

N° d'ordre : 12/2009-M /G.P

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : GENIE DES PROCEDES

**Spécialité : Génie de l'Environnement**

Par : Melle ALLALOU OUIZA

**Thème**

**Elimination des nitrates contenus dans les solutions aqueuses par adsorption sur un matériau végétal**

Soutenu le 12/05/2009, devant le jury composé de :

Mme A. BENMAILI	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme Z. SADAoui	Maître de Conférences, USTHB	Directrice de thèse
Mme M.CHABANI	Maître de Conférences, USTHB	Examinatrice
Mme F.KAOUAH	Maître de Conférences, USTHB	Examinatrice
Mme N.YEDDOU	Maître de Conférences, USTHB	Examinatrice



# *Remerciements*

Ce présent travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire « Génie de la réaction » (FGMGP-USTHB), sous la direction de Madame Z. SADAoui, Maître de Conférences à l'USTHB, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, ses conseils, sa patience, sa gentillesse, son encouragement et son suivi tout au long de ce travail.

Je suis très honorée que Madame A. BENSMAILI, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame N. YEDDOU, Madame M. CHABANI, Madame F. KAOUAH, Maîtres de Conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'elles me font en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Mes profondes amitiés et reconnaissances vont à toute l'équipe de recherche du laboratoire de génie de la réaction.

Enfin, mes remerciements s'adressent aussi à toute ma famille, mes amis et toute personne qui m'a aidé et encouragé tout au long de ce travail.

## **Résumé :**

L'objectif de cette étude est l'examen de l'adsorption en batch des nitrates sur un matériau végétal. Nous avons testé plusieurs déchets d'agricultures tels que : les écorce d'orange, la paille, les résidus de maïs et les tiges de dattes et il s'est avéré que les tiges de dattes à l'état brut constitue le meilleur adsorbant des nitrates.

Une étude paramétrique a été effectuée pour examiner l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement d'adsorption à savoir : la concentration initiale des nitrates, la masse et la granulométrie de l'adsorbant, le pH et la température de la solution. Les résultats obtenus sont très prometteurs. En effet, un rendement d'adsorption de 90% est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : concentration des nitrates = 125mg/l, pH = 2, masse de l'adsorbant = 5g et un diamètre des particules de 50 $\mu$ m.

Par ailleurs, l'étude cinétique a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout des premières 20min de contact. L'isotherme d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes a été étudiée en examinant l'application de deux modèles classiques : Langmuir et Freundlich. Les résultats obtenus indiquent que le modèle de Langmuir décrit convenablement les résultats expérimentaux ( $R^2 = 0.99$ ). En outre, l'étude cinétique de l'adsorption révèle que la vitesse de la réaction est du pseudo second ordre.

La détermination des paramètres thermodynamiques a permis de conclure que le processus d'adsorption des nitrates est spontané ( $\Delta G < 0$ ), endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et que les tiges de dattes présentent une bonne affinité pour l'adsorption des nitrates puisque la valeur de l'entropie trouvée est positive  $\Delta S > 0$ . Par ailleurs la valeur de la chaleur d'adsorption trouvée permet de conclure qu'il s'agit bien d'une adsorption physique.

Enfin, la méthode des plans d'expériences a permis une modélisation rapide et efficace dans le domaine expérimental étudié. La recherche d'un domaine optimal a permis d'optimiser les paramètres qui influent sur le rendement d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes. Cependant, le modèle mathématique qui a été déduit ne permet pas de prévoir la valeur du rendement d'adsorption des nitrates en dehors du domaine d'étude.

**Mots clés :** Nitrate, Cinétique d'adsorption, Isothermes d'adsorption, Tiges de dattes.

## **Abstract:**

The present investigation is devoted to study the removal of nitrate from synthetic aqueous solution by using natural adsorbents (orange barks, straw, waste of com) in particular date stems. This agricultural by-product is available in large amount in Algeria.

The preliminary results showed that washing the adsorbents with demineralised water involve a low level of nitrate elimination. Thus all the adsorbents were used in a rough state without undergoing any treatment. This paper reports the feasibility of using an agricultural waste to remove nitrates from synthetic solution under different experimental conditions. Effect of various process parameters, namely, pH, adsorbent dose, particle size, initial nitrates concentration, temperature and contact time has been studied in batch systems. The first results of this study enabled us to select the date stems like a better adsorbent of nitrates. The results obtained revealed rate of nitrates elimination about 78, 45%.

---

A parametric study was conducted to examine the influence of some operating parameters on the performance of adsorption as follows: the initial concentration of nitrate, the mass and size of adsorbent, pH and temperature of the solution. The results are very promising. Indeed, a yield of 90% adsorption is obtained in the following operating conditions: initial concentration of nitrate = 125mg / l, pH = 2, mass of adsorbent = 5g and a particle diameter of 50µm

Moreover, the kinetic study showed that adsorption equilibrium is reached after the first 20min of contact. The adsorption isotherm of nitrate on the stems of dates was studied by examining the application of two models: Langmuir and Freundlich. The results indicate that the Langmuir model adequately describes the experimental results ( $R^2 = 0.99$ ). In addition, the study of adsorption kinetics shows that the velocity of reaction is the pseudo second order.

The determination of thermodynamic parameters showed that the adsorption of nitrate process is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), endothermic ( $\Delta H > 0$ ) and the stems of dates have good affinity for the adsorption of nitrate as the value of the entropy is found positive  $\Delta S > 0$ . In addition, the value of the heat of adsorption obtained, permit us to conclude that it is a physical adsorption .

Finally, the method of design of experiments led to a rapid and effective modelling in the experimental study. The search for an optimal area to optimize the parameters affecting the performance of adsorption of nitrates on the stems of dates. However, the mathematical model which has been deducted can't predict the value of the adsorption efficiency of nitrate outside the field of study.

**Key words:** Nitrate, adsorption kinetics, adsorption, stems of dates.

**المخلص:** الهدف من هذه الدراسة هو التخلص من النترات بواسطة عملية الامتصاص باستعمال بقايا نباتية. البقايا النباتية التي جربتها هي: قشور البرتقال، التين، بقايا الذرة و سيقان التمر (بقايا عراجين التمر) وأظهرت هذه الدراسة أن سيقان التمر أعطت أحسن النتائج . أجريت دراسة عاملية من أجل اختبار تأثير العوامل التجريبية على مردود الامتصاص، من هذه العوامل نذكر منها: حرارة المحلول، PH، التركيز الابتدائي للنترات، الكتلة و حجم حبيبات الممتص. تحصلنا على مردود امتصاص 90 % في الشروط التجريبية التالية: تركيز النترات 125مغ/ل، كتلة الممتص 5 غ، PH=2، قطر حبيبات الممتص= 50 ميكرومتر.

الدراسة الحركية أثبتت أن توازن الامتصاص تحقق خلال 20 دقيقة الأولى من التجربة. الامتصاص الحادث في حرارة ثابتة على سيقان التمر درست لاختبار نموذجين تقليديين: نموذج لنجمير و فرندليش، النتائج المحصل عليها أظهرت أن نموذج لنجمير هو المناسب لهذا الامتصاص. من جهة أخرى الدراسة الحركية للامتصاص كشفت أن سرعة المعادلة من الدرجة الثانية. تحديد عوامل الحركة الحرارية سمحت لنا باستنتاج أن تطوير امتصاص النترات تلقائي ( $\Delta G < 0$ )، ماص للحرارة ( $\Delta H > 0$ )، وان سيقان التمر مثلت أحسن موافقة من أجل امتصاص النترات لان قيمة درجة التعادل الحراري موجبة ( $\Delta S > 0$ ). كذلك قيمة حرارة الامتصاص المحصل عليها أثبتت أن الامتصاص فيزيائي.

وأخيرا ، مخطط التجارب سمح لنا بتمثيل سريع و فعال في مجال الدراسة التجريبية، البحث عن المجال المثالي سمح لنا بتحسين العوامل المؤثرة على مردود امتصاص النترات على سيقان التمر، غير أن النموذج الحسابي المحصل عليه لا يسمح لنا بإيجاد قيمة مردود امتصاص النترات خارج مجال الدراسة.

## *Nomenclature*

<b>Nomenclature</b>		
Symbole	Grandeur	Unité de mesure
$a_0$	Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses	-
$a_i$	Coefficient du paramètre $i$ ( $i = 1, 2, 3, 4$ )	-
$a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$	Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres	-
$a_{123}, a_{124}, a_{134}, a_{234}$	Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres	-
$a_{1234}$	Coefficients représentant les effets d'interaction de quatre paramètres	-
$b$	Constante de Langmuir	l/g
$C_e$	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre	mg/l
$C_0$	Concentration initiale des nitrates	mg/l
$C$	Concentration du soluté dans la solution au temps $t$	mg/l
$E$	Energie d'activation	J/mol
$k$	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	$(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{l}^{1/n})/\text{g}$
$k_1$	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre	$\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$
$k_d$	Coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire	$\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{0,5}$
$k_D$	Coefficient de distribution	ml/g
$m$	Masse de l'adsorbant	g
$n$	Constante expérimentale de l'isotherme de Freundlich	-
$q_e$	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre	mg/g
$q_m$	Capacité d'adsorption ultime	mg/g
$q_t$	Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant au temps $t$ , (capacité de fixation)	mg/g
$R$	Rendement de l'élimination des nitrates	%
$R$	Constante de gaz	J/mol K
$S$	Surface spécifique de la particule	$\text{m}^2/\text{g}$
$T$	Température	$^{\circ}\text{C}$

## *Nomenclature*

---

---

$t$	Temps	min
$V$	Volume de la solution	l
$V(a_i)$	Variance des coefficients	-
$V_i$	Valeur réelle du paramètre « i »	-
$V(r_i)$	Variance des écarts	-
$\bar{V}_i$	La valeur réelle moyenne des deux bornes du paramètre « i »	-
$X_i$	Variable réduite du paramètre i (i = 1, 2, 3, 4).	-
$\Delta H_{\text{ads}}^0$	Enthalpie standard de l'adsorption	J/mol
$\Delta G_{\text{ads}}^0$	l'énergie de Gibbs standard	J/mol
$\Delta S_{\text{ads}}^0$	Entropie standard de l'adsorption	J/mol K
$\Delta V_i$	Représente l'écart moyen entre les deux niveaux du paramètre «i »	-
$\beta_1$	Coefficient de transfert de matière externe	m/s
$\sigma$	Ecart-type	-

---

---

**Liste des Tableaux**

Tableau 1	Teneurs en substances nutritives des eaux usées résiduaires industrielles....	7
Tableau 2	Normes relatives aux composés azotés.....	11
Tableau 3	Résumé des normes et recommandations.....	11
Tableau 4	Comparaison des capacités d'adsorption et des rendements d'élimination pour les différents adsorbants.....	34
Tableau 5	Comparaison de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des deux matériaux brute et lavée.....	37
Tableau 6	Caractéristiques physico-chimiques des tiges de dattes.....	40
Tableau 7	Analyse élémentaire de tiges de dattes.....	41
Tableau 8	Les valeurs de la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination pour les différentes granulométries.....	49
Tableau 9	Les valeurs des constantes de vitesse ( $k_1$ et $k_2$ ) pour les différentes granulométries.....	51
Tableau 10	Les valeurs des coefficients de vitesse de diffusion intraparticulaire pour les différentes granulométries.....	52
Tableau 11	Evolution concentration des nitrates à l'équilibre, de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination avec la masse de l'adsorbant..	55
Tableau 12	Les valeurs $R_L$ pour les différentes concentrations initiales en nitrate.....	61
Tableau 13	Les valeurs des constantes des deux modèles (Freundlich et Langmuir).....	62
Tableau 14	Constantes de Langmuir pour les différents adsorbants.....	63
Tableau 15	Capacité d'adsorption et rendement d'élimination des nitrates pour les différentes températures.....	66
Tableau 16	Les valeurs des constantes de vitesse pour le quatre températures.....	68
Tableau 17	Les valeurs des coefficients de vitesse de diffusion intra particulaire $k_d$ pour les différentes températures.....	69
Tableau 18	Les valeurs de $k_D$ en fonction de la température.....	70
Tableau 19	Paramètres thermodynamiques.....	71

---

---

## *Liste des Tableaux*

---

---

Tableau 20	Facteurs et niveaux de facteurs.....	75
Tableau 21	Plan d'expériences et résultats expérimentaux.....	76
Tableau 22	Importance des coefficients du modèle.....	80
Tableau 23	Comparaison entre les valeurs des rendements mesurés et calculés.....	82
Tableau 24	Comparaison entre les valeurs des rendements mesurés et calculés en dehors de domaine d'étude.....	85

---

---

**Liste des figures**

Figure 1	Mécanisme de la pollution de l'eau par les nitrates.....	6
Figure 2	Schéma du dispositif expérimental.....	31
Figure 3	Cinétique d'adsorption des nitrates sur différents adsorbants.....	33
Figure 4	Rendement d'élimination de nitrates sur différents adsorbants.....	33
Figure 5	Evolution de la capacité d'adsorption des nitrates sur différents adsorbants.....	34
Figure 6	Cinétique d'adsorption des nitrates pour les tiges de dattes brutes et lavées...	35
Figure 7	Evolution de la capacité d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes brutes et lavées.....	36
Figure 8	Rendement d'élimination des nitrates par les tiges de dattes brutes et lavées..	36
Figure 9	Spectre Infrarouge pour les tiges de dattes brutes.....	38
Figure 10	Spectre Infrarouge pour les tiges de dattes lavées.....	39
Figure 11	spectre élémentaire de tiges de dattes.....	40
Figure 12	Visualisation de structure des tiges de dattes brute par microscopie électronique à balayage (agrandissement 40 fois).....	42
Figure 13	Visualisation de structure des tiges de dattes brute par microscopie électronique à balayage (agrandissement 3000 fois).....	43
Figure 14	Visualisation de la forme des tiges de dattes brute par microscopie électronique à balayage (agrandissement 3000 fois).....	43
Figure 15	Cinétique d'adsorption des nitrates pour différentes granulométries.....	46
Figure 16	Evolution de la capacité de l'adsorption des nitrates en fonction du temps pour différentes granulométries.....	46
Figure 17	Rendement d'élimination des nitrates pour granulométrie.....	47
Figure 18	Evolution de la concentration des nitrates à l'équilibre en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.....	47
Figure 19	Evolution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.....	48
Figure 20	Vérification du modèle du pseudo premier ordre.....	50
Figure 21	Vérification du modèle du pseudo second ordre. ....	50
Figure 22	Détermination de coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire $k_d$ pour les différentes granulométries.....	52

---

---

*Liste des figures*

---

Figure 23	Evolution de la concentration d'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant. ....	54
Figure 24	Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction de la masse de l'adsorbant.....	54
Figure 25	Evolution de la concentration des nitrates à l'équilibre en fonction du pH....	56
Figure 26	Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction du pH.....	57
Figure 27	Evolution de la concentration résiduelle des nitrates en fonction de la concentration initiale.....	59
Figure 28	Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction de la concentration initiale.....	59
Figure 29	Isotherme d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes.....	60
Figure 30	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....	61
Figure 31	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	62
Figure 32	Analyse graphique .....	63
Figure 33	Cinétique d'adsorption des nitrates pour différentes températures.....	64
Figure 34	Evolution de la capacité de l'adsorption des nitrates pour différentes températures.....	65
Figure 35	Evolution du rendement d'élimination des nitrates pour différentes températures.....	65
Figure 36	Représentation de $t/q$ en fonction de temps pour les quatre températures.....	67
Figure 37	Représentation de $\ln k_2$ en fonction de $1/T$ .....	68
Figure 38	Détermination du coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire $k_d$ pour les différentes températures.....	69
Figure 39	Représentation $\ln k_D$ en fonction du $1/T$ .....	71
Figure 40	Effets des facteurs principaux et des interactions.....	78
Figure 41	Effets des facteurs et interactions significatifs.....	81
Figure 42	Rendement calculé par le modèle réduit établi en fonction de rendement expérimental.....	83
Figure 43	Diagramme de la dispersion des résidus.....	84
Figure 44	Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH et une concentration initiale des nitrates fixés à	86

---

---

---

*Liste des figures*

---

---

	leurs niveaux bas .....	
Figure 45	Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH minimal et une concentration initiale des nitrates maximale.....	87
Figure 46	Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH maximal et une concentration initiale des nitrates minimale.....	88
Figure 47	Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH maximal et une concentration initiale des nitrates maximale.....	89
Figure 48	Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse et une granulométrie de l'adsorbant fixées à leur niveau bas.....	90
Figure 49	Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse de l'adsorbant maximale et une granulométrie minimale.....	91
Figure 50	Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse de l'adsorbant minimale et une granulométrie maximale.....	92
Figure 51	Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse et une granulométrie de l'adsorbant maximales.....	93

---

---

### Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Pollution des eaux par les Nitrates.....	4
I.1    Source et Origine.....	4
I.1.1  Les engrais naturels.....	4
I.1.2  Les engrais chimiques.....	5
I.1.3  Les ordures ménagères.....	6
I.1.4  Les rejets industriels.....	6
I.1.5  Les eaux résiduaires des centrales électriques.....	7
I.2    Impact des nitrates sur la santé et l'environnement.....	7
I.2.1  Sur la santé.....	8
I.2.2  Sur l'environnement.....	9
I.3    Les normes de potabilité.....	10
Chapitre II : Techniques d'élimination des nitrates.....	13
II.1   Les procédés biologiques.....	13
II.2   Les procédés physico- chimiques.....	14
II.2.1  Echange d'ions.....	14
II.2.2  Osmose inverse.....	15
II.2.3  Electrodialyse.....	15
II.2.4  Adsorption.....	16
Chapitre III : Les bases théoriques de l'adsorption.....	17
III.1  Définition.....	17
III.2  Types d'adsorption.....	17
III.2.1  Physisorption.....	17
III.2.2  Chimisorption.....	18
III.3  Domaines d'utilisation de l'adsorption.....	18
III.4  Facteurs influençant l'adsorption.....	19
III.5  Les modèles de l'équilibre d'adsorption.....	20

---

---

## Sommaire

---

III.5.1	Isotherme de Freundlich.....	20
III.5.2	Isotherme de Langmuir.....	20
III.6	Mécanisme d'adsorption.....	22
III.7	Cinétique d'adsorption.....	22
III.7.1	Détermination de la constante de vitesse d'adsorption.....	23
III.8	Modèles de transfert de matière.....	24
III.8.1	Modèles de transfert de matière externe.....	24
III.8.2	Modèle de transfert de matière intra particulaire.....	25
III.9	Résultats des principaux travaux de recherches antérieurs effectués sur l'élimination des nitrates contenus dans les eaux.....	25
Chapitre IV : Choix de l'adsorbant, effet de lavage et caractérisation.....		31
IV.1	Choix de l'adsorbant.....	30
IV.1.1	Méthode et matériel.....	31
IV.1.2	Résultats et interprétations.....	32
IV.2	Effet du lavage du matériau sur l'adsorption des nitrates.....	35
IV.3	Caractéristiques de l'adsorbant.....	40
Chapitre V : Etude paramétrique.....		45
V.1	Effet de la granulométrie.....	45
V.1.1	Constante de vitesse de l'adsorption.....	49
V.1.2	Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire.....	51
V.2	Effet de la masse de l'adsorbant.....	53
V.3	Effet du pH.....	55
V.4	Effet de la concentration initiale en nitrates.....	58
V.4.1	Isothermes d'adsorption.....	60
V.5	Effet de la température.....	64
V.5.1	Grandeurs thermodynamiques d'adsorption.....	66
Chapitre VI : Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....		73
VI.1	Généralités sur la méthode des plans d'expériences.....	73
VI.2	Construction du modèle.....	74
VI.3	Recherche d'un domaine optimal.....	85
Conclusion générale.....		95

---

## Sommaire

---

---

Références bibliographiques

Annexes

---

---

# Introduction générale

L'eau c'est la vie, car l'eau que nous buvons est aussi importante que l'air que nous respirons, c'est l'un des éléments les plus essentiels pour tout être vivant, ainsi que pour les développements industriel et agricole.

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau douce devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes.

La pollution permanente est liée aux rejets industriels, aux eaux usées d'origine urbaine, à l'emploi dans l'agriculture, des pesticides et des engrais d'où résulte la présence des nitrates dans les eaux naturelles (surfaces et souterraines) et dans les eaux résiduaires.

La contamination des sources d'eau potable par les nitrates est de plus en plus fréquente. A cause de leur stabilité dans l'environnement et de leur très grande solubilité, les nitrates vont contaminer facilement les cours d'eau et les nappes souterraines. Actuellement, c'est la progression de la contamination des nappes souterraines qui inquiète le plus. La cause majeure de cette contamination est l'utilisation intensive d'engrais chimiques ou organiques par l'agriculture.

L'accroissement des teneurs en nitrates dans les ressources en eau devient de plus en plus un problème pour l'approvisionnement en eau potable. D'un point de vue sanitaire, la présence de nitrates dans l'organisme humain pourrait provoquer des troubles : hypertension, anémie, infertilité, troubles nerveux, ..., auxquels s'ajoutent des présomptions sur leur pouvoir cancérigène et leur implication dans des cas de cyanoses, notamment chez les nourrissons. Une eau chargée en nitrates (50 à 100 mg/l) est déconseillée aux femmes enceintes et aux nourrissons. Le nitrate en lui-même n'est pas très toxique, sa toxicité vient de la chaîne de réaction : Nitrate - Nitrite - Nitrosamines. Dans le corps, le nitrate est réduit par des enzymes et par des microorganismes en nitrite. Celui-ci peut oxyder l'hémoglobine en méthémoglobine, qui ne peut plus absorber l'oxygène.

L'accroissement des teneurs en nitrate provoque également un impact sur l'environnement. Il est à l'origine avec d'autres substances, telles que les phosphates de l'eutrophisation des cours d'eau et du littoral.

La législation à ce jour donne une concentration admissible de 50mg/l (OMS) et un niveau guide de 25mg/l (CEE). Ceci a conduit à la mise au point des techniques préventives et curatives afin d'éliminer les nitrates contenus dans les eaux.

Différentes méthodes ont été appliquées dans l'élimination des nitrates contenus dans les eaux. Celles-ci incluent la dénitrification biologique [1-2], l'ultrafiltration [3], l'électrodialyse [4], l'osmose inverse [5], l'échange d'ions [6- 7] et l'adsorption [8-9].

L'utilisation de matériaux biosorbants permet l'élimination des nitrates contenus dans les effluents industriels et les eaux naturelles de manière plus efficace et économique. Les biosorbants sont généralement des champignons, des micro-organismes (bactéries, algues, levures) [1-2] et des résidus agricoles ou d'animaux [10-11-12].

De nombreuses études effectuées sur différents résidus d'agricultures ont confirmé leur pouvoir de rétention des nitrates. Les recherches répertoriées sont portées en partie sur l'utilisation du charbon actif de bambou [10], résidus d'agricultures (feuille de thé, coque de riz, bagasse de canne de sucre, ...) [11] et résidu de blé [12]...etc.

L'objectif de la présente étude est d'explorer la faisabilité d'employer les résidus agricoles pour dépolluer les eaux contaminées par les nitrates.

Les écorces d'orange, les résidus de maïs, la paille et en particulier les tiges de dattes, constituent des matériaux abondants parmi les résidus d'agriculture. Cependant, en l'Algérie beaucoup d'entre eux sont brûlés et jetés sans utilisation appropriée. Ainsi, nous avons essayé, dans la présente étude, d'examiner la possibilité de valoriser ces déchets en les utilisant comme adsorbants des nitrates contenus dans les solutions aqueuses.

Le mémoire présenté comporte deux parties principales:

- La première partie est consacrée à la recherche bibliographique et aux généralités liées aux techniques utilisées, y sont développés respectivement :
  - \* la pollution des eaux par les nitrates, leurs nuisances et leurs normes de rejets,
  - \* quelques méthodes d'élimination des nitrates,

- ✱ les bases théoriques sur le phénomène d'adsorption ainsi qu'une analyse des travaux antérieurs mentionnés dans la littérature portant sur l'adsorption des nitrates sur des matériaux végétaux.
- La deuxième partie du travail de recherche est axée sur l'étude expérimentale de l'adsorption en discontinu des nitrates dont quatre études ont été examinées :
- ✱ le choix de l'adsorbant ;
  - ✱ l'effet de lavage à l'eau du matériau végétal sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates. Dans cette partie, quelques résultats de l'analyse élémentaire de l'adsorbant sont également présentés ;
  - ✱ l'étude paramétrique qui met le point sur l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement de l'adsorption des nitrates en examinant également les isothermes d'adsorption et en déterminant les paramètres cinétiques et thermodynamiques ;
  - ✱ la modélisation du procédé d'adsorption par l'utilisation de la méthode des plans d'expériences.

Après examen des résultats obtenus, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

# Chapitre I

## **I. Pollution des eaux par les Nitrates :**

### **Introduction**

Les nitrates, dont la formule moléculaire est  $\text{NO}_3^-$ , sont des substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote [13]. L'azote est présent en abondance dans la nature sous forme gazeuse, organique ou minérale. Les nitrates constituent le stade final d'oxydation de l'azote organique. Ils sont abondamment répandus dans le sol, dans la plupart des eaux et dans les plantes où ils sont nécessaires à la synthèse des végétaux. Solubles dans l'eau, ils se retrouvent naturellement en faible concentration dans les eaux souterraines et superficielles. Sans apport artificiel, les eaux de surfaces ne contiennent pas plus de 10 mg/l de nitrates [14]. Cependant, elles peuvent atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale.

L'eau de boisson ne représente que le quart des ingestions journalières, sauf pour les jeunes enfants chez qui elle peut être majoritaire. Selon le régime alimentaire (principalement les légumes), l'ingestion moyenne correspond à 120-300 mg par jour. Mais la part de l'eau dans l'apport total peut devenir prépondérante si la concentration dépasse les 50 mg/l (50% et plus).

### **I.1 Source et Origine :**

Les effluents industriels, agricoles, les déjections humaines élèvent les teneurs en nitrates des eaux de surfaces et souterraines (infiltrations dans les nappes). Les doses importantes ont pour origine essentielle les engrais et les rejets d'eaux usées. Les nitrates sont également employés dans la fabrication des explosifs, dans l'industrie chimique comme oxydants et conservateurs dans les denrées alimentaires.

#### **I.1.1 Les engrais naturels (élevage) :**

Les pertes dans les eaux, de substances fertilisantes dues aux excréments d'animaux (fumier, lisier, purin).

Le fumier et les autres matières organiques ne contiennent qu'une petite partie de substances nutritives solubles, la plus grande partie des composants doit être minéralisée pour qu'elle soit assimilable par les plantes.

### **I.1.2 Les engrais chimiques :**

Les exploitations agricoles modernes utilisent massivement des engrais chimiques par rapport aux besoins des plantes. Le parcours de ces engrais dans le sol est le suivant :

- ↪ Fixation par le sol.
- ↪ Utilisation par les plantes.
- ↪ Infiltration dans les nappes souterraines.

La majeure partie de l'azote venant des terrains cultivés et atteignant les cours d'eaux et les aquifères se présente sous forme de nitrates.

Le lessivage des nitrates à partir du sol dépend de nombreux facteurs à savoir :

- ↪ La pluviométrie.
- ↪ Les quantités d'engrais minéraux ou organiques utilisés.
- ↪ La nature et l'épaisseur du sol [15].

Les sources précédemment citées vont à plus ou moins long terme être au contact du sol. Deux voies peuvent alors être différenciées : l'eau de pluie arrivant au sol peut soit ruisseler en surface et rejoindre directement les cours d'eau et ainsi emporter avec elle les nitrates, soit l'eau peut s'infiltrer en profondeur dans le sol et les substrats géologiques et y emporter les nitrates. Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité. Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et s'infiltrent dans la nappe phréatique. Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières [16].

Le mécanisme de contamination des eaux souterraines par les nitrates est schématisé sur la figure 1.

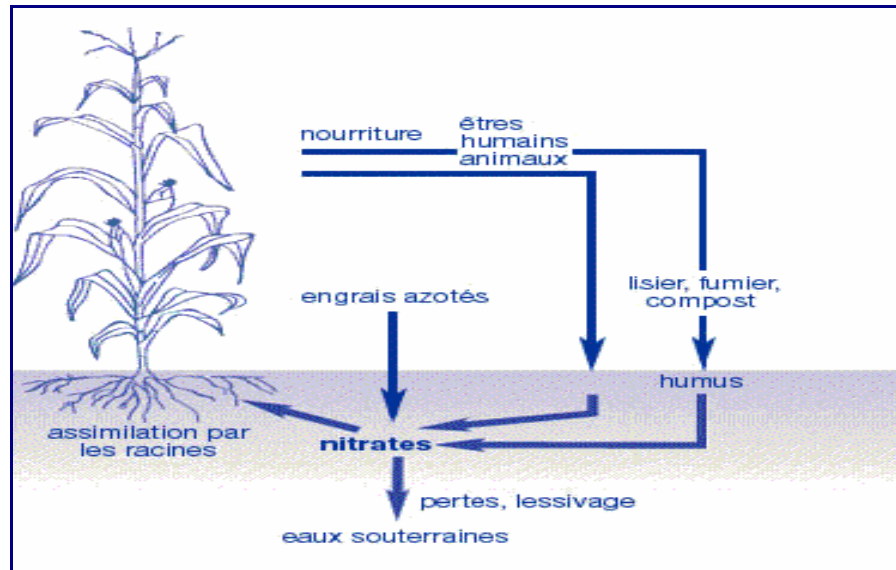


Figure 1 : Mécanisme de la pollution de l'eau par les nitrates [17]

### I.1.3 Les ordures ménagères :

Le dépôt d'ordures ménagères peut entraîner la pollution des eaux souterraines, soit directement si la décharge est située dans un effleurement de la nappe (gravière en eau, par exemple), soit indirectement par lessivage du dépôt par la pluie.

### I.1.4 Les rejets industriels :

La source ponctuelle de pollution provenant des effluents industriels affecte de nombreuses eaux de surface et libère souvent à la fois, des nitrates et du phosphore.

Les quantités de produits azotés rejetées par les eaux résiduaires industrielles varient énormément d'une industrie à l'autre comme il est illustré dans le tableau I.

