

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : HYDRAULIQUE**

**Spécialité (Option) : Hydraulique Urbaine et Aménagement**

**Elimination du cuivre, des nitrates et des  
phosphates des eaux par adsorption sur  
différents matériaux**

Présentée par :

**Abdelkader OUKOUAK**

Soutenue publiquement le : .../ 04/ 2017

**Devant le jury composé de :**

Pr. BARKAT Djamel	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. YOUCEF Leila	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Pr. BOUDOUKHA Abderrahmane	Professeur	Examineur	Université de Batna
Dr. OUNOKI Samira	M.C.A	Examineur	Université de Biskra
Pr. HOUICHI Larbi	Professeur	Examineur	Université de Batna
Dr. GHOMRI Ali	M.C.A	Examineur	Université d'El oued

## **Dédicaces**

---

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes parents qui m'ont permis de découvrir cet univers,*

*À ma femme pour sa patience et pour son aide inestimable,*

*À mes chers frères et mes chères sœurs,*

*À mes nièces et mes neveux,*

*À tous mes collègues et amis,*

*À tous ceux que j'aime.*

*Abdelkader*

# Remerciements

---

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.

Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire de recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface *LARHYSS* à l'Université Mohamed Khider Biskra. Je tiens à remercier tout d'abord le professeur *ACHOUR Samia* chef d'équipe « qualité et traitement des eaux » au laboratoire. Qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame *YOUCEF Leila*, professeur à l'Université de Biskra, pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette thèse, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses durant la réalisation de ce travail de recherche. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur *BARKAT Djamel*, professeur à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur *BOUDOUKHA Abderrahmane*, professeur à l'Université de Batna, d'avoir accepté bien volontiers de juger cette thèse et d'en être examinateur.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur *HOUICHI Larbi*, professeur à l'Université de Batna, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance.

Mes vifs remerciements vont aussi à Madame *OUNOKI Samira*, Maître de conférences à l'Université de Biskra, en acceptant de juger ce travail en sa qualité d'examineur.

Je remercie vivement Monsieur *GHOMRI Ali*, Maître de conférences à l'université d'El Oued d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et de participer au jury de soutenance. Je le remercie, infiniment.

Mes grandes grâces à Monsieur *ACHOUR Bachir*, directeur du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (*LARHYSS*) pour son aide permanente.

Je remercie vivement Monsieur *HAMDI Noureddine*, professeur et directeur de l'ISSTEG (Tunisie), pour son accueil sympathique et pour son soutien scientifique, comme j'exprime mes grandes remerciements aux doctorants, ingénieurs et techniciens de l'ISSTEG pour leur accueil et pour les facilités disponibles que j'ai trouvés.

A l'issue de ce travail, je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille, à mes collègues au laboratoire *LARHYSS*, à mes collègues à l'université d'El Oued et à toutes les personnes qui m'ont aidé, pour mener à bien cette thèse.

# Résumé

---

## Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination par adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates dans des solutions aqueuses. Différents matériaux adsorbants ont été testés à savoir le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG) et la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb) et activé (Ba) par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

L'effet des paramètres réactionnels influant l'adsorption a été étudié et l'application des modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption a été détaillée.

Les résultats des essais d'adsorption ont montré l'efficacité des adsorbants employés pour l'élimination des trois polluants étudiés. En eau distillée, la quantité maximale adsorbée ( $q_m$ ) du cuivre, des nitrates et des phosphates était respectivement de 2,2 mg/g (sur CAP), 13,16 mg/g (sur CAG) et 4,49 mg/g (sur Ba). Nos résultats ont montré également l'efficacité des adsorbants testés vis-à-vis de la dénitrification d'une eau souterraine contenant initialement des nitrates et la déphosphatation des eaux souterraines dopées en phosphates.

Les paramètres réactionnels comme le pH, la dose de l'adsorbant et la teneur initiale du polluant influent considérablement sur la capacité d'adsorption de chaque adsorbant. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les données expérimentales de l'adsorption. La diffusion intra-particulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption et s'effectue en plusieurs étapes (deux ou trois) pour les trois polluants étudiés. En outre, les équations de *Langmuir* et de *Freundlich* ont montré une meilleure description des données des isothermes expérimentales d'adsorption.

**Mots clés :** Cuivre, nitrates, phosphates, adsorption, charbon actif, bentonite.

## Abstract

The aim of this work is to study the removal by adsorption of copper, nitrates and phosphates in aqueous solutions.

Various adsorbent were tested such as powdered activated carbon (PAC), granular activated carbon (GAC), the natural bentonite of Maghnia (Bb) and after its activation (Ba) by sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ).

Effect of certain reaction parameters influencing adsorption was studied. The application of models of the kinetics and the adsorption equilibrium was detailed.

The results of the tests of adsorption showed the efficiency of the adsorbents employed for the removal of the three studied pollutants. In distilled water, the maximum adsorbed quantity ( $q_m$ ) of copper, nitrates and phosphates were respectively 2.2 mg/g (on PAC), 13.16 mg/g (on GAC) and 4.49 mg/g (on Ba). Our results also showed the effectiveness of tested adsorbents in the denitrification of groundwater containing initially nitrates and in dephosphatation of groundwater enriched by phosphates.

Reactional parameters such as pH, the amount of the adsorbent and the initial content of pollutant influence considerably the capacity of adsorption of each adsorbent. The modeling of the kinetics of adsorption showed that the model of pseudo-second order describes perfectly the experimental data of adsorption. The modeling of the kinetics of adsorption shows that the model of pseudo-second order describes perfectly the experimental data of adsorption. The intra-particle diffusion is involved in the adsorption mechanism and takes place in several stages (two or three) for the three pollutants studied. In addition, the equations of *Langmuir* and *Freundlich* show a better description of the experimental data of the isotherms of adsorption tested.

**Keywords:** Copper, nitrates, phosphates, adsorption, activated carbon, bentonite

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إزالة النحاس، النترات والفسفات في محاليل مائية عن طريق الإمتزاز. عدة مواد ممتزة تم اختبارها وهي الفحم المنشط المسحوق (CAP)، الفحم المنشط الحبيبي (CAG)، بنتونيت من مغنية في شكلها الخام (Bb) وبعد تفعيلها (Ba) باستعمال حمض الكبريت ( $H_2SO_4$ ). تم دراسة تأثير العديد من العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز مع تطبيق عدة نماذج متعلقة بحركية وتوازن الإمتزاز. كما أجري تطبيق هذه التقنية بغرض إزالة النترات والفسفات من مياه طبيعية معدنية. اظهرت النتائج المتحصل عليها فعالية المواد المختبرة في إزالة الملوثات الثلاثة المدروسة. في الماء المقطر، قيم الكمية القصوى الممتزة ( $q_m$ ) للنحاس، النترات والفسفات كانت بالترتيب 2,2 مغ/غ (CAP)، 13,16 مغ/غ (CAG) و 4,49 مغ/غ (Ba). كما بينت النتائج ايضا فعالية الممتزات المدروسة في إزالة النترات المتواجدة في المياه الجوفية و إزالة الفوسفات من المياه الجوفية التي اضيف لها عنصر الفوسفات. العوامل المؤثرة مثل pH، كمية المادة الممتزة و التركيز الأولي للملوث تؤثر كلها بشكل ملحوظ على قدرة الإمتزاز لكل الممتزات. نمذجة حركية الإمتزاز اثبتت أن نموذج شبه الدرجة الثانية يصف بدقة البيانات التجريبية للإمتزاز. آلية الإمتزاز تتضمن الانتشار داخل الحبيبات والذي يتم في عدة مراحل (اثنين او ثلاثة). بالإضافة إلى ذلك، معادلات لانغموير و فروندليتش أظهرت وصفا أفضل للبيانات التجريبية من المعادلات الأخرى التي تم اختبارها.

**الكلمات المفتاحية:** النحاس، النترات، الفوسفات، الإمتزاز، الكربون المنشط، البنتونيت

# Sommaire

---

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## Partie Bibliographique

### Chapitre I : *Etat de connaissances sur le cuivre, les nitrates et les phosphates*

I.1. Introduction.....	05
I.2. Le cuivre.....	05
I.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre .....	05
I.2.2. Le cuivre dans la vie quotidienne de l'homme.....	08
I.2.2.1. Origine naturelle du cuivre.....	08
I.2.2.2. Domaine d'utilisation du cuivre.....	08
I.2.2.3. Le cuivre dans les denrées.....	08
I.2.2.4. Apport quotidien recommandé.....	09
I.2.2.5. Métabolisme de cuivre par l'être humain.....	09
I.2.3. Effets et nuisances de cuivre.....	10
I.2.4. Le cuivre dans l'environnement et dans les eaux.....	11
I.2.5. Contamination des eaux par le cuivre en Algérie.....	12
I.2.6. Valeurs limites pour le cuivre dans les eaux de consommation.....	13
I.2.7. Elimination du cuivre par adsorption.....	13
I.3. Les nitrates.....	14
I.3.1. Caractéristiques des nitrates.....	14
I.3.2. Origine des nitrates.....	15
I.3.3. Les nitrates dans l'atmosphère.....	16
I.3.4. Présence des nitrates dans les aliments.....	16
I.3.5. Les nitrates dans les sols.....	17
I.3.6. Présence des nitrates dans les eaux naturelles.....	17
I.3.7. Les effets des nitrates.....	19
I.3.7.1. Sur la Santé humaine.....	19
I.3.7.2. Sur les plantes .....	20
I.3.7.3. Sur les animaux .....	20
I.3.7.4. Sur les eaux naturelles.....	21
I.3.8. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie.....	22
I.3.9. Valeurs limites pour les nitrates.....	24
I.3.10. Elimination des nitrates par adsorption.....	25
I.4. Les phosphates.....	26
I.4.1. Caractéristiques chimiques des phosphates.....	26
I.4.2. Formes minérales du phosphore.....	27
I.4.3. Formes organiques du phosphore.....	28
I.4.4. Cycle du phosphore dans l'environnement.....	29
I.4.5. Le phosphore dans le milieu aquatique.....	30
I.4.6. Le phosphore dans les eaux résiduaires.....	30
I.4.7. Utilisation du phosphore.....	31
I.4.8. Impact des phosphates sur la santé.....	32

I.4.9. Impact des phosphates sur l'environnement.....	32
I.4.10. Pollution des eaux par les phosphates en Algérie.....	34
I.4.11. Valeurs limites pour les phosphates dans les eaux de consommation.....	35
I.4.12. Elimination des phosphates par adsorption.....	35
I.5. Conclusion.....	36

## **Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption**

II.1. Introduction.....	37
II.2. Théorie de l'adsorption.....	37
II.2.1. Définition.....	37
II.2.2. Principe général de l'adsorption.....	38
II.2.3. Description de processus d'adsorption.....	38
II.2.3.1. Théorie de la couche monomoléculaire.....	39
II.2.3.2. Théorie de la couche multimoléculaire.....	39
II.2.3.3. Théorie de la condensation pelliculaire.....	39
II.2.4. Aspect quantitatif de l'adsorption.....	39
II.3. Caractéristiques de l'adsorption.....	40
II.3.1. Adsorption physique.....	40
II.3.1.1. définitions.....	40
II.3.1.2. forces de la physisorption (interactions intermoléculaires).....	40
II.3.1.3. Potentiels d'adsorption physique.....	41
II.3.2. Adsorption chimique.....	42
II.3.3. Les liaisons adsorbat-adsorbant.....	43
II.3.4. Aspect énergétique de l'adsorption.....	44
II.4. Étude du mécanisme d'adsorption.....	44
II.4.1. Étapes de l'adsorption.....	44
II.4.2. Cinétique d'adsorption.....	46
II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	46
II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre.....	47
II.4.3.2. Model pseudo-second ordre.....	48
II.4.3.4. Model de diffusion intraparticulaire.....	49
II.4.3.3. Modèle d'Elovich.....	50
II.5. Étude de l'équilibre d'adsorption.....	51
II.5.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	51
II.5.2. Principaux types des isothermes.....	52
II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
II.5.3.1. Isotherme de Langmuir.....	55
II.5.3.2. Isotherme de Freundlich.....	56
II.5.3.3. Isotherme BET (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	57
II.5.3.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R).....	58
II.5.3.5. Isotherme de Temkin.....	58
II.5.3.6. Isotherme d'Elovich.....	59
II.5.4. Validation des isothermes (calcul des erreurs).....	59
II.6. Facteurs influençant l'adsorption.....	60
II.6.1. Surface spécifique.....	60
II.6.2. Porosité de l'adsorbant.....	61

II.6.3. Polarité .....	62
II.6.4. Facteurs liés à l'adsorbat .....	62
II.6.5. Autres facteurs .....	62
II.7. Application de l'adsorption en phase liquide.....	63
II.8. Conclusion.....	64

### **Chapitre III: Données générales sur le charbon actif et la bentonite**

III.1. Introduction.....	65
III.2.1. Utilisation du charbon actif dans le domaine dans le domaine de traitement des eaux .....	65
III.2.2. Origine du charbon.....	66
III.2.3. Procédé de fabrication du charbon actif.....	67
III.2.3.1. Carbonisation.....	67
III.2.3.2. Activation.....	68
III.2.4. Propriétés du charbon actif.....	69
III.2.4.1. Propriétés texturales.....	69
III.2.4.2. Propriétés chimiques.....	70
III.2.4. Régénération du charbon actif.....	71
III.3. Les argiles.....	72
III.3.1. Utilisation des argiles dans le domaine dans le domaine de traitement des eaux.....	72
III.3.2. Structure des matériaux argileux.....	72
III.3.3. Classification d'argiles.....	74
III.3.3.1. Minéraux 1/1 (kaolinite, $d=7 \text{ \AA}$ ).....	75
III.3.3.2. Minéraux 2/1 (les montmorillonites, $d=10 \text{ \AA}$ ).....	76
III.3.3.3. Minéraux argileux T:O:T:O (2:1:1).....	78
III.3.4. Les montmorillonites.....	79
III.3.4.1. Bentonites naturelles.....	79
III.3.4.2. Bentonites activées.....	80
III.3.5. Propriétés physico-chimiques des argiles.....	81
III.3.5.1. Hydratation et gonflement.....	81
III.3.5.2. Capacité d'échange cationique.....	82
III.3.5.3. Surface spécifique.....	82
III.4. Conclusion.....	83

## **Partie Expérimentale**

### **Chapitre I: Procédure expérimentale**

I.1. Introduction.....	84
I.2. Préparation des solutions mères.....	84
I.2.1. Solution mère du $\text{Cu}^{2+}$ .....	84
I.2.2. Solution mère des nitrates.....	85
I.2.3. Solution mère des phosphates.....	85
1.3. Caractéristiques des milieux de dilution.....	85
1.4. Méthodes de dosage.....	87



1.4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques.....	87
1.4.2. Dosage du cuivre.....	88
1.4.3. Dosage de nitrates.....	90
1.4.4. Dosage de phosphates.....	92
1.5. Caractéristiques générales des adsorbants testés .....	94
1.5.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	94
1.5.2. Charbon actif en grains (CAG).....	94
1.5.3. Bentonite de Maghnia.....	94
1.6. Techniques d'analyse des adsorbants testés .....	96
1.6.1. Diffraction des rayons X.....	96
1.6.1.1. Principe de fonctionnement de DRX.....	96
1.6.1.2. Résultats de l'analyse DRX.....	98
1.6.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	100
1.6.2.1. Principe de fonctionnement.....	101
1.6.2.2. Résultats de l'analyse IR.....	101
1.7. Description des essais d'adsorption.....	103
1.8. Conclusion.....	104

## **Chapitre II: Adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur charbon actif**

II.1. Introduction.....	106
II.2. Adsorption du cuivre sur CAP et CAG .....	107
II.2.1. Étude cinétique.....	107
II.2.1.1. Effet du temps d'agitation.....	107
II.2.1.2. Influence du pH de la solution.....	108
II.2.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	110
II.2.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	110
II.2.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	111
II.2.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris).....	112
II.2.1.3.4. Modèle d'Elovich.....	114
II.2.2. Étude du rapport cuivre/charbon actif.....	115
II.2.2.1. Effet de la dose de charbon actif.....	115
II.2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre.....	116
II.2.3. Étude de l'équilibre d'adsorption de cuivre.....	117
II.2.3.1. Isotherme d'adsorption.....	117
II.2.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	118
II.2.3.4. Isotherme de Langmuir.....	119
II.2.3.5. Isotherme de Freundlich.....	120
II.2.3.6. Isotherme Dubinin–Radushkevich.....	121
II.2.3.7. Isotherme de Temkin.....	122
II.2.3.8. Isotherme d'Elovich.....	123
II.3. Adsorption des nitrates sur CAP et CAG.....	125
II.3.1. Étude cinétique.....	126
II.3.1.1. Effet du temps d'agitation.....	126
II.3.1.2. Influence du pH de la solution.....	127
II.3.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	128
II.3.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	129

II.3.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	130
II.3.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire (Weber et Morris).....	131
II.3.1.3.4. Modèle d'Elovich.....	133
II.3.2. Étude du rapport nitrates /charbon actif.....	134
II.3.2.1. Effet de la dose de charbon actif.....	134
II.3.2.2. Effet de la teneur initiale en nitrates.....	136
II.3.3. Étude de l'équilibre d'adsorption de nitrates.....	137
II.3.3.1. Isotherme d'adsorption.....	137
II.3.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates.....	137
II.3.3.3. Isotherme de Langmuir.....	138
II.3.3.4. Isotherme de Freundlich.....	139
II.3.3.5. Isotherme de Dubinin–Radushkevich.....	140
II.3.3.6. Isotherme de Temkin.....	141
II.3.3.7. Isotherme d'Elovich.....	142
II.4. Adsorption des phosphates sur CAP et CAG.....	143
II.4.1. Étude cinétique.....	143
II.4.1.1. Effet du temps d'agitation.....	143
II.4.1.2. Influence du pH de la solution.....	145
II.4.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	147
II.4.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren).....	148
II.4.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard).....	149
II.4.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	150
II.4.1.3.4. Modèle d'Elovich.....	152
II.4.2. Étude du rapport phosphates /charbon actif.....	153
II.4.2.1. Effet de la dose de charbon actif.....	153
II.4.2.2. Effet de la teneur initiale en phosphates.....	154
II.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption de phosphates.....	156
II.4.3.1. Isotherme d'adsorption.....	156
II.4.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de phosphates.....	156
II.4.3.3. Isotherme de Langmuir.....	157
II.4.3.4. Isotherme de Freundlich.....	158
II.4.3.5. Isotherme Dubinin–Radushkevich.....	159
II.4.3.6. Isotherme de Temkin.....	160
II.4.3.7. Isotherme d'Elovich.....	161
II.5. Conclusion.....	162

**Chapitre III: Adsorption du cuivre, des nitrates et  
des phosphates sur bentonite**

III.1. Introduction.....	164
III.2. Adsorption du cuivre sur bentonite.....	165
III.2.1. Étude cinétique.....	165
III.2.1.1. Effet du temps d'agitation.....	165
III.2.1.2. Influence du pH de la solution.....	166
III.2.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	167
III.2.2. Étude du rapport cuivre/bentonite.....	170
III.2.2.1. Effet de la dose de la bentonite.....	170
III.2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre.....	171

---

III.2.3. Étude de l'équilibre d'adsorption de cuivre.....	172
III.2.3.1. Isotherme d'adsorption.....	172
III.2.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	173
III.3. Essais d'adsorption des nitrates sur la bentonite.....	177
III.3.1. Étude cinétique.....	177
III.3.1.1. Effet du temps d'agitation.....	177
III.3.1.2. Influence du pH de traitement .....	179
III.3.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	180
III.3.2. Étude du rapport nitrate/bentonite.....	184
III.3.2.1. Effet de la dose de la bentonite.....	184
III.3.2.2. Effet de la teneur initiale en nitrates.....	185
III.3.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates.....	186
III.3.3.1. Isotherme d'adsorption.....	186
III.3.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates.....	187
III.4. Essais d'adsorption des phosphates sur la Bentonite.....	191
III.4.1. Étude cinétique.....	191
III.4.1.1. Effet du temps d'agitation.....	191
III.4.1.2. Influence de pH de la solution.....	193
III.4.1.3. Analyse de la courbe cinétique.....	194
III.4.2. Étude du rapport phosphates/bentonite.....	198
III.4.2.1. Effet de la dose de la bentonite.....	198
III.4.2.2. Effet de la teneur initiale en phosphates.....	200
III.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des phosphates.....	201
III.4.3.1. Isotherme d'adsorption.....	201
III.4.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de phosphates.....	202
III.5. Récapitule des résultats des essais d'adsorption.....	206
III.5.1. Les essais d'adsorption de cuivre.....	206
III.5.2. Les essais d'adsorption des nitrates.....	207
III.5.3. Les essais d'adsorption des phosphates.....	208
III.6. Conclusion.....	209
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>211</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>215</b>
<b>Annexe.....</b>	

## Liste des figures

N°	Titre	Page
01	Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix	07
02	Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu	07
03	Cycle de l'azote	15
04	Photographie représentant l'eutrophisation des eaux naturelles (Oued Djedi (Oumache-Biskra), Septembre 2016)	24
05	Présentation chimique de l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	27
06	Distribution des différentes formes solubles du phosphore en fonction du pH	28
07	Cycle du phosphore avec ou sans perturbation anthropique	29
08	Termes de base pour l'adsorption	38
09	Schéma de l'adsorption physique	41
10	Potentiel de Lennard-Jones 12-6	42
11	Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	45
12	Classification des isothermes d'adsorption	52
13	Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et al. (1974).	54
14	Représentation de la surface interne et externe d'un charbon	61
15	Représentation schématique de la structure du charbon actif	68
16	Représentations schématisées d'un grain poreux	70
17	Modèle d'un fragment d'une surface de carbone actif oxydé	71
18	Structure des couches tétraédriques et des couches octaédriques	73
19	Structure générale d'un cristal de phyllosilicates	74
20	Représentation de la structure de la kaolinite	76
21	Représentation de la structure de vermiculite	77
22	Représentation de la structure de la montmorillonite	78
23	Représentation de la structure de chlorite	78
24	Appareil d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre (Univ. Biskra).	89
25	Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par SAA	90
26	Spectrophotomètre utilisé pour le dosage de nitrates	90
27	Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée	91
28	Spectrophotomètre (JENWAY 6305 UV) utilisé pour le dosage de phosphates	93
29	Exemple d'une courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage de phosphates en UV	94
30	Principe de la DRX (géométrie de Bragg-Brentano)	97
31	Diffractomètre de type D8 Advance- Bruker AXS (Univ. Biskra).	97
32	Diffractogramme DRX du charbon actif en poudre	98
33	Diffractogramme DRX de la bentonite : a) brute, b) activée.	99
34	Spectrophotomètre infrarouge Shimadzu (laboratoire VTRS, Univ. El Oued)	101
35	Spectre IR du charbon actif en poudre	102

<b>36</b>	Spectres IR des bentonites testées	103
<b>37</b>	Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de temps d'agitation ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP = CAG = 2g/l).	107
<b>38</b>	Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).	109
<b>39</b>	Présentation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP = CAG = 2 g/l).	111
<b>40</b>	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).	112
<b>41</b>	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).	113
<b>42</b>	Présentation du modèle d'Elovich de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).	115
<b>43</b>	Effet de la dose de charbon sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , temps d'agitation= 4h).	116
<b>44</b>	Effet de la teneur initiale en cuivre sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, CAP = CAG = 2 g/l, temps d'agitation= 4h).	117
<b>45</b>	Isotherme expérimentale d'adsorption des ions $Cu^{2+}$ sur le CAP et le CAG en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, $T = 293 \pm 1\text{K}$ )	118
<b>46</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de Langmuir ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h, $T = 293 \pm 1\text{K}$ )	119
<b>47</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de Freundlich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h, $T = 293 \pm 1\text{K}$ ).	121
<b>48</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de Dubinin–Radushkevich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h, $T = 293 \pm 1\text{K}$ ).	122
<b>49</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de Temkin ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h, $T = 293 \pm 1\text{K}$ ).	123
<b>50</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation d'Elovich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h, $T = 293 \pm 1\text{K}$ ).	124
<b>51</b>	Évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction du temps d'agitation, a) en eau distillée (pH=6,1) , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, CAP = CAG =	126

	1g/l).	
<b>52</b>	Évolution de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (CAP= CAG = 1 g/l).	128
<b>53</b>	Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (1g/l), a) Eau distillée (pH non ajusté , b) Eau minéralisée (pH=7,12).	129
<b>54</b>	Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l) a) Eau distillée , b) Eau minéralisée.	130
<b>55</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) CAP, b) CAG, en eau distillée (pH non ajusté, $[\text{NO}_3^-]_0 = 40\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).	131
<b>56</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) CAP, b) CAG, en eau minéralisée (pH non ajusté, $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37\text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).	132
<b>57</b>	Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l)	133
<b>58</b>	Effet de la masse de charbon actif sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté, $[\text{NO}_3^-]_0 = 40\text{ mg/l}$ , $t_{\text{CAP}}= 1,5\text{h}$ , $t_{\text{CAG}}=2\text{h}$ ).	134
<b>59</b>	Effet de la masse de charbon actif sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau minéralisée (pH non ajusté, $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37\text{ mg/l}$ , $t_{\text{ion}}=3\text{h}$ ).	135
<b>60</b>	Effet de la teneur initiale en nitrates sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté, $[\text{NO}_3^-]_0 = 40\text{ mg/l}$ , dose de charbon=1g/l).	136
<b>61</b>	Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur le CAP et le CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1\text{ K}$ )	137
<b>62</b>	Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de Langmuir, a) Eau distillée , b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1\text{ K}$ ).	138
<b>63</b>	Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de Freundlich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1\text{ K}$ )	139
<b>64</b>	Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de Dubinin–Radushkevich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1\text{ K}$ ).	140
<b>65</b>	Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par	141

	l'équation de Temkin, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1$ K).	
<b>66</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation d'Elovich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T=291\pm 1$ K).	142
<b>67</b>	Évolution de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du temps d'agitation (CAP = CAG = 1g/l, pH non ajusté).	144
<b>68</b>	Évolution de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (CAP= CAG = 1 g/l).	145
<b>69</b>	Concentration de différentes espèces des phosphates en fonction du pH	146
<b>70</b>	Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l).	148
<b>71</b>	Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l).	149
<b>72</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) CAP, b) CAG, en eau distillée (pH non ajusté, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).	150
<b>73</b>	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) CAP, b) CAG, en eau minéralisée (pH non ajusté, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5,22\text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).	151
<b>74</b>	Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l).	152
<b>75</b>	Effet de la dose de charbon actif sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau distillée (pH non ajusté, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5\text{ mg/l}$ , temps d'agitation= 3h).	153
<b>76</b>	Effet de la masse de charbon actif sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau minéralisée (pH non ajusté, $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5,22\text{ mg/l}$ , temps d'agitation = 30 min).	153
<b>77</b>	Effet de la teneur initiale en phosphates sur : a) Quantité adsorbée, b) Pourcentage d'élimination en eau distillée (pH non ajusté, temps d'agitation= 3h).	155
<b>78</b>	Effet de la teneur initiale en phosphates sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination en eau minéralisée (pH non ajusté, temps d'agitation = 30 min).	155
<b>79</b>	Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur le CAP et le CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, $T= 291 \pm 1$ K)	156
<b>80</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de Langmuir, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée, pH non ajusté, $T= 291 \pm 1$ K).	157

<b>81</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de Freundlich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, T= 291 ±1 K).	158
<b>82</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de Dubinin–Radushkevich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, T= 291 ±1 K).	159
<b>83</b>	Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de Temkin, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, T= 291 ±1 K).	160
<b>84</b>	Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation d'Elovich, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, T= 291 ±1 K).	161
<b>85</b>	Variation de la quantité adsorbée du cuivre en fonction du temps d'agitation ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb = Ba = 2 g/l).	165
<b>86</b>	Variation de la quantité adsorbée du cuivre en fonction du pH de traitement en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).	166
<b>87</b>	Présentation du modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).	167
<b>88</b>	Présentation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).	168
<b>89</b>	Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba =2 g/l).	168
<b>90</b>	Présentation du modèle d'Elovich de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba =2 g/l).	168
<b>91</b>	Effet de la masse de bentonite sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ ).	171
<b>92</b>	Effet de la teneur initiale en cuivre sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, Bb= Ba =2 g/l).	172
<b>93</b>	Isotherme expérimentale de l'adsorption des $Cu^{2+}$ sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté, T= 290 ±1 K)	173
<b>94</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Langmuir ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, T= 290 ±1 K)	174
<b>95</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Freundlich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, T= 290 ±1 K)	174
<b>96</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Dubinin–Radushkevich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH non ajusté, T= 290 ±1 K)	174
<b>97</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Temkin ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , pH de l'eau distillée, T= 290 ±1 K)	175
<b>98</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation	175



	d'Elovich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH de l'eau distillée, $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )	
99	Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, $Bb = Ba = 1 \text{ g/l}$ ).	178
100	Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée ( $Bb = 1 \text{ g/l}$ ).	179
101	Linéarisation du modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba a) en eau distillée, b) en eau minéralisée, ( $Bb = Ba = 1 \text{ g/l}$ , pH non ajusté).	181
102	Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba a) en eau distillée, b) en eau minéralisée, ( $Bb = Ba = 1 \text{ g/l}$ , pH non ajusté).	181
103	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) Bb, b) Ba, en eau distillée (pH non ajusté, $[NO_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , $Bb = Ba = 1 \text{ g/l}$ ).	181
104	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) Bb, b) Ba, en eau minéralisée (pH non ajusté, $[NO_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , $Bb = Ba = 1 \text{ g/l}$ ).	182
105	Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, dose de l'adsorbant = $1 \text{ g/l}$ ).	182
106	Effet de la dose de bentonite sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté, $[NO_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation = $1,5 \text{ h}$ ).	184
107	Effet de la dose de bentonite sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau minéralisée (pH non ajusté, $[NO_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation = $3 \text{ h}$ ).	185
108	Effet de la teneur initiale en nitrates sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté, $[NO_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , dose de bentonite = $1 \text{ g/l}$ ).	186
109	Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur bentonite en eau distillée ( $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).	186
110	Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur bentonite en eau minéralisée ( $C_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).	187
111	Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de Langmuir, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).	187
112	Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de <i>Freundlich</i> , a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).	188
113	Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de <i>Dubinin–Radushkevich</i> , a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,	188

	T=293±1 K).	
114	Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de <i>Temkin</i> , a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=293±1 K).	188
115	Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation d' <i>Elovich</i> , a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=293±1 K).	189
116	Variation de la quantité des phosphates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Bb = Ba= 1g/l, pH non ajusté).	192
117	Variation de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (Bb= 1 g/l).	193
118	Linéarisation du modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l).	195
119	Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l).	195
120	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) Bb, b)Ba, en eau distillée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l).	195
121	Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) Bb, b) Ba, en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l).	196
122	Linéarisation du modèle d' Elovich de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l).	196
123	Effet de la dose de la bentonite sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau distillée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5 mg/l).	199
124	Effet de la dose de la bentonite sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5 mg/l).	199
125	Effet de la teneur initiale en phosphates sur : a) la quantité adsorbée, b) le pourcentage d'élimination en eau distillée (pH non ajusté, dose de bentonite = 1g/l).	200
126	Effet de la teneur initiale en phosphates sur : a) la quantité adsorbée, b) le pourcentage d'élimination en eau minéralisée (pH =7,78, dose de bentonite = 1g/l).	201
127	Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur la bentonite en eau distillée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5 mg/l, T=290±1 K).	201
128	Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur la bentonite en eau minéralisée (pH non ajusté, C <sub>0</sub> = 5 mg/l, T=290±1 K).	201
129	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de Langmuir, a) en eau distillée , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=290 ±1 K).	202
130	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par	202

	l'équation de Freundlich, a) en eau distillée , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=290±1 K).	
<b>131</b>	Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de Dubinin-Radushkevich, a) en eau distillée , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=290±1 K).	203
<b>132</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de Temkin, a) en eau distillée , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=290±1 K).	203
<b>133</b>	Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur Bentonite par l'équation de Temkin, a) en eau distillée , b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=290±1 K).	203
<b>134</b>	Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption du cuivre en eau distillée. <i>Conditions</i> : C <sub>0</sub> =5mg/l, dose de l'adsorbant = 2g/l, pH non ajustée	206
<b>135</b>	Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption des nitrates en eau distillée. <i>Conditions</i> : C <sub>0</sub> = 40 mg/l, dose d'adsorbant = 1g/l, pH non ajustée.	207
<b>136</b>	Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption des nitrates en eau minéralisée. <i>Conditions</i> : C <sub>0</sub> = 20,37 mg/l, dose de l'adsorbant = 1g/l, pH non ajustée.	208
<b>137</b>	Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption des phosphates en eau distillée. <i>Conditions</i> : C <sub>0</sub> = 5 mg/l, dose d'adsorbant = 1g/l, pH non ajustée	208
<b>138</b>	Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption des phosphates en eau minéralisée. <i>Conditions</i> : dose d'adsorbant = 1g/l, pH non ajustée.	209

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
01	Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre	7
02	Classification des phyllosilicates	75
03	Surface spécifique et capacité d'échange cationique de quelques types d'argile d'après Morel (1996)	83
04	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de forage de Lioua date de prélèvement: Février 2012	86
05	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de forage de Sidi Okba, date de prélèvement : Février 2013	86
06	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de robinet de la ville de Biskra (Mars 2015)	86
07	Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage de cuivre par SAA (Février 2011)	90
08	Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage de nitrates en eau distillée	91
09	Données de l'étalonnage pour le dosage de phosphates en eau distillée	93
10	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute	95
11	Composition chimique de la bentonite de Maghnia	95
12	Distances interlamellaire dhkl des phases de la montmorillonite (brute et activée).	100
13	Résultats optima de l'étude cinétique (pH de l'eau distillée, CAP= CAG = 2 g/l)	108
14	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l)	111
15	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l)	112
16	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l)	114
17	Paramètres du modèle d'Elovich pour l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l)	115
18	Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG	125
19	Résultats optima de l'étude cinétique de l'adsorption des nitrates (pH non ajusté, CAP= CAG =1 g/l).	127
20	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	129
21	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	131
22	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des	133

	nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	
<b>23</b>	Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	134
<b>24</b>	Résultats de la dénitrification des solutions de fortes teneurs initiales en nitrates.	136
<b>25</b>	Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.	138
<b>26</b>	Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.	139
<b>27</b>	Constantes de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.	140
<b>28</b>	Constantes de l'isotherme de Temkin et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.	141
<b>29</b>	Constantes de l'isotherme d'Elovich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.	142
<b>30</b>	Résultats optima de l'étude cinétique (pH non ajusté, CAP= CAG = 1 g/l).	144
<b>31</b>	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des phosphates sur le charbon actif (CAP= CAG = 1 g/l).	148
<b>32</b>	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	149
<b>33</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	151
<b>34</b>	Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).	152
<b>35</b>	Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.	158
<b>36</b>	Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.	159
<b>37</b>	Constantes de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.	160
<b>38</b>	Constantes de l'isotherme de Temkin et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG	161
<b>39</b>	Constantes de l'isotherme d'Elovich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.	162
<b>40</b>	Résultats optima de l'étude cinétique (pH non ajusté, dose de bentonite = 2 g/l).	166
<b>41</b>	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile= 2 g/l).	169
<b>42</b>	Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre sur	169

	bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile= 2 g/l).	
<b>43</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile= 2 g/l).	169
<b>44</b>	Paramètres du modèle d' <i>Elovich</i> de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile= 2 g/l).	169
<b>45</b>	Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cuivre sur bentonite	176
<b>46</b>	Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates (pH non ajusté, $B_b = B_a = 1 \text{ g/l}$ ).	179
<b>47</b>	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	182
<b>48</b>	Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l)	183
<b>49</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates Sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	183
<b>50</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates Sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	183
<b>51</b>	Constantes de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des nitrates sur bentonite	190
<b>52</b>	Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.	190
<b>53</b>	Constantes de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.	190
<b>54</b>	Constantes de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption des nitrates sur bentonite	190
<b>55</b>	Constantes de l'isotherme d' <i>Elovich</i> pour l'adsorption des nitrates sur bentonite	190
<b>56</b>	Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des phosphates (pH non ajusté, $B_b = B_a = 1 \text{ g/l}$ ).	192
<b>57</b>	Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des phosphates sur bentonite (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	197
<b>58</b>	Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des phosphates sur bentonite (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	197
<b>59</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur $B_b$ et $B_a$ (dose de l'adsorbant= 1 g/l).	197
<b>60</b>	Paramètres du modèle d' <i>Elovich</i> de l'adsorption des phosphates sur $B_b$ et $B_a$ (dose de l'adsorbant = 1g/l).	197
<b>61</b>	Constantes de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.	204
<b>62</b>	Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des phosphates	204

	sur bentonite.	
<b>63</b>	Constantes de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption des phosphates sur bentonite	204
<b>64</b>	Constantes de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption des phosphates sur bentonite	205
<b>65</b>	Constantes de l'isotherme d'Elovich pour l'adsorption des phosphates sur bentonite	205

## Liste des acronymes scientifiques

---

<b>ADN</b>	Acide Désoxyribonucléique
<b>ARN</b>	Acide Ribonucléique
<b>Ba</b>	Bentonite activée
<b>Bb</b>	Bentonite brute
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet et Teller
<b>CA</b>	Charbon actif
<b>CAG</b>	Charbon actif en grains
<b>CAP</b>	Charbon actif en poudre
<b>CE</b>	Comité européennes
<b>Ce</b>	Concentration à l'équilibre
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique
<b>cond</b>	conductivité
<b>D-R</b>	Dubinín-Radushkevich
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>ENOF</b>	Entreprise national des produits miniers
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Fer ferrique
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Fer ferreux
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>HCl</b>	Acide Chlorhydrique
<b>IR</b>	Infra-rouge
<b>JORA</b>	Journal officiel de la république algérienne
<b>KBr</b>	Potassium bromide
<b>KCrO<sub>4</sub></b>	Chromate de potassium
<b>LARHYSS</b>	Laboratoire de Recherche en Hydraulique de Surface et Souterraines
<b>N<sub>2</sub></b>	Azote
<b>NaOH</b>	Soude (hydroxyde de sodium)
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Ammonium
<b>nm</b>	nanomètre
<b>OMS</b>	Organisation mondiale de la santé
<b>P</b>	Phosphore
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Pentoxyde de phosphore
<b>pH</b>	Potentiel hydrogène
<b>pHpzc</b>	pH zéro charge
<b>qe</b>	quantité adsorbée à l'équilibre
<b>qt</b>	quantité adsorbée à l'instant t
<b>RMSE</b>	Racine de l'erreur quadratique moyenne
<b>SAA</b>	Spectrophotométrie d'absorption Atomique
<b>SEE</b>	Somme des carrés des écarts



<b>VTRS</b>	Laboratoire de Valorisation et Technologie des ressources sahariennes
<b><math>X^2</math></b>	Chi-carré
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Chlorure de zinc
<b>ZnSO<sub>4</sub></b>	Sulfate de zinc
<b>μm</b>	micromètre

## ***Introduction générale***

# Introduction Générale

---

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau potable devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes (Rodier, 1978). Ce développement de l'industrie s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère, du sol et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. De plus, les insuffisances existantes dans la protection des eaux naturelles face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Afoufou et Achour, 2002).

La pollution résultante des activités anthropiques représente une menace inquiétante vis-à-vis de l'être humain et l'environnement. Les eaux usées industriels et l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures de la contamination des eaux naturelles.

Parmi les polluants des eaux, notre étude a accès sur l'étude de l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates.

Les métaux lourds sont toxiques, ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants (An et al., 2001). Parmi ceux-ci, le cuivre est un oligo-élément essentiel pour le métabolisme humain. Cependant, des doses excessifs de ce métal peuvent être responsables de l'anémie ou de toxicité développée (Bhattacharyya et Gupta, 2011).

Les nitrates sont des polluants inorganiques, dont la mobilité et la stabilité peuvent les rendre très dangereux dans les eaux naturelles (Mena-Duran et al., 2007). Elles contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. Les nitrates peuvent être également la cause de certain nombre de problèmes graves pour la santé humaine tel que la méthémoglobinémie (Ozturk et Bektas, 2004), et de la formation potentielle de nitrosamines cancérigènes (Bhatangar et al., 2010 ; Shahmoradi et al., 2015).

Les phosphates dans les eaux naturelles et quel que soit leur origine favorisent le développement des algues, diminuent l'oxygène dissous et réduisent la biodiversité dans les écosystèmes aquatiques (Huang et al., 2015). A des doses élevées, les sels de phosphate peuvent engendrer de problèmes de santé (Potelon et Zysman, 1998).

Il convient ainsi d'accorder une attention particulière à la réglementation relative aux eaux de boisson. Cette réglementation est devenue de plus en plus stricte afin de limiter la pollution des eaux de surface et souterraines. En effet, la norme de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) retient comme valeur limite 2 mg/l de cuivre dans les eaux de consommation. Pour les nitrates, une teneur limite de 50 mg/l a été fixée pour une personne exposée à court terme (OMS, 2004). La réglementation algérienne a fixé la teneur maximale en phosphore de 10 mg/l dans les eaux de surface, et de 5 mg/l dans les eaux souterraines (JORA, 2011).

Par conséquent, le traitement des eaux contaminées s'avère nécessaire, afin de se conformer d'une part aux normes de potabilité et d'éviter tout risque sanitaire liée à une éventuelle toxicité de ces composés d'autres part.

Pour cela, plusieurs procédés performants sont employés pour la production de l'eau potable. Ces procédés sont basés principalement sur des méthodes biologiques (Cemagref, 2004), la précipitation chimique (Tchobanoglous et al., 2003), l'échange ionique (Chen et al., 2002), la coagulation-floculation (Youcef et Achour, 2005), et l'adsorption sur des charbons (Youcef et al., 2014, Ouakouak et Youcef, 2016) et sur des argiles (Youcef et Achour, 2005).

Dans ce contexte, l'adsorption paraît être une technique simple et très efficace pour la réduction d'une gamme large de polluants minéraux et organiques. Le charbon actif constitue un support très puissant caractérisé par une grande surface spécifique et une porosité développée. Les charbons actifs sont présentés généralement soit sous forme de poudre, soit sous forme granulée en lits filtrants.

Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois performants et moins coûteux. Parmi ces argiles, les bentonites sont riches en montmorillonite et peuvent être utilisées avec efficacité pour l'enlèvement de plusieurs polluants. Elles sont disponibles, moins coûteuses, et présentent des caractéristiques texturales importantes. La bentonite peut être utilisée à l'état brut ou activé. Le traitement d'activation par voie thermique ou par utilisation des acides (acide sulfurique ou acide chlorhydrique) a pour but d'améliorer la capacité de sorption de la bentonite (Mena-Duran et al., 2007 ; Bekele et al., 2014).

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif l'étude de l'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates en utilisant différents adsorbants à savoir le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG), la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb) et activé chimiquement (Ba ). Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de l'eau distillée ou des eaux minéralisées. Des applications de l'adsorption pour la dénitrification des eaux naturellement minéralisées seront aussi effectuées.

Ce travail se présente en deux parties:

- La première partie relative à une synthèse bibliographique et comporte trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de connaissance sur les polluants étudiés où nous détaillerons la pollution des eaux naturelles par le cuivre, les nitrates et les phosphates. Les caractéristiques de ces éléments et leurs effets néfastes sur l'être humain et sur l'environnement seront également cités.

Le deuxième chapitre portera sur les aspects théoriques de l'adsorption, la description du mécanisme d'adsorption, les facteurs influençant la capacité d'adsorption et les hypothèses de la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption.

Le troisième chapitre présentera un aperçu sur les charbons actifs et les bentonites et leur utilisation dans le domaine de traitement des eaux.

- La seconde partie sera consacrée à la présentation des essais expérimentaux et elle comportera trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous allons donner une description de la méthodologie expérimentale, les caractéristiques des produits et du matériel utilisés, les méthodes de dosages et le protocole suivi pour réaliser les essais d'adsorption.

Dans le deuxième chapitre nous discuterons les résultats relatifs à l'adsorption de chaque polluant étudié sur les charbons actifs (CAP et CAG) en eau distillée. Les effets de différents paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH du milieu, rapport adsorbat/adsorbant) sur le mécanisme d'adsorption seront étudiés. Plusieurs modèles d'adsorption seront appliqués pour simuler les données expérimentales d'adsorption.

Le troisième chapitre exposera les résultats des essais d'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur la bentonite brute (Bb) et la bentonite activée (Ba) par l'acide sulfurique. Comme dans le chapitre précédent, l'effet de différents paramètres sur l'adsorption et la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption de chaque polluant sur chaque adsorbant seront détaillés.

En ce qui concerne l'application du procédé d'adsorption pour l'élimination des nitrates et des phosphates des eaux naturelles, l'efficacité des charbons actifs testés (CAP et CAG) et des bentonites (Bb et Ba) sera examinée pour la dénitrification d'une eau souterraine contenant initialement des nitrates et la déphosphatation des eaux souterraines dopées en phosphates.

L'ensemble de nos résultats seront comparés à ceux de plusieurs travaux qui ont été publiés par différents chercheurs.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui donnera un rappel sur l'objectif de la thèse et qui rassemblera tous les résultats des essais réalisés avec une proposition de quelques perspectives.

## **Partie Bibliographique**

## **Chapitre I**

### ***Etat de connaissances sur le cuivre, les nitrates et les phosphates***



---

## ***Etat de connaissances sur le cuivre, les nitrates et les phosphates***

### **I.1. Introduction**

Les eaux naturelles deviennent de plus en plus contaminées par des polluants d'origine naturelle ou anthropique. La majeure partie de cette contamination provient de différentes activités humaines à savoir l'activité domestique, industrielle et agricole. Le cuivre, les nitrates et les phosphates sont parmi les polluants les plus répandus dans le domaine de production de l'eau de consommation. La présence de ces éléments indésirables dans les eaux naturelles à fortes concentrations conduit d'une part à la dégradation de la qualité de ces eaux et d'autre part engendre des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les caractéristiques physico-chimiques des trois polluants précités (cuivre, nitrates et phosphates), leurs origines ainsi que leurs effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Nous donnerons un aperçu sur leur présence dans les eaux naturelles ainsi que les normes requises concernant les teneurs admissibles de ces éléments.

Enfin, nous présenterons quelques travaux relatifs à l'élimination de ces trois polluants par le procédé d'adsorption sur les charbons actifs et sur les argiles.

### **I.2. Le cuivre**

#### **I.2.1. Propriétés physico-chimiques du cuivre**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, il appartient au groupe 11 et de période 4. Sa masse atomique est de 63,45g/mole. Il est représenté par deux isotopes stables :  $^{63}\text{Cu}$  (69,17%),  $^{65}\text{Cu}$  (30,83%).

Dans la classification périodique des éléments, le cuivre appartient au groupe I.B des métaux, au même titre que Ag, Au, et Rg (*Nekrassov, 1969*). A l'état élémentaire, le cuivre possède trois valences, +1, +2, et +3, et les espèces les plus courantes sont les valences +1 (ion cuivreux) et +2 (ion cuivrique). Le cuivre peut se trouver en solution sous forme d'ion cuivrique ou complexé avec des matières organiques ou inorganiques. Les quantités relatives des diverses espèces de cuivre dépend du pH et de la présence d'autres contaminants organiques. A un pH supérieur à 7, il est plus soluble dans les eaux acides et précipite sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Tandis qu'au pH caractéristique de l'eau douce et à des teneurs typiques en carbone inorganique, la plus grande partie du cuivre soluble est présentée sous forme de complexes de carbonates cuivriques (*Gidas, 1998*).

Le diagramme d'équilibres potentiel-pH établi par Pourbaix pour le système Cu-H<sub>2</sub>O est représenté par la figure 1 (*David, 2003*). Tandis que, la figure 2 montre les différentes espèces du cuivre en fonction du pH (*Weng et al., 2007*). Le tableau 1 illustre les principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre.

Ce métal est insoluble dans l'eau, mais la plupart de ses sels sont solubles : chlorures, nitrates, et sulfates de cuivre. Les carbonates, hydroxydes et sulfures de cuivre sont quant à eux insolubles (*Boucheseiche et al., 2002*). La couleur caractéristique du cuivre résulte de sa structure électronique : ce métal constitue une exception à la loi de Madelung, n'ayant qu'un électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux. La solution de cuivre apparaît verdâtre, une caractéristique qu'il partage avec l'or lorsque la luminosité est faible (*Haddoud, 2013*).

L'hydroxyde  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  se dépose sous forme d'un précipité bleu pâle lorsqu'on fait agir un alcali sur les solutions de sel de  $\text{Cu}^{2+}$ . Il est presque insoluble dans l'eau. L'oxyde de cuivre (II) ( $\text{CuO}$ ) noir, se rencontre parfois dans la nature et peut être aisément obtenu par chauffage du cuivre à l'air (*Nekrassov, 1969*).

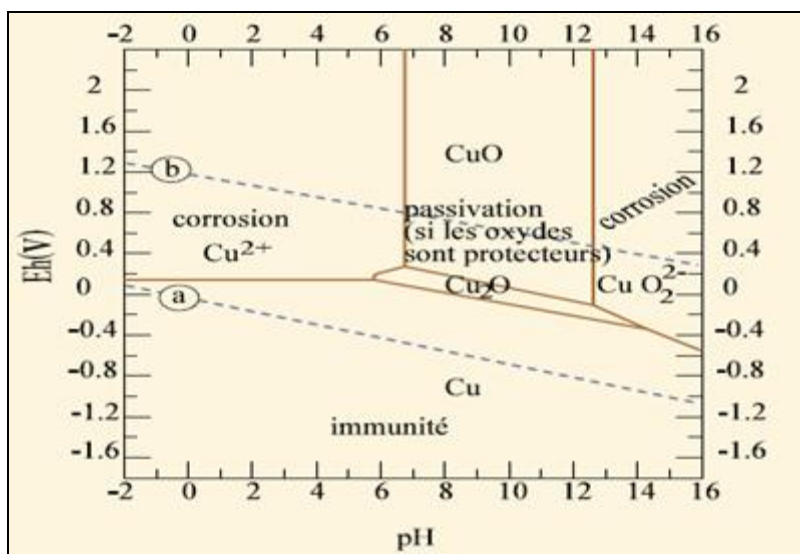


Figure 1: Diagramme potentiel-pH du système cuivre-eau ou diagramme de Pourbaix (David, 2003).

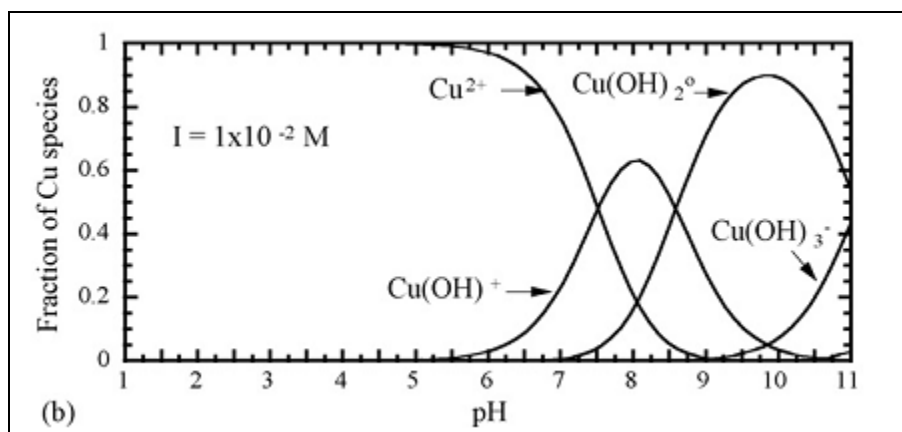


Figure 2: Distribution des espèces de cuivre en fonction de pH du milieu (Weng et al., 2007).

Tableau 1: Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre (Nekrassov, 1969)

Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	configuration	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative	Conductivité électrique (Hg=1)
Cu	63,546	29	4S <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	1083	2880	9,0	57

Dans l'eau pure, le cuivre a la particularité de posséder un domaine d'immunité (la forme stable est le cuivre métallique), dans le domaine de stabilité de l'eau et en milieu réducteur ; le métal est alors thermodynamiquement stable, et ne se corrode pas. Cela est valable sans la présence d'espèces complexantes (Cl<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>,...). En présence de soufre, par exemple, ce

domaine d'immunité disparaît (*David, 2003*).

## **I.2.2. Le cuivre dans la vie quotidienne de l'homme**

### **I.2.2.1. Origine naturelle du cuivre**

Les métaux sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète (*Huss, 2011*). Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre, les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais (*Arris, 2008; IN E R I S, 2013*). A l'air, il se recouvre d'une mince couche de carbonate basique (*Rodier, 1984*). Les teneurs en cuivre des sols varient selon les caractéristiques géographiques locales (*Potelon et Zysman, 1998*).

Le cuivre ne se dégrade pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les animaux et plantes lorsqu'il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre (*Potelon et Zysman, 1998*).

### **I.2.2.2. Domaine d'utilisation du cuivre**

En raison de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique, le cuivre est l'un des métaux les plus utilisés (*Rodier, 1984*). Le cuivre est employé dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments de peintures et de céramiques (*Potelon et Zysman 1998; Miquel, 2001*). Dans l'agriculture, les sels de cuivre (acétate, sulfate, dérivés organiques) sont mis en œuvre en tant qu'insecticides, algicides ou fongicides. Au sujet de la fabrication des articles de bijouterie et autres objets de luxe, on utilise des alliages d'or ou d'argent avec le cuivre (*Nekrassov, 1969*). En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, nickel et zinc) (*Arris, 2008*).

### **I.2.2.3. Le cuivre dans les denrées**

De nombreux métaux utilisés dans des procédés industriels arrivent dans l'environnement humain par des émissions atmosphériques, aquatiques ainsi que par des rejets solides, tels que le cuivre (*Miquel, 2001*). Parmi ces métaux, le cuivre un contaminant qui peut s'introduire dans le corps humain par le biais de l'alimentation, la respiration, l'absorption cutané et

l'exposition quotidienne aux innombrables produits chimiques dispersés et rejetés dans le sol, l'eau et l'air (*Gherbi, 2008*).

Le cuivre peut être trouvé dans la nourriture de l'être humain, où il est établi qu'une personne ordinaire digère environ 2 mg de cuivre par jour, à partir des sources variées (*Miquel, 2001*). Parmi les principales sources alimentaires de cuivre on trouve le foie, les crustacés, les coquillages, le chocolat, les noix, les algues... En outre, les céréales, les viandes et le poisson contribuent chacun pour 20 à 30 % de nos besoins en cuivre, les fruits et légumes entre 10 et 15 % (*I. C. A., 2001*).

#### **I.2.2.4. Apport quotidien recommandé**

Le cuivre est un oligo-élément essentiel pour l'être humain et indispensable au certains processus métabolique. Il contribue au bon fonctionnement de l'organisme chez l'adulte et il est particulièrement important pour la croissance des enfants.

L'Organisation Mondiale de la Santé recommande un apport quotidien minimum de 30 mgCu/kg poids pour les adultes, et de 40 mgCu/kg poids pour les nourrissons (*OMS, 1973*).

La carence en cuivre peut entraîner, chez l'homme et les animaux, des anémies, des lésions cardiovasculaires, et des anomalies osseuses (*OMS, 1973; Schoenemann et al., 1990*).

#### **I.2.2.5. Métabolisme de cuivre par l'être humain**

Le cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes (*D'angelo et al., 2005*). Dans le corps humain, le cuivre contribue au transport du fer dans le sang, au renforcement des os, au métabolisme du glucose et du cholestérol, au développement du cerveau ainsi qu'aux fonctions cardiaques, hépatiques, nerveuses et immunitaires (*Williams et al., 1973*). Il est présent également dans de nombreuses protéines et métallo-enzymes qui sont impliquées dans les réactions d'oxydo-réductions avec l'oxygène, dans la production d'énergie et d'autres processus physiologiques (*Fekhaoui et al., 1986*).

La majeure partie du cuivre est absorbée à partir de l'estomac et du duodénum des voies gastro-intestinales. Leur concentration tissulaire est maximale dans le cerveau et dans le foie (*U.S.E.P.A, 1985*). Dans l'organisme, le foie retient essentiellement plus le cuivre que les

autres métaux. Chez l'homme, environ 65% du cuivre sont présents dans la fraction soluble et 8% dans les mitochondries (*Fekhaoui et al., 1986*).

Des études de l'équilibre métabolique, ont mis en évidence que l'élimination urinaire ne joue qu'un rôle mineur dans la clairance du cuivre et la principale voie d'excrétion est la bile. Parmi les autres voies mineures d'excrétion, on compte la salive, la sueur, l'écoulement menstruel et l'excrétion dans l'intestin à partir du sang (*Davis et Mertz, 1987*). La demi-vie biologique pour la clairance du cuivre à partir du corps est très courte (quelques heures); ainsi, le cuivre n'a pas tendance à s'accumuler dans l'organisme (*U.S.E.P., 1980*).

### **I.2.3. Effets et nuisances du cuivre**

Les métaux lourds sont des contaminants non biodégradables, et ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (*Miquel, 2001*). Un excès de cuivre peut causer des problèmes de santé importants, sachant que les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine (*Pyatt et al., 2005*).

Malgré la toxicité du cuivre par l'ingestion d'eau est inhabituelle chez l'homme, les sels de cuivre ayant une saveur très désagréable. De plus, l'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains (*Burch et al., 1975*). La mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre (*Sedira, 2013*).

Des niveaux excessifs peuvent endommager le foie et les reins, et peuvent être responsables de l'anémie ou de toxicité développée (*Bhattacharyya et Gupta, 2011*). Les symptômes de la toxicité aiguë du cuivre sont : goût métallique dans la bouche, nausée, vomissement, douleur épigastrique, diarrhée, jaunisse, hémolyse, hémoglobinurie, hématurie et oligurie (*U.S. E.P.A., 1980*).

Il existe peu de données sur les maladies provoquées par d'ingestion du cuivre à long terme. D'après *Salem et al. (2000)*, l'apparition de quelques maladies chroniques dans la ville du Caire, a une relation avec l'eau potable contaminée par des métaux lourds. De plus, ils ont montré que l'insuffisance rénale est liée à l'eau contaminée par le plomb et le cadmium, la cirrhose du foie est due au cuivre et au molybdène, et l'anémie chronique est attribuée à la

présence de cuivre et de cadmium. L'intoxication chronique de cuivre est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration (*Sedira, 2013*).

Dans les eaux et les sols, le cuivre a une incidence sur le nombre et la biodiversité des organismes (*Komarek et al., 2010*). Chez les plantes, et dans les parties souterraines, un excès de cuivre se traduit par la diminution du développement racinaire (*Daniels et al., 1972*). Tandis que dans les parties aériennes, les effets d'une toxicité métallique sont sensiblement les mêmes que ceux de la déficience et le dépérissement des jeunes pousses (*Foy et al., 1978*) résultant d'une inhibition du processus photosynthétique (*Irtelli et al., 2009*).