**Tableau 1** : Teneurs en substances nutritives des eaux usées résiduaires industrielles [17]

Eaux résiduaires industrielles	N (mg/l)	P (mg/l)	Forme d'azote
Eaux de lavage de sucrerie	21-70	2,6-13	N.organique
Eaux de lavage de laitues	30	0,9-1,3	N.organique
Eaux de lavage d'abattoirs	145	8,2	N.organique N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Fabrication d'engrais	1500-5000	< 0,1	N.Nitrique N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

### I.1.5 Les eaux résiduaires des centrales électriques :

Les centrales électriques produisent des eaux résiduaires pouvant contenir des nitrates et de l'ammoniac avec des concentrations respectivement de 300 à 1000 mg/l et de 400 à 600 mg/l. Il y a d'une part, l'eau provenant de la régénération des échangeurs d'ions, avec des teneurs en nitrates comprises entre 300 et 1000 mg/l. Ces échangeurs d'ions sont utilisés pour la production d'eau déminéralisée. D'autre part, certains flux d'eaux résiduaires du cycle eau-vapeur, peuvent contenir jusqu'à 400 - 600 mg/l d'ammoniac (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) [18].

## I.2 Impact des nitrates sur la santé et l'environnement :

Les nitrates représentent la plus stable des deux formes de l'azote (ammoniacque et nitrite), mais sous l'action microbienne, ils peuvent être réduits en nitrites (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), qui est la forme la plus toxique.

La contamination des eaux souterraines et superficielles par les nitrates est un problème rencontré de plus en plus fréquemment. Les effets des nitrates sur la santé sont liés à la transformation des nitrates en nitrites et éventuellement en nitrosamines au niveau du tube digestif. Chez l'homme, les nitrites sont responsables des risques de méthémoglobinémie aiguë qui s'observe principalement chez le nourrisson. Les nitrates en excès contribuent, avec d'autres éléments nutritifs (phosphates), à l'eutrophisation des eaux superficielles et donc à la dégradation de la qualité des ressources en surface.

### I.2.1 Sur la santé :

Les nitrates, par eux-mêmes, sont peu toxiques, leur seul effet est diurétique. La toxicité des nitrates ne peut en fait venir que d'une ingestion massive ou de leur transformation en nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) dans l'organisme. Les nitrites peuvent être, pour l'essentiel, à l'origine de deux phénomènes potentiellement pathologiques : la méthémoglobinémie et la formation de nitrosamines.

#### ↳ La méthémoglobinémie :

Elle constitue l'effet le plus grave et le plus anciennement connu des nitrates. Dans l'organisme, c'est l'hémoglobine (les globules rouges du sang) qui transporte l'oxygène des poumons dans le reste des cellules du corps. La méthémoglobine est une forme d'hémoglobine qui ne permet pas de transporter l'oxygène. Chez un individu normal, environ 0.8 % de l'hémoglobine se trouve sous forme de méthémoglobine.

La méthémoglobinémie correspond précisément à une accumulation anormale de méthémoglobine dans l'hémoglobine : lorsqu'elle est trop importante, le transport de l'oxygène dans les cellules devient défaillant, avec des conséquences plus ou moins graves.

Les symptômes de la méthémoglobinémie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine dans les globules rouges atteint 10%, avec des premiers signes de cyanose (coloration mauve ou bleue de la peau, les vaisseaux transportant un sang mal oxygéné). Lorsque la méthémoglobinémie dépasse 20%, des signes plus sérieux se font sentir, comme des maux de tête, vertiges, tachycardie, asthénie...etc. Des troubles de conscience et des signes neurologiques surviennent au-delà de 60% et, à partir de 70%, l'intoxication peut être mortelle [19].

Si l'homme adulte est, a priori, peu menacé par la méthémoglobinémie, le nourrisson de moins de six mois est, par contre, sensiblement plus vulnérable à cette pathologie, et ce pour plusieurs raisons :

- Pendant les trois premiers mois de la vie, environ 70% de l'hémoglobine est d'origine fœtale. Cette hémoglobine est beaucoup plus facilement oxydable que celle de l'adulte et peut donc, de ce fait, se transformer beaucoup plus facilement en méthémoglobine.
- Le pH de l'estomac des nourrissons est proche de la neutralité, contrairement aux adultes, pour lesquels l'estomac est un milieu acide. Or, c'est justement à pH presque neutre que les nitrates se transforment le plus aisément en nitrites.

- La consommation de liquide par rapport au poids corporel est pratiquement dix fois supérieure chez le nourrisson que chez l'adulte.

#### ↳ **Les nitrosamines :**

Les nitrates et les nitrites ne sont pas cancérigènes par eux-mêmes. Cependant, plusieurs nitrosamines et autres composés N-nitroso se sont révélés cancérigènes chez plusieurs espèces animales. De plus, l'ingestion de nitrites avec des amines ou amides chez des rongeurs est responsable d'une incidence accrue de cancers de l'oesophage, de l'estomac et d'autres organes. Actuellement, aucun lien solide ne peut être établi, sur la base des études épidémiologiques, entre l'ingestion de nitrates et l'incidence accrue de cancers [20]. Il est possible que plusieurs facteurs-clés plus importants que l'apport en nitrates soient responsables de la formation de composés N-nitroso : l'acidité gastrique, la présence de bactéries responsables de la réduction des nitrates et de la nitrosation, la présence de substrats aminés et l'absence d'apport suffisant en vitamine C...

L'acide ascorbique (vitamine C) s'est révélé efficace pour réduire la formation de composés N-nitrosés. En effet, le pH de l'estomac après un repas (pH entre 3 et 5) favorise la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique en acide déshydro-ascorbique. Une fois formé, l'acide déshydro-ascorbique réagit rapidement avec les nitrites et empêche par le fait même, la réaction de ce dernier avec les amines et les amides pour former des composés N-nitrosés. La vitamine C aurait également un effet protecteur sur la survenue de méthémoglobinémie attribuable à la présence de nitrates dans l'eau [21].

### **I.2.2 Sur l'environnement :**

Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation. Le mot Eutrophisation vient de deux racines grecques qui signifient « bon » et « nourriture ». Ce mot est utilisé pour décrire un phénomène naturel lent, à l'échelle de dizaines ou de centaines de milliers d'années.

L'eutrophisation des lacs se caractérise par une prolifération des algues et autres plantes aquatiques suite à un enrichissement du milieu en ions nutritifs (nitrates, phosphates). Cette eutrophisation provoque une désoxygénation progressive des couches inférieures et une accélération du dépôt des matières organiques.

L'eau apporte, par l'intermédiaire des rivières qui se jettent dans le lac, par les infiltrations du sous-sol ou bien encore par les pluies, des éléments chimiques en solution (carbone,

phosphore, azote, calcium, magnésium, etc.) et des matières solides en suspension (minéraux du bassin versant, matière organique du sol). Cet apport de substances nutritives trop élevé (en particulier le phosphore), conduit à une prolifération algale. Ces algues vont ensuite se décomposer au fond des lacs en y consommant de l'oxygène. La teneur en oxygène dissous diminue, l'oxygénation du fond des lacs se faisant une ou deux fois par année, en fonction des conditions climatiques et des caractéristiques physiques du lac, l'oxygène disparaissent des eaux de fond.

L'eutrophisation des lacs a des conséquences catastrophiques sur l'équilibre de l'écosystème. Elle entraîne la disparition des espèces piscicoles non résistantes à ce facteur aux profits d'autres parfois.

### **I.3 Les normes de potabilité:**

L'eau potable doit présenter des critères chimiques, physiques, bactériologiques et organoleptiques. Toutefois, ses qualités ne peuvent pas se définir dans l'absolu. C'est pourquoi, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a édité des normes internationales pour l'eau de boisson (normes bactériologiques, physiques, chimiques, biologiques et radiologiques).

Faisant suite aux directives européennes n° 75/440/CEE, 79/869/CEE et 80/778/CEE, le décret n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles, fixe les normes de qualité auxquelles doivent répondre ces eaux. Il est modifié par le décret n°90-330 du 10 avril 1990 et par le décret n°91-257 du 7 mars 1991. Les nitrates apparaissent dans la catégorie des substances indésirables avec un niveau guide de 25mg/l et une concentration maximale admissible (CMA) de 50 mg/l. Le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 indique les nouvelles limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. Le tableau 2 regroupe quelques normes de rejets des composés azotés en général.

**Tableau 2:** Normes relatives aux composés azotés

Formes Azotes	Niveau guide (CEE) (mg/l)	Concentration maximale (France) (mg/l)
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0.05	4
Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	-	0.10
Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	25	50

L'organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de ne pas dépasser pour un adulte une dose journalière admissible (DJA) de 3,65 milligrammes de nitrates par kg et par jour. Ainsi, pour un adulte de 70kg, cela correspond à 255,5mg de nitrates par jour. Pour ne pas dépasser cette DJA, il ne suffit pas de prendre en considération uniquement la qualité de l'eau alimentaire. En effet, les légumes, les fruits, le pain, les produits laitiers, les salaisons, les charcuteries contiennent des quantités plus ou moins grandes de nitrates : jusqu'à 2g par kilogramme pour certains légumes. Selon la qualité de l'alimentation et la qualité de l'eau alimentaire, la DJA peut donc être rapidement atteinte.

Quelque normes et recommandations sont résumées dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** Résumé des normes et recommandations [22]

Agent chimique	Norme québécoise	Recommandation canadienne	Norme américaine	Critère de l'OMS
Nitrates	-	10mg-N/l	10mg-N/l	11.3mg-N/l
Nitrites	1 mg-N/l	1 mg-N/l	1 mg-N/l	0.9 mg-N/l
Nitrates + Nitrites	10 mg-N/l	-	10 mg-N/l	-

**Conclusion :**

A la lumière des informations récoltées et présentées précédemment, on constate que les nitrates sont présents naturellement dans différents compartiments de l'environnement (air, eau et sol) à des concentrations relativement faibles, où ils sont nécessaires à la synthèse des végétaux. Malheureusement, l'homme est responsable de l'augmentation de la quantité des nitrates dans la nature par ses actions (agriculture intensive,.....) jusqu'à atteindre des seuils de nuisances.

Les effets des nitrates ne sont pas en eux-mêmes dangereux pour la santé mais c'est leur transformation en nitrites dans l'organisme qui présente un risque potentiel toxique, particulièrement chez les nourrissons.

Dans un souci de préservation de la qualité des eaux naturelles, il convient de s'attacher dans un premier lieu à la réduction des apports des substances azotées en agriculture et de diminuer l'impact des rejets d'eaux urbaines dans le milieu naturel en apportant des solutions de traitement efficaces et écologiques.

# Chapitre III

**Introduction :**

Les nitrates qui aujourd'hui font peur sont pourtant naturellement présents dans l'organisme humain et dans l'environnement (cycle d'azote). Toutefois, la source de cette pollution est majoritairement d'origine humaine. Les nitrates sont certes à l'origine de la méthémoglobinémie du nourrisson et de l'eutrophisation, c'est la raison pour laquelle il faut trouver un moyen, qu'il soit préventif ou curatif, de limiter la pollution du milieu naturel par les nitrates. Nous allons aborder dans ce qui suit, quelques solutions curatives.

Parmi les méthodes de traitement applicables à l'élimination de l'azote dans l'eau, et plus particulièrement des nitrates, nous pouvons citer :

- \* les procédés biologiques.
- \* les procédés physico-chimiques.

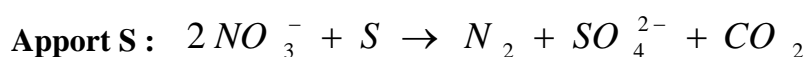
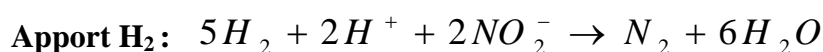
**II.1 Les procédés biologiques :**

La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de certaines bactéries, essentiellement de la famille des Pseudomonas, les nitrates comme source d'oxygène à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. La chaîne de décomposition des nitrates peut être simplifiée de la façon suivante :



Suivant la nature du substrat, on distingue deux catégories de bactéries selon la nature du substrat, ainsi deux types de processus de dénitrification sont à envisager :

- Si le substrat est minéral (S, H<sub>2</sub>) : les bactéries sont dites autotrophes et la dénitrification est dite Autotrophe.

**Métabolisme Autotrophe [23] :**

- Si le substrat est organique ( $C_2H_5OH$  ou  $CH_3CO_2H$ ) : des bactéries hétérotrophes sont alors responsables de la dénitrification Hétérotrophe.

**Métabolisme hétérotrophe** [23]:



Cette technique est efficace mais délicate à mettre en œuvre.

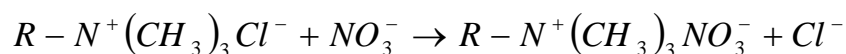
## II.2 Les procédés physico- chimiques :

Plusieurs procédés physico-chimiques sont utilisés pour éliminer les nitrates contenus dans des solutions aqueuses, parmi ces procédés, on cite : l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'adsorption et l'électrodialyse.

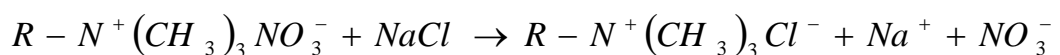
### II.2.1 Echange d'ions:

Le principe de ce procédé repose sur l'échange des ions nitrates contre d'autres ions contenus dans une résine échangeuses d'ions. La dénitrification se déroule par cycle, comprenant une étape de fixation ou de production et une phase de régénération [23].

★ **Fixation:**



★ **Régénération :**



En outre, la concentration en chlorure augmente fortement, puisque l'échange se déroule équivalent par équivalent. En conséquence, l'eau traitée présente une forte modification de sa minéralisation ainsi qu'une baisse de pH. L'enrichissement en  $Cl^-$  est de l'ordre de 50 mg/l.

**II.2.2 Osmose inverse :**

L'osmose est un phénomène naturel de diffusion d'un solvant au travers d'une membrane semi-perméable, séparant deux solutés de concentrations différentes [24].

Le phénomène d'osmose correspond donc à un gradient de concentration qui pousse le solvant à quitter le soluté le moins concentré, à traverser la membrane et à diluer le soluté le plus concentré [24]. Il arrive un moment où il n'y a plus de flux d'eau qui traverse la membrane ; le système est en équilibre et la pression d'équilibre est appelée « pression osmotique ».

L'osmose inverse consiste à exercer sur la solution concentrée une pression supérieure à la pression osmotique, de façon à inverser le flux d'eau et à enrichir ainsi la solution concentrée [25].

Ce procédé de traitement permet d'éliminer 85% des nitrates sous 28 bars et 95% sous 60 bars [26], mais il modifie la caractéristique physico-chimique de l'eau traitée (la teneur en sels minéraux). Des prétraitements de l'eau brute s'avèrent nécessaires pour protéger les membranes de certaines substances tels que les matières en suspension, les colloïdes, le fer, la silice, chlore...etc.

**II.2.3 Electrodialyse :**

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution par migration à travers des membranes sélectives, sous l'influence d'un champ électrique.

Une cellule d'électrodialyse est constituée d'une membrane cationique délimitant deux compartiments entre deux membranes anioniques. Dans l'un des compartiments circule la solution à appauvrir, dans l'autre la solution à enrichir. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations traversent une membrane cationique.

Les rendements de dénitratisation obtenus avec cette technique atteignent 50 à 60%. Les inconvénients de ce procédé sont les mêmes que ceux de l'osmose inverse et la spécificité est moyenne puisqu'on élimine 15 à 20% des chlorures et 10 à 15% de carbonates [26].

**II.2.4 Adsorption :**

Rétention superficielle de molécules ou corps sur un solide. L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules organiques, etc...) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Les adsorbants les plus employés sont les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grains (CAG).

**Conclusion :**

Pour éliminer les nitrates, différents procédés existent : l'échange d'ion, l'osmose inverse, l'électrodialyse et la destruction biologique, mais aucun n'est réellement satisfaisant en terme d'efficacité, de faisabilité ou de coût. Les méthodes physico-chimiques présentent l'inconvénient de déplacer les nitrates et non pas de les détruire ou de les transformer. L'échange d'ion par exemple introduit des chlorures dans l'eau et nécessite une phase de régénération source de rejets salins concentrés. Quant à l'électrodialyse, elle n'introduit pas d'autres ions dans l'eau mais produit un concentrât de nitrates qui doit être traité.

Seule la voie biologique présente l'avantage d'éliminer les nitrates en les transformant en azote gazeux, par l'intermédiaire de microorganismes, sans générer de polluants.

Plusieurs chercheurs ont pensé à préparer d'autres adsorbants plus performants, économiques et moins coûteux tel que les sous produits agroalimentaire et forestier. Notre travail va s'inscrire dans cette perspective, pour cela nous avons estimé indispensable de donner quelques éléments de théorie portant sur le phénomène d'adsorption.

# Chapitre III

**Introduction :**

La découverte du phénomène d'adsorption remonte à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle. C'est un phénomène de surface universel. Il constitue une méthode importante dans la séparation et la purification à l'échelle industrielle.

**III. 1 Définition :**

Etymologiquement, l'adsorption est du latin : Ad (sur) et sorbere (absorber), c'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. A ne pas confondre avec l'absorption, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Le support solide qui est le siège de cette adsorption, est appelé adsorbant tandis que le composé fixé est appelé adsorbat.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

L'adsorption signifie la rétention, sous forme concentrée, d'un soluté (c-à-d d'une substance dissoute) à l'interface entre un solide et un fluide ; la concentration à cette interface est supérieure à celle qui est présente dans la masse du fluide. L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique [27].

**III.2 Les types d'adsorption :**

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

**III.2.1 Physisorption :**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 kJ/mol. Cette énergie est de l'ordre de celle des processus pour lesquels domine la diffusion. Aucune énergie d'activation n'intervient mais des forces électrostatiques peuvent s'immiscer [27].

Ce type d'adsorption se caractérise par [24] :

- \* La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, de la concentration et de la pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- \* La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- \* Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- \* Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

### III.2.2 Chimisorption :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van Der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [24].

La chimisorption se caractérise par :

- \* Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- \* Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- \* Une chaleur dégagée durant l'adsorption est comparable aux chaleurs de réaction (40 à 100 kJ/mole), environ 10 fois supérieures celles de l'adsorption physique ;
- \* La non réversibilité ;
- \* Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

### II.3 Domaines d'utilisation de l'adsorption :

L'adsorption offre toutes les possibilités et les solutions prouvées pour résoudre les problèmes spécifiques de chaque type d'industrie. En pratique elle est utilisée dans les cas suivants :

- ◆ Traitement des huiles.
- ◆ Traitement des gaz.
- ◆ Industries textiles.
- ◆ Le raffinage des produits pétroliers.
- ◆ La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- ◆ La décoloration des liquides.....

### III.4 Facteurs influençant l'adsorption :

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores de dimensions moléculaires qui exercent sur toutes les molécules situées dans leur environnement immédiat, une attraction dont la force dépend entre autres, de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface. Les principaux paramètres régissant le phénomène d'adsorption sont :

✱ *Surface spécifique de l'adsorbant :*

La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide), plus la surface est grande plus l'adsorption est meilleure.

✱ *Le pH du milieu :*

Le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique car les liaisons avec l'eau y sont minimales [28].

✱ *La température :*

La température est un paramètre thermodynamique important dans l'adsorption, car elle peut modifier les interactions moléculaires entre une phase fluide et la surface d'un solide.

✱ *La nature de l'adsorbant :*

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les molécules polaires et les solides non polaires adsorbent de préférence des substances non polaires.

✱ *Concentration du produit à adsorber :*

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables.

✱ *Temps de contact :*

Pour atteindre l'équilibre, il faut que le temps de contact entre les deux phases adsorbant et adsorbé, soit suffisant ; et que ce temps de contact perçoive aussi la vitesse d'adsorption.

### III.5 Les modèles de l'équilibre d'adsorption

Plusieurs modèles ont été établis pour décrire les isothermes d'adsorption d'un soluté (gazeux ou liquide) à la surface d'un solide. En général, dans le cas de l'adsorption d'une substance dissoute sur des matériaux végétaux, les modèles de Langmuir et Freundlich sont largement appliqués.

#### III.5.1 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1906, est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites [29].

L'isotherme de Freundlich repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

k et n sont des constantes expérimentales qui dépendent de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé, leur détermination s'effectue à l'aide de l'équation (2).

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

#### III.5.2 Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1916, est un modèle théorique d'adsorption en couche mono moléculaire basé sur les hypothèses suivantes [28] :

- ↪ Les molécules sont adsorbées sur des sites définis ;
- ↪ Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- ↪ Chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution ;
- ↪ Une seule molécule est adsorbée par site ;
- ↪ Tous les sites sont énergétiquement équivalents ;
- ↪ L'absence d'interaction entre les molécules des sites adjacents.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir s'exprime par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (3)$$

Où

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  : capacité d'adsorption ultime (mg/g) ;

$C_e$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l) ;

$b$  : constante de Langmuir (l/g).

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée par l'équation (4) permet de déduire les constantes de ce modèle à savoir  $q_m$  et  $b$ .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4)$$

Les caractéristiques essentielles des isothermes qui obéissent au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle  $R_L$  [30] donnée par l'équation (5) :

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (5)$$

Où :

$b$  : Constante de Langmuir (l/mg)

$C_0$  : Concentration initiale des nitrates (mg/l).

Cette constante décrit le type d'isotherme, en effet l'adsorption est :

- Défavorable pour  $R_L > 1$ .
- Linéaire pour  $R_L = 1$ .
- Favorable pour  $0 < R_L < 1$ .
- Irréversible pour  $R_L = 0$ .

### III.6 Mécanisme d'adsorption [27] :

#### a. Migration en solution :

Le soluté doit être transporté jusqu'au film. Ce déplacement dépend plus de la taille de la particule que de l'agitation qui règne dans la solution, mais il est généralement rapide.

#### b. Diffusion dans le film :

Le soluté doit encore diffuser à travers le film d'eau qui enveloppe la particule adsorbante. La vitesse du transfert de masse à travers le film d'eau est directement proportionnelle à la surface développée par l'ensemble des particules adsorbantes et donc proportionnelle à la taille de chacune de celles-ci.

#### c. Diffusion interne ou diffusion à travers les pores :

La substance adsorbée à la surface d'une particule peut l'être au sein même des pores de la particule. Il y a en effet, diffusion à travers le film vers la surface de la particule mais aussi dans les pores de celle-ci.

### III.7 Cinétique d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption dépend surtout de la vitesse de transfert. Cette vitesse globale d'adsorption dépend des caractéristiques du système étudié (résistances externe et interne opposées au transfert) [29]. Cette vitesse globale est régie par :

- ✦ Les conditions de transfert de matière liées à la turbulence.
- ✦ La concentration du soluté.
- ✦ La surface effective qui est liée à la quantité d'adsorbat et sa surface spécifique.

**Détermination de la constante de vitesse d'adsorption :****Réaction du pseudo premier ordre :**

Lagergren (1898) [31] a proposé, pour une cinétique du premier ordre, l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (6)$$

**Avec :**

$q_e$  : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : quantité du soluté adsorbée au temps  $t$  (mg/g) ;

$t$  : temps (min) ;

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (6) donnée par l'équation (7) permet de déduire la constante de vitesse d'adsorption  $k_1$  qui se détermine à partir de la pente de la droite représentant  $\log (q_e - q_t)$  en fonction de temps.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (7)$$

**Réaction de pseudo -second ordre :**

Ho et Mckay ont proposé, pour une cinétique de second ordre, l'équation suivante [32]:

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

La constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant  $(t/q_t)$  en fonction de temps.

### III.8 Modèles de transfert de matière :

#### III.8.1 Modèles de transfert de matière externe :

C'est le modèle qui a été proposé par Spahn et Schlunder (1975) porte sur l'application de la loi générale de transfert de matière en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes [33] :

- ✦ La concentration du soluté à la surface de la particule est négligeable aux premiers instants de l'adsorption.
- ✦ La concentration de la solution tend vers la concentration initiale ( $C_0$ ) lorsque  $t$  tend vers 0.
- ✦ La diffusion intra particulaire est négligeable, ce qui nous amène à négliger le transfert de matière dans la particule.

$$\frac{dC}{dt} = -\beta_1 S (C - C_s) \quad (9)$$

Avec :

$C$  : Concentration du soluté dans la solution au temps  $t$  (mg/l).

$C_s$  : Concentration du soluté à la surface de la particule (mg/l).

$\beta_1$  : Coefficient de transfert de matière externe (m/s).

$S$  : Surface spécifique de la particule ( $m^{-1}$ ) qui s'exprime :

$$S = \frac{6 \cdot C_b}{d_p \cdot \rho_{app}} \quad (10)$$

$C_b$  : Concentration de l'adsorbant (g/l),

$d_p$  : diamètre moyen du grain de l'adsorbant (m),

$\rho_{app}$  : Masse volumique apparente ( $kg/m^3$ ).

En considérant uniquement les premiers instants d'adsorption ( $C = C_0$  et  $C_s = 0$ ), l'équation (9) peut être simplifiée en l'équation suivante :

$$\left( \frac{d \left( \frac{C}{C_0} \right)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = -\beta_1 S \quad (11)$$

Le coefficient global de transfert ( $\beta_1 .S$ ) est déterminé par la pente de la courbe  $(C/C_0)$  en fonction du temps.

### III.8.2 Modèle de transfert de matière intra particulaire :

WEBER et MORRIS (1963) [34] ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire qui permet de déterminer le coefficient de la vitesse de diffusion intraparticulaire  $k_d$  ( $\text{mg/g min}^{0.5}$ ).

$$q_t = k_d t^{0,5} + A \quad (12)$$

Avec :

t : Temps (min).

$q_t$  : Capacité d'adsorption au temps t ( $\text{mg/g}$ ).

### III.9 Résultats des principaux travaux de recherches antérieurs effectués sur l'élimination des nitrates contenus dans les eaux :

Des travaux intensifs ont été réalisés portant sur la dépollution des eaux contaminées par les nitrates. Nous présenterons en premier lieu, les travaux utilisant les déchets agro-alimentaires comme adsorbants des nitrates, ensuite à titre comparatif de l'efficacité de la séparation, nous exposerons quelques résultats des recherches relatives à l'élimination des nitrates par d'autres méthodes (membranaire et échange d'ions).

**\* Travaux utilisant les déchets agro-alimentaires comme adsorbants :**

↳ WANG Yu et al [12], ont étudié l'adsorption des nitrates en milieu aqueux, sur la paille de blé brute et traitée. Le traitement de la paille de blé est réalisé par l'épichlorhydrine en présence de la pyridine comme catalyseur, pour fixer le groupe amine tertiaire sur la surface de la paille. La capacité d'adsorption a été évaluée pour des concentrations initiales en nitrates comprises entre 100 et 800mg/l. La masse de l'adsorbant a été fixée à 0,1g et la température de la solution à  $32 \pm 2^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet positif du traitement chimique de l'adsorbant. En effet, la capacité maximale d'adsorption est de 1,24 et 128,96mg/g respectivement pour la paille de blé non traité et celle traitée.

Par ailleurs, à travers l'étude cinétique effectuée par les mêmes chercheurs, le processus d'adsorption est régi par l'équation du modèle du pseudo second ordre ( $k_2 = 0,0087(\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min})$ ) et contrôlé par diffusion intra particulaire ( $k_p = 27.7\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{0.5}$ ).

↳ C.J. Mena Duran et al [9], ont examiné l'adsorption des nitrates sur l'argile traitée par thermoactivation. Cette dernière a été effectuée par l'utilisation de deux acides :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2N),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4N) et  $\text{HCl}$  (2N). Les résultats obtenus indiquent que le taux d'élimination des nitrates est proportionnel au temps de contact de l'argile avec les différents acides. Il s'est avéré également que les argiles traitées par l'acide chlorhydrique adsorbent mieux les nitrates ; le taux d'élimination est de 22.28% pour un temps de contact de 68 heures comparé à 13.74% obtenu pour les argiles traitées à l'acide sulfurique.

↳ A. Afkhami et al [8], ont étudié l'adsorption des nitrates sur le tissu de carbone. Ce tissu a été traité par l'eau distillée (lavage) et par l'acide sulfurique. Les expériences d'adsorption ont été effectuées à pH neutre. Les résultats montrent que le taux d'élimination obtenu pour le tissu traité par l'eau distillée est de 8.7%, par contre ce taux passe à 29.5% lorsque le tissu subit un traitement à l'acide sulfurique. L'isotherme d'équilibre de ce système obéit au modèle de Langmuir avec une cinétique de premier pseudo ordre. Les capacités d'adsorption sont respectivement égales à 125,86 et 23,56 mg/g.

- ↪ Kei Mizuta et al [10], ont comparé l'efficacité de deux matériaux, le charbon actif commercial et le charbon actif préparé à partir du bambou en poudre, dans l'adsorption des nitrates. Les concentrations initiales des nitrates examinées sont faibles, jusqu'à 10 mg/l et les températures sont comprises entre 10 et 20°C. Les capacités d'adsorption maximales obtenues sont relativement faibles 1.09 et 1.25mg/g, respectivement pour le charbon actif commercial et celui de bambou en poudre. Dans la gamme des températures explorées, la température n'a aucune influence sur l'efficacité de l'adsorption.
- ↪ U.S. Orlando et al [11], ont testé l'adsorption des nitrates sur plusieurs résidus d'agricultures à savoir : la coque de riz, la bagasse de la canne de sucre, la crosse de noix de coco, l'écorce de pin, la feuille de thé et Moringa oleifera. Ces résidus sont traités chimiquement par l'épichlorhydrine et le diméthylamine en présence de N-N-diméthylformamide et de la pyridine comme catalyseur. Ce traitement permet de modifier les groupements fonctionnels existants sur la surface de l'adsorbant. La capacité d'adsorption a été évaluée pour des concentrations initiales en nitrates variant de 1 à 30 mg/l, la masse de l'adsorbant et la température ont été maintenues respectivement à 0.1g et 30°C. Les résultats obtenus montrent que la coque de riz et l'écorce de pin adsorbent mieux les nitrates par rapport aux autres résidus, les capacités d'adsorption maximales déterminées sont respectivement égales à 75,02 et 65,72mg/g.