#### **I.2.4. Le cuivre dans l'environnement et dans les eaux**

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous le compartiment de la biosphère terre, air, océan où les échanges sont permanents avec des flux naturels complétés par des flux d'origine anthropique (*Gherbi, 2008*). La production mondiale de cuivre et leur utilisation dans différents processus et produits industriels sont toujours en augmentation continue. L'apport naturel de cuivre dans les eaux résulte de la dégradation et de la dissolution du minerai de cuivre.

Le cuivre introduit dans le milieu aquatique par suite de l'activité humaine provient notamment des effluents des usines de traitement des eaux usées, de l'emploi d'algicides aquatiques à base de cuivre (date de cuivre), des bains de placage, de l'utilisation agricole de pesticides à base de cuivre et des effluents industrielles (*Environnement Canada, 1994*).

L'origine des métaux lourds peut être géologique. C'est ainsi que certaines eaux souterraines peuvent contenir quelques dizaines de  $\mu\text{g/l}$ . Par contre, dans les eaux de surface, les teneurs en éléments métalliques signent le plus souvent des contaminations d'origine anthropique (*Rodier et al., 2009*).

Les eaux de rinçage constituent la plus grande source de cuivre dans les eaux usées rejetées par l'industrie du revêtement de surface (*Patterson et al., 1985*). Cet élément peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à  $1\text{mg/l}$  sous forme ionique ou de complexes (*Potelon et Zysman, 1998*). Pour les eaux des réseaux d'adduction publique ce sont les corrosions des canalisations, notamment à l'intérieur des immeubles, qui sont, le plus souvent, responsable de la contamination par le cuivre au robinet du consommateur (*Rodier et al., 2009*).

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Avec des ligands minéraux, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme de nombreux complexes stables, migre en profondeur dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide et risque alors de contaminer l'eau souterraine (*INERIS, 2013*).

### **I.2.5. Contamination des eaux par le cuivre en Algérie**

Les données disponibles sur la qualité de l'eau révèlent que plusieurs ressources en eau en Algérie sont polluées par des effluents industriels non traités.

Selon *Benadda et al. (2003)*, les valeurs élevées des indicateurs de pollution tel que  $\text{Cu}^{2+}$  caractérisent un état de pollution extrême des milieux récepteurs dans la plaine de Maghnia, Oued El Abbès et Oued Ouerdifou et surtout le barrage Hammam Boughrara.

Les travaux de *Menani et Zuita (2004)* mettent en évidence le risque de contamination de la nappe phréatique de la plaine d'El Madher (Batna). Cette pollution est due aux rejets industriels non épurés en amont. Les principales activités industrielles susceptibles d'être considérées comme polluantes sont : la production textile, les tanneries, la production du lait et ses dérivés, la production de batteries pour véhicules (02 unités), la production de goudron, l'abattoir avicole et de viande rouge. Selon ces mêmes auteurs, les résultats d'analyses chimiques de quelques échantillons d'eaux prélevées dans la plaine d'El Madher. Montrent que les concentrations de cuivre varient entre 0,75 et 2,26 mg/l pendant la période d'Avril et Mai 2001.

Selon *Djorfi et al., (2010)*, la décharge publique d'Annaba (Berka Zerga) est l'une des nombreuses décharges non contrôlées de l'Algérie. Le site reçoit près de 500 tonnes/jour de déchets solides d'origines urbaine et industrielle stockés directement sur le sol. Les valeurs relevées en cuivre témoignent d'une contamination importante des eaux de la nappe. En effet, la valeur minimale de 4,05 mg/l est enregistrée au niveau de la source. La valeur maximale (26,74 mg/l) est enregistrée au niveau du point P5.

Pour les lixiviats, la valeur minimale enregistrée est de 256,76 mg/l et la valeur maximale enregistrée est de 517,74 mg/l.

La répartition des teneurs en cuivre montre que les concentrations les plus élevées ont été relevées au niveau des points situés à proximité de l'oued Zied et de la décharge alors que les



faibles valeurs, qui restent largement supérieures à la norme, ont été enregistrées au niveau des points situés au centre de la plaine, loin de toute source de pollution. L'origine de ces teneurs serait de nature géologique.

Le port d'Alger, qui fait l'objet d'une surveillance soutenue révèle dans tous les cas et dans tous ses compartiments, des niveaux critiques en pollution par les métaux lourds notamment le cuivre : 55,692 à 143,765 µg/g. Les concentrations trouvées en polluants métalliques classent le port d'Alger comme zone à risque la plus importante du littoral algérien. En plus un nombre impressionnant de rejets aboutissent à l'intérieur même du port soit 24 rejets déversant toutes formes de rejets (urbain, industriels, pluviales) (*A.P.P.L, 1994*).

### **I.2.6. Valeurs limites pour le cuivre dans les eaux de consommation**

La directive des communautés européennes (CEE) indique comme valeur limite du cuivre dans l'eau destinée à la consommation humaine de 0,1mg/l (*Potelon et Zysman, 1998*). Tandis que, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fixe comme teneur maximale de cuivre de 2 mg/l (tableau 1 dans l'annexe) (*OMS, 2006*). Les normes américaines et françaises retiennent comme niveau guide une concentration de 1mg/l (*Potelon et Zysman, 1998*).

Selon la norme algérienne, la concentration maximale a été fixée à 2 mg / l de cuivre dans les eaux de surface, et à 0,05 mg/l dans les eaux souterraines (tableau 2 dans l'annexe) (*JORA, 2011*).

### **I.2.7. Elimination du cuivre par adsorption**

Le contrôle des teneurs en métaux lourds et en particulier le cuivre dans les eaux de consommation, nécessite le recours à des techniques particulières, efficaces et performantes.

Les méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses sont basées essentiellement sur la précipitation chimique, l'échange ionique, l'osmose inverse, le traitement électrochimique, des procédés à membrane ou l'adsorption.

Les travaux de *Tumin et al. (2008)* et *Bohli et al. (2013)* sur l'élimination de cuivre par des charbons actifs ont montré que la cinétique d'adsorption de cuivre est assez lente (quelques heures de contact). *Ghaedi et al. (2015)* ont mis en évidence la réversibilité du processus d'adsorption de cuivre par le charbon actif. Ceci est dû à la compétition entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les ions  $\text{H}^+$  sur la surface du charbon actif.

*Youcef et Achour (2005)* avaient étudié l'adsorption de cuivre sur deux argiles bentonitiques. Ils

ont mis en évidence l'efficacité et la rapidité du processus d'adsorption de cuivre en utilisant une dose de 2g/l d'argile. Ces mêmes auteurs ont montré que la bentonite sodique est légèrement efficace que celle calcique.

D'autres travaux réalisés par *Djeffal (2008)* sur l'élimination des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba, par adsorption sur une argile locale (kaolin) ont montré que la quantité de cation  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbé sur un gramme de solide adsorbant est optimale à 25°C et décroît lorsque la température du milieu augmente, mettant en évidence le caractère exothermique du phénomène d'adsorption. Ces mêmes travaux ont signalé que le modèle de *Langmuir* semble mieux convenir que le modèle de *Freundlich* à la fixation du métal sur l'argile.

*Bendaho et al. (2014)* ont indiqué que l'équilibre d'adsorption du cuivre sur l'argile est atteint seulement pendant un temps de contact de 20 min. Ces auteurs ont montré également que l'efficacité d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur l'argile brute et activée est améliorée avec le pH, la masse de l'argile et la concentration d'adsorbat.

D'après *Abollino et al. (2003)*, le mécanisme d'adsorption de cuivre pourrait être influencé par la valeur de pH. Une amélioration de l'élimination des ions cuivre à des pH supérieurs à 6, ce qui peut s'expliquer par la formation des oxydes de cuivre. Ce même comportement de cuivre a été mis en exergue par d'autres chercheurs (*Bohli et al., 2013; Youcef et Achour, 2005; Ghaedi et al., 2015*). Le modèle cinétique de pseudo-second ordre (modèle de *Blanchard*) a été trouvé pour mieux décrire la cinétique d'adsorption de cuivre sur des charbons (*Rahman et al., 2014; Ghaedi et al., 2015*) et sur des argiles (*Veli et Alyuz, 2007; Weng et al., 2007; Bhattacharyya et Gupta, 2011*).

### I.3. Les nitrates

#### I.3.1. Caractéristiques des nitrates

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$ , sa masse moléculaire est de 62 g. mol<sup>-1</sup>. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- $\text{NO}_3^-$ . Ainsi un gramme d'ion  $\text{NO}_3^-$  correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique.

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre,

de formule ( $\text{KNO}_3$ ), le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ), le nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) ou le nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés, est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (Banas et Lata, 2006).

### I.3.2. Origine des nitrates

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. À l'état gazeux ( $\text{N}_2$ ), il constitue environ 78 % de l'atmosphère terrestre. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : ( $\text{NO}_2^-$ ), azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), azote organique (Marie-Odile, 1992). Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrites formes d'azote, qu'elles soient dans l'air, le sol ou l'eau, sont gérées par le cycle biogéochimique de l'azote (figure 3).

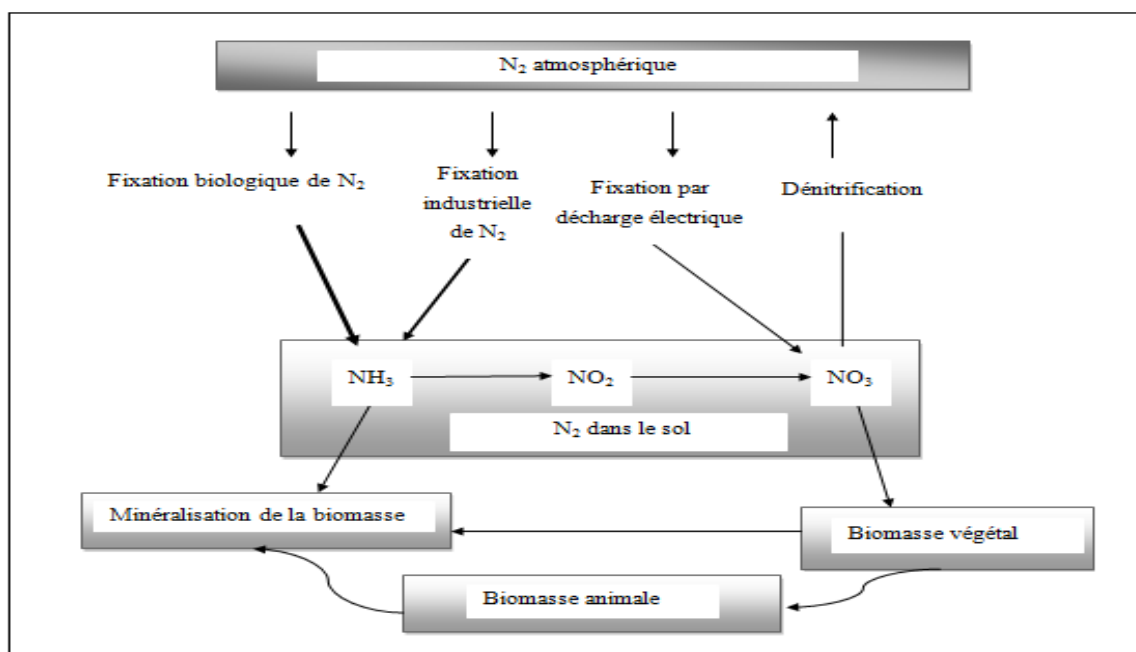


Figure 3: Cycle de l'azote (Hopkins, 2003).

On appelle cycle de l'azote les diverses transformations que subit l'azote dans la biosphère. La plupart entre elles sont d'origine microbienne et leur importance agronomique est considérable car elles régissent le bilan de l'azote du sol et la mise en disposition de la plante des formes minérales (Henin, 1981). Pour une circulation

effective des nutriments dans le cycle de l'azote, chaque composant du cycle doit servir comme récepteur et comme source (*Van Diest, 1994*).

Selon *Mariotti, (1980)*, les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification.

- ✓ La fixation : correspond au passage de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ) en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- ✓ L'assimilation : est la transformation de la matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- ✓ L'ammonification : est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.
- ✓ La nitrification : est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate via par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- ✓ La dénitrification : est la réduction des nitrates en azote gazeux de bactéries dénitrifiantes.

### **I.3.3. Les nitrates dans l'atmosphère**

Les nitrates sont des particules secondaires (aérosols) formées par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote ( $NO_x$ ) réagissent avec des substances existantes aux préalables dans l'air, tel que comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote ainsi formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium (*Ramade, 1998*).

Des bactéries dénitrificatrices entrent en compétition avec les plantes et transforment les nitrates en azote gaz ( $N_2$ ) qui retourne à l'atmosphère. La diminution de l'azote atmosphérique en ammoniac (fixation de l'azote) s'effectue biologiquement par des organismes vivants.

Au contact de l'humidité atmosphérique, les oxydes d'azote se transforment en acide nitrique ( $HNO_3$ ). Une autre partie de cet acide est absorbé par des particules de l'atmosphère et se dépose sous forme de particules sèches (*Talhi, 2010*).

### **I.3.4. Présence des nitrates dans les aliments**

L'apport journalier en nitrates provenant des aliments varie en fonction du régime alimentaire. Selon *Schuddeboom (1993)*, les fruits contiennent de teneurs faibles en nitrates. Il arrive que

les fraises en renferment plus de 100 mg/kg, le raisin atteint 17 mg/kg et pour les oranges, les pommes, les poires, et les cerises, les quantités varient habituellement entre 0 et moins de 10 mg/kg.

A propos des légumes comme les betteraves, le céleri, la laitue, les épinards et les radis représentent près de 85 à 90 % de l'apport alimentaire en nitrates chez les adultes, les concentrations dans ces aliments pouvant atteindre 1700 à 2400 mg/kg. Fort heureusement, la cuisson à l'eau réduit la teneur en nitrates (*Fletcher et al., 1987*).

### **I.3.5. Les nitrates dans les sols**

En l'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines. Lorsque la plante a achevé son cycle saisonnier, des bactéries nitrifiantes du sol commence à dégrader peu à peu la matière organique et la transforme en nitrates. Ces derniers sont à leur tour utilisés par les autres espèces végétales pour leur propre croissance. On estime qu'un sol normal renferme environ 1000 kg d'azote par hectare. Seule une fraction est transformée en nitrates (*Alouane, 2012*).

Une autre source naturelle est due à l'urine des animaux. Celle-ci contient de l'urée et de l'ammoniac, qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans les sols. Généralement, cette source est diffuse et négligeable. Il en va de même des déjections humaines, qui contiennent également de l'ammoniac et de l'urée, et qui, si elles sont concentrées en un point, peuvent engendrer un excès de nitrates. Il a été démontré que les cimetières (par décomposition des corps) entraînent aussi des nitrates. Mais ces sources restent très négligeables (*Alouane, 2012*).

### **I.3.6. Présence des nitrates dans les eaux naturelles**

Dans le domaine aquatique, l'azote se trouve essentiellement sous forme moléculaire ( $N_2$ ) ou ionisée : Nitrates ( $NO_3^-$ ), Nitrites ( $NO_2^-$ ), ammonium ( $NH_4^+$ ) et sous forme organique dissoute ou particulaire (protéine, acides aminés, urée,...). Ces différentes formes de l'azote sont en perpétuelle évolution. Elles passent de l'une à l'autre par des processus physico-chimique et notamment biochimique. Les nitrates ne représentent qu'une des multiples formes de

l'azote présent dans l'eau, tout en constituant, généralement, la forme la plus abondante de l'azote minéral (*Belghiti et al., 2013*).

Les nitrates sont naturellement présents dans l'eau mais, selon les milieux, leur concentration évolue entre 1 et 2 mg/l (milligramme par litre) pour l'eau superficielle, alors qu'en eau souterraine leur taux varie 0,1 à 1 mg/l. Une moyenne qui peut, cependant, connaître de très fortes disparités (*CNRS, 2005*).

L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines (*Gaudreau et Mercier, 1998*). Celles-ci résultent de différentes sources : urbaines, agricoles ou industrielles. C'est néanmoins souvent l'agriculture qui est pointée du doigt, pour son mise en œuvre de divers engrais azotés (*Mission Agrobiosciences, 2013*).

Les sources ponctuelles et non ponctuelles de contamination par les nitrates peuvent inclure le ruissellement urbain et agricole, des lixiviats de décharge, des fuites dans les systèmes de fosses septiques, l'élimination des déchets non traités industriels et sanitaires dans des conditions dangereuses, du fumier animal, les NO<sub>x</sub> de l'air d'éjection des déchets à partir d'appareils de contrôle de la pollution (*Bhatnagar et al., 2010*).

La présence de grandes concentrations de nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dans l'eau potable est devenue une préoccupation sérieuse dans le monde entier au cours des dernières décennies (*Nuhoglu et al., 2002*). D'autre part, la présence excessive de cet élément chimique dans le sol peut contaminer les sources d'alimentation en eau et soulever des préoccupations pour la santé humaine et animale (*OMS, 2007*).

Plusieurs recherches et bilans des activités agricoles ont été faits ces dernières années pour comprendre les mécanismes entraînant l'augmentation continue de nitrate dans les eaux. L'utilisation d'engrais minéraux n'est pas la source unique de nitrates. Mais c'est l'ensemble du système de culture et la dynamique du cycle de l'azote qui déterminent le risque d'entraînement de ces substances chimiques dans les nappes. Ces risques sont liés aux facteurs suivants, dans l'ordre (*Marie-Odile, 1992*) :

1. Le type de sol et la quantité d'eau drainante,
2. La durée d'occupation du sol et la rotation pratiquée,

### 3. La sur-fertilisation azotée.

#### **I.3.7. Les effets des nitrates**

En raison de sa solubilité dans l'eau, l'ion nitrate peut être le contaminant des eaux souterraines le plus répandue dans le monde, en imposant une grave menace pour l'eau potable et de provoquer aussi des perturbations écologiques (*Liu et al., 2005*). Des hautes concentrations de  $\text{NO}_3^-$  dans l'eau potable peuvent conduire à un risque potentiel pour la santé publique et l'environnement. De hautes teneurs en  $\text{NO}_3^-$  sont connues pour stimuler la croissance des algues favorisant ainsi l'eutrophisation des plans d'eau (*Bhatnagar et al., 2010*).

##### **I.3.7.1. Sur la santé humaine**

La présence d'un risque suppose l'existence d'un danger et la notion d'exposition à savoir : durée, niveau et voies d'exposition. Dans ce cas, les nitrates présents dans l'eau potable peuvent présenter un « danger ». Dans l'organisme, une partie de ses éléments azotés (nitrates) se transforment en nitrites qui se fixent sur l'hémoglobine qui ne peut plus transporter l'oxygène. A forte dose, l'intoxication provoque une méthémoglobinémie plus connue sous le nom de « maladie bleue » ou cyanose (*INVS, 2016*).

Entre 1945 et 1970, près de 2000 cas de méthémoglobinémies ont été rapportés dans la littérature mondiale, la majorité de ces cas étant associés à la consommation d'eaux de puits privés présentant de fortes teneurs en nitrates. Depuis les années 1990, aucun cas de méthémoglobinémie imputable à l'eau n'a été rapporté dans les pays développés (*INVS, 2016*).

Les nourrissons de moins de trois mois et les femmes enceintes sont plus vulnérables à la méthémoglobinémie. Les premiers symptômes de méthémoglobinémie peuvent apparaître lorsque le niveau de cette dernière dans le sang dépasse 10 % et consistent principalement en une cyanose. La méthémoglobinémie peut également conduire à des problèmes respiratoires et neurologiques (55 % à 60 %) et même à la mort lorsque le niveau de méthémoglobine sanguin est supérieur à 70 % (*Bryson, 1996; Gaudreau et Mercier, 1998*).

La toxicité des nitrates provient donc de leur réduction en nitrites. Les nitrites transforment le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) du sang en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et l'hémoglobine devient incapable de transporter l'oxygène. Il s'agit d'une oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine. La

stœchiométrie de la réaction entre l'ion nitrite et l'oxyhémoglobine est comme suit (*L'hirondel, 1996*):



Certains composés azotés tels que les nitrates, l'ammoniac et les nitrites ont été souvent présents dans l'eau potable et divers types d'eaux usées. En particulier les nitrates qui peuvent provoquer de graves problèmes, y compris les maladies d'eutrophisation et de l'infection, comme le cancer, la cyanose et du tube digestif (*Wang et al., 2007*).

Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines. Ces substances peuvent, à long terme, provoquer le cancer de l'estomac ou des intestins (*Wehbe, 2008*).

En outre, certaines études préliminaires (*Santé Canada, 1992*) mettent en évidence que l'ingestion d'eau potable renfermant de fortes concentrations de nitrates pourrait avoir un retentissement sur le comportement.

### **I.3.7.2. Sur les plantes**

Les effets toxiques des polluants atmosphériques azotés sur la végétation peuvent s'exercer indirectement, via de réactions chimiques dans l'atmosphère, ou directement, par assimilation des dépôts sur le feuillage, le sol ou la surface de l'eau (*OMS, 1997*). Divers symptômes montrent la toxicité de l'azote à savoir : réduction de la capacité totale d'assimilation et chute du feuillage (*Miller et al., 1979*).

Les feuilles peuvent également assimiler l'ammoniac non ionisé ( $\text{NH}_3$ ), qui peut être toxique quand les concentrations ambiantes sont élevées. L'ammoniac peut avoir des effets indirects sur les propriétés des sols et des effets directs sur la structure et les fonctions des plantes (*Environnement Canada, 1997b*).

### **I.3.7.3. Sur les animaux**

La toxicité de l'azote chez les animaux terrestres est associée soit à la consommation de plantes renfermant de fortes concentrations de nitrate soit à la pollution atmosphérique (dioxyde d'azote, ammoniac ou nitrate). Les nitrites et les nitrates présents dans l'eau ont



toutefois été incriminés dans l'induction d'une méthémoglobinémie chez de jeunes animaux (*OMS, 1977*).

Généralement, les travaux réalisés chez l'animal avec les nitrates et les nitrites n'ont pas démontré d'effet cancérigène. Une étude récente a cependant conclu à une activité carcinogène équivoque chez des souris femelles B6C3F1 (tendance positive à l'augmentation du nombre de tumeurs avec la dose) exposées au nitrite de sodium par l'eau potable (*National Toxicology Program, 2001*). Différents types de tumeurs cancéreuses (ex.: poumon, foie, rein, ...) ont également été observés lorsque des nitrites et des amines ont été administrés simultanément (*Kitano et al., 1997*).

#### **I.3.7.4. Sur les eaux naturelles**

L'intensification de l'agriculture, du fait du changement dans l'occupation des sols (notamment l'accroissement de la part des terres arables), de la pratique de l'irrigation et de l'usage d'intrants chimiques a eu des effets néfastes sur les ressources naturelles. Certain nombre de diagnostics font ressortir (*Lacroix et Beaudoin, 2007*):

- La pollution des nappes profondes par les nitrates et les pesticides qui peuvent générer un problème de potabilité,
- La pollution des eaux de surface par les nitrates et le phosphore, très dommageable pour la faune d'eau douce est en termes d'eutrophisation,
- La destruction d'écosystèmes.

Dans les eaux souterraines, les nitrates entraînent une modification des conditions d'oxydo-réduction du milieu ainsi qu'une modification de l'écologie de ces milieux.

Les nitrates affectent également les eaux de surface. Ceux-ci proviennent du rejet d'eaux usées urbaines et des nappes souterraines et mais l'apport reste essentiellement agricole. Une partie de ces nitrates se décompose par dénitrification au cours des échanges fleuve/nappe alluviale, une autre se dépose au fond de la rivière où les conditions anaérobies sont favorables à la dénitrification.

Mais le principal désagrément causé par les nitrates concerne les eaux superficielles, via l'eutrophisation. Quand celles-ci sont trop chargées en nitrates et en phosphates, cela favorise la croissance des algues : le phytoplancton et les macrophytes (végétaux fixés) se développent

de manière excessive, ce qui augmente la matière organique du fleuve, matière organique qui, à la mort des algues, se dégrade en consommant de l'oxygène, créant ainsi des conditions d'anoxie entraînant la mort des poissons et invertébrés présents dans le milieu. Ce phénomène est accentué pendant l'été (photosynthèse accrue) (*Arnaudet et Bonnet-Lebrun, 2010*).

### **I.3.8. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie**

En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans quelques plaines agricoles et les rejets des eaux usées domestiques et industriels ont augmenté les concentrations des nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années. De nombreuses enquêtes ont mis en évidence que la pollution par les nitrates des eaux souterraines a atteint un stade alarmant.

Le programme de surveillance des eaux de sources et de puits, effectué par le laboratoire de chimie des eaux de l'A.N.R.H, a montré la présence depuis 1994 d'une forte teneur en nitrates dans les eaux souterraines, dans le centre du pays (la plaine de la Mitidja, le Haut Chélif) et à l'Ouest (Sidi Bel Abbès), avec une concentration excédant largement la dose maximale de 50 mg/l (*Benmani et al., 1995*).

La mise en œuvre du système d'information géographique (SIG) par *Abdelbaki et Boukli (2007)* a permis d'établir des cartes numérisées de la qualité des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen. Les résultats obtenus ont montré que ces eaux contiennent des concentrations en nitrates dépassent les normes par endroit. Par exemple au forage d'Ain Defla, la teneur en nitrates atteint 82 mg/l. Ces nitrates proviennent soit par la matière organique enfouie dans le sol (résidus des précédentes récoltes, humus,...), soit par les engrais ou par les rejets domestiques et industriels.

Dans la cuvette de Chéria (Nord Est algérien), les concentrations de nitrates sont importantes (100 mg/l) notamment dans les eaux de la partie sud de la zone d'étude. Ces concentrations ont été détectées dans les puits de faible profondeur qui ne disposent d'aucune protection. L'origine des nitrates pourrait être due à la présence d'un grand nombre d'élevages d'ovins et de bovins dans la région (*Baali et al., 2007*).

Dans ce sujet, L'étude réalisée par *Harrat (2007)* avait pu estimer les concentrations de nitrates de quelques barrages algériens. Au cours de cette étude, la forte teneur en nitrates et en

nitrites est observée dans le barrage de Beni Haroun qui est le plus grand barrage en Algérie. Cette augmentation qui est constatée dans des périodes bien définies de l'année, correspond généralement aux périodes d'introduction des engrais dans les terrains agricoles.

Plusieurs cas de contamination ont été constatés au niveau de la nappe superficielle de la plaine d'Ain Djasser (Est algérien) et également au niveau de certains forages par des concentrations élevées en nitrates qui atteignent une valeur de 128 mg/l dans les eaux souterraines. Ceci est attribué à l'utilisation intensive des engrais chimiques (*Ziani, 2009*). Selon *Bentouati et Bouzidi (2011)*, le suivi de la qualité chimique de quelques eaux de forage entre février et juin 2010 a pu montrer que les nitrates variaient entre 4,86 et 126,38 mg/l dans la région Sétif.

Plusieurs points d'eau de la plaine de Chlef présentent, malgré la dilution induite par les hautes eaux, des teneurs en nitrates très élevées oscillant entre 77 et 175 mg/l. De nombreux points de la plaine de Sidi Bel Abbès montrent des concentrations comprises entre 100 et 200 mg/l. Enfin, dans la plaine de la Mitidja, la moitié des puits présentent des concentrations dépassant la norme. On a constaté que l'enrichissement en nitrates est étroitement lié aux activités agricoles et aux rejets domestiques urbains (*Boudjadja et al., 2003*).

Au cours de l'étude de la qualité de l'eau de la wilaya d'Oran réalisée par *Boualla et Benziane (2011)*, il a été constaté des concentrations élevées de nitrates dans les eaux de la nappe phréatique. Ces concentrations oscillent entre 60 et 70 mg/l respectivement pendant les prélèvements des mois de Mai et Avril (année 2001).

Le suivi d'analyse dans différents points, d'observation dans la région d'El Tarf (Nord Est algérien) a montré que les quantités excessives des nitrates, DBO<sub>5</sub> et phosphates dans les eaux des Oueds Bounamoussa, EL Kebir et la Seybouse sont la cause principale d'une pollution organique dont l'origine semble être beaucoup plus urbaine et d'activité agricole (*Bahroun et Kherici, 2011*).

D'après *Drouiche et al. (2011)*, les résultats relatifs à la pollution des eaux souterraines par les nitrates au niveau de la région d'El Ghrous (Biskra) ont mis en exergue que les eaux de la nappe du Miopliocène sont riches en cet élément chimique. Les concentrations déterminées sont de l'ordre de 148 mg/l. Ce qui indique une pollution des eaux par les nitrates ayant pour

source probable la fertilisation. Sachant que les eaux de cette nappe sont peu profondes (30 à 100 m) et ne sont pas protégées par la pollution nitrique.

Nous avons constaté que les eaux de surface de la région de Biskra sont également contaminées par les éléments nutritifs induisant le phénomène d'eutrophisation. La figure 4 montre clairement ce phénomène dans l'Oued Djedi au niveau de la commune d'Oumache (Biskra).



**Figure 4** : Photographie représentant l'eutrophisation des eaux naturelles (Oued Djedi (Oumache-Biskra), Septembre 2016)

### I.3.9. Valeurs limites pour les nitrates

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

- **Norme de l'OMS** : l'organisation mondiale de la santé a fixé 50 mg/l de nitrates comme valeur limite dans les eaux destinées à la consommation humaine (OMS, 2008).

- **Norme européenne** : la valeur guide maximale de la communauté européenne pour les teneurs en nitrates est de 50 mg/l, tandis que la valeur recommandé est de 25 mg/l (*CE, 2003*).
- **Norme américaine et canadienne** : l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis et Santé Canada ont fixé la concentration maximale de nitrates de 45 mg/l (*USEPA, 1991 ; Santé Canada, 2002*).
- **Norme algérienne** : la norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/l de nitrates dans les eaux de boisson (tableau 2 dans l'annexe) (*JORA, 2011*).

### I.3.10. Elimination des nitrates par adsorption

Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour la réduction des nitrates des eaux contaminées. Les travaux de *Youcef et al. (2013)* relatifs à l'adsorption de nitrates par le charbon actif dans l'eau distillée et dans une eau de forage ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates. Ils ont remarqué également que l'adsorption atteint son maximum au bout de 2 heures et 3 heures respectivement en eau distillée et en eau de forage. *Kheliel et al. (2015)* ont étudié la dénitrification des eaux souterraines de la région d'El Ghrous (Biskra) par des charbons actifs. Ces auteurs ont montré que l'efficacité d'adsorption de nitrates peut atteindre 39,89% pour une eau qui contient naturellement 61,05 mg/l de nitrates.

Les travaux de *Kheliel et al. (2015)* et *Ouakouak et al. (2016)* ont montré qu'il y a une amélioration du taux d'abattement de nitrates avec l'augmentation de la dose de charbon actif mis en jeu.

L'adsorption de nitrates (100 mg/l) des solutions aqueuses peut atteindre 41,2 % en utilisant un charbon actif traité par le  $ZnCl_2$  et d'une surface spécifique arrivant jusqu'à 1826 m<sup>2</sup>/g (*Demiral et Gunduzoglu, 2010*).

Les travaux de *Rezaee et al. (2008)*, ont montré que le charbon actif traité par le  $Zn^0$  ou le  $ZnSO_4$  est plus efficace que le charbon actif à l'état brut, le rendement d'élimination des nitrates était 15%, 60% et 80 % respectivement pour le CA, CA- $ZnSO_4$  et CA-  $Zn^0$ . Selon ces auteurs, l'amélioration de l'adsorption est attribuée à l'augmentation de nombres de charges positives à la surface du charbon actif traité.

*Mena-Duran et al. (2007)* ont montré que la capacité d'adsorption des nitrates (40 mg/ml) en testant la bentonite activée par HCl (1g/l) est de 8,91 mg/g. Tandis que, l'utilisation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permet d'atteindre seulement une capacité d'adsorption de 7,28 mg/g.

Les travaux de *Bekele et al. (2014)* sur l'adsorption des nitrates (C<sub>0</sub> = 250 mg/l) par la bentonite activée (dose de bentonite = 2 g/l) ont montré que le maximum d'élimination des nitrates atteint presque la valeur 80% après 90 minutes d'agitation. La bentonite utilisée dans ce travail est activée par l'acide chlorhydrique (HCl) pendant 3 heures à une température de 80°C. Ces mêmes chercheurs ont indiqué que la capacité d'adsorption des nitrates augmente avec la masse de l'adsorbant.

Certains auteurs (*Bekele et al., 2014 ; Li et al., 2010*) ont indiqué que les meilleurs résultats de l'adsorption des nitrates sur la bentonite sont obtenus à des pH acides.

#### **I.4. Les phosphates**

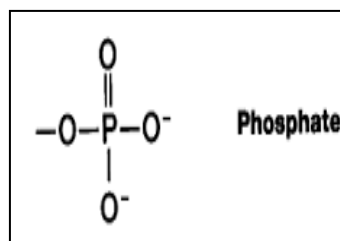
Le phosphore peut exister dans les eaux à l'état dissous ou en suspension. Le phosphore total dissous comprend le phosphore organique et le phosphore inorganique qui lui-même inclut les orthophosphates et les polyphosphates (*Rodier et al., 2009*).

##### **I.4.1. Caractéristiques chimiques des phosphates**

Le phosphore (P) est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est le onzième constituant de la croûte terrestre (0,12%) (*Beaudin, 2006*) où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux. Il fait partie des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène et azote) à la croissance des végétaux (*Deronzier et Choubert, 2004*).

L'ion phosphate ou orthophosphate est un anion poly atomique de formule chimique PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et de masse moléculaire de 94,97g/mol. On distingue trois principales formes de phosphore à savoir : le phosphore noir, le phosphore rouge et le phosphore blanc. Il est également sous forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par quatre atomes d'oxygène encadrent un atome de phosphore (*Afnor, 1990*).

Le phosphore (P) est le cinquième élément composant la matière vivante. Quelle que soit sa forme, l'atome de P est toujours associé à des atomes d'oxygène pour former le groupement phosphate PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (*Plassard et al., 2015*).



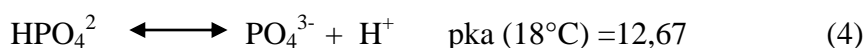
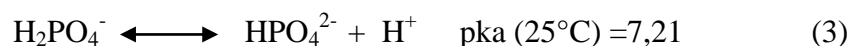
**Figure 5:** Présentation chimique de l'ion phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (*wikipedia, 2016*).

La concentration de l'ion phosphate peut être exprimée en mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (*Rodier et al., 2009*):

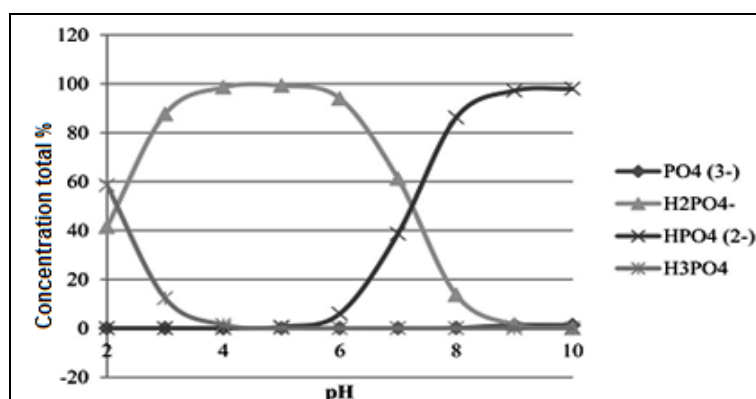
$$1 \text{ mg/l } \text{PO}_4^{3-} = 0,747 \text{ mg/l } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/l P.}$$

#### I.4.2. Formes minérales du phosphore

Les phosphates sont les oxydes de phosphore les plus connus, ce sont les sels de l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En fonction du pH du milieu, le phosphore peut exister sous forme de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  (*Kilpimaa et al., 2015*). Les orthophosphates ne sont pas (ou rarement) dans les eaux sous forme  $\text{PO}_4^{3-}$  qui est la base finale des trois équilibres suivants de l'acide phosphorique (*Rodier et al., 2009*).



Le diagramme de spéciation présenté sur la figure 6 a été établi en utilisant un logiciel MINEQL<sup>+</sup> qui est un outil pour calculer l'équilibre chimique dans un système (*Kilpimaa et al., 2015*). Aux pH rencontrés dans les eaux de surface et la phase aqueuse des sols, le phosphore inorganique dissous existe sous la forme d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  existent et également sous forme dissociée plus élevée,  $\text{PO}_4^{3-}$  (*Potelon et Zysman, 1998 ; Rodier et al., 2009*).



**Figure 6:** Distribution des différentes formes solubles du phosphore en fonction du pH  
(*Kilpimaa et al., 2015*).

Les résultats de la mesure de phosphore dans les boues sont souvent exprimés en pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ). Cet oxyde se forme lorsque le phosphore est brûlé à l'air et il réagit très violemment avec l'eau pour donner l'acide phosphorique (*Deronzier et Choubert, 2004*).

#### I.4.3. Formes organiques du phosphore

Le phosphore organique correspond à la portion que l'on retrouve dans la matière organique fraîche et l'humus. Le pourcentage de phosphate organique varie de 25 à 30 % du phosphore total, sur les sols cultivés, à environ 80% dans les zones dotées d'une couverture végétale permanente naturelle (forêts et prairies) (*Fardeau et Conesa, 1994*). Le phosphate organique dissous représente quant à lui l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique qui sont rapidement hydrolysés exo-enzymatiquement en orthophosphates (*Grouz, 2015*).

Le groupement phosphate entre aussi dans la composition de nombreuses molécules comme les acides nucléiques (ADN, ARN), les enzymes, les phosphoprotéines et les phospholipides, ce qui lui confère un rôle structurel fondamental. Malgré une importance indéniable dans le cycle du vivant, l'approvisionnement en P à partir du milieu reste toutefois une contrainte majeure pour de nombreux organismes vivants du sol, en particulier pour les plantes. Ceci est dû au fait que seuls les ions orthophosphates ( $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ ) notés  $P_i$  peuvent être absorbés par les êtres vivants (*Plassard et al., 2015*). Chez les animaux et dans le corps humain, le phosphore se trouve dans les dents, les os et les nerfs (*Deronzier et Choubert, 2004*).



#### I.4.4. Cycle du phosphore dans l'environnement

Le cycle du phosphore est caractérisé par le fait qu'il ne possède pas de phase gazeuse, et que le passage du phosphore d'un compartiment à un autre n'est pas contrôlé par des réactions microbiennes comme c'est le cas pour l'azote par exemple. Naturellement, le phosphore se trouve sur terre dans cinq sources primaires : les roches, les sols, la biosphère, les eaux continentales et océaniques (plus les sédiments) (*Blandine, 2003*).

Bien que les sols contiennent une grande quantité de phosphore, seule une petite partie est accessible aux organismes vivants. Ce phosphore assimilable est partiellement absorbé par les plantes, transféré aux animaux par leur alimentation. Ceux-ci en utilisent une partie et rejettent l'autre au sol par leurs excréments. Une autre partie peut aussi être transportée vers les cours d'eau et les mers où les organismes vivants en assimilent une autre partie. Une autre fraction est retournée aux sédiments du fond des océans, sous formes de particules ou d'organismes morts où ils seront retransformés en roches sédimentaires qui à long terme seront ramenées à la surface par le mouvement des plaques tectoniques et le cycle recommencera (*Beaudin, 2006*). Ce cycle naturel est modifié sous l'action de l'homme comme le montre la figure 7.

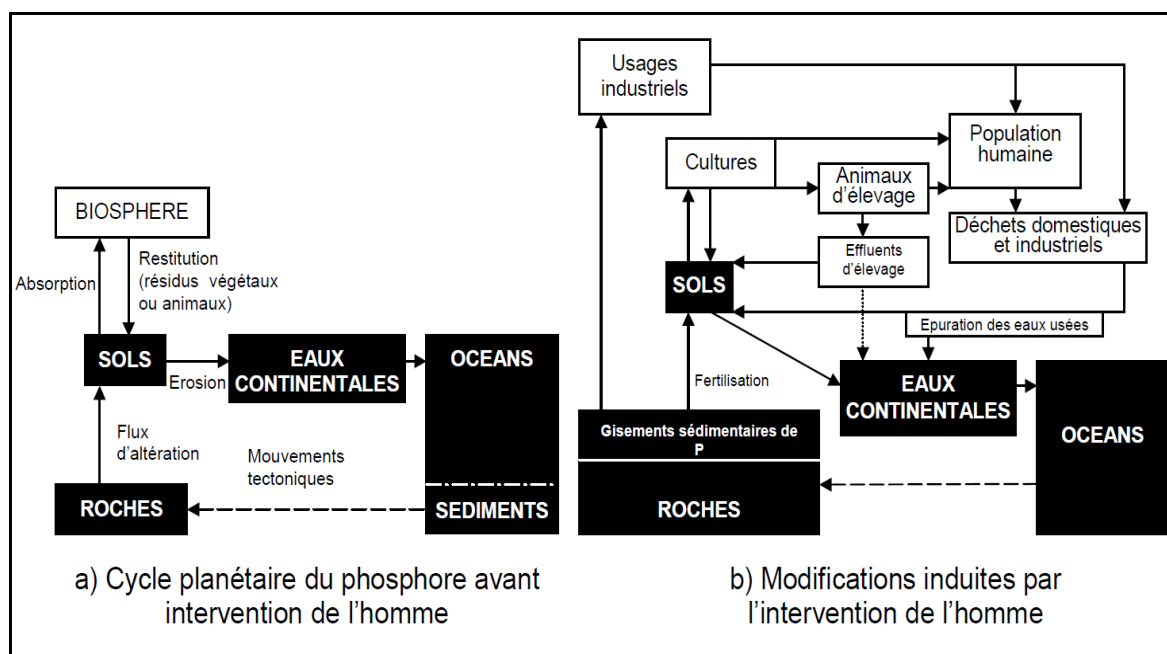


Figure 7: Cycle du phosphore avec ou sans perturbation anthropique (*Blandine, 2003*).

#### **I.4.5. Le phosphore dans le milieu aquatique**

Dans les milieux aquatiques, plus de 90% du phosphore sous forme organique, et environ 70% de celui-ci se trouve sous forme particulaires. Le phosphore inorganique soluble ne constitue donc qu'une faible partie du phosphore total présent dans ces milieux aquatiques. Dans les eaux superficielles plus de 45% des phosphates proviennent des engrais, le reste provient des déchets humain et animal (*Boukerma, 2011*).

L'hydrologie est le moteur du transport du phosphore. Celui-ci est influencé par les propriétés du sol et les pratiques agricoles, mais dans une moindre mesure que par l'hydrologie. Sans mouvement de l'eau, le phosphore reste dans le sol (*Frossard et al., 2004*).

Les systèmes de drainage atténuent les exportations globales de phosphore vers les systèmes aquatiques car ils diminuent le volume d'eau ruisselé en surface (*Giroux et Royer, 2006*). Le phosphore est présent naturellement dans le milieu aquatique à de faibles teneurs (5 à 15 µg P total/l en moyenne). Il provient particulièrement du drainage des forêts, du lessivage des roches, de l'érosion des sols et des excréments des animaux sauvages. L'activité humaine (rejets d'eaux usées municipales et industrielles, agriculture, aquaculture, ...) peut faire augmenter ces concentrations de façon considérable soit jusqu'à 10 fois de plus (*Blais et Patoine, 2002*).

Les formes organiques et inorganiques de P qui sont présentes dans le milieu aquatique subissent diverses transformations de natures chimique et biologique. Des échanges se produisent également entre la colonne d'eau et les sédiments du fond. Ils sont régis par les saisons, le climat, l'hydrologie et les spécificités du milieu aquatique. Le débit joue un rôle important dans le transport du phosphore (*Blais et Patoine, 2002*).

#### **I.4.6. Le phosphore dans les eaux résiduaires**

Les domaines d'applications des phosphates sont multiples. Ils interviennent dans l'alimentation, la biologie et le secteur industriel (*Boukerma, 2011*). Ces dernières années, la présence de phosphore dans les eaux usées domestiques a reçu une attention accrue en raison de la réalisation des impacts négatifs qu'elle peut avoir sur les eaux réceptrices dans l'environnement (*Hussain et al., 2011*).

Les phosphates représentent 60 à 85% du phosphore total avec une concentration d'autant plus élevée que le temps de séjour dans le réseau de collecte est important. Une grande partie de ce flux polluant proviendrait du métabolisme humain (*Deronzier et Choubert, 2004*).

La charge en P par habitant résultant des excréments représente environ 1,2 g P /hab/j (soit 0,438 kg P /hab/an) (*Elser et Bennett, 2011*). L'introduction, au cours des années 1970 des polyphosphates dans les poudres à lessiver venues remplacer sur le marché les produits à base de savon de Marseille, a conduit à multiplier par 4 cette charge par habitant (*Grouz, 2015*).

Par ailleurs, d'autres effluents, tels que les lisiers de porc, les lixiviats de décharge ou encore les surnageant de digestion anaérobie des boues de station d'épuration, présentent des teneurs en phosphate comprises entre 43,9 à 293 mg/l (*Pambrun, 2005*).

Les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées (*Deronzier et Choubert, 2004*).

Dans le lisier de porc environ 70% du phosphore est sous forme minéral (*Gracian, 2000*), qui est la fraction pénalisante (biodisponible) pour les milieux récepteurs. Le phosphore dans les produits lessiviels et de nettoyage est estimé de 1 à 2 grammes par jour et par habitation (*Deronzier et Choubert, 2004*).

L'élimination du phosphore des eaux usées par les boues activées est toujours réalisée par un piégeage sous forme particulaire dans les boues. La masse de phosphore éliminée correspond alors à la masse extraite avec les boues (*Stricker et Héduit, 2010*).

#### **I.4.7. Utilisation du phosphore**

L'utilisation des phosphates a été initialement associée au développement de l'agriculture qui est la plus grande consommatrice d'engrais phosphatés. En dehors du rôle fondamental du phosphore dans la production agricole, les 15% des phosphates d'usage non agricole sont utilisés dans la métallurgie (alliage), l'industrie chimique (pesticides, détergents), l'industrie pétrolière (lubrifiant), l'industrie alimentaire et pharmaceutique (*Dassamiour, 2012*).

Environ 97 % de la production mondiale est dévolus à trois usages principaux : la production d'engrais qui à elle seule en consomme 80 %, la production des aliments du bétail (5 %) et la fabrication des détergents (12 %) (*Castillon, 2005*). Les phosphates peuvent être utilisés pour

la production agroalimentaire, dans les ateliers de traitement de surface et peuvent provenir des traitements des eaux contre la corrosion et l'entartrage (poly phosphates) (*Potelon et Zysman, 1998*).

Les plus grands producteurs mondiaux sont les Etats-Unis, le Maroc, la Chine et la Russie. Après avoir augmenté régulièrement jusqu'en 1989 pour atteindre 16,4 millions de tonnes de Phosphore, la consommation mondiale d'engrais phosphatés a légèrement décliné depuis (*Castillon, 2005*).

#### **I.4.8. Impact des phosphates sur la santé**

Les phosphates sont des éléments essentiels pour l'ADN, les nerfs, et pour le fonctionnement des muscles, ils entrent dans la composition des os et des dents (*Cabanes, 2006*). Ils sont également nécessaires à la croissance des enfants et au bon fonctionnement du corps, entraînant, de graves troubles du comportement lorsqu'ils sont en excès.

Les besoins quotidiens de l'être humain en phosphore sont de l'ordre de 1 à 3 grammes, sa carence peut entraîner une faiblesse, anorexie et des douleurs osseuses (*Rodier, 1984 ; Potelon et Zysman, 1998*).

Chez les sujets sensibles, l'intoxication au phosphate cause un dérèglement du métabolisme, en bloquant la sécrétion de l'hormone noradrénaline des glandes surrénales, laquelle commande et règle le flux des excitations nerveuses cérébrales. Ce qui conduit à un dérèglement du comportement qui se manifeste dès le sevrage lorsque l'enfant passe du lait maternel au lait de vache. La situation se détériore avec l'alimentation « normale » vers 2 ou 3 ans (avec l'apport de céréales enrichies à la lécithine de soja) pour atteindre un point culminant vers 10-13 ans et se poursuit à l'adolescence puis à l'âge adulte (<http://www.la-vie-naturelle.com/>, 2005). De même, les doses élevées des sels de phosphate peuvent inhiber l'utilisation des sels de calcium et engendrer des nausées, diarrhées, hémorragies gastro-intestinales, ulcération, atteintes rénales et hépatiques (*Potelon et Zysman, 1998*).

#### **I.4.9. Impact des phosphates sur l'environnement**

Le phosphore est largement utilisé en agriculture et dans les activités domestiques et devient souvent excessivement abondant dans les milieux aquatiques. L'essentiel de la charge en phosphore dans les rejets liquides arrive au cours d'eau par les effluents, et la quantification

de cette charge ainsi que leur évolution spatiotemporelle ne peut être admis que par le dosage continu des différentes formes de phosphore introduit au réseau hydrographique (*Haridi et al., 2011*). L'apport exagéré de phosphore dans les écosystèmes aquatiques a plusieurs conséquences négatives sur le fonctionnement des écosystèmes (*Taammallah et al., 2009*). Assimilé par les algues, les phosphates se transforment en phosphore organique sous l'influence de la photosynthèse. Au-delà de 20 µg/l en P dans les eaux naturelles, cet élément est considéré comme un facteur déterminant de l'eutrophisation des plans d'eau (*Rodier et al., 2009*). Ce phénomène d'eutrophisation des plans d'eau douce conduit à la prolifération d'algues, diminue l'oxygène dissous, perturbe la qualité de l'eau, et réduit la biodiversité dans les écosystèmes aquatiques (*Huang et al., 2015*).

En général, l'eutrophisation s'exprime par un apport excessif en phosphore et en azote, engendrant une prolifération des végétaux aquatiques. Le phosphore est le facteur limitant de cette réaction dans les eaux superficielles continentales parce que les sources naturelles sont moindres comparativement aux sources d'azote. Par la suite la dégradation de ces plantes cause une surconsommation de l'oxygène appauvrissant le milieu (*Ricklefs et Miller, 2003*).

Les étangs de pêche et d'engraissement de poissons ont des problèmes principalement reliés aux algues vertes de type filamenteuses. Cependant, pendant la nuit, les mêmes algues consomment de l'oxygène, dont la concentration peut diminuer de façon importante (*Morin, 2007*). Il peut en résulter également la mort d'organismes aquatiques : insectes, crustacés, poissons, végétaux, dont la décomposition consomme le peu d'oxygène restant, amplifiant le déséquilibre (*Keddal et Yao N'dri, 2008*).

De plus, le développement excessif d'algues croit la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. Il s'opère également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons (*Deronzier et Choubert, 2004*).

La prolifération des algues filamenteuses et l'envahissement du milieu aquatique par les plantes aquatiques peuvent également nuire à l'alimentation en eau des municipalités et des industries en bouchant les filtres qui protègent les conduites d'eau. La détérioration de la qualité générale de l'eau brute d'approvisionnement et l'apparition de certains types d'algues (cyanobactéries) peuvent aussi compliquer le traitement de l'eau à fin de la rendre potable et affecter ses propriétés organoleptiques (*Blais et Patoine, 2002*).

#### I.4.10. Pollution des eaux par les phosphates en Algérie

En Algérie, l'eau potable d'origine superficielle en particulier des retenues et des barrages, sont fréquemment touchées par le phénomène d'eutrophisation (*El Haouati et al., 2013*).

Les barrages et les retenues, affectés par le phénomène d'eutrophisation peuvent être classés suivant leur concentration en éléments nutritifs et leur production biologique. Plusieurs tronçons d'oueds sont déjà pollués à savoir : Tafna, Mekerra, Chellif, Soummam et Seybouse (*Remini, 2007*). Les travaux de *Harrat (2007)* sur la qualité des eaux de surface de l'Est algérien avaient montré que les teneurs en phosphates varient entre 0,07 et 2,75 mg/l. La concentration maximale est enregistrée au niveau du barrage de Hammam Debagh et Ain Dalia.

Les fortes teneurs en phosphates pourraient provenir des rejets industriels ou de l'utilisation des engrais phosphatés. Les rejets urbains au niveau de l'oued Meboudja, un des affluents de la Seybouse contribuent fortement à la pollution des eaux de surface et souterraines de la plaine de Annaba (*Bougherira et Aoun-Sebaiti, 2012*). Ces mêmes auteurs ont montré que les phosphates présents dans les eaux étudiées sont d'origine agricole.

L'examen des analyses réalisées au niveau de barrage Hammam Grouz (wilaya de Mila) a mis en évidence que les concentrations de orthophosphates dépassent la norme de l'OMS et elles sont variables d'une station à une autre (*Aissaoui, 2013*). Cette augmentation peut être attribuée d'une part au lessivage des terres agricoles du bassin versant traitées par les engrais et d'autre part aux rejets occasionnels des fermes et habitations voisines.

Les travaux de *Bengherbia et al., (2014)* sur l'impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'oued Beni Aza (wilaya de Blida) ont montré que les variations des phosphates présentent de fortes concentrations avec un pic égal à 12,008 mg/l aux mois d'août et septembre, ceci est dû principalement aux rejets domestiques .

Les travaux de *Douiche (2010)* ont montré que la présence des phosphates dans les eaux souterraines de la région d'Oued Souf est due aux effets des rejets urbains et des eaux stagnantes. La variation de la teneur en phosphate en Avril et Septembre 2007 était respectivement (3,5mg/l et 4,5 mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$ ) et (0,55 mg/l et 3 mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

*Guasmi (2006)* a réalisé une étude sur la qualité des eaux de l'Oued Medjerda située dans la région de Souk-Ahras qui alimente le barrage d'Ain Dalia dont l'eau est destinée à

l'alimentation en eau potable de la ville de Souk –Haras et d'autres villes limitrophes. Cette étude a mis en évidence la présence d'une eutrophisation au niveau de ce cours d'eau. La concentration en phosphore a été trouvée entre 6 et 30 mg/l sur une période de 07 mois (de Septembre 2002 à Mars 2003).

#### **I.4.11. Valeurs limites pour les phosphates dans les eaux de consommation**

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une valeur limite admissible de 5 mg/l de phosphore dans l'eau potable (voir tableau 1 dans l'annexe) (OMS, 2006).

La directive des communautés européennes (CEE) indique comme teneur maximale en phosphore de 0,4 mg/l, et 5 mg/l comme valeur limite exprimée en  $P_2O_5$  (Potelon et Zysman, 1998).

La réglementation algérienne en 2011 a fixé des concentrations maximales de 5 et 10 mg/l de phosphore respectivement pour les eaux souterraines et superficielles (voir tableau 2 dans l'annexe) (JORA, 2011).

#### **I.4.12. Elimination des phosphates par adsorption**

La réduction des taux de phosphates dans les eaux naturelles est nécessaire pour le contrôle de l'eutrophisation et pour éviter d'autres risques sanitaires liés à ce composé. À cet égard, diverses méthodes sont appliquées pour l'élimination de ce polluant et comprennent les traitements biologiques (Deronzier et Choubert, 2004), la précipitation chimique par des sels de calcium, de fer ou d'aluminium (Tchobanoglous et al., 2003), l'échange ionique (Chen et al., 2002), la coagulation-floculation (Youcef and Achour, 2005) et l'adsorption sur de l'argile (Shanableh et Elsergany 2013) et sur le charbon actif (Youcef et al., 2014 ; Ouakouak et Youcef, 2016).

Youcef et al. (2014) indiquent que l'adsorption des phosphates sur le charbon actif est assez courte en eau minéralisée (30 minute). Par contre, ce temps devient plus long (3 heures) en utilisant l'eau distillée. Ces mêmes auteurs ont montré que le maximum d'adsorption de phosphates ( $C_0=5\text{mg/l}$ ) est obtenu pour une dose de charbon actif en poudre égale à 4 g/l.

Kumar et al. (2010) ont trouvé que le maximum d'adsorption peut atteindre une valeur de 7,7 mg/g en utilisant le charbon actif du Coco-pith ( $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 4g/l,  $t=3\text{h}$ ,  $\text{pH}=6$ ). Ils ont indiqué que le rendement est maximal à pH initial ( $\text{pH}_0$ )  $6 < \text{pH}_0 < 10$  ou les formes prédominantes du phosphore sont  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Selon *Kuo et Lotse (1972)* les interactions d'adsorption sont de type physique, rapide et totalement réversible. *Bostrom et al. (1988)*, ont suggéré que l'adsorption des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  implique des liaisons chimiques, par échange de ligands ou des liaisons covalentes qui forment des précipités actifs.

*Youcef et Achour (2014)* ont indiqué lors de l'étude d'adsorption de phosphates sur deux bentonites que l'équilibre d'adsorption n'a pas été atteint pendant 27 heures d'agitation. Ces mêmes auteurs ont souligné qu'un rapport acide/bentonite de 0,2 permet d'améliorer la capacité d'adsorption d'une façon significative.

### **I.5.Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que le cuivre, les nitrates et les phosphates sont des éléments minéraux pouvant être présents dans le sol et dans les eaux naturelles. Pratiquement la quasi-totalité des contaminations ont pour cause l'activité humaine (domestiques, agricoles ou industriels). Les trois polluants étudiés peuvent s'accumuler dans les organismes vivants et surtout chez l'homme en provoquant des risques potentiels pour la santé publique et l'environnement. De ce fait, les normes de potabilité sont assez sévères vis-à-vis ces éléments. D'après les travaux consultés dans la bibliographie il semble que le procédé d'adsorption par l'utilisation des adsorbants comme les charbons actifs et les argiles a prouvé son efficacité pour l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates.



## **Chapitre II**

### ***Aspects théoriques de l'adsorption***

## ***Aspects théoriques de l'adsorption***

### **II.1. Introduction**

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques employées dans le domaine de la production de l'eau potable.

Ce procédé de séparation est basé sur la rétention de différents constituants gazeux ou liquides par des solides. Différents produits naturels ou de synthèse peuvent être utilisés comme adsorbants tels que les charbons actifs, les argiles....

Dans ce chapitre, nous allons présenter une description générale des mécanismes d'adsorption et des facteurs influençant la capacité d'adsorption. Nous passeront également en revue les travaux concernant la modélisation des interactions (solide/soluté), ainsi que, l'étude de la cinétique au cours du phénomène d'adsorption.

### **II.2. Théorie de l'adsorption**

#### **II.2.1. Définition**

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un **adsorbat**, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé **un adsorbant** (*Sun et Meunier, 2003*). Ce phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases (Gaze/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, gaze/solide) (*Robert, 1989*). Le processus de transfert de phase est largement utilisé dans la pratique pour éliminer des substances de phases fluides (gaz ou liquides).

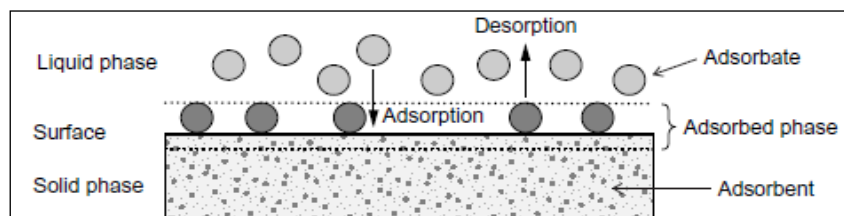
Les polluants (des molécules ou des ions) des eaux à purifier, se fixent à la surface de l'adsorbant employé selon divers processus (*Boualla et Benziane, 2011*).

Selon *Worch (2012)*, les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs avec des énergies différentes, qui sont en mesure d'interagir avec des solutés dans la phase aqueuse adjacente.

### II.2.2. Principe général de l'adsorption

Dans la théorie de l'adsorption, le cœur d'un processus d'adsorption est habituellement un milieu solide poreux (*Duong, 1998*). La matière solide qui fournit la surface d'adsorption est considérée comme adsorbant ; les espèces qui seront adsorbées sont nommées adsorbate. Les termes de ce phénomène sont présentés dans la figure 8.

Ce phénomène se traduit par une variation simultanée de la concentration de l'adsorbate en solution et de celle à la surface du solide.



**Figure 8:** Termes de base pour l'adsorption (*Worch, 2012*).

En modifiant les propriétés de la phase liquide (par exemple concentration, température et pH), les espèces adsorbées peuvent être libérés et transférés dans la phase liquide. Ce processus inverse est appelé désorption (*Worch, 2012*).

En général, l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (*Gherbi, 2008*):

- ⇒ Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- ⇒ Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de la cinétique.
- ⇒ Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (leur désorption).

### II.2.3. Description de processus d'adsorption

L'un des buts poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de décrire le processus d'adsorption. Les principales hypothèses décrivant l'adsorption sur les solides sont : l'hypothèse de la couche monomoléculaire,

l'hypothèse de la couche multimoléculaire et l'hypothèse de la condensation pelliculaire (Koller, 2009).

### II.2.3.1. Théorie de la couche monomoléculaire

Cette théorie développée par *Langmuir* admet la formation d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de l'adsorbat entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues.

### II.2.3.2. Théorie de la couche multimoléculaire

La théorie proposée par *Langmuir* et *Brunauer* basée sur le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment plusieurs couches. Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire.

### II.2.3.3. Théorie de la condensation pelliculaire

Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide. Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très petit diamètre, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat.

### II.2.4. Aspect quantitatif de l'adsorption

Comme l'adsorption est un processus de surface, il est raisonnable d'exprimer la rétention d'un adsorbant par la surface adsorbante en tant que concentration de surface,  $\Gamma$  (mol/m<sup>2</sup>), qui est donnée par l'équation suivante (Worch, 2012):

$$\Gamma = n_a / A \quad \text{et} \quad q = n_a / m_a \quad (5)$$

Avec  $n_a$  : la quantité adsorbée.

$A$  : la surface spécifique de l'adsorption.

$m_a$  : la quantité de l'adsorbant.

A un instant donné ( $t$ ), si la concentration de la solution est  $C_i$  (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide est donnée par la différence  $V(C_{i0} - C_i)$  (mol). Si cette variation est due à l'adsorption, la quantité adsorbée ( $q_i$ ) par unité de masse d'adsorbant à l'instant  $t$  est alors (Gherbi, 2008):

$$q_i = \frac{V(C_{i0} - C_i)}{M_s} \quad (\text{mol/kg}) \quad (6)$$

Avec, V: volume de la solution (l).

$M_s$ : la masse de solide adsorbant (kg) .

### II.3. Caractéristiques de l'adsorption

L'adsorption d'un élément dissous dans l'eau dépend de l'existence d'un champ de force sur la surface d'une particule solide (*Karge et Weitkamp, 2008*). Cette fixation de l'adsorbat met en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques, forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Fiessinger, 1980*).

Il est utile de distinguer deux grandes catégories d'adsorption (adsorption physique et sorption chimique) selon la nature des forces attractives de surface.

#### II.3.1. Adsorption physique

##### II.3.1.1. Définitions

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électro-statiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique (*Karge et Weitkamp, 2008*).

La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible. Un relargage des molécules fixées est donc possible dans certaines conditions (*Cardot, 2010*). Ce processus résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface (*Desjardins, 1990*).

##### II.3.1.2. Forces de la physisorption (interactions intermoléculaires)

Lors de l'adsorption physique, la rétention est le résultat des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à  $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (*Krou, 2010*). Ces forces correspondent à 3 types d'interaction entre molécules (*Hadj salah, 2012*):

- ⇒ Keesom (interaction dipôle permanents- dipôle permanent).
- ⇒ Debye (interaction dipôle permanents - dipôle induit).
- ⇒ London, qui sont des forces de dispersion (interaction dipôle induit - dipôle induit).

Les énergies mises en jeu sont décroissantes dans le sens :  $E_{\text{Keesom}} > E_{\text{Debye}} > E_{\text{London}}$ .

Les interactions de London (forces de Van Der Waals) sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques (Slasli, 2002).

Selon Krou (2010), la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat (figure 9).

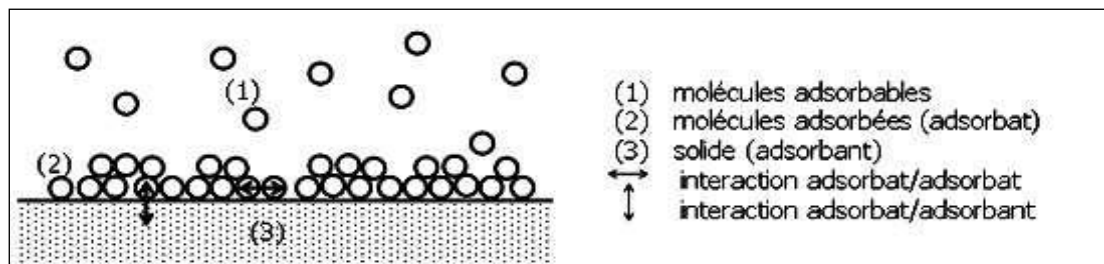


Figure 9: Schéma de l'adsorption physique (Lemaire, 2004).

### II.3.1.3. Potentiels d'adsorption physique

Le phénomène est reposé sur le potentiel de paire  $U(r)$ , décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par la relation (Slasli, 2002):

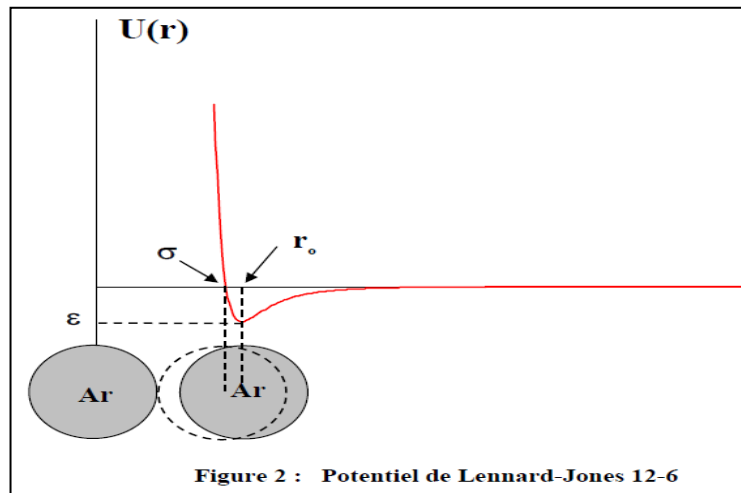
$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dr \quad (7)$$

Avec :  $r$  est la distance entre les centres des molécules en interaction.

Les forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones (Stoekli, 1975).

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (8)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ( $1/r^6$ ), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ( $1/r^{12}$ ) devenant important aux faibles distances. A titre d'exemple, dans le cas de l'interaction entre deux atomes d'Argon, la forme de ce potentiel est montrée sur la figure 10 (Slasli, 2002):



**Figure 10** : Potentiel de Lennard-Jones 12-6 (Slasli, 2002).

Les grandeurs  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $r_0$  étant des valeurs particulières, montrées sur la figure 10:

$\varepsilon$  : minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs  $\varepsilon_0$ ).

$\sigma$ : distance de contact des molécules définie par  $\sigma = r_0 / 1,12$

$r_0$ : distance intermoléculaire correspondant à  $\varepsilon$ .

### II.3.2. Adsorption chimique

Lors de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant (Sun et Meunier, 2003). La formation de liaisons chimiques de forte énergie (25-400 kcal/mole) se déroule entre des composés ionisables et des groupements fonctionnels présents en bordure de microcristaux de graphite (Cardot, 2010).

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes et est irréversible (Boulkrah, 2008). La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Les forces mises en jeu impliquent un degré substantiel de transfert d'électrons ou le partage d'électrons, comme dans la formation d'une liaison chimique (*Karge et Weitkamp, 2008*). On distingue deux types de comportements :

- Hétéropolaire dans le cas d'un échange d'électrons entre donneur et accepteur, ce qui va induire la formation d'une couche d'ions positifs ou négatifs à la surface du charbon.
- Homopolaire dans le cas d'une liaison covalente impliquant le partage des électrons.

Au cours de la formation d'une liaison chimique spécifique, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (*Bouziane, 2007*).

### II.3.3. Les liaisons adsorbat-adsorbant

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister tels que :

- a. Liaisons ioniques :** Lorsque les charges de la molécule adsorbée et de l'adsorbant sont de même signe, des ions compensateurs de charge opposée peuvent constituer des ponts ioniques entre les deux partenaires. Les énergies de liaison peuvent dépasser  $200 \text{ kJ. mol}^{-1}$  (*Gourdon, 1997*).
- b. Liaisons hydrogènes :** Ces liaisons électrostatiques s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Elles peuvent se former soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et  $63 \text{ kJ. mol}^{-1}$ .
- c. Interactions hydrophobes :** Il s'agit d'interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles. L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et la phase solide (*Calvet, 1989*).
- d. Liaisons covalentes :** Ces liaisons chimiques résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques du polluant organique et des sites spécifiques de l'adsorbant. Les liaisons caractérisées par des énergies de liaisons très élevées (*Gourdon, 1997*).



**e. Liaison de London-Van Der Waals** : Des interactions électrostatiques relativement faibles (inférieures à  $100 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ).

### II.3.4. Aspect énergétique de l'adsorption

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption (*Gherbi, 2008*). Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption n'implique que l'énergie de Gibbs (variation de l'énergie libre) soit  $\Delta G < 0$  (*Hadjsalah, 2012*).

Le minimum d'énergie potentielle (nommé puits de potentiel) caractérisé par :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad (9)$$

$\Delta G$  : variation de l'énergie libre.

$\Delta H$  (j/kmol) : le terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante,

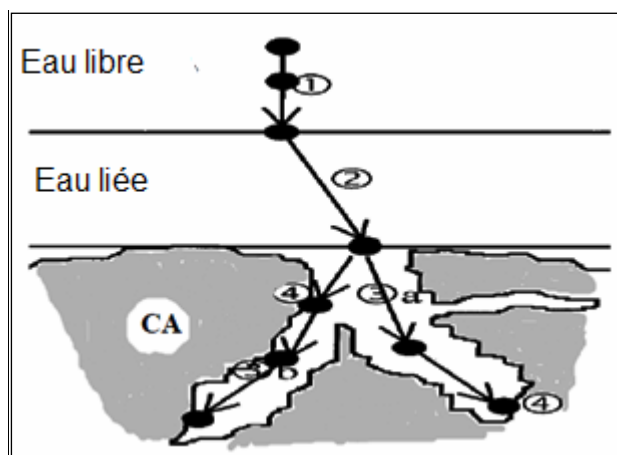
$\Delta S$  (j/kmol) : le terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbant-adsorbé envisagé. Selon *Gherbi (2008)*, le terme enthalpique est le plus grand pour les ions parce que l'adsorption sur les surfaces est due à des interactions électrostatiques. En revanche, les interactions entre les molécules non polaires et les surfaces ne font intervenir que les forces de dispersion de London-Vander Waals. Le terme entropique est plus petit pour les ions que pour les molécules non polaires, relativement au terme enthalpique. Les molécules non ionisées mais polaires sont intermédiaires entre les ions et les molécules non polaires.

## II.4. Étude du mécanisme d'adsorption

### II.4.1. Étapes de l'adsorption

L'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon quatre différentes étapes (figure 11). Il s'agit de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un milieu microporeux (*Weber et Smith, 1987*). Au cours de ce processus, la particule adsorbée va passer par les étapes suivantes (*Cardot, 2010*):



**Figure 11:** Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

- Étape 1 (très rapide) : transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne.
- Étape 2 (rapide) : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

On détermine lors de cette étape, un coefficient de transfert  $k_f$  qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ . Celle-ci augmente si la granulométrie diminue. Par contre, elle chute si la masse moléculaire des solutés progresse car la diffusibilité moléculaire est restreinte. Cette étape limite la vitesse d'adsorption.

- Étape 3 (lente) : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.

Cette étape fait intervenir un coefficient de diffusion dont les valeurs extrêmes sont  $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les composés simple comme le phénol et  $10^{-12} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour les macromolécules du type acide humique.

Le phénomène est souvent décrit par l'équation suivante (*Robert, 1989*):

$$1 - (C_t/C_0) = 6/r_p (D_e t/\pi)^{(1/2)} \quad (10)$$

$C_t$  : La concentration en solution à l'instant  $t$ .

$C_0$  : La concentration initiale en solution.

$r_p$ : La dimension d'une particule de l'adsorbant.

$D_e$ : Coefficient de diffusion effective.

Le coefficient de vitesse de diffusion  $k'$  est:  $k'=6/r_p (D_e/\pi)^{(1/2)}$ .

- Étape 4 (très rapide) : l'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant (dans les micropores).

#### II.4.2. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (*Koller, 2009*).

L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé à des conditions opératoires déterminées (*Oliveira, 2011*), et de déduire les caractéristiques énergétiques des déplacements moléculaires et les réactions à proximité ou sur la surface de l'adsorbant (*Calvet, 1989*).

La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes. Tout d'abord, la molécule diffuse dans la phase liquide, jusqu'à atteindre l'adsorbant ; il s'agit du transport externe. Ensuite, l'adsorbat doit diffuser à l'intérieur des pores. Selon *Vallerand (2010)*, la diffusion dans les macropores n'est pas influencée par la surface de l'adsorbant, alors que la diffusion dans les micropores, ou dans un gel, se produit sous l'influence de la surface. Une fois que l'adsorbat a diffusé jusqu'au site, la réaction molécule-solide, ou l'adsorption à proprement parler, est la dernière étape.

Les mécanismes d'adsorption dépendent de l'interaction adsorbat-adsorbant et les conditions du système. Il est donc impossible de classer ces mécanismes par le type du soluté. Cependant, une analyse plus approfondie de ces données et des systèmes sont nécessaires pour comprendre et prévoir la diffusion, et les mécanismes de transport cinétiques qui contrôlent leurs taux d'absorption (*Ho et Mckay, 2000*).

#### II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (*Ho et Mckay, 2000*).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (*Errais, 2011*):

- ⇒ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ⇒ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ⇒ Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-mésopores); la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer quatre modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

#### II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (*Lagergren, 1898*) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant (*Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011*), il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible.

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (*Ho et al, 2000*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

Où :  $k_1$  est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/ g).

L'intégration de l'équation 11 pour les conditions aux limites : ( $q_t=0$  à  $t=0$ , et  $q_t=q$  à  $t=t$ ), nous donne l'équation (12) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (12)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$\log(q_e - q_t) = f(t)$ , avec  $(-\frac{k_1}{2,303})$  est la pente de cette droite.

#### II.4.3.2. Model pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles ou d'autres adsorbants. Selon (*Ho et Mckay, 2000*), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

Dans ce cas, la cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (*Ho et Mc Kay, 1998*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (13)$$

Où :  $k_2$  est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

En intégrant l'équation (13) entre les instants initiaux (à  $t=0$ ,  $q_t=0$ ) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$ , où  $1/q_e$  est la pente de cette droite.

#### II.4.3.4. Model de diffusion intraparticulaire

Le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbantes est généralement caractérisé par trois étapes (*Unuabonah et al, 2007*):

- ◇ Le transport de soluté à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu' à la surface extérieure adsorbant.
- ◇ La diffusion du soluté dans les pores de l'adsorbant, sauf pour une petite quantité d'adsorption sur la surface externe; parallèlement à cela est le mécanisme de transport de la diffusion intraparticulaire de surface.
- ◇ L'adsorption de soluté sur les surfaces intérieures des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant.

La dernière étape est considérée comme étant une étape d'équilibre très rapide. Ainsi, elle est supposé négligeable.

L'étape qui détermine la vitesse de la réaction et contrôle le processus d'adsorption est l'étape la plus lente qui serait soit la diffusion externe (à travers le film liquide) ou la diffusion dans les pores du solide adsorbant.

Selon *Kumar et al. (2010)*, la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes

Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par *Weber et Morris (1962)*:

$$qt = k_{\text{int}} t^{1/2} + Ci \quad (15)$$

Où:  $k_{\text{int}}$  : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. min<sup>1/2</sup>).

$Ci$  : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection  $Ci$ .

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe  $qt=f(t^{1/2})$  sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (Deng et Shi, 2015). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al., 2010).

Le coefficient de diffusion (D) est déduit de la formule suivante (Gherbi, 2008):

$$t_{1/2} = \frac{0,03r_0^2}{D} \quad (16)$$

Où:

$t_{1/2}$  : le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second.

$r_0$  : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm.

D : le coefficient de la diffusion intraparticulaire ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### II.4.3.3. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich (Low, 1960) décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot qt) \quad (17)$$

Où :  $qt$  : la capacité de sorption à l'instant t (mg/g).

$\alpha$  : le taux d'adsorption initiale (mg/g/min).

$\beta$  : la constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Pour les conditions aux limites :  $qt = 0$  à  $t = 0$  et  $qt = qt$  à  $t = t$ , et avec  $\alpha \cdot \beta t \gg 1$ , l'équation (17) devient :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (18)$$

Ainsi, les constantes peuvent être obtenues à partir de la pente et l'interception de la droite:  $qt$  en fonction de  $\ln(t)$ .

## II.5. Étude de l'équilibre d'adsorption

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux (Ettlili, 2008).

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température (T), de la pression (p) de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide :

$$Na = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression (Slasli, 2002). Ces isothermes sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Bouziane, 2007). Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun et Meunier, 2003).

### II.5.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide,  $q_e$  en  $\text{mol.kg}^{-1}$  ou  $\text{kg.kg}^{-1}$  ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse ( $C_e$  en  $\text{mol.l}^{-1}$  ou  $\text{kg.kg}^{-1}$  ou unités dérivées).

La quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant est généralement caractérisée par une isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Elle est donnée par l'équation suivante (Al mardini, 2008).

$$q_e = (v/m) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (19)$$

Où :

$v$ : volume de solution,

$m$  : masse de solide adsorbant,

$C_0$  : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,



$q_0$  : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Les données expérimentales sont corrélées par ces modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique (Sun et Meunier, 2003).

## II.5.2. Principaux types des isothermes

Au bout de l'équilibre d'adsorption, la quantité de soluté qui reste en solution est en équilibre avec celle adsorbée sur la surface solide. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être représentée à une température constante. Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption.

### a. Classification de Brunauer et al, (1943)

D'après Brunauer et al. (1943), la majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (figure 12).

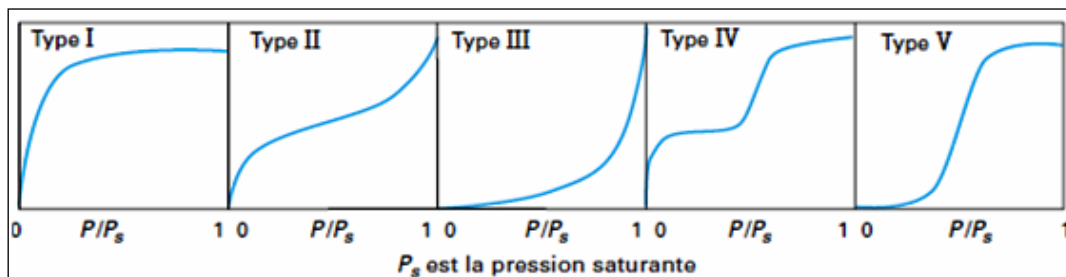


Figure 12 : Classification des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003).

**Les isothermes de type I**, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

**Les isothermes de type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

**Les isothermes de type III**, indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

**L'isotherme de type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorptions de la seconde couche ne commencent à ce remplir que quand la première couche est à peu près complète.

**L'isotherme de type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible.

### **b. Classification de Giles et al. (1974)**

*Giles et al. (1974)* ont basé sur la forme et la pente initiale de la courbe d'isotherme d'adsorption pour distinguer les différentes allures de celle-ci. Les travaux de *Limousin et al. (2007)* et *Khalfaoui (2012)*, présentent une synthèse détaillée sur cette classification, dans laquelle quatre cas particuliers sont maintenant utilisés comme les principales formes de l'isotherme fréquemment observés (figure 13) :

- La forme H, dite de (haute affinité).
- La forme L, dite de (Langmuir).
- La forme C, dite de (partition constante).
- La forme S, dite (sigmoïdale).

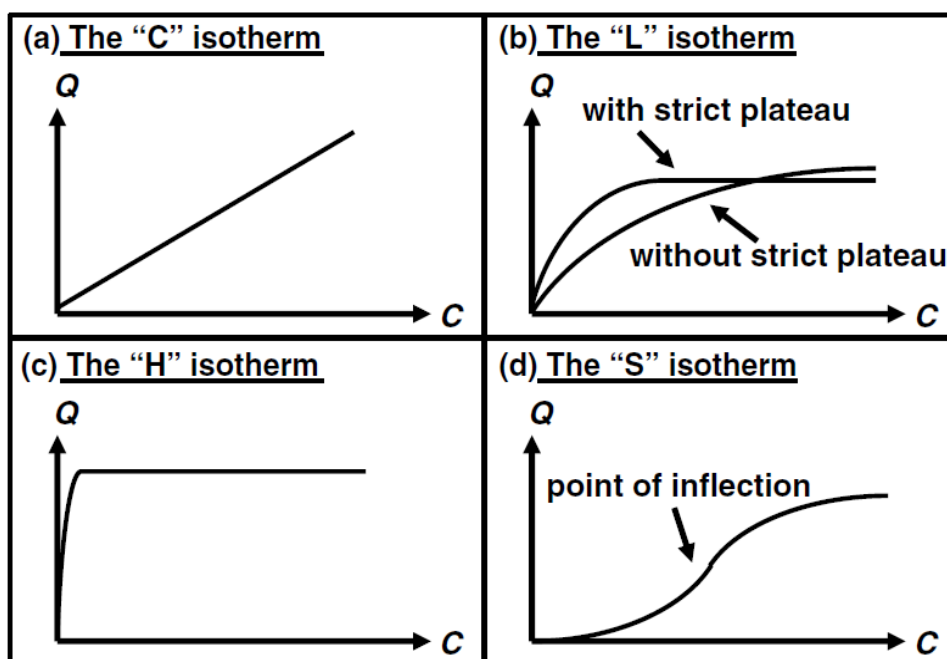
Les formes L et H, sont les plus courantes, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

**La forme H**, est un cas particulier de la forme L, où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.

**La forme L**, correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

**La forme S**, présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

**La forme C**, est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport  $q_e/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant. A de faibles concentrations de nombreux systèmes comportent de cette façon, surtout quand l'équation de Langmuir est un modèle approprié pour les processus de sorption.



**Figure 13:** Les quatre principaux types d'isothermes d'après *Giles et al. (1974)*.

*Hinz (2001)* a développé une approche permettant la classification d'un ensemble de données expérimentales. Le type de l'isotherme d'adsorption peut être défini en traçant la courbe du coefficient de distribution ( $K_d$ ) en fonction de  $q_e$ .

Où : le coefficient de distribution  $K_d = q_e/C_e$

Selon ce même auteur, le tracé de  $K_d$  en fonction de  $q_e$  peut donner une pente :

- Horizontale pour l'isotherme de type C,
- Positive pour l'isotherme de type S (à faibles concentrations),
- Négative presque constante caractérisant les isothermes de type L,
- Négative décroissante pour un isotherme de type H.

### II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer (*Khalifaoui, 2012*):

- Les modèles à deux paramètres (*Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich* et *Dubinin-Radushkevich*) ;
- Les modèles à trois paramètres (*Langmuir-Freundlich, Langmuir* généralisé, *Toth, Redlich-Peterson*);

Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de *Brunauer, Emmet* et *Teller* (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches (*Bougdah, 2007*). De plus, l'isotherme *Dubinin-Radushkevich* est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption.

#### II.5.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (*Langmuir, 1918*) décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont (*Duong, 1998*):

- ⇒ L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites.
- ⇒ Chaque site peut accueillir une seule molécule ou un atome.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$q = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \quad (20)$$

Avec :  $q_m$  : la capacité ultime d'adsorption (mg/g).

$b$ : la constante d'équilibre d'adsorption (parfois nommé  $k_L$ ).

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

Le développement de l'équation (20) a conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées (*Khalifaoui, 2012*):

$$m/x = 1/q_m + ((1/q_m \cdot b) \cdot (1/C_e)) \quad \text{Langmuir forme I} \quad (21)$$

$$C_e/q_e = (1/q_m \cdot b) + (C_e/q_m) \quad \text{Langmuir forme II} \quad (22)$$

L'équation (21) est celle d'une droite de pente  $(1/q_m \cdot b)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/q_m)$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $b$ .

Quand  $q_e$  et  $q_m$  sont exprimées en mg/g et  $C_e$  en mg/l, la constante  $b$  est exprimée en l/mg.

Il faut noter que l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par un rapport  $R_L$ , c'est un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, ce qui est définie comme (*Hall et al., 1974*):

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0) \quad (23)$$

Avec,  $C_0$  est la concentration initiale du substrat.

La valeur de  $R_L$  indique la nature de l'adsorption. Elle peut être défavorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) ou irréversible ( $R_L = 0$ ). Selon *Sun et Meunier (2003)*, le modèle de Langmuir est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

### II.5.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (*Freundlich, 1906*) est fréquemment utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$x/m = Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (24)$$

avec :  $x$  : la quantité d'adsorbé, et  $m$  : est la masse d'adsorbant.

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

$K_f, n$  : constantes caractéristiques de l'adsorbant.

$C_e$  : concentration d'adsorbé dans la phase liquide à l'équilibre.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit (*Cardot, 2010*):

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (25)$$

Ou :  $C_e$  : est souvent exprimé en mg/l et  $q_e$  en mg/g,

$N$  : constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Selon *Hamdaoui et Naffrechoux (2007)*, Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ).

La constante  $n$  est très souvent remplacé par  $1/n$  ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient de type C (*Khalfaoui, 2012*).

Par ailleurs, *Yadav et al., (2015)* ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ( $0 \leq n \leq 10$ ).

### II.5.3.3. Isotherme BET (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET (*Brunauer, 1944*). Il tient compte de la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes (*Gherbi, 2008*).

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot k} + \frac{k-1}{q_m \cdot k} \left[ \frac{C_e}{C_s} \right] \quad (26)$$

Avec,  $q_e$  : capacité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$q_m$  : capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

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

$C_s$  : concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l).

Selon *Sun et Meunier (2003)*, les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par le model BET.

### II.5.3.4. Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

L'isotherme D-R (*Dubinin et Radushkevich, 1947*) suppose que les caractéristiques de la courbe de sorption sont liées à la porosité de l'adsorbant. L'hypothèse de remplissage des

micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable, et que l'enthalpie libre d'adsorption dépend du taux de saturation des pores.

L'isotherme D-R est exprimé par l'équation suivante:

$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2 \quad (27)$$

Où :  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, et  $q_s$  est la capacité théorique de saturation (mg/g).  $\beta$  ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ) est une constante liée à l'énergie d'adsorption, et  $\varepsilon$  est le potentiel de *Polanyi* donné par :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \quad (28)$$

Avec:  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$ (K) est la température absolue.  $E$  est l'énergie libre moyen de l'adsorption par molécule de l'adsorbat lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante.

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (29)$$

Le tracé de  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous donne la droite de la pente  $\beta$ , et  $q_s$  est l'ordonnée à l'origine.

L'énergie moyenne d'adsorption ( $E$ ) calculée en utilisant l'isotherme D-R fournit des informations importantes sur les propriétés du processus d'adsorption, selon la valeur de ( $E$ ) on distingue (*Ozcan et al., 2005*):

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ : le procédé d'adsorption est de nature physique.
- $E$  entre 8 et  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$ : l'échange ionique est le facteur dominant (adsorption chimique).
- $E > 16 \text{ KJ mol}^{-1}$ : l'adsorption est dominée par la diffusion intraparticulaire.

### II.5.3.5. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin (*Temkin, 1940*) repose sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, lors de l'adsorption en phase gazeuse. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène.

Ce modèle a été utilisé en phase liquide, en traçant  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon l'expression suivante:

$$q_e/q_m = \theta = R.T/\Delta Q \cdot \ln K_T + R.T/\Delta Q \cdot \ln C_e \quad (30)$$

Si :  $B = R.T/\Delta Q$ , l'équation (30) devient :

$$q_e/q_m = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_e \quad (31)$$

Avec :  $C_e$  : concentration à l'équilibre, en (mg/l).

$K_T$  : constante de Temkin (l/mg).

$\Delta Q$  : variation d'énergie d'adsorption (kJ/mol).

$R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; et  $T$  (K) est la température absolue.

Ce tracé permet de déterminer la pente de la droite  $a$  ( $a = q_m RT / \Delta Q$ ), et de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante  $K_T$ . La valeur de  $q_m$  introduite est souvent celle calculée par l'équation de Langmuir (on doit vérifier la validité de cette valeur par rapport au  $q_m$  expérimental:  $q_m$  de Langmuir doit être supérieur à  $q_m$  expérimental).

### II.5.3.6. Isotherme d'Elovich

Le model d'*Elovich* (*Elovich et Larinov, 1962*) diffère de celle de *Langmuir* par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches décrite par la relation :

$$\theta = q_e/q_m = k_E \cdot C_e \cdot \exp(q_e/q_m) \quad (32)$$

La linéarisation de cette équation nous donne :

$$\ln q_e/C_e = \ln (K_E \cdot q_m) - q_e/q_m \quad (33)$$

Ou :  $q_m$  (mg/g) : la capacité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

$q_e$  (mg/g) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

$K_E$  (l/mg) : est la constante d'adsorption d'*Elovich* liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

$C_e$  (mg/l) : est la concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

Si la relation d'*Elovich* est vérifiée, le tracé de la courbe :  $\ln q_e/C_e = f(q_e)$ , nous donne une droite de pente  $a = -1/q_m$ , et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln (K_E \cdot q_m)$ .

### II.5.4. Validation des isothermes (calcul des erreurs)

Afin d'évaluer la validité des équations des isothermes avec les données expérimentales, plusieurs fonctions d'erreur peuvent être utilisées. Dans notre travail, on a choisi trois fonctions parmi les plus utilisés dans la littérature.

- **Le test statistique chi-carré ( $\chi^2$ )**, est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par le calcul en utilisant le modèle, chaque



carré de la différence est divisé par la valeur obtenue par le calcul. Le test  $\chi^2$  est donné par l'expression suivante (Ho et al, 2005):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2}{q_{e \text{ cal}}} \quad (34)$$

- **La racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE** (ou l'erreur standard SE), est donnée par (Kilpimaa et al, 2015):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2} \quad (35)$$

- **La somme des carrés des écarts (SSE)**, est défini par (Basha et al, 2009):

$$SEE = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ cal}} - q_{e \text{ exp}})^2 \quad (36)$$

Où :  $q_{e \text{ cal}}$  : est la capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue par le calcul en utilisant le modèle (mg/g).

$q_{e \text{ exp}}$  : est la capacité d'adsorption expérimental à l'équilibre (mg/g).

$n$  : est le nombre d'observations dans l'isotherme expérimentale et  $p$  : est le nombre de variables dans le modèle de régression.

Il est à noter que si les données du modèle sont similaires aux données expérimentales, la valeur de  $\chi^2$  sera petite. De plus, le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption si les valeurs des RMSE et SEE tendent vers 0, et le coefficient de corrélation  $r^2$  tend vers 1.

## II.6. Facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption des différents solides dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

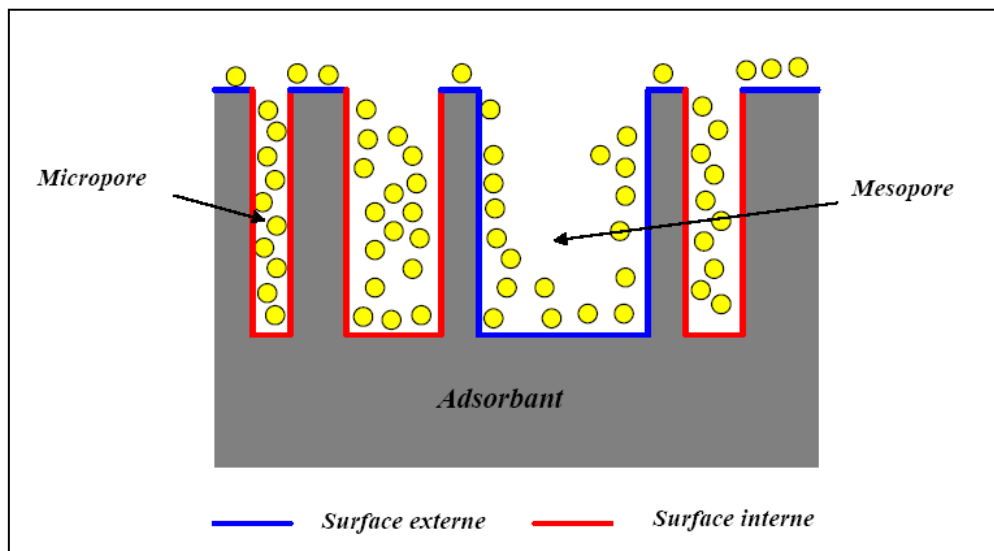
### II.6.1. Surface spécifique

L'efficacité d'un adsorbant est liée au rapport surface/masse exprimé en ( $m^2/g$ ). Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. L'aire spécifique d'un solide est généralement déterminée par la méthode BET.

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (figure 14). La surface microporeuse  $S_m$ , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle

est reliée au volume du pore  $W_0$ , et à la largeur du pore  $L$  par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988).

$$S_m \text{ (m}^2\text{/g)} = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0 \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) / L \text{ (nm)} \quad (37)$$



**Figure 14:** Représentation de la surface interne et externe d'un charbon (Bansal et al, 1988).

Les argiles, comme la bentonite ont une surface spécifique variant de (40 à 800 m<sup>2</sup>/g). Par contre les charbons actifs peuvent développer des surfaces spécifiques très importantes (400 à 2000 m<sup>2</sup>/g), les zéolites (500 à 800 m<sup>2</sup>/g), les alumines activés (200 à 400 m<sup>2</sup>/g) et les gels de silice (600 à 800 m<sup>2</sup>/g) (Sun et Meunier, 2003).

## II.6.2. Porosité de l'adsorbant

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm (Sun et Meunier, 2003).

La sélectivité géométrique des molécules à adsorber dépend de la porosité du solide adsorbant. En effet, la plus ou moins grande diffusion dans les pores sera influencée par le diamètre des pores (Everett, 1979). La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $W_0$  par unité de masse). De plus, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores (les micropores représentent jusqu'à 95% de la surface total du charbon). Par

contre, l'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores (*Cardot, 1999; Slasli, 2002*).

### II.6.3. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant le plus polaire. La surface des charbons actifs est essentiellement non polaire et adsorbent de préférence les composés non polaires ou faiblement polaires (*Sun et Meunier, 2003*). Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires (*Everelt, 1979*).

### II.6.4. Facteurs liés à l'adsorbat

La capacité d'adsorption d'une substance absorbante est en fonction de la concentration de celle-ci dans le milieu ambiant (*Beaudry, 1984*).

Selon *Daines et Bozkaya (2008)*, la capacité d'adsorption dépend de :

- ⇒ La structure de la molécule qui influence sa capacité d'adsorption.
- ⇒ L'augmentation de la masse moléculaire qui accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores.
- ⇒ La solubilité étant inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.

L'adsorption des composés ionisés est faible. Les interactions hydrophobes sont quasiment inexistantes. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées (*Cardot, 1999*).

### II.6.5. Autres facteurs

#### a. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique, et théoriquement l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'adsorption. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (*Cardot, 1999*). Dans notre travail, les essais d'adsorption ont été réalisés dans une température ambiante (entre 17 et 20°C).

#### b. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât, ainsi que le mécanisme d'adsorption.

Selon *Djelloull (2014)*, la charge de la surface de l'adsorbant dépend étroitement du pH de la solution :

- Elle est négative lorsque le  $\text{pH} > \text{pHpzc}$  et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les cations.
- La surface du même solide est positive lorsque le  $\text{pH} < \text{pHpzc}$  et ça a, par conséquent, une grande affinité d'adsorber les anions.

Avec:  $\text{pHpzc}$  est le pH d'une solution pour le quel la charge de la surface d'un solide, dans cette solution, est nulle.

### c. Compétition entre les molécules

La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau de surface, la compétition est importante entre les micropolluants (concentration maximum de quelques  $\mu\text{g/L}$ ) et la matière organique naturelle (concentration de l'ordre du  $\text{mg/L}$ ). Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau (*Daines et Bozkaya, 2008*).

## II.7. Application de l'adsorption en phase liquide

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir (*Koller, 2009*):

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

On peut distinguer deux parties des applications de l'adsorption en phase aqueuse : la première c'est le traitement des solutions diluées et la deuxième c'est le fractionnement des mélanges liquides.

Les applications industrielles se rapportant aux traitements des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants sont (*Arris, 2009; Koller, 2009*):

- La décoloration la décoloration (des jus sucrés).

- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, de la matière organique).
- La purification de divers produits pétroliers de matières grasses animales et végétales.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.

## **II.8. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons pu faire une description sur le phénomène d'adsorption à partir des données bibliographiques citées. Il nous a été possible de définir l'adsorption et le principe de ce phénomène, et de différencier entre l'adsorption de type physique et de type chimique.

L'étude bibliographique nous a permis de conclure que :

- L'adsorption d'un soluté sur un solide poreux a lieu selon quatre différentes étapes de transfert.
- L'étude cinétique permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé à des conditions opératoires déterminées. Ainsi, la compréhension des mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu et le dimensionnement d'une installation d'adsorption à l'échelle réelle.
- Plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant.
- La modélisation de l'équilibre d'adsorption par l'utilisation de différents modèles nous a permis de décrire la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre, et d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène d'adsorption.
- La capacité d'adsorption est influencée par plusieurs facteurs : facteurs liés à l'adsorbant, facteurs liés à l'adsorbat et des facteurs extérieurs.

## **Chapitre III**

### ***Données générales sur le charbon actif et la bentonite***

---

## ***Données générales sur le charbon actif et la bentonite***

### **III.1. Introduction**

Dans le domaine de traitement de l'eau potable, plusieurs travaux sur l'adsorption ont été réalisés et différents types de matériaux adsorbants ont été étudiés. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux adsorbants, le charbon actif et la bentonite.

Nous allons donner dans un premier temps un aperçu sur l'origine et la fabrication du charbon actif. Nous passerons également en revue les méthodes de préparation et d'activation de ce matériau. Les propriétés du charbon actif, leurs applications et les méthodes de régénération seront également décrites.

Dans un seconde temps, nous donnerons un aperçu sur la structure et la classification des argiles et en particulier la bentonite (montmorillonite). Les principales propriétés physico-chimiques des argiles seront détaillées.

### **III.2. Le charbon actif**

#### **III.2.1. Utilisation du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux**

Le charbon actif ou encore charbon activé est une poudre noire préparé à partir de plusieurs matériaux à base de carbone amorphe. Il est caractérisé essentiellement par une structure inerte et microporeuse dotée d'une très grande surface interne (*Çeçen et Aktas, 2012 ; Sedira, 2013*). Les charbons actifs sont présentés soit sous forme de produits en poudre soit sous forme de granulés. Chacun est utilisé dans des conditions bien spécifiques (*GLS, 2006*).

##### **a) Charbon actif en poudre**

Le charbon actif en poudre (CAP) prend la forme de grains de taille comprise entre 50 à 100  $\mu\text{m}$  (d'autres auteurs citent de 10 à 50  $\mu\text{m}$ ) (*Fournier, 2006*). Il est généralement utilisé pour

traiter l'eau dans les flocculateurs ou dans les décanteurs (*Legube, 1996*). Dans ce cas, le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec les produits de coagulation. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact pour l'adsorption par le CAP (*Sedira, 2013*). Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé (*Lenntech, 2016*). Il est mis en œuvre par injection de barbotine (mélange eau-charbon en suspension). Cette injection s'effectue idéalement le plus possible en amont dans les filières de traitement afin d'obtenir le temps de contact le plus long possible. Le CAP est particulièrement adapté aux usines possédant une filière complète de clarification (*GLS, 2006*).

Une façon d'optimiser l'utilisation du CAP consiste à le coupler avec l'utilisation des membranes de micro et d'ultrafiltration. Celles-ci vont éliminer la pollution particulaire alors que le CAP éliminera la pollution dissoute par adsorption (*Daines et Boskaya, 2008*).

### **b) Charbon actif granulé**

Le CAG se trouve sous forme de grains dont la taille varie de 0,1 à 1 mm (*Fournier, 2006*) ou de 0,25 à 3 mm (*Degrémont, 2005*). Il est généralement employé en lits filtrants en phase d'affinage (*Legube, 1996*). L'utilisation de filtres à charbon actif en grains dans les installations de production d'eau potable a été mise en œuvre dans le but de retenir, par adsorption, une partie de la pollution organique qui n'a pas pu être éliminée par les premières étapes de traitement (*Servais et al, 1991*). Le charbon actif en grains est utilisé principalement en deuxième étage (après filtre à sable) car en premier étage la saturation des filtres est trop rapide donc son utilisation est beaucoup plus onéreuse (*Daines et Boskaya, 2008*).

L'élimination des micropolluants organiques, les pesticides et la nitrification de l'ammonium sont les autres potentialités du charbon actif en grains (*Sedira, 2013*). Le CAG est utilisé dans le cas de pollution chroniques, mais pour des taux relativement faibles afin de ne pas arriver trop rapidement à une saturation du média (*GLS, 2006*).

### **III.2.2. Origine du charbon**

Le charbon actif peut être fabriqué à partir des matériaux contenant essentiellement du carbone. Il est obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique (*Al mardini, 2008*). Les charbons actifs produits à base de houille, de charbon de bois et de noix de coco qui sont les plus utilisées (*Leclerc, 1995*). Actuellement,



l'utilisation des déchets agricoles comme supports d'adsorption fait l'objet de de nombreux travaux de recherches relatifs à la préparation des charbons actifs.

### III.2.3. Procédé de fabrication du charbon actif

La préparation du charbon se fait en deux étapes principales (*Bansal et Goyal, 2005*). Dans un premier temps, le charbon brut est obtenu par carbonisation du matériau carboné poreux à des températures inférieures à 800° C dans une atmosphère inerte. Dans un seconde temps, l'activation du produit carbonisé pour dégager les cavités remplies des résidus de la carbonisation et pour développer la porosité du matériau et augmenter sa surface spécifique.

Les propriétés du produit final sont en fonction de la nature de la matière première utilisée, la nature de l'agent activant et les conditions du processus de carbonisation et d'activation.

#### III.2.3.1. Carbonisation

La carbonisation (pyrolyse) sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 800 °C. Celle-ci permet obtenir un produit carboné solide et d'éliminer toutes les matières organiques volatiles (liquides et gazeux) (*Bouziane, 2007*). Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La performance de cette opération dépend de plusieurs facteurs externes tels que la vitesse de chauffage (°C/min), la température finale (°C), le temps de résidence (minutes ou heures) et la nature du matériau de départ (*Ibanez, 2002*).

Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé (*Slasli, 2002*).

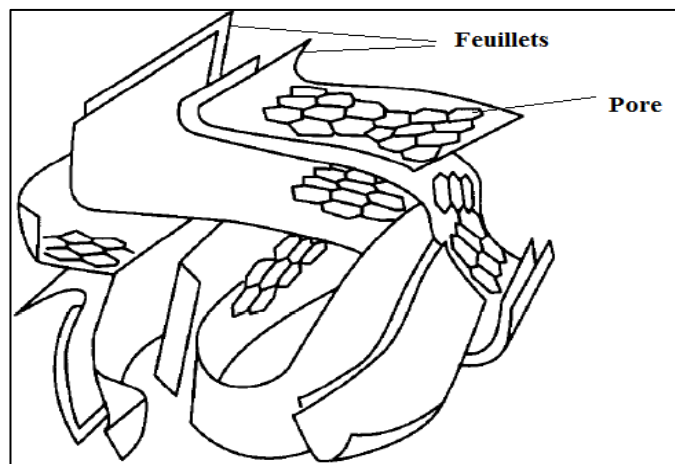
Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant (*Ibanez, 2002*). Le rendement est donné par:

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad (38)$$

### III.2.3.2. Activation

L'activation a pour but d'augmenter le volume et d'élargir les pores créés durant le processus de la carbonisation. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur et la répartition des pores (*Slasli, 2002*).

Le composé obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique (figure 15). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon (*Ibanez, 2002*).



**Figure 15:** Représentation schématique de la structure du charbon actif (*Reinoso, 1998*).

Deux méthodes d'activation ont été utilisées, l'activation physique et l'activation chimique.

#### a. Activation physique

Elle se fait par l'oxydation du carbonisât par un agent oxydant gazeux à une température entre 750 et 1000°C (*Slasli, 2002*). Ceci permet de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme un nouveau plan de carbone et augmente la microporosité (*Sekirifia, 2013*). Les agents activant les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci (*Ibanez, 2002*).

Le processus d'activation est très influencé par la température. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Tandis que, quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc

limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité (Slasli, 2002).

### **b. Activation chimique**

Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium,...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché (Sekirifia, 2013).

Les agents activant sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon activé est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand (Slasli, 2002).

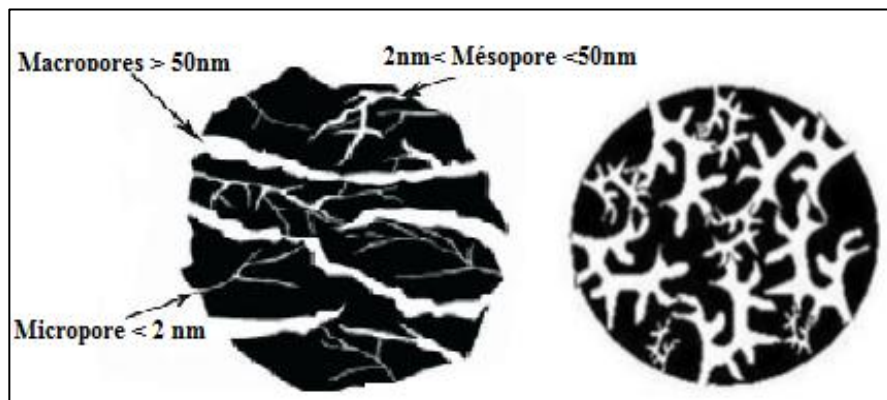
### **III.2.4. Propriétés du charbon actif**

La capacité d'adsorption des charbons actifs est déterminée par leur structure physique ou poreuse, mais elle est fortement influencée par la structure chimique (Bansal et Goyal, 2005).

#### **III.2.4.1. Propriétés texturales**

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par l'aire spécifique et la porosité. Ces paramètres jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Selon Dubinin (1974), les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (figure 16). Chacun de ces groupes de pores joue un rôle spécifique dans le processus d'adsorption (Bansal et Goyal, 2005).

Les micropores constituent généralement 95 % de l'aire massique totale. Leur rayon inférieur à 18-20 Å correspond à la taille de molécules simples. Le volume microporeux est compris entre 0,15 et 0,50 ml/g (Al Mardini, 2008).



**Figure 16:** Représentations schématisées d'un grain poreux (Sekirifia, 2013).

L'ordre de grandeur de l'aire massique des macropores est entre 0,5 et 2 m<sup>2</sup>/g, ce qui indique qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption. Tandis que, la surface spécifique des mésopores (25 à 75 m<sup>2</sup>/g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores (Bouziane, 2007).

### III.2.4.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles (Al Mardini, 2008 ; Sedira, 2013). Ces fonctions oxydées peuvent être acides, basiques, ou neutres.

Les groupes acides rendent la surface de charbon hydrophile et polaire. Ils peuvent être des groupes carboxyliques, lactone ou phénoliques (figure 17) (Bansal et Goyal, 2005).

Les charbons actifs sont presque toujours associés à des quantités appréciables de l'oxygène et de l'hydrogène. En outre, ils peuvent être associés à des atomes de soufre, d'azote et les halogènes (Bansal et Goyal, 2005).

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph') (Ibanez, 2002).

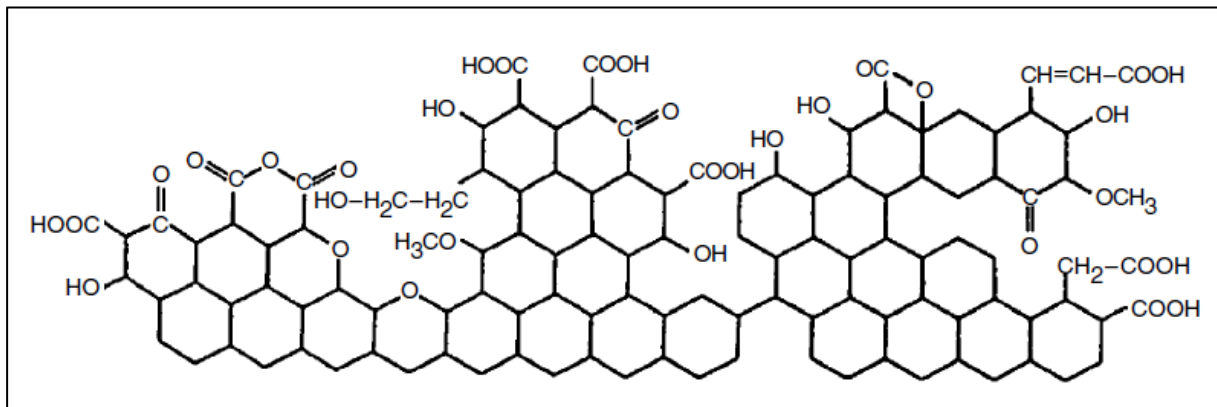


Figure 17: Modèle d'un fragment d'une surface de carbone actif oxydé (Bansal et Goyal, 2005).

### III.2.5. Régénération du charbon actif

La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs de le régénérer après usage (Le cloirec, 1985 ; Degrément, 2005). Le charbon actif en grains est régénérable. Par contre, le charbon actif en poudre est incinéré ou placé en décharge après utilisation.

Le procédé de régénération dépend de l'origine du charbon actif, de la méthode d'activation et des molécules précédemment retenues par le charbon (Daines et Boskaya, 2008). La régénération peut s'effectuer de différentes façons (Tegguer, 2007; Sekirifia, 2013) :

- ❖ La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils.
- ❖ La régénération thermique (par pyrolyse) : cette opération est réalisée en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Elle consiste en un séchage, une désorption thermique des composés et un traitement à température élevée (650 à 980°C) en présence de quantités limitées de vapeur d'eau, de gaz d'échappement et d'oxygène. Il y aurait une perte de charbon de l'ordre de 7 à 10%.
- ❖ La régénération chimique : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction.

### III.3. Les argiles

#### III.3.1. Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifie matière blanche. L'argile est un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose (*Errais, 2011*).

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ) (*Bouras, 2003*). Ces minéraux argileux sont responsables des propriétés de l'argile telle que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption.

L'argile brute est un mélange de minéraux argileux (kaolinite, montmorillonite,...) et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...) (*Bougdah, 2007*).

L'intérêt accordé à l'étude des argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires (*Bouras, 2003*).

Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains anions et cations à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable. De ce fait, elles ont de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines : fonderie, forage, céramique, pharmacie, peinture, terres décolorantes,...) (*Alemdaroglu et al., 2003*).

De nombreuses études, dans le domaine de traitement des eaux, ont abordé le principe de l'adsorption sur les argiles telle que la bentonite comme technique d'élimination en solution des métaux (*Cousin, 1980 ; Youcef et Achour, 2014*) des nitrates (*Bekele et al., 2014 ; Kheleil et al., 2016*) et des phosphates (*Youcef et Achour, 2005*) . Les argiles peuvent également être utilisées au cours de l'étape de floculation comme adjuvant afin d'améliorer le traitement d'élimination des polluants minéraux ou organiques (*Cousin, 1980*).

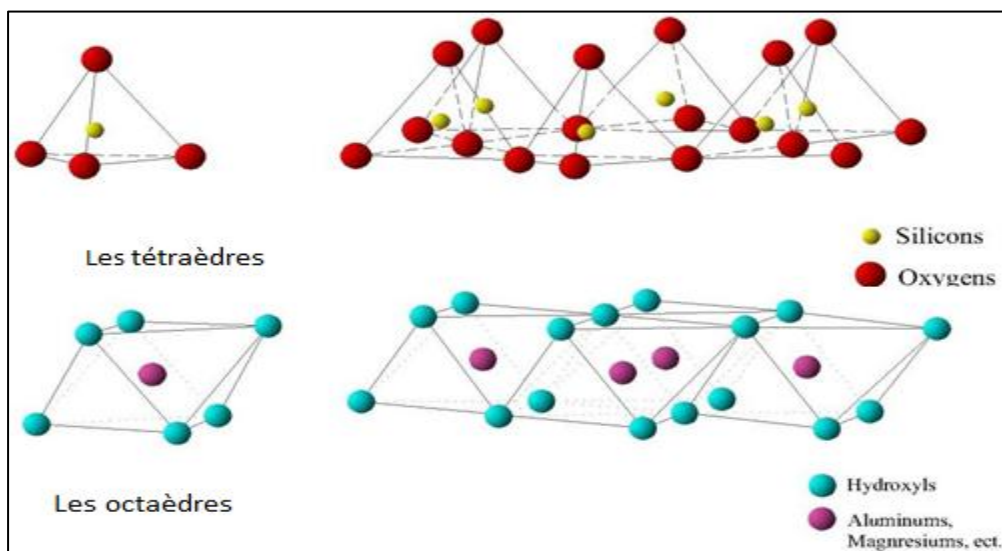
#### III.3.2. Structure des matériaux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est formée de deux unités :

- La couche tétraédrique.
- La couche octaédrique.

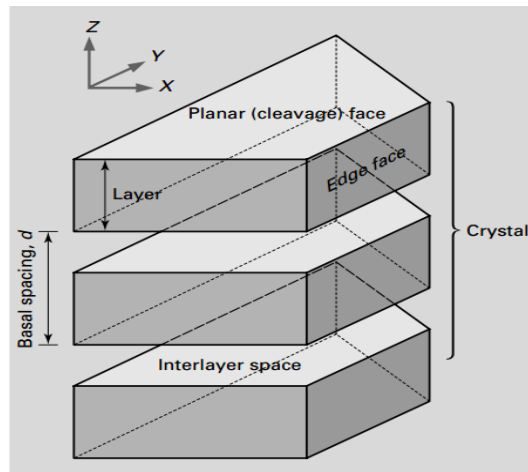
Sur le plan chimique se sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuillets sont constitués de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes O et OH mis en commun (Bougdah, 2007).

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  (Caillère et al., 1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques  $\text{O}^{2-}$  et octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) (figure 18). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) en position octaédrique ou tétraédrique (Errais, 2011).



**Figure 18:** Structure des couches tétraédriques et des couches octaédriques (Errais, 2011).

Les roches argileuses sont caractérisées par leur maille élémentaire (figure 19). Cette maille se répète de façon périodique pour constituer un réseau ou une couche tétraédrique d'atomes, une combinaison de couches est dénommée feuillet, un empilement de feuillets forme un cristal (Hernot, 2016).



**Figure 19:** Structure générale d'un cristal de phyllosilicates (*White, 2006*)

### III.3.3. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux (tableau 2) est basée sur plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T/O ou 1/1; T/O/T ou 2/1; T/O/T/O ou 2/1/1), le type de cations dans l'octaèdre, la charge de la couche et le type d'éléments dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...) (*Ibn Ghazala, 2009*). La classification classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Quatre groupes d'argiles ont été distingués (*Errais, 2011*):

- Minéraux à 7 Å (T : O ou de type 1 :1) : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.
- Minéraux à 10 Å (T:O:T ou de type 2 :1) : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique.
- Minéraux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- Minéraux interstratifiés : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux autres groupes d'argiles (épaisseur du feuillet est variable).



**Tableau 2:** Classification des phyllosilicates (*Ibn Ghazala, 2009*).

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			métahalloysitehalloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$
2:1	Talc	Serpentine	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Smectites	Smectites dioctaèques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites trioctaèques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculites	Vermiculite dioctaèques	Vermiculite dioctaèques	$(\text{Al}, \text{Fe} \dots)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculite trioctaèques	Vermiculite	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas Dioctaèdrique	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas triotaèdrique	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	2:1:1	chlorite	Chlorite dioctaèdrique	Sudoite
Chlorite dioctaèdrique			Espèces différentes	$(\text{Mg}, \text{Fe} \dots)_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

### III.3.3.1. Minéraux 1/1 (kaolinite, $d=7 \text{ \AA}$ )

Ce groupe de minéraux combinant un feuillet T et un feuillet O (minéraux T/O ou 1/1) se caractérise par peu de substitutions cationiques, à l'exception de  $\text{Fe}^{3+}$  (*Ibn Ghazala, 2009*). Dans le feuillet élémentaire, une couche de Al (OH)<sub>6</sub> octaédrique disposée au-dessus de chaque couche de SiO<sub>4</sub> tétraédrique (figure 20) (*Bougdah, 2007*).

Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes  $O^-$  présents sur la surface supérieure (couche de silice) et les atomes  $H^+$  de la surface inférieure (couche d'alumine) développent entre eux une forte liaison hydrogène O-H (Lameche, 2013).

La formule de base des kaolinites est :  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ . Elles présentent une teneur élevée en alumine ( $Al_2O_3$ ) qui peut atteindre 35 à 38%.