✱ **Travaux de recherches relatifs à l'élimination des nitrates par d'autres méthodes de séparation :**

- ↪ L'affinité de la résine purolité A520E pour les nitrates a été étudiée par S. Samatya et al [6]. Le purolité A520E est une résine échangeuse anionique macroporeuse de base forte. L'isotherme d'équilibre montre que le processus d'adsorption obéit au modèle de Langmuir, la capacité d'adsorption maximale trouvée est égale à 81.97mg/g. Par ailleurs, un rendement d'élimination de 98% a été obtenu pour une masse de résine de 0.3g.

- ↪ M. Chabani et al [7], ont étudié l'élimination des nitrates sur une résine échangeuse d'ions de type Amberlite IRA 400. Les résultats obtenus révèlent une importante capacité d'échange d'environ de 769.2mg/g. L'étude cinétique et l'examen des isothermes d'équilibre d'adsorption montrent que le processus d'échange obéit au modèle de Freundlich avec une cinétique du pseudo premier ordre.
- ↪ L'adsorption des nitrates sur la boue rouge brute et sur celle activée chimiquement par l'acide HCl (20% en masse), a été étudiée par Y. Cengelglu et al [35]. Les résultats de la recherche menée indiquent que la capacité d'adsorption maximale des nitrates sur la boue rouge activée est trois fois plus élevée que celle sur la boue rouge brute : 363,196 et 115,258 mg/g.
- ↪ N. Öztürk et al [36], ont examiné l'adsorption des nitrates sur trois matériaux distincts : la sépiolite activée par l'acide chlorhydrique, les scories et le charbon actif en poudre. Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence du pH de la solution sur le rendement d'élimination des nitrates. En effet, il a été montré que l'adsorption est maximale pour des pH acides (pH=2). D'autres part, ces chercheurs ont trouvée que la sépiolite traitée chimiquement constitue le meilleur adsorbant des nitrates. Le processus d'adsorption suit la cinétique du modèle de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption des nitrates sur les différents adsorbants obéit au modèle de Freundlich.
- ↪ Par ailleurs, l'élimination des nitrates en testant deux techniques membranaires a été abordée par K. Salem et al [37] : dialyse de Donnan et l'électrodialyse. Les deux procédés conduisent à une élimination des nitrates avec des rendements supérieurs à 80%.

### Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques éléments de théorie que nous avons jugé nécessaires pour aborder la partie expérimentale. Il ressort de cette synthèse bibliographique quelques points à prendre en considération à savoir :

- \* l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de l'adsorption,
- \* le choix du modèle approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption
- \* le choix du modèle cinétique qui permettra d'accéder aux paramètres cinétiques

Par ailleurs, l'analyse de quelques travaux de recherche mentionnés dans la littérature, portant sur l'élimination des nitrates par différentes techniques à savoir : adsorption sur différents matériaux, échanges d'anions avec les résines et séparation à travers des membranes semi-perméables, nous a permis de conclure que les résines échangeuses d'ions sont plus performantes relativement aux autres procédés. En outre, l'adsorption des nitrates sur des matériaux végétaux est une technique prometteuse, les rendements d'élimination obtenus sont relativement importants et qui sont fonction de la nature et de l'état de l'adsorbant, du pH de la solution et dans une moindre mesure de la température.

# Chapitre IV

**Introduction :**

Différentes méthodes ont été appliquées dans l'élimination des nitrates contenus dans les eaux. Celles-ci incluent la dénitrification biologique [1-2-38], l'ultrafiltration [3], l'électrodialyse [4], l'osmose inverse [5], l'échange d'ions [6- 7] et l'adsorption [8-9].

De nombreuses études effectuées sur différents adsorbants ont confirmé le pouvoir de rétention des nitrates par ces adsorbants. Les recherches répertoriées sont portées en partie sur l'utilisation du charbon actif de bambou [10], les tissus de carbone traité par l'acide [8], les argiles [9], les résidus d'agricultures (feuille de thé, coque de riz, bagasse de canne de sucre, ...etc) [11], le résidu de blé [12]...etc.

Dans le but de contribuer à l'élimination des nitrates contenus dans les eaux, nous avons suivi la procédure expérimentale ci dessous:

- ☞ Choix de l'adsorbant : sélection du meilleur adsorbant des nitrates parmi les différents matériaux végétaux testés.
- ☞ Examen de l'influence du lavage à l'eau déminéralisée de l'adsorbant choisi sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates.
- ☞ Etude de l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates.
- ☞ Modélisation du processus et optimisation des paramètres opératoires par l'utilisation d'un plan d'expérience.

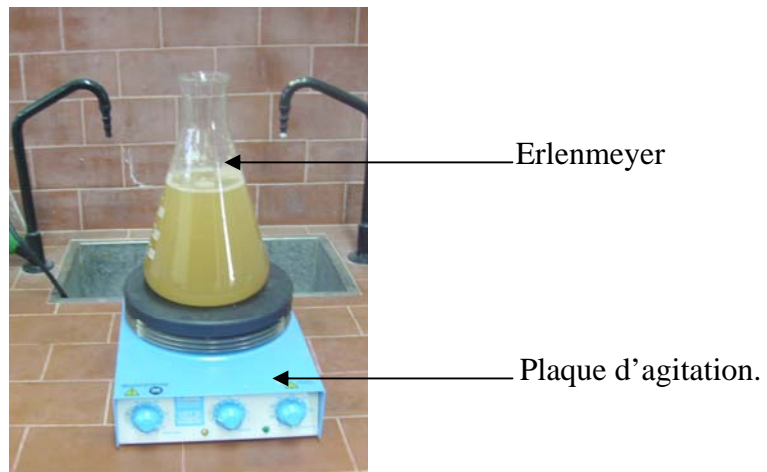
## IV.1 Choix de l'adsorbant :

Dans cette étude nous avons testé certains matériaux végétaux quant à leurs pouvoir d'adsorption des nitrates à savoir : les écorces d'oranges, les tiges de dattes, la paille et le résidu de maïs.

### IV.1.1 Méthode et matériel :

Avant de procéder aux essais d'adsorption en batch, les quatre matériaux cités ci dessus sont préalablement séchés à l'air libre puis dans l'étuve à 60°C. Par la suite ils sont broyés et tamisés.

Les expériences ont été réalisées en suspension agitée, dans un bécher de capacité d'un litre à l'intérieur duquel on introduit une masse appropriée de  $\text{KNO}_3$  pour avoir une concentration en nitrates donnée et une quantité fixée de l'adsorbant. Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique (figure 2) à une température et pH constants pendant 120min. Des prélèvements de la solution ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Les solutions prélevées ont été filtrées pour être analysées. Les concentrations résiduelles des nitrates sont déterminées par spectrophotométrie UV/V par la méthode du sulfophénique (Annexe I).



**Figure 2 :** Schéma du dispositif expérimental

La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sont calculés par ces deux formules :

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$
$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100$$

Avec :

q : Quantité d'adsorption (mg/g) ;

R : Rendement de l'élimination des nitrates (%) ;

V : Volume de la solution (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C<sub>t</sub> : Concentration résiduelle de l'anion nitrate à l'instant t (mg/l)

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de l'anion nitrate (mg/l).

Toutes les expériences ont été effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

➤	Masse de l'adsorbant	3 g
➤	Concentration initiale de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	57 mg/l
➤	pH du milieu	6,8
➤	Volume de la solution	1l
➤	Vitesse d'agitation	250 tr/min
➤	Température	17 °C

#### IV.1.2 Résultats et interprétations :

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (3, 4 et 5).

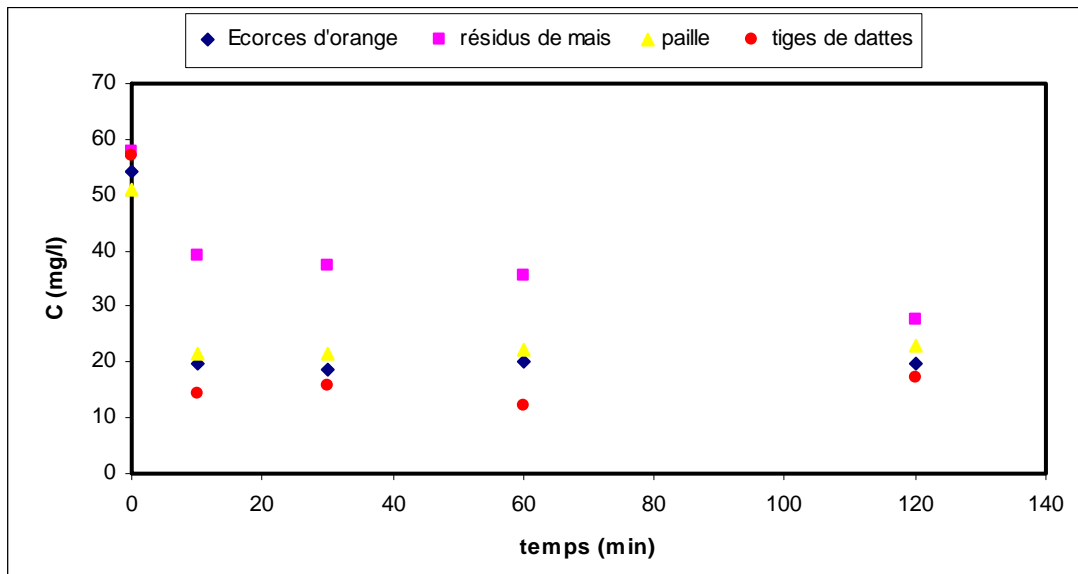


Figure 3 : Cinétique d'adsorption des nitrates sur les différents adsorbants.

$m = 3g, C_0 = 57mg/l, pH = 6.8, T = 17^\circ C.$

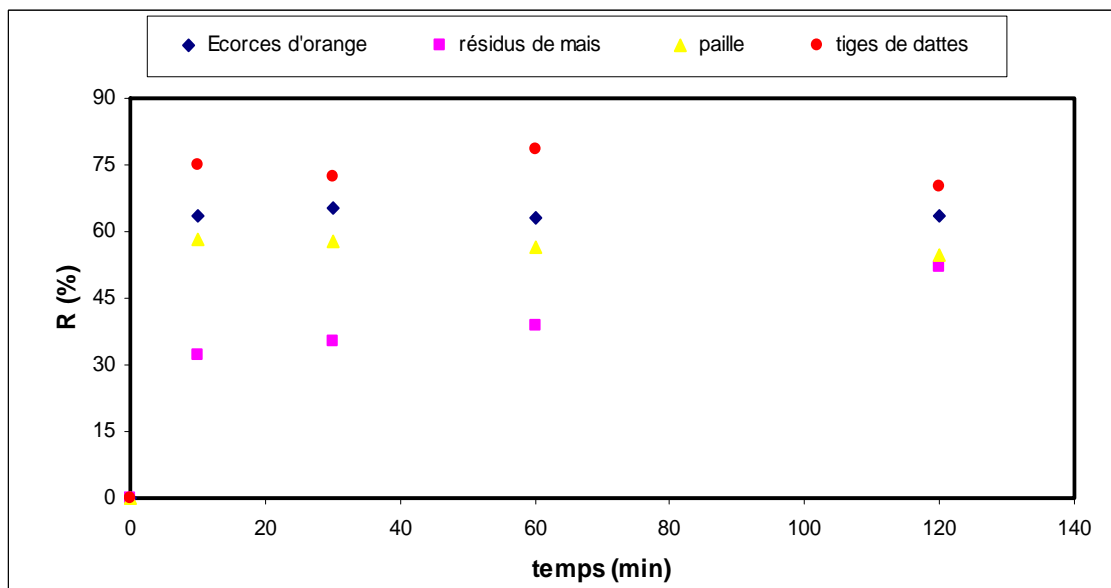
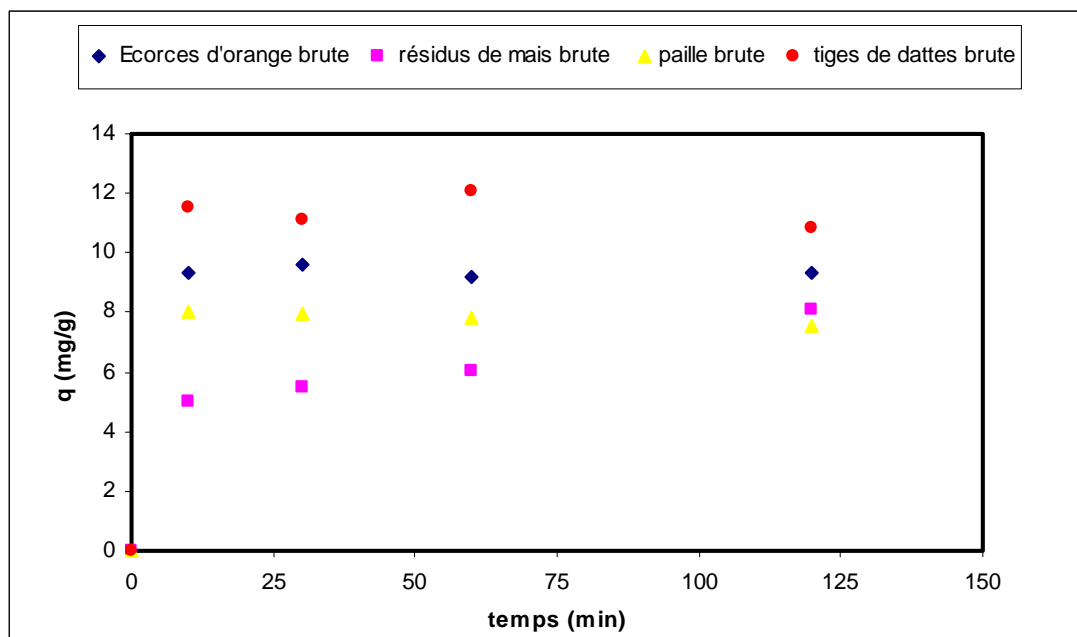


Figure 4 : Rendement d'élimination des nitrates sur les différents adsorbants.  $m = 3g, C_0 = 57mg/l, pH = 6.8, T = 17^\circ C$



**Figure 5 :** Evolution de la capacité d'adsorption des nitrates sur les différents adsorbants.

$m = 3\text{g}$ ,  $C_0 = 57\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$

Les trois figures ci-dessus, représentent l'évolution de la concentration résiduelle, la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination en fonction de temps. D'après ces figures nous constatons que le meilleur rendement d'élimination est obtenu par les tiges de dattes (78.45%) avec une capacité d'adsorption maximale du 12.10mg/g. Les valeurs des capacités d'adsorption maximales et les rendements d'élimination pour les différents matériaux sont portées sur le tableau 4.

**Tableau 4 :** Comparaison des capacités d'adsorption et des rendements d'élimination pour les différents adsorbants

Adsorbants	Capacité de fixation (mg/g)	Rendement (%)
Ecorces d'orange	9.61	65.45
Paille	8.02	58.14
Résidus de maïs	8.11	52
Tiges de dattes	12.10	78.45

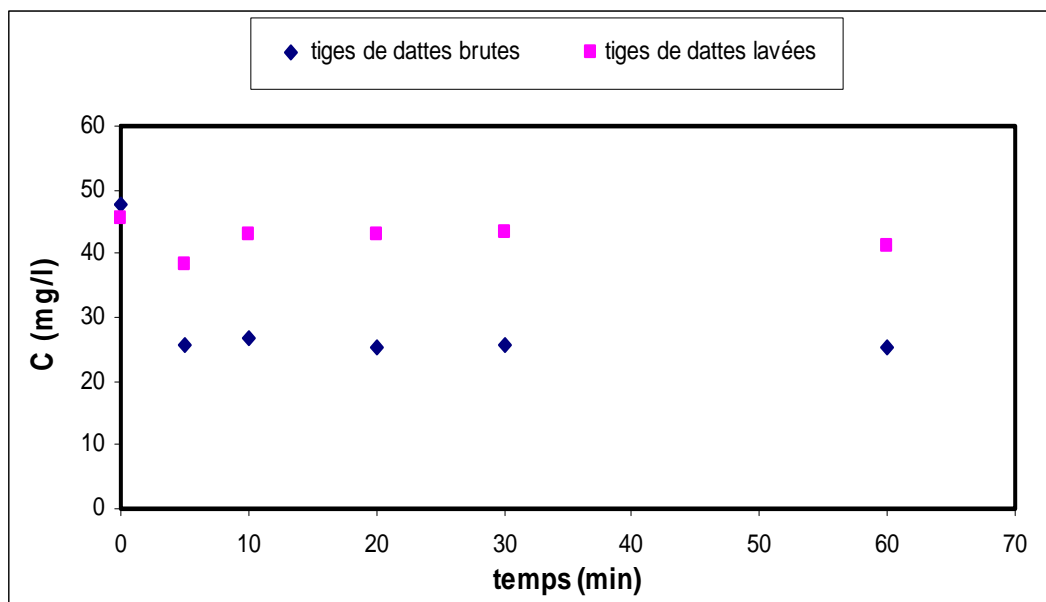
## IV.2 Effet du lavage du matériau sur l'adsorption des nitrates :

Après avoir sélectionné le matériau tiges de dattes comme étant le meilleur adsorbant pour les nitrates, nous examinons dans cette partie, l'effet du lavage du matériau sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination.

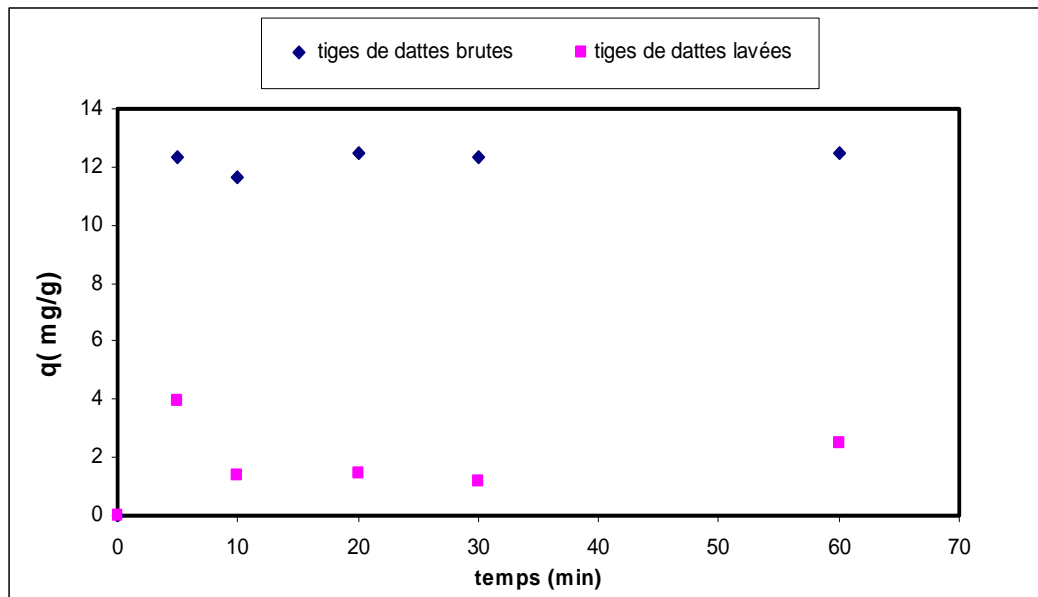
Le lavage des tiges de dattes est effectué avec une eau déminéralisée sous une agitation magnétique pendant 24h. L'ensemble est filtré puis séché dans une étuve à une température de 60°C pendant 24h. Les deux expériences (sans et avec lavage) sont effectuées dans les conditions opératoires suivantes :

- Masse de l'adsorbant 1,8g
- Concentration initiale de  $\text{NO}_3^-$  47 mg/l
- pH du milieu 6,8
- Volume de la solution 1l
- Vitesse d'agitation 250 tr/min
- Température 17 °C

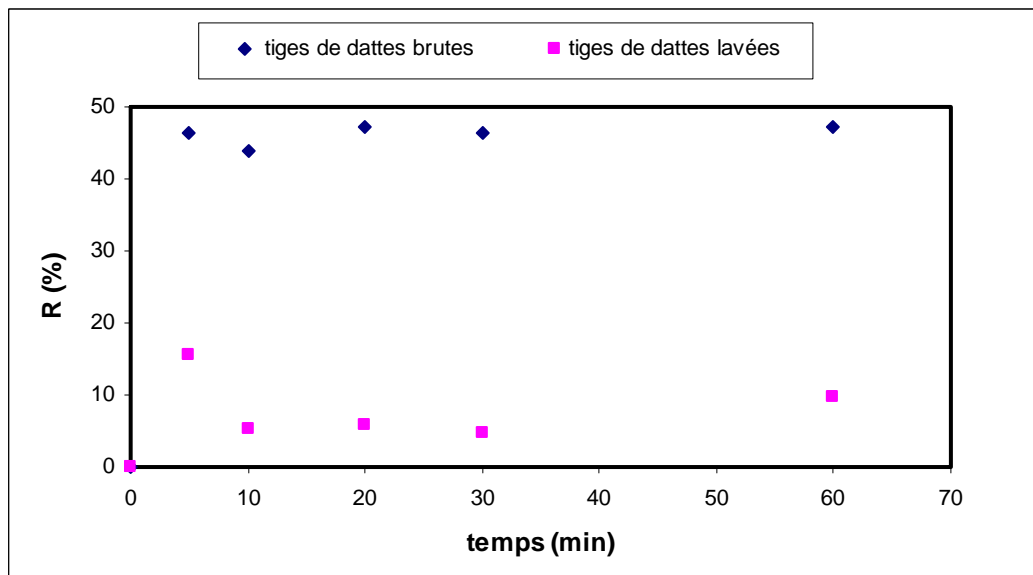
Les figures 6, 7 et 8 représentant respectivement la cinétique, la capacité et le rendement d'adsorption des nitrates pour les deux matériaux (brute et lavé).



**Figure 6 :** Cinétique d'adsorption des nitrates pour les tiges de dattes brutes et lavées.  
 $m = 1.8\text{g}$ ,  $C_0 = 47\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$ .



**Figure 7 :** Evolution de la capacité d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes brutes et lavées.  $m = 1.8\text{g}$ ,  $C_0 = 47\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$ .



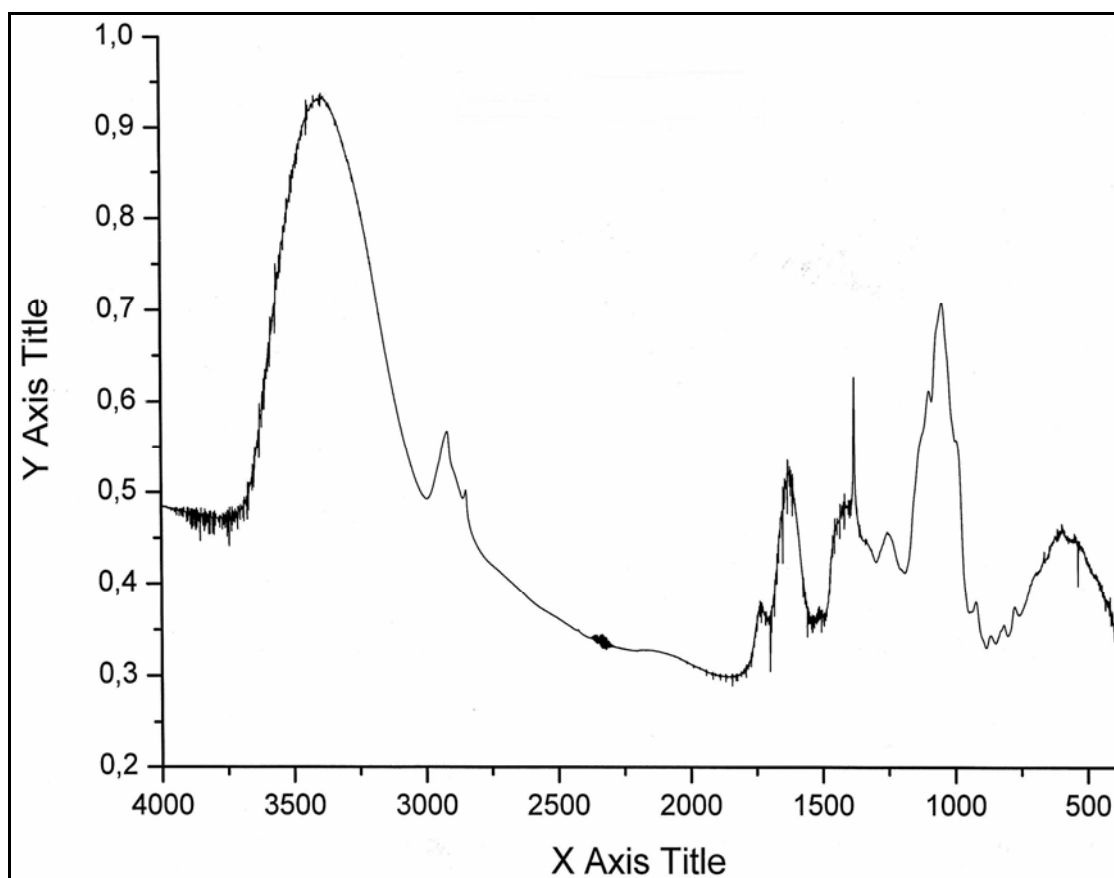
**Figure 8:** Rendement d'élimination des nitrates par les tiges de dattes brutes et lavées.  $m = 1.8\text{g}$ ,  $C_0 = 47\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$ .

D'après les résultats présentés sur les figures ci dessus, nous constatons qu'un équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 minutes d'adsorption pour les deux adsorbants (lavé et brute). Les valeurs de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination à l'équilibre pour les deux adsorbants sont regroupées dans le tableau 5.

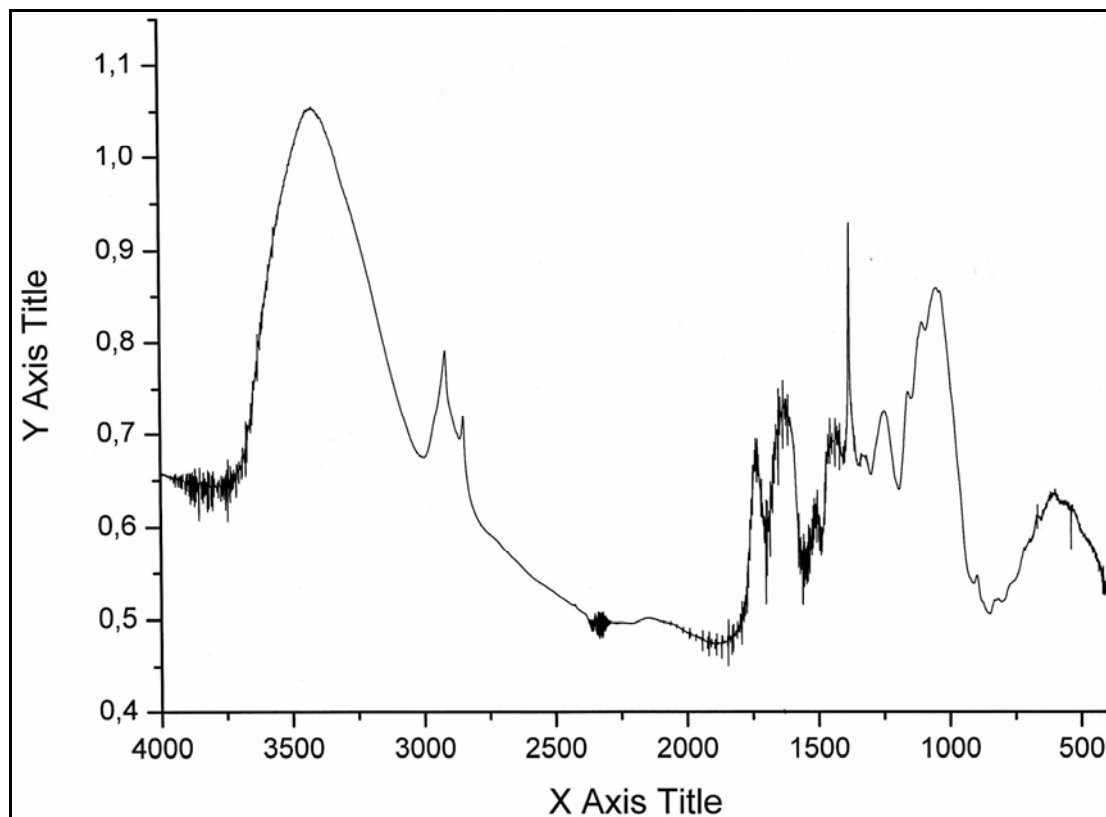
**Tableau 5 :** Comparaison de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des deux matériaux brute et lavée.

<b>Adsorbants</b>	<b>Capacité d'adsorption (mg/g)</b>	<b>Rendement (%)</b>
Tiges de dattes brutes	12.48	47.10
Tiges de dattes lavées	1.96	7.75

L'examen des résultats du tableau 5, nous permet de conclure que le lavage des tiges de dattes influe négativement sur la capacité d'adsorption et sur le rendement d'élimination des nitrates. Ceci peut être expliqué probablement par le départ de certaines molécules après l'opération de lavage à l'eau, qui peuvent avoir un effet positif sur l'adsorption des nitrates. Pour cela, nous avons procédé à une analyse FTIR de deux échantillons de tiges de dattes brutes et lavées dont les résultats sont présentés dans les figures (9 et 10).



**Figure 9** : Spectre Infra-Rouge pour les tiges de dattes brutes



**Figure 10** : Spectre Infra-Rouge pour les tiges de dattes lavées

Les deux spectres sont semblables, ce qui indique que la structure principale, des tiges de dattes, n'est pas modifiée suite au lavage. Les principaux groupements enregistrés sur les deux spectres sont :

3350  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration d'élongation de groupement -OH ;

2892  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration d'élongation de groupement  $\text{CH}_x$  ;

1750  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration de la liaison C=O ;

1607  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration d'élongation de la liaison C=C ;

1357  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration de liaison C-O ;

1080  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration de liaison Si-O ;

1035  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration de liaison S=O.