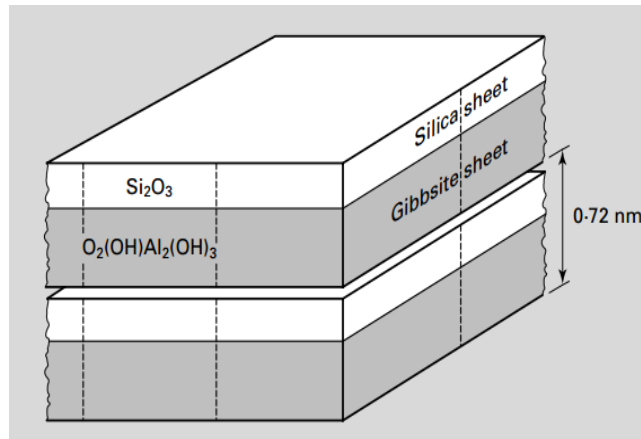
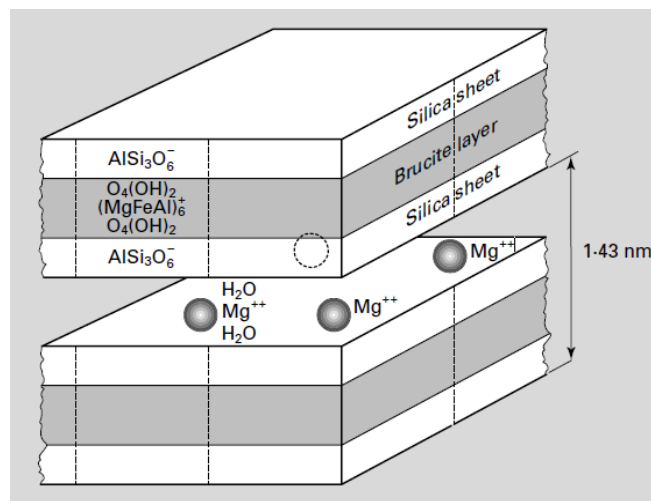


Figure 20: Représentation de la structure de la kaolinite (White, 2006)

### III.3.3.2. Minéraux 2/1 (les montmorillonites, $d=10 \text{ \AA}$ )

Les minéraux (2 :1) de type dioctaédriques sont composés de deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, elles regroupent différentes séries (Ibn Ghazala, 2009; Errais, 2011).

- **Groupe du talc et de la pyrophyllite** : Dans le talc, tous les sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{3+}$ , alors que dans la Pyrophyllite deux sur trois seulement le sont par  $Al^{3+}$ . Talc et pyrophyllite se rencontrent dans les roches de type "schistes", donc dans les roches métamorphiques.
- **Groupe des vermiculites** : elles se caractérisent par la présence de cations hydratés dans l'espace interfoliaire. Les vermiculites comprend généralement des cations Mg ou Ca et 2 couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire (figure 21).



**Figure 21:** Représentation de la structure de vermiculite (*White, 2006*)

- **Groupe des micas :** Le groupe des micas dioctaédriques peut être représenté dans un diagramme ternaire entre pyrophyllites (pas de substitution), céladonites (substitutions octaédriques) et muscovites (substitutions tétraédriques).
- **Groupe des smectites :** les smectites se caractérisent par une charge négative élevée, ce qui est dû à des substitutions isomorphiques. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée (*Errais, 2011*). Les smectites se caractérisent par la présence d'eau interfoliaire. Les smectites contenant des cations divalents Mg ou Ca contiennent 2 couches d'eau dans l'interfoliaire (espace basal = 14-15 Å). Par contre, les smectites avec des cations monovalents comme le Na ne contiennent qu'une seule couche d'eau ( $d = 12$ ) (*Ibn Ghazala, 2009*).

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Cette possibilité de gonflement des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles gonflantes (*Errais, 2011*). La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches :T-O-T (2:1) d'épaisseur 10 Å avec des substitutions dans la couche octaédrique où  $Al^{3+}$  est remplacé par  $Mg^{2+}$  (figure 22).

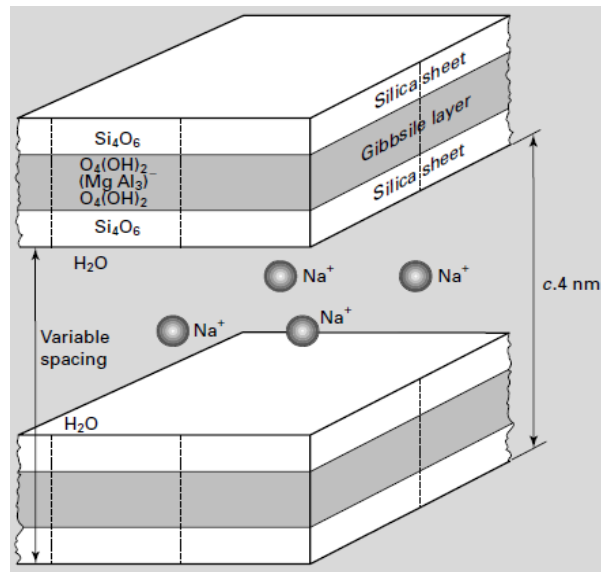


Figure 22: Représentation de la structure de la montmorillonite (*White, 2006*)

### III.3.3.3. Minéraux argileux T:O:T:O (2:1:1)

L'espace interfoliaire dans les chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de charge positive (à structure de brucite ou de gibbsite). L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, ce type correspond au chlorite (figure 23). Leur stabilité thermique accrue par rapport aux vermiculites s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxydes (*Amirouche, 2011; Errais, 2011*).

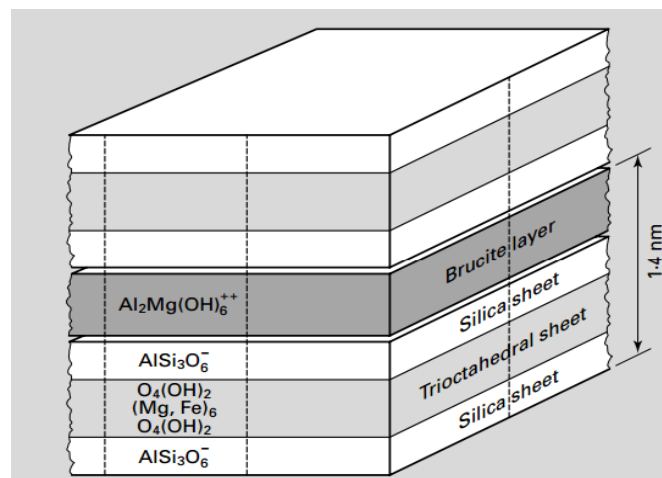


Figure 23: Représentation de la structure de chlorite (*White, 2006*)

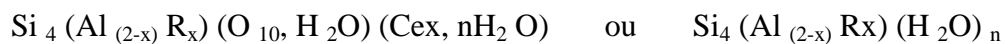
### III.3.4. Les montmorillonites

La montmorillonite fait partie du groupe des smectites, elle est parmi les argiles les plus souvent étudiées en tant qu'adsorbant (*Bouziane, 2009*). C'est l'argile la plus communément exploitée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris : blanc, gris, bleuté. La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) (*Bougdah, 2007*).

Elle détient une forte teneur en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de fer, de manganèse, magnésium, de fer, d'aluminium, de la soude,... (*Segad et al., 2010*). D'une rare pureté, l'argile Montmorillonite montre des qualités et des attraits supérieurs à n'importe quelle autre argile verte. Ceci explique clairement que c'est l'argile la plus commune à la vente (*Hernot, 2016*).

#### III.3.4.1. Bentonites naturelles

La bentonite est toute argile d'origine volcanique contenant de la montmorillonite (plus de 75 % de montmorillonite). Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés de formule brute (*Bougdah, 2007*) :



Avec :

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

Les bentonites présentent d'excellentes propriétés d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles possèdent des sites d'adsorption disponibles au sein de son espace intercalaire, ainsi que sur la surface extérieure (*Eren, 2008*).

Les gisements de bentonite les plus importants économiquement en Algérie se situent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont évaluées à un million de tonnes. Tandis que celle de Mostaganem (M'zila) elle est évaluée avec des réserves de deux millions de tonnes (*Abdelouhab et al., 1987*). Selon la nature du cation échangeable présent, à l'état naturel il existe deux types de bentonites (*Bougdah, 2007*):

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir d'adsorption et de gonflement (comme le cas de la bentonite de Maghnia).
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un faible pouvoir de gonflement et d'adsorption par rapport aux bentonites sodiques.

### III.3.4.2. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite naturelle, plusieurs méthodes d'activation ont été appliquées. L'activation avec des acides comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption (*Bouziane, 2007*).

Il est bien connu que la composition chimique de la montmorillonite varie d'un dépôt à l'autre. Cette variation se traduit par l'amplitude de la capacité d'échange de cations (CEC), résultant d'une substitution isomorphe (par exemple,  $Mg^{2+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche octaédrique et / ou  $Al^{3+}$  par  $Si^{4+}$  dans la couche tétraédrique) dans le feuillet de montmorillonite. La déficience résultante en charge de la couche positive est compensée par l'absorption de  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$  ions dans l'espace interfoliaire (*He et al., 2010*).

Lors de l'activation par  $H_2SO_4$ , les protons de l'acide sulfurique ( $H^+$ ) remplacent les cations échangeables tels que  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , qui sont entre les couches, afin de fournir la charge d'équilibre. Ceci augmente la surface spécifique de la montmorillonite (*Alemdaroglu et al., 2003 ; Ozcan et Ozcan, 2004*). Ceci accompagnée également par la libération des ions  $Al^{3+}$  et d'autres cations des deux sites tétraédriques et octaédriques, tout en laissant les groupes  $SiO_4$  en grande partie intacte. La couche octaédrique est dépeuplée conduisant à différents niveaux de décomposition structurelle (*Bhattacharyya et Gupta, 2011*). Ces transformations dans la bentonite donnent lieu à des changements significatifs dans la capacité d'échange cationique (CEC), et les caractéristiques chimiques et minéralogiques de la bentonite (*Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011*).

*Alemdaroglu et al. (2003)* ont étudié l'effet de l'activation de la bentonite (de la Turquie) sur l'efficacité d'adsorption, la surface spécifique (A) et le volume de pores (V). L'activation de la bentonite se fait par utilisation de l'acide sulfurique et par un traitement thermique. Le pourcentage de  $H_2SO_4$  a été varié entre 10% et 70%, tandis que la température de traitement a été variée entre 200°C et 1300°C. Ces auteurs ont montré qu'il y a une augmentation de l'efficacité d'adsorption, de la surface spécifique, du volume des pores et de l'acidité

extérieure avec l'augmentation du pourcentage de l'acide introduit. Ils ont trouvé que la meilleure efficacité d'adsorption est obtenue pour une dose de l'acide correspondant à 40 %. Pour la bentonite traitée thermiquement, le maximum d'adsorption est atteint pour un traitement à 500°C.

### III.3.5. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les argiles ont un rôle primordial dans les processus intervenant dans les sols. Les propriétés bien particulières des minéraux argileux résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles tel que la petite taille, la structure en feuillets, la charge négative des particules et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la forme, la taille et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus intéressantes (*Derafa, 2014*). La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales. La structure des argiles-organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables-conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes (*Viallis-Terisse, 2000*):

- Une grande surface spécifique (somme des surfaces externes et internes).
- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.
- La présence de charges électriques va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants.

#### III.3.5.1. Hydratation et gonflement

Les bentonites forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions (*Bouziane, 2007*). Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable (*Tisaoui, 2013*). Les smectites présentant les propriétés de gonflement, qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$  (*Derafa, 2014*).

Le gonflement cristallin permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6Å à 20Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets (*Wakim, 2005*).

### III.3.5.2. Capacité d'échange cationique

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou bien  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^+$ ), créant un déficit de charges positives au sein du cristal (*Tizaoui, 2013*).

Ce déficit est compensé par la présence des cations interfoliaires (souvent  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) liés électrostatiquement aux feuillets de montmorillonite, généralement en surface.

Les montmorillonites compensées par des cations  $\text{Ca}^{2+}$  sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations  $\text{Na}^+$ , elles sont appelées des montmorillonites sodiques (*Wakim, 2005*).

Les cations présents dans le minéral argileux peuvent s'échanger avec les cations de la solution externe à cause de faibles liaisons. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique. La littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes de bentonite (*Tizaoui, 2013 ; Choumane, 2015*).

En effet, le classement général admis pour les cations échangeables est le suivant:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . D'après cette série, le lithium est le plus facile à remplacer alors que l'aluminium est le plus difficile (*Wakim, 2005*).

### III.3.5.3. Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire (*Wakim, 2005*). Elle est exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  d'argile, l'accroissement de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important. Le tableau 3 donne les valeurs de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques argiles.

D'après *Caillère et al. (1982)*, l'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire mesurer toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide ; c'est la surface totale (*Tizaoui, 2013*).



**Tableau 3** : Surface spécifique et capacité d'échange cationique de quelques types d'argile d'après *Morel (1996)* cité par *Bouziane (2007)*.

Argile	Surface interne (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface externe (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Surface totale (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	C.E.C (m éq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

### III.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de présenter des données générales sur le charbon actif et sur les bentonites comme des matériaux adsorbants dans le domaine du traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

Nous avons marqué que le charbon actif est obtenu par pyrolyse de la matière première. Il est employé essentiellement sous deux formes (en poudre ou granulé). La fabrication du charbon actif s'effectue en deux étapes ; carbonisation suivie par une activation. Nous avons également indiqué que les caractéristiques texturales et physico-chimiques de charbon lui confèrent une capacité d'adsorption importante. Cependant, la diminution du pouvoir adsorbant du charbon actif au fur et à mesure de son utilisation exige sa régénération.

L'examen de différents travaux de recherche a montré que les argiles font partie de la famille des phyllosilicates, elles se présentent sous forme de particules de petites dimensions. La montmorillonite parmi les smectites, c'est une argile de type dioctaédriques (2 :1).

La bentonite contient généralement plus de 75% de la montmorillonite. Elle est caractérisée par une surface spécifique importante et par une capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement considérable.

## **Partie Expérimentale**

# **Chapitre I**

## ***Procédure expérimentale***

## ***Procédure expérimentale***

### **I.1. Introduction**

Le présent chapitre a pour objectif de décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude. Pour cela, nous donnerons tout d'abord un aperçu sur la préparation des solutions aqueuses des polluants testés à savoir le cuivre et les nitrates et les phosphates et les différents réactifs utilisés ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées (eau distillée et eaux minéralisées).

On va décrire également les caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés (charbon actif en poudre, charbon actif en grains et la bentonite de Maghnia à l'état brut et activé chimiquement) en se basant sur leurs caractéristiques données par les fournisseurs et les analyses que nous avons réalisé de diffraction des rayons X (DRX) et de l'infrarouge. Nous allons ensuite décrire les méthodes de dosage adoptées et le mode opératoire des essais d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été réalisés au niveau du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) de l'université de Biskra.

### **I.2. Préparation des solutions mères**

#### **I.2.1. Solution mère du $\text{Cu}^{2+}$**

Une solution mère de cuivre à 100 mg /l dans l'eau bidistillée a été préparée par utilisation du sulfate de cuivre hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire 249,69 g/mole. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes dans l'eau distillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques d'eau distillée utilisées au cours des essais d'adsorption.

### I.2.2. Solution mère des nitrates

La solution mère des nitrates a été préparée à 100 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  en utilisant le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dans l'eau distillée. Cette solution a été utilisée dans la préparation des solutions étalons pour le dosage des nitrates ainsi que pour les essais d'adsorption.

### I.2.3. Solution mère des phosphates

Nous avons préparé une solution mère de phosphate à 1000 mg  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$  d'eau distillée en utilisant le sel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de masse molaire 141,96 g /mole. Cette solution reste stable pendant une durée de trois mois. La solution mère ainsi préparée est diluée à différentes concentrations dans l'eau distillée pour la préparation des solutions d'étalonnage et des solutions synthétiques des eaux testées.

## I.3. Caractéristiques des milieux de dilution

Dans un premier temps, les essais d'adsorption ont été réalisés sur les solutions synthétiques en utilisant l'eau distillée pour la dissolution des polluants précités. Dans un seconde temps, et afin de mieux comprendre l'application du procédé d'adsorption pour la dénitrification et la déphosphatation des eaux naturelles et examiner l'effet de la minéralisation sur le processus d'adsorption, nous avons choisi deux eaux souterraines provenant de la wilaya de Biskra (Algérie). Il s'agit de l'eau du forage de Sidi Okba et l'eau de robinet de la ville de Biskra dans le cas des essais d'adsorption de phosphate, et celle du forage de Lioua pour les essais de dénitrification. Ces eaux sont destinées à l'alimentation en eau potable.

Les principaux paramètres physico-chimiques des eaux utilisées sont déterminés au laboratoire en suivant les méthodes standards d'analyse décrites par [Rodier et al. \(2009\)](#), ou par les méthodes décrites par les catalogues des appareils utilisés.

#### ➤ Eau distillée

L'eau distillée utilisée dans ce travail possède un pH qui varie entre 5,5 et 6,8 et une conductivité électrique entre 2 et 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

#### ➤ Eau de forage de Lioua

C'est une eau qui contient une concentration de nitrates de l'ordre de 20,37 mg/l. Cette valeur ne dépasse pas la norme de potabilité (50 mg/l) mais nous avons voulu tester l'efficacité du

procédé d'adsorption pour l'élimination des nitrates d'une eau de consommation. Cette eau présente également une forte teneur en sulfates et une dureté élevée (tableau 4):

**Tableau 4:** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de forage de Lioua  
(date de prélèvement: Février 2012)

pH	Conductivité (mS/cm)	TH (°F)	TAC (°F)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)
7,12	2,87	168	12	1200	236	20,37	384

### ↻ Eau de forage de Sidi Okba

C'est une eau ayant une faible teneur en phosphate (0,22 mg/l) et une dureté très élevée. Les principales caractéristiques de cette eau sont données au tableau 5.

**Tableau 5:** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de forage de Sidi Okba  
(date de prélèvement : Février 2013)

Paramètre	pH	Conductivité (mS/cm)	TH (°F)	TAC (°F)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)
Valeur	7,78	4,45	276	8,5	1620	881	0,22	589	309

### ↻ Eau de robinet (ville de Biskra)

Nous avons utilisé l'eau de robinet de la ville de Biskra (université de Biskra) dont les caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de robinet de la ville de Biskra (Mars 2015)

Paramètre	PH	Conductivité (mS /cm)	TH (°F)	TAC (°F)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/ l)	Cl <sup>-</sup> (mg/ l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/ l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/ l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)
valeur	7,78	3,7	177	14	1200	933,7	166	325	0,0	1,32	7,7	481

## I.4. Méthodes de dosage

### I.4.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

#### ◇ Mesure du pH

On a mesuré le pH des solutions à l'aide d'un pH mètre (CONSORT p 800). Avant chaque essai on a effectué l'étalonnage de l'appareil avec des solutions tampons de pH 4,01 et 9,18.

#### ◇ Conductivité

La conductivité est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type « BIOBLOC scientifique LF 315 », elle est exprimée en  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et en  $\text{ms}/\text{cm}$ .

#### ◇ Titre hydrométrique (TH)

La dureté totale ou le titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Elle est mesurée par complexation à l'E.D.T.A en présence de Noir Eriochrome (T) comme indicateur en milieu alcalin tamponné à  $\text{pH} = 10$  (Rodier et al., 2009). La dureté totale est définie comme suit :

Dureté totale = Dureté calcique + Dureté magnésienne

#### ◇ Dureté calcique

Elle est déterminée par complexation à l'E.D.T.A ( $N = 0,02 \text{ éq/l}$ ) à  $\text{pH} = 12$  et en présence de NaOH. La température de l'échantillon doit être entre 25 et 30 °C. Le murexide est utilisé comme indicateur coloré (Rodier et al., 2009).

#### ◇ Dureté Magnésienne

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne de l'eau analysée (Rodier et al., 2009).

#### ◇ Titre alcalimétrique complet (TAC)

Le dosage de ce paramètre est basé sur la neutralisation de l'échantillon à analyser par l'acide sulfurique (N/50) en présence de méthylorange jusqu'au virage du jaune à l'orange. Le TAC s'exprime en milliéquivalents par litre ou en degrés français (Tardat-Herny et Beaudry, 1984).

#### ◇ Dosage des chlorures

Les chlorures sont dosés par volumétrie (méthode de Mohr) qui est basée sur le titrage de l'échantillon par le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de chromate de potassium ( $\text{KCrO}_4$ ) jusqu'à apparition de la coloration rouge brique (Rodier *et al.*, 2009).

#### ◇ Dosage des sulfates

La teneur en sulfates dans les échantillons d'eau a été dosée par colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde égale à 520 nm en présence du chlorure de baryum (suivant le catalogue de l'appareil).

#### ◇ Dosage du potassium

Le dosage de potassium est effectué par un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde de 520 nm. La gamme des mesures varie de 0 à 12 mg/l.

#### ◇ Dosage du sodium

Les ions sodium sont dosés par photométrie d'émission de flamme (JENWAY CLINICAL PF P7). Les solutions étalons sont préparées par dilution de la solution mère de 1000 mg de  $\text{Na}^+$ /l. La concentration du sodium de l'eau à analyser a été déterminée à partir l'équation de la courbe l'étalonnage.

### I.4.2. Dosage du cuivre

Le dosage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les solutions testées a été fait par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) en utilisant un spectrophotomètre à émission de flamme de type AA 6200, Shimadzu (figure 24). La concentration résiduelle de cuivre est mesurée à une longueur d'onde  $\lambda=324,8$  nm. Les mesures SAA ont été effectuées au niveau du laboratoire du département d'agronomie à l'université de Biskra.





**Figure 24:** Appareil d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre (Univ. Biskra).

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique qui a été largement développée ces dernières années. Elle est employée de manière courante pour l'analyse quantitative de nombreux éléments.

### ➤ Principe de la SAA

En spectrométrie d'absorption atomique, on utilise un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental  $E_0$  au niveau énergétique excité  $E_n$  et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation (Rodier et al., 2009):

$$A = k \cdot C \quad (39)$$

Avec :  $A$  = absorbance,

$C$  = concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,

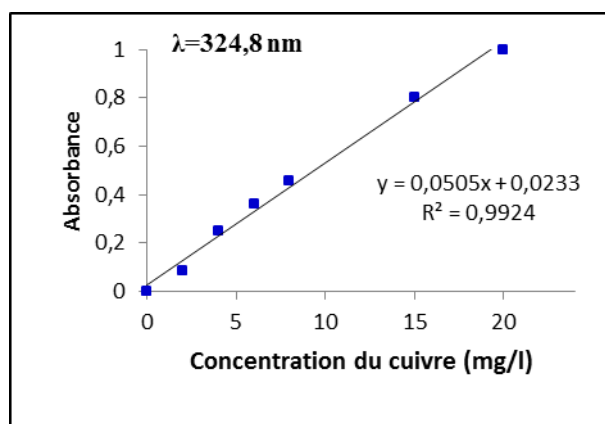
$k$  = coefficient spécifique à chaque élément.

### ➤ Résultats du dosage

La méthode SAA permet la quantification des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentrations connues. Le dosage des étalons a été fait en commençant par l'étalon de plus faible teneur en cuivre. Ensuite, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (cette même courbe est affichée sur l'ordinateur branché à l'appareil). L'étalonnage est répété avant chaque série de mesure. Un exemple de la courbe d'étalonnage apparaît dans la figure 25 dont les données sont regroupées dans le tableau 7.

**Tableau 7:** Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par SAA (Février 2011).

[Cu <sup>2+</sup> ] (mg/l)	0	2	4	6	8	15	20
Absorbance à 324,8 nm	0,0003	0,0818	0,2484	0,3586	0,4537	0,7992	0,9992

**Figure 25:** Courbe d'étalonnage pour le dosage du cuivre par SAA.

Il est à noter que la concentration résiduelle de cuivre dans les solutions étudiées est calculée à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage.

### I.4.3. Dosage des nitrates

Le dosage des nitrates dans les solutions d'eaux testées a été fait par spectrophotométrie en UV (*Rejsek, 2002*) par l'utilisation d'un spectrophotomètre de type Optizen 2120 UV (figure 26). La mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions.

Le dosage de nitrates par spectrophotométrie est applicable seulement pour des eaux contenant de faibles teneurs en matières organiques (comme dans le cas des eaux souterraines testées).

**Figure 26:** Spectrophotomètre utilisé pour le dosage des nitrates.

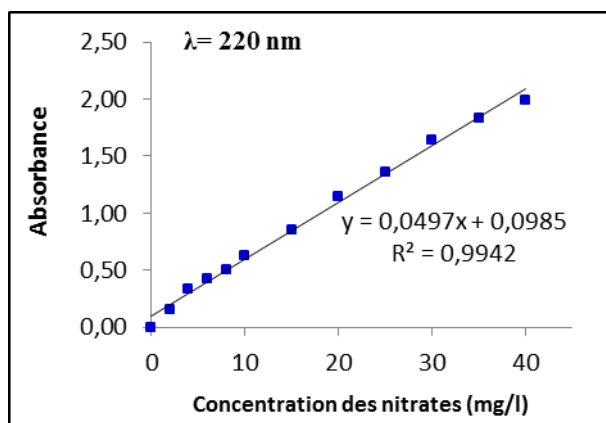
Dans le cas des eaux naturelles, la valeur de l'absorbance obtenue à 220 nm doit être corrigée par une seconde mesure à 275 nm. L'acidification de l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique à 1 mol /l permet d'éviter les interférences de l'hydroxyde ou du carbonate de calcium à des concentrations supérieures à 1g de CaCO<sub>3</sub>/litre.

La courbe d'étalonnage a été établie par mesure de l'absorbance d'une série des solutions étalons de nitrates (de 0 à 40 mg/l) en eau distillée.

Le tableau 8 et la figure 27 mettent en évidence un exemple de la courbe d'étalonnage. L'étalonnage est répété avant chaque série de mesure.

**Tableau 8:** Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates en eau distillée.

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40
Absorbance à 220 nm	0	0,157	0,334	0,422	0,507	0,627	0,850	1,149	1,361	1,639	1,837	1,949



**Figure 27:** Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée.

Selon [Rejsek \(2002\)](#), cette méthode de dosage est valable pour des concentrations en nitrates inférieures à 11 mg d'azote des nitrates (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) par litre, ce qui correspond à 48,71 mg de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l.

La relation ci-dessous permet de transformer la concentration d'azote des nitrates (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) en concentration de nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> :

$$C_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{N-NO}_3^-} \cdot 62/14 \quad (40)$$

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

L'absorbance lue sur le spectrophotomètre permet de déterminer la teneur en nitrates (mg/l) en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage.

#### I.4.4. Dosage des phosphates

Le dosage des phosphates dans les solutions testées a été fait par la méthode de spectrométrie d'absorption moléculaire (Rodier et al., 2009). Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrométrique sont considérés comme étant des orthophosphates, dont la teneur peut être exprimée en mg/l de P, de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$  par la relation :

$$1 \text{ mg/l } \text{PO}_4^{3-} = 0,747 \text{ mg/l } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/l } \text{P} \quad (41)$$

Aux pH des eaux naturelles (entre 7 et 8), les orthophosphates sont sous formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  principalement.

Selon Rodier et al. (2009), en milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrométrique. Cette coloration est accélérée par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

##### ◇ Préparation de la courbe d'étalonnage

Nous avons préparé des solutions étalons à différentes concentrations dans des fioles jaugées de 25 ml. Le réactif combinée a été préparé chaque jour et comprend:

- 50 ml de la solution d'acide sulfurique ( $d = 1,84$ , à 15 % environ en volume),
- 5 ml de la solution de tartrate double d'antimoine et de potassium (à 2,8 g/L),
- 15 ml de la solution de molybdate d'ammonium (à 40 g/L).

Ce réactif a été conservé au réfrigérateur à 4 °C.

Dans chaque fiole contenant la solution étalon on introduit 1 ml de solution d'acide ascorbique à 20 g/l. Après agitation, on rajoute 4 ml de réactif combiné avec mélange et on complète le volume à 25 ml. Après 30 minutes, la coloration se stabilise et on peut effectuer la mesure au spectromètre.

##### ◇ Expression des résultats

Les mesures de l'absorbance au spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6305 UV) (figure 28) ont été effectuées à une longueur d'onde de 800 nm. Les valeurs de l'absorbance ainsi obtenues permettent de construire la courbe d'étalonnage (Absorbance = f (Concentration)).

La valeur de pH de l'échantillon doit être entre 2 et 7. On ajuste le pH si nécessaire avant le passage à la mesure spectrophotométrique.



**Figure 28:** Spectrophotomètre (JENWAY 6305 UV) utilisé pour le dosage des phosphates.

Le tableau 9 et la figure 29 présentent un exemple de la courbe d'étalonnage. Notons que l'étalonnage est répété avant chaque essai d'adsorption.

**Tableau 9:** Données de l'étalonnage pour le dosage des phosphates en eau distillée.

$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/l)	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8	1	2	3	5	6	8
Absorbance à 800 nm	0	0,024	0,051	0,072	0,088	0,129	0,131	0,246	0,389	0,594	0,691	0,892

Après lecture de l'absorbance des échantillons à analyser, on détermine leurs teneurs en phosphates selon la relation suivante :

$$\text{Absorbance} = a \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \text{ (mg/l)} + b \quad (42)$$

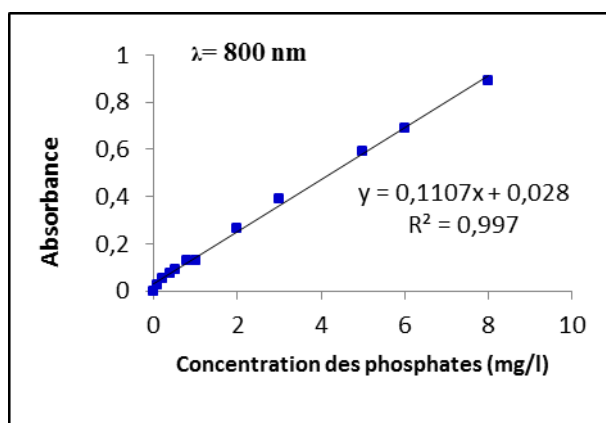


Figure 29: Exemple d'une courbe d'étalonnage utilisée pour le dosage des phosphates en UV.

## I.5. Caractéristiques générales des adsorbants testés

Dans notre étude, nous avons testé séparément trois adsorbants, à savoir le charbon actif en poudre, le charbon actif sous forme de grains, la bentonite de Maghnia à l'état brute et activée chimiquement par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ .

### I.5.1. Charbon actif en poudre (CAP)

C'est un charbon commercialisé ayant une surface spécifique égale à  $658 \text{ m}^2/\text{g}$  et une granulométrie de  $20 \mu\text{m}$ . Il nous a été fourni par le laboratoire de chimie Riedel-de Haen.

### I.5.2. Charbon actif en grains (CAG)

Le CAG que nous avons utilisé est un produit de DARCO Aldrich caractérisé par un pH acide, une surface spécifique égale à  $550 \text{ m}^2/\text{g}$  et une granulométrie comprise entre 12-20 mesh (0,3-0,5 mm).

### I.5.3. Bentonite de Maghnia

L'argile utilisée dans ce travail, est une bentonite sodique de couleur blanche, prélevée du gisement Hammam Boughrara à Maghnia situé sur la rive de Tafna (au Sud Est de la ville de Maghnia). Nous avons testé cette argile à l'état brute et après activation chimique par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ).

L'activation de la bentonite a été effectuée dans un réacteur de  $500 \text{ cm}^3$  à un rapport massique  $H_2SO_4/\text{Bentonite} = 0,2$  et à une température constante de  $110^\circ\text{C}$  pendant une durée de 3 heures au moyen d'un bain-marie.

Après la séparation bentonite/acide par filtration, la bentonite est lavée plusieurs fois par l'eau distillée et séchée à l'étuve pendant 48 heures. Ensuite, elle a été broyée et conservée à l'abri de l'humidité.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia à l'état brut ainsi que sa composition chimique sont déterminées par le laboratoire d'ENOF (Entreprise Notionnel des produits Miniers non-Ferreux et des substances utiles) de Mostaghanem, comme indiquent les tableaux 10 et 11.

**Tableau 10:** Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia à l'état brute (ENOF, 2007).

Bentonite	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Poids spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	Capacité d'échange (méq/100g)	pH	Cations échangeables				
					Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Total
Maghnia	80	2,645	95	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5	89,1

De ces données (tableau 10), il apparaît de façon évidente que l'argile étudiée est une bentonite sodique, de pH proche de la neutralité (légèrement acide). Elle est caractérisée par une surface spécifique de l'ordre de 80 m<sup>2</sup>/g et une capacité d'échange cationique environ 95 méq/100g.

**Tableau 11:** Composition chimique de la bentonite de Maghnia (ENOF, 2007).

Élément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Pourcentage %	58,61	21,18	2,22	1,23	5,33	1,5	1,05

Au vu des données du tableau 11, les oxydes prédominants dans la structure de cette bentonite sont la silice et l'alumine (SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La structure de cette argile correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (connu par argile 2/1) (Djebbar, 2014). Il est à noter que la teneur en silice est importante (58,61 %), et par conséquent le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égale à 2,77. Ceci est en accord avec plusieurs travaux consultés. Ils ont souligné que la valeur de ce rapport est généralement comprise entre 2 et 4 pour les argiles de type 2/1 (Derafa, 2014; Djebbar, 2014).

## I.6. Techniques d'analyse des adsorbants testés

L'identification des propriétés texturales et structurales des matériaux adsorbants contribue à une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'étude du processus d'adsorption. Actuellement, il existe diverses méthodes et techniques d'analyses qui permettent la caractérisation des matériaux.

### I.6.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide (Cazalet, 2002). Cette méthode est largement utilisée pour identifier la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées (Djebbar, 2014). Elle permet également de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite (Cazalet, 2002).

En général, l'analyse DRX s'applique aux milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels.

#### I.6.1.1. Principe de fonctionnement de DRX

Cette technique consiste à irradier un échantillon solide réduit en poudre très fine à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) donnée sous un angle d'incidence ( $\theta$ ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X se verra diffracté, selon un angle  $\theta$  spécifique à la distance interréticulaire  $d$  (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau incident (Broll, 1996).

La condition de diffraction des rayonnements X sont définies par la loi de Bragg, ce qui s'exprime par l'équation suivante:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (43)$$

Avec,  $\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident en nm ( $\lambda = 1,5406$ ),

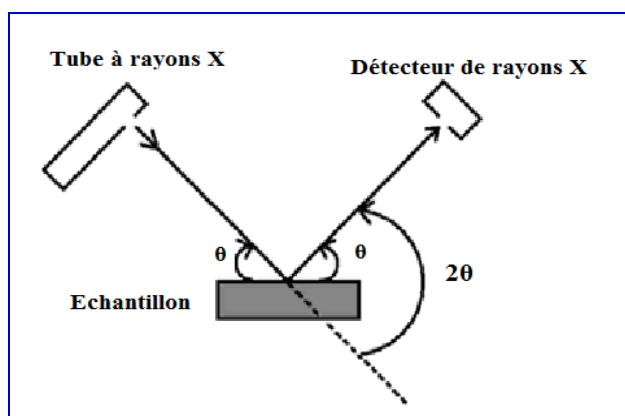
$d_{hkl}$ : est la distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å),

$hkl$  : indices de Miller, désignent la direction considérée dans le cristal.

$\theta$ : est l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant (en °). Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 2 et 90°.



A partir de cette relation liant la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances interréticulaires de la famille de plans  $\{hkl\}$ , nous pouvons calculer les distances interfoliaires  $d_{001}$  ainsi que les plans  $hkl$  correspondants. De même, l'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle  $2\theta$ , selon la géométrie de Bragg-Brentano (figure 30).



**Figure 30:** Principe de la DRX (géométrie de Bragg-Brentano).

Un spectre de diffraction des rayons X est donné par l'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en  $2\theta$  sur le diffractomètre. L'identification des minéraux se fait en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux des phases cristallines connues.

Dans ce travail, Les analyses ont été effectuées à l'université de Biskra sur un diffractomètre de type **D8 Advance- Brucker AXS** (figure 31) et au CNRSM à Bordj Cedria (Tunisie). L'échantillon en poudre ou en pastille est placé sur un support plat présentant un creux en son centre. L'ensemble du dispositif est piloté automatiquement.



**Figure 31:** Diffractomètre de type D8 Advance- Brucker AXS (Univ. Biskra).

### I.6.1.2. Résultats de l'analyse DRX

L'analyse des spectres de DRX a été faite en utilisant le logiciel X'Pert Highscore qui nous permet de calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations de structure, le balayage de l'angle est dans la gamme :  $2\theta = 00-90^\circ$  (un pas de  $0,02^\circ/\text{min}$ ).

#### a. Charbon actif en poudre

Le spectre DRX sur la figure 32 présente la courbe intensité en fonction de l'angle 2 théta du charbon actif en poudre. Ce diffractogramme a montré des pics larges indiquant la présence d'une forme amorphe du carbone. L'absence des pics majeur pourrait être due au manque de substances inorganiques dans le charbon actif (*Ramachandran et al., 2011, Bouhamed et al., 2012*).

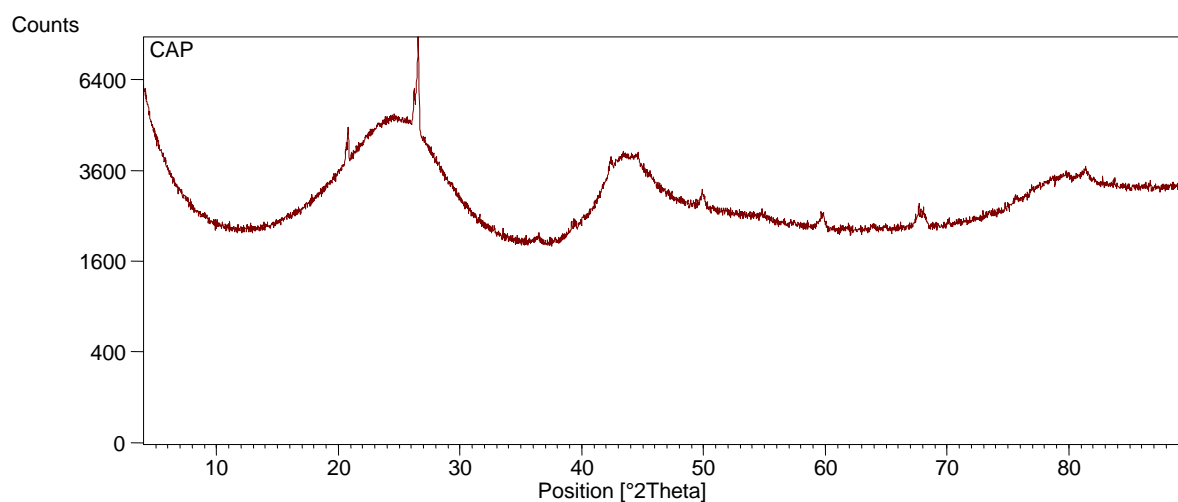


Figure 32: Diffractogramme DRX du charbon actif en poudre.

#### b. Bentonite de Maghnia

Les diffractogrammes de la bentonite de Maghnia à l'état brute (Bb) et de la bentonite activée pendant 3 heures (Ba) sont montrés sur la figure 33. Les spectres obtenus indiquent que ces argiles sont bien cristallisées et les pics sont étroits et rectilignes. Nous pouvons ainsi noter que la bentonite brute Bb présente un pic caractéristique correspond à un angle  $2\theta$  de  $6,78^\circ$  et un espace interlamellaire égale à  $13,03\text{\AA}$ . Cette valeur est proche de celles obtenues dans d'autres travaux réalisés sur la bentonite (*Derafa, 2014, Djebbar, 2014*). De même, *Eren et al. (2009)* ont souligné que le pic caractérisant l'espace interfoliaire se trouve dans la gamme de  $2^\circ < 2\theta < 8^\circ$ .

Dans le tableau 12, nous consignons les différentes valeurs des espaces interfoliaires  $d_{hkl}$  des phases cristallines caractérisant la montmorillonite. Le pic  $d_{060}$  correspondant à 1,54 Å est la signature d'une smectites dioctaédriques (Le pluart, 2002). Nous avons pu observer également d'autres réflexions indiquant la présence des minéraux non argileux comme des impuretés. Ce sont principalement le quartz ( $d=4,25$ ,  $d=3,34$ ,  $d=1,82$  et 1,54 Å), la dolomite ( $d=2,28$  et  $d=2,12$  Å) et les feldspaths ( $d=3,17$  Å).

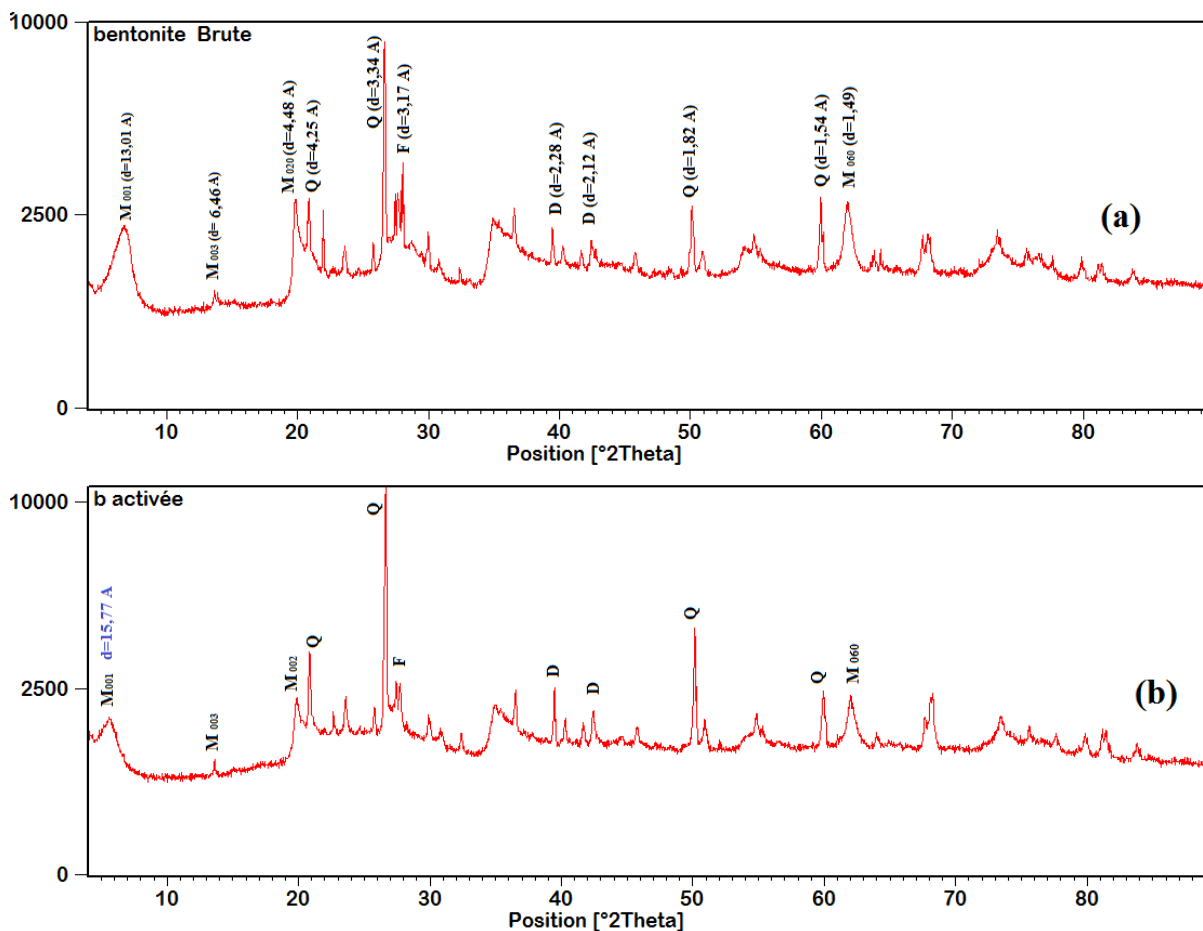


Figure 33: Diffractogramme DRX de la bentonite : a) brute, b) activée.

En comparant le spectre de l'argile activée avec celui de l'argile brute, une certaine différence a été distinguée. Nous constatons un changement de la position du pic ( $d_{001}$ ) de 13,08 Å (Bb) à 15,77 Å (Ba). Ceci pourrait être interprété par l'augmentation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite activée. De plus, la plupart des pics de la bentonite ont montré une diminution de l'intensité. Cette diminution est apparue clairement dans le pic  $d_{060}$ , ce qui indique la dissolution des ions de fer de la couche octaédrique par l'acide sulfurique (Eren et al., 2008 ; Zaghouane-Boudiaf, 2011). Des remarques similaires relatives à l'activation de la

bentonite par l'acide sulfurique ont été observées dans les travaux de *Eren et al. (2009)* et *Derafa (2014)*.

Les impuretés qui sont essentiellement le quartz ne sont pas influencées par l'attaque de l'acide sulfurique, ceci est confirmé par la stabilité des pics caractérisant cette phase.

**Tableau 12:** Distances interlamellaire  $d_{hkl}$  des phases de la montmorillonite (brute et activée).

Plan hkl	Bentonite brute		Bentonite activée	
	$d$ (Å)	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$2\theta$ (°)
$d_{001}$	13,08	6,75	15,77	6,75
$d_{003}$	6,46	13,69	6,49	13,69
$d_{020}$	4,47	19,83	4,47	19,83
$d_{060}$	1,49	62,00	1,49	62,00

Il est important de souligner que la montmorillonite se cristallise dans une maille hexagonale ( $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ). L'indexation de la maille a été faite à partir de la relation suivante:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (44)$$

Les périodes de la demi-maille élémentaire proposées par Hofman sont  $a = 5,10 \text{ \AA}$  et  $b = 8,83 \text{ \AA}$  (*Le pluart, 2002*).

### 1.6.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes. Elle est basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures. De plus, la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de la maille (*Diafi, 2013*). Le graphe représentant l'intensité transmise en fonction de la fréquence constitue le spectre d'absorption infrarouge de la substance étudiée.

Dans ce travail, les analyses Infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque **SHIMADZU** (figure 34), dont l'étendue est située entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , au laboratoire de Valorisation et Technologie des

Ressources Sahariennes à l'université d'El Oued (VTRS). Tous les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (l'échantillon mélangé avec du bromure de potassium sous forme de pastille).



**Figure 34:** Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1(Shimadzu) (laboratoire VTRS, Univ. El Oued)

### I.6.2.1. Principe de fonctionnement

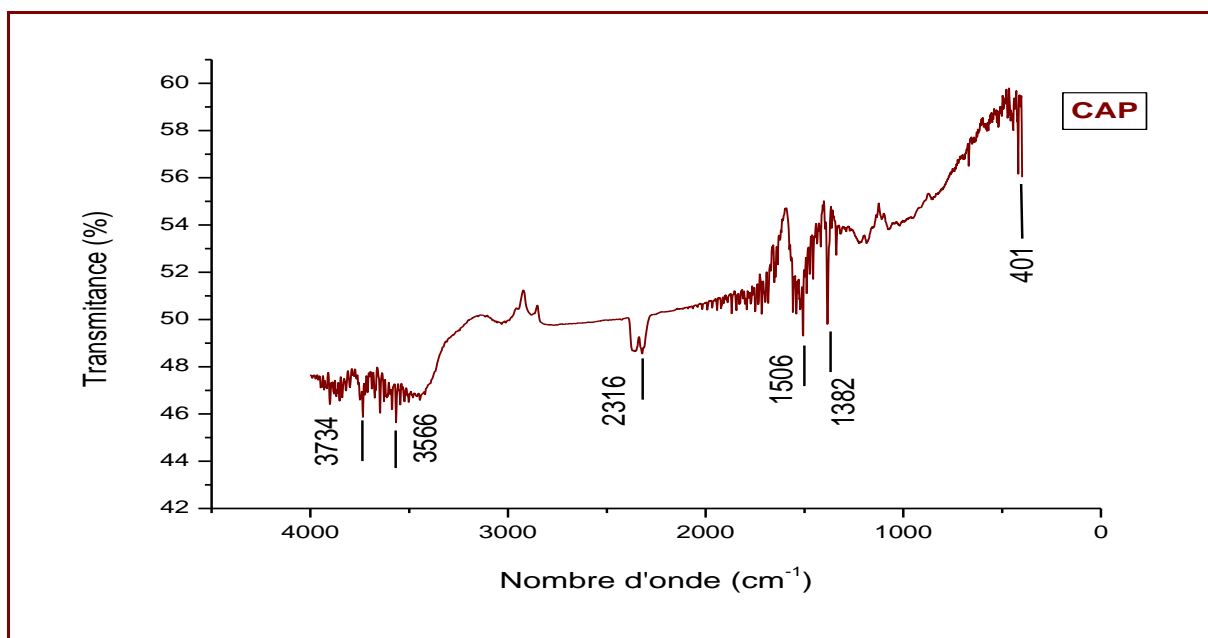
Cette méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation (*Keiresse, 2003, Derafa, 2014*).

### I.6.2.2. Résultats de l'analyse IR

#### a. Charbon actif en poudre

Le spectre IR du charbon actif en poudre est montré sur la figure 35. Nous avons pu observer plusieurs bandes de vibration de différents groupements dans la structure du charbon. En effet, les pics de vibration 3734 et 3566 peuvent être indiqués des vibrations de valence dans les hydroxyles (acides et phénols) OH (*Ramachandran et al., 2011 ;Danish et al., 2013*). La bande 2316  $\text{cm}^{-1}$  pourrait attribuer à la vibration de la triple liaison de nitriles (*Babakhouya, 2013*).

Le pic observé à  $1506\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des groupes fonctionnels carboxyliques à la surface du charbon (Babakhouya, 2013; Danish et al., 2013). Tandis que, le pic situé à  $1382\text{ cm}^{-1}$  <sup>1</sup> semble montrer la présence de groupes C-H (Rao et al., 2006; Sekirifia, 2013).



**Figure 35:** Spectre IR du charbon actif en poudre.

### b. Bentonite de Maghnia

L'examen des spectres IR nous permet de distinguer les principales bandes d'adsorption ainsi que le mode de vibration de différents groupements fonctionnels.

Les principales liaisons qui peuvent être existées sont des liaisons O-H et Si-O:

#### ◇ Liaisons O-H

Un pic d'absorption intense à  $3624\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence du groupement hydroxyle de la couche octaédrique coordonnée à Al (Al-OH-Al) (Derafa, 2014), ce qui caractérise la montmorillonite. De plus, la bande  $3454\text{ cm}^{-1}$  semble indiquer les vibrations de déformation des molécules d'eau. Cependant, le pic situé à  $1631\text{ cm}^{-1}$  pourrait être interprété par les vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eau existées entre les feuillets (Saif Ur Rehman et al, 2013; Djebbar, 2014).

### ◇ Liaisons Si-O

La bande intense observée à  $1008\text{ cm}^{-1}$  montre les vibrations de valence de la liaison Si-O-Si. Alors que l'apparition des autres bandes situées à  $786$ ,  $511$  et à  $457\text{ cm}^{-1}$  montre des vibrations résultant de la présence de quartz. Ceci est confirmé par les travaux de *Saif Ur Rehman et al, (2013)*, qui ont indiqué des pics caractérisant le quartz à  $775$ ,  $690$ ,  $530$  et  $465\text{ cm}^{-1}$  (figure 36).

Après traitement par l'acide, nous observons soit une diminution soit une disparition des pics caractérisant les phases de montmorillonite. Ceci est dû à la dissolution des cations de la couche octaédrique tels que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ . Cette remarque confirme également les résultats du spectre DRX et notamment la diminution de l'intensité du plan  $d_{060}$  (*Zaghouane-Boudiaf, 2011*).

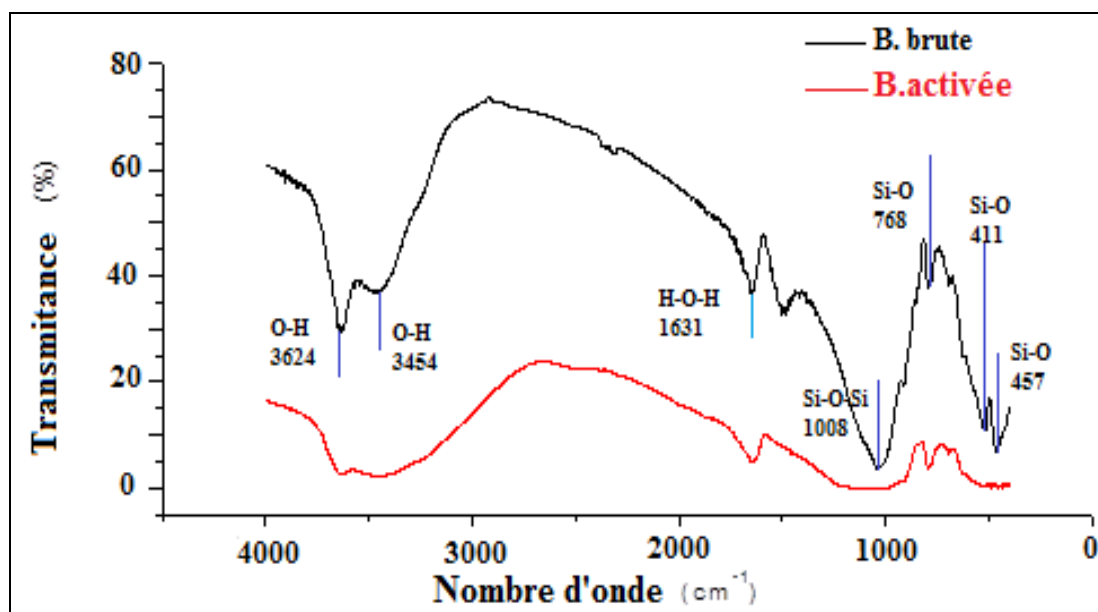


Figure 36: Spectres IR des bentonites testées.

## I.7. Description des essais d'adsorption

Nous avons réalisé les essais d'adsorption en réacteur statique afin d'étudier l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels sur les mécanismes intervenant dans le processus d'adsorption a été étudiée. Dans ce travail, plusieurs matériaux sont utilisés comme adsorbants, à savoir le charbon actif

en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG), la bentonite de Maghnia à l'état brut et après activation chimique.

Nous avons réalisé des essais d'adsorption pour chaque polluant séparément par la mise en contact de la solution testée avec une masse constante de l'adsorbant dans des béchers de 1 litre suivant des conditions opératoires bien déterminées.

Pour le dosage de soluté étudié, nous avons fait des prélèvements de la solution au cours du temps dans le cas de l'étude cinétique. Tandis que, pour les autres essais d'adsorption, le dosage a été fait au temps d'équilibre. Les échantillons à analyser sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité.

L'efficacité d'adsorption a été examinée par le calcul du rendement d'élimination du polluant étudié (R%) ou par la quantité adsorbée au temps t (qt), qui sont données par les relations suivantes :

$$R\% = ((C_0 - C_t)/C_0) \cdot 100 \quad (45)$$

$$qt = ((C_0 - C_t)/m) \cdot V \quad (46)$$

Avec,  $C_0$ : concentration initiale de la substance étudiée (mg/l),

$C_t$ : concentration résiduelle de la substance au temps t (mg/l),

m : dose d'adsorbant (g/l),

V : volume de la solution (l).

Plusieurs essais étudiant la variation des paramètres réactionnels (temps d'agitation, effet de pH, la dose de l'adsorbant et la teneur initiale en polluant) ont été réalisés. Les solutions étudiées sont des solutions synthétiques du polluant étudié dans l'eau distillée. Cependant, nous avons réalisé des essais d'adsorption sur une eau souterraine dans le cas des nitrates des solutions synthétiques d'eaux souterraines dans le cas des phosphates.

## I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'exposer les caractéristiques des produits et les appareils utilisés ainsi que les méthodes analytiques suivies au cours de la réalisation des essais d'adsorption.

Nous avons commencé par une description de la préparation des solutions mères des trois polluants étudiés et les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées lors des essais d'adsorption, puis nous avons expliqué les méthodes de dosage suivies. Nous avons



également présenté les principales caractéristiques des adsorbants utilisés avec les résultats des techniques d'analyses de ces matériaux.

En fin, nous avons terminé par la description du protocole expérimental suivi lors des essais d'adsorption.

## **Chapitre II**

### ***Adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur charbon actif***

---

## ***Adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur charbon actif***

### **II.1. Introduction**

Comme mentionné dans l'étude bibliographique, l'élimination de différents polluants peut s'effectuer par différents procédés en particulier l'adsorption.

Au cours de ce chapitre, nous allons en premier lieu étudier l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates en solutions synthétiques de l'eau distillée par adsorption. Deux charbons actifs commercialisés de caractéristiques texturales différentes ont été utilisés à savoir un charbon actif en poudre (CAP) et un autre en grains (CAG).

Comme deuxième étape, quelques essais d'adsorption seront également consacrés à la dénitrification d'une eau souterraine et à la déphosphatation des solutions synthétiques d'une eau naturellement minéralisée par les deux charbons actifs choisis.

Différents paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH de traitement, dose de charbon actif, concentration en polluant) seront testés. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

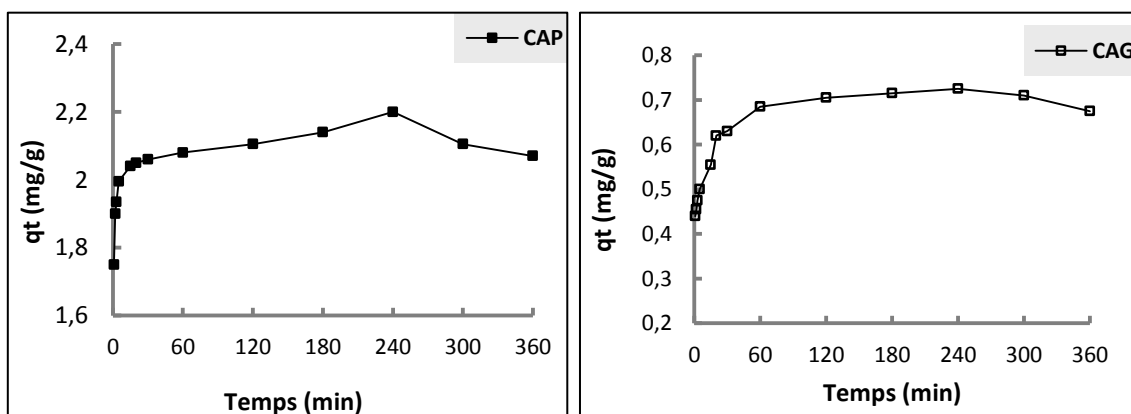
## II.2. Adsorption du cuivre sur CAP et CAG

### II.2.1. Étude cinétique

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

Nous avons suivi la quantité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (5 mg/l) adsorbée par unité de masse de charbon actif durant 6 heures de contact. La dose de charbon actif introduite (CAP ou CAG) est de 2 g/l. Les essais de la cinétique ont été réalisés dans des béchers d'un litre sans ajustement du pH de l'eau distillée pour les deux charbons testés.

A partir des résultats présentés sur la figure 37, nous pouvons observer que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a évolué lentement avec le temps de contact. Le maximum de rétention a été atteint après 4 heures de contact pour les deux types de charbon employés. De plus, la quantité maximale de cuivre adsorbée  $q_t$  (mg/g) était de 2,2 et 0,73 mg/g pour le CAP et le CAG respectivement. Après ce maximum, nous pouvons néanmoins remarquer une légère diminution du taux d'adsorption de cuivre sur le CAP et le CAG. Il semble que le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis du cuivre. Ceci peut être interprété par le fait que la surface spécifique du charbon actif en poudre (658  $\text{m}^2/\text{g}$ ) est plus grande par rapport à celle du charbon actif en grains (550  $\text{m}^2/\text{g}$ ).