### IV.3 Caractérisation de l'adsorbant :

#### IV.3.1 Analyses physico-chimiques :

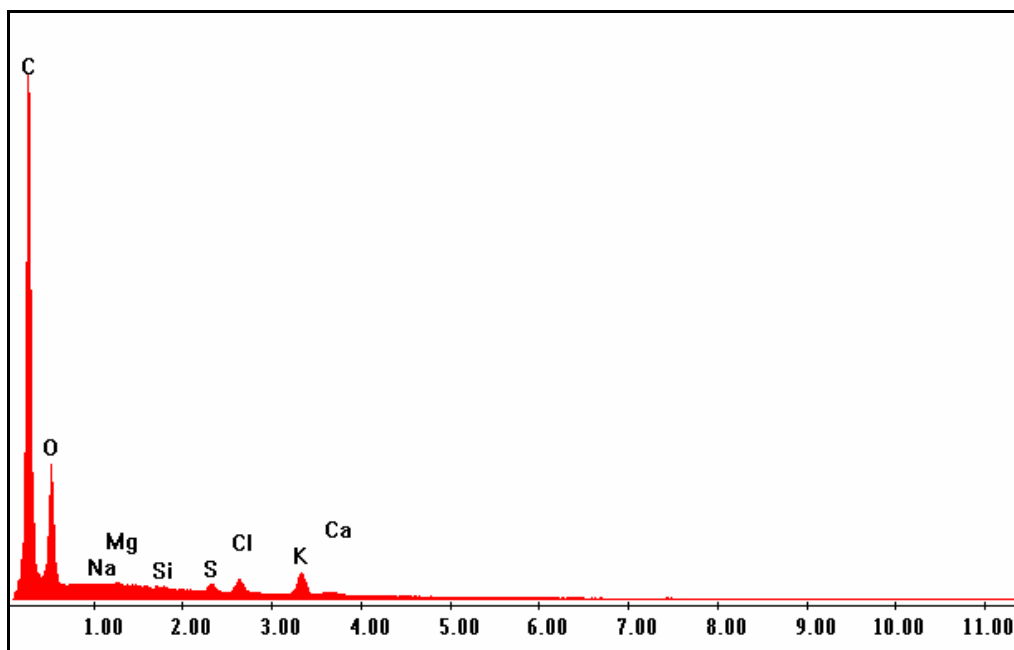
Nous avons déterminé le taux d'humidité, la masse volumique et la demande chimique en oxygène (DCO) du matériau tiges de dattes. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Caractéristiques physico-chimiques des tiges de dattes.

Caractéristiques	
Humidité (%)	9.22
Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	0.555
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l d'eau)	955

#### IV.3.2 Analyses chimiques (élémentaires) :

La composition chimique des tiges de dattes a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 11 et dans le tableau 7.



**Figure 11 :** Spectre élémentaire des tiges de dattes

**Tableau 7** : Analyse élémentaire des tiges de dattes.

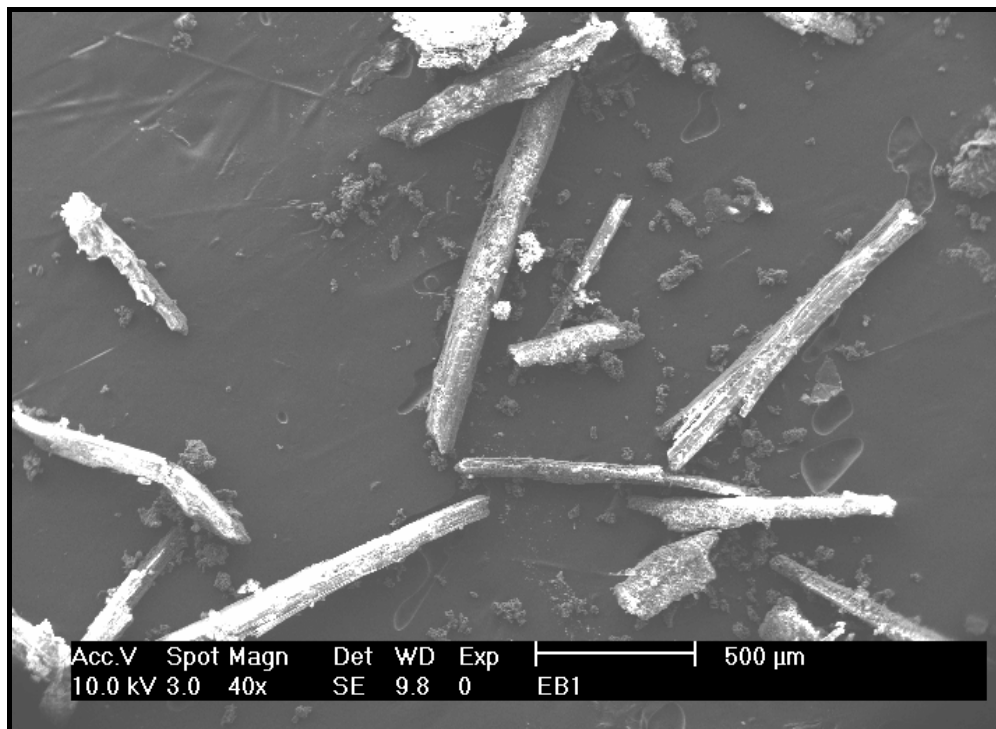
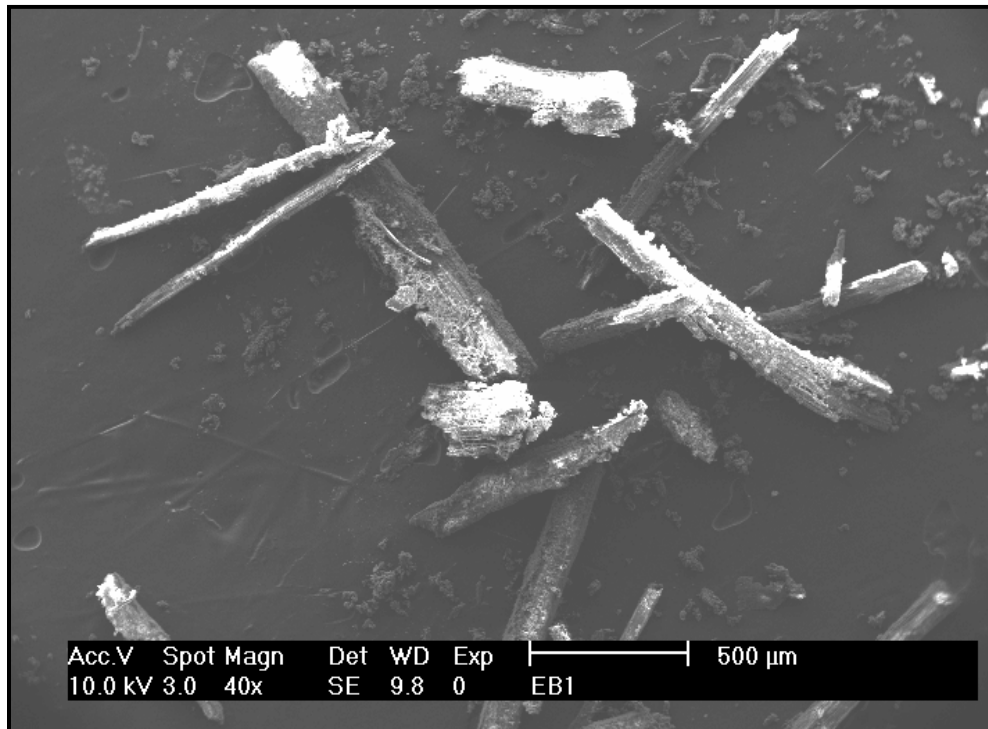
Elément	(%) massique
C	69,64
O	22,31
Na	0,10
Mg	0,25
Si	0,06
S	0,60
Cl	1,71
K	4,58
Ca	0,75
Total	100,00

L'examen des résultats obtenus de la composition chimique des tiges de dattes, montre que les constituants prédominants sont le carbone et l'oxygène, les autres éléments sont présents sous formes de traces et dans une moindre mesure pour le potassium K.

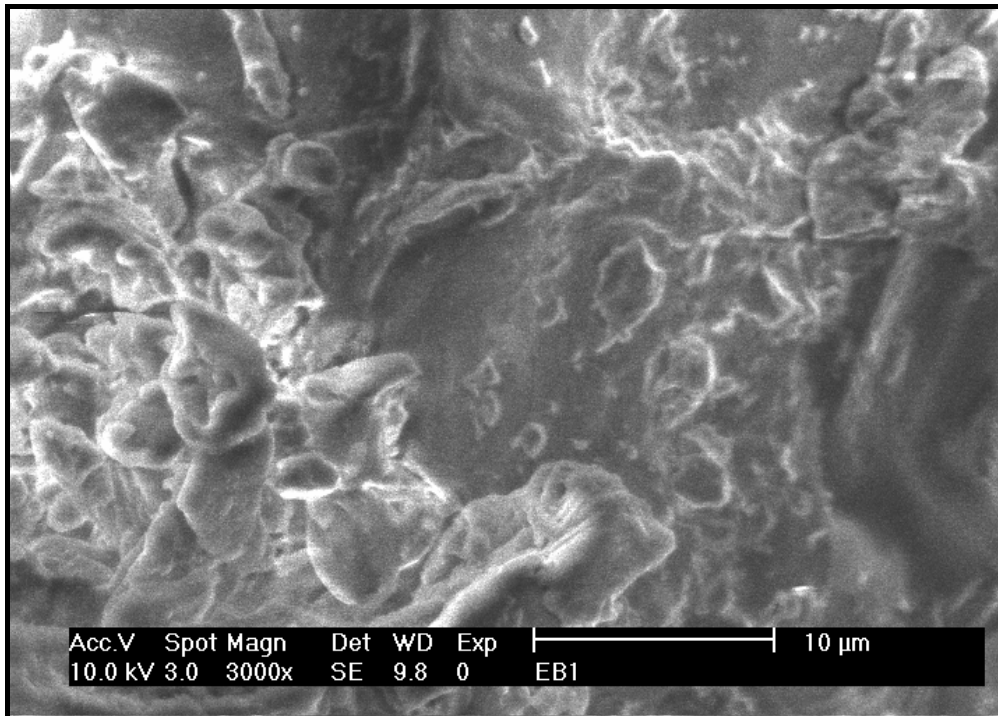
#### IV.3.3 Analyse par microscopie électronique :

Le microscope électronique à balayage rend compte de l'état de surface d'un échantillon des tiges de dattes. La grande profondeur du champ optique de cet appareil permet une excellente compréhension de la morphologie. Les échantillons, sous forme de poudre, sont collés à l'aide d'une colle conductrice sur un support. Ce dernier est alors inséré dans la colonne du microscope électronique où un balayage par faisceau d'électrons est effectué. L'intensité issue de ce récepteur module le faisceau qui balaye un écran de télévision en synchronisation avec le faisceau électronique. Les observations effectuées à l'aide d'un microscope de marque « Hitachi », S 800 sont représentées par les clichés illustrés dans les figures 12, 13 et 14.

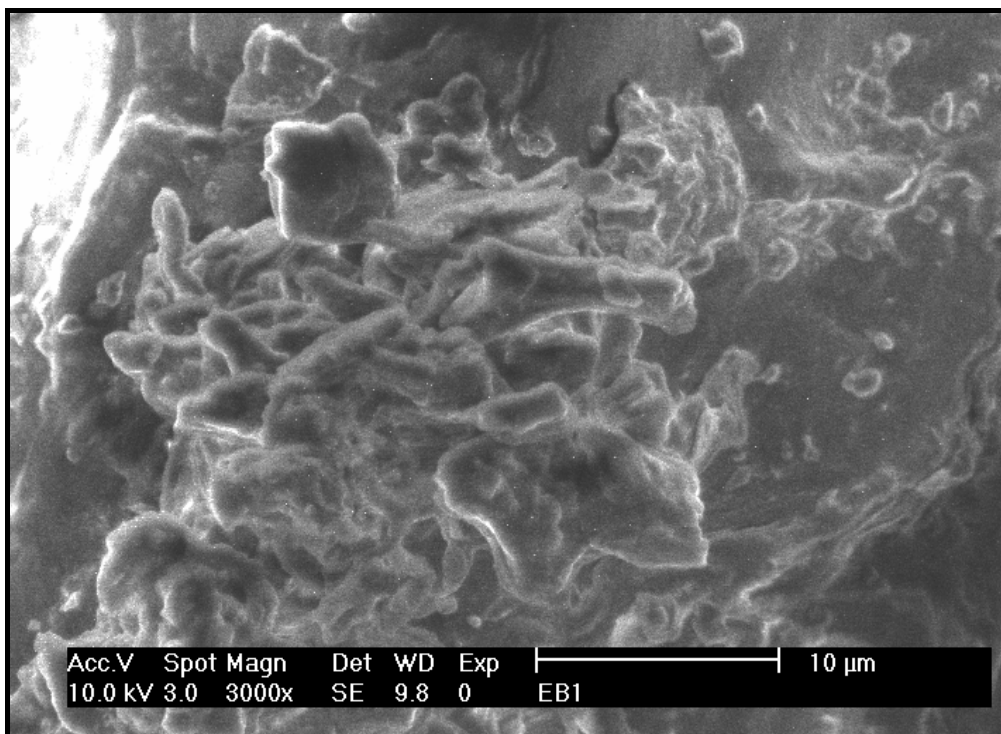
Afin de visualiser la structure poreuse des tiges de dattes brute, nous avons procédé à des agrandissements représentant 40 à 3000 fois le réseau des échantillons.



**Figure 12** : Visualisation de la structure des tiges de dattes brutes par microscopie électronique à balayage agrandissement 40 fois).



**Figure 13 :** Visualisation de la structure des tiges de dattes brutes par microscopie électronique à balayage (agrandissement 3000 fois).



**Figure 14 :** Visualisation de la structure des tiges de dattes brutes par microscopie électronique à balayage (agrandissement 3000 fois).

La figure 12 montre que les tiges de dattes présentent deux types de surfaces : une surface en apparence lisse et une autre non homogène sous forme de dépôt d'un précipité. Nous pouvons penser que cette couche non uniforme pourrait être responsable de l'adsorption des nitrates, mais nous ne pourrions être formelles qu'après avoir effectué une analyse des tiges de dattes lavées par spectroscopie électronique à balayage.

### **Conclusion :**

Cette partie de l'étude menée nous a permis de sélectionner les tiges de dattes parmi trois autres adsorbants, pour aborder les essais d'adsorption des nitrates. Cet adsorbant sera utilisé sans traitement préalable, puisque d'après les résultats obtenus, le lavage à l'eau des tiges de dattes entraîne la diminution du rendement d'adsorption. Nous pensons, à la lumière des résultats d'analyse par spectroscopie électronique à balayage, qui devront être complétés, que le dépôt de surface pourrait être à l'origine de l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes non lavées.

Par ailleurs, il ressort de la caractérisation de cet adsorbant, les conclusions suivantes :

- ↳ Les tiges de dattes brutes sont faiblement humides ;
- ↳ Ce sont des matériaux légers;
- ↳ L'analyse spectroscopique infrarouge a permis d'identifier les groupements fonctionnels constituant l'adsorbant. Ces groupements sont essentiellement les hydroxydes (-OH) et des méthyles (-CH).

# Chapitre V

**Introduction :**

Le but de cette partie d'étude est d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates. Les paramètres envisagés sont :

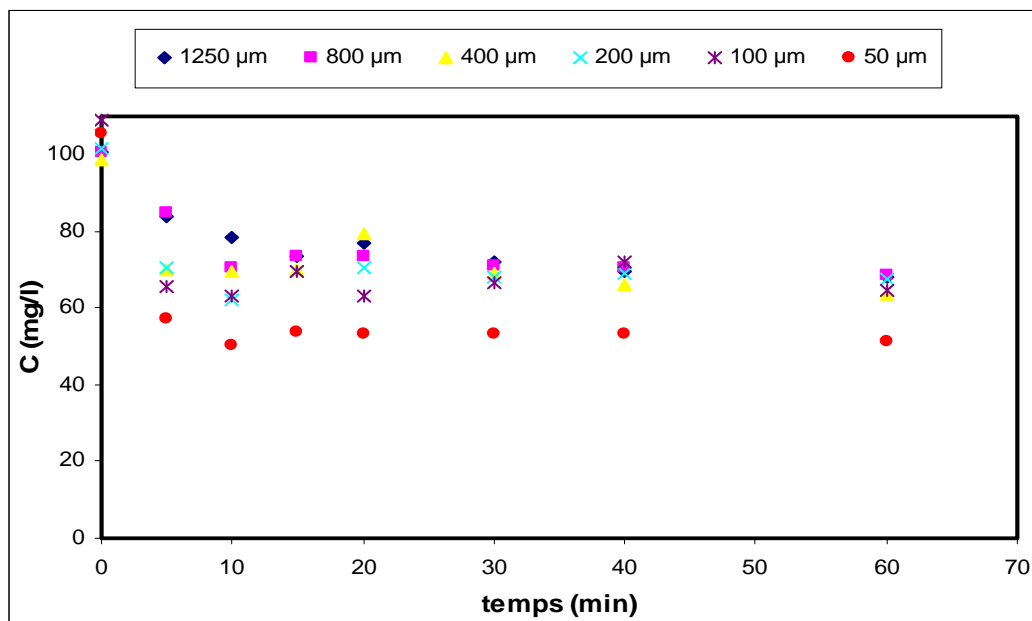
- ↺ La granulométrie ;
- ↺ La masse de l'adsorbant ;
- ↺ Le pH du milieu ;
- ↺ La concentration initiale de l'adsorbat ;
- ↺ La température.

**V.1 Effet de la granulométrie :**

Afin d'examiner l'influence de la granulométrie sur la cinétique de l'adsorption des nitrates, des cinétiques ont été réalisées pour différentes granulométries : 1250  $\mu\text{m}$ , 800  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ . Les essais ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

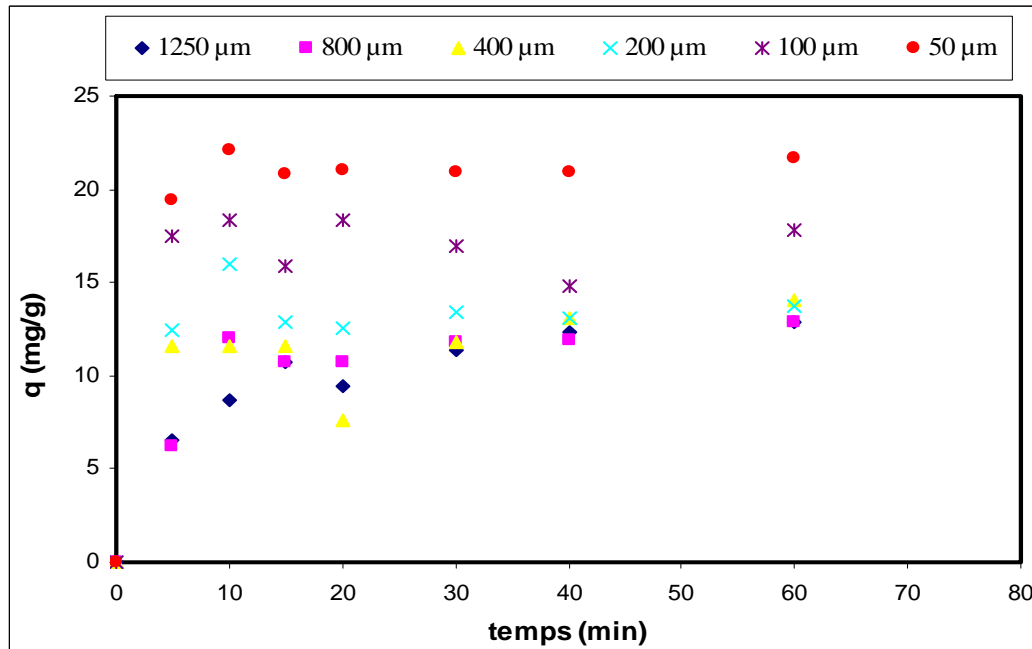
- |   |            |
|---|------------|
| ➤ Masse de l'adsorbant                      | 2.5g       |
| ➤ Concentration initiale de $\text{NO}_3^-$ | 100 mg/l   |
| ➤ pH de milieu                              | 6,8        |
| ➤ Volume de la solution                     | 1l         |
| ➤ Vitesse d'agitation                       | 250 tr/min |
| ➤ Température                               | 18 °C      |

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (15 à 19).

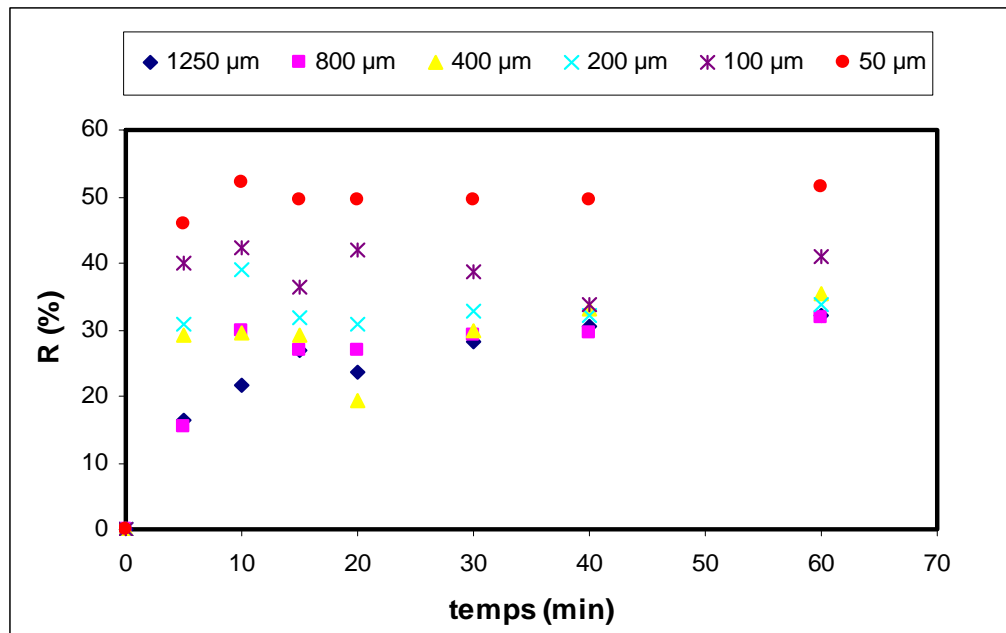


**Figure 15 :** Cinétique d'adsorption des nitrates pour différentes granulométries.

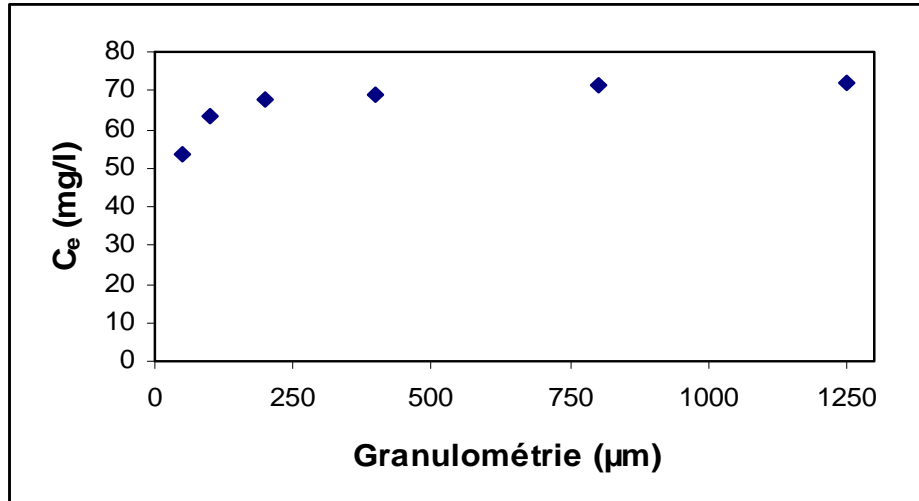
$m = 2.5g$ ,  $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .



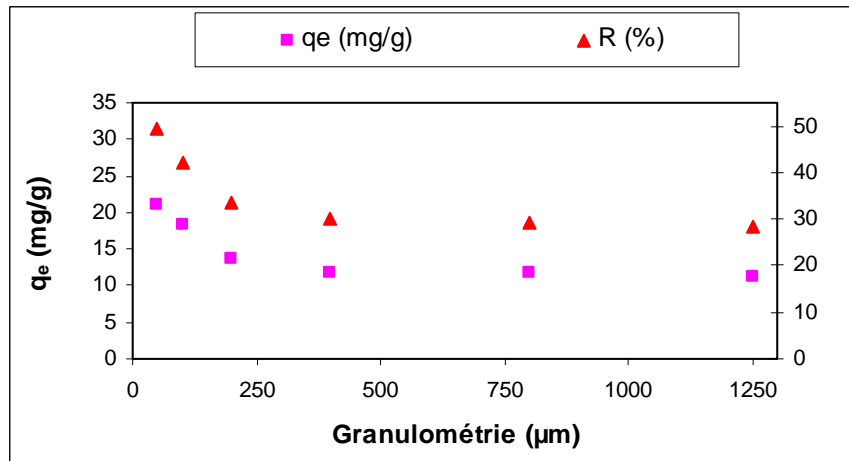
**Figure 16 :** Evolution de la capacité de l'adsorption des nitrates en fonction du temps pour différentes granulométries.  $m = 2.5g$ ,  $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .



**Figure 17 :** Rendement d'élimination des nitrates pour les granulométries.  $m = 2.5g$   
 $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .



**Figure 18:** Evolution de la concentration des nitrates à l'équilibre en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.  $m = 2.5g$ ,  $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .



**Figure 19 :** Evolution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates en fonction de la granulométrie de l'adsorbant.  $m = 2.5g$   
 $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .

On observe dans les figures (15 à 17) que la concentration résiduelle des nitrates diminue au cours du temps dans toute la gamme de la granulométrie explorée. L'équilibre est quasiment atteint au bout de 20 minutes.

D'autres part, les résultats consignés dans les figures (18, 19) montrent que la concentration résiduelle des nitrates augmente lorsque le diamètre des particules croît, ce qui conduit à la diminution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates. Autrement dit, les particules fines adsorbent mieux les nitrates relativement aux grosses particules. Le tableau 8 regroupe les valeurs de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates pour les différentes granulométries.

**Tableau 8 :** Les valeurs de la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination pour les différentes granulométries

Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
1250	11,32	28,18
800	11,75	29,2
400	11,82	29,92
200	13,41	32,93
100	16,92	38,79
50	20,92	49,79

Pour ce paramètre, nous calculerons quelques paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse d'adsorption et le coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire.

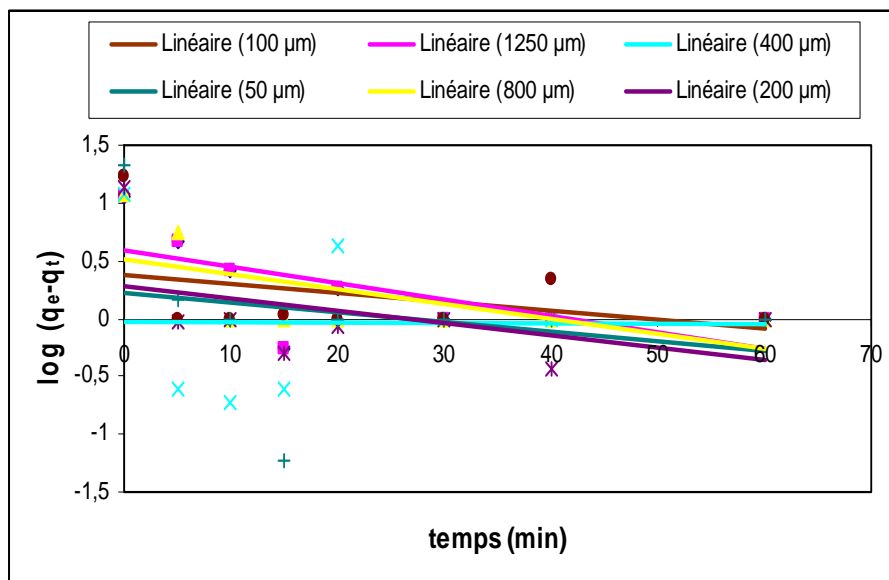
### **V.1.1 Constante de vitesse de l'adsorption :**

↪ La constante de vitesse  $k_1$  est obtenue par l'équation du pseudo premier ordre :

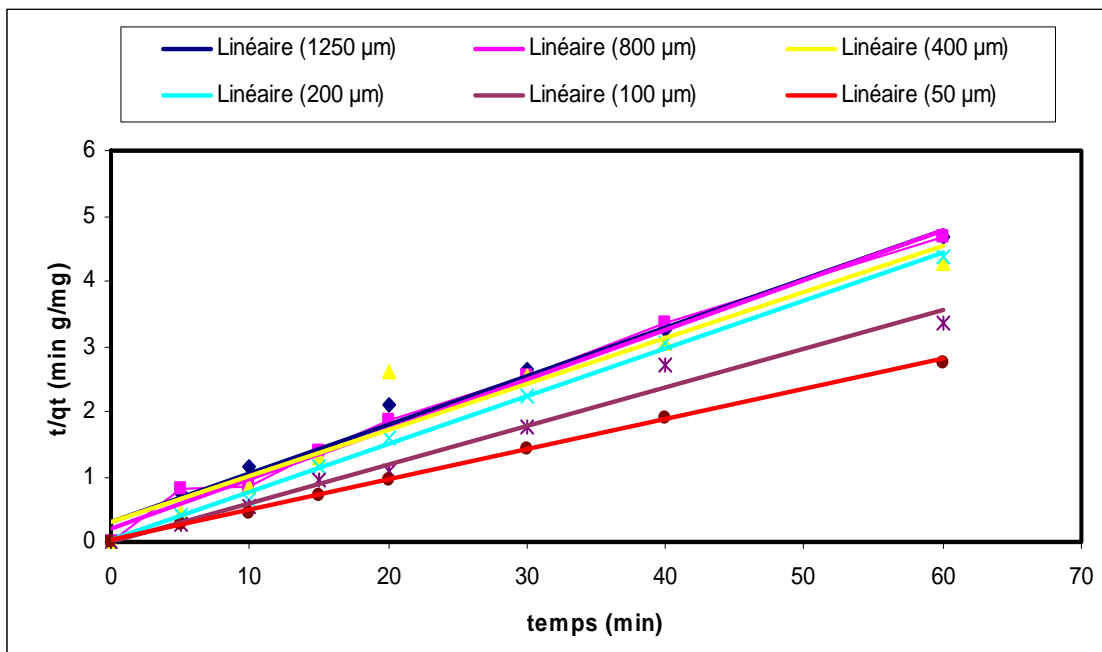
$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.3} \quad (7)$$

↪ La constante de vitesse  $k_2$  est obtenue par l'équation du pseudo second ordre :

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



**Figure 20 :** Vérification du modèle du pseudo premier ordre.  $m = 2.5\text{g}$ ,  $C_0 = 100\text{mg/l}$   
 $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .



**Figure 21 :** Vérification du modèle du pseudo second ordre.  $m = 2$ .  $C_0 = 100\text{mg/l}$ ,  $\text{pH} = 6.8$   
 $T = 18^\circ\text{C}$ .

Les valeurs des constantes de vitesses  $k_1$  et  $k_2$  obtenues sont regroupées dans le tableau 9.

**Tableau 9 :** Les valeurs des constantes de vitesse ( $k_1$  et  $k_2$ ) pour les différentes granulométries.

Granulométrie	Constante de vitesse de 1 <sup>er</sup> ordre		Constante de vitesse de 2 <sup>eme</sup> ordre		
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2$ (g/min.mg)	$R^2$
1250	0,03243	0,429	14,14	0,01077	0,992
800	0,03036	0,378	13,58	0,01714	0,993
400	0,00092	0,0002	14,26	0,0235	0,991
200	0,02438	0,205	13,58	0,1887	0,996
100	0,01794	0,131	16,97	0,2128	0,979
50	0,01932	0,06	21,64	0,08330	0,999

Nous concluons d'après les résultats du tableau ci-dessus que l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes suit une cinétique du pseudo second ordre. Ceci se justifie par les valeurs du coefficient de régression linéaire ( $R^2$ ) des courbes relatives à ce modèle qui sont proches de 1. D'après ces résultats, nous constatons également, que la constante de vitesse d'adsorption est inversement proportionnelle au diamètre des particules. En effet, plus les particules sont fines, plus la vitesse d'adsorption sera rapide. Ceci est en bon accord avec l'étude paramétrique.

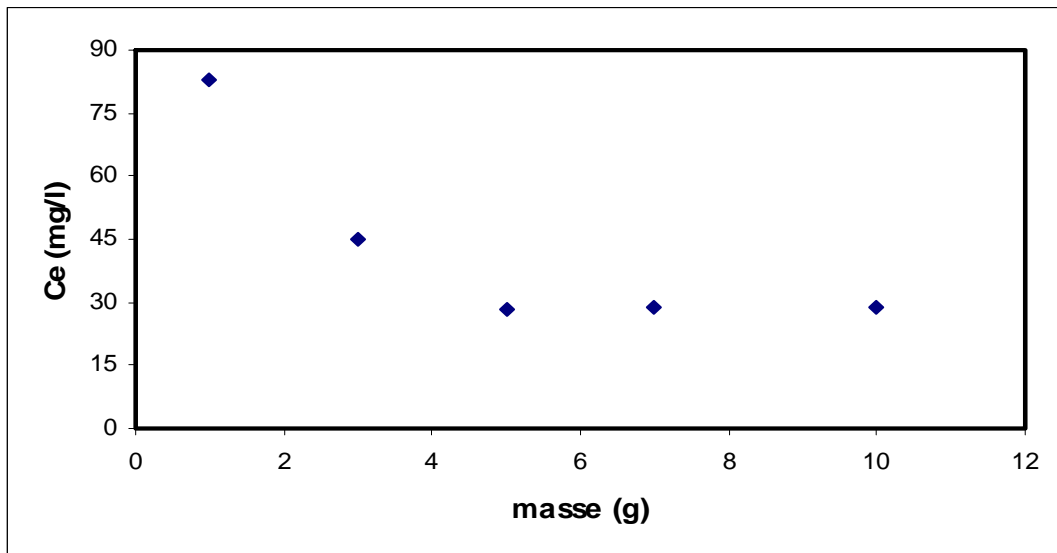
**V.2 Effet de la masse de l'adsorbant :**

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence de la masse de l'adsorbant sur la capacité de l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes.

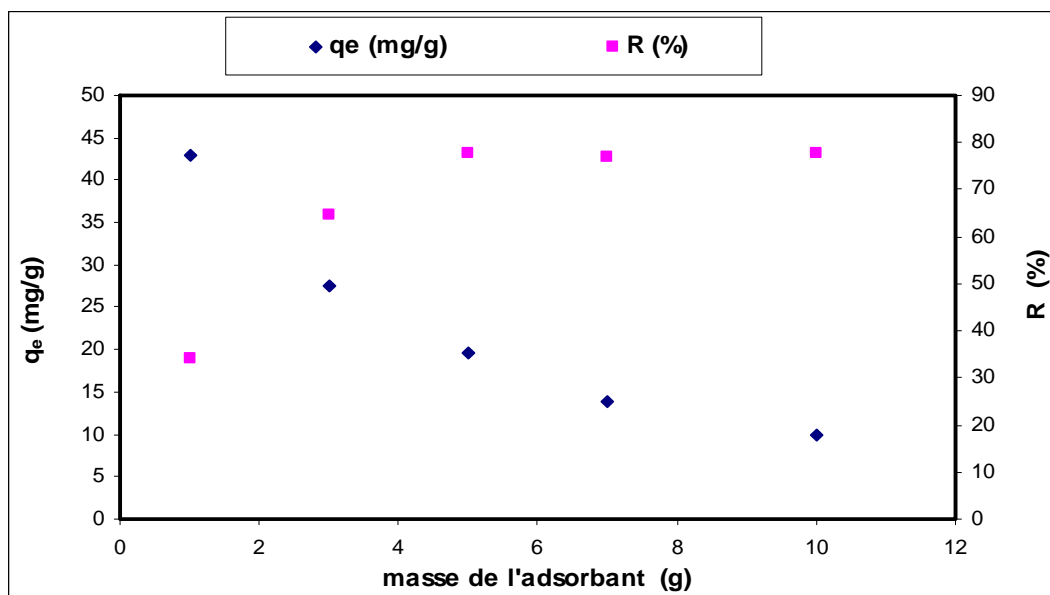
Les essais de l'adsorption ont été réalisés en considérant des masses de l'adsorbant de 1g, 3g, 5g, 7g et 10g et en maintenant les autres paramètres opératoires constants :

➤ Concentration initiale de $\text{NO}_3^-$	125 mg/l
➤ pH de milieu	6,8
➤ Volume de la solution	1l
➤ Vitesse d'agitation	250 tr/min
➤ Température	18 °C
➤ Granulométrie	50 $\mu\text{m}$

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (23,24).



**Figure 23:** Evolution de la concentration d'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant : 1g, 3g, 5g, 7g et 10g.  $C_0 = 125$  mg/l,  $d = 50\mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6.8$   
 $T = 18^\circ\text{C}$ .



**Figure 24 :** Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction de la masse de l'adsorbant.  $C_0 = 125\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$   
 $\text{pH} = 6.8$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$

D'après la figure 23, on remarque qu'une augmentation de la masse des tiges de dattes entraîne une réduction de la concentration résiduelle des nitrates en solution. Ce qui conduit à un accroissement du rendement d'élimination des nitrates avec l'élévation de la quantité de l'adsorbant (figure 24). Ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface d'adsorption offerte par le matériau, et donc du nombre de sites d'adsorption capables de fixer les nitrates. Un palier horizontal apparaît à partir de la concentration de l'adsorbant de 5g/l. Au-delà de celle-ci, l'augmentation de la masse de l'adsorbant n'a aucune incidence sur le rendement d'élimination des nitrates, car nous avons atteint l'équilibre. Par conséquent, il n'est pas utile d'augmenter la quantité de l'adsorbant au-delà de 5g.

Les valeurs de la concentration d'équilibre, de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination pour les différentes quantités de l'adsorbant sont regroupées dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Evolution de la concentration des nitrates à l'équilibre, de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination avec la masse de l'adsorbant.

Quantités de l'adsorbant (g)	Concentration à l'équilibre (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
1	83,11	41,89	33,51
3	45,18	26,60	63,85
5	28,44	19,31	77,24
7	28,96	13,72	76,83
10	28,96	9,60	76,83

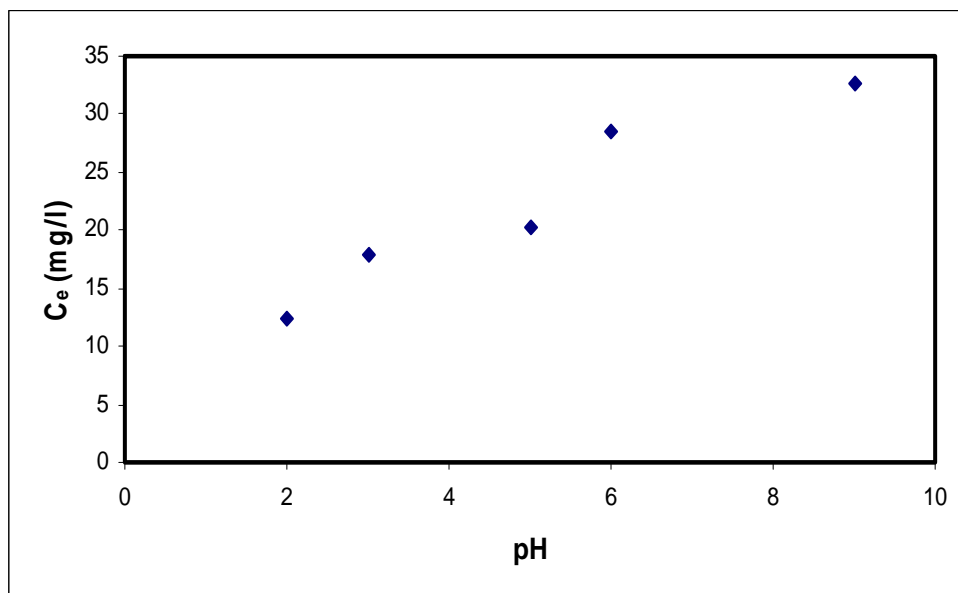
### V.3 Effet du pH :

Le pH est un facteur qui joue un rôle très important dans le mécanisme de l'adsorption. Il agit sur le comportement chimique de la surface de l'adsorbant, donc sur la nature et le nombre des groupements fonctionnels disponibles pour la fixation des ions.

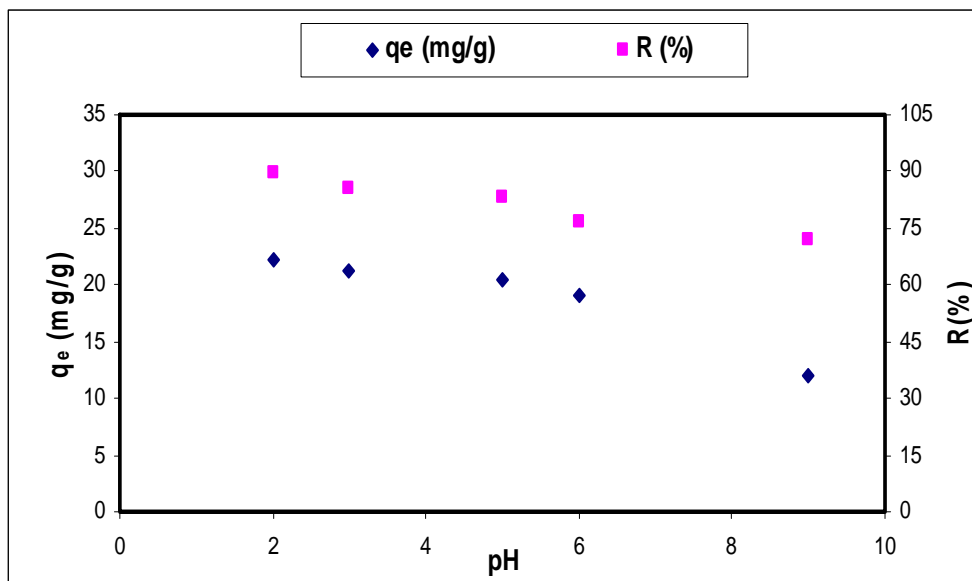
Nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité d'adsorption et sur le rendement d'élimination des nitrates, les valeurs du pH considérées sont 2, 3, 5, 6 et 9. Les autres paramètres sont maintenus constants comme suit:

➤	Concentration initiale de $\text{NO}_3^-$	125 mg/l
➤	la masse de l'adsorbant	5g
➤	Volume de la solution	1l
➤	Vitesse d'agitation	250 tr/min
➤	Température	18 °C
➤	Granulométrie	50 $\mu\text{m}$

Le pH des solutions est ajusté au cours de l'expérience avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 0.1M et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) 0.1M. Les résultats sont portés sur les figures (25 et 26).

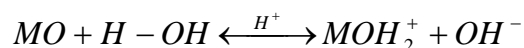


**Figure 25 :** Evolution de la concentration des nitrates à l'équilibre en fonction du pH.  
 $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 125\text{mg/l}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .



**Figure 26 :** Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction du pH.  $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 125\text{mg/l}$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Les résultats observés dans la figure 25 montrent que la concentration résiduelle des nitrates en solution augmente lorsque le pH de la solution croît de 2 à 9. Ceci se traduit par la diminution de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates (figure 26). En effet, les valeurs de ces deux paramètres passent respectivement de 22,28mg/g à 12,08 mg/g et 89,95% à 72,18% lorsque le pH prend des valeurs de 2 à 9. On constate surtout que pour des pH acides (entre 2 et 5), la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates sont plus importants relativement aux pH basiques. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs qui ont étudié l'adsorption des nitrates sur la boue rouge activée [35] et sur la sépiolite [36]. Pour des pH acides, les oxydes des minéraux forment des complexes chargés positivement. Ceci entraîne des forces d'attraction électrostatique entre les ions nitrates chargés négativement et les groupements fonctionnels cationiques occupant les sites de surface de l'adsorbant, comme il est montré dans le mécanisme réactionnel suivant [35] :



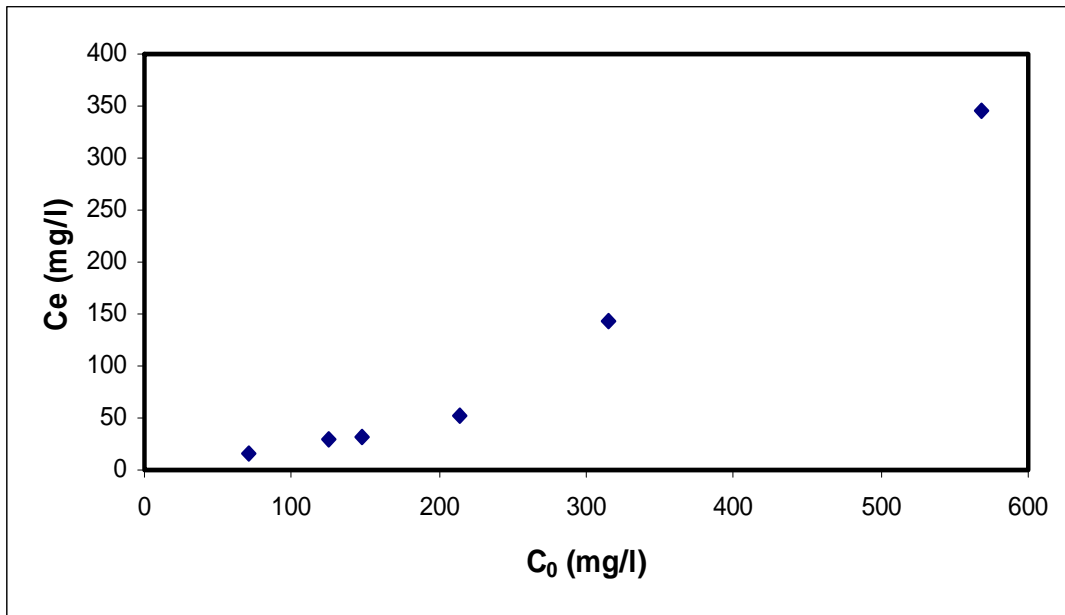
Pour des pH basiques (7.5 et 9) les ions hydroxydes sont très importants par rapport aux ions  $H^+$ , ceci engendre une forte compétition ionique entre les ions  $OH^-$  et les ions  $NO_3^-$  sur la surface de l'adsorbant, ce qui se traduit par une baisse de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination des nitrates.

#### **V.4 Effet de la concentration initiale en nitrates :**

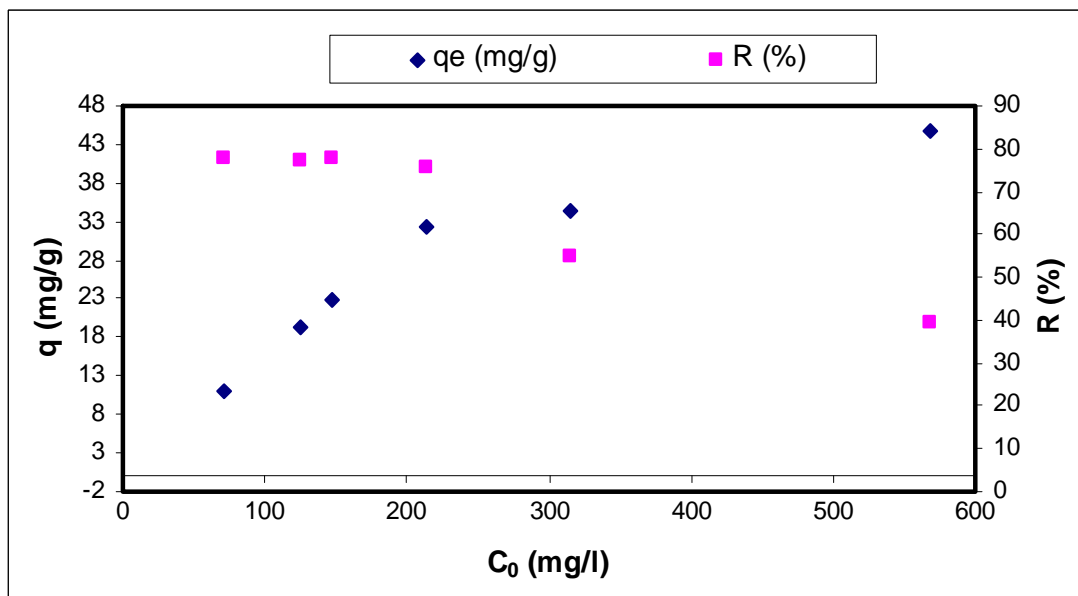
Pour examiner l'influence de la concentration initiale des nitrates sur la qualité de la séparation par adsorption sur les tiges de dattes, nous avons réalisé une série d'expériences pour des concentrations initiales de 70, 126, 147, 214, 315 et 568mg/l. Les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes :

➤	la masse de l'adsorbant	5g
➤	Volume de la solution	1l
➤	Vitesse d'agitation	250 tr/min
➤	Température	18 °C
➤	pH de milieu	6.6
➤	Granulométrie	50 $\mu$ m

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures (27, 28).



**Figure 27:** Evolution de la concentration résiduelle des nitrates en fonction de la concentration initiale.  $m = 5\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6.6$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .



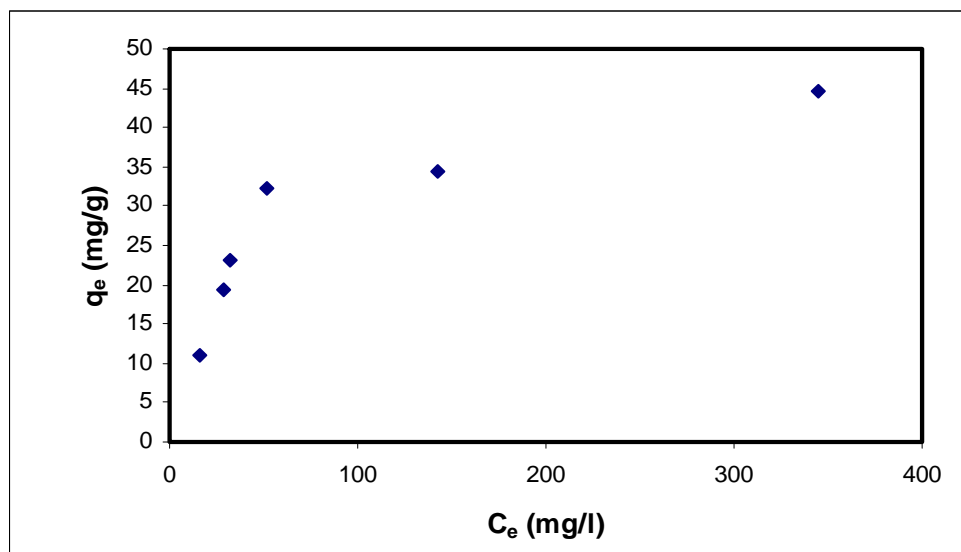
**Figure 28:** Evolution de la capacité de l'adsorption et du rendement de l'élimination des nitrates en fonction de la concentration initiale.  $m = 5\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6.6$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

D'après la figure 27, nous observons une augmentation, avec une allure logarithmique de la concentration résiduelle des nitrates lorsque la concentration initiale croît. Ce qui se traduit par un rendement pratiquement stable d'environ 75%, pour les concentration voisines de 70 - 150mg/l et qui diminue avec une pente relativement importante (39%) pour des concentration en nitrates élevées (>150mg/l) (figure 28).

Cependant, nous constatons d'après la même figure, que la capacité d'adsorption des nitrates, pour une masse donnée de l'adsorbant, augmente avec la concentration initiale, ce qui s'explique parfaitement par l'abondance des ions nitrates susceptibles de se fixer sur les sites actifs de l'adsorbant lorsque la saturation totale de celui-ci n'est pas atteinte.

#### V.4.1 Isothermes d'adsorption :

Pour étudier les isothermes d'équilibres, nous avons fait appel aux modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont fréquemment utilisés pour décrire l'équilibre de l'adsorption. La représentation graphique de la capacité d'adsorption des nitrates en fonction de la concentration des nitrates à l'équilibre montre qu'il s'agit d'une adsorption du type I (figure 29).



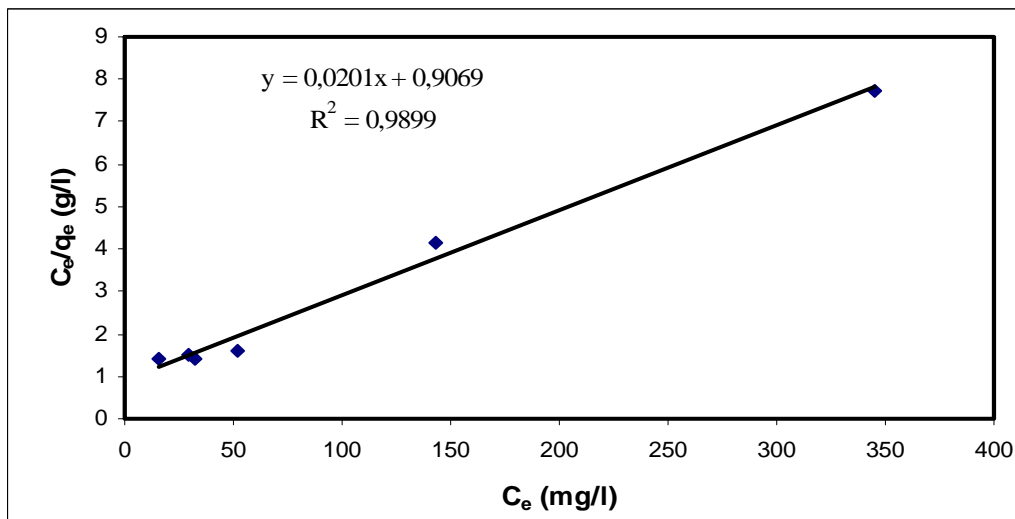
**Figure 29** : Isotherme d'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes.  $m = 5g$ ,  $pH = 6.6$   
 $d = 50 \mu m$ ,  $T = 18^\circ C$ .

#### ↪ Application du modèle de Langmuir :

Afin de vérifier l'applicabilité du modèle de Langmuir aux résultats expérimentaux obtenus, nous utiliserons la forme intégrée de l'équation du modèle qui s'écrit :

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

Les constantes du modèle à savoir : la capacité ultime d'adsorption  $q_m$  et la constante de Langmuir  $b$  s'obtiennent à partir de la courbe  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  illustrée dans la figure 30



**Figure 30:** Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.  $m = 5\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6.6$   
 $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

La courbe obtenue est une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine, permettent d'accéder aux deux constantes du modèle. Les valeurs trouvées sont respectivement  $49.751\text{mg/g}$  et  $0.0182\ \text{l/mg}$  avec  $R^2 = 0.9899$ . La valeur élevée du coefficient de régression pour le modèle de Langmuir signifie que ce dernier décrit convenablement l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes. Nous constatons que la valeur la capacité d'adsorption maximale ( $q_m$ ) calculé par la linéarisation de modèle de Langmuir est presque identique à celle déterminée approximativement à partir de la figure 29 ( $49.751\text{mg/l} \approx 44,616\text{mg/l}$ ). Nous présentons dans le tableau 12, les valeurs de la constante adimensionnelle  $R_L$  en fonction de la concentration initiale en nitrates.

**Tableau 12:** Les valeurs  $R_L$  pour les différentes concentrations initiales en nitrates.

Concentrations initiales en nitrates (mg/l)	$R_L$
70,61	0,437
125,85	0,303
147,4	0,271
213,92	0,204
314,81	0,148
568,46	0,088

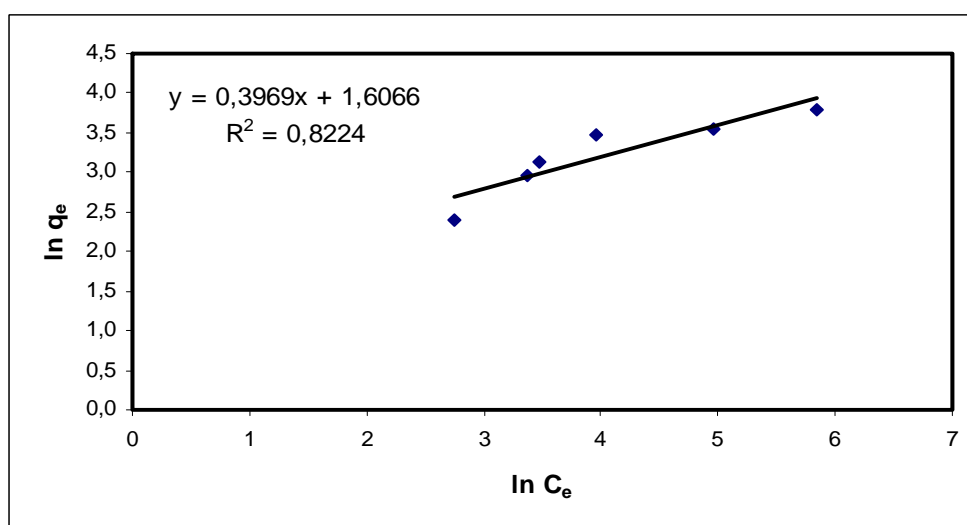
Nous constatons que pour les concentrations initiales en nitrates examinés, les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre  $0 < R_L < 1$ , donc l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes est favorable.

#### ↳ Application du modèle de Freundlich :

La forme intégrée du modèle de Freundlich est la suivante :

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Nous portons sur la figure ci-dessous la courbe  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  afin de déterminer les deux constantes du modèle  $k$  et  $n$ .



**Figure 31:** Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.  $m = 5\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6.6$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Comparativement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich ne semble pas représenter les résultats expérimentaux, le coefficient de corrélation  $R^2$  (0,822) obtenu est sensiblement faible. Les valeurs des constantes des deux modèles sont récapitulées dans le tableau 13.

**Tableau 13 :** Les valeurs des constantes des deux modèles (Freundlich et Langmuir).

Langmuir			Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R^2$	$k$ ( $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{l}^{1/n}$ )/g	$n$	$R^2$
49,751	0,0182	0,9899	4,985	2,519	0,822

## Analyse graphique :

L'analyse graphique des résultats, montre que le modèle de Langmuir décrit d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux comme ça été confirmé précédemment par la valeur du coefficient de régression linéaire.

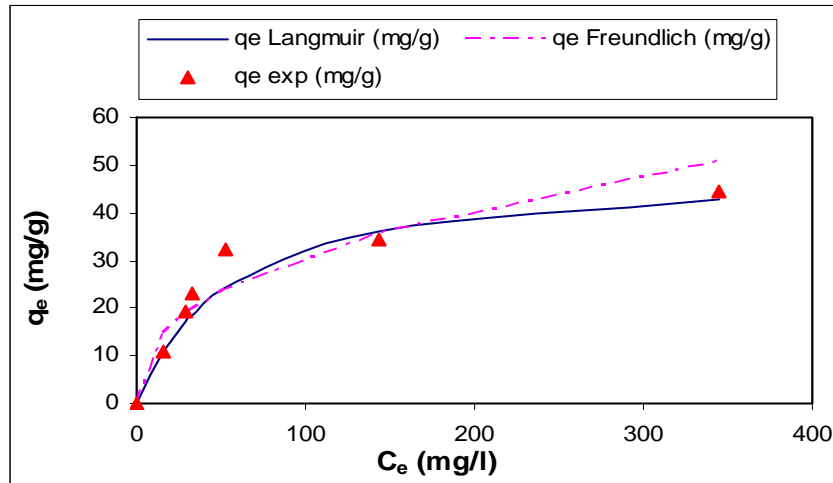


Figure 32 : Analyse graphique

Le tableau 14 résume quelques résultats de la littérature relatifs à l'adsorption des nitrates sur différents matériaux de nature végétale à l'état brut et essentiellement après être traités chimiquement.

Tableau 14 : Constantes de Langmuir pour les différents adsorbants.