**Figure 37:** Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de temps d'agitation en eau distillée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP = CAG = 2g/l).

Les résultats optima des essais d'adsorption de cuivre sur le CAP et le CAG en eau distillée sont récapitulés dans le tableau 13.

**Tableau 13:** Résultats optima de l'étude cinétique (pH de l'eau distillée, CAP= CAG = 2 g/l).

Adsorbant	Cu <sup>2+</sup> initiale (mg/l)	Cu <sup>2+</sup> résiduelle (mg/l)	Rendement (%)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre	pH à l'équilibre
<b>CAP</b>	5,0	0,60	88,00	2,20	4 heures	6,70
<b>CAG</b>	5,0	3,55	29,00	0,73	4 heures	7,19

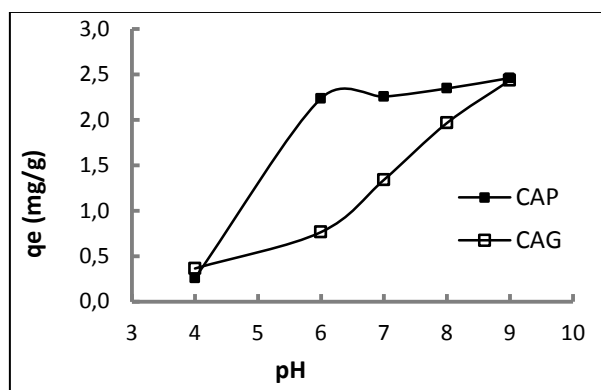
Plusieurs études ont montré que le mécanisme d'adsorption de cuivre sur le charbon actif est assez lent (de l'ordre de quelques heures de contact). Selon *Tumin et al. (2008)*, l'adsorption des cations Cu<sup>2+</sup> sur le charbon actif en grains atteint son maximum après 2 heures d'agitation. De même, *Bohli et al. (2013)* ont montré que le temps d'équilibre du processus d'adsorption était de 270 minutes de contact sur un charbon actif préparé au niveau du laboratoire.

Il est important de signaler, que la diminution de la quantité de cuivre adsorbée après le temps d'équilibre pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption de CAP et de CAG. D'autre part, le relargage des ions Cu<sup>2+</sup> par le charbon après le temps d'équilibre résulte probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat.

### II.2.1.2. Influence du pH de la solution

Afin d'apprécier l'effet du pH sur la rétention des cations Cu<sup>2+</sup>, le pH de traitement a été varié dans la gamme de 4 à 9, et maintenu constant pendant la durée de l'essai (4 heures). La teneur initiale en cuivre a été fixée à 5 mg/l en présence d'une dose fixe de charbon actif (CAP et CAG) de 2 g/l.

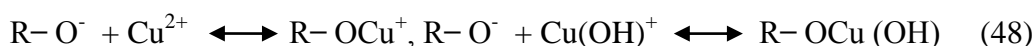
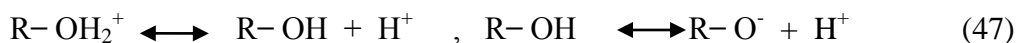
Le suivi de la quantité de cuivre adsorbée (figure 38) a montré qu'il y a une influence considérable de la valeur de pH sur le taux d'adsorption quel que soit le charbon actif employé.



**Figure 38:** Évolution de la quantité de cuivre adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).

A partir des résultats obtenus, nous avons pu observer que la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre par unité de masse du charbon  $q_e$  (mg/g) est améliorée avec l'augmentation de la valeur de pH que ce soit en utilisant le CAP ou le CAG. Cependant cette amélioration est plus significative dans le cas de CAP. De plus, des valeurs considérables de  $q_e$  sont obtenues à partir de pH égal à 6. Selon [Aksu et Isoglu \(2005\)](#), le pH du milieu de dilution affecte la charge ionique de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation et la spéciation des métaux lourds en solution. D'après [Abollino et al. \(2003\)](#), à des  $pH > 6$ , l'amélioration de l'élimination de cuivre est attribuée à la précipitation des oxydes de cuivre. Pour leur tour, [Bohli et al. \(2013\)](#) ont montré que la charge des sites actifs sur la surface de charbon devient négative lorsque la valeur de pH dépasse le  $pH_{pzc}$  ( $pH > pH_{pzc}$ ). Ces résultats nous permettent de déduire que l'élévation de pH de 4 à 6 correspond à une augmentation des charges négatives responsables aux liaisons de l'ion métallique sur la surface du charbon actif. De plus, une sorption par complexation peut se produire entre les groupes fonctionnels polaires du charbon et les ions du métal.

[Bouhamed et al. \(2012\)](#) ont expliqué l'interaction des espèces :  $Cu^{2+}$ ,  $Cu(OH)^+$  et  $Cu(OH)_2$  avec les groupes fonctionnels OH de la surface de charbon selon le mécanisme suivant :



Où : R : représente les sites actifs sur la surface du charbon actif.

$R-OH_2^+$ ,  $R-OH$ ,  $R-O^-$  : ce sont les groupes fonctionnels hydroxyles protonés, neutres et ionisés respectivement.

$R-OCu^+$  et  $R-OCu(OH)$  : représente la formation des liaisons de complexation.

Avec l'élévation du pH, l'amélioration de l'adsorption de cuivre sur le charbon actif pourrait être due à l'augmentation du nombre des groupements fonctionnels ionisés ( $R-O^-$ ) et à la diminution du nombre des ions compétitifs ( $H^+$ ).

En revanche, à des pH faibles, les charges des sites d'adsorption deviennent positives. Ceci ne favorise pas la formation des complexes avec les cations  $Cu^{2+}$ . Dans le même contexte, *Ghaedi et al. (2015)* ont signalé qu'une répulsion des ions cuivre à partir de la surface du charbon actif peut se produire. De même, les ions compétitifs ( $H^+$ ) sur la surface du CAP peuvent probablement augmenter ces forces de répulsion.

*Ho et McKay (2002)* ont indiqué que les groupes carboxyliques COOH peuvent participer dans une réaction de type échange d'ion. En effet, deux groupes adjacents peuvent lier des cations  $Cu^{2+}$  avec libération de  $H^+$ , comme le montre la réaction suivante :



### II.2.1.3. Analyse de la courbe cinétique

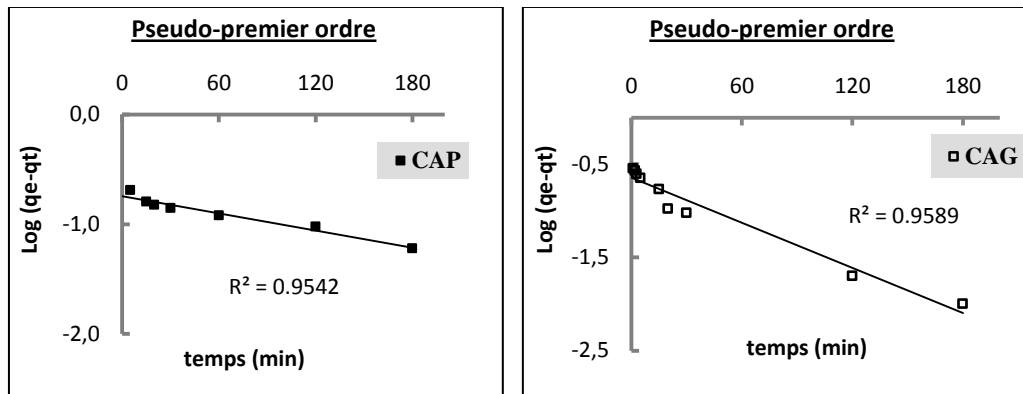
L'analyse de la courbe cinétique a pour objectif la compréhension des mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu. Pour cela, nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption du cuivre sur le charbon actif sur la base de différents modèles discutés dans la partie bibliographique.

#### II.2.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Le modèle de pseudo-premier ordre est donné par l'équation suivante (*Lagergren et Svenska 1898*):

$$\text{Log}(q_e - qt) = \text{log } q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

La validité de l'équation de *Lagergren* est testée en traçant la courbe de **log (qe-qt)** en fonction de **t**. La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de cuivre sur le CAP et le CAG par ce modèle est présentée sur la figure 39, et les paramètres calculés du modèle sont regroupés dans le tableau 14.



**Figure 39:** Présentation du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{ mg/l}$ , CAP = CAG = 2 g/l).

Les paramètres calculés pour ce modèle ont montré qu'il y a une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental bien que les coefficients de corrélation obtenus sont importants, ce qui explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales.

**Tableau 14:** Paramètres du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{ mg/l}$  ; CAP= CAG = 2 g/l).

	qe exp(mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K <sub>1</sub> (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>CAP</b>	2,20	0,0046	0,181	0,954
<b>CAG</b>	0,725	0,0184	0,227	0,958

### II.2.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

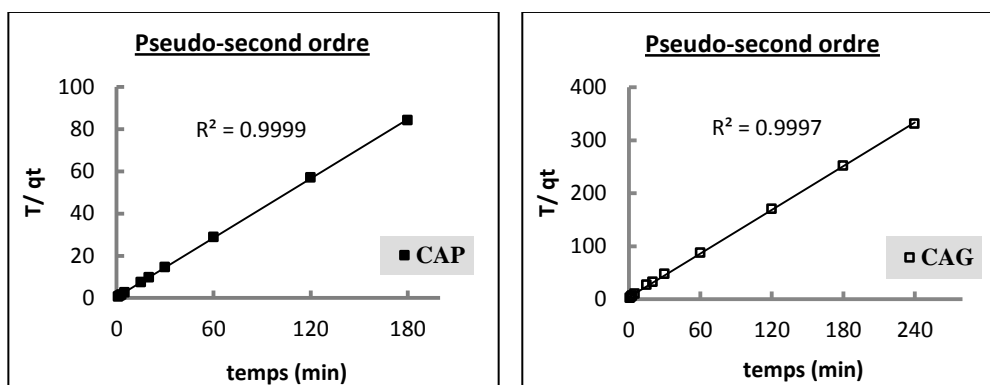
Ce modèle est donné par l'équation suivante (Ho and Mckay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être obtenus en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$ , où  $1/q_e$  est la pente de cette droite (figure 40).





**Figure 40:** Présentation du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).

Au vu des résultats que nous avons obtenus, il semble clairement que les quantités expérimentales coïncident avec celles obtenues en utilisant le modèle de pseudo-second ordre. Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est très proche de l'unité (tableau 15), ce qui montre que les données expérimentales suivent parfaitement la variation linéaire donnée par ce modèle.

**Tableau 15:** Paramètres du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l).

	qe exp(mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		qe cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/min. mg)	R <sup>2</sup>
<b>CAP</b>	2,20	2,137	0,706	0,999
<b>CAG</b>	0,725	0,729	0,486	0,999

Certains auteurs ([Rahman et al., 2014](#); [Ghaedi et al., 2015](#)) avaient trouvé que la cinétique d'adsorption du cuivre par le charbon actif est mieux représentée par le modèle de [Blanchard](#). Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption ([Qi Zhou et al., 2012](#)).

### II.2.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire ([Weber et Morris](#))

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de cuivre lors de son adsorption sur le charbon actif et vérifier l'existence de la diffusion intraparticulaire dans le processus d'adsorption, Nous avons utilisé l'équation suivante ([Weber et Morris, 1962](#)):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

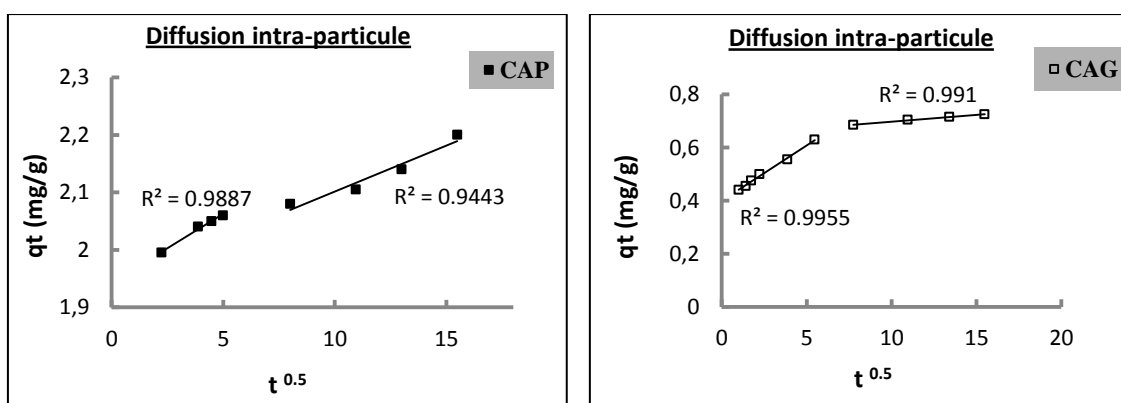
Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe  $qt = f(t^{1/2})$  sera linéaire.

Les droites présentées ci-dessous issues de la fonction  $qe = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine (figure 41), ce qui montre que la diffusion de  $Cu^{2+}$  dans les pores du charbon actif n'est pas la seule étape limitant la cinétique de sorption (Deng et Shi., 2015). Nous avons pu distinguer une double linéarité insinuant l'existence de deux étapes :

Dans un premier temps, la diffusion du film externe et à travers la couche limite de la surface extérieure du charbon actif. Cette étape commence à prendre place pendant les premières minutes d'agitation, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé.

Dans un second temps, une étape de diffusion intraparticulaire caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle est connue comme une étape de limitation de la vitesse d'adsorption (Deng et Shi., 2015).

Selon Nandi et al., (2009), ces deux phases sont impliquées simultanément lors de l'adsorption. Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire sont illustrés dans le tableau 16.



**Figure 41:** Présentation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5$  mg/l, CAP= CAG = 2 g/l).

Les valeurs de la corrélation ( $R^2$ ) montrent que ce modèle décrit bien les résultats expérimentaux. Nous pouvons remarquer également que les constantes de la vitesse de diffusion  $k_{int}$  de la première étape sont plus élevées que celles de la deuxième étape aussi bien

pour le charbon actif en poudre que celui en grains. De plus, les valeurs de  $k_{int}$  sont proportionnellement inverses avec les valeurs de l'effet de l'épaisseur de la couche limite  $C_i$ .

**Tableau 16:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre sur CAP et CAG en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l).

Diffusion intra-particule	$K_{int}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
CAP 1 <sup>ère</sup> étape	0,023	1,943	0,988
CAG	0,041	0,400	0,995
CAP 2 <sup>ème</sup> étape	0,015	1,942	0,944
CAG	0,005	0,646	0,991

L'application du modèle de *Weber et Morris* a montré que le mécanisme d'adsorption des ions du métal sur le charbon actif est un processus plutôt complexe. En plus, la diffusion intraparticulaire n'a pas été la seule étape qui détermine le processus d'adsorption. De même, plusieurs chercheurs ont confirmé l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption de cuivre sur des charbons actifs (*Arivoli et al., 2009 ; SenthilKumar et al., 2011*).

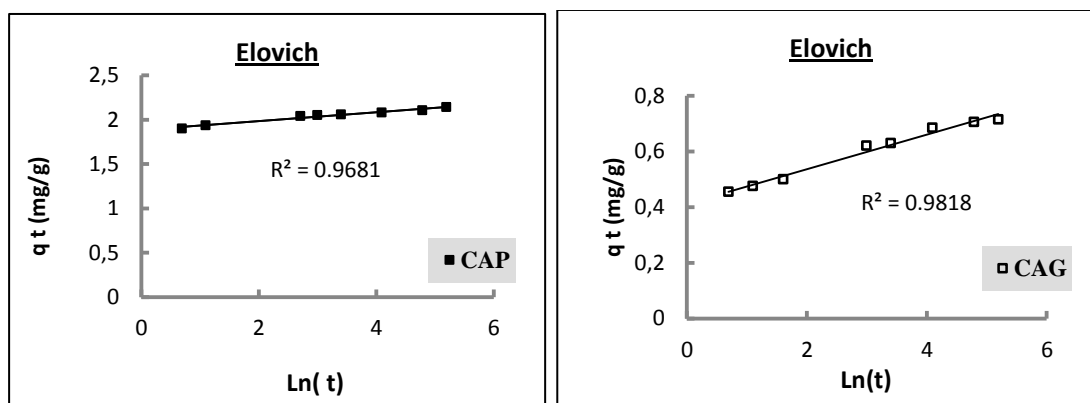
#### II.2.1.3.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'*Elovich* est souvent utilisé pour décrire la chimisorption. La forme linéarisée de ce modèle (*Low, 1960*) s'exprime par :  $qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$

Avec,  $\alpha$  : taux d'adsorption initiale (mg/g/min).

$\beta$ : constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Cette équation a été utilisée pour simuler les données expérimentales en traçant la courbe  $qt = f(\ln t)$  (figure 42). Les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $r^2$  sont présentées dans le tableau 17.



**Figure 42:** Présentation du modèle d'*Elovich* de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 2 g/l).

Au regard des résultats de la régression linéaire, nous pouvons remarquer qu'il y a une bonne linéarité entre  $qt$  et  $\ln t$ . Ceci indique que le modèle d'*Elovich* est bien vérifié et traduit probablement l'existence des interactions de type chimique entre les ions  $Cu^{2+}$  et le charbon actif (CAP et CAG).

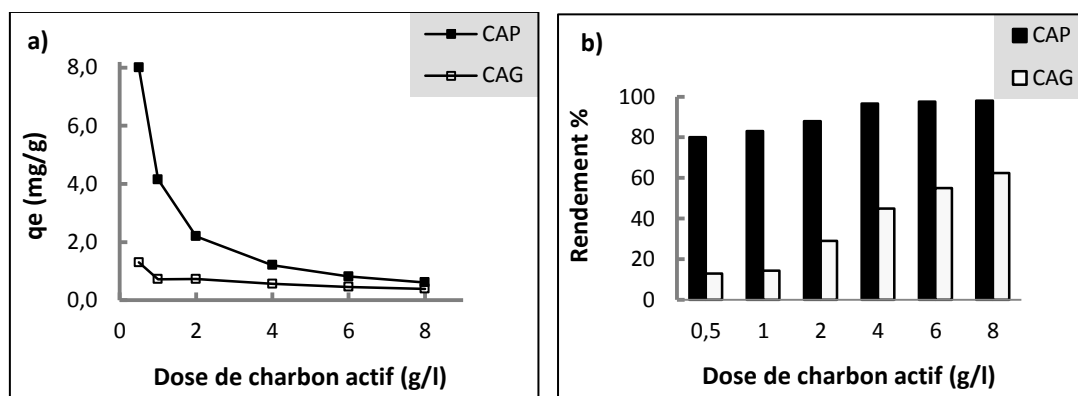
**Tableau 17:** Paramètres du modèle d'*Elovich* pour l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG en eau distillée ( $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{ mg/l}$ ; CAP= CAG = 2 g/l).

	Modèle cinétique d'Elovich		
	$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg/g/min)	$R^2$
CAP	20,41	$2,39 \cdot 10^{15}$	0,968
CAG	16,13	47,68	0,981

## II.2.2. Étude du rapport cuivre/charbon actif

### II.2.2.1. Effet de la dose de charbon actif

Nous avons suivi l'évolution de la quantité des ions  $Cu^{2+}$  adsorbés en fonction de la dose du charbon actif (CAP et CAG). Les essais ont été réalisés en fixant la teneur initiale en  $Cu^{2+}$  à 5 mg/l et le temps d'agitation à 4 heures pour les deux charbons. La variation de  $q_e$  (mg/g) et le rendement d'élimination du cuivre sont présentés dans la figure 43.



**Figure 43:** Effet de la dose de charbon sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5$  mg/l, temps d'agitation = 4h).

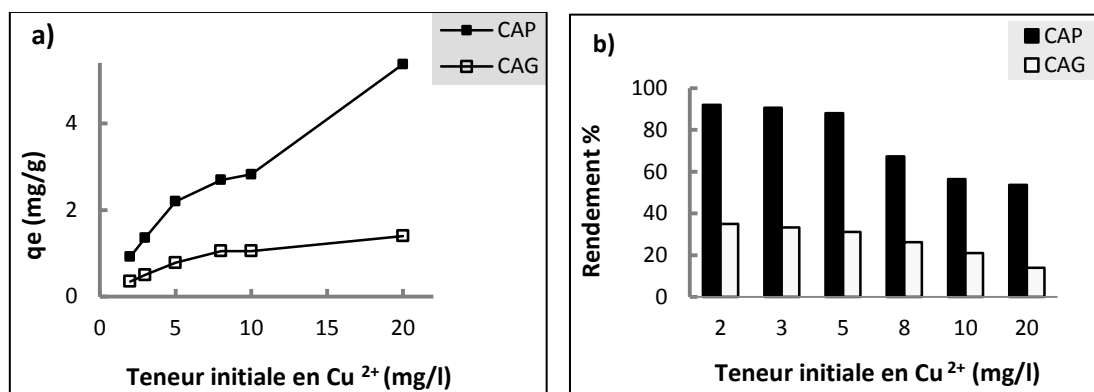
Au regard des résultats rapportés sur la figure 43, nous pouvons observer d'une façon évidente que l'augmentation de la dose de charbon a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant ainsi une diminution de la concentration finale de cuivre. Par contre, le rendement d'élimination est amélioré, ce qui indique une meilleure élimination de cuivre avec des doses élevées de CAP et de CAG (de 0,5 à 8 g/l). Ce comportement résulte du fait que le nombre de sites d'adsorption disponibles est d'autant plus important que la masse du charbon actif utilisée soit en plus, ce qui favorise la fixation d'un nombre important des cations  $Cu^{2+}$ . Parallèlement à l'étude cinétique, le charbon actif en poudre présente la meilleure efficacité d'adsorption du cuivre.

Notre résultat rejoint ceux obtenus par *Venkatesan et al. (2014)* lors de l'étude de la variation de la dose de deux types de charbon actif pour la rétention du cuivre.

### II.2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre

Pour étudier l'influence de la variation de la teneur initiale en cuivre sur l'efficacité d'adsorption, nous avons fixé la dose de chaque charbon actif à 2g/l, tout en variant la concentration initiale des ions  $Cu^{2+}$  dans la gamme de 2 à 20 mg/l.

La figure 44 met en évidence l'évolution de la quantité de cuivre adsorbée ( $q_e$  en mg/g) et le rendement d'élimination (R%) en fonction de la concentration initiale en cuivre.



**Figure 44:** Effet de la teneur initiale en cuivre sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, CAP = CAG = 2 g/l, temps d'agitation= 4h).

Nos résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée par unité de masse ( $q_e$  en mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale en cuivre quel que soit le charbon actif utilisé. Ceci pourrait être attribué à l'augmentation du nombre des cations du métal en solution. En revanche, la diminution du rendement d'élimination est due au fait que la quantité de charbon actif mis en œuvre est fixe (2g/l), par conséquent, le nombre de sites d'adsorption est limité et les cations du métal ne sont pas adsorbés totalement.

### II.2.3. Étude de l'équilibre d'adsorption du cuivre

La quantité du cuivre adsorbé  $q_e$  (mg/g) à l'équilibre sur le charbon actif a été calculée par :

$$q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad (50)$$

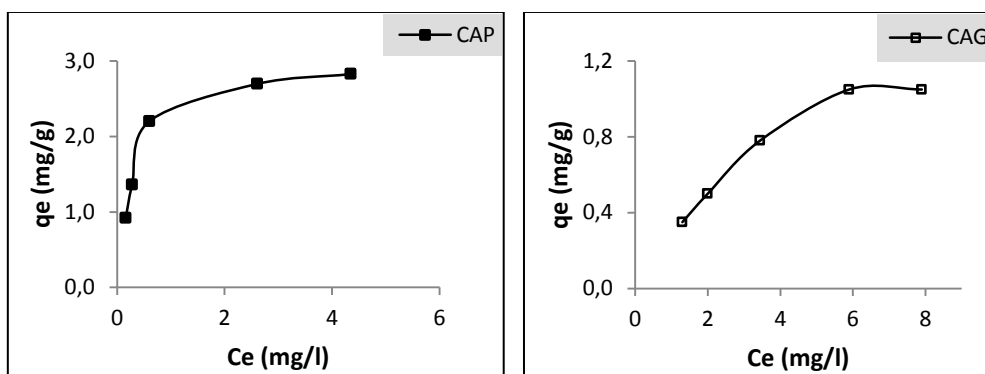
Avec :  $C_0$ ,  $C_e$ : concentration initiale et à l'équilibre du cuivre en solution (mg/l).

$m$  : masse de charbon actif (g), et  $V$ , le volume de la solution (l).

Les résultats de la variation de la dose de charbon actif ont été exploités pour l'établissement des isothermes d'adsorption.

#### II.2.3.1. Isotherme d'adsorption

La détermination de la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), a permis de construire la courbe  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  à une température constante (entre 19 et 21°C) (figure 45).



**Figure 45: Isotherme expérimentale d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur le CAP et le CAG en eau distillée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ )**

L'analyse des résultats de la figure 45, nous permet de constater que les courbes d'isotherme d'adsorption du cuivre ont presque la même allure aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Ces courbes correspondent à l'isotherme de type I selon la classification de *Brunauer et al. (1943)*. De même, *Sun et Meunier, (2003)*, ont souligné que ce type d'isotherme traduit l'adsorption en monocouche et caractérise les charbons microporeux et les zéolithes.

### II.2.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Nos données expérimentales ont été calées sur quelques modèles ; le modèle de *Langmuir*, de *Freundlich*, de *Dubinin-Radushkevich*, de *Temkin* et d'*Eovich*. Les différentes hypothèses et les expressions des modèles étudiés ont été bien détaillées dans le chapitre I de la partie bibliographique.

Trois fonctions d'erreurs ont été utilisées pour évaluer la validité des équations des isothermes étudiées tel que la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), le test du chi-carré ( $\chi^2$ ) et la somme des carrés des écarts (SSE). Ces erreurs sont données par les expressions suivantes (*Ho et al., 2005; Basha et al., 2009; Kilpimaa et al., 2015*):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})^2}$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_e \text{ exp} - q_e \text{ cal})^2}{q_e \text{ exp}}$$

$$SEE = \sum_{i=1}^n (q_e \text{ cal} - q_e \text{ exp})^2$$

#### II.2.3.4. Isotherme de Langmuir

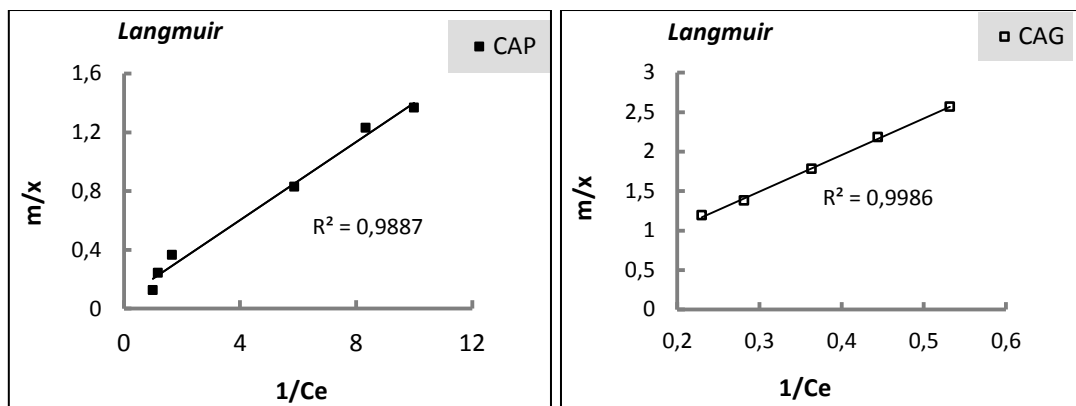
L'expression de la loi de *Langmuir* (Forme I) est donnée par l'équation suivante (*Langmuir, 1918*):

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

Le facteur adimensionnel  $R_L$  est calculé par :  $R_L = \frac{1}{1+bC_0}$

Si l'équation de *Langmuir* est vérifiée, nous devons obtenir une droite en traçant la courbe  $m/x = f(1/C_e)$ . Ensuite, l'équation linéaire de cette droite nous permet de déterminer  $q_m$ ,  $b$  et les valeurs des erreurs relatives à ce modèle.

La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de *Langmuir* est présentée sur la figure 46. Le tableau 18 regroupe les paramètres calculés par ce modèle.



**Figure 46:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de *Langmuir* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ )

En se basant sur ces résultats, nous pouvons dire que l'adsorption du cuivre suit la loi de *Langmuir* avec une bonne corrélation ( $R^2 \approx 0,99$ ) pour les deux charbons actifs testés. La



capacité  $q_m$  calculée égale à 14,29 et 10,00 mg/g respectivement en utilisant le CAP et le CAG à une température ambiante.

Il est utile de signaler que la quantité de cuivre retenue par le charbon actif en poudre est plus importante que celle obtenue par l'utilisation du charbon actif en grains, ce qui s'accorde avec nos résultats relatifs à l'étude cinétique. De plus, les faibles valeurs des erreurs calculées (RMSE, SEE,  $\chi^2$ ) confirment également la bonne applicabilité de l'isotherme de *Langmuir* vis-à-vis des données expérimentales de l'adsorption du cuivre (tableau 18). Ces résultats sont confirmés par certains travaux sur l'élimination du cuivre par le charbon actif (*Arivoli et al., 2009; Bohli et al., 2013*). Ceci peut s'expliquer encore par l'homogénéité des sites d'adsorption sur la surface du charbon actif. Suite aux travaux réalisés par *Rahman et al. (2014)*, il y'aurait un contact direct d'ions métalliques sur la surface du charbon actif jusqu'à la couverture monocouche.

Les résultats que nous avons obtenus et présentés dans le tableau 18 mettent en exergue que les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1, ce qui indique que l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  est favorable pour les deux charbons actifs testés.

### II.2.3.5. Isotherme de Freundlich

Ce modèle décrit l'adsorption sur les surfaces hétérogènes. Il est donné par (*Freundlich, 1906*):

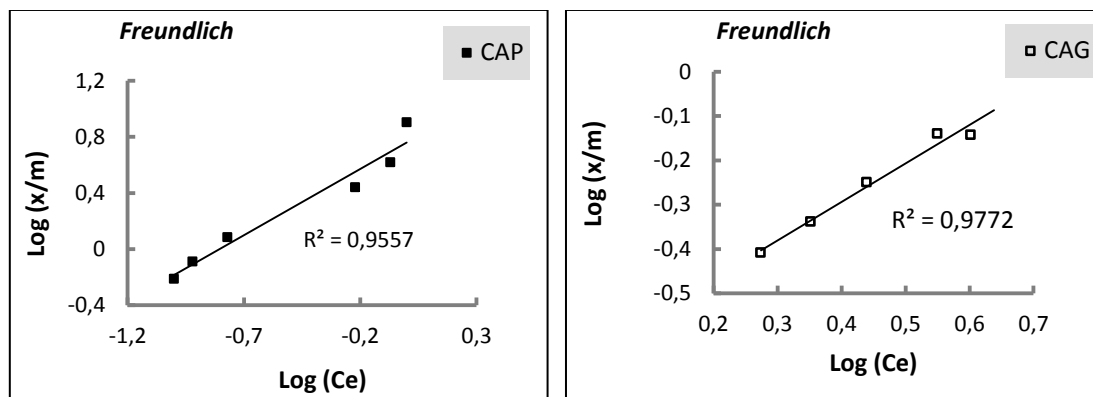
$$\log \frac{x}{m} = \log kf + \frac{1}{n} \log C_e$$

Avec,  $K_f$ : constante définit la capacité de l'adsorbant quand  $C_e$  est égale à 1.

$n$ : constante indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ( $0 \leq n \leq 10$ ).

Les résultats obtenus sont représentés selon ce modèle par la courbe :  $\log q_e = f(\log C_e)$  (figure 47), avec,  $1/n$  est la pente de la droite,  $\log kf$  est l'ordonnée à l'origine.

Les paramètres du modèle de *Freundlich* sont récapitulés dans le tableau 18.



**Figure 47:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de *Freundlich* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).

En se basant sur les coefficients de corrélation, les résultats de la régression linéaire montrent qu'il y a une légère divergence entre le modèle et les points expérimentaux en testant que ce soit le charbon actif en poudre ou en grains.

Bien que les valeurs calculées de  $n$  (entre 0 et 10) indiquent que l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  est favorable pour les deux charbons, les valeurs des erreurs calculées (RMSE, SEE,  $\chi^2$ ) sont plus élevées que celles obtenues par le modèle de *Langmuir*.

### II.2.3.6. Isotherme Dubinin–Radushkevich

Cette isotherme suppose que les caractéristiques de la courbe de sorption sont liées à la porosité de l'adsorbant. Il est exprimé par l'équation (*Dubinin et Radushkevich, 1947*):

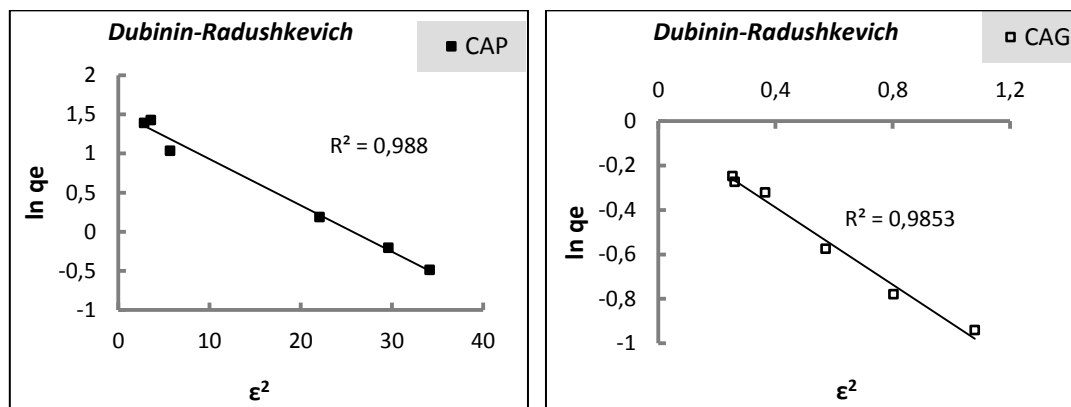
$$\ln q_e = \ln q_s - \beta \varepsilon^2$$

Où :  $q_e$  (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, et  $q_s$  est la capacité théorique de saturation (mg/g).

$\beta$  ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ) est une constante liée à l'énergie d'adsorption et  $\varepsilon$  est le potentiel de *Polanyi* donné par :  $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ .

Avec :  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$ (K) est la température absolue.  $E$  est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbant lors de son transfert à la surface du solide, avec  $E = 1/\sqrt{2\beta}$

Le tracé de la courbe  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous donne la droite avec une pente  $\beta$  et  $q_s$  est l'ordonnée à l'origine (figure 48). Les paramètres calculés de ce modèle sont résumés dans le tableau 18.



**Figure 48:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de *Dubinin-Radushkevich* ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).

Nos résultats ont mis en évidence que l'isotherme *D-R* convient pour décrire la fixation des  $\text{Cu}^{2+}$  quel que soit la nature du charbon actif utilisé tout en remarquons que les coefficients de corrélation obtenus sont très élevés ( $R^2 > 0,98$ ).

Les erreurs calculées entre les quantités expérimentales et les quantités issues du modèle sont trop faibles surtout dans le cas de CAG, ce qui témoigne la validité de l'isotherme *D-R* pour l'adsorption de cuivre sur les deux charbons. De même, plusieurs chercheurs ont confirmé la validité de ce modèle pour l'adsorption du cuivre sur le charbon actif (*Bouhamed et al., 2012 ; Ghaedi et al., 2015*).

Concernant l'énergie d'adsorption du cuivre et à une température de  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , les valeurs calculées sont de l'ordre de 2,91 et 0,76 (kJ /mol) respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. Ces valeurs indiquent la prédominance des réactions d'adsorption de type physique ( $E < 8 \text{ kJ/mol}$ ) (*Ozcan et al., 2005*).

### II.2.3.7. Isotherme de Temkin

Ce modèle est appliqué pour décrire l'adsorption chimique. Il est donné par l'équation (*Temkin, 1940*) :

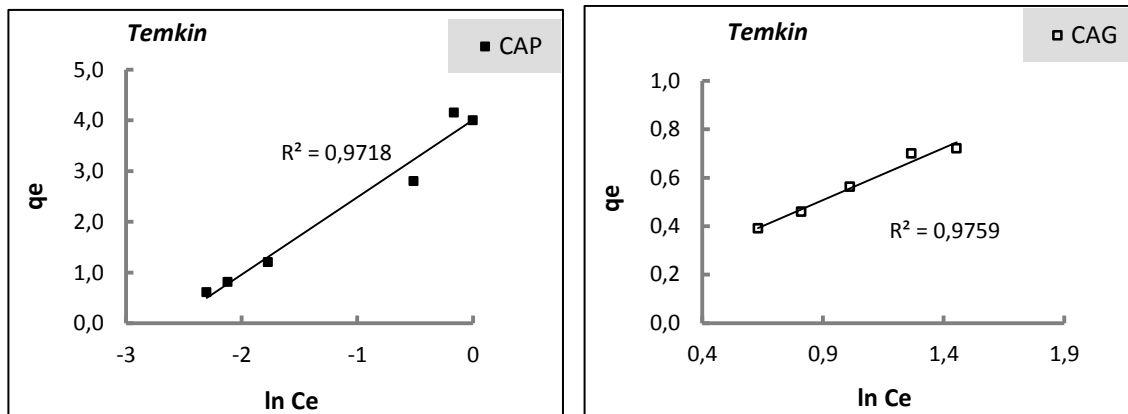
$$q_e / q_m = \theta = R.T / \Delta Q \cdot \ln K_T + R.T / \Delta Q \cdot \ln C_e$$

**Avec :**  $\Delta Q$  : variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol) et  $K_T$  : constante de *Temkin* (l/mg).

Le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déterminer la pente de la droite  $a$  ( $a = q_m RT / \Delta Q$ ), et de calculer la variation d'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  et la constante  $K_T$ .

La valeur de  $q_m$  introduite est celle calculée par l'équation de *Langmuir* ( $q_m$  de *Langmuir* doit être supérieure à  $q_m$  expérimental).

Les résultats de la linéarisation des points expérimentaux par le modèle de *Temkin* sont présentés par la figure 49, et les paramètres calculés sont résumés dans le tableau 18.



**Figure 49:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation de *Temkin* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).

Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'isotherme de *Temkin* peut décrire l'adsorption du cuivre sur le CAP et le CAG vu d'obtention de bons coefficients de corrélation ( $\geq 0,97$ ) et des valeurs relativement faibles des erreurs statistiques calculées (tableau 18). Nous avons également remarqué que la variation de l'énergie d'adsorption est positive pour les deux charbons (adsorption endothermique).

### II.2.3.8. Isotherme d' *Elovich*

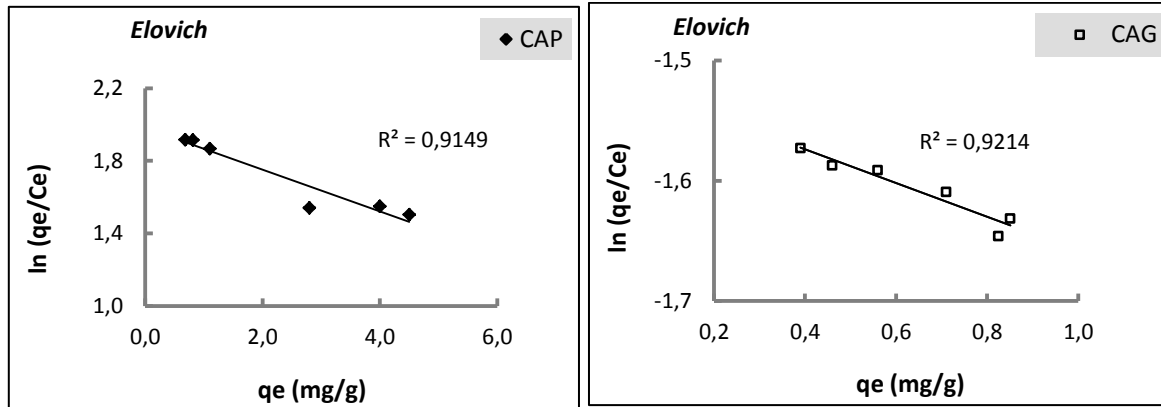
Le model d'*Elovich* décrit l'adsorption en plusieurs couches. Il est donné sous la forme linéarisée suivante (*Elovich et Larinov, 1962*):

$$\ln q_e/C_e = \ln (K_E \cdot q_m) - q_e/q_m$$

Avec,  $q_m$  (mg/g) : capacité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

$K_E$  (l/mg) : constante d'adsorption d'*Elovich* liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

Le tracé de la courbe :  $\ln q_e/C_e = f(q_e)$ , nous donne une droite de pente  $a = -1/q_m$ , et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln(K_E \cdot q_m)$  (figure 50). Les paramètres calculés du modèle sont illustrés dans le tableau 18.



**Figure 50:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur CAP et CAG par l'équation d'*Elovich* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté, temps d'agitation = 4 h,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).

La régression linéaire selon l'équation d'*Elovich* montre que les erreurs calculées sont acceptables, tandis que, les coefficients de corrélation obtenus sont un peu inférieurs à ceux obtenus par les autres isothermes.

**Tableau 18:** Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cuivre sur CAP et CAG.

<i>Langmuir</i>	$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
<b>CAP</b>	14,286	0,526	0,275	0,988	0,3085	0,2806	0,0737
<b>CAG</b>	10,000	0,0216	0,903	0,998	0,1294	0,0669	0,0785
<i>Freundlich</i>	$n$	$k_f$	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>CAP</b>	1,058	5,754	0,955	0,4974	0,9897	0,2063	
<b>CAG</b>	1,153	0,229	0,977	0,1408	0,0794	0,0976	
<i>Dubinin–Radushkevich</i>	$q_s$ (mg/g)	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
<b>CAP</b>	4,572	0,059	2,911	0,988	0,4322	0,5604	0,3314
<b>CAG</b>	0,961	0,869	0,759	0,985	0,0719	0,0207	0,0277
<i>Temkin</i>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>CAP</b>	22,835	13,860	0,971	0,3618	0,3007	0,1340	
<b>CAG</b>	23,408	1,322	0,975	0,3028	0,2752	0,4026	
<i>Elovich</i>	$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>CAP</b>	8,696	0,834	0,914	0,5884	0,3835	0,1638	
<b>CAG</b>	7,143	0,031	0,921	0,2561	0,2530	0,3224	

### II.3. Adsorption des nitrates sur CAP et CAG

Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques en eau distillée et sur une eau de forage contenant 20,37 mg/l en nitrates, celle-ci provient de la région de Lioua (Biskra-Algérie-).

Nous allons exposer les résultats de tous les essais étudiant l'effet de quelques paramètres sur l'élimination des nitrates par les deux charbons actifs. L'application des modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption sera bien détaillée afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'élimination des nitrates des eaux par adsorption sur le charbon actif en poudre et en grains.

### II.3.1. Étude cinétique

#### II.3.1.1. Effet du temps d'agitation

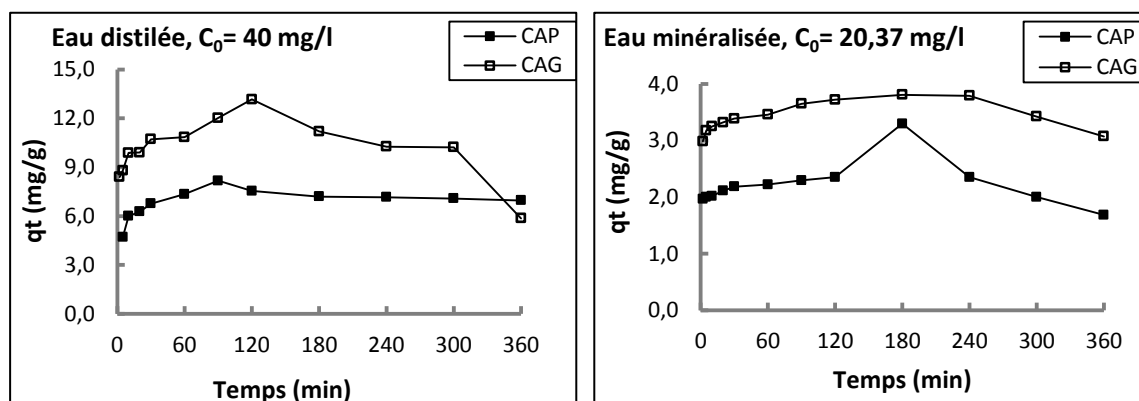
Nous avons suivi la teneur résiduelle et la quantité des nitrates adsorbée durant 6 heures de contact (adsorbant-adsorbat). La concentration initiale des nitrates ( $C_0$ ) a été fixée à 40 mg/l dans l'eau distillée. Tandis que, l'eau de forage contient initialement 20,37 mg/l. La dose de l'adsorbant introduite (CAP et CAG) est égale à 1g/l. Les essais de l'étude cinétique ont été étudiés sans ajustement du pH pour les deux milieux. Le suivi de la quantité des nitrates adsorbée au cours du temps a permis de construire la courbe de la cinétique.

Suivant les courbes de la figure 51, nous pouvons également constater que le processus de rétention des ions nitrates par le charbon actif se déroule en deux étapes distinctes :

Au cours de la première étape, nous remarquons une augmentation de la quantité des nitrates adsorbée  $q_t$  (mg/g) avec le temps d'agitation jusqu' à une valeur maximale. L'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat est atteint entre 1,5 et 3 heures de contact, ceci correspondrait à un minimum de la teneur en nitrates résiduels.

A travers ces résultats, nous pouvons dire que la meilleure élimination des nitrates est observée clairement dans le cas du charbon actif en grains. En effet, la quantité adsorbée  $q_t$  atteint son maximum après 2 heures (13,16 mg/g) et 3 heures (3,81 mg/g) en eau distillée et en eau minéralisée respectivement.

Au cours de la deuxième étape, la cinétique a montré une diminution de l'efficacité d'adsorption indiquant ainsi un relargage des ions nitrates par les molécules d'adsorbant quel que soit l'eau que nous avons testé. Cette réversibilité du mécanisme d'adsorption pourrait être liée à la nature des interactions entre les ions nitrates et les molécules du charbon actif.



**Figure 51:** Évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction du temps d'agitation, **a)** en eau distillée (pH=6,1), **b)** en eau minéralisée (pH non ajusté, CAP = CAG = 1g/l).

Le tableau 19 montre les quantités maximales adsorbées des nitrates ainsi que les temps d'équilibre.

Au vu de ces résultats, il semble d'une façon claire que la supériorité en matière d'efficacité d'adsorption des nitrates est remarquée dans le cas de charbon actif en grains (CAG) en utilisant que ce soit l'eau distillée ou l'eau minéralisée.

**Tableau 19:** Résultats optima de l'étude cinétique de l'adsorption des nitrates (pH non ajusté, CAP= CAG =1 g/l).

Eau	Adsorbant	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> initiale (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
Eau distillée	CAP	40	31,83	8,17	1,5 heures
	CAG	40	26,84	13,16	2 heures
Eau minéralisée	CAP	20,37	17,07	3,30	3 heures
	CAG	20,37	16,56	3,81	3 heures

La désorption des anions nitrates par le charbon actif pourrait être expliquée par la nature physique des interactions adsorbat-adsorbant, la saturation des sites d'adsorption et par la qualité physico-chimique des eaux testées.

### II.3.1.2. Influence du pH de la solution

Le pH de traitement a été varié entre 4 et 9 en fixant la dose du charbon actif (CAP ou CAG) à 1g/l. Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre déterminé préalablement pendant l'étude cinétique.

Nos résultats (figure 52) mettent en évidence que la quantité adsorbée à l'équilibre **qe** (mg/g) est influencée d'une façon significative par la variation de pH du milieu. En effet, nous avons remarqué une diminution de la quantité des nitrates adsorbée **qe** (mg/g) avec l'augmentation de pH en utilisant que ce soit le CAP ou le CAG.

En utilisant le CAP et pour des valeurs de pH allant de 4 à 9, le maximum d'adsorption est diminué de 11,38 à 7,71 mg/g dans le cas de l'eau distillée, et de 4,14 à 2,5 mg/g lorsqu'il s'agit de l'eau de forage.

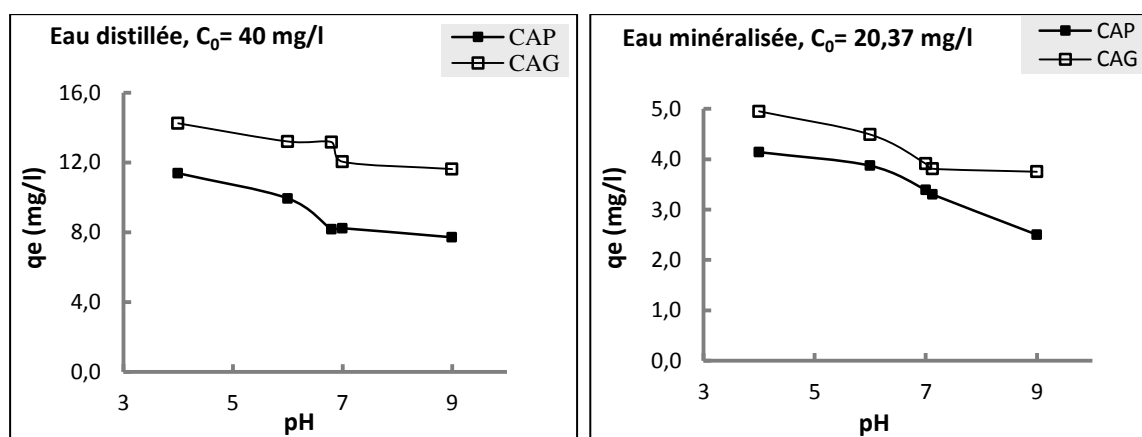
Il est important de noter que la modification de la charge ionique de la surface du charbon actif est liée à la valeur du pH de milieu. A pH acides, il y'aurait une réduction de la charge négative à la surface du charbon actif résultant à l'excès de protons H<sup>+</sup> en solution.



Dans ce sens, à pH égal à 4, la plupart des sites actifs sur la surface du charbon sont chargés positivement, ce qui favorise l'adsorption des anions nitrates par des forces électrostatiques d'attraction.

Nos résultats obtenus sont aussi, en parfait accord avec les recherches publiés par *Demiral et Gunduzoglu (2010)*, *Cho et al. (2011)*, *Ouakouak et al. (2013)* et *Nunell et al. (2015)*.

Avec l'augmentation du pH, la diminution de l'adsorption des nitrates (figure 52) peut être résulté d'une part de l'augmentation des charges négatives à la surface du charbon et de la compétition entre les nitrates et les ions hydroxyles (OH) pour les sites actifs d'adsorption d'autre part (*Youcef et al., 2013; Nunell et al., 2015; Ouakouak et al., 2016*).



**Figure 52:** Évolution de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (CAP= CAG = 1 g/l).

En ce qui concerne la capacité de rétention des nitrates par les deux charbons actifs, nos résultats montrent que cette dernière est faible en eau minéralisée par rapport à celle obtenue en eau distillée. Ceci est dû probablement à la présence des éléments inhibiteurs pour l'adsorption des nitrates en eau minéralisée tels que les chlorures (236 mg/l) et les sulfates (1200 mg/l).

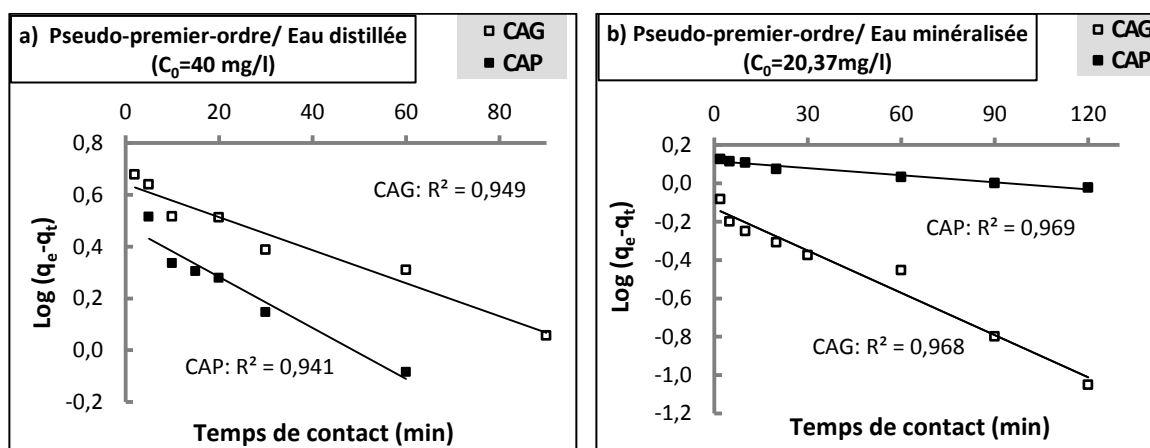
### II.3.1.3. Analyse de la courbe cinétique

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire le transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates sur les deux charbons actifs ont été analysées suivant quatre modèles cinétiques.

### II.3.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Ce modèle est donné par la relation suivante : 
$$\text{Log}(q_e - qt) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Les courbes de l'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates sur le CAP et sur le CAG par ce modèle sont présentées sur la figure 53. Le tableau 20 récapitule les paramètres calculés en appliquant ce modèle.



**Figure 53:** Linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (1g/l), a) Eau distillée, b) Eau minéralisée.

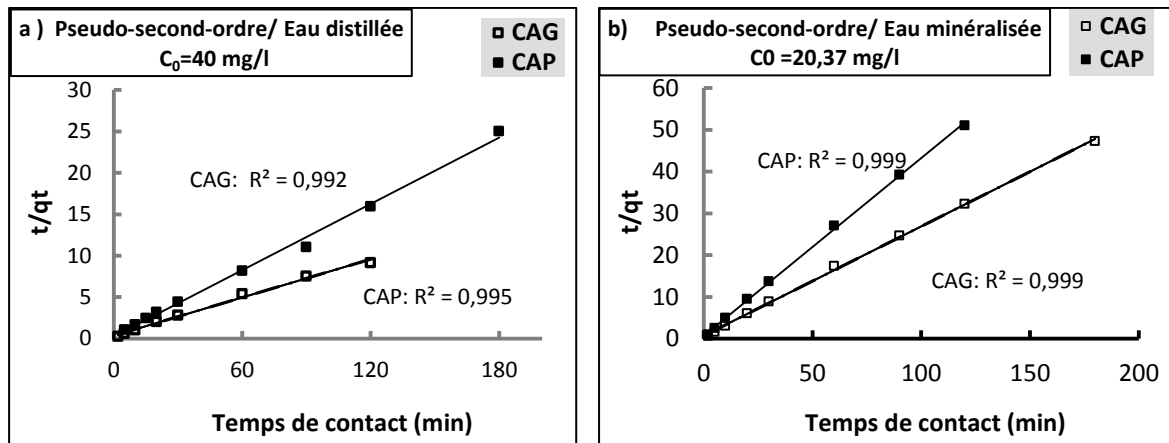
Les résultats de la figure 17 montrent une bonne linéarité des courbes d'ajustement avec des bons coefficients de corrélation, néanmoins, nous avons constaté qu'il y a une grande différence entre les données expérimentales et les données calculées par ce modèle (tableau 20). Cela indique que le modèle de pseudo-premier ordre ne s'adapte pas aux valeurs expérimentales des essais d'adsorption des nitrates en utilisant les deux charbons.

**Tableau 20:** Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

Eau	Charbon	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
			$K_1$ (l/min)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ )	CAP	8,17	0,0207	3,013	0,941
	CAG	13,16	0,0138	4,365	0,949
E. Minéralisée ( $C_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ )	CAP	3,30	0,0023	1,306	0,969
	CAG	3,81	0,01612	0,743	0,968

### II.3.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

La validité de l'équation de pseudo-second ordre est testée en traçant  $t/qt$  en fonction du temps. Les courbes de l'ajustement linéaire des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par ce modèle sont représentées par la figure 54 et les constantes calculées sont regroupées dans le tableau 21.



**Figure 54:** Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l) a) Eau distillée , b) Eau minéralisée.

Les lignes droites de la figure 54 indiquent que les données de la cinétique suivent parfaitement la variation linéaire exprimée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Nous constatons une bonne concordance entre les valeurs de la quantité expérimentale et celle calculée en utilisant le modèle de pseudo-second ordre, comme en témoignent les valeurs élevées du coefficient de corrélation et qui sont très proches de l'unité (tableau 21).

Par ailleurs, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs (*Shahmoradi et al., 2015; Nunell et al., 2015; Zanella et al., 2015*). Ils ont montré que ce modèle cinétique a permis de mieux décrire la cinétique d'adsorption des nitrates par des charbons actifs.