Adsorbant	$q_m$ (mmol/g)	$b$ (l/mmol)	$R^2$	Référence
Tiges de dattes	0,802	1.128	0,9899	Cette étude
Paille de blé brute	0,02	0,00283	0,452	WANG Yu et al [12]
Paille de blé traitée	2,08	0,28	0,966	WANG Yu et [12]
Cosse de noix de coco traitée	0,89	1,65	0,9929	U.S. Orlando et al [11]
Coque de riz traitée	1,20	265	0,9924	U.S. Orlando et al [11]
Ecorce de pin traitée	1,06	1,48	0,9763	U.S. Orlando et al [11]
Bagasse de canne de sucre traitée	1,02	1,6	0,9878	U.S. Orlando et al [11]

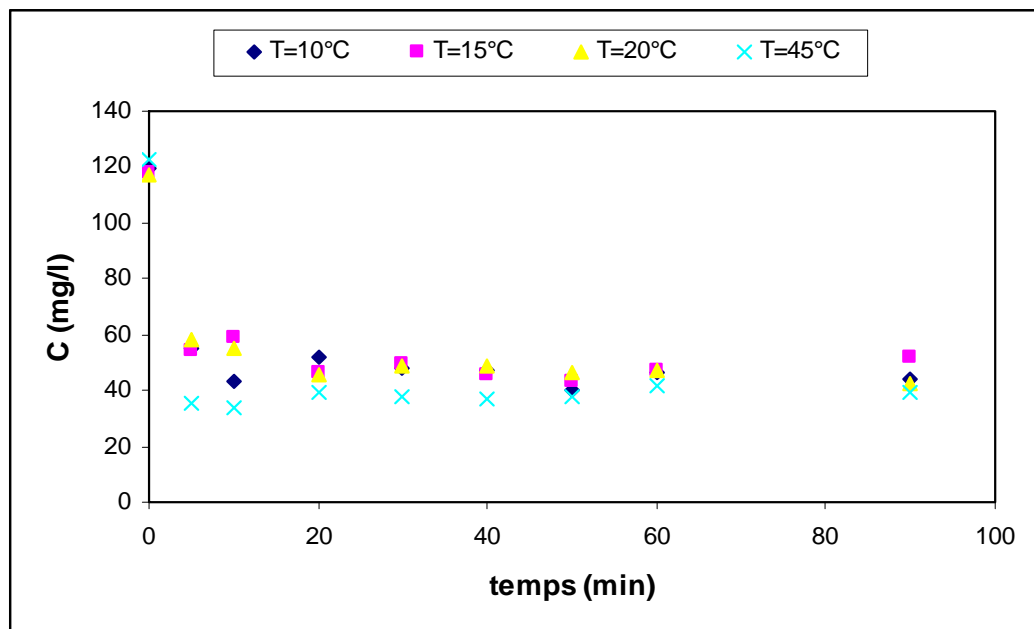
D'après les résultats de ce tableau, nous constatons que les tiges de dattes brutes présentent une capacité d'adsorption maximale (0.802 mmole/g) presque identique à celle des adsorbants traités.

### V.5 Effet de la température :

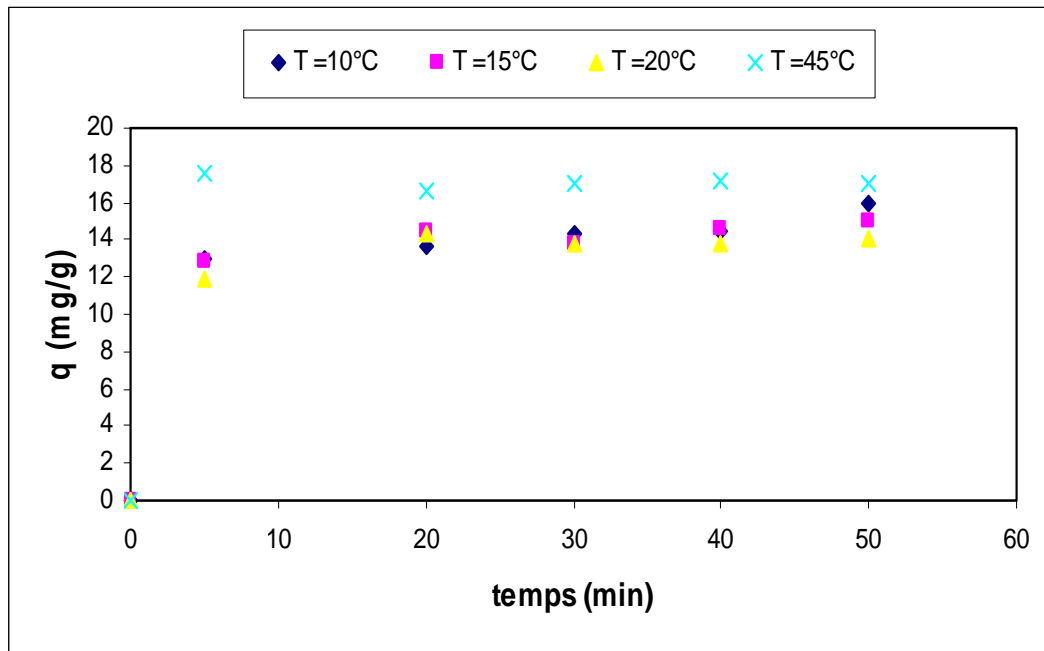
L'étude de l'influence de la température sur la capacité d'adsorption et sur le rendement d'élimination des nitrates sur les tiges de dattes a été réalisée pour différentes températures : 10°C, 15°C, 20°C et 45°C dans les conditions opératoires suivantes :

- la masse de l'adsorbant 5g
- Volume de la solution 1l
- Vitesse d'agitation 250 tr/min
- Concentration initiale des nitrates 120 mg/l
- pH de milieu 6,6
- Granulométrie 50  $\mu\text{m}$

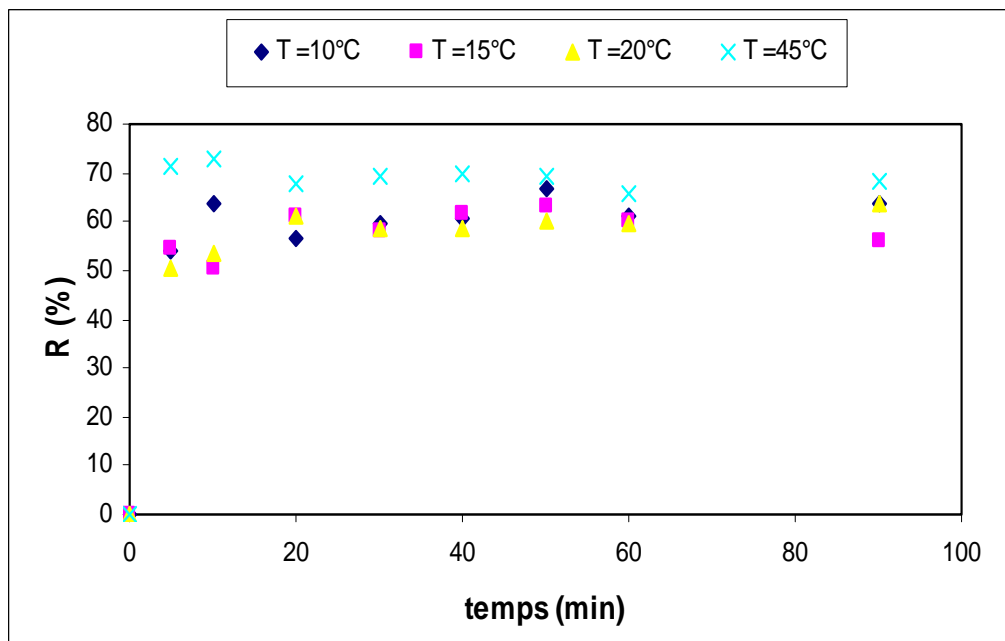
Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (30, 31 et 32).



**Figure 33 :** Cinétique d'adsorption des nitrates pour différentes températures  
 $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 120\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6,6$ .



**Figure 34:** Evolution de la capacité de l'adsorption des nitrates pour différentes températures.  $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 120\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$  et  $\text{pH} = 6,6$ .



**Figure 35:** Evolution du rendement d'élimination des nitrates pour différentes températures.  $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 120\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6,6$ .

Les principales valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 15.

**Tableau 15 :** Capacité d'adsorption et rendement d'élimination des nitrates pour les différentes températures.

Température (°C)	Concentration à l'équilibre (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
10	48,3	14,34	59,75
15	49,63	14,07	58,64
20	48,44	14,31	59,63
45	37,93	16,41	68,39

Les résultats obtenus représentés dans les trois figures et d'une manière plus claire, dans le tableau ci-dessus, montrent que l'augmentation de la température de 10°C à 20°C n'influe pratiquement pas sur la qualité de la séparation. Néanmoins, nous relevons une légère augmentation de la capacité d'adsorption et du rendement d'élimination pour une température de 45°C. Pour expliquer ce résultat, nous allons calculer quelques grandeurs thermodynamiques caractérisant l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes.

### V.5.1 Grandeurs thermodynamiques d'adsorption :

Dans ce qui suit, nous déterminons certaines grandeurs thermodynamiques telles que : l'énergie d'activation, l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie.

#### ↳ Calcul de l'énergie d'activation :

Pour déterminer l'énergie d'adsorption, nous utilisons l'équation d'Arrhenius.

$$k_2 = A \exp \left( - \frac{E}{RT} \right)$$

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse de la réaction d'adsorption (2<sup>ème</sup> ordre) (g/min.mg).

E : Energie d'activation (kJ/mol).

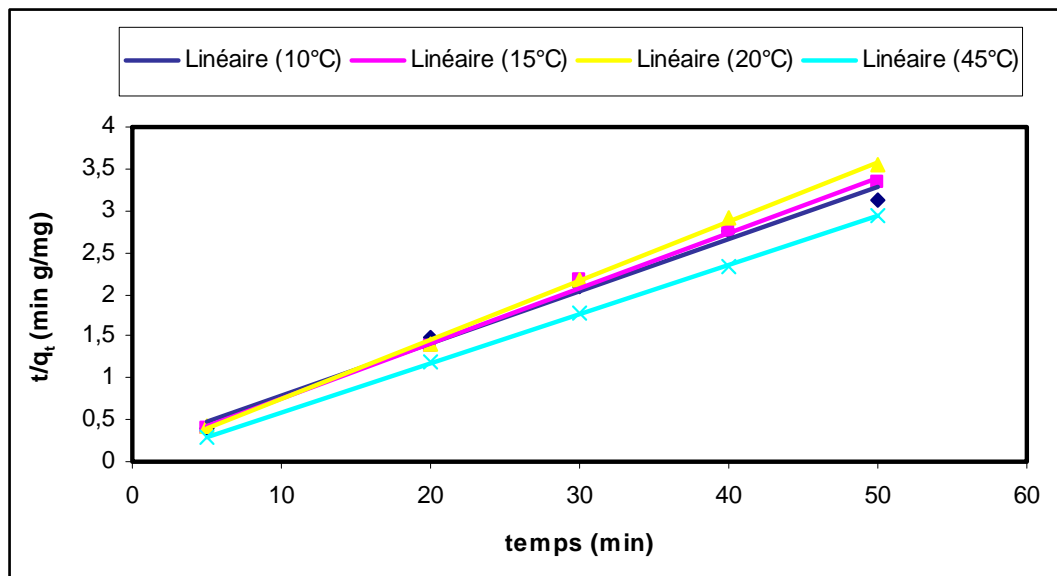
R: Constante de gaz (8.314j/mol K).

T: Température de la solution (K).

La forme linéaire de l'équation d'Arrhenius est donnée par l'expression ci-dessous :

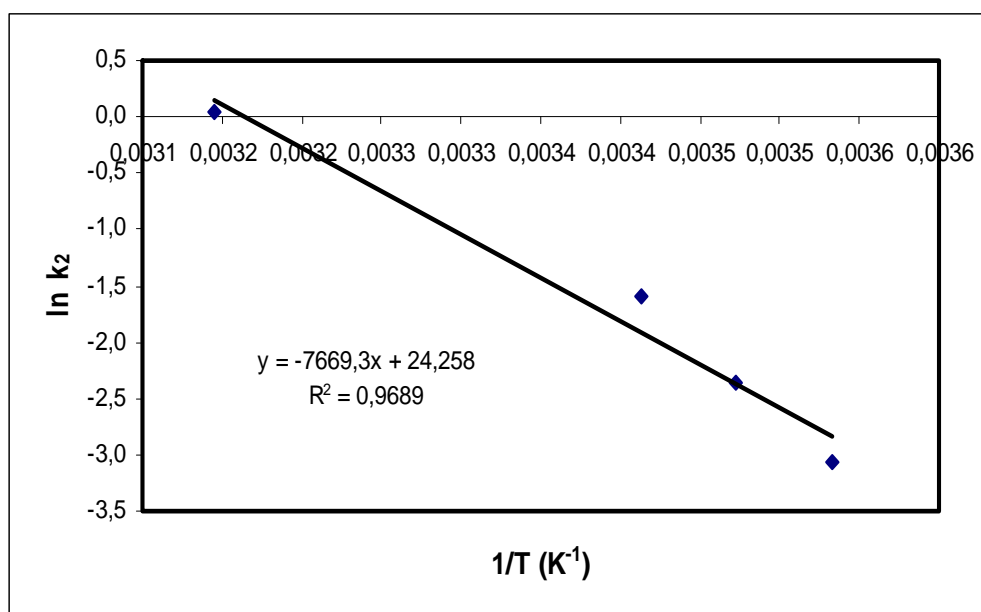
$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E}{RT}$$

Les valeurs de  $k_2$  sont obtenues à partir du tracé de la courbe  $t/q$  en fonction du temps pour chaque température. Par la suite, nous portons sur un graphique la courbe  $\ln(k_2)$  en fonction de la température. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans les figures (36, 37) et le tableau 16 :



**Figure 36:** Représentation de  $t/q$  en fonction de temps pour les quatre températures.

$m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 120\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6,6$ .



**Figure 37:** Représentation de  $\ln k_2$  en fonction de  $1/T$ .  $m = 5g$ ,  $C_0 = 120mg/l$ ,  
 $d = 50\mu m$ ,  $pH = 6,6$ .

**Tableau 16** : Les valeurs des constantes de vitesse pour les quatre températures.

T (K)	$k_2$ (mg/g min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
283	0,023	16.077	0,990
288	0,048	15.128	0,996
293	0,106	14.184	0,998
318	0.534	17.094	0,996

A la lumière des résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous remarquons que la constante de vitesse d'adsorption augmente avec la température. D'autre part, la figure 34 montre que la courbe d'évolution de  $\ln k_2$  en fonction de  $(1/T)$  est une droite avec un coefficient de régression de 0.9689. La valeur de l'énergie d'activation « E » calculée à partir de la pente de la droite est égale à 15.33 kcal/mol.

↪ **Calcul les grandeurs thermodynamiques :**

Les paramètres thermodynamiques sont calculés par l'équation suivante [39-40-41-42] :

$$\ln k_D = \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT}$$

Avec :

$k_D$  : Coefficient de distribution (ml/g) qui es exprimé par :

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

Où :

$C_0$  : Concentration initiale de polluant (mg/l) ;

$C_e$  : Concentration résiduelle de polluant à l'équilibre (mg/l) ;

$V$  : Volume de la solution (ml) ;

$M$  : Masse de l'adsorbant (g).

$\Delta S_{ads}^{\circ}$  : Entropie standard de l'adsorption (J/mol K)

$\Delta H_{ads}^{\circ}$  : Enthalpie standard de l'adsorption (kJ/mol)

$R$  : Constante des gaz (8.314J/mol K)

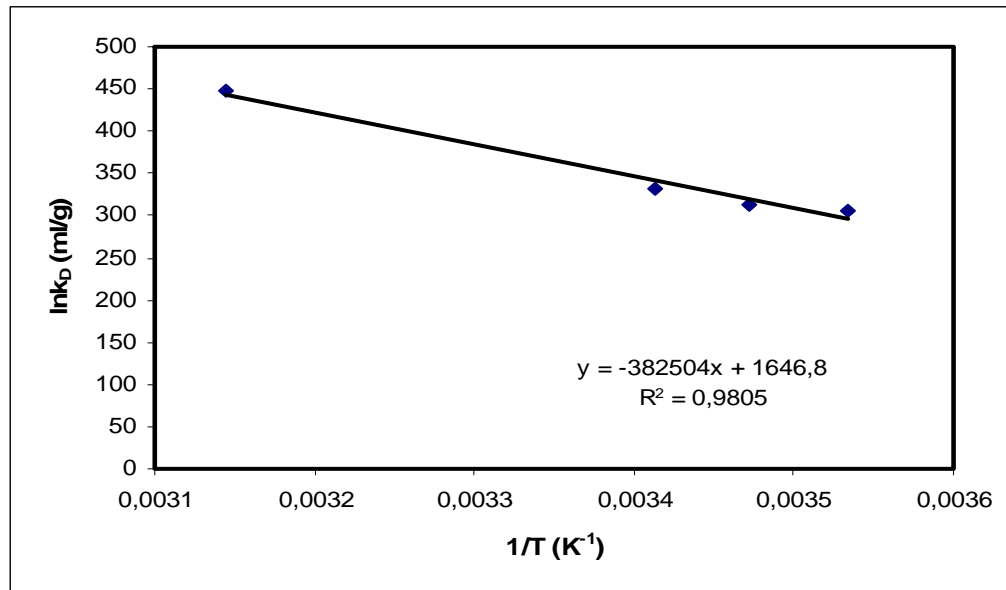
$T$  : Température de solution (K).

Les valeurs de  $k_D$  pour chaque température sont portées dans le tableau 15 :

**Tableau 18:** Les valeurs de  $k_D$  en fonction de la température

Température (K)	$k_D$ (ml/g)
283	306,58
288	312,18
293	332,87
318	447,65

La figure 39 représente l'évolution de  $\ln k_D$  en fonction du  $1/T$ .



**Figure 39:** Représentation  $\ln k_D$  en fonction du  $1/T$ .  $m = 5\text{g}$ ,  $C_0 = 120\text{mg/l}$ ,  $d = 50\mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6,6$ .

A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue, nous déterminons respectivement les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ). Ainsi, l'énergie de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ) sera calculée à l'aide l'équation :

$$\Delta G_{ads}^\circ = \Delta H_{ads}^\circ - T \Delta S_{ads}^\circ$$

Les valeurs de ces paramètres sont regroupées dans le tableau 19:

**Tableau 19 :** Paramètres thermodynamiques.

$\Delta S_{ads}^\circ$ (J/mol.K)	$\Delta H_{ads}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G_{ads}^\circ$ (kJ/mol)			
		283 (K)	288 (K)	303 (K)	318 (K)
77,37	8,48527	-13,40999	-13,79684	-14,18368	-16,11789

Les résultats mentionnés dans le tableau 19 indiquent que la valeur de l'enthalpie est positive montrant ainsi que le processus est endothermique, ce résultat permet également de conclure qu'il s'agit bien d'une adsorption physique puisque la valeur de  $\Delta H^0_{\text{ads}} = 8,485$  kJ/mol est inférieure à 21 kJ/mol. Par ailleurs, nous notons également que l'entropie est positive, ce qui signifie une bonne affinité du matériau pour l'adsorption des nitrates, et les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs indiquant que le processus d'adsorption est spontané [43-44]. Le même comportement thermodynamique a été observé par A. Afkhami en examinant l'adsorption des nitrates sur un tissu de carbone non traité et celui traité par l'acide sulfurique [8].

### **Conclusion :**

Cette partie de l'étude a permis de sélectionner les tiges de dattes comme étant de performants adsorbants pour les nitrates avec une capacité d'adsorption maximale de 49.751 mg/g. L'étude de l'influence des certains paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des nitrates a révélé que le pH de la solution, la granulométrie et la masse de l'adsorbant ainsi que la concentration initiale des nitrates sont des paramètres à prendre en considération dans la modélisation qui a été effectuée en utilisant la méthode des plans d'expérience, puisqu'ils présentent des effets non négligeables sur les performances de l'adsorption. Cependant, la température, dans le domaine exploré, a peu d'influence sur l'efficacité de la séparation.

Par ailleurs, le modèle de Langmuir décrit convenablement les résultats expérimentaux ( $R^2 = 0.99$ ). L'étude cinétique de l'adsorption révèle que la vitesse de la réaction est du pseudo second ordre.

# Chapitre VI

**Introduction :**

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries. Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur mais dans notre étude, nous nous intéressons uniquement aux plans factoriels complets.

Cette méthode permet non seulement de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail dans le domaine d'expérimentation, mais aussi, de réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres considérés et enfin de modéliser et d'optimiser le phénomène étudié.

**VI.1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences :**

La méthode des plans d'expériences, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres, consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions des essais à réaliser.

Il a été constaté que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision [45].

**VI.1.1 Plan factoriel complet à deux niveaux :**

Le plan d'expériences le plus utilisé est le plan factoriel complet à deux niveaux noté  $2^n$ ; la lettre **n** représente le nombre de facteurs à étudier, le chiffre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux, un niveau bas désignant la borne inférieure retenue par l'expérimentateur et un niveau haut, indiquant la borne supérieure. Cette stratégie de choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des effets principaux et des interactions des variables considérées [46].

### VI.1.2 Coordonnées réduites :

Dans la théorie des plans d'expériences, les coordonnées réduites notées  $X_i$ , sont présentées de la même manière quel que soit le paramètre étudié. Elles sont définies et calculées à l'aide de relation (20) :

$$X_i = \frac{V_i - \bar{V}_i}{\Delta V_i} \quad (20)$$

Où :

$V_i$  : Valeur réelle du paramètre « i ».

$\bar{V}_i$  : La valeur réelle moyenne des deux bornes du paramètre « i » ; elle est donnée par :

$$\bar{V}_i = \frac{V_{iSup} + V_{iInf}}{2} \quad (21)$$

$\Delta V_i$  : représente l'écart moyen entre les deux niveaux du paramètre « i » ; elle est définie par la relation (22) :

$$\Delta V_i = \frac{V_{iSup} - V_{iInf}}{2} \quad (22)$$

## VI.2 Construction du modèle :

### VI.2.1 Niveaux des facteurs :

Pour l'identification et la hiérarchisation des facteurs influents, le nombre de niveaux par facteur est identique quel que soit le facteur. Il est classiquement égal à deux. Ce nombre de niveaux permet d'identifier si un facteur peut être influent, et le cas échéant être ultérieurement éliminé du plan pour éviter un trop grand nombre d'expériences dû au nombre important de niveaux.

En se basant sur l'étude paramétrique précédente, nous recensons quatre facteurs influençant le rendement d'adsorption à savoir :

- ↪ La granulométrie (d) ;
- ↪ La masse de l'adsorbant (m) ;
- ↪ Le pH ;
- ↪ La concentration initiale de l'adsorbat ( $C_0$ ).

La construction du tableau expérimentateur tableau 17, se fait avec les unités physiques habituelles mais celui du plan d'expériences emploie les unités codées comme indiquées dans le tableau 20.

**Tableau 20** : Facteurs et niveaux des facteurs

Paramètres	$X_i$	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
La granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	$X_1$	50	75	100
La masse de l'adsorbant (g)	$X_2$	3	9	15
Le pH de la solution	$X_3$	2	3.5	5
La concentration initiale des Nitrates (mg/l)	$X_4$	60	330	600

Le plan factoriel obtenu est du type  $2^4$  qui est représenté par une matrice de 16 inconnues à 16 équations et les quatre essais aux points centraux. Le modèle mathématique illustré par le plan, définit la réponse  $y$  qui n'est autre que le rendement d'adsorption (Tableau 21), comme suit :

$$\begin{aligned}
 y = & a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{23} X_2 X_3 \\
 & + a_{24} X_2 X_4 + a_{34} X_3 X_4 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{134} X_1 X_3 X_4 \\
 & + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4
 \end{aligned} \quad (23)$$

Avec :

$X_i$  : Variable réduite du paramètre  $i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ).

$a_0$  : Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses.

$a_i$  : Coefficient du paramètre  $i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ).

$a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$  : Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres.

$a_{123}, a_{124}, a_{134}, a_{234}$  : Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres.

$a_{1234}$  : Coefficients représentant les effets d'interaction de quatre paramètres.

Tableau 21 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux

Essais N°	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ ) (X1)	Masse de l'adsorbant (g) (X2)	pH (X3)	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l) (X4)	Rendement d'élimination y (%)
1	-1	-1	-1	-1	92.6
2	+1	-1	-1	-1	97.2
3	-1	+1	-1	-1	61.8
4	+1	+1	-1	-1	71.5
5	1-	-1	+1	-1	88.2
6	+1	-1	+1	-1	85.9
7	-1	+1	+1	-1	45.6
8	+1	+1	+1	-1	61.2
9	-1	-1	-1	+1	36.4
10	+1	-1	-1	+1	16.1
11	-1	+1	-1	+1	82.2
12	+1	+1	-1	+1	78.6
13	-1	-1	+1	+1	12.5
14	+1	-1	+1	+1	7.89
15	-1	+1	+1	+1	68.8
16	+1	+1	+1	+1	53.5
17	0	0	0	0	63.85
18	0	0	0	0	59.78
19	0	0	0	0	56.23
20	0	0	0	0	60.02

### VI.2.2 Modélisation mathématique :

Elle permet, après réalisation des plans d'expériences et calcul des effets de chaque facteur et interaction [45], d'établir une expression analytique reliant chaque réponse étudiée aux facteurs et interactions influents. Un facteur est estimé significatif si la valeur absolue de son influence est supérieure à l'incertitude expérimentale. Cette incertitude peut être évaluée de différentes façons.

Classiquement, pour une séquence d'identification et de hiérarchisation des facteurs, un modèle de degré 1 est considéré ; les facteurs (d, m, pH, Co) sont donc du degré 1 [46].

L'équation mathématique obtenue est :

$$\begin{aligned}
 y = & 59,99931,0131X_1 + 5,4X_2 - 7,05X_3 - 15,5X_4 + 1,8131X_1X_2 + 0,191X_1X_3 - 4,4631X_1X_4 \\
 & - 1,0743X_2X_3 + 20,8756X_2X_4 - 1,7756X_3X_4 - 0,912X_1X_2X_3 - 1,062X_1X_2X_4 \\
 & + 0,312X_1X_3X_4 + 0,276X_2X_3X_4 - 2,512X_1X_2X_3X_4
 \end{aligned} \quad (24)$$

L'équation (24) représente les facteurs ainsi que les interactions entre ces facteurs. L'état actuel des connaissances ne permet pas d'éliminer à priori une interaction ; le plan doit apporter cette information. Par conséquent, toutes les informations sont conservées dans le modèle.

### VI.2.3 Analyse des résultats

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients des différents paramètres et leurs interactions nous les représentons graphiquement sous forme d'histogramme (Figure 40)

:

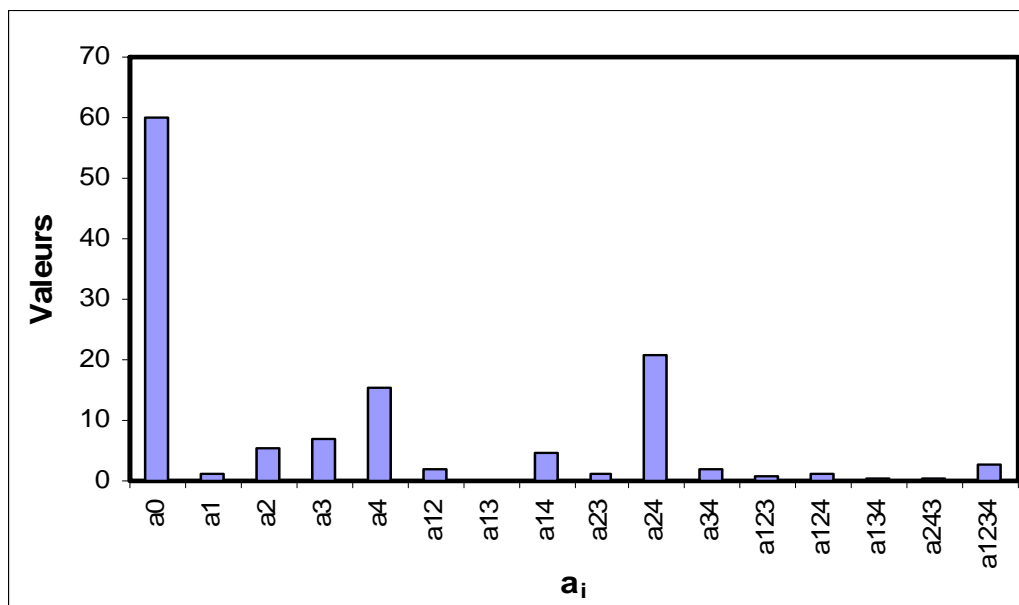


Figure 40: Effets des facteurs principaux et des interactions

Nous constatons que certains paramètres sont influents alors que d'autres ne le sont que peu ou pas du tout. Il est donc possible de simplifier l'équation du modèle (5) en ne tenant compte que des coefficients influents.

#### VI.2.4 Choix du modèle :

Nous avons choisi un modèle avec les facteurs principaux et uniquement les interactions entre deux facteurs. Les interactions entre trois et quatre facteurs ne rentrent pas dans ce modèle [46], ainsi l'équation (24) devient :

$$y = 59.9993 - 1.0131X_1 + 5.4X_2 - 7.0 X_3 - 15.5X_4 + 1.8131X_1X_2 + 0.1918X_1X_3 - 4.4631X_1X_4 - 1.0743 X_2X_3 + 20.8756 X_2 X_4 - 1.7756 X_3X_4 \quad (25)$$

Pour l'estimation de l'erreur expérimentale nous calculerons la moyenne des rendements des quatre essais aux points centraux.

$$\bar{y} = \frac{1}{4} (63.85 + 59.78 + 56.23 + 60.02) = 59.97 \quad (26)$$

### VI.2.5 Simplification du modèle établi :

Pour juger de l'importance de chaque coefficient, nous avons utilisé une méthode mathématique consistant à négliger tout facteur dont la valeur est inférieure à écart-type définie par l'équation (27):

$$\sigma = \sqrt{V(a_i)} \quad (27)$$

Avec :

$$V(a_i) = \frac{1}{n} V(r_i) \quad (28)$$

$V(a_i)$  : Variance des coefficients

$V(r_i)$  : Variance des écarts.