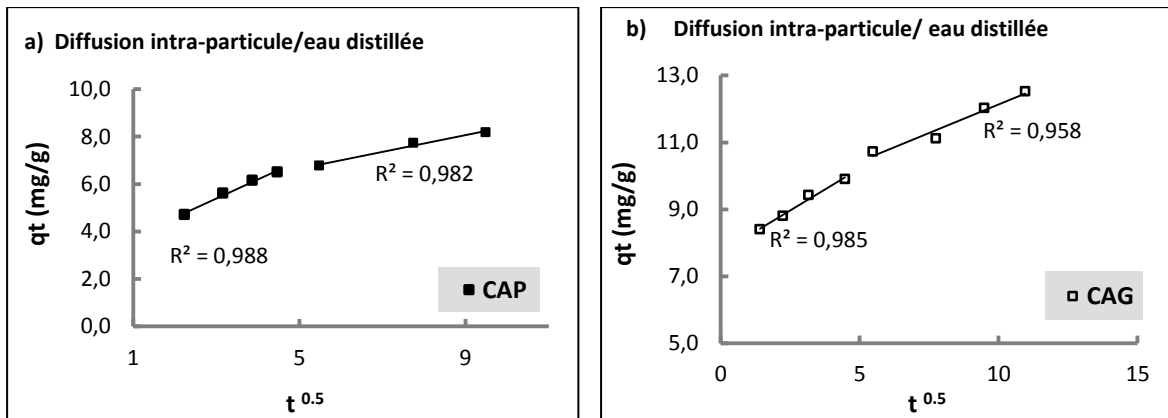
**Tableau 21:** Paramètres du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

Eau	Adsorbant	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
			K <sub>2</sub> (g/min. mg)	q <sub>e</sub> cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (C <sub>o</sub> = 40 mg/l)	CAP	8,17	0,07047	7,519	0,995
	CAG	13,16	0,01664	13,158	0,992
E. Minéralisée (C <sub>o</sub> = 20,37mg/l)	CAP	3,30	0,25080	2,358	0,999
	CAG	3,81	0,09904	3,817	0,999

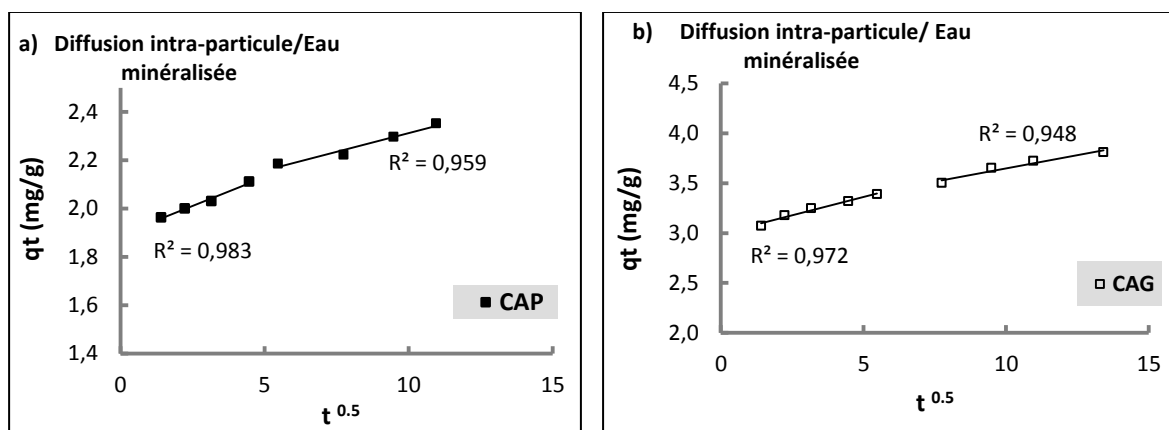
### II.3.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire (*Weber et Morris*)

Le modèle de *Weber et Morris*, (1962) est appliqué pour étudier la diffusivité des nitrates à travers les particules du charbon actif. Ce modèle a pour but de tester l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption et vérifier également si la diffusion des pores est la seule étape qui détermine la vitesse du processus.

L'application de l'équation de *Weber et Morris* pour les résultats expérimentaux que nous avons obtenus montre l'applicabilité de ce modèle gouvernant la cinétique d'adsorption (figure 55 et 56). Les constantes calculées en appliquant ce modèle sont récapitulées dans le tableau 22.



**Figure 55:** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) CAP, b) CAG, en eau distillée (pH non ajusté, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 40mg/l, CAP= CAG = 1g/l).



**Figure 56:** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) CAP, b) CAG, en eau minéralisée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).

Au regard des résultats rapportés sur les figure 55 et 56, nous pouvons remarquer que toutes les courbes de la fonction  $q_e = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion des ions nitrates dans les pores du charbon n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption, et qu'il y a combinaison de deux étapes différentes comme en témoigne la double linéarité des courbes. Donc, la vitesse de la cinétique d'adsorption ou le taux de transfert de la masse de l'adsorbant varie d'une étape à l'autre.

On doit signaler que la première partie des lignes droites représente la diffusion dans les macro pores, tandis que, la seconde partie traduit la diffusion dans les méso pores du charbon actifs qui est plutôt une étape lente (Kumar et al., 2010). Nous pouvons dire également que l'étape de la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui limite la vitesse pour la totalité de la réaction du fait que les courbes  $q_e = f(t^{0.5})$  ne passent par l'origine (Deng et Shi, 2015).

De plus, plusieurs travaux dans la littérature ont confirmé l'existence de la diffusion intraparticulaire dans l'adsorption des nitrates sur les charbons activés (Zanella and al., 2015; Kilpimaa and al., 2015; Ouakouak et al., 2016).

Compte tenu des valeurs de la constante de la vitesse  $K_{int}$  (tableau 22), nous pouvons déduire que la diffusion des ions nitrates dans les pores de charbon actif est plus rapide en eau distillée qu'en eau minéralisée, ce qui confirme une autre fois la rapidité de la cinétique de sorption en testant l'eau distillée.

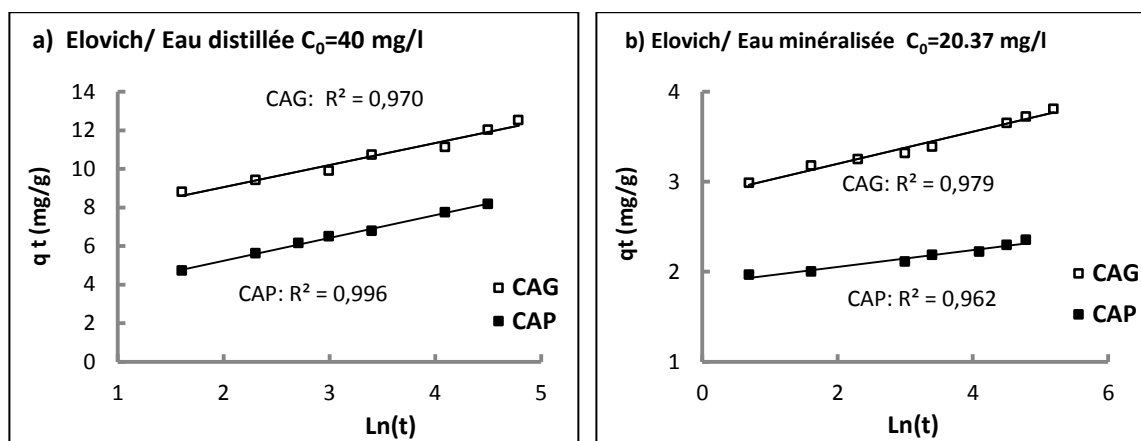
**Tableau 22:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

Diffusion intra-particule		Étape	$K_{int}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 40$ mg/l)	CAP	1 <sup>ière</sup> étape	0,804	2,981	0,988
		2 <sup>ième</sup> étape	0,353	4,879	0,982
	CAG	1 <sup>ière</sup> étape	0,341	8,721	0,958
		2 <sup>ième</sup> étape	0,501	7,714	0,985
E. Minéralisée ( $C_0 = 20,37$ mg/l)	CAP	1 <sup>ière</sup> étape	0,047	1,891	0,983
		2 <sup>ième</sup> étape	0,031	2,002	0,959
	CAG	1 <sup>ière</sup> étape	0,073	2,992	0,972
		2 <sup>ième</sup> étape	0,052	3,119	0,948

#### II.3.1.3.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle est proposé pour décrire l'adsorption de type chimique. Il s'exprime par l'équation suivante :  $qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t)$

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des nitrates modélisées par l'équation d'Elovich en traçant la courbe  $qt = f(\ln t)$  sont présentées dans la figure 57. Les constantes calculées de ce modèle sont résumées dans le tableau 23.



**Figure 57:** Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l).

A partir de ces résultats, il semble que le modèle d'Elovich s'applique bien à l'adsorption des nitrates quel que soit l'eau testée en raison de la bonne linéarité obtenue (figure 57). Les valeurs de  $r^2$  calculées sont élevées aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en

grains. Ceci peut indiquer probablement qu'une adsorption de type chimique est survenue lors de la fixation des nitrates par le charbon actif.

**Tableau 23:** Paramètres du modèle d'*Elovich* de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

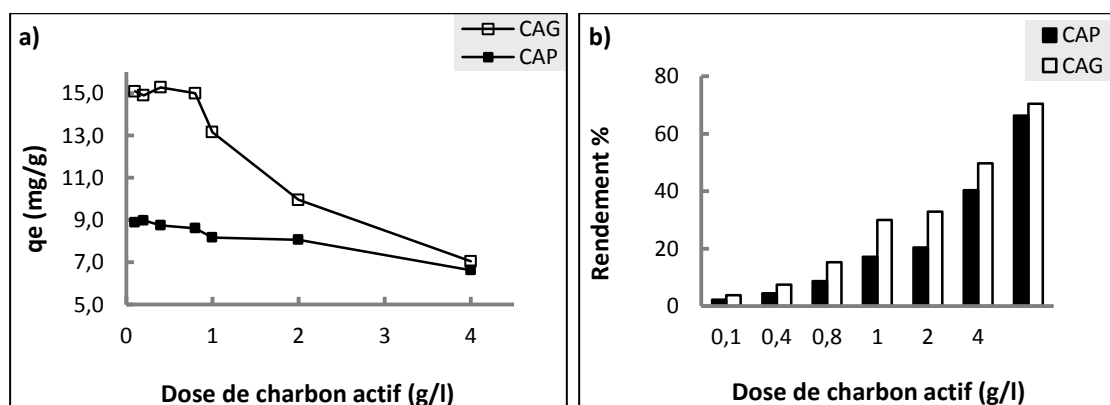
Eau	Charbon	modèle cinétique d'Elovich		
		$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg/g/min)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 40$ mg/l)	CAP	0,847	13,479	0,996
	CAG	0,872	416,328	0,970
E. Minéralisée ( $C_0 = 20,37$ mg/l)	CAP	10,753	$4,76 \cdot 10^7$	0,962
	CAG	5,618	$1,52 \cdot 10^6$	0,979

### II.3.2. Étude du rapport nitrates /charbon actif

#### II.3.2.1. Effet de la dose de charbon actif

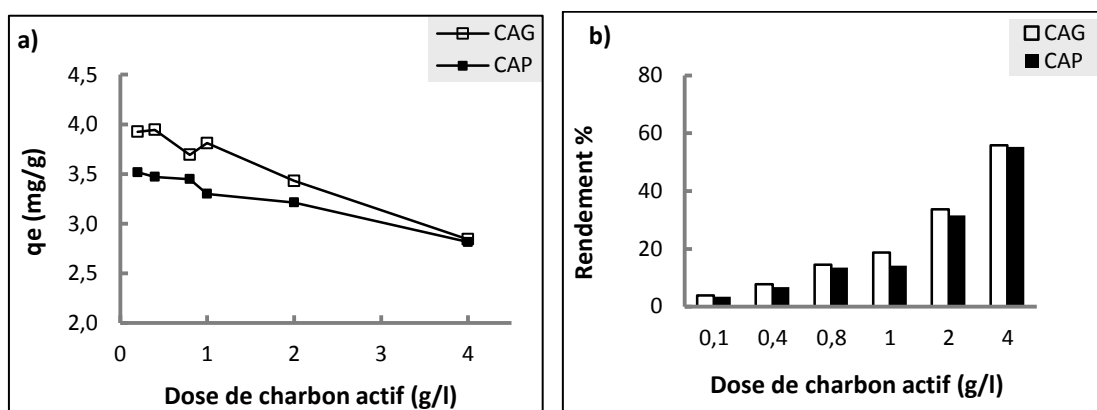
L'effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption des nitrates a été étudié en variant la dose introduite de 0,1 à 4 g/l dans des solutions de 1 litre. Les essais ont été réalisés en testant des teneurs initiales en nitrates de 40 et 20,37mg/l pour l'eau distillée et l'eau de forage respectivement.

Les figures 58 et 59 montrent l'effet de la dose de l'adsorbant sur la quantité des nitrates adsorbée  $q_e$  (mg/g) et sur le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée et en eau minéralisée.



**Figure 58:** Effet de la masse de charbon actif sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 40$  mg/l,  $t_{\text{CAP}} = 1,5$ h,  $t_{\text{CAG}} = 2$ h).

Ces résultats révèlent que l'augmentation de la dose de charbon a entraîné une diminution de la quantité des nitrates adsorbée et ainsi une diminution de la teneur résiduelle en nitrates. Malgré cette diminution, le rendement de rétention des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose de chaque charbon actif quel que soit la qualité de l'eau testée.



**Figure 59:** Effet de la dose de charbon actif sur :

- a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau minéralisée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation=3h).

En eau distillée, lorsque la dose de l'adsorbant passe de 0,1 à 4 g/l, le rendement d'élimination des nitrates augmente de 3,77 % à 70,47 % dans le cas de CAG et de 2,22% à 66,30% en utilisant le CAP. De même, l'efficacité d'adsorption augmente de 3,85 % à 55,82% pour le CAG et de 3,45 % à 52,82 % dans le cas de CAP lorsqu'il s'agit de l'eau de forage. Cette amélioration de l'adsorption est expliquée par le fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du charbon augmente avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant mis en jeu. Des résultats semblables ont été trouvés lors de l'adsorption des nitrates sur le charbon actif (Ouakouak et al., 2013; Nunell et al., 2015; Kheliel et al., 2016; Ouakouak et al., 2016).

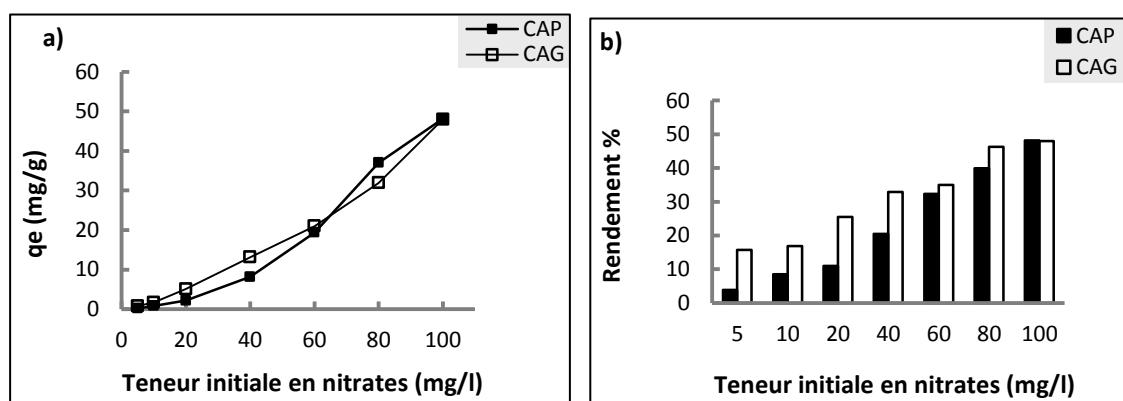
En outre, nous avons remarqué que la quantité des nitrates adsorbée par le CAP est toujours inférieure à celle retenue par le CAG, ce qui confirme les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude cinétique.



### II.3.2.2. Effet de la teneur initiale en nitrates

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption des nitrates dans l'eau distillée en variant leur concentration initiale entre 5 et 100 mg/l pour une dose fixe de l'adsorbant (1g/l). Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre.

Les résultats illustrés sur la figure 60 montrent que la capacité d'adsorption du charbon actif évolue avec l'augmentation de la concentration initiale des nitrates et qu'il n'y a pas un palier dans la gamme des teneurs étudiées. Ceci montre que le charbon actif pourrait fixer une quantité des nitrates plus importante et que le taux de saturation n'a pas été encore atteint.



**Figure 60:** Effet de la teneur initiale en nitrates sur : a) La quantité adsorbée, b) Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté, dose de charbon=1g/l).

De ces résultats, il paraît d'une façon évidente, que le charbon actif en grains est plus performant que celui en poudre pour l'élimination des nitrates quel que soit la teneur initiale. La comparaison des teneurs résiduelles en nitrates avec la norme de l'OMS pour les solutions contenant des concentrations dépassant cette norme est donnée par le tableau 24.

**Tableau 24:** Résultats de la dénitrification des solutions de fortes teneurs initiales en nitrates.

Charbon actif (1g/l)	Teneur initiale en nitrates (mg/l)	Teneur résiduelle en nitrates (mg/l)	Rendement (%)
CAP (temps d'agitation =1,5 h)	60	40,62 < 50mg/l	32,30
	80	43,00 < 50mg/l	46,25
	100	51,85 > 50mg/l	48,15
CAG (temps d'agitation =2 h)	60	39,02 < 50mg/l	34,96
	80	48,08 < 50mg/l	39,90
	100	52,00 > 50mg/l	48,00

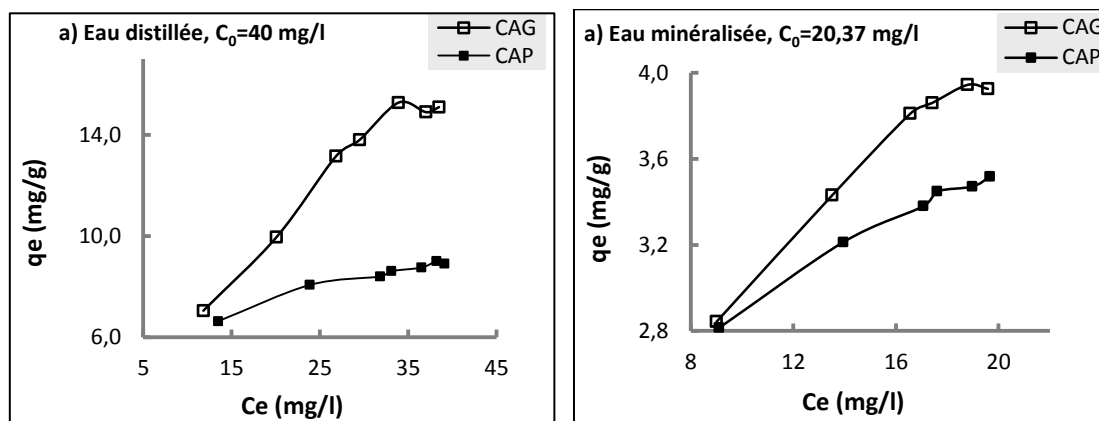
Il est à remarquer que pour une teneur initiale dépassant 80 mg/l, la concentration résiduelle des nitrates devient supérieure à la norme de potabilité (50 mg/l selon l'OMS). Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés (*Ouakouak et al., 2013 ; Youcef et al., 2013*).

### II.3.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

Les résultats de la variation de la dose de charbon actif ont été exploités dans l'étude de l'équilibre d'adsorption.

#### II.3.3.1. Isotherme d'adsorption

A une température donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la quantité d'adsorbat restante en solution ( $C_e$ ). La figure 61 montre les courbes de l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur les deux charbons actifs (CAP et CAG).



**Figure 61:** Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur le CAP et le CAG, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=291\pm 1$  K).

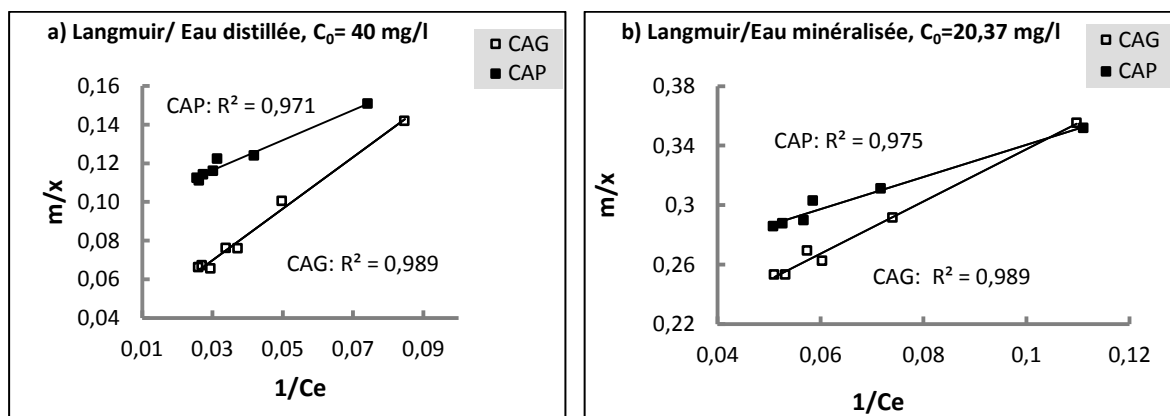
Comme le montre la figure 61, l'isotherme d'adsorption des  $\text{NO}_3^-$  en eau distillée et en eau minéralisée correspond à l'isotherme de type I suivant la classification de *Brunauer et al. (1943)*. Ce type exprime généralement l'adsorption en monocouche sur les charbons microporeux (*Sun et Meunier, 2003*).

#### II.3.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates

Plusieurs modèles ont été utilisés pour modéliser l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur le charbon actif. Pour évaluer la validité et l'applicabilité des modèles étudiés, trois fonctions d'erreurs ont été utilisées (RMSE,  $\chi^2$ , SSE).

### II.3.3.3. Isotherme de Langmuir

L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption des nitrates selon l'équation de *Langmuir* est illustré par la figure 62. On a récapitulé dans le tableau 13 les paramètres calculés avec ce modèle.



**Figure 62:** Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de *Langmuir*, a) Eau distillée , b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=291\pm 1$  K).

Nos résultats ont montré que l'isotherme de *Langmuir* peut décrire l'adsorption des nitrates sur le charbon actif d'une façon satisfaisante. Les coefficients de corrélation obtenus par ce modèle sont assez bons. De même, les capacités maximales d'adsorption ( $q_m$ ) calculées en utilisant ce modèle rejoignent globalement la variation des capacités expérimentales (tableau 25).

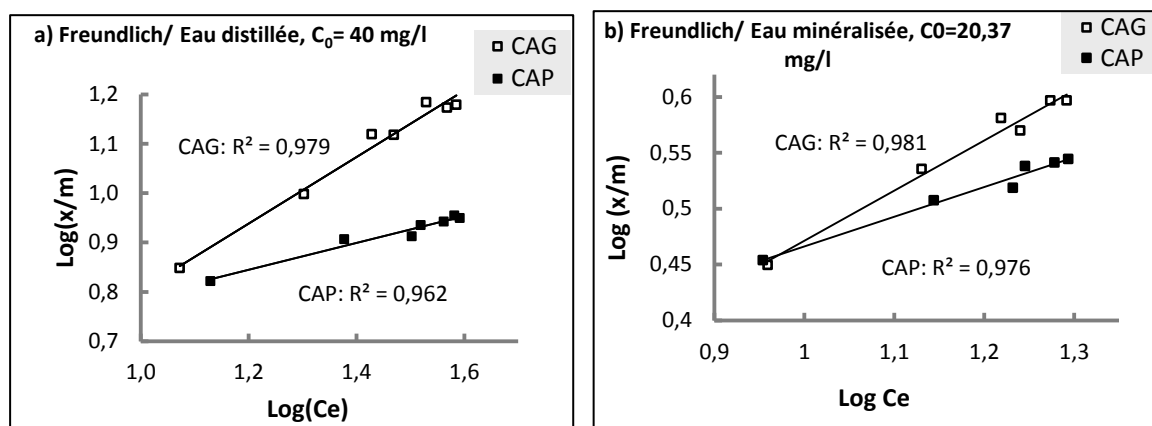
Par ailleurs, le paramètre adimensionnel  $R_L$  est inférieur à 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable. Les valeurs des trois types d'erreurs calculées sont pratiquement faibles sauf dans le cas de CAG en eau distillée.

**Tableau 25 :** Constantes de l'isotherme de *Langmuir* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.

<i>Langmuir</i>		$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	CAP	10,753	0,1194	0,173	0,971	0,1811	0,1641	0,0192
	CAG	34,483	0,0217	0,535	0,989	0,5476	1,4995	0,1118
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	CAP	4,310	0,2146	0,186	0,975	0,0492	0,0096	0,0028
	CAG	6,173	0,0922	0,347	0,989	0,0639	0,0163	0,0043

### II.3.3.4. Isotherme de Freundlich

Les résultats relatifs à l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates ont été modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de *Freundlich*. La figure 63 présente les lignes droites de l'ajustement linéaire et les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 26.



**Figure 63:** Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de *Freundlich*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=291\pm 1$  K).

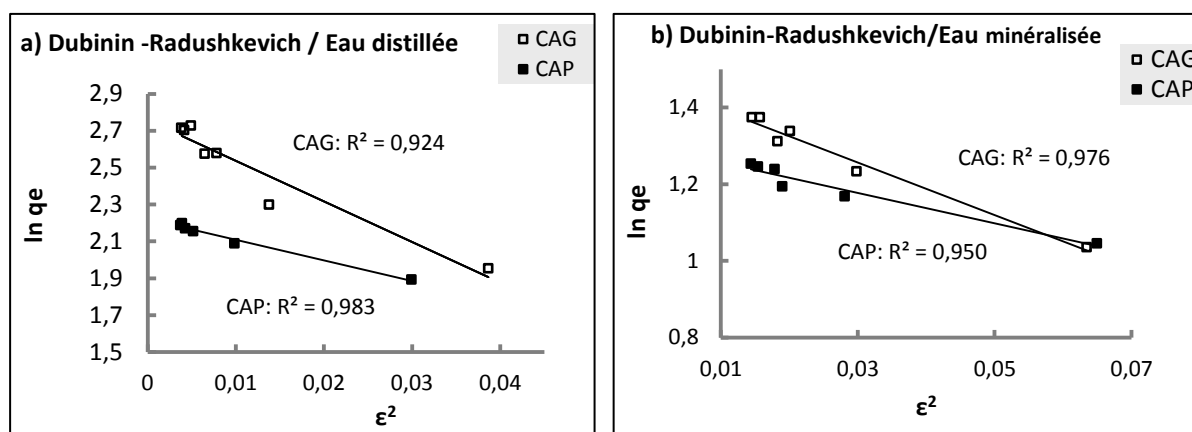
A travers ces résultats, il apparaît que les valeurs du coefficient de détermination sont élevées ( $R^2 > 0,96$ ). Nous trouvons que les valeurs de l'exposant de *Freundlich*  $n$  sont entre 1 et 10, ce qui montre que l'adsorption est favorable. Les valeurs des erreurs statistiques sont un peu importantes en utilisant le CAG (tableau 26).

**Tableau 26:** Constantes de l'isotherme de *Freundlich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.

<i>Freundlich</i>		n	kf	R <sup>2</sup>	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	CAP	3,676	3,289	0,962	0,1803	0,1625	0,0197
	CAG	1,484	1,343	0,979	0,6301	1,9856	0,1421
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	CAP	3,774	1,589	0,976	0,0450	0,0081	0,0024
	CAG	2,232	1,052	0,981	0,3979	0,6333	0,1875

### II.3.3.5. Isotherme de Dubinin–Radushkevich

Le modèle *D-R* a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption des nitrates sur les deux charbons actifs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 64 et les paramètres de l'isotherme *D-R* sont consignés dans le tableau 27.



**Figure 64:** Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de *Dubinin–Radushkevich*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=291\pm 1$  K).

Il ressort que le modèle *D-R* donne une bonne représentation de l'isotherme des nitrates. Les coefficients de corrélation sont satisfaisants sauf dans le cas de l'eau distillée en utilisant le CAG. Toutes les valeurs de l'énergie d'adsorption sont inférieures à 8 KJ/mol, ce qui montre la dominance des interactions faibles de types physique (force de Van Der Waals) (Ozcan *et al.*, 2005). Effectivement, les valeurs des erreurs RMSE, SEE, et  $\chi^2$  sont faibles (sauf le cas de l'eau distillée en utilisant le CAG).

**Tableau 27:** Constantes de l'isotherme de *Dubinin–Radushkevich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.

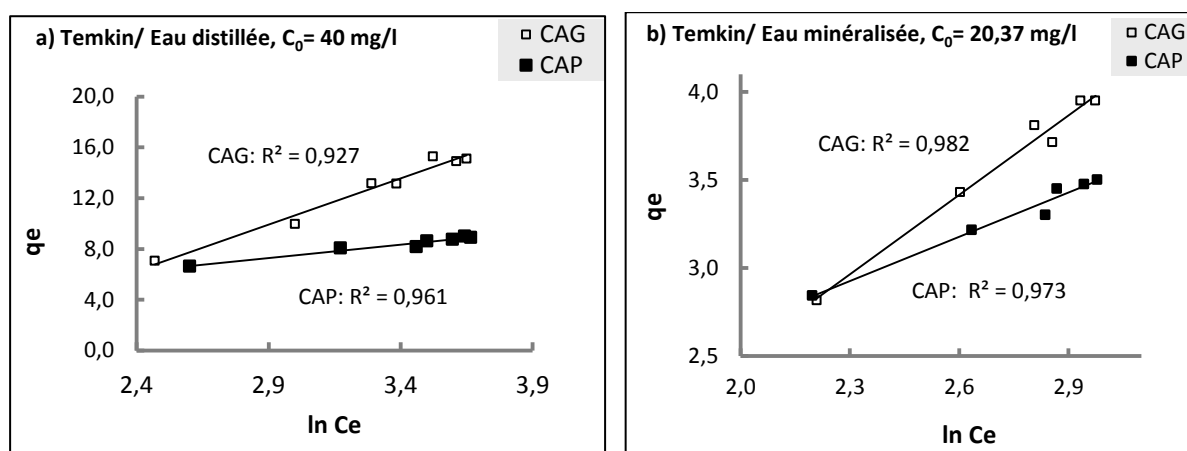
<i>Dubinin–Radushkevich</i>		$q_s$ (mg/g)	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	CAP	9,198	11,13	0,212	0,983	0,2491	0,3105	0,0360
	CAG	15,737	21,97	0,151	0,924	0,5414	1,4660	0,1171
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	CAP	3,651	3,955	0,356	0,950	0,0653	0,0171	0,0051
	CAG	4,315	6,859	0,269	0,976	0,0825	0,0272	0,0073

### II.3.3.6. Isotherme de *Temkin*

La forme linéaire du modèle de *Temkin* est donnée par l'expression suivante :

$$q_e / q_m = \theta = R.T / \Delta Q . \ln K_T + R.T / \Delta Q . \ln C_e$$

L'ajustement linéaire des données d'adsorption des nitrates par le CAP et le CAG suivant le modèle de *Temkin* est représenté par la figure 65. Le tableau 28 donne les constantes calculées pour ce modèle.



**Figure 65:** Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation de *Temkin*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté, T=291±1 K).

Les résultats obtenus ont montré que les coefficients de corrélation sont importants et les valeurs des erreurs statistiques calculées sont faibles. Ceci indique que le modèle de *Temkin* peut représenter les données expérimentales de l'adsorption des nitrates par les deux charbons actifs.

**Tableau 28:** Constantes de l'isotherme de *Temkin* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.

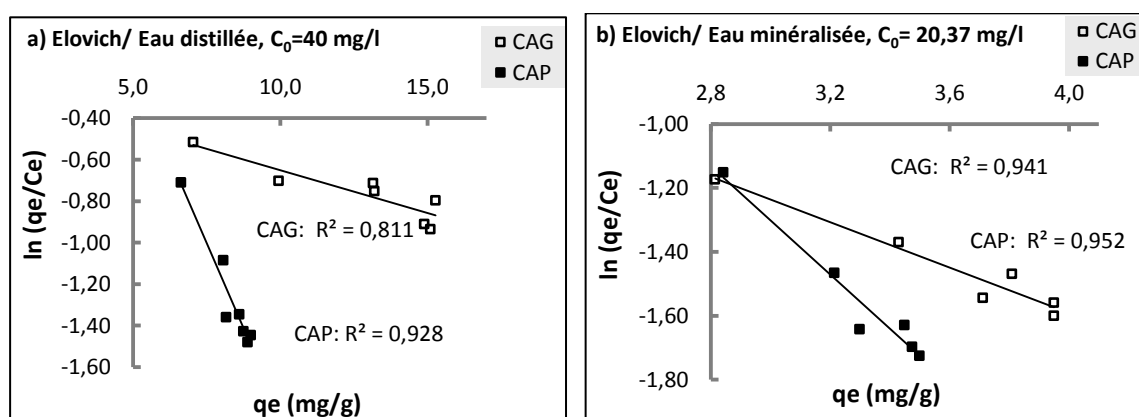
<i>Temkin</i>		$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	CAP	12,353	1,758	0,961	0,1764	0,1556	0,0186
	CAG	11,254	0,218	0,927	0,5669	1,6071	0,1297
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	CAP	12,458	3,303	0,973	0,0455	0,0082	0,0024
	CAG	9,923	0,718	0,982	0,0651	0,0169	0,0045

### II.3.3.7. Isotherme d'*Elovich*

Le modèle d'*Elovich* est donné sous une forme logarithmique par l'équation suivante :

$$\ln q_e/C_e = \ln (K_E \cdot q_m) - q_e/q_m$$

A partir de la droite de pente  $-1/q_m$ , et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln (K_E \cdot q_m)$  nous pouvons confirmer l'applicabilité de ce modèle. L'ajustement de l'isotherme expérimentale par l'équation d'*Elovich* est donné par la figure 66 et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau 29.



**Figure 66:** Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur CAP et CAG par l'équation d'*Elovich*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=291 \pm 1$  K).

Nos résultats ont montré que les coefficients de corrélation ne sont pas élevés comparés aux autres isothermes. De plus, les erreurs calculées suivant ce modèle sont un peu élevées. Ceci indique peut être que le modèle d'*Elovich* ne décrit pas bien les données expérimentales.

**Tableau 29:** Constantes de l'isotherme d'*Elovich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP et CAG.

<i>Elovich</i>		$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	CAP	3,058	1,3953	0,928	0,5197	1,3506	0,1673
	CAG	24,390	0,0323	0,811	2,8432	1,3030	0,2108
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	CAP	1,182	2,9177	0,952	0,1790	0,1282	0,0366
	CAG	2,825	0,2977	0,941	0,1617	0,1046	0,0276

## II.4. Adsorption des phosphates sur CAP et CAG

Dans cette partie du travail, nous allons étudier l'adsorption des phosphates sur charbon actif en poudre et en grains. Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques des phosphates dissous dans l'eau distillée et dans l'eau de forage de Sidi Okba (Biskra).

### II.4.1. Étude cinétique

#### II.4.1.1. Effet du temps d'agitation

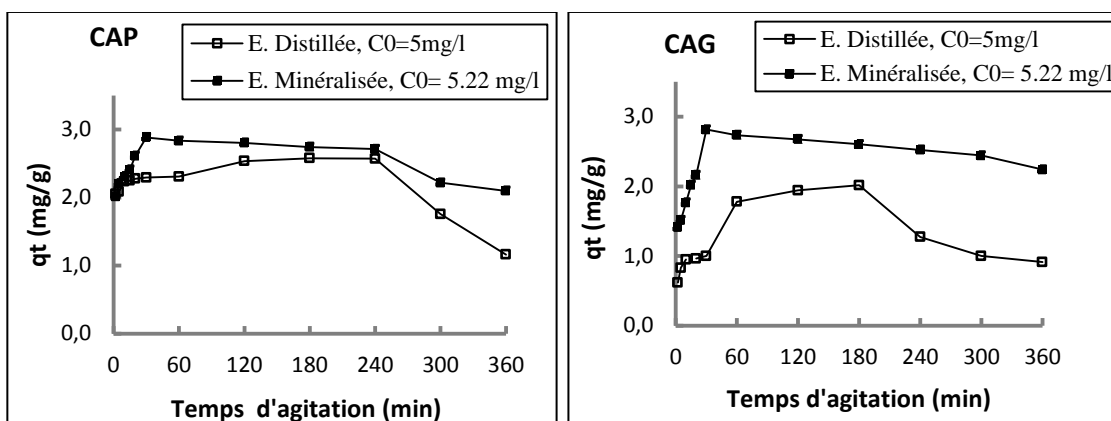
Le suivi de la quantité adsorbée des phosphates a été effectué durant 6 heures de contact (adsorbat-adsorbant). La dose introduite de CAP et de CAG était 1 g/l. La teneur initiale en phosphates a été fixée à 5 mg/l en eau distillée et à 5,22 mg/l en eau minéralisée. Les essais de la cinétique ont été réalisés sans ajustement du pH pour les deux milieux de dilution.

Les résultats de la figure 67 montrent que les courbes cinétiques présentent presque la même allure, et qu'il y a deux étapes distinctes au cours du suivi de la quantité adsorbée des phosphates  $q_t$  (mg/g) pour les deux charbons employés.

Dans un premier temps, une augmentation de la quantité adsorbée avec le temps d'agitation jusqu'à un maximum d'efficacité. Ce maximum est atteint au bout de 3 heures d'agitation en utilisant le CAP (2,58 mg/g) et le CAG (2,01 mg/g) dans le cas de l'eau distillée. Tandis que, en eau minéralisée, la quantité maximale adsorbée est pratiquement atteinte après 30 minutes de contact en utilisant le CAP (2,89 mg/g) et le CAG (2,82 mg/g). Ce temps d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat correspond au maximum d'efficacité d'adsorption des phosphates sur le charbon actif et au minimum des teneurs en phosphates résiduels.

Dans un seconde temps, nous pouvons observer une diminution de la quantité éliminée des phosphates par le charbon actif après le temps d'équilibre (désorption) aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée.





**Figure 67:** Évolution de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du temps d'agitation (CAP = CAG = 1g/l, pH non ajusté).

Les quantités maximales des phosphates retenues par le CAP et le CAG ainsi que les temps d'équilibre des essais d'adsorption sont regroupés dans le tableau 30.

D'après les résultats présentés sur les courbes de la figure 67, nous pouvons constater que les quantités adsorbées augmentent progressivement avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à une valeur maximale puis elles diminuent et caractérisent ainsi un phénomène de désorption. Cela pourrait être corrélable à la saturation des sites d'adsorption, à la nature physique des interactions entre les molécules de charbon actif et les ions phosphates et aux caractéristiques physico-chimiques du milieu de dilution.

**Tableau 30:** Résultats optima de l'étude cinétique (pH non ajusté, CAP= CAG = 1 g/l).

Adsorbant	Eau	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> initiale (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
CAP	E. distillée	5,0	2,42	2,58	4 heures
	E.minéralisée	5,22	2,33	2,89	30 minutes
CAG	E. distillée	5,0	2,99	2,01	4 heures
	E.minéralisée	5,22	2,40	2,82	30 minutes

L'analyse des résultats obtenus nous permet de remarquer que l'élimination des phosphates en eau minéralisée est plus importante que celle en eau distillée quel que soit le charbon testé. Cela pourrait être attribué à la présence des sels minéraux dans l'eau de forage. De plus, le charbon actif en poudre semble légèrement plus efficace que le charbon actif en grains pour l'adsorption des phosphates.

### II.4.1.2. Influence du pH de la solution

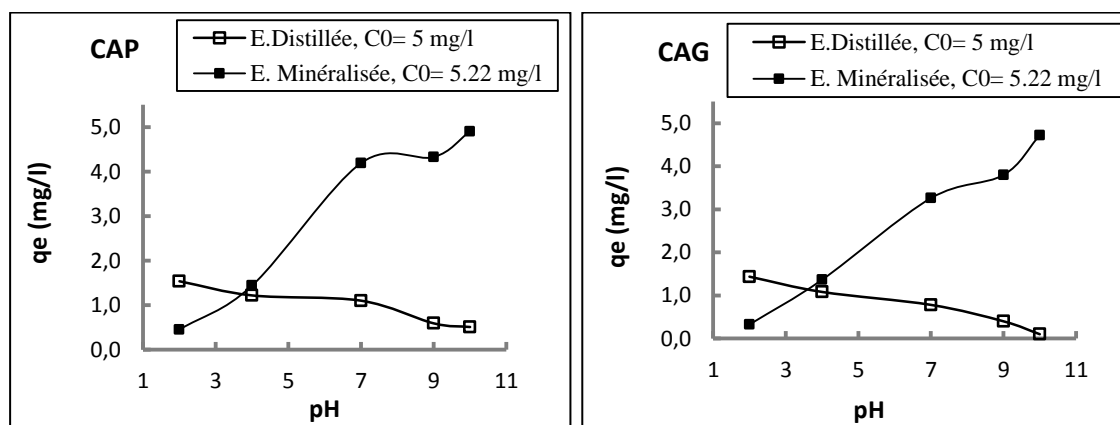
Le pH de traitement a été varié entre 2 et 10 en dopant les deux eaux testées avec 5 mg de  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ . La dose de charbon actif (CAP ou CAG) a été fixée à 1 g/l. Le temps de contact correspond au temps d'équilibre déterminé à l'étude cinétique. Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai.

Les résultats obtenus ont montré qu'il y a une influence significative du pH du milieu sur l'adsorption des phosphates par le CAP et le CAG (figure 68). En effet, la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) en fonction de pH varie selon la qualité physico-chimique de l'eau testée.

Le pH du milieu de dilution conditionne le taux de protonation des composés et affecte la modification de la charge ionique de la surface du charbon actif. De plus, l'échange de ligand est fortement influencé par la valeur de pH du milieu.

La comparaison entre les résultats d'essais obtenus en eau distillée et ceux en eau minéralisée nous permet de distinguer d'une façon évidente deux comportements différents. L'allure des courbes de la figure 68 indique que l'efficacité d'adsorption diminue avec l'élévation de la valeur de pH en utilisant l'eau distillée.

Les deux charbons actifs employés ont permis d'aboutir à de meilleurs résultats d'adsorption des phosphates à pH acide. Pour des valeurs de pH allant de 2 à 10, la quantité éliminée des phosphates diminue de 30,37 à 10,18% en utilisant le CAP et de 28,7 à 2% dans le cas de CAG en eau distillée.



**Figure 68:** Évolution de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (CAP= CAG = 1 g/l).

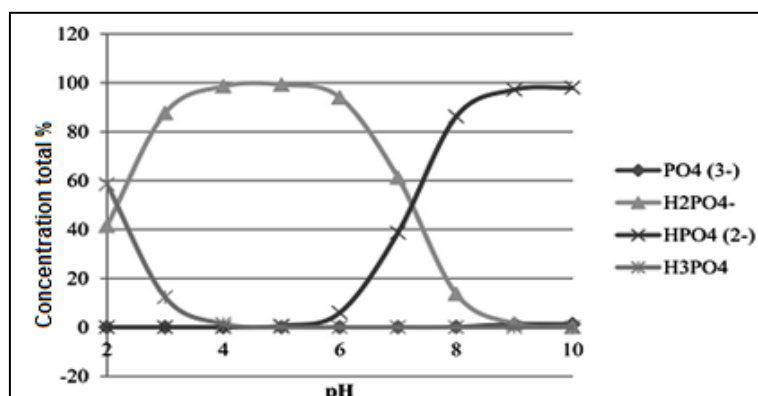
A des pH acides, les sites d'adsorption de charbon actif sont chargés positivement, et par conséquent, la fixation des anions phosphates sur l'adsorbant par des forces électrostatiques d'attraction est donc favorisée. De plus, l'excès des protons  $H^+$  augmente la charge positive à la surface du charbon actif à de pH faibles.

Par contre, la diminution de la quantité adsorbée des phosphates avec l'élévation de pH peut être corrélée à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption chargées négativement à la surface du charbon actif, ce qui induit des forces de répulsion électrostatique et diminue par la suite l'adsorption des anions phosphates.

La plupart des travaux consultés rejoignent nos résultats obtenus relatifs à l'effet du pH sur le mécanisme d'adsorption des phosphates par des charbons (*Zhou et al., 2012 ; Kilpimaa et al., 2015 ; Xu et al., 2015*).

Selon *Zhong-Liang et al. (2011)*, l'élimination des phosphates par le charbon actif diminue rapidement lorsque la valeur de pH passe de 2 à 5 et diminue lentement à partir de pH égale à 6. Ils ont indiqué également que la diminution de l'adsorption est due à la compétition entre les ions phosphates et les ions Hydroxyles ( $OH^-$ ) pour les mêmes sites d'adsorption.

Suivant la valeur de pH du milieu, le phosphore peut exister sous quatre différentes formes (figure 69). *Kumar et al. (2010)* ont abouti à une adsorption maximale lorsque le pH initial était entre 6 et 10. A cette même gamme de pH, les formes prédominantes de phosphore sont des formes anioniques ( $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ ), et sont facilement adsorbables sur les sites positifs du charbon actif.



**Figure 69 :** Concentration de différentes espèces des phosphates en fonction du pH (*Kilpimaa et al., 2015*).

D'après *Zhou et al. (2012)*, l'adsorption des phosphates par l'échange de ligands peut s'ajouter aux forces d'interactions électrostatiques. Dans ce cas, les groupes OH peuvent participer à des réactions d'échange de ligands avec les formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  avec libération d'ions  $\text{OH}^-$ . Ces mêmes auteurs ont trouvé que le maximum de déphosphatation est atteint à pH entre 2 et 6. Les travaux de *Yoshimasa et al. (2012)* qui portent sur la rétention des phosphates par deux types de charbon actif ont pu montrer que le maximum d'adsorption est enregistré à des pH situés entre 4 et 7.

A l'inverse de ce qui s'est passé dans l'eau distillée, les résultats obtenus en eau minéralisée ont montré que la quantité fixée des phosphates par le charbon actif (CAP ou CAG) évolue au fur et à mesure que le pH augmente. En effet, l'adsorption des phosphates devient appréciable à partir de pH=7 ( $q_e = 4,19$  et  $3,26$  mg/g respectivement pour le CAP et le CAG). Cette augmentation de l'adsorption pourrait être attribuée à la forte minéralisation de l'eau de forage utilisée (cond=  $4,45$  mS/cm). Il est important de souligné qu'en plus de l'adsorption des phosphates sur le charbon actif, il se produit une précipitation chimique des phosphates en présence de calcium (*Tchobanoglous et al., 2003 ; Youcef et Achour, 2005*). En présence d'une base, l'excès en calcium peut favoriser la formation du dihydrogéné-phosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  à des pH entre 6 et 7. Ainsi, la précipitation du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  aura lieu à pH allant de 9 à 12, suivant les réactions suivantes (*Degrémont, 1989*) :



Dans notre cas, l'eau minéralisée testée est riche en calcium ( $[\text{Ca}^{2+}] = 589$  mg/l), ce qui permet d'aboutir à une bonne élimination des phosphates à pH 10 ( $q_e = 4,90$  et  $4,72$  mg/g respectivement pour le CAP et le CAG).

De tout ce qui précède, nous pouvons conclure que les forces d'interactions électrostatiques et l'échange de ligands sont les deux principaux mécanismes de l'adsorption des phosphates sur le CAP et le CAG.

#### II.4.1.3. Analyse de la courbe cinétique

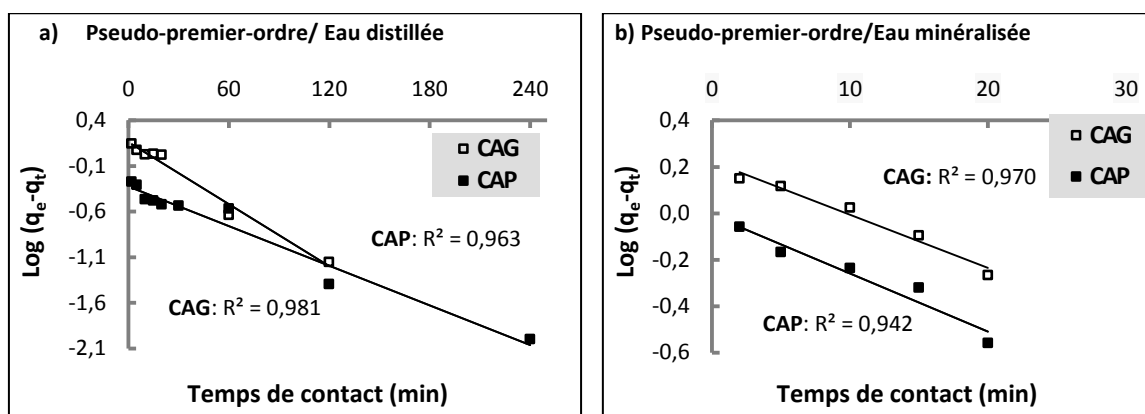
Nous avons analysé les données de la cinétique d'adsorption des phosphates sur le charbon actif sur la base de quatre modèles cinétique :

### II.4.1.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre (Modèle de Lagergren)

Ce modèle est présenté par la relation suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Nous avons testé la validité de l'équation de Lagergren par la courbe  $\log(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . La linéarisation des données de la cinétique de sorption des phosphates sur le CAP et le CAG par ce modèle sont présentées sur la figure 70. Les constantes du modèle de Lagergren sont regroupées dans le tableau 31.



**Figure 70 :** Linéarisation du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1 g/l).

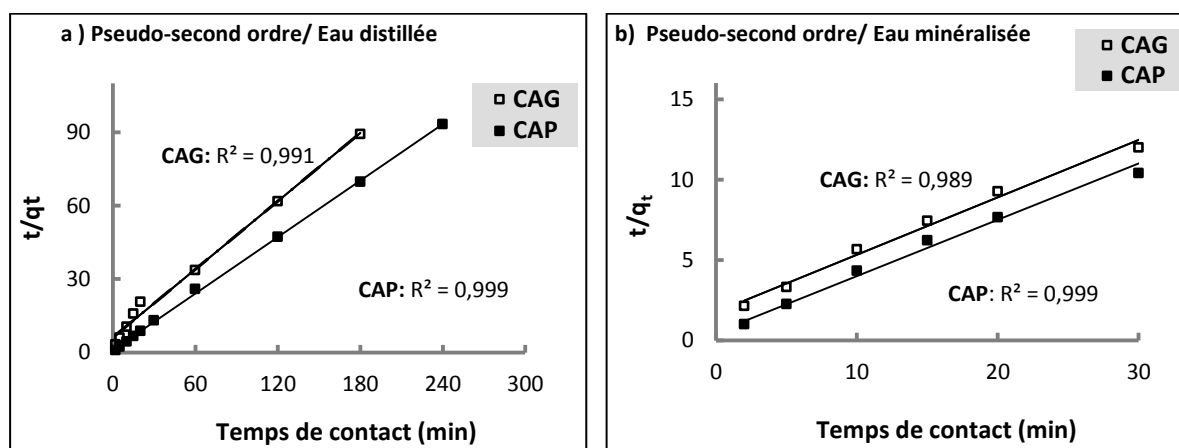
Les résultats que nous avons obtenus ont montré les valeurs expérimentales et celles calculées de la quantité adsorbée ne présentent aucune corrélation malgré les coefficients de corrélation sont élevés. Ceci peut signifier probablement que l'hypothèse du pseudo-premier ordre n'est pas vérifiée pour ces résultats expérimentaux.

**Tableau 31 :** Paramètres du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption des phosphates sur le charbon actif (CAP= CAG = 1 g/l).

Eau	Charbon	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo-premier ordre		
			K <sub>1</sub> (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (C <sub>0</sub> = 5 mg/l)	CAP	2,58	0,0161	0,473	0,963
	CAG	2,01	0,0253	1,445	0,981
E. Minéralisée (C <sub>0</sub> = 5,22 mg/l)	CAP	2,89	0,0576	0,982	0,942
	CAG	2,82	0,0507	1,671	0,970

### II.4.1.3.2. Modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard)

L'applicabilité du modèle de pseudo-second ordre a été examinée en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps comme l'indique la figure 71. Les coefficients de corrélation et les constantes calculées par ce modèle sont récapitulés dans le tableau 32.



**Figure 71** : Linéarisation du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1 g/l).

Les résultats de la régression linéaire mettent en exergue que le pseudo-second ordre est bien approprié pour décrire le processus d'adsorption des phosphates par le charbon actif. Les coefficients de corrélation calculés sont presque égaux à l'unité. De plus, les valeurs de  $q_m$  calculées sont très proches aux valeurs de  $q_m$  expérimentales.

Il a été constaté dans de nombreux travaux similaires, que l'équation de pseudo-second ordre était le meilleur modèle pour représenter la cinétique d'adsorption des phosphates sur les charbons actifs (*Zhong-Liang et al., 2011 ; Zhang et al., 2012 ; Zhou et al., 2012 ; Ouakouak et Youcef, 2016*).

**Tableau 32** : Paramètres du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

Eau	Charbon	$q_e$ exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
			$K_2$ (g/min. mg)	$q_e$ cal (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	CAP	2,58	0,148	2,597	0,999
	CAG	2,01	0,034	2,155	0,991
E. Minéralisée ( $C_0 = 5,22$ mg/l)	CAP	2,89	0,247	2,857	0,999
	CAG	2,82	0,073	2,801	0,989

### II.4.1.3.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire

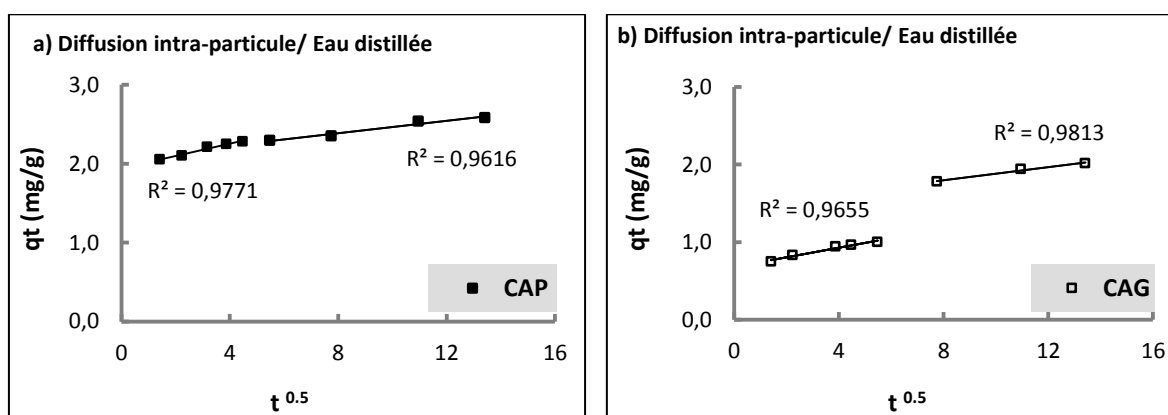
Le transfert des phosphates à travers les pores de charbon actif peut être mis en évidence en utilisant le modèle de la diffusion intra-particulaire. Si la diffusion intra-particulaire se produit lors de la cinétique de sorption, alors la courbe  $qt$  en fonction de  $t^{1/2}$  sera linéaire.

Les figures 72 et 73 montrent les courbes de l'ajustement des données expérimentales par l'équation de *Weber et Morris* :  $qt = K_{int} t^{1/2} + C_i$

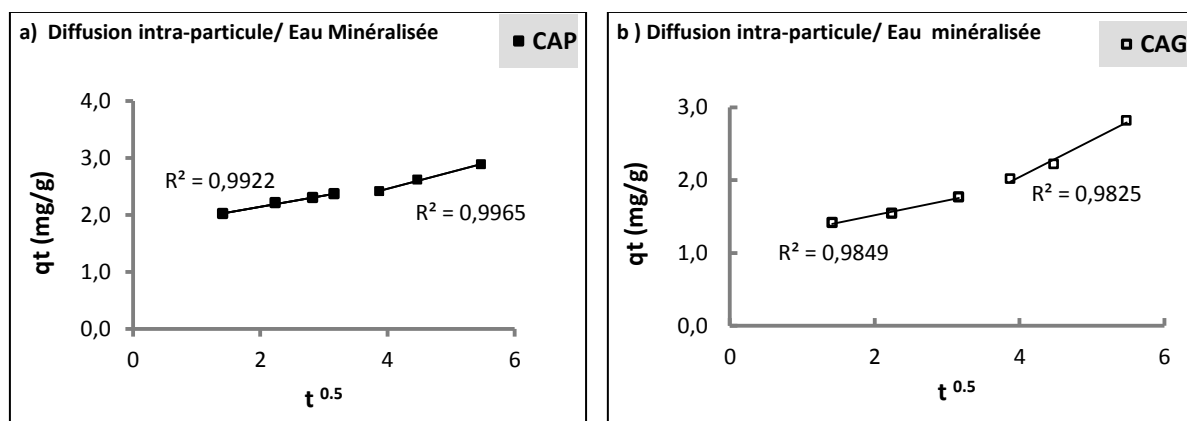
Les constantes obtenues par ce modèle sont rassemblées dans le tableau 33.

Au regard de ces résultats, nous remarquons une bonne applicabilité de ce modèle pour toutes les données cinétiques, comme témoignent les valeurs élevées du coefficient de corrélation. Les courbes  $q_e = f(t^{0.5})$  obtenues ne passent pas par l'origine, ce qui est interprété par le fait que la diffusion des ions phosphates dans les pores de charbon actif n'est pas la seule phase qui détermine la vitesse de processus de sorption (*Deng et Shi, 2015; Yadav et al., 2015*). Ces courbes présentent deux plateaux révélant que la diffusion des ions phosphates s'effectue en deux étapes. La double linéarité obtenue (figure 72 et 73) nous laisse de penser que le taux de transfert des ions phosphates varie d'une étape à l'autre.

La première étape se traduit par une adsorption rapide résultante de la diffusion du film externe et la diffusion à travers la couche limite de la surface extérieure de l'adsorbant. Tandis que, lors de la deuxième étape, l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire qui est plutôt une étape lente (*Deng et Shi, 2015; Ouakouak et Youcef, 2016*). Selon *Nandi et al. (2009)*, ces deux mécanismes peuvent se produire simultanément pendant la cinétique d'adsorption.



**Figure 72 :** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) CAP, b) CAG, en eau distillée (pH non ajusté,  $[PO_4^{3-}]_0 = 5\text{mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).



**Figure 73 :** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) CAP, b) CAG, en eau minéralisée (pH non ajusté,  $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5,22 \text{ mg/l}$ , CAP= CAG = 1g/l).

L'examen des résultats de la constante de diffusion  $k_{\text{int}}$  présentés dans le tableau 33, nous permet de dire que la diffusion des ions phosphates à travers les pores du charbon actif est plus rapide en eau minéralisée qu'en eau distillée, ce qui rejoint les résultats de l'étude cinétique.

Nos résultats obtenus se rapprochent aux résultats des travaux de [Kumar et al. \(2010\)](#) et [Yadav et al. \(2015\)](#). Ils ont montré que la diffusion intraparticulaire est impliquée lors de l'adsorption des phosphates sur des charbons actifs.

**Tableau 33 :** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

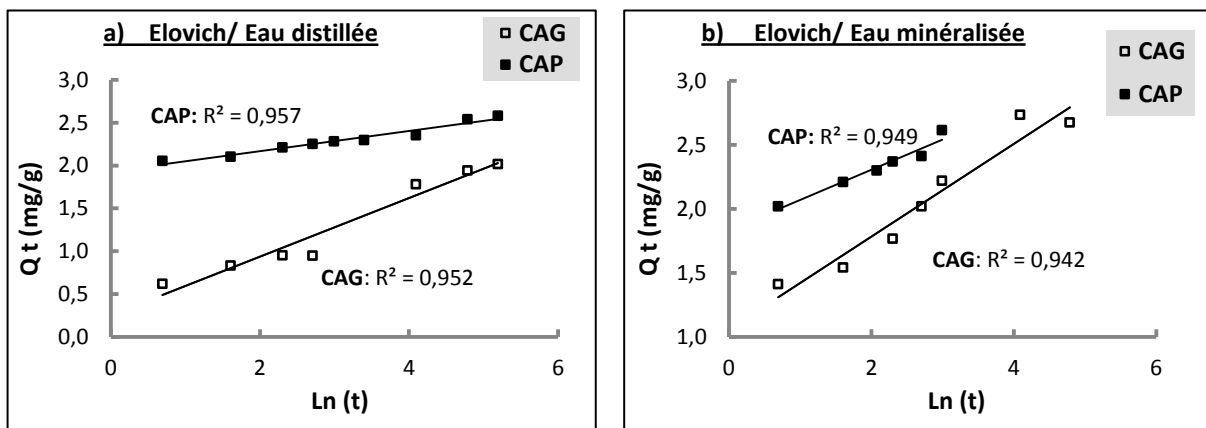
Diffusion intra-particule		Etape	$K_{\text{int}}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_o = 5 \text{ mg/l}$ )	CAP	1 <sup>ière</sup> étape	0,078	1,938	0,977
		2 <sup>ième</sup> étape	0,039	2,027	0,961
	CAG	1 <sup>ière</sup> étape	0,061	0,681	0,965
		2 <sup>ième</sup> étape	0,041	1,462	0,981
E. Minéralisée ( $C_o = 5,22 \text{ mg/l}$ )	CAP	1 <sup>ière</sup> étape	0,198	1,747	0,992
		2 <sup>ième</sup> étape	0,293	1,285	0,996
	CAG	1 <sup>ière</sup> étape	0,203	1,111	0,984
		2 <sup>ième</sup> étape	0,507	0,013	0,982



#### II.4.1.3.4. Modèle d'Elovich

Ce modèle suggère que la cinétique d'adsorption est gouvernée par un processus chimique. Il est donné par l'équation suivante :  $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$

L'application de cette équation aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption des phosphates par le charbon actif est présentée sur la figure 74, les constantes calculées par ce modèle sont récapitulées dans le tableau 34.



**Figure 74 :** Linéarisation du modèle d'*Elovich* de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté, CAP= CAG = 1g/l).

Il apparaît à travers ces résultats, que l'ajustement linéaire présente un facteur de corrélation important ( $r^2 > 0,94$ ) pour tous les cas étudiés. Donc, le modèle d'*Elovich* pourrait être crédible pour décrire les données expérimentales de la cinétique. Dans ce cas, l'adsorption des phosphates peut se produire par l'intervention d'un mécanisme de type chimique.

**Tableau 34 :** Paramètres du modèle d'*Elovich* de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG (CAP= CAG = 1 g/l).

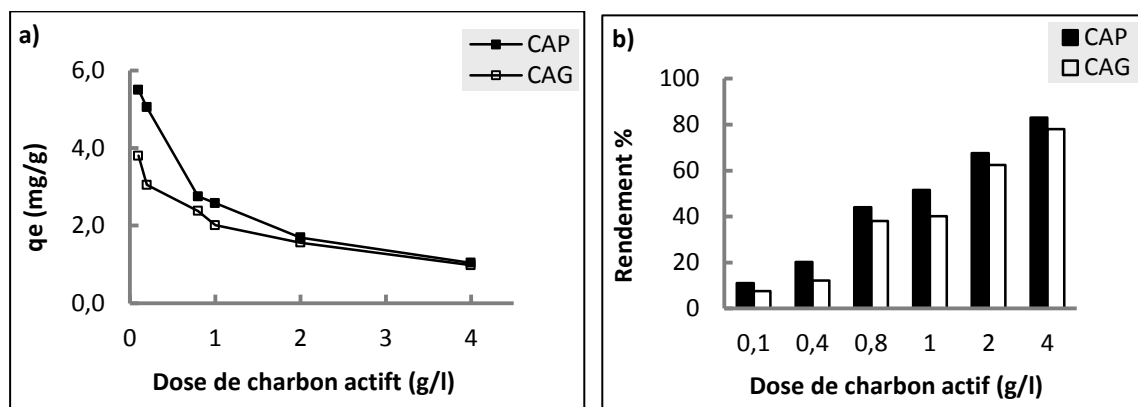
Eau	modèle cinétique d'Elovich			
	Charbon	$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg/g/min)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	CAP	8,47	$1,48 \cdot 10^6$	0,957
	CAG	2,93	0,714	0,952
E. Minéralisée ( $C_0 = 5,22$ mg/l)	CAP	4,24	556,99	0,949
	CAG	2,76	6,728	0,942

## II.4.2. Étude du rapport phosphates /charbon actif

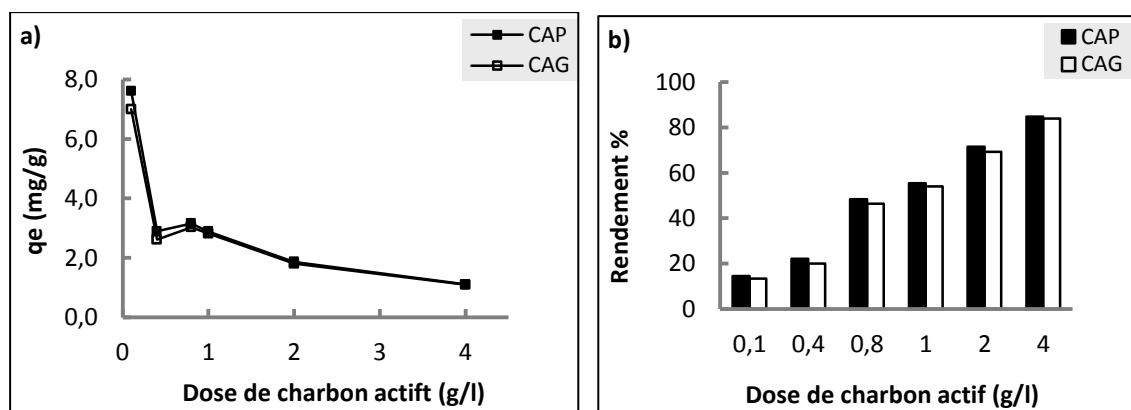
### II.4.2.1. Effet de la dose de charbon actif

L'évolution de la quantité adsorbée des phosphates par unité de masse de charbon  $q_e$  (mg/g) a été suivie en fonction de la variation de la dose de charbon actif (CAP ou CAG) de 0,1 à 4 g/l. Nous avons dopé les deux eaux testées par 5 mg de  $\text{PO}_4^{3-}$  /l. Le temps d'agitation a été fixé à 3 heures pour les essais en eau distillée et à 30 minutes en eau minéralisée.

Les résultats obtenus (figures 75 et 76) ont montré que le rendement d'élimination des phosphates est amélioré en augmentant la dose du charbon actif introduite quel que soit le milieu de dilution. Ceci permet d'assurer un nombre de sites d'adsorption assez suffisant pour le CAP et le CAG, et par conséquent, il y aurait une diminution de la concentration finale des phosphates.



**Figure 75 :** Effet de la dose de charbon actif sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des phosphates **en eau distillée** (pH non ajusté,  $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation= 3h).



**Figure 76:** Effet de la dose de charbon actif sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des phosphates **en eau minéralisée** (pH non ajusté,  $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5,22 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation = 30 min).

Parallèlement aux rendements, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption ( $q_e$  en mg/g), que ce soit en utilisant l'eau distillée ou l'eau minéralisée. Cela résulte du fait que nous avons augmenté la masse du charbon actif mis en jeu avec fixation de la teneur initiale en phosphates.

Nos résultats sont par ailleurs comparables à ceux obtenus par certains auteurs cités dans la littérature (*Kumar et al. (2010)*). Ils ont montré une amélioration de l'adsorption des phosphates ( $C_0=20$  mg/l) jusqu'à un rendement maximal correspondant à une masse de 4g de charbon. De même, *Youcef et al. (2014)* indiquent que le maximum d'adsorption des phosphates ( $C_0=5$ mg/l) est obtenu pour une dose de charbon actif en poudre égale à 4 g/l. Selon ces derniers auteurs, ce résultat a été trouvé en utilisant l'eau distillée et les eaux minéralisées.

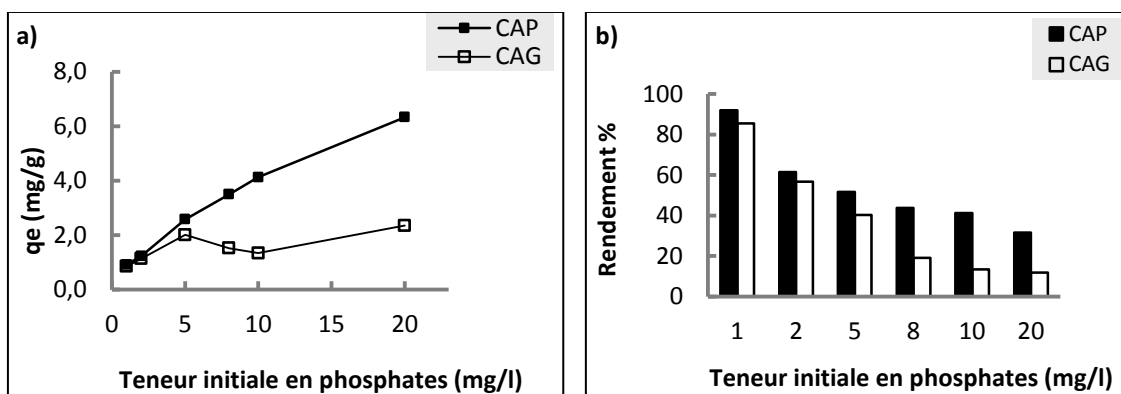
#### II.4.2.2. Effet de la teneur initiale en phosphates

Nous avons varié la teneur initiale en phosphate de 1 à 20 mg/l en fixant la dose de charbon actif à 1g/l à pH non ajusté. Les solutions ont été agitées pendant 3 heures dans le cas de l'eau distillée et pendant 30 minutes dans le cas de l'eau minéralisée.

Les essais réalisés ont permis de suivre la quantité adsorbée des phosphates  $q_e$  (mg/g) et l'efficacité de l'adsorption (rendement R%) en fonction de la concentration initiale en phosphates. L'analyse des résultats obtenus (figure 77 et 78) a montré que :

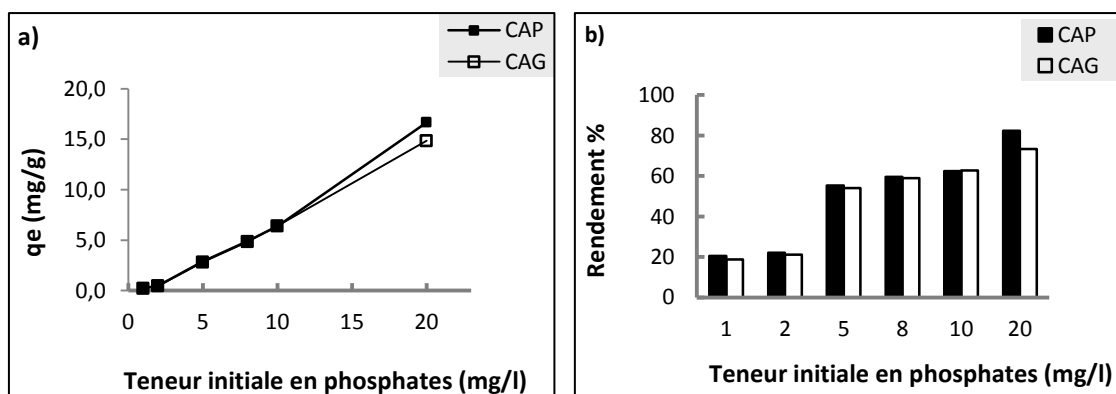
- En eau distillée (figure 77), la variation de la quantité adsorbée des phosphates  $q_e$  n'est pas significative avec l'augmentation de la concentration des phosphates en utilisant le CAG. Cela signifie que cet adsorbant est efficace pour la déphosphatation des eaux de faibles teneurs en phosphates ( $C_0 < 20$  mg/l). Des résultats similaires ont été trouvés par *Zhong-liang et al. (2011)* au cours de l'étude de l'adsorption des phosphates sur un charbon actif modifié par l'oxyde de fer en eau distillée (pH initial = 3,  $[PO_4^{3-}]_0 = 2$  à 10 mg/l). Par contre, pour le CAP, la quantité adsorbée évolue au fur et à mesure que la teneur initiale en phosphates augmente.

L'histogramme de la figure 77 présentant les rendements d'élimination des phosphates met en évidence une nette diminution de ces derniers. Cette diminution pourrait être liée à la présence d'un excès des ions phosphates et l'insuffisance de nombre de sites disponibles à l'adsorption (masse de charbon fixe).



**Figure 77 :** Effet de la teneur initiale en phosphates sur : **a)** Quantité adsorbée, **b)** Pourcentage d'élimination **en eau distillée** (pH non ajusté, temps d'agitation= 3h).

➤ Dans le cas de l'eau minéralisée (figure 78), l'augmentation de la concentration initiale en phosphates a entraîné un accroissement important de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g), quel que soit le charbon actif testé. En effet, cette quantité a évolué de 0,25 à 16,66 mg/g et de 0,23 à 14,84 mg/g pour le CAP et le CAG respectivement. Cela est dû à la présence d'un excès des ions calcium qui ont permis une formation en plus des précipités phosphatés calciques. Ce même résultat avait déjà été mis en évidence par *Youcef et al. (2014)* lors de l'étude de l'élimination des phosphates des eaux naturelles par le charbon actif en poudre. Contrairement aux résultats obtenus en eau distillée, nous pouvons constater dans le cas de l'eau minéralisée que les rendements d'élimination sont améliorés avec l'augmentation de la teneur initiale en phosphates.



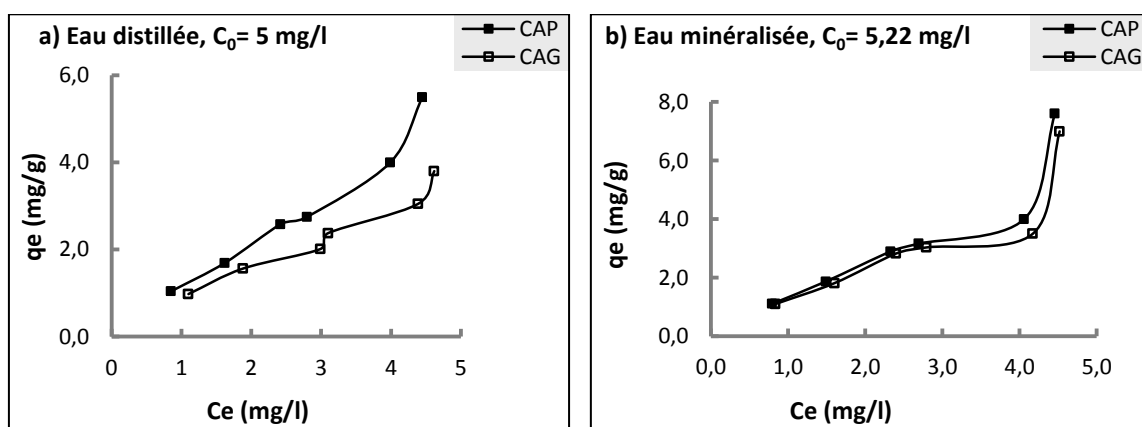
**Figure 78:** Effet de la teneur initiale en phosphates sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination **en eau minéralisée** (pH non ajusté, temps d'agitation = 30 min).

### II.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des phosphates

Nous avons utilisé les résultats de la variation de la masse de charbon actif pour l'étude de l'équilibre d'adsorption.

#### II.4.3.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale à l'équilibre d'adsorption est représentée par la courbe de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration  $C_e$  (mg/l) à une température constante. Les isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG en eau distillée et en eau minéralisée sont illustrées dans la figure 79.



**Figure 79** : Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur le CAP et le CAG, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1$  K).

Nous pouvons estimer que les courbes des isothermes expérimentales de la figure 79 correspondent à l'isotherme de type II selon la classification de *Brunauer et al. (1943)*. D'après *Sun et Meunier, (2003)*, ce type d'isotherme correspond en général à l'adsorption en multicouche sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

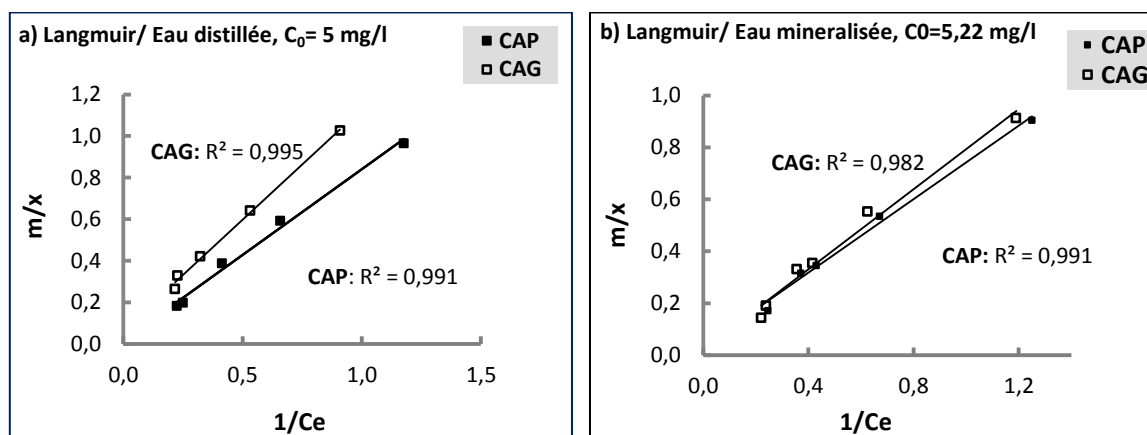
#### II.4.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption des phosphates

Plusieurs équations ont été exploitées dans ce travail pour modéliser l'isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur le charbon actif.

Pour évaluer la validité et l'applicabilité des modèles étudiés, trois fonctions d'erreurs ont été utilisées à savoir la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE), le test du chi-carré ( $\chi^2$ ) et la somme des carrés des écarts (SSE).

### II.4.3.3. Isotherme de Langmuir

Nous avons étudié l'ajustement des points expérimentaux par l'équation de *Langmuir*. Le tracé de la courbe  $m/x = f(1/C_e)$  permet de déterminer la capacité d'adsorption théorique ( $q_m$ ), la constante de *Langmuir* (b), le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et les valeurs des erreurs statistiques. L'ajustement linéaire suivant ce modèle est présentée sur la figure 80 et les paramètres du modèle de *Langmuir* sont résumés dans le tableau 35.



**Figure 80:** Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de *Langmuir*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée, pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1 \text{ K}$ .

L'examen des résultats que nous avons obtenus a permis de déduire que ce modèle peut décrire l'adsorption des phosphates d'une façon satisfaisante aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée.

En examinant les résultats présentés dans le tableau 35, il apparaît clairement qu'il y a une bonne corrélation entre les points expérimentaux et le modèle de *Langmuir* pour les différents cas étudiés. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont supérieurs à 0,98. Nous trouvons également des valeurs de  $R_L$  comprise entre 0 et 1, ce qui confirme une autre fois la favorabilité de l'adsorption des phosphates par le CAP et le CAG. De plus, les valeurs des erreurs calculées sont les plus faibles par rapport aux autres modèles étudiés.

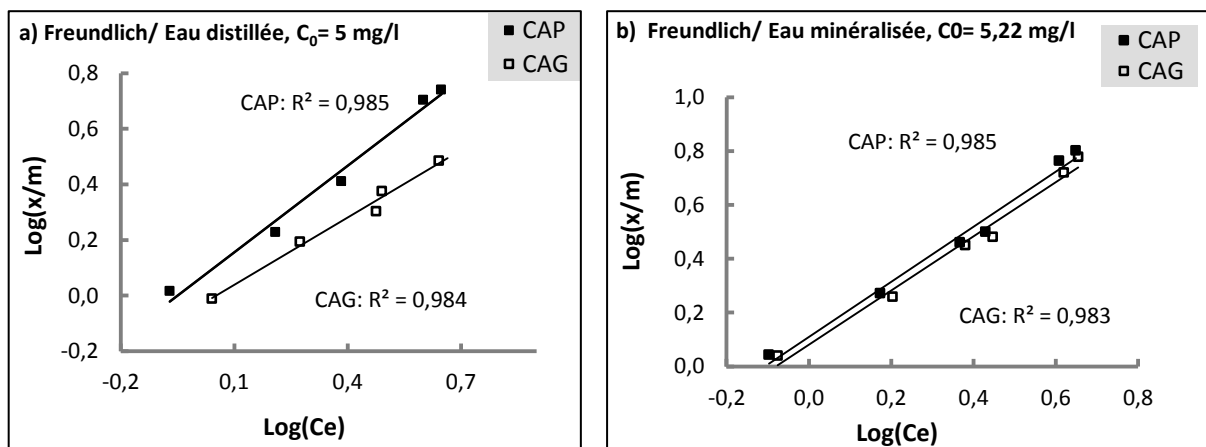
**Tableau 35:** Constantes de l'isotherme de *Langmuir* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.

<i>Langmuir</i>		$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée, $C_0 = 5$ mg/l	<b>CAP</b>	62,500	0,0194	0,912	0,991	0,2287	0,2093	0,0659
	<b>CAG</b>	14,925	0,0631	0,760	0,995	0,2979	0,3551	0,1227
Eau minéralisée, $C_0 = 5,22$ mg/l	<b>CAP</b>	28,571	0,0495	0,795	0,991	0,1735	0,1205	0,0309
	<b>CAG</b>	45,454	0,0285	0,870	0,982	0,2993	0,3583	0,0947

#### II.4.3.4. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est généralement utilisée pour décrire l'adsorption sur des solides hétérogènes. Il est exprimé par la relation suivante :  $\log \frac{x}{m} = \log kf + \frac{1}{n} \log C_e$

Les lignes droites de la régression linéaire suivant l'équation de *Freundlich* sont illustrées par la figure 81. Les valeurs des paramètres de ce modèle pour les deux charbons actifs sont regroupées dans le tableau 36.



**Figure 81 :** Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de *Freundlich*, **a)** Eau distillée, **b)** Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1$  K).

Les résultats de la figure 81 ont montré qu'il y a une bonne concordance entre les points expérimentaux et la ligne droite du modèle. De plus, les coefficients de corrélation obtenus après linéarisation sont assez satisfaisants. Cela signifie que le modèle de *Freundlich* est adéquat pour représenter l'adsorption des phosphates par les deux charbons actifs testés. En

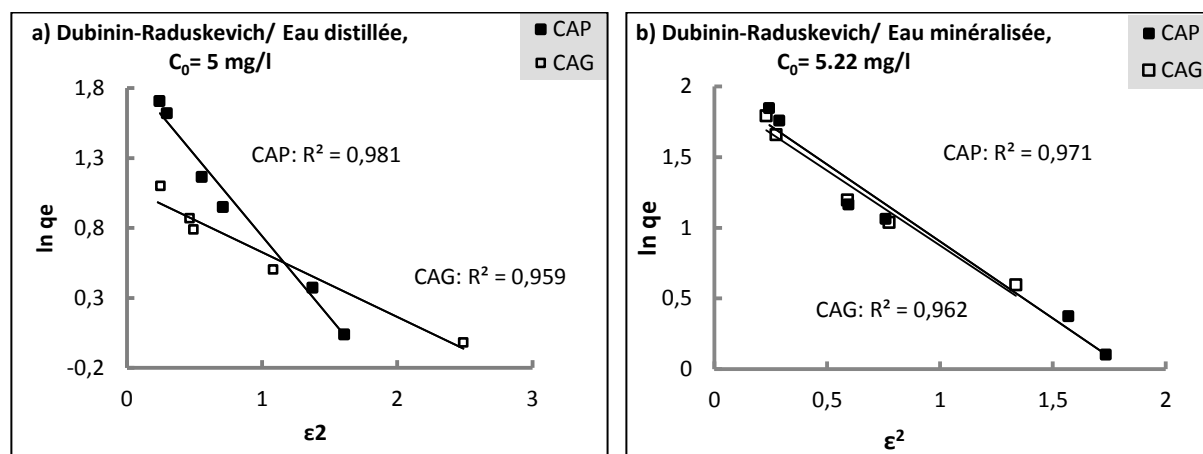
observant les valeurs des paramètres calculés (tableau 36), on constate que les valeurs de l'exposant de *Freundlich* ( $n$ ) (entre 0 et 10) indiquent que l'adsorption des phosphates sur le CAP et le CAG est favorable quel que soit le milieu de dilution.

**Tableau 36:** Constantes de l'isotherme de *Freundlich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.

<i>Freundlich</i>		$n$	$k_f$	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée, $C_0 = 5$ mg/l	CAP	0,962	1,1246	0,985	0,2647	0,2804	0,0823
	CAG	1,239	0,9099	0,984	0,3568	0,5094	0,1702
Eau minéralisée, $C_0 = 5,22$ mg/l	CAP	0,978	1,2853	0,985	0,3291	0,4333	0,1037
	CAG	0,994	1,2023	0,983	0,3375	0,4557	0,1087

#### II.4.3.5. Isotherme Dubinin–Radushkevich

Le modèle *D-R* a permis de calculer la quantité maximale de remplissage des micropores et la valeur de l'énergie caractéristique d'adsorption. La linéarisation des données d'adsorption par ce modèle a été faite par la représentation de la courbe  $\ln q_e$  en fonction de  $\epsilon^2$  (figure 82). Les paramètres obtenus par l'application du modèle *D-R* sont résumés dans le tableau 37.



**Figure 82:** Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de *Dubinin–Radushkevich*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1$  K).

Nos résultats indiquent que le modèle de *D-R*, même si il nous donne de moins bons coefficients de corrélation que les modèles de *Langmuir* et *Freundlich*, permet une bonne représentation des données expérimentales ( $R^2 > 0,95$ ). De plus, les erreurs calculées entre les



valeurs calculées et celles théoriques sont relativement faibles. En utilisant ce modèle, la valeur de l'énergie d'adsorption des phosphates par les deux charbons actifs employés est comprise entre 0,656 et 1,04 (KJ/mol) à une température égale à  $T = 291 \pm 1$  K. Cela caractérise les réactions d'adsorption faibles et la dominance des interactions adsorbant-adsorbant de type physique ( $E < 8$  KJ/mol) (Ozcan et al., 2005). De même, Yadav et al. (2015) ont trouvé que la valeur de l'énergie  $\epsilon$  est égale à 2,357 kJ/mol à une température de 298 K en étudiant l'adsorption des phosphates par le charbon actif.

**Tableau 37:** Constantes de l'isotherme de *Dubinin–Radushkevich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.

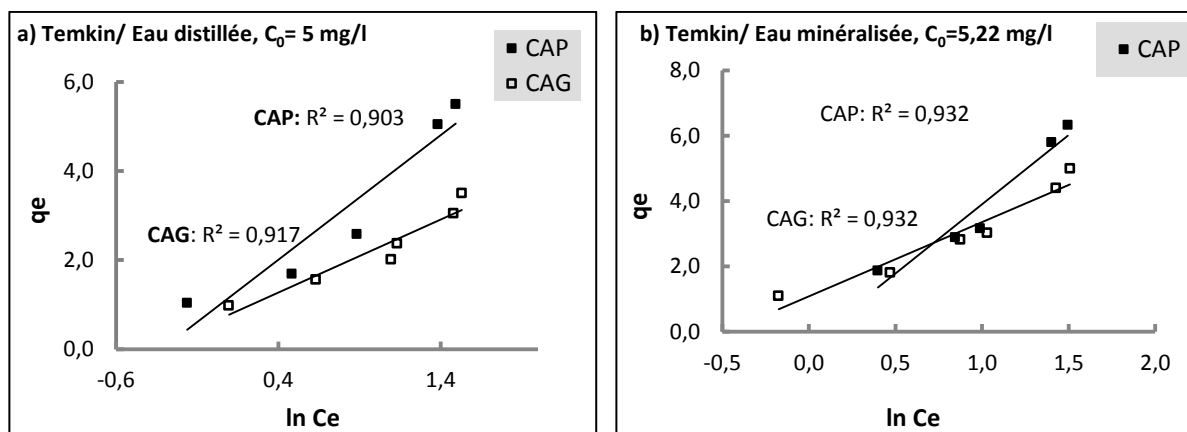
<i>Dubinin–Radushkevich</i>		$q_s$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée, $C_0 = 5$ mg/l	CAP	6,706	1,163	0,656	0,981	0,4445	0,7905	0,1716
	CAG	2,971	0,462	1,040	0,959	0,3844	0,5909	0,2392
Eau minéralisée, $C_0 = 5.22$ mg/l	CAP	7,323	1,088	0,678	0,971	0,5482	0,9016	0,3367
	CAG	6,917	1,059	0,687	0,962	0,5726	0,9835	0,2790

#### II.4.3.6. Isotherme de Temkin

L'isotherme de *Temkin* suppose que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement. L'application de ce modèle est se fait par le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  selon l'expression suivante :

$$q_e / q_m = \theta = R.T / \Delta Q . \ln K_T + R.T / \Delta Q . \ln C_e$$

La valeur de  $q_m$  introduite est celle calculée par l'équation de *Langmuir*. La figure 83 représente les droites d'ajustement et le tableau 38 donne les constantes calculées.



**Figure 83:** Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation de *Temkin*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1$  K).

D'après ces résultats, nous observons que les coefficients de corrélation obtenus ne sont pas élevés comparativement aux autres isothermes. De plus, les erreurs statistiques calculées sont plus élevées que les valeurs calculées par les modèles précédents. Ceci met en évidence un désaccord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par ce modèle.

**Tableau 38:** Constantes de l'isotherme de *Temkin* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.

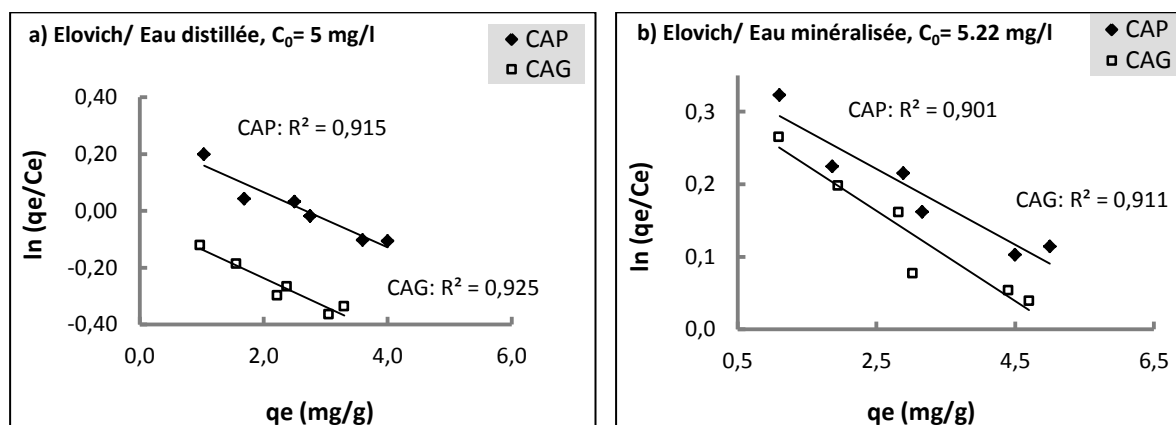
<i>Temkin</i>		$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée, $C_0 = 5$ mg/l	CAP	45,453	1,374	0,903	0,5789	1,005	0,3266
	CAG	22,156	1,454	0,917	0,4109	0,6753	0,2753
Eau minéralisée, $C_0 = 5.22$ mg/l	CAP	16,426	0,923	0,932	0,6546	1,2857	0,4308
	CAG	48,752	1,609	0,932	0,4937	0,9749	0,4746

#### II.4.3.7. Isotherme d'*Elovich*

La linéarisation de l'équation d'*Elovich* est donnée sous la forme logarithmique suivante :

$$\ln q_e/C_e = \ln (K_E \cdot q_m) - q_e/q_m$$

Si la relation d'*Elovich* est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente  $-1/q_m$ , et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln (K_E \cdot q_m)$ . La figure 84 présente la modélisation de l'isotherme expérimentale par l'équation d'*Elovich* et les constantes calculées sont regroupées dans le tableau 39.



**Figure 84:** Modélisation des isothermes l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG par l'équation d'*Elovich*, a) Eau distillée, b) Eau minéralisée (pH non ajusté,  $T = 291 \pm 1$  K).

Les coefficients de corrélation sont plus faibles que ceux obtenus à l'aide des équations de *Langmuir* et *Freundlich* ( $R^2 < 0,93$ ). Les valeurs des erreurs calculées sont un peu élevées par rapport aux deux modes précités. Ceci indique que l'hypothèse du recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas vérifiée pour ces données expérimentales.

**Tableau 39** : Constantes de l'isotherme d'*Elovich* et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des phosphates sur CAP et CAG.

<i>Elovich</i>		$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée, $C_0 = 5$ mg/l	CAP	10,309	0,1257	0,915	0,5210	1,0858	0,3808
	CAG	9,901	0,0976	0,925	0,5707	1,3030	0,5090
Eau minéralisée, $C_0 = 5,22$ mg/l	CAP	19,231	0,0739	0,901	0,4183	0,7001	0,1494
	CAG	16,129	0,0852	0,911	0,4431	0,7854	0,2043

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus ont montré que les deux charbons actifs utilisés (CAP et CAG) ont présenté un pouvoir adsorbant important pour les trois polluants étudiés. Les principales conclusions sont résumées ci-après :

- En eau distillée, la quantité adsorbée à l'équilibre était de 2,2, 8,17 et 2,42 mg/g respectivement pour le cuivre, les nitrates et les phosphates en utilisant le CAP. Par contre, le CAG peut retenir une quantité de 0,73, 13,16 et 2,99 mg/g respectivement de cuivre, des nitrates et des phosphates.
- Nos résultats ont montré aussi l'efficacité du charbon actif en poudre et en grains vis-à-vis de l'adsorption des nitrates et des phosphates des eaux minéralisées.
- L'étude cinétique révèle que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre pour les trois polluants. De même, le modèle de *Weber et Morris* a montré la diffusion entre les pores du charbon actif est impliquée dans le mécanisme d'adsorption et s'effectue en deux étapes différentes.
- L'adsorption est influencée par la valeur du pH de la solution, par la dose du charbon actif introduite et par la concentration initiale du polluant.
- L'isotherme expérimentale correspond à l'isotherme de type I dans le cas d'adsorption de cuivre et des nitrates et de type II pour les phosphates suivant la classification de *Brunauer*.

- La modélisation des isothermes expérimentales a montré l'applicabilité de tous les modèles testés. Les meilleurs isothermes qui représentent les données expérimentales de l'adsorption sont ceux données par *Langmuir* et *Freundlich*.
- Les valeurs calculées de l'énergie d'adsorption sont faibles ( $< 8$  KJ/mol) pour les trois polluants étudiés, ce qui caractérise les réactions d'adsorption faibles et la dominance des interactions adsorbant-adsorbat de type physique.

## **Chapitre III**

### ***Adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur bentonite***

---

## ***Adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur bentonite***

### **III.1. Introduction**

Plusieurs travaux ont montré que les argiles d'origine naturelle avaient la capacité d'éliminer des éléments traces métalliques à partir des solutions aqueuses (*Youcef et Achour, 2006; Siéwé et al., 2015*). Il en est de même pour l'adsorption des nitrates (*Mena-Duran et al., 2007; Bekele et al., 2014*) et des phosphates (*Youcef et Achour, 2005; Youcef et Achour, 2015*).

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates par la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb) et après une activation chimique (Ba). Les solutions traitées sont essentiellement des solutions synthétiques des polluants précités en eau distillée. Ainsi, une application de l'adsorption des nitrates, en utilisant une eau de forage contenant 20,37 mg/l en nitrates, et l'adsorption des phosphates, dans des solutions synthétiques des eaux souterraines, en utilisant la bentonite sera examinée.

L'effet de quelques paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH du milieu et le rapport massique adsorbant/adsorbat) seront testés.

Concernant la modélisation de l'adsorption, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu au cours du processus d'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur la bentonite brute et activée.

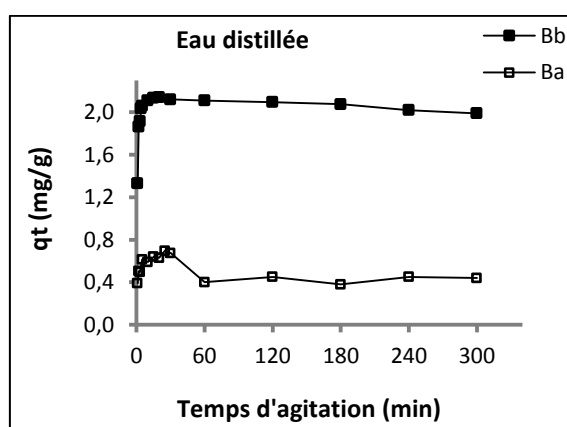
## III.2. Adsorption du cuivre sur bentonite

### III.2.1. Étude cinétique

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

Cette étude a été menée afin de déterminer l'effet du temps d'agitation sur le mécanisme d'adsorption du cuivre par la bentonite. La quantité adsorbée des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a été suivie en testant une dose de 2 g/l de la bentonite (Bb et Ba) et une concentration initiale du cuivre de 5mg/l. Les essais d'adsorption se sont déroulés en solutions synthétiques d'eau distillée à une température ambiante ( $17 \pm 1$  °C) et sans ajustement de pH.

Les résultats présentés sur la figure 85 ont montré que la cinétique d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur les deux bentonites est rapide. Le maximum de la quantité adsorbée du cuivre a été atteint après 20 minutes pour la bentonite brute ( $q_t = 2,14$  mg/g) est après 25 minutes d'agitation en utilisant la bentonite activée ( $q_t = 0,7$  mg/g). Ce temps d'agitation correspond au temps d'équilibre, ce temps sera maintenu pour les essais suivants.



**Figure 85:** Variation de la quantité adsorbée du cuivre en fonction du temps d'agitation en eau distillée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb = Ba = 2g/l).

Le tableau 40 regroupe les résultats optima des essais d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute (Bb) et la bentonite activée (Ba) en eau distillée.

Notre résultat rejoint ceux obtenus par *Youcef et Achour, (2006)* et *Siéwé et al. (2015)*. Ils ont montré la rapidité de la cinétique d'adsorption du cuivre par les argiles ainsi que la dominance des réactions d'adsorption de nature physique. De plus, les cations échangeables présents dans

la structure de la bentonite peuvent être échangés par les cations  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution aqueuse (Veli et Alyuz, 2007).

**Tableau 40:** Résultats optima de l'étude cinétique (pH non ajusté, dose de bentonite = 2 g/l).

Bentonite	$\text{Cu}^{2+}$ initiale (mg/l)	$\text{Cu}^{2+}$ résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
Bb	5,0	0,72	2,140	20 min
Ba	5,0	3,61	0,695	25 min

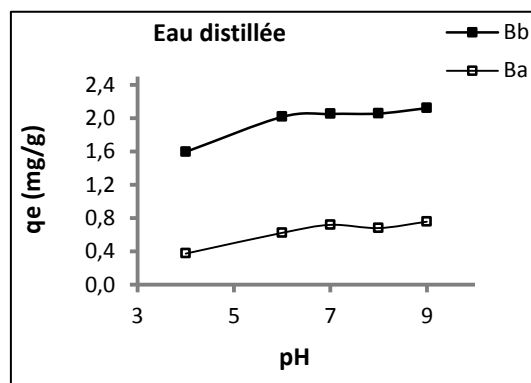
Au-delà du temps d'équilibre, nous observons une diminution de la quantité adsorbée du cuivre indiquant ainsi la désorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur la bentonite. Selon Youcef et Achour (2006), le relargage des cations adsorbés par la bentonite peut se produire au cours de la cinétique d'adsorption et il est influencé par la valeur de pH.

### III.2.1.2. Influence du pH de la solution

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du cuivre sur la bentonite, les essais d'adsorption ont été réalisés en variant le pH de traitement dans la gamme de 4 à 9. Le pH testé est maintenu constant pendant la durée de l'essai (temps d'équilibre pour chaque adsorbant) par addition de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N).

La figure 86 montre que l'adsorption du cuivre par la bentonite est influencée par la valeur du pH de la solution. Nous observons que la quantité adsorbée du cuivre à l'équilibre  $q_e$  (mg/l) est améliorée avec l'augmentation de la valeur de pH pour les deux bentonites.

D'après Abollino et al. (2003), il y aurait une précipitation des oxydes du cuivre à des valeurs de pH > 6, ce qui favorise leur élimination.



**Figure 86:** Variation de la quantité adsorbée du cuivre en fonction du pH de traitement en eau distillée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).



L'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par la bentonite est caractérisée par un échange cationique et par des forces d'interaction de type physique entre les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et la surface de bentonite.

A pH inférieur à 6, un nombre important des sites actifs est chargé positivement et il y'aurait également un excès des ions  $\text{H}^+$  compétitifs en solution, ce qui augmente la concurrence entre les ions  $\text{H}^+$  et les cations  $\text{Cu}^{2+}$  (Jiang et al., 2010).

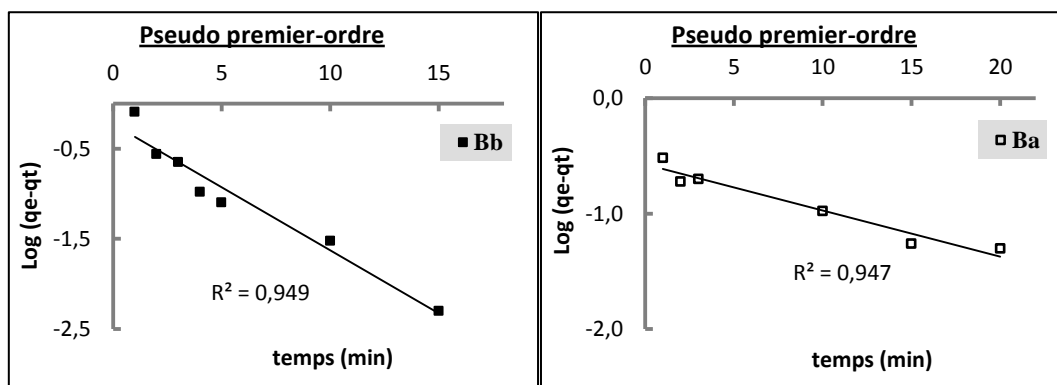
Abollino et al. (2003) ont indiqué que les groupes  $\text{Si-O}^-$  et  $\text{Al-O}^-$  sont plus protonés et ils sont moins disponibles pour former des complexes avec les ions du métal. A ce même pH, la charge positive sur la surface de la bentonite peut créer probablement des forces de répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Par contre, avec l'augmentation de pH, la rétention des ions cuivre augmente. Ceci peut être expliqué d'une part par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption chargés négativement et d'autre part, par la diminution du nombre des ions compétitifs  $\text{H}^+$  en solution. De même, il y aurait peut-être des forces d'attraction électrostatique augmentant également l'adsorption du métal. Certains auteurs (Youcef et Achour, 2006 ; Eloussaief et al., 2009 ; Siéwé et al., 2015) avaient montré le même effet de pH sur l'adsorption du cuivre par des argiles.

### III.2.1.3. Analyse de la courbe cinétique

Les données expérimentales de l'étude cinétique relative à l'adsorption du cuivre sur les deux bentonites ont été simulées par quatre modèles cinétiques.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre par les deux bentonites étudiées a été donnée par les figures 87, 88, 89 et 90 respectivement pour le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre, la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.



**Figure 87:** Présentation du modèle de **pseudo premier ordre** de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).

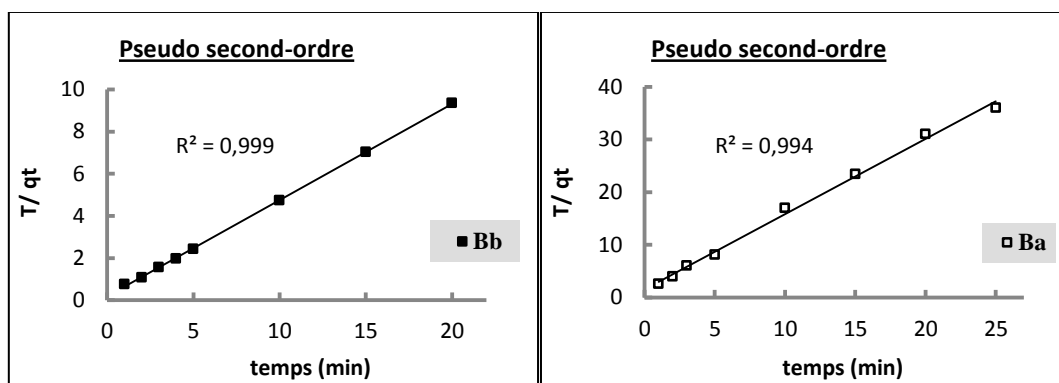


Figure 88: Présentation du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba = 2 g/l).

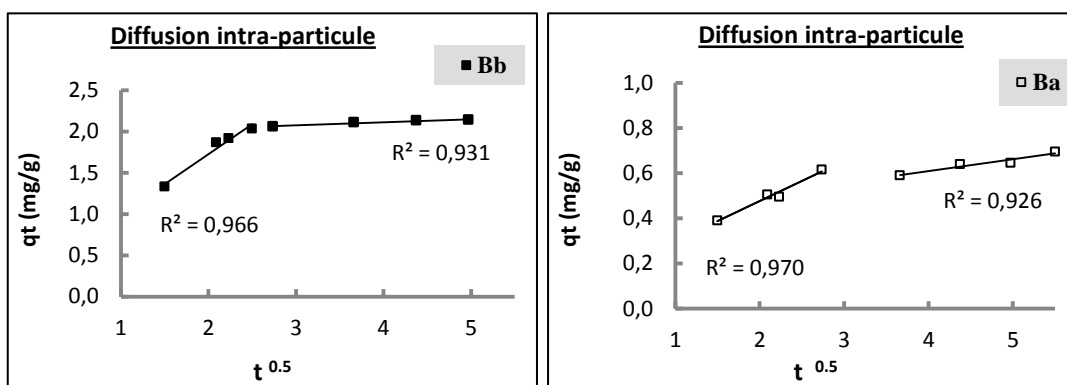


Figure 89: Présentation du modèle de **la diffusion intraparticulaire** de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba =2 g/l).

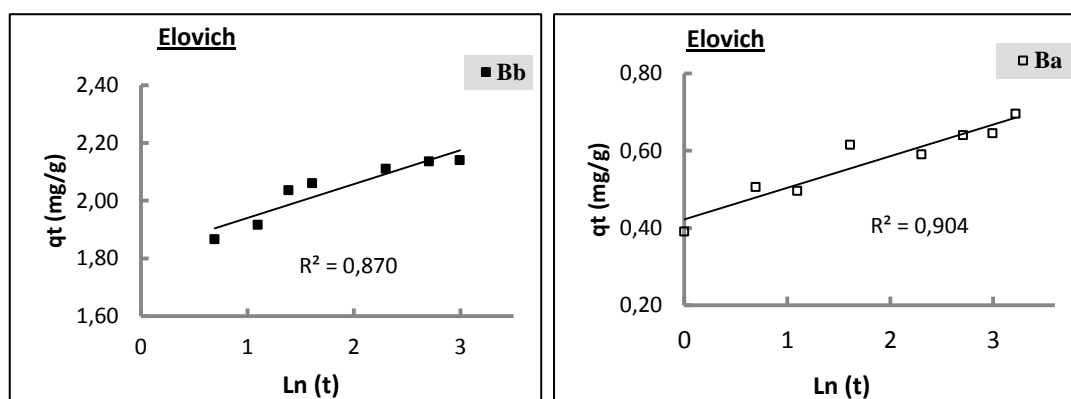


Figure 90: Présentation du modèle d'*Elovich* de l'adsorption du cuivre sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5\text{mg/l}$ , Bb= Ba =2 g/l).

Les différentes constantes des modèles et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans les tableaux 41, 42, 43 et 44.

**Tableau 41:** Paramètres du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile = 2 g/l).

	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K <sub>1</sub> (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>Bb</b>	2,140	0,3201	0,589	0,949
<b>Ba</b>	0,695	0,0921	0,268	0,947

**Tableau 42:** Paramètres du modèle de **pseudo-second ordre** de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile = 2 g/l).

	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		qe cal (mg/g)	K <sub>2</sub> (g/min. mg)	R <sup>2</sup>
<b>Bb</b>	2,140	2,193	1,100	0,999
<b>Ba</b>	0,695	0,707	1,311	0,994

**Tableau 43:** Paramètres du modèle de **la diffusion intraparticulaire** de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile = 2 g/l).

Diffusion intra-particule		K <sub>int</sub> (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	Ci (mg/g)	R <sup>2</sup>
<b>Bb</b>	<b>1<sup>ère</sup> étape</b>	0,726	0,637	0,966
<b>Ba</b>		0,178	0,209	0,970
<b>Bb</b>	<b>2<sup>ème</sup> étape</b>	0,036	1,985	0,931
<b>Ba</b>		0,052	0,427	0,926

**Tableau 44:** Paramètres du modèle d'*Elovich* de l'adsorption du cuivre sur bentonite ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , dose de l'argile = 2 g/l).

	Modèle cinétique d'Elovich		
	β (g/mg)	α (mg/g/min)	R <sup>2</sup>
<b>Bb</b>	8,547	6,72 10 <sup>5</sup>	0,870
<b>Ba</b>	12,195	13,916	0,904

Comme il est montré par tous ces résultats, nous remarquons que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas bien les données expérimentales (figure 87). Ceci est confirmé par la divergence entre les capacités maximales d'adsorption expérimentales et théoriques (tableau 41).

La figure 88 a indiqué une concordance parfaite entre les points expérimentaux et la droite du modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination R<sup>2</sup> sont très élevés et les capacités de sorption calculées théoriquement sont très proches des valeurs expérimentales pour les deux bentonites (tableau 42). De ces constatations, nous pouvons conclure que le

modèle de *Blanchard* décrit parfaitement les données de la cinétique de sorption du cuivre que ce soit en utilisant la Bb ou la Ba.

L'application du modèle de *Weber* et *Morris* a montré que la courbe d'ajustement selon ce modèle ne passe pas par l'origine (figure 89), ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule phase qui détermine la cinétique de sorption du cuivre. Il est important de noter également qu'il y aurait d'autres mécanismes qui peuvent être impliqués dans le processus de sorption.

Nous pouvons distinguer à travers nos résultats que la double linéarité obtenue sur la courbe  $q_e=f(t^{0.5})$  indique que la cinétique de sorption de  $Cu^{2+}$  s'effectue en deux étapes différentes. Une diffusion à travers le film externe et la couche limite de la surface de l'adsorbant suivi par la diffusion intraparticulaire. *Bhattacharyya et Gupta (2011)* ont indiqué que la diffusion intraparticulaire est impliquée au cours de l'adsorption du cuivre sur une argile naturel et activée chimiquement.

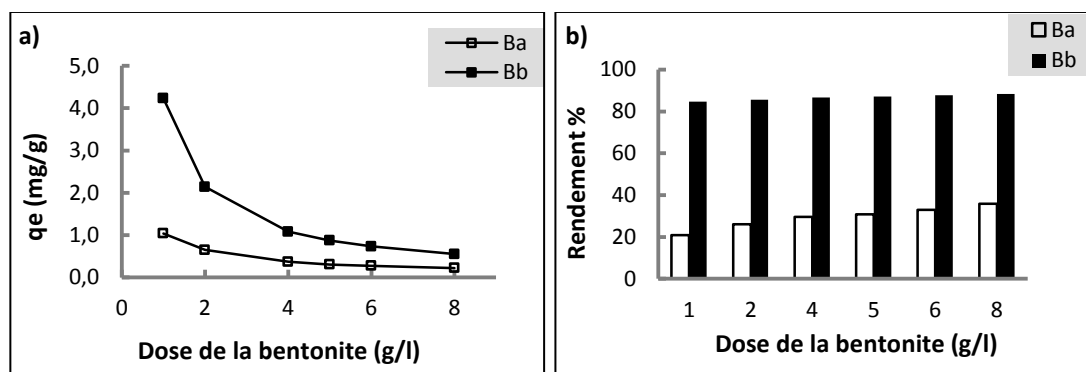
Les valeurs de constantes de vitesse de la diffusion lors de la première étape sont plus élevées que ceux de la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la première phase de la cinétique (tableau 43).

Les résultats de la régression linéaire présentés sur la figure 90 et dans le tableau 44 indiquent que les points expérimentaux s'éloignent légèrement des lignes droites données par le modèle d'*Elovich*. Ceci montre peut être que ce modèle n'est pas vérifiée pour ces données expérimentales.

### III.2.2. Étude du rapport cuivre/bentonite

#### III.2.2.1. Effet de la dose de la bentonite

Nous avons suivi la quantité adsorbée du cuivre  $q_e$  (mg/g) en fonction de la variation de la masse de la bentonite (1 à 8 g). Les solutions testées sont des solutions synthétiques d'eau distillée avec une concentration initiale de  $Cu^{2+}$  de 5 mg/l. Le temps d'agitation a été fixé à 20 minutes pour la bentonite brute et à 25 minutes dans le cas de la bentonite activée.



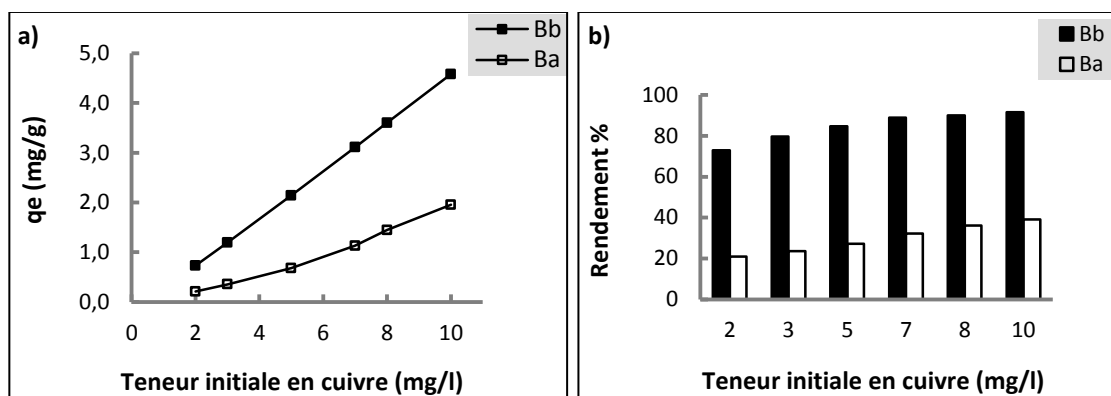
**Figure 91:** Effet de la masse de bentonite sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté,  $[Cu^{2+}]_0 = 5$  mg/l).

Les résultats de la figure 91 montrent clairement qu'il y a une légère augmentation dans le rendement d'élimination du cuivre avec la dose de l'argile mise en jeu. Cela est dû à l'accroissement du nombre de sites d'adsorption en augmentant la dose de la bentonite introduite. Par contre, il y'a une diminution de la quantité de  $Cu^{2+}$  adsorbée par unité de masse de l'adsorbant  $q_e$  (mg/g), ce qui est expliquée par le fait que la quantité du cuivre est fixe (5mg/l).

Lorsque la dose la bentonite passe de 1 à 8 g/l, le rendement d'élimination du cuivre augmente de 84,6 à 88,4 % dans le cas de la bentonite brute et de 20,8 à 35,8 % en utilisant la bentonite activée. Une dose élevée de l'argile signifie la disponibilité d'une surface spécifique plus grande ou d'un nombre de sites d'adsorption plus important. Plusieurs auteurs ont observé une amélioration du taux d'abattement du cuivre avec l'augmentation de la dose de l'argile (*Veli et Alyuz, 2007 ; Bhattacharyya et Gupta, 2011*).

### III.2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre

L'effet de la teneur initiale en cuivre a été étudié en prenant en considération une gamme de concentrations initiales de 2 à 10 mg/l. La masse de la bentonite utilisé et de 2 g et le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre pour chaque bentonite. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 92.



**Figure 92:** Effet de la teneur initiale en cuivre sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination du cuivre en eau distillée (pH non ajusté, Bb= Ba =2 g/l).

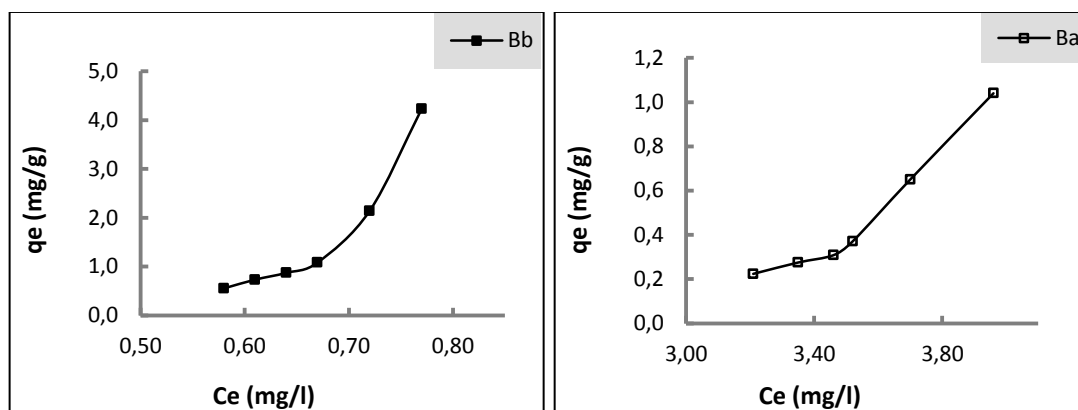
D'après les résultats de la figure 92, nous remarquons que l'augmentation de la teneur initiale du cuivre influe positivement sur le rendement d'élimination et la quantité adsorbée du cuivre. Il est important de noter que le taux de saturation n'a pas été atteint dans la gamme des teneurs étudiées. Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés par *Weng et al. (2007)* et *Bhattacharyya et Gupta (2011)*.

Nous avons aussi observé que la bentonite brute est plus efficace que celle activée pour la rétention du cuivre quel que soit la teneur initiale étudiée, ce qui est en accord avec les résultats obtenus au cours de l'étude cinétique.

### III.2.3. Étude de l'équilibre d'adsorption du cuivre

#### III.2.3.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale est donnée par la courbe  $q_e = f(C_e)$  décrivant le processus d'adsorption à une température constante. L'isotherme caractéristique de l'adsorption du cuivre sur les deux bentonites à une température de  $290 \pm 1$  K est représentée par la figure 93.



**Figure 93: Isotherme expérimentale** de l'adsorption des  $\text{Cu}^{2+}$  sur bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $T = 290 \pm 1$  K)

En se référant à la figure 93, il est clair que les deux courbes représentant l'isotherme d'adsorption du cuivre montrent une forme d'un isotherme de type III selon la classification de *Brunauer et al. (1943)*. Ceci traduit une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption en multicouche (*Sun et Meunier, 2003*).

### III.2.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'équilibre de sorption d'un soluté peut être décrit par des relations mathématiques permettant de fournir des informations importantes sur le processus d'adsorption. Dans ce cas, plusieurs modèles ont été utilisés. L'applicabilité de ces modèles est évaluée à partir des valeurs du coefficient  $R^2$  et des erreurs statistiques.

Les modèles linéaires de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin–Radushkevich*, *Temkin* et d'*Elovich* sont représentés dans les figures 94, 95, 96, 97 et 98. Les résultats de calcul de différents paramètres des modèles utilisés sont donnés dans le tableau 45.