La variance des écarts est définie par :

$$V(r_i) = \frac{\text{Somme des carrés des résidus}}{n - p}$$

Avec :

Résidus = Rendements Mesurés – Rendements Calculés ;

n : nombre des essais ;

p : nombre des coefficients.

Dans notre cas  $n = 16$ ,  $p = 11$  et la somme des carrés des résidus = 135,519496

D'où :

$$V(r_i) = \frac{135,519496}{16 - 11} = 27,1039$$

Le tableau (22) regroupe les valeurs des coefficients et la valeur de l'écart-type.

**Tableau 22:** Importance des coefficients du modèle.

Coefficient	Valeur	Écart-type
Constante	59,9993	1,301
Granulométrie (1)	-1,0131	1,301
Masse de l'adsorbant (2)	5,4	1,301
pH (3)	-7,05	1,301
Concentration initiale de l'adsorbat (4)	-15,5	1,301
Interaction (12)	1,8131	1,301
Interaction (13)	0,1918	1,301
Interaction (14)	- 4.4631	1,301
Interaction (23)	-1,0743	1,301
Interaction (24)	20,8756	1,301
Interaction (34)	- 1,7756	1,301

La comparaison entre les valeurs des coefficients et la valeur de l'écart-type montre que le seul paramètre non influent est la granulométrie ; en effet le coefficient principal de cette variable ( $a_1 = -1,0131$ ) est plus petit que l'écart-type qui est égal à 1,301.

L'importance des effets des autres paramètres par rapport à celui de la granulométrie est estimée en comparant les coefficients  $a_2$ ,  $a_3$ , et  $a_4$  au coefficient  $a_1$ .

$$a_2/a_1 = 5,4/1,0131 = 5,33$$

$$a_3/a_1 = 7,05/1,0131 = 6,96$$

$$a_4/a_1 = 15,5/1,0131 = 15,3$$

Il ressort des valeurs des rapports ci dessus que le coefficient de la granulométrie ( $a_1$ ) est cinq, sept et quinze fois moins important que ceux respectivement de la masse de l'adsorbant, du pH et de la concentration initiale des nitrates.

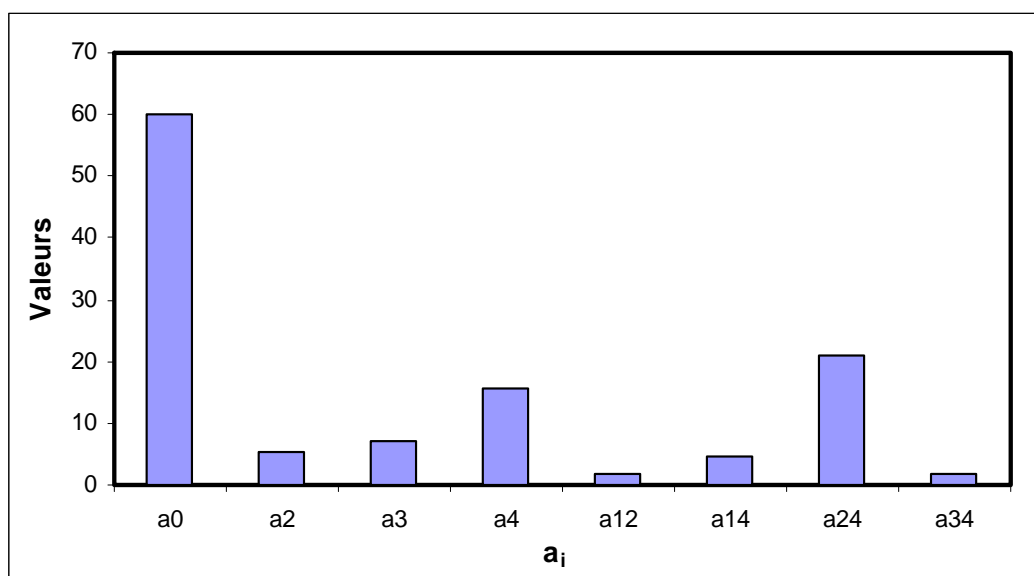
Dans ces conditions, l'équation du modèle devient :

$$y = 59.9993 + 5.4X_2 - 7.05X_3 - 15.5X_4 + 1.8131X_1X_2 - 4.4631X_1X_4 + 20.8756X_2X_4 - 1.7756X_3X_4 \quad (29)$$

Le modèle avec les coordonnées réels est :

$$R = 117,3396 - 4,257m - 4,7\text{pH} - 0,1239[\text{NO}_3^-] + 0,11d + 0,012d \cdot m - 6,612 \cdot 10^{-4}d \cdot [\text{NO}_3^-] + 0,012m \cdot [\text{NO}_3^-]$$

Les valeurs des coefficients des effets principaux et d'interactions sont consignées par l'histogramme représenté sur la figure 41.



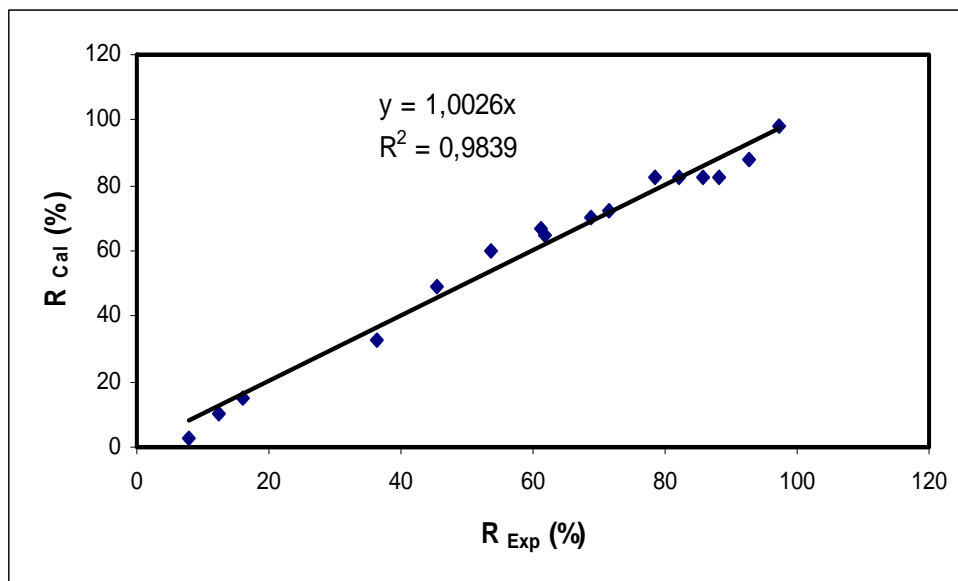
**Figure 41:** Effets des facteurs et interactions significatifs

### VI.2.6 Vérification du modèle réduit dans le domaine d'étude :

Nous calculerons les rendements d'élimination des nitrates sur les tiges de dattes par le modèle réduit avec les conditions des 16 essais de plan factoriel complet établi. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 23:

**Tableau 23** : Comparaison entre les valeurs des rendements mesurés et calculés.

Expérience	Rendements Mesurés (%)	Rendements Calculés (%)	Résidus (%)
1	92,6	93,5993	-0,9993
2	97,2	98,89930	-1,6993
3	61,8	59,0219	2,7781
4	71,5	71,5743	-0,0743
5	88,2	83,0505	5,1495
6	85,9	88,3505	-2,4505
7	45,6	48,4731	-2,8731
8	61,2	61,0255	0,1745
9	36,4	33,3255	3,0745
10	16,1	20,7731	-4,6731
11	82,2	82,2505	-0,0505
12	78,6	76,9505	1,6495
13	12,5	15,6743	-3,1743
14	7,89	3,1219	4,7681
15	68,8	64,5993	4,2007
16	53,5	59,2993	-5,7993



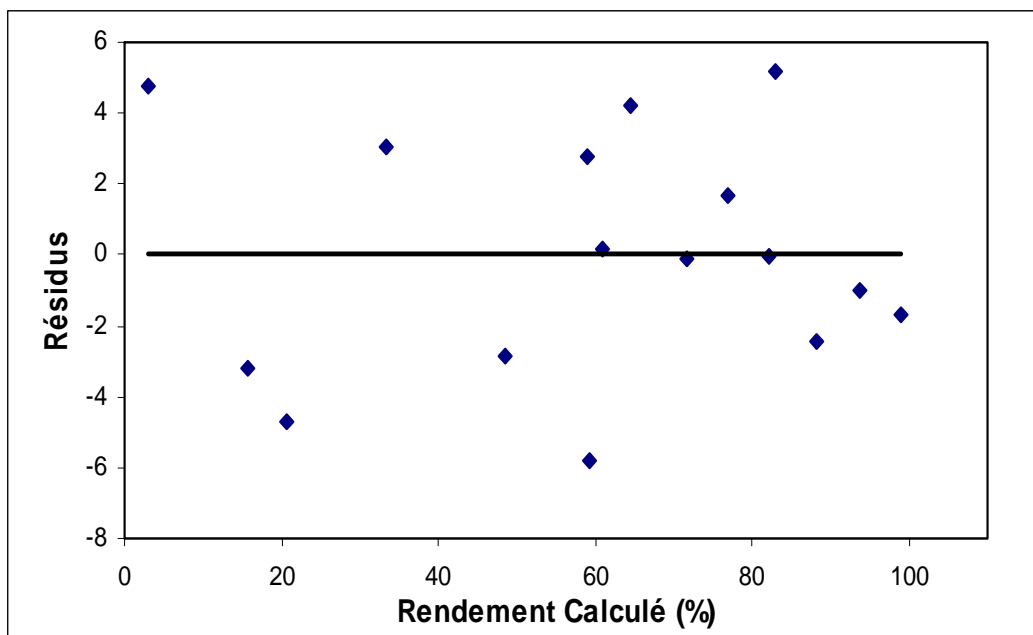
**Figure 42:** Rendement calculé par le modèle réduit établi en fonction de rendement expérimental

L'examen des résultats du tableau 20 et de la figure 42 montre que le modèle mathématique proposé représente d'une manière très satisfaisante les résultats expérimentaux.

Pour estimer la validité du modèle, nous calculons le paramètre  $R^2$ ; qui est le rapport de la somme des carrés des rendements calculés (corrigés de la moyenne) à la somme des carrés des rendements expérimentaux (corrigés de la moyenne) et nous tracerons le diagramme de la dispersion des résidus.

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des rendements calculés corrigés de la moyenne}}{\text{Somme des carrés des rendements expérimentaux corrigés de la moyenne}}$$

$$R^2 = \frac{12535,1079}{12671,3159} = 0,989$$



**Figure 43:** Diagramme de la dispersion des résidus.

La répartition au hasard des résidus en fonction des rendements calculés indique que le modèle établi est conforme avec une valeur de  $R^2 \approx 0.989$ , proche de 1. Ainsi le modèle est bien validé.

#### VI.2.7 Vérification du modèle réduit en dehors du domaine d'étude :

Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs des paramètres modélisés et leurs écarts par rapport à leurs valeurs relevées de l'expérience.

**Tableau 24 :** Comparaison entre les valeurs des rendements mesurés et calculés en dehors du domaine d'étude.

Paramètres				Rendements Mesurés (%)	Rendements Calculés (%)	Résidus (%)
Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	Masse de l'adsorbant (g)	pH	Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)			
1250	2.5	6,8	100	28,180	160,808	-132,628
800	2.5	6.8	100	29,202	127,729	-98,527
400	2.5	6.8	100	29,922	98,326	-68,404
200	2.5	6.8	100	32,934	83,624	-50,690
50	1	6,8	125	34,04	72,186	-38,146
50	5	6	125	76,85	67,051	9,799
50	5	9	125	72,18	55,648	16,532

Les valeurs de l'écart étant majoritairement supérieures à 5% l'extension du modèle réduit hors domaine d'étude ne peut être acceptée. Nous constatons une grande différence entre les valeurs des rendements mesurés et calculés, donc le modèle réduit établi n'est pas applicable en dehors de domaine d'étude.

### VI.3 Recherche d'un domaine optimal :

À partir du modèle précédemment établi, la recherche du point optimum peut se faire de différentes manières : par le tracé des courbes d'isoreponses, par la méthode de la plus grande pente...etc [47].

Les courbes d'isoreponses présentent un double avantage. Généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, de plus, de repérer visuellement la région du domaine expérimental où la réponse est optimale. Les autres méthodes, basées sur le calcul

mathématique demandent l'utilisation d'un outil informatique d'autant plus performant que le problème a de variables. De plus, la convergence vers l'optimum est parfois longue, voire impossible à atteindre.

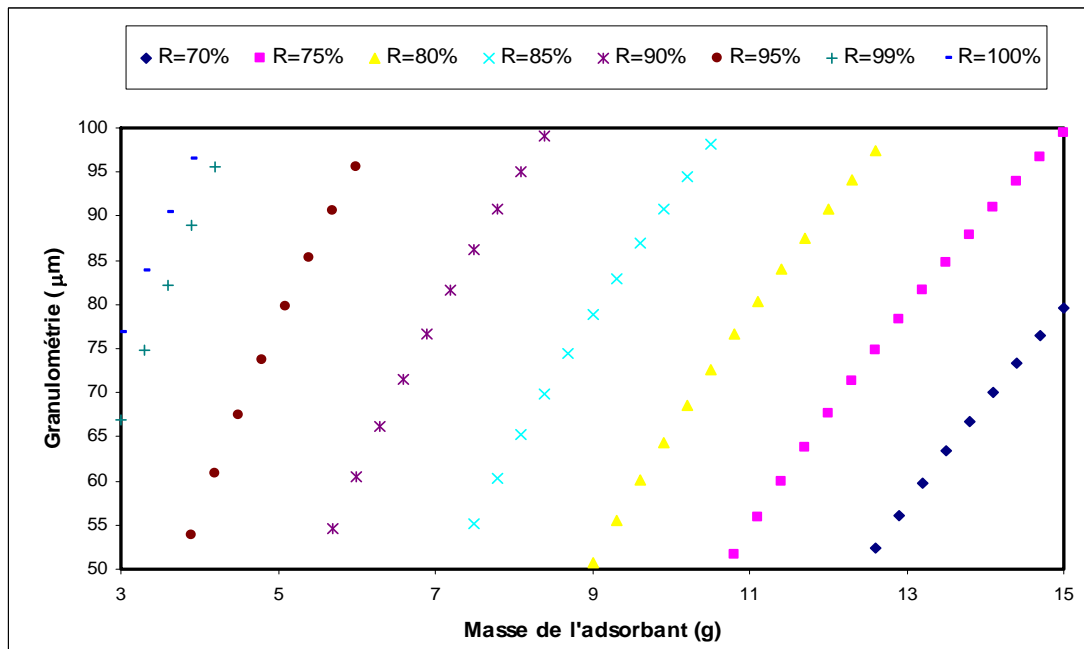
Nous avons donc utilisé le tracé des courbes d'isorendements pour visualiser l'optimum. Les courbes établies sont présentées en figures (44- 48). Elles permettent de confirmer que les rendements maximaux sont obtenus en fixant les facteurs influents suivant les niveaux indiqués.

### VI.3.1 Optimisation du pH et de la concentration initiale des nitrates :

L'expression donnant  $X_1$  en fonction de  $X_2$  pour les valeurs des réponses constantes est :

$$X_1 = \frac{(59.9993 + 5.4 X_2 - 7.05 X_3 - 15.5 X_4 + 20.875 X_2 X_4 - 1.7756 X_3 X_4 - y)}{(4.4631 X_4 - 1.813 X_2)}$$

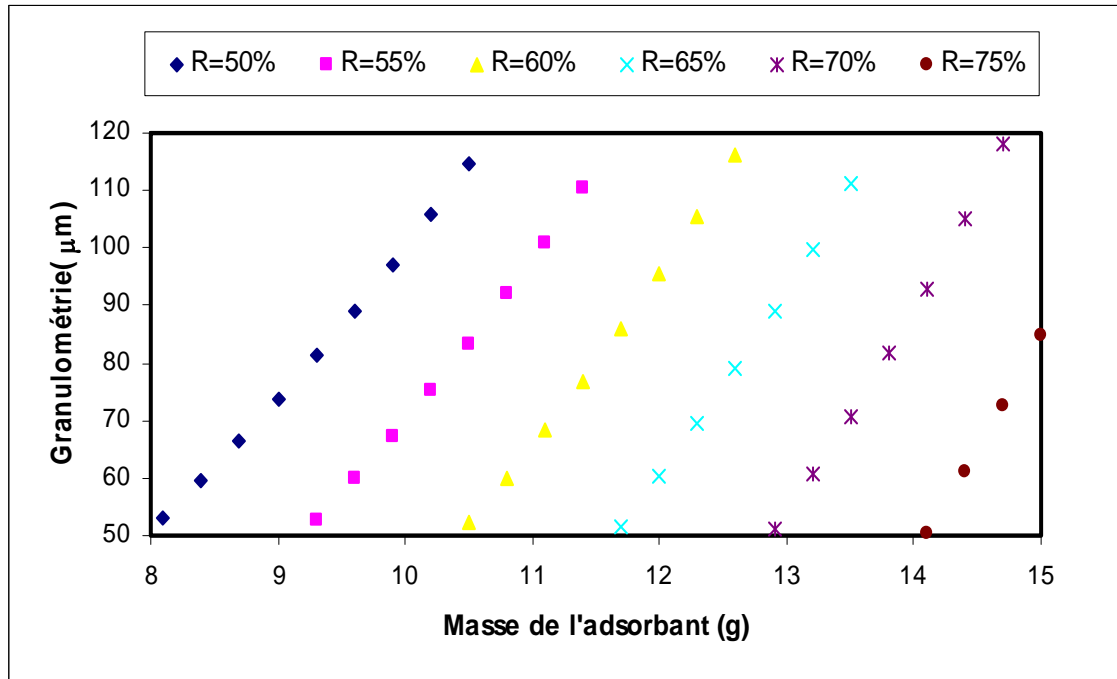
**1<sup>er</sup> cas :  $X_3 = -1$ ,  $X_4 = -1$**



**Figure 44:** Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH et une concentration initiale des nitrates fixés à leurs niveaux bas

La figure 44 montre que le rendement d'élimination des nitrates contenus dans les eaux est maximum ( $R = 100\%$ ) dans les conditions opératoires suivantes : solutions faiblement chargées en nitrates ( $C_0 = 60\text{mg/l}$ ),  $\text{pH} = 2$ , une faible masse de l'adsorbant (3 à 4g) et une granulométrie  $75\mu\text{m} < d < 100\mu\text{m}$ .

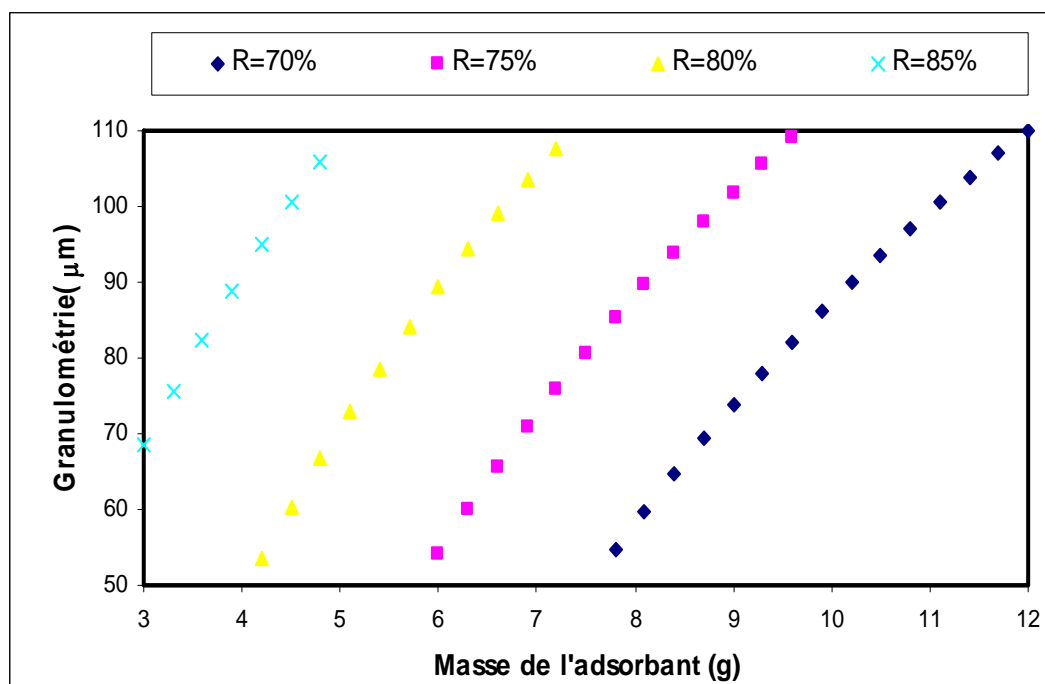
2<sup>ème</sup> cas :  $X_3 = -1$ ,  $X_4 = 1$



**Figure 45:** Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH minimal et une concentration initiale des nitrates maximale.

L'examen de la figure 45, indique que le rendement d'élimination maximal (75%) est obtenu pour les solutions fortement chargées en nitrate ( $600\text{mg/l}$ ), pH plus acide ( $\text{pH} = 2$ ), la granulométrie des particules de tiges de dattes est de l'ordre 50 à  $85\mu\text{m}$  et avec une quantité de l'adsorbant très élevée (14 à 15g).

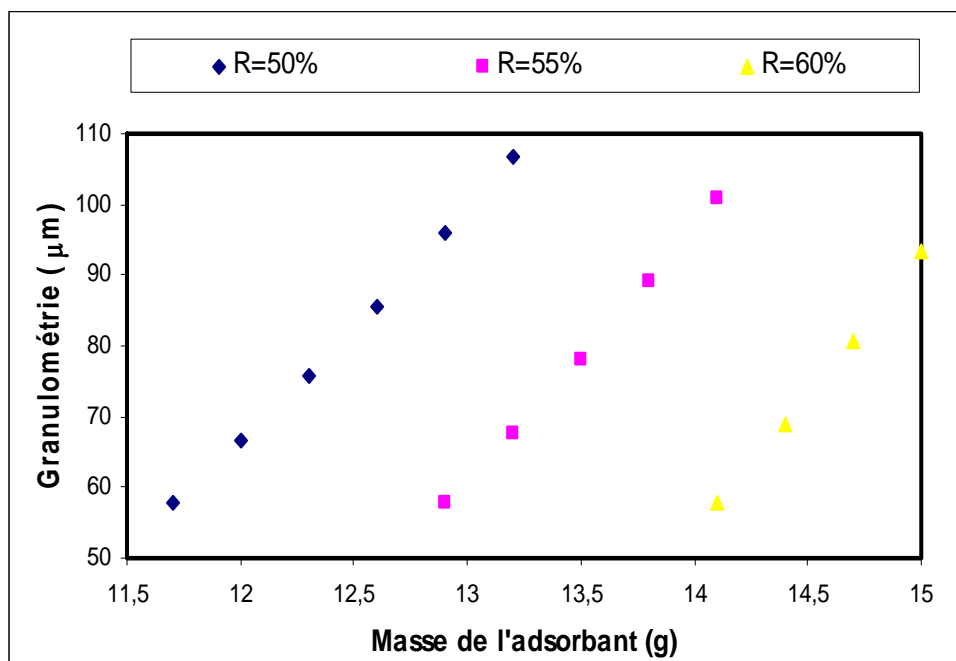
3<sup>ème</sup> cas :  $X_3 = 1$ ,  $X_4 = -1$



**Figure 46:** Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH maximal et une concentration initiale des nitrates minimale.

D'après la figure 46, un rendement maximal de 85% est obtenu pour les solutions faiblement chargées en nitrates ( $C_0 = 60\text{mg/l}$ ), un pH plus au moins acide ( $\text{pH} = 5$ ), une masse de l'adsorbant relativement faible (3 à 5g) et une granulométrie d'environ 70 à  $100\mu\text{m}$ .

4<sup>ème</sup> cas :  $X_3 = 1$ ,  $X_4 = 1$



**Figure 47 :** Courbe d'iso rendement en fonction de la masse de l'adsorbant et de la granulométrie avec un pH maximal et une concentration initiale des nitrates maximale.

Nous obtenons un rendement d'élimination maximal de 60%, pour les solutions fortement chargées en nitrates, un pH faiblement acide, une granulométrie du [50-100] µm et avec une masse de l'adsorbant très importante (14 à 15g).

### Conclusion :

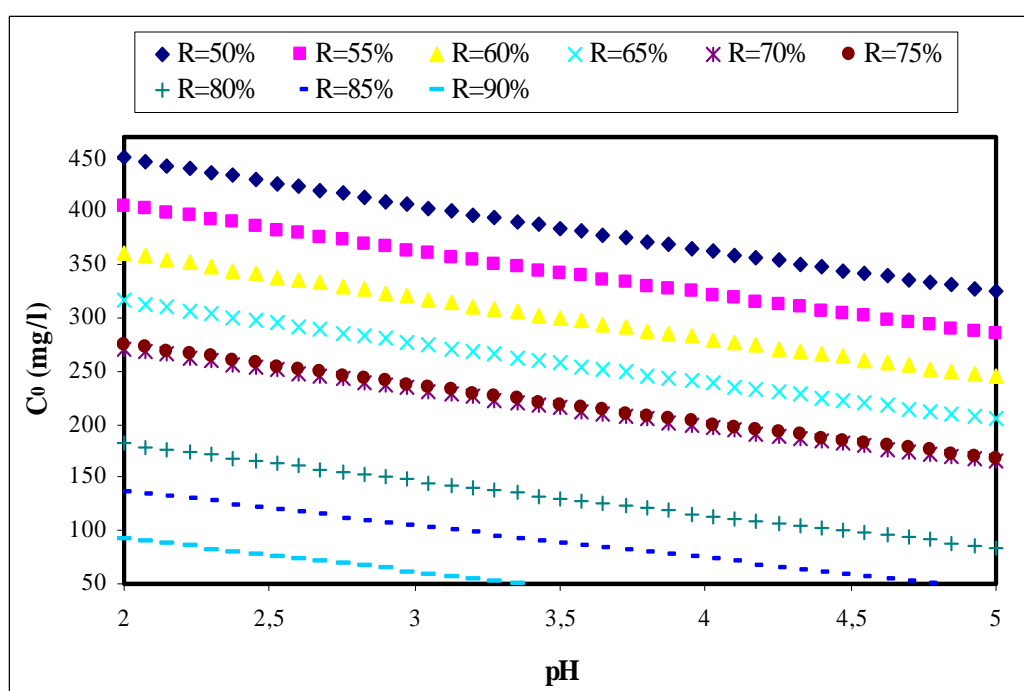
En récapitulant les résultats obtenus pour les quatre tracés, nous remarquons qu'une valeur maximale du rendement de 100% est obtenu pour les valeurs de pH et des concentrations initiales des nitrates faibles ( $\text{pH} \approx 2$  et  $C_0 = 60 \text{ mg/l}$ ) avec une granulométrie relativement faible ( $75 < d < 100$ ) et une masse faible (3 à 4g).

### VI.3.2 Optimisation de la masse et de la granulométrie de l'adsorbant :

L'expression donnant  $X_4$  en fonction de  $X_3$  pour les valeurs des réponses constantes est :

$$X_4 = \frac{(59.9993 + 5.4 X_2 - 7.05 X_3 + 1.813 X_1 X_2 - y)}{(15.5 + 4.4631 X_1 - 20.8756 X_2 + 1.7756 X_3)}$$

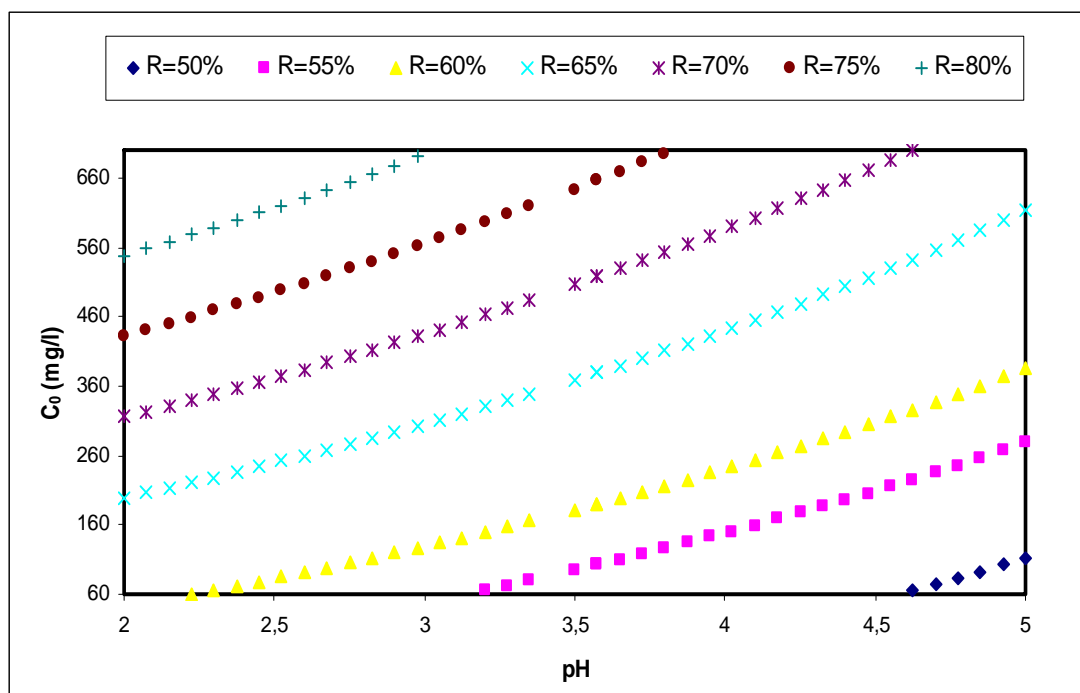
**1<sup>er</sup> cas :  $X_1 = -1$ ,  $X_2 = -1$  ;**



**Figure 48:** Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse et une granulométrie de l'adsorbant fixées à leur niveau bas.

L'examen de la figure 48, montre qu'un rendement maximal de 90% est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : une granulométrie de 50 $\mu$ m, une masse de l'adsorbant faible (3g), un pH acide (2 à 3,5) et une concentration en nitrate faible <100 mg/l.

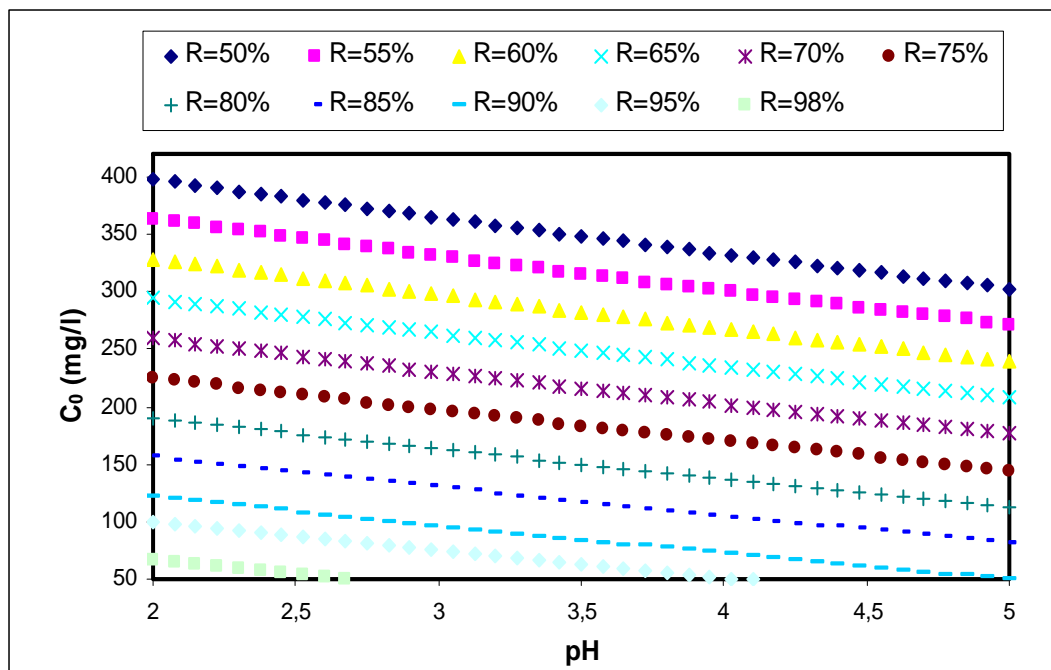
2<sup>ème</sup> cas :  $X_1 = -1$ ,  $X_2 = 1$  ;



**Figure 49 :** Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse de l'adsorbant maximale et une granulométrie minimale.

La figure 49 montre que nous pouvons traiter les eaux fortement chargées en nitrates (jusqu'à 650 mg/l) avec un rendement maximal de 80% dans les conditions suivantes : diamètre des particules de l'adsorbant de 50 $\mu$ m, pH acide (pH de 2 à 3) et une quantité de l'adsorbant très élevée (15g).

3<sup>ème</sup> cas :  $X_1 = 1$ ,  $X_2 = -1$

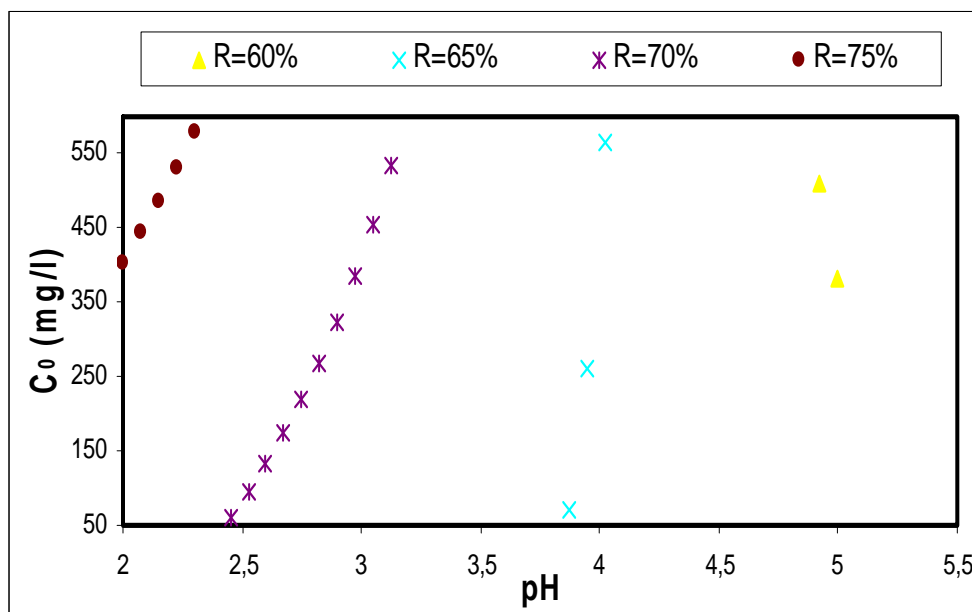


**Figure 50 :** Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse de l'adsorbant minimale et une granulométrie maximale.

Pour une granulométrie de 100  $\mu\text{m}$  et une masse de 3g, nous obtenons un rendement d'élimination des nitrates maximal de :

- ✓ 80% pour une eau avec une concentration en nitrate  $< 200\text{mg/l}$  et un  $2 < \text{pH} < 5$ .
- ✓ 95% pour une eau avec une concentration en nitrate de  $100\text{mg/l}$  et un  $2 < \text{pH} < 4$ .

4<sup>ème</sup> cas :  $X_1 = 1$ ,  $X_2 = 1$



**Figure 51 :** Courbe d'iso rendement en fonction du pH et de la concentration initiale des nitrates avec une masse et une granulométrie de l'adsorbant maximales.

Pour les eaux fortement chargées en nitrates, nous obtenons un rendement d'adsorption maximal de 75% dans les conditions suivantes : la granulométrie 100  $\mu\text{m}$ , une masse de 15g et un pH aux environs de 2.

### Conclusion :

En récapitulant des résultats obtenus pour les quatre tracés, nous remarquons qu'une valeur maximale du rendement de 98% est obtenue pour les valeurs optimales de la masse et de la granulométrie de l'adsorbant respectivement de 3g et 100 $\mu\text{m}$  pour des concentrations en nitrates faibles (50 à 60mg/l) et un pH également faible ( $2 < \text{pH} < 2,7$ ).

**Conclusion sur l'application des plans d'expériences :**

La méthode des plans d'expériences a permis une modélisation rapide mais peu efficace du fait de la validité limitée du modèle obtenu.

En effet, le modèle mathématique qui a été déduit ne permet pas de prévoir la valeur du rendement d'adsorption des nitrates dans un domaine expérimental large. Il est limité dans le domaine étudié.

En outre, la méthode des plans d'expériences a permis d'optimiser les paramètres pouvant influencer le rendement d'élimination des nitrates sur les tiges de dattes. A partir de cette partie d'étude, nous pouvons conclure que :

- ✓ Le traitement des eaux fortement chargées en nitrates ( $>700$  mg/l), exige une quantité élevée de l'adsorbant (15g) et un pH acide (2 à 3), avec un taux d'élimination du 80%.
- ✓ Le traitement des eaux faiblement chargées en nitrates ( $<100$  mg/l), exige une quantité faible de l'adsorbant (3g) et un pH acide (2 à 3), avec un taux d'élimination de 100%.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

L'objectif de la présente étude était d'utiliser un résidu agricole disponible, abondant et peu coûteux dans le traitement des eaux polluées par les nitrates.

Notre travail de recherche a débuté par la sélection de l'adsorbant ayant un meilleur pouvoir d'adsorption des nitrates. Nous avons ainsi testé quatre matériaux à savoir : les tiges de dattes, les écorces d'oranges, la paille et le résidu de maïs. Les résultats obtenus ont montré que les tiges de dattes constituent un bon adsorbant avec un rendement d'élimination d'environ 78.45%.

L'étude paramétrique a montré que le procédé est flexible, en effet des gammes de variation de ces paramètres ont été retenues avec des conditions optimales: Concentration initiale en nitrates=200mg/l; pH=2; concentration de l'adsorbant =5g/l et granulométrie=50 $\mu$ m.

L'examen des isothermes d'adsorption du système étudié indique que le modèle de Langmuir décrit convenablement des résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption maximale 49,751mg/g.

L'étude cinétique a révélé que l'adsorption suit une cinétique du pseudo second ordre.

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques qui ont montré que l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes est:

- ✓ un processus spontané ;
- ✓ a une bonne affinité au matériau ;
- ✓ endothermique ;
- ✓ adsorption du type physique.

La méthode des plans d'expériences a permis d'établir un modèle mathématique qui exprime le rendement d'adsorption des nitrates en fonction des facteurs influents. Le modèle établi est parfaitement validé dans le domaine d'étude, mais il présente des imperfections en dehors du domaine d'étude. Ce résultat vient confirmer les limites de l'application des plans d'expériences dans la modélisation des processus

## Conclusion générale

---

Pour conclure, cette présente étude, à travers les résultats obtenus, montre que l'adsorption des nitrates sur les tiges de dattes est un procédé de dépollution efficace et économique. Des perspectives de ce travail de recherche sont nombreuses telles que :

- ✎ Effectuer une étude approfondie de la cinétique et du mécanisme de transfert des nitrates sur les tiges de dattes.
- ✎ Effectuer d'autres essais expérimentaux qui porteront sur les traitements physiques et/ou chimiques des tiges de dattes.
- ✎ Extrapoler le procédé à une échelle continue.
- ✎ Réaliser une étude technico-économique du procédé de dépollution.

# Références bibliographiques

- [1] K. Abe, A. Imamaki et M. Hirano, Removal of nitrate, nitrite, ammonium and phosphate ions from water by the aerial microalga *Trentepohlia aurea*, *J. Appl. Physiol.* 14 (2002) 129–134.
  - [2] D. Bougard, N. Bernet, P. Dabert, J.P. Delgenes, J.P. Steyer, Influence of closed loop control on microbial diversity in a nitrification process, *Water Sci. Tech.* 53 (2006) 85–93.
  - [3] X.S. Zhu, K.H. Choo and J.M. Park, Nitrate removal from contaminated water using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 193 (2006) 350–360.
  - [4] A. Elmidaoui, F. Elhannouni, M.A. Menkouchi Sahli, L. Chay, E. Elabbassi, M. Hafsi and D. Largeteau, Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electro dialysis, *Desalination* 136 (2001) 325–332.
  - [5] J. N. Cevaal, W. B. Surratt et J. E. Burke, Nitrate removal and water quality improvements with reverse osmosis for Brighton, Colorado. *Desalination*, 103 (1995) 101-111.
  - [6] S. Samatya, N. Kabay, U. Yuksel, M. Arda, M. Yuksel, Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *Reactive & Functional Polymers* 66 (2006) 1206–1214.
  - [7] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetic modelling of the adsorption of nitrates by ion exchange resin, *Journal of Chemical Engineering* 125 (2006) 111–117.
  - [8] A. Afkhami, T. Madrakian, Z. Karimi, The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007) 427–431.
  - [9] C. J. Mena-Duran, M. R. Sun Kou, T. Lopez, J.A. Azamar-Barrios, D.H. Aguilar, M. I. Domínguez, J. A. Odriozola, et P. Quintana, Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Applied Surface Science* 13, 253 (2007) 5762-5766.
-

---

---

*Références bibliographiques*

---

---

- [10] K. Mizuta, T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara et T. Nakanishi, Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using Bamboo powder charcoal, *Bioresource Technology* 95 (2004) 255–257.
- [11] U.S. Orlando, A.U. Baes, W. Nishijima et M. Okada, Preparation of agricultural residue anion exchangers and its nitrate maximum adsorption capacity, *Chemosphere* 48 (2002) 1041–1046.
- [12] W. Yu, G. Bao-yu, Y. Wen-wen et Y. Qin-yan, Preparation and utilization of wheat straw anionic sorbent for the removal of nitrate from aqueous solution, *Journal of Environmental Sciences* 19 (2007) 1305–1310.
- [13] H. Moreaud et D. Gills, Elimination de l'azote ammoniacal dans les eaux usées, TMS l'eau, Avril 1973.
- [14] M.L. Monet, Pour quoi nous buvons des Nitrates ?, *Science et vie : revue mensuelle* N° 872, Mai 1990.
- [15] L. Levesque, Elimination des nitrates des eaux potables, Rapport de synthèse AFEE, Paris 1976.
- [16] Office fédérale de l'agriculture, Action N moins de nitrate dans l'eau. Suisse, Octobre 2003.
- [17] J. Bebin, Origine des pollutions azotées dans les eaux superficielles et les eaux usées, A.G.H.T.H Tours 1976.
- [18] A. Calders, Eliminer l'azote des eaux résiduares contenant des nitrates et de l'ammoniac, *Industrie technique et management*, septembre 2004.
- [19] National Academy of Sciences, Committee on Nitrite and Alternative Wring Agents in Food, *The Health Effects of Nitrate/Nitrite and N-nitroso Compounds*, Washington, DC., National Academy Press 1981.
- 
-

---

---

*Références bibliographiques*

---

---

- [20] D. Forman, Are nitrates a significant risk factor in human cancer?, *Cancer Surveys*, 8 (1989) 443-458.
- [21] A. M. Fan, V. E. Steinberg, Health implications of nitrate and nitrite in drinking water: an update on methemoglobinemia occurrence and reproductive and developmental toxicity, *Regul toxicol pharmacol*, 23 (1996) 43-35.
- [22] K. Chaussé, D. Phaneuf, P. Levallois, *Nitrates/Nitrites*, Institut national de santé publique du Québec, 2003.
- [23] C.CARDOT, *Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques*, Ellipse, édition Marketing, Paris 1999.
- [24] E. Koller, *Aide Mémoire, Génie chimique*, 1<sup>ère</sup> édition, 2002.
- [25] P.Duverneuil, B. Fenouillet, C. Chaffot, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents*, Edition Lavoisier 1997.
- [26] R. Dejardins, *Le traitement des eaux*, édition de l'école polytechnique de Montréal, Canada 1988.
- [27] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Edition Lavoisier, Paris 1997.
- [28] F. Edeline, *Epuraton physico-chimique de l'eau*, édition du CEBEDOC 1992.
- [29] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley and Sons, New York, 1984.
- [30] W. T. Sai, C. M. F. Hsich, H. F. Sun et C.W.Lai, regeneration of bleaching day waster by chemical activation with chloride salts, *journal of environment science and health*, 38(2003)685-696.
- [31] S. Lagergren, B.K. Svenska, *Zur theorie dersogenannten adsorption geloester stoffe*, *Vetenskapsakad. Handl*, 24 (1898) 1–39.
- 
-

- [32] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [33] H. Spahn and E.U. Schlunder, The Scale Up of Activated Carbon Columns for Water-Purification, Based on Results from Batch Tests, *Chemical Engineering Science* 30 (1975) 529–537.
- [34] W.J. Weber and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, 89 (SA2) (1963) 31-59.
- [35] Y. Cengeloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan, Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud, *Separation and Purification Technology* 51 (2006) 374–378.
- [36] N. Öztürk and T.N. Bektas, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials», *Journal of Hazardous Materials B112* (2004) 155–162.
- [37] Kh. Salem, J. Sandeaux, J. Molénat, R. Sandeaux, C. Gavach, Elimination of nitrate from drinking water by electrochemical membrane processes, *Desalination* 101 (1995) 123-131.
- [38] L.A. Schipper, M. Vojvodic-Vukovic, denitrification and carbon dynamics in a denitrification wall, *Water Res.* 35 (2001) 3473–3477.
- [39] R. Naseem, S.S. Tahir, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.* 35 (2001) 3982–3986.
- [40] J. Berrueta, J.M. Freije, G. Adrio, J. Coca, Synergistic effect in the mixtures of extraction of phenol from aqueous-solutions with n-butylacetate and acetophenone Solvent extract, *Ion Exchange* 8 (1990) 817–825.
- [41] R. Donat, A. Akdogan, E. Erdem, H. Cetisli, Thermodynamics of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 286 (2005) 43–52.
- 
-

---

---

### *Références bibliographiques*

---

---

- [42] E.Oguz, Thermodynamic and kinetic investigations of  $\text{PO}_4^{3-}$  adsorption on blast furnace slag, journal of Colloid and Interface, 281 (2005) 62-67.
- [43] M. Salem, M .Afzal, R. Qadeer, J. Hanif, Selective adsorption of uranium on activated charcoal form electrolytic aqueous solutions, Sep. Sci.Technol.27, 2 (1992) 239-253.
- [44] V. K. Gupta, D. Mohan, S. Sharam, Removal of lead form wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste material, Sep. Sci. Technol.33 (1998) 1331-1343.
- [45] Jaques Goupy, Introduction aux plans d'expérience ,2<sup>eme</sup> édition, Duuod, paris 2001.
- [46] Jaques Goupy, plans d'expériences, Technique de l'ingénieur 1996, 230.
- [47] G. Lespes and M. Potin-Gautier, Experimental designs in atomic absorption spectrometry: Application to the selenium determination (in French). EDP Sciences, Wiley-VCH 1998.
- [48] A. Gaid, Traitement des eaux usées, Travaux diriges et travaux pratiques, Pub. OPU Alger 1988.
- [49] J.W.Cooper, Spectroscopic technique for organic chemists, AWiley-interscience publication, New York Chichester, Brisbane Toronto, 1980.
- 
-

# Annexes

**Méthode de dosage des nitrates à l'acide sulfophénique [48] :**

***Principe :***

Les nitrates réagissent sur l'acide phéno-sulfonique pour donner de l'acide nitrophéno-sulfonique de coloration jaune. L'intensité de la coloration est augmentée en alcalinisant le milieu.

**Réactifs :**

- ↳ Dissoudre 12g de phénol dans l'acide sulfurique concentré ( $d=1.84$ ). On laisse pendant deux heures le mélange au bain marie pour que la réaction soit totale.
- ↳ Ammoniaque diluée au  $\frac{1}{2}$ .
- ↳ Nitrate de potassium pur recristallisé.

**Mode opératoire :**

Dans une capsule en verre, introduire 10ml de l'échantillon à analyser. Evaporer à sec au bain marie. Après avoir laissé refroidir, ajouter alors 1ml de réactif sulfophénique. Faire dissoudre le résidu sec dans le réactif et laisser réagir pendant 15 min et ajouter par la suite 5 ml d'eau distillée.

Transvaser dans une fiole de 50ml. On lavera la capsule par quelques millilitres supplémentaires d'eau distillée afin de recueillir tout le produit de réaction. Introduire ensuite dans la fiole jaugée, 10ml d'ammoniaque. Il se forme une coloration jaune dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de nitrates présente. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée, agiter la fiole pour bien mélanger le contenu et mesurer la densité optique à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 430nm. On se réfère alors à une courbe d'étalonnage pour connaître la concentration en nitrates.

**Courbe d'étalonnage :**

A partir d'une solution mère de nitrate, nous préparons des solutions à des concentrations de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100mg/l. La solution mère est préparée à partir du réactif chimique  $KNO_3$ .

Nous portons sur le graphe, les valeurs des densités optiques obtenues en fonction de la concentration en nitrates (Tableau N°1).

---

---

Tableau N°1 : les valeurs de la courbe d'étalonnage.

Concentration de nitrate (mg/l)	Absorbance
0	0
5	0,05
10	0,111
15	0,177
20	0,234
30	0,383
40	0,514
50	0,642
60	0,785
70	0,922
80	1,094
90	1,25
100	1,39

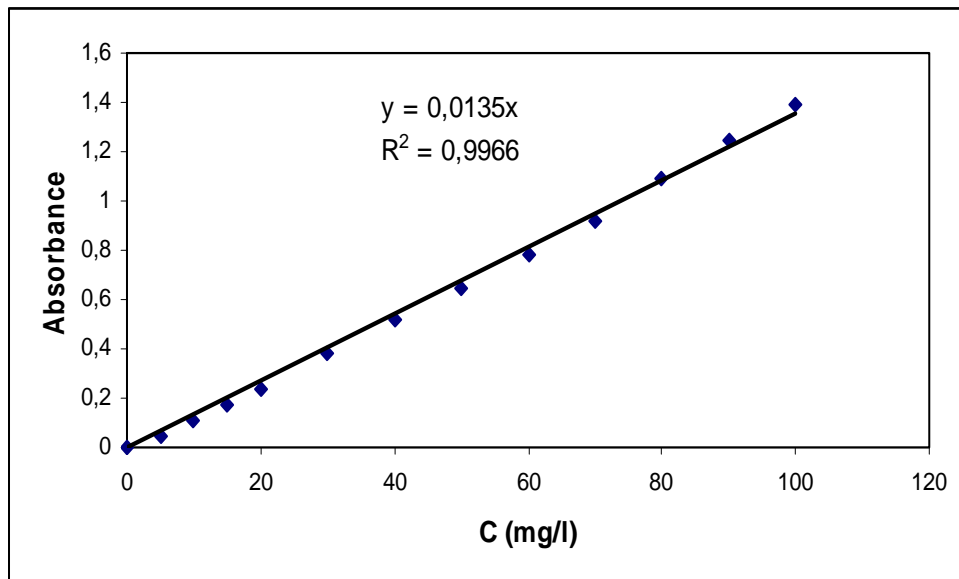


Figure 1 : Courbe d'étalonnage pour les nitrates

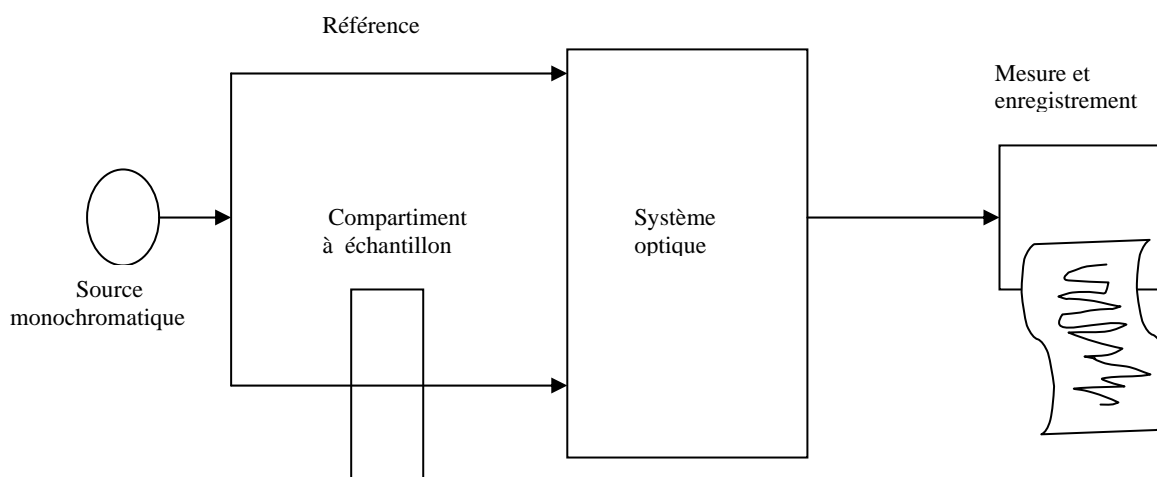
Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration en nitrate est une droite qui passe par l'origine avec un coefficient de régression  $R^2 = 0.9966$ . Nous pouvons donc utiliser cette courbe pour déterminer les concentrations en nitrates inconnues.

## Spectroscopie Infra-Rouge :

La Spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de détecter les vibrations qui caractérisent les liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [49].

### Principe de la spectrophotométrie infrarouge :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge s'étend de  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  et correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.



**Figure 2 :** Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR

### Mode opératoire :

La méthode de préparation consiste à broyer le mélange constitué de 0.13mg de bromure de potassium pur avec quelques grains du produit solide. Ce mélange est comprimé sous vide à température ambiante. On obtient ainsi une pastille solide transparente. Cette pastille, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

---

**Annexe 2**

---

**Tableau N°2 :** les concentrations résiduelles pour les différentes granulométries dans les conditions :  $m = 2.5g$ ,  $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .

temps (min)	Concentrations résiduelles (mg/l)					
	1250 $\mu m$	800 $\mu m$	400 $\mu m$	200 $\mu m$	100 $\mu m$	50 $\mu m$
0	100,46	100,61	98,79	101,84	109,07	105,69
5	84	85,07	69,84	70,61	65,38	57,07
10	78,61	70,61	69,69	62	63,07	50,46
15	73,53	73,69	69,84	69,53	69,38	53,53
20	76,76	73,69	79,66	70,46	63,23	53,23
30	72,15	71,23	69,23	68,3	66,76	53,38
40	69,69	70,76	66,15	69,23	72,15	53,38
60	68,3	68,46	63,69	67,53	64,46	51,38

**Tableau N°3 :** Capacité d'adsorption et Rendement d'élimination pour les différentes granulométries dans les conditions :  $m = 2.5g$ ,  $C_0 = 100mg/l$ ,  $pH = 6.8$ ,  $T = 18^\circ C$ .

temps (min)	Capacité d'adsorption (mg/g)						Rendement d'élimination (%)					
	1250 $\mu m$	800 $\mu m$	400 $\mu m$	200 $\mu m$	100 $\mu m$	50 $\mu m$	1250 $\mu m$	800 $\mu m$	400 $\mu m$	200 $\mu m$	100 $\mu m$	50 $\mu m$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	6,584	6,216	11,58	12,492	17,476	19,448	16,38	15,45	29,30	30,67	40,06	46,00
10	8,74	12	11,64	15,936	18,4	22,092	21,75	29,82	29,46	39,12	42,17	52,26
15	10,772	10,768	11,58	12,924	15,876	20,864	26,81	26,76	29,30	31,73	36,39	49,35
20	9,48	10,768	7,652	12,552	18,336	20,984	23,59	26,76	19,36	30,81	42,03	49,64
30	11,324	11,752	11,824	13,416	16,924	20,924	28,18	29,20	29,92	32,93	38,79	49,49
40	12,308	11,94	13,056	13,044	14,768	20,924	30,63	29,67	33,04	32,02	33,85	49,49
60	12,864	12,86	14,04	13,724	17,844	21,724	32,01	31,96	35,53	33,69	40,90	51,39

---

**Tableau N° 4 :** Effet de la masse de l'adsorbant dans les conditions :  $C_0 = 125$ , mg/l  $d = 50\mu\text{m}$ , pH =6.8, T = 18°C

Masse de l'adsorbant (g)	Concentration à l'équilibre (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
1	83,11	42,89	34,04
3	45,18	27,53	64,63
5	28,44	19,64	77,54
7	28,96	13,84	76,99
10	29,03	9,92	77,53

**Tableau N° 5:** Effet du pH dans les conditions  $m = 5\text{g}$ ,  $C_0=125\text{mg/l}$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$ , T = 18°C.

pH du milieu	Concentration à l'équilibre (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Rendement d'élimination (%)
2	12,44	22,28	89,95
3	17,85	21,26	85,62
5	20,29	20,49	83,46
6	28,59	18,99	76,85
9	32,61	12,08	72,18

---

---

**Tableau N°6:** Effet de la concentration initiale en nitrates dans les conditions :  $m = 5\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6.6$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	R (%)
70,61	15,69	10,984	77,77
125,85	28,96	19,378	76,99
147,4	32,44	22,992	77,99
213,92	52,14	32,356	75,62
314,81	142,81	34,4	54,63
568,46	345,38	44,616	39,24

**Tableau N° 7:** Effet de la température dans les conditions :  $m = 5\ \text{g}$ ,  $C_0 = 120\ \text{mg/l}$ ,  $d = 50\ \mu\text{m}$ ,  $\text{pH} = 6,6$ .

Temps (min)	Concentration résiduelle (mg/l)			
	$T = 10^\circ\text{C}$	$T = 15^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$
0	119,70	118,37	117,19	122,81
5	54,96	54,07	57,93	35,11
10	43,26	58,67	54,67	33,63
20	51,70	46,22	45,48	39,41
30	48,30	49,63	48,44	37,93
40	47,26	45,63	48,59	36,89
50	40,00	43,41	46,67	37,63
60	46,37	47,26	47,41	41,78
90	43,70	51,85	42,37	39,26

---

**Tableau N° 8 :** Effet de la température sur la capacité d'adsorption dans les conditions :  $m = 5$  g,  $C_0 = 120$  mg/l,  $d = 50$   $\mu$ m, pH= 6,6.

Temps (min)	Capacité d'adsorption (mg/g)			
	T =10°C	T =15°C	T = 20°C	T = 45°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	12,95	12,86	11,85	17,54
20	13,60	14,43	14,34	16,68
30	14,28	13,75	13,75	16,98
40	14,49	14,55	13,72	17,19
50	15,94	14,99	14,10	17,04

**Tableau N° 9:** Effet de la température sur le rendement d'élimination dans les conditions :  $m = 5$  g,  $C_0 = 120$  mg/l,  $d = 50$   $\mu$ m, pH= 6,6.

Temps (min)	Rendement d'élimination (%)			
	T =10°C	T =15°C	T =20°C	T = 45°C
0	0	0	0	0
5	54,08	54,32	50,57	71,41
10	63,86	50,44	53,35	72,62
20	56,81	60,95	61,19	67,91
30	59,65	58,07	58,66	69,12
40	60,52	61,45	58,53	69,96
50	66,58	63,33	60,18	69,36
60	61,26	60,08	59,54	65,98
90	63,49	56,20	63,84	68,03

---

---

*Annexe 3*

**Tableau 10 : Coefficients des effets et interactions**

N° d'essai	a <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	R (%)
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	92,6
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	97,2
3	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	61,8
4	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	71,5
5	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	88,2
6	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	85,9
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	45,6
8	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	61,2
9	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	36,4
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	16,1
11	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	82,2
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	78,6
13	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	12,5
14	1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	7,89
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	68,8
16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	53,5
Effets et interactions	59,999	-1,013	5,401	-7,051	-15,501	1,813	0,187	-4,463	-1,074	20,876	-1,776	-0,912	-1,062	0,312	0,276	-2,512	