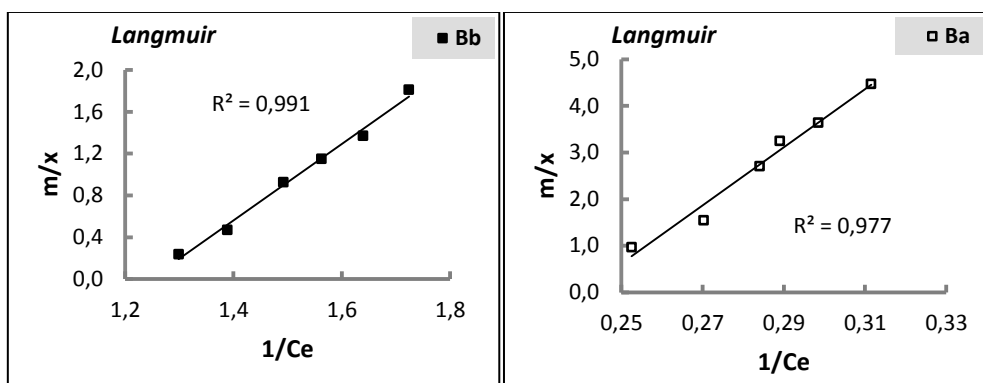


Figure 94: Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Langmuir ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté,  $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )

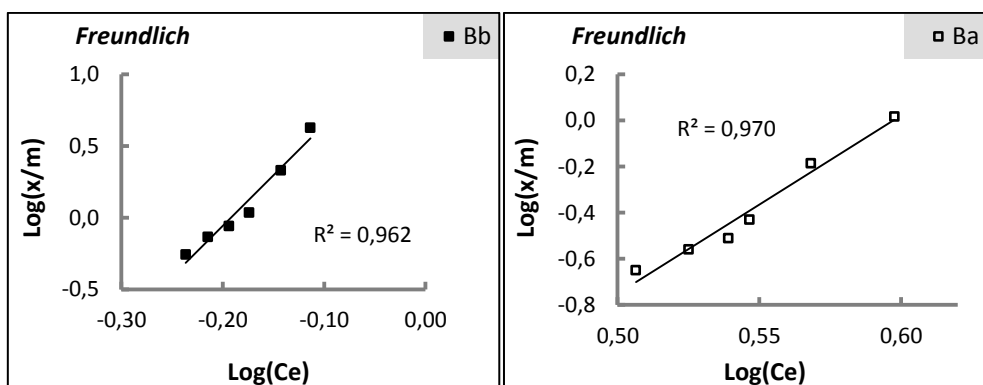


Figure 95: Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Freundlich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté,  $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )

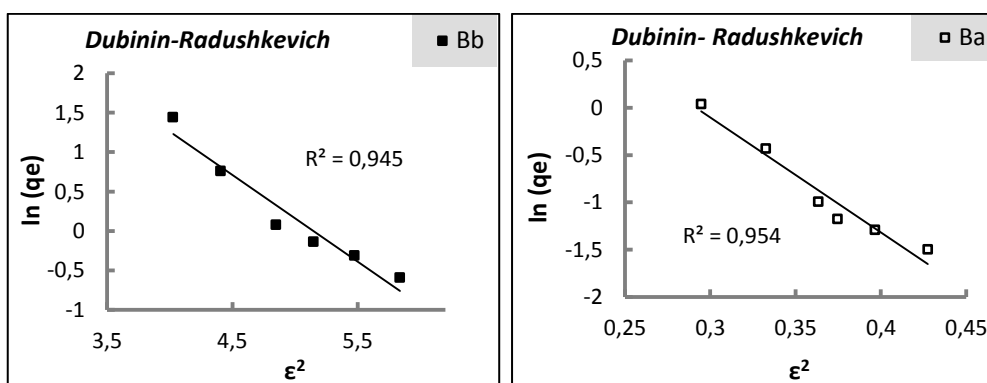
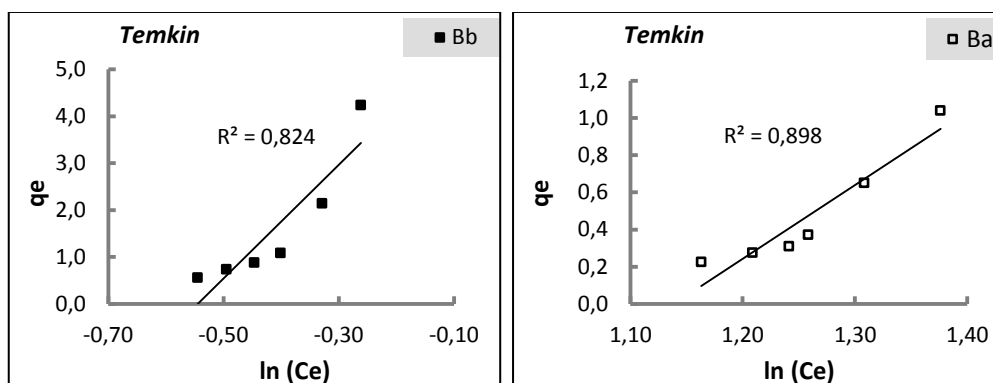
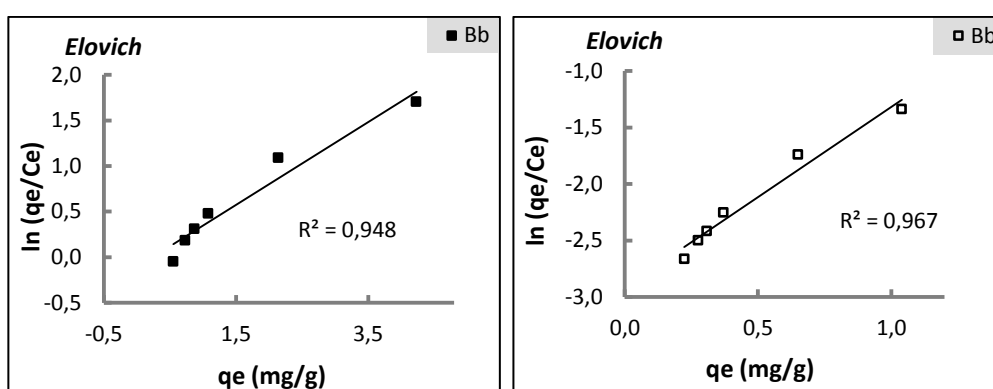


Figure 96: Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de Dubinin-Radushkevich ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté,  $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )





**Figure 97:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation de *Temkin* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH de l'eau distillée,  $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )



**Figure 98:** Modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur bentonite par l'équation d'*Elovich* ( $[Cu^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$ , pH de l'eau distillée,  $T = 290 \pm 1 \text{ K}$ )

Au vu des résultats que nous avons obtenu, nous constatons une bonne applicabilité des modèles étudiés comme témoignent les coefficients de corrélation sauf l'isotherme de *Temkin*. Le modèle de *Langmuir* est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales d'adsorption du cuivre sur la bentonite brute et activée. La valeur de la capacité maximale calculée selon ce modèle est de 0,219 et 0,067 mg/g respectivement pour la Bb et la Ba. Certains auteurs (*Weng et al., 2007 ; Veli et Alyuz, 2007 ; Eren, 2008*) ont trouvé également que le modèle de *Langmuir* est le plus approprié pour décrire l'adsorption du cuivre sur les argiles.

**Tableau 45:** Constantes des isothermes et des valeurs d'erreurs calculées de l'adsorption du cuivre sur bentonite

<i>Langmuir</i>	$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
<b>Bb</b>	0,219	1,248	0,138	0,991	0,1369	0,0750	0,0338
<b>Ba</b>	0,067	0,239	0,455	0,977	0,1394	0,0777	0,0767
<i>Freundlich</i>	$n$	$k_f$	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>Bb</b>	0,141	22,751	0,962	0,3562	0,5075	0,1916	
<b>Ba</b>	0,129	2,43 10 <sup>5</sup>	0,970	0,0450	0,0081	0,0184	
<i>Dubinin–Radushkevich</i>	$q_s$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
<b>Bb</b>	283,157	1,097	0,675	0,945	0,4461	0,7960	0,3003
<b>Ba</b>	34,398	12,140	0,203	0,954	0,0602	0,0144	0,0289
<i>Temkin</i>	$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>Bb</b>	0,0436	1,725	0,824	0,6212	1,5436	1,2043	
<b>Ba</b>	0,0401	0,319	0,910	0,1046	0,0438	0,2057	
<i>Elovich</i>	$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs			
				RMSE	SEE	$\chi^2$	
<b>Bb</b>	2,202	0,407	0,948	0,3384	0,4581	0,1932	
<b>Ba</b>	0,626	0,087	0,967	0,0642	0,0165	0,0241	

La bonne concordance des points expérimentaux avec la ligne droite de *Freundlich* indique probablement l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface de la bentonite.

*Jiang et al. (2010)*, ont proposé l'existence de différents types de sites sur la surface de l'argile, avec une différence considérable dans l'énergie selon la position de site.

Les valeurs des erreurs statistiques sont très faibles en utilisant les deux isothermes de *Langmuir* et de *Freundlich*. De plus, les valeurs de  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) et de l'exposant  $n$  (entre 0 et 10) indiquent que l'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  est favorable en utilisant les deux bentonites (tableau 45).

L'isotherme de *Dubinin–Radushkevich* décrit les données expérimentales à l'équilibre avec de bons coefficients de corrélation ( $R^2 > 0,94$ ). Les travaux réalisés par *Veli et Alyuz (2007)*

avaient montré l'applicabilité de ce modèle pour l'adsorption du cuivre sur une argile naturelle.

Nos résultats montre que les valeurs de l'énergie d'adsorption du cuivre ( $E$ ) sont de 0,675 et 0,203 (kJ /mol) pour la Bb et la Ba respectivement à une température  $T=290$  K. Ces valeurs qui sont inférieures à 8 (kJ/mol) impliquent que les réactions d'adsorption sont de nature physique (Ozcan et al., 2005).

En utilisant l'isotherme d'*Elovich*, les coefficients de corrélation sont importants ( $R^2 > 0,94$ ) et les valeurs des erreurs statistiques sont faibles. La bonne représentation des données expérimentales par ce modèle confirme probablement le recouvrement exponentiel des sites d'adsorption par les ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

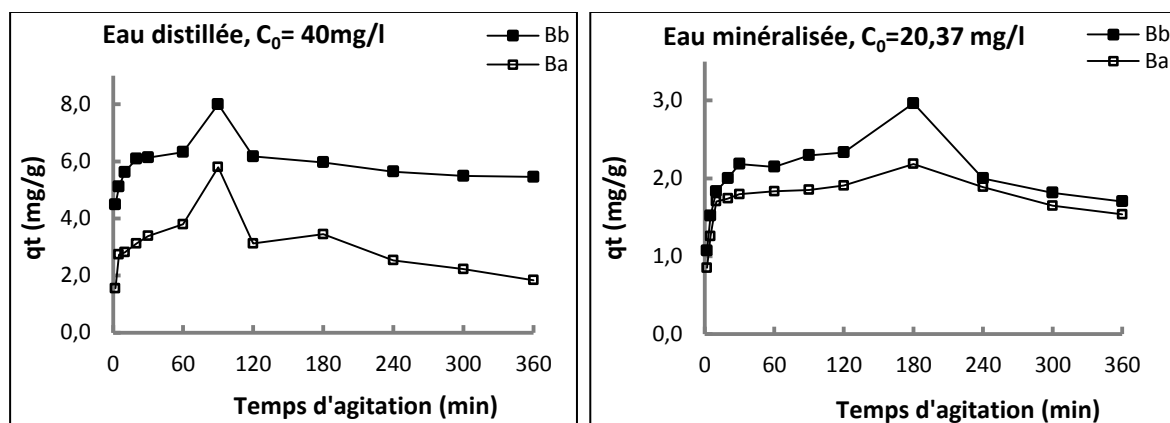
### III.3. Essais d'adsorption des nitrates sur la bentonite

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats des essais d'adsorption des nitrates sur la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb) et activé (Ba). Les solutions étudiées sont d'une part des solutions synthétiques de l'eau distillée et d'autre part l'eau de forage de Lioua (Biskra) contenant initialement 20,37 mg/l des nitrates.

#### III.3.1. Étude cinétique

##### III.3.1.1. Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation a été examiné durant 6 heures de contact, la dose de bentonite introduite est de 1g/l. La concentration initiale des nitrates était 40 et 20,37 mg/l pour l'eau distillée et l'eau de forage respectivement. Les essais de l'étude cinétique ont été réalisés sans ajustement de pH. Le suivi de la quantité adsorbée des nitrates en fonction du temps d'agitation a permis de tracer la courbe  $qt = f(t)$  (figure 99).



**Figure 99:** Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation **a)** en eau distillée, **b)** en eau minéralisée (pH non ajusté, Bb= Ba = 1g/l).

Les résultats de la figure 99 montrent l'existence de deux zones bien distinctes dans la courbe de la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite.

Dans un premier temps, nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée  $qt$  (mg/g) avec le temps d'agitation jusqu'au maximum d'efficacité d'adsorption. Ce maximum est atteint au bout de 90 minutes et 180 minutes respectivement pour l'eau distillée et l'eau minéralisée.

Dans un second temps, une diminution de la quantité des nitrates adsorbée est observée après le temps d'équilibre, ceci indique qu'il y a relargage des ions nitrates (désorption). La désorption remarquée pourrait être corrélable au déplacement de l'équilibre d'adsorption et à la nature des réactions adsorbat-adsorbant.

La bentonite de Maghnia brute permet une élimination des nitrates plus importante que la bentonite activée. Ceci pourrait être attribué à un excès de l'acide sulfurique utilisé pour l'opération de l'activation (*Gonzalez Pradas et al., 1994*). De plus, un rapport massique élevé et/ou une durée d'activation longue peuvent détruire l'activité de la bentonite (*Valenzuela-Diaz et Souza-Santos, 2001*).

Les résultats optima à l'équilibre d'adsorption des nitrates sur les deux bentonites sont regroupés dans le tableau 46.

**Tableau 46:** Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates (pH non ajusté, Bb= Ba =1 g/l).

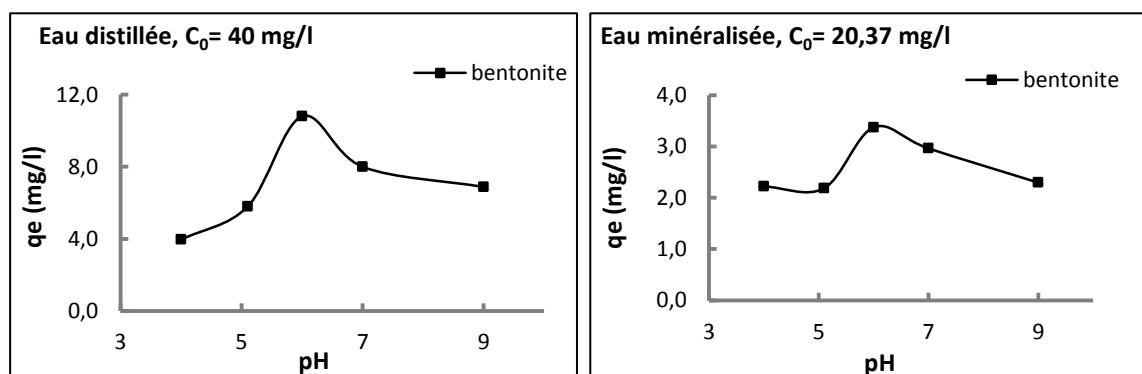
Argile	Eau	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> initiale (mg/l)	NO <sub>3</sub> résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
Bb	E. distillée	40	32,00	8,00	1,5 heures
	E. minéralisée	20,37	17,41	2,96	3 heures
Ba	E. distillée	40	34,20	5,80	1,5 heures
	E. minéralisée	20,37	18,19	2,18	3 heures

*Mena-Duran et al. (2007)* ont étudié l'adsorption des nitrates (40 mg/ml) par la bentonite activée thermiquement (1g/l) par l'acide chlorhydrique (HCl) et par l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 2 heures. Ils ont montré que l'activation par HCl permet d'aboutir à une élimination de 8,91 mg/g des nitrates. Par contre, l'utilisation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> permet d'atteindre seulement 7,28 mg/g.

### III.3.1.2. Influence du pH de traitement

Nous avons fixé la dose de la bentonite brute (1 g/l) et la concentration initiale des nitrates et on a fait varier le pH entre 4 et 9. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1,5 heures pour l'eau distillée et 3 heures pour l'eau de forage).

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) dépend fortement du pH de la solution. Nous pouvons observer également que la quantité des nitrates adsorbée augmente avec la valeur de pH et atteint son maximum à pH= 6. Ensuite, elle décroît en utilisant que ce soit l'eau distillée ou l'eau de forage.



**Figure 100:** Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée (Bb= 1 g/l).

La fixation des nitrates sur la bentonite s'effectue par un échange des anions et par des forces d'attraction électrostatiques entre les ions nitrates et la surface de la bentonite. Selon *Cousin (1980)*, l'échange d'anions en utilisant les argiles serait par remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxyles par d'autres anions. Ces ions ( $\text{OH}^-$ ) sont situés à l'intérieur des feuillets et seul de petits ions de rayons ioniques similaires à  $\text{OH}^-$  pourraient théoriquement y pénétrer.

A pH acides, il y'aurait des sites actifs chargés positivement à la surface de la bentonite et l'adsorption des ions par des forces électrostatiques d'attraction est donc favorisé. L'augmentation de l'adsorption à des pH entre 4 et 6 est due aussi à l'intervention de l'adsorption par échange d'ions. Nous avons estimé que l'échange ionique est maximal à pH 6 quel que soit le milieu de dilution.

A des  $\text{pH} > 6$ , le nombre de sites d'adsorption négatifs augmente de plus en plus, ce qui peut diminuer l'adsorption des anions nitrates. Il y aurait aussi une compétition entre les ions nitrates et les ions Hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) sur les sites d'adsorption de la bentonite. *Bekele et al. (2014)* ont indiqué que l'adsorption des nitrates sur la bentonite est maximale à des pH acides. De même, le maximum d'élimination des nitrates est atteint à  $\text{pH}=6,5$  en utilisant une bentonite modifiée *Li et al. (2010)*.

### **III.3.1.3. Analyse de la courbe cinétique**

Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite ont été modélisées en utilisant les quatre modèles cinétiques étudiées.

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par les deux bentonites a été donné sur les figures 101, 102, 103, 104 et 105.

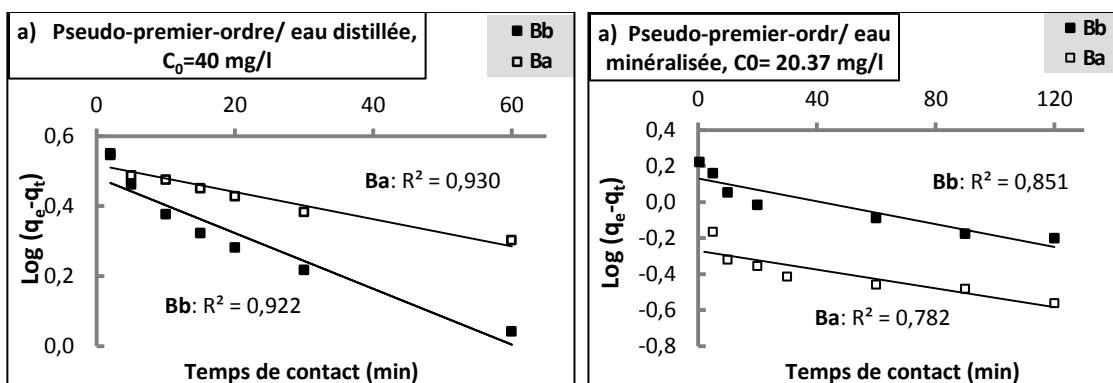


Figure 101: Linéarisation du modèle de pseudo premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba a) en eau distillée, b) en eau minéralisée, (Bb = Ba=1 g/l, pH non ajusté).

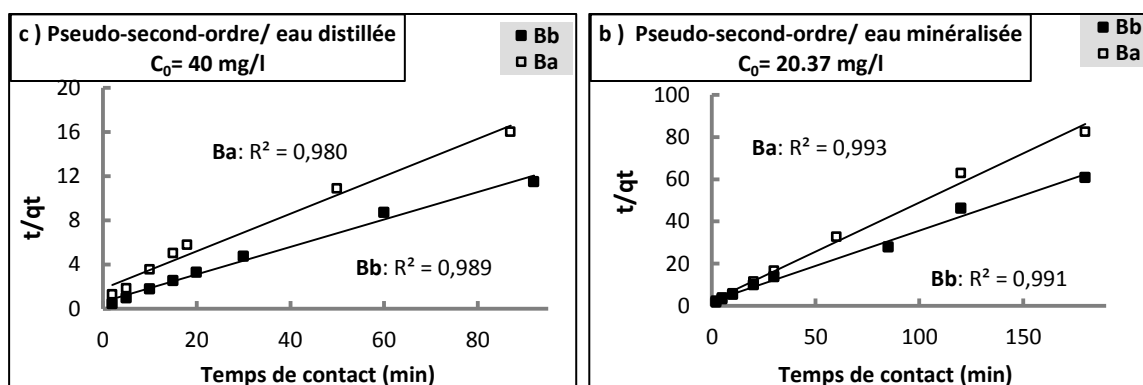


Figure 102 : Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba a) en eau distillée, b) en eau minéralisée, (Bb = Ba=1 g/l, pH non ajusté).

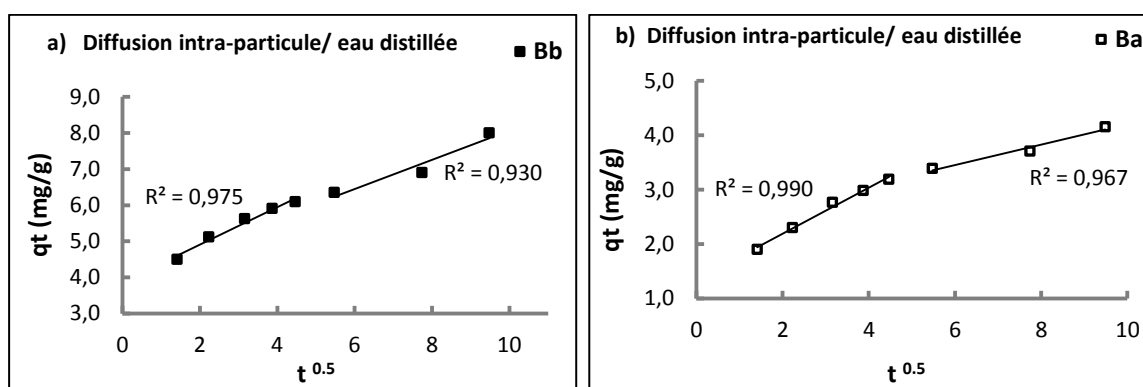


Figure 103: Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) Bb, b) Ba, en eau distillée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , Bb = Ba = 1 g/l).

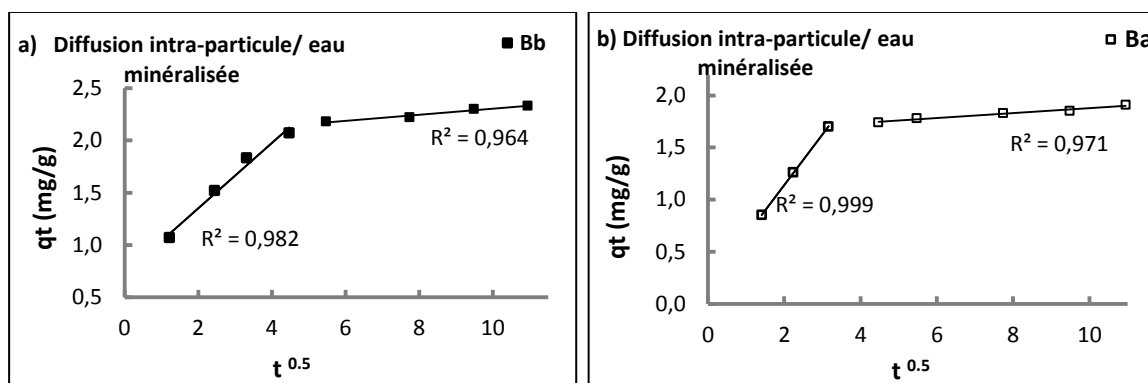


Figure 104: Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur a) Bb, b) Ba ,en eau minéralisée (pH non ajusté,  $[NO_3^-]_0 = 20,37$  mg/l, Bb= Ba = 1g/l).

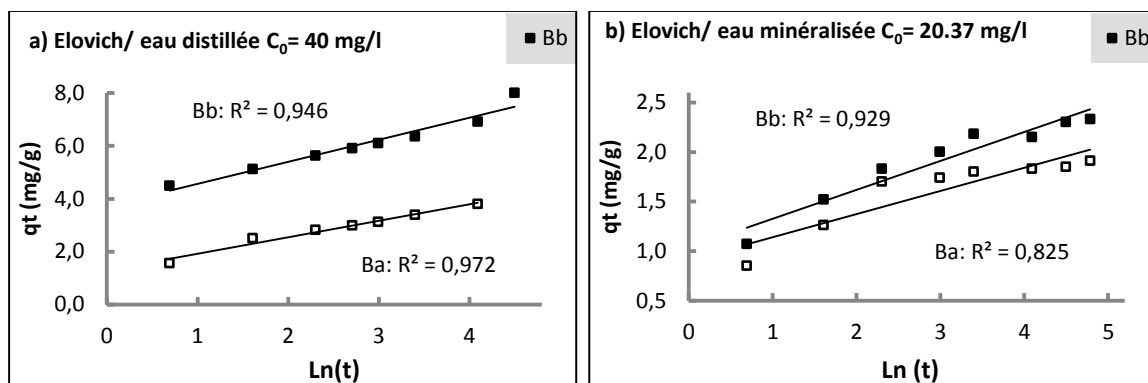


Figure 105: Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Les constantes calculées en appliquant ces modèles sont résumées dans les tableaux 47,48, 49 et 50.

Tableau 47: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Eau	Bentonite	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
			K <sub>1</sub> (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (C <sub>o</sub> = 40 mg/l)	Bb	8,00	0,0184	3,034	0,922
	Ba	5,80	0,0069	3,289	0,930
E. Minéralisée (C <sub>o</sub> = 20,37 mg/l)	Bb	2,96	0,0069	1,349	0,851
	Ba	2,18	0,0046	0,5358	0,782



**Tableau 48:** Paramètres du modèle de **pseudo second-ordre** de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Eau	Bentonite	q <sub>e</sub> exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
			K <sub>2</sub> (g/min. mg)	q <sub>e</sub> cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (C <sub>0</sub> = 40 mg/l)	Bb	8,00	0,02558	8,065	0,989
	Ba	5,80	0,01612	5,882	0,980
E. Minéralisée (C <sub>0</sub> = 20,37 mg/l)	Bb	2,96	0,00480	3,003	0,991
	Ba	2,18	0,00864	2,155	0,993

**Tableau 49:** Paramètres du modèle de **la diffusion intraparticulaire** de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Diffusion intra-particule		Étape	K <sub>int</sub> (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	C <sub>i</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (Co = 40 mg/l)	Bb	1 <sup>ière</sup> étape	0,520	3,865	0,975
		2 <sup>ième</sup> étape	0,403	4,031	0,930
	Ba	1 <sup>ière</sup> étape	0,422	1,344	0,990
		2 <sup>ième</sup> étape	0,187	2,327	0,967
E. Minéralisée (Co = 20,37 mg/l)	Bb	1 <sup>ière</sup> étape	0,311	0,728	0,982
		2 <sup>ième</sup> étape	0,028	2,014	0,964
	Ba	1 <sup>ière</sup> étape	0,486	0,166	0,999
		2 <sup>ième</sup> étape	0,023	1,640	0,971

**Tableau 50:** Paramètres du modèle d'*Elovich* de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée (dose de l'adsorbant = 1g/l).

Eau	Bentonite	modèle cinétique d'Elovich		
		β (g/mg)	α (mg/g/min)	R <sup>2</sup>
E. Distillée (C <sub>0</sub> = 40 mg/l)	Bb	1,199	73,199	0,946
	Ba	1,608	4,989	0,972
E. Minéralisée (C <sub>0</sub> = 20,37 mg/l)	Bb	3,436	10,129	0,929
	Ba	4,292	11,378	0,825

L'examen des résultats de la figure 101 et du tableau 47, nous permet d'observer qu'il y a une différence significative entre les capacités d'adsorption expérimentales et calculées et que la cinétique d'adsorption ne suit pas la variation linéaire exprimée par le modèle du pseudo-premier ordre. Par contre, le modèle cinétique du pseudo-seconde ordre permet de mieux décrire la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite que ce soit brute ou activée (figure 102). En appliquant ce modèle, les valeurs de la quantité de sorption expérimentale coïncident avec les valeurs calculées. De plus, les valeurs élevées du coefficient de

détermination confirment ainsi la bonne applicabilité de ce modèle en utilisant la Bb et la Ba (tableau 48).

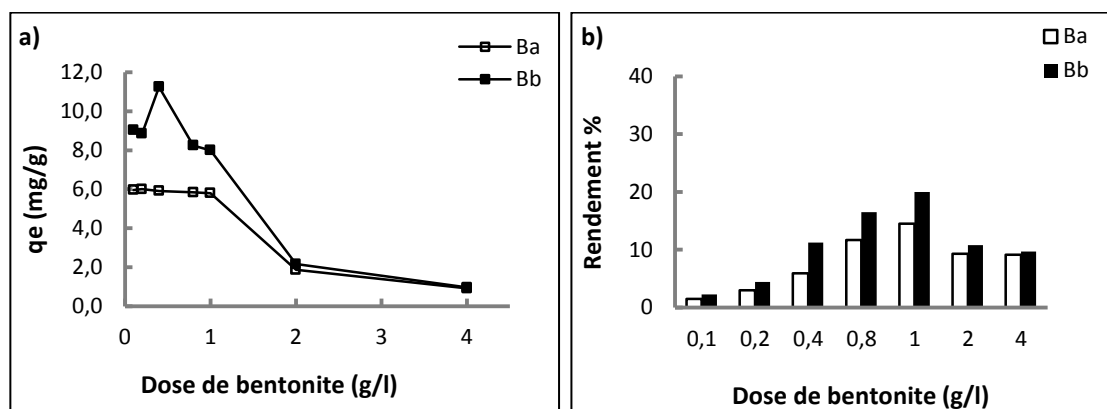
L'ajustement des données cinétique par le modèle de *Weber et Morris* a donné des lignes droites qui ne passent pas par l'origine (figures 103 et 104). Ceci montre que plusieurs mécanismes peuvent être impliqués dans le processus d'adsorption des nitrates par la bentonite. En effet, la double linéarité observée sur la courbe  $qe=f(t^{0.5})$  peut s'expliquer par l'existence de deux étapes au cours de la cinétique de sorption (diffusion externe et diffusion interne). Nous remarquons également que les valeurs du coefficient  $K_{int}$  de la première étape sont plus élevés que celles de la deuxième étape, ceci montre une autre fois la rapidité de la première phase de la cinétique (tableau 49).

La régression linéaire présentée sur la figure 105 indique que les données cinétiques peuvent être décrites par le modèle d'*Elovich* dans le cas de l'eau distillée. Par contre, en eau minéralisée, les points expérimentaux s'éloignent des lignes droites données par ce modèle avec une corrélation un peu inférieure à celle obtenue en testant l'eau distillée (tableau 50).

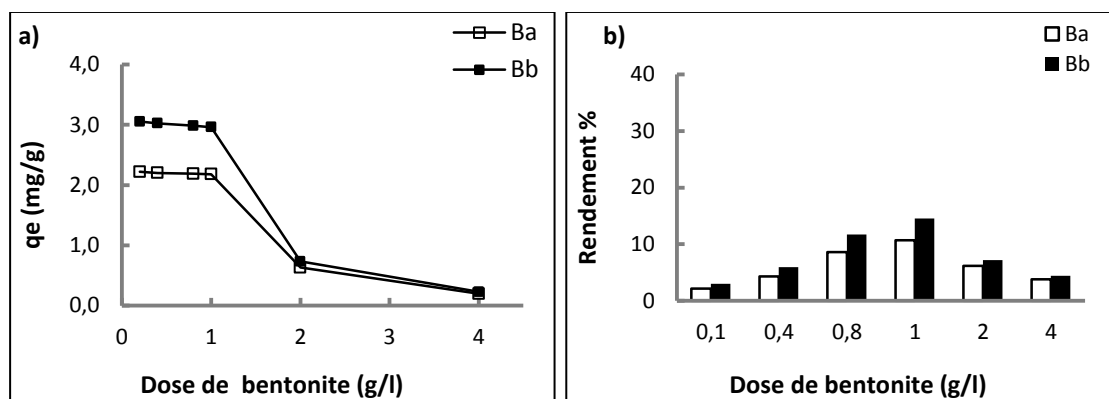
## II.3.2. Étude du rapport nitrates/bentonite

### II.3.2.1. Effet de la dose de bentonite

Nous avons suivi la variation de la quantité adsorbée des nitrates ainsi que le rendement de dénitrification en fonction de la dose de l'argile introduite (entre 0,1 et 4 g/l). Les solutions testées contiennent des teneurs initiales en nitrates de 40 mg/l (eau distillée) et de 20,37 mg/l (eau de forage). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 106 et 107.



**Figure 106:** Effet de la dose de bentonite sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des nitrates **en eau distillée** (pH non ajusté,  $[NO_3^-]_0 = 40$  mg/l, temps d'agitation= 1,5h).



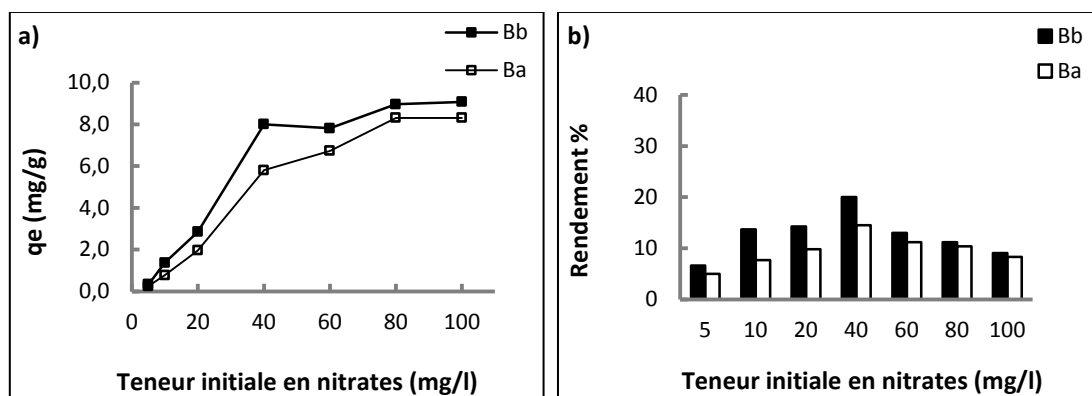
**Figure 107:** Effet de la dose de bentonite sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau minéralisée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ , temps d'agitation = 3h).

A partir de ces résultats, nous avons observé que la quantité adsorbée des nitrates  $q_e$  (mg/g) a diminué avec la dose de l'adsorbant quel que soit le milieu de dilution et la bentonite testée. Cela peut s'expliquer par le fait que la teneur initiale en nitrates était fixe (diminution du rapport nitrates/argile). En parallèle, le rendement d'élimination des nitrates a évolué en fonction de la masse de bentonite jusqu'à une valeur maximale correspondant à une masse de 1g de bentonite, puis il diminue. Cela indique que la dose de 1g/l est la dose optimale pour la dénitrification des deux solutions testées. Certains auteurs (*Masukume et al., 2010; Bekele et al., 2014*) ont indiqué qu'il y a eu stabilité du pourcentage d'élimination à partir d'une certaine dose de l'argile, ceci en raison du chevauchement de sites actifs à des doses plus élevées de l'adsorbant.

### III.3.2.2. Effet de la teneur initiale en nitrates

La teneur initiale en nitrates dans l'eau distillée a été variée de 5 à 100 mg/l pour une dose de bentonite fixe de 1g/l. Le temps d'agitation est de 1,5 heures, le pH des solutions n'a pas été ajusté.

Les résultats illustrés sur la figure 108 mettent en évidence que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale des nitrates aussi bien en utilisant la bentonite brute que celle activée. Cela est dû à l'accroissement de nombre des ions nitrates en solution.



**Figure 108:** Effet de la teneur initiale en nitrates sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée (pH non ajusté,  $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , dose de bentonite = 1g/l).

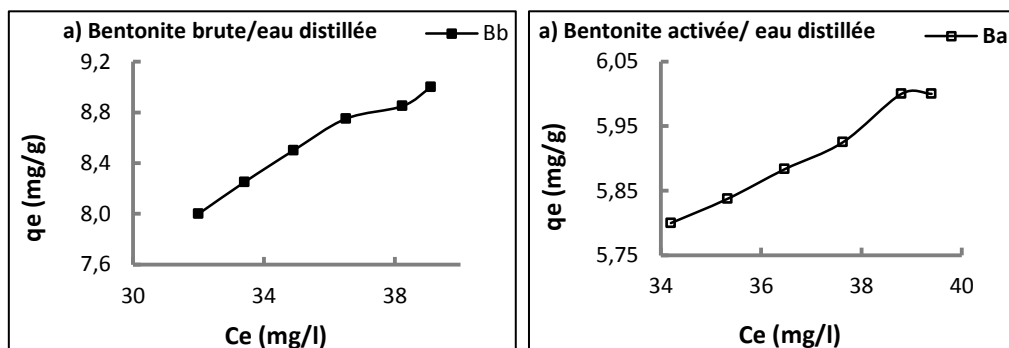
L'histogramme de la figure 108 indique que le rendement d'élimination des nitrates est maximal pour une teneur initiale de 40 mg/l que ce soit en utilisant la Bb ou la Ba. Au-delà de cette teneur, l'efficacité d'élimination des nitrates diminue en raison de la saturation des sites les plus actifs de la bentonite. La même remarque a été faite par *Bekele (2014)*.

### III.3.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

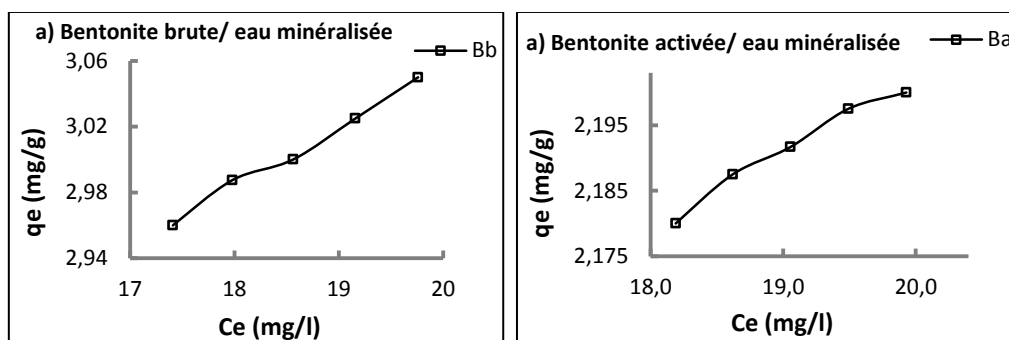
Les résultats de la variation de la dose de la bentonite ont été exploités dans l'étude de l'équilibre d'adsorption.

#### II.3.3.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale de l'adsorption des nitrates par la bentonite (Bb et Ba) est donnée par la courbe de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la quantité des nitrates en solution ( $C_e$ ) (figures 109 et 110).



**Figure 109:** Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur bentonite en eau distillée ( $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ , pH non ajusté,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ).



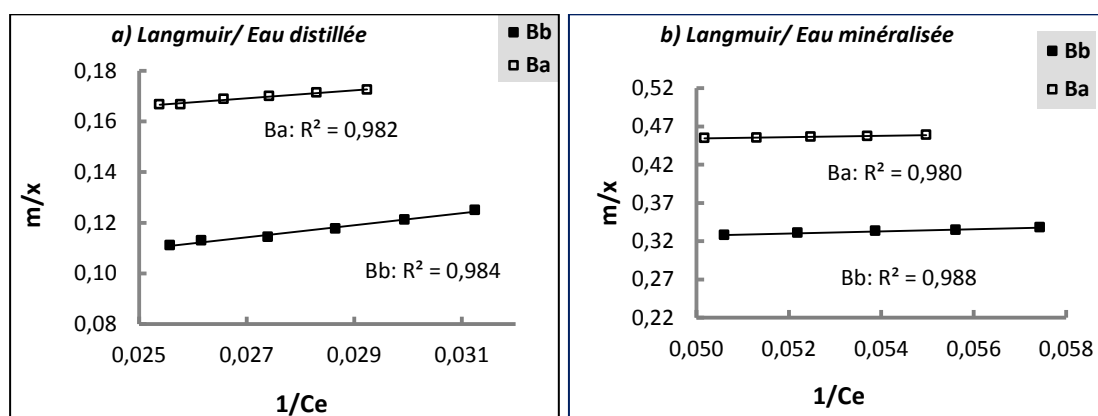
**Figure 110: Isotherme expérimentale** d'adsorption des nitrates sur bentonite en eau minéralisée ( $C_0 = 20,37$  mg/l, pH non ajusté,  $T = 293 \pm 1$  K).

Les résultats obtenus ont montré que toutes les courbes de l'isotherme expérimentale présentent presque la même allure. En se référant à la classification de *Giles et al. (1974)*, nous pouvons dire que cette isotherme correspond à l'isotherme de type L. Tandis que, elle est de type I suivant la classification de *Brunauer et al. (1943)*, ce qui traduit l'adsorption en monocouche (*Sun et Meunier, 2003*).

### III.3.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates

Nous avons étudié l'applicabilité de plusieurs isothermes pour simuler les données d'adsorption des nitrates sur la bentonite. Le calcul des erreurs statistiques (RMSE,  $\chi^2$ , SSE) est très utile pour déterminer le meilleur modèle.

Les courbes de l'ajustement linéaire selon le modèle de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin-Radushkevich*, *Temkin* et d'*Elovich* sont données dans les figures 111, 112, 113, 114 et 115.



**Figure 111: Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de Langmuir, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée** (pH non ajusté,  $T = 293 \pm 1$  K).

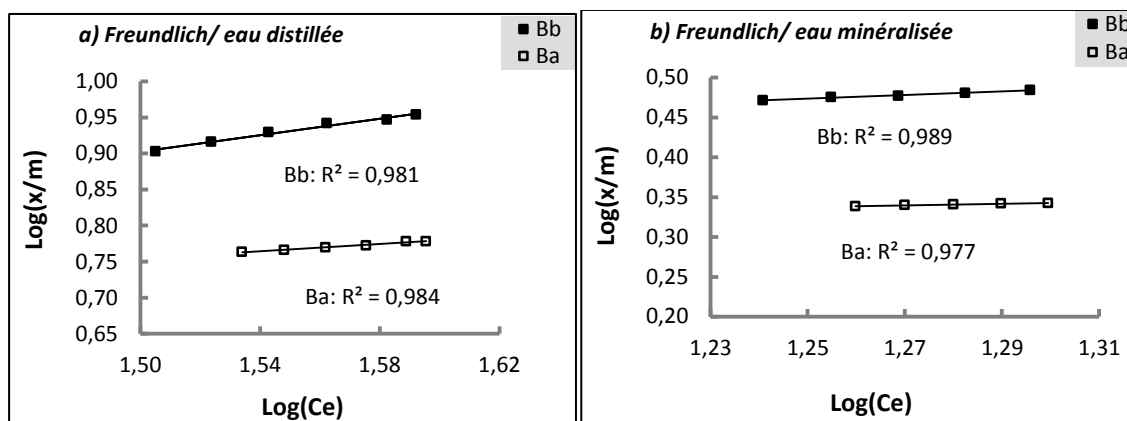


Figure 112: Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de *Freundlich*, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=293±1 K).

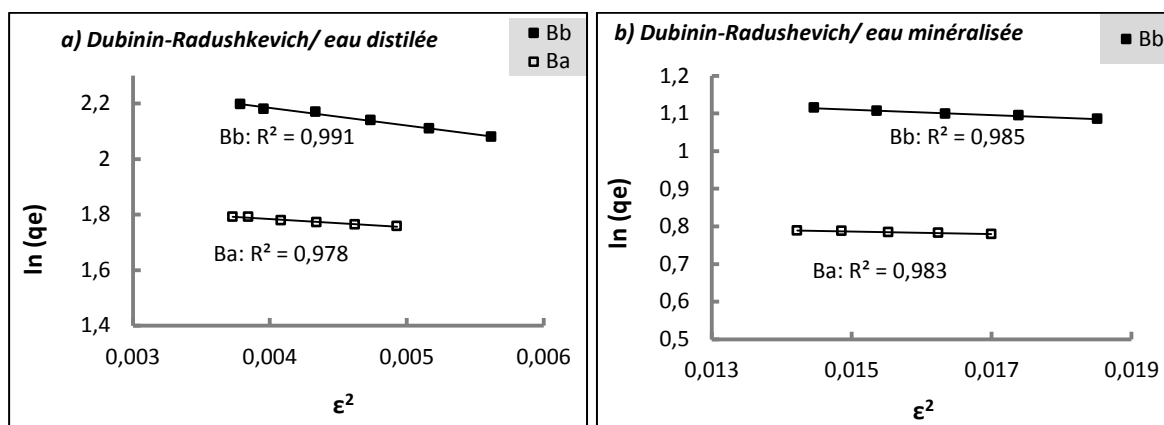


Figure 113: Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de *Dubinin-Radushkevich*, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=293±1 K).

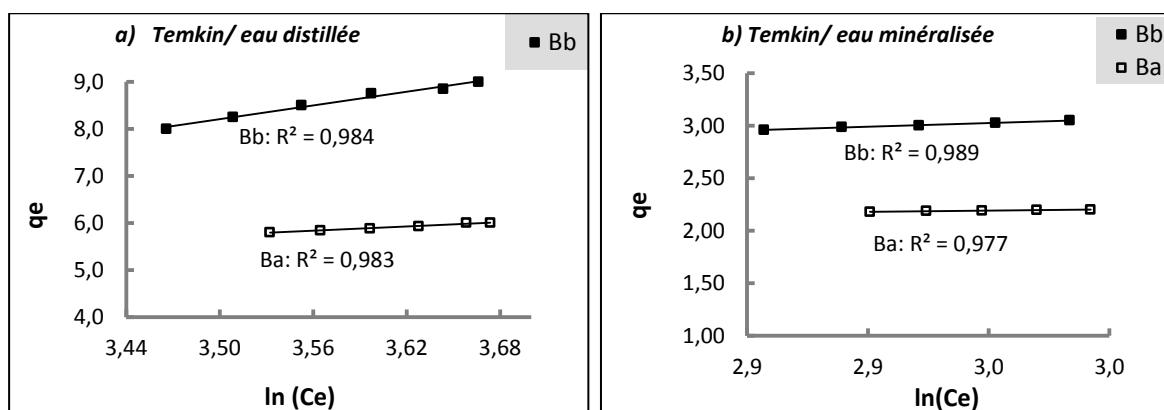
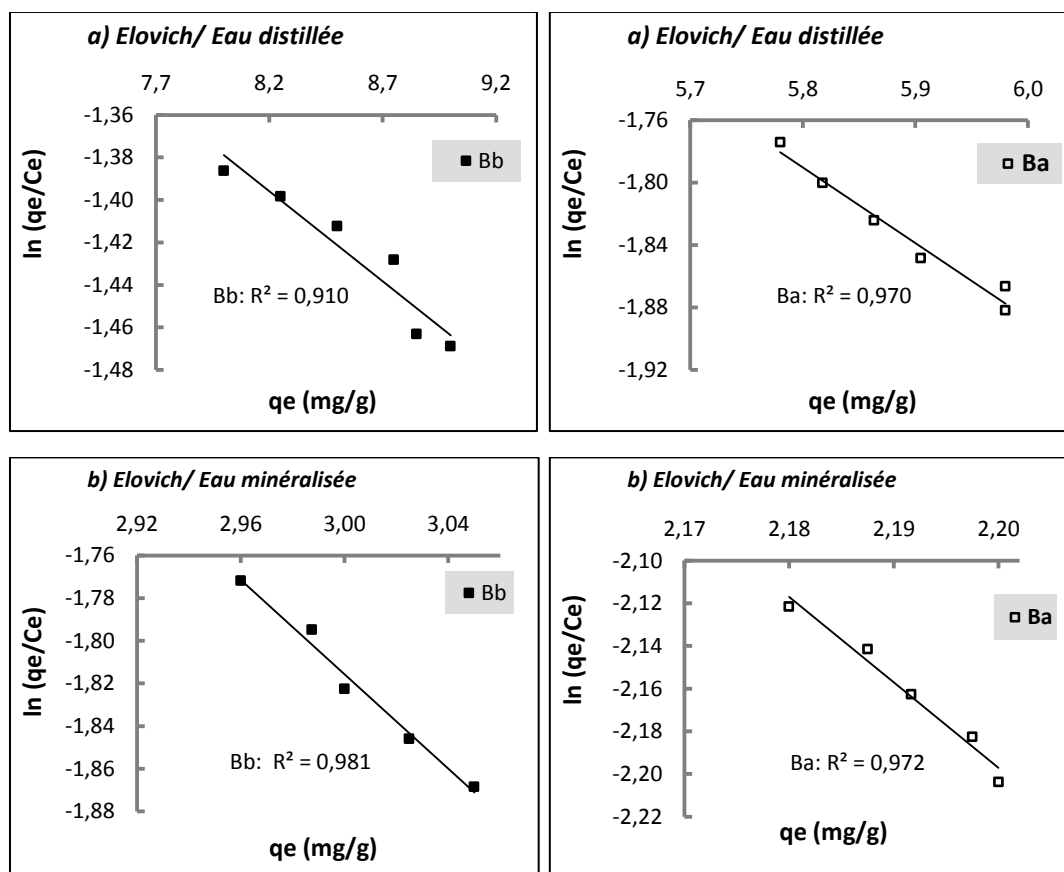


Figure 114: Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation de *Temkin*, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté, T=293±1 K).



**Figure 115:** Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur bentonite par l'équation d'Elovich, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=293\pm 1$  K).

Les résultats de calcul des paramètres des modèles utilisés et des erreurs statistiques sont regroupés dans les tableaux 51, 52, 53, 54 et 55.

Au regard des résultats obtenus, nous avons remarqué que tous les modèles étudiés peuvent être appliqués aux données expérimentales de l'adsorption des nitrates par la bentonite brute et activée. Les modèles de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin-Radushkevich* et *Temkin* présentent des erreurs faibles comparés au modèle d'Elovich.

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées par l'équation de *Langmuir* varient dans le même ordre que les valeurs de la capacité expérimentales. En plus, les valeurs du paramètre adimensionnel de *Langmuir* ( $R_L$ ) sont entre 0 et 1 et les valeurs de l'exposant de *Freundlich* ( $n$ ) oscillent entre 0 et 10. Ces résultats confirment que l'adsorption des nitrates est favorable que ce soit en eau distillée ou en eau de forage. Des résultats similaires pour  $R_L$  et  $n$  ont été trouvés par *Bekele et al. (2014)* en étudiant l'adsorption des nitrates sur une bentonite activée. Ces mêmes auteurs ont confirmé que le modèle de *Langmuir* est le modèle le plus approprié pour décrire l'adsorption des nitrates sur la bentonite.

**Tableau 51:** Constantes de l'isotherme de *Langmuir* pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

<i>Langmuir</i>		$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	<b>Bb</b>	20,408	0,0205	0,549	0,984	0,05450	0,01188	0,00137
	<b>Ba</b>	7,937	0,0797	0,239	0,982	0,01244	0,00062	0,00010
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	<b>Bb</b>	3,906	0,1818	0,213	0,988	0,06574	0,01296	0,00432
	<b>Ba</b>	2,439	0,4713	0,094	0,980	0,04355	0,00568	0,00259

**Tableau 52:** Constantes de l'isotherme de *Freundlich* pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

<i>Freundlich</i>		$n$	$k_f$	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	<b>Bb</b>	1,751	1,109	0,981	0,05381	0,01158	0,00133
	<b>Ba</b>	3,937	2,355	0,984	0,05781	0,01336	0,00227
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	<b>Bb</b>	4,386	1,803	0,988	0,07289	0,01593	0,00529
	<b>Ba</b>	10,000	1,629	0,977	0,24389	0,17845	0,08111

**Tableau 53:** Constantes de l'isotherme de *Dubinin–Radushkevich* pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

<i>Dubinin–Radushkevich</i>		$q_s$ (mg/g)	$\beta$ (mol <sup>2</sup> .kJ <sup>-2</sup> )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	<b>Bb</b>	11,416	62,92	0,089	0,991	0,04152	0,00689	0,00079
	<b>Ba</b>	6,706	29,97	0,129	0,978	0,25521	0,26052	0,04340
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	<b>Bb</b>	3,377	7,132	0,265	0,985	0,07197	0,01554	0,00512
	<b>Ba</b>	2,307	3,305	0,389	0,983	0,08744	0,02294	0,01042

**Tableau 54:** Constantes de l'isotherme de *Temkin* pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

<i>Temkin</i>		$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	<b>Bb</b>	10,233	0,164	0,984	0,05297	0,01122	0,00130
	<b>Ba</b>	12,863	1,379	0,983	0,01199	0,00057	0,00009
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	<b>Bb</b>	13,870	4,289	0,989	0,00752	0,00017	0,00006
	<b>Ba</b>	27,129	1158,399	0,977	0,05401	0,00875	0,00399

**Tableau 55:** Constantes de l'isotherme d'*Elovich* pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

<i>Elovich</i>		$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=40$ mg/l)	<b>Bb</b>	11,905	0,0418	0,910	0,13319	0,07096	0,00806
	<b>Ba</b>	2,062	1,3612	0,970	0,04666	0,00871	0,00147
Eau minéralisée ( $C_0=20,37$ mg/l)	<b>Bb</b>	0,903	5,0108	0,981	0,02397	0,00172	0,00058
	<b>Ba</b>	0,249	2976,475	0,972	0,01382	0,00057	0,00026



L'isotherme de *Dubinin–Radushkevich* présente une bonne corrélation avec les données expérimentales. Les valeurs de l'énergie d'adsorption calculées (E) sont entre 0.089 et 0.389 kJ /mol à une température  $T = \pm 293$  K. Ceci affirme la dominance des réactions d'adsorption faibles de type physique ( $E < 8$  kJ /mol) (*Ozcan et al., 2005*).

En utilisant le modèle de *Temkin*, nous avons constaté que les coefficients de corrélation ( $r^2$ ) obtenus sont importants et les valeurs de la variation de l'énergie d'adsorption ( $\Delta Q$ ) sont positives (adsorption endothermique).

L'isotherme d'*Elovich* donne des coefficients de corrélation acceptables ( $R^2 > 0,91$ ) mais les valeurs des erreurs statistiques sont un peu élevées comparativement aux autres modèles. Ceci confirme probablement que le recouvrement exponentiel des sites d'adsorption proposé par *Elovich* n'est pas vérifié dans ce cas.

#### III.4. Essais d'adsorption des phosphates sur bentonite

Nous avons réalisé des essais d'adsorption des phosphates sur la bentonite de Maghnia brute (Bb) et activée par l'acide sulfurique (Ba). L'activation a été faite suivant un rapport d'activation de 0,2 et pendant une durée de 3 heures. Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques de l'eau distillée et de l'eau de robinet de la ville de Biskra (Algérie).

##### III.4.1. Étude cinétique

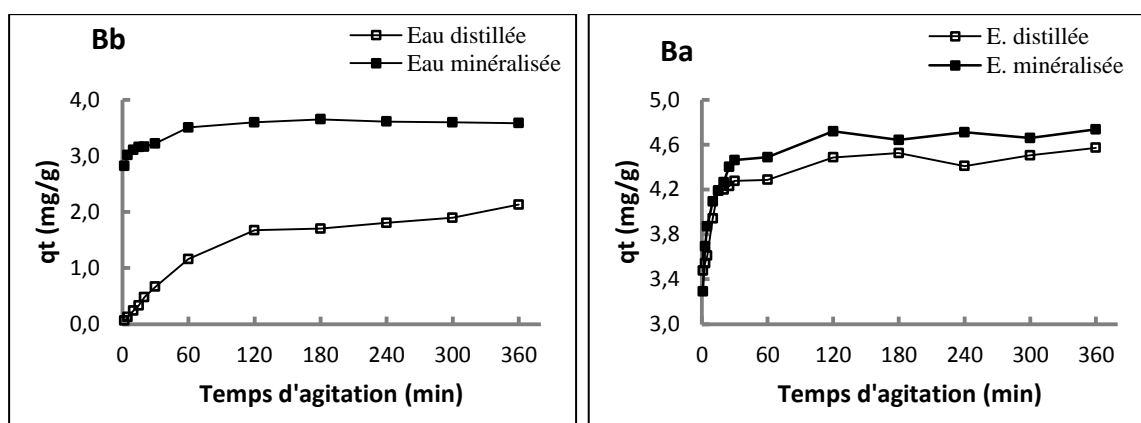
###### III.4.1.1. Effet du temps d'agitation

La quantité de phosphate adsorbée a été suivie en fonction du temps d'agitation. La dose introduite de la Bb et de la Ba était 1 g/l. Nous avons dopé les eaux testées par 5 mg/l des phosphates. L'étude cinétique a été réalisée sans ajustement de pH pour les deux milieux de dilution.

Les courbes cinétiques obtenues de la figure 116 ont montré que dans le cas de la bentonite brute, l'équilibre d'adsorption a été atteint après 3 heures d'agitation en utilisant l'eau de robinet. Tandis que, dans les autres cas, l'équilibre n'est pas été atteint durant les six heures d'agitation. Du fait que l'augmentation de l'efficacité d'adsorption n'est pas significative après 2 heures d'agitation, nous avons estimé que ce temps (2 heures) est convenable pour la réalisation des essais ultérieurs.

Les travaux de *Youcef et Achour (2005)* ont montré que l'équilibre n'est pas atteint pendant 27 heures d'agitation en utilisant la bentonite de Maghnia. Les mêmes remarques ont été faites par *Huang et al. (2015)* en utilisant la montmorillonite pour un temps d'agitation de 4 heures.

Nous avons pu également remarquer la supériorité de la bentonite activée par rapport à la bentonite brute en matière d'efficacité d'adsorption. En eau distillée, l'élimination des phosphates atteint une valeur maximale de 1,67 et 3,65 mg/g respectivement en utilisant la bentonite brute et celle activée. Tandis que, la quantité maximale adsorbée était 4,49 et 4,72 mg/g respectivement en testant la bentonite brute et la bentonite activée dans le cas de l'eau minéralisée.



**Figure 116:** Variation de la quantité des phosphates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Bb = Ba=1g/l, pH non ajusté).

Les résultats optima d'adsorption des phosphates sur la Bb et la Ba en eau distillée et en eau minéralisée sont regroupés dans le tableau 56. Ces résultats montrent d'une façon claire que la quantité éliminée du soluté est plus importante dans le cas de l'eau minéralisée aussi bien pour la bentonite brute que la bentonite activée.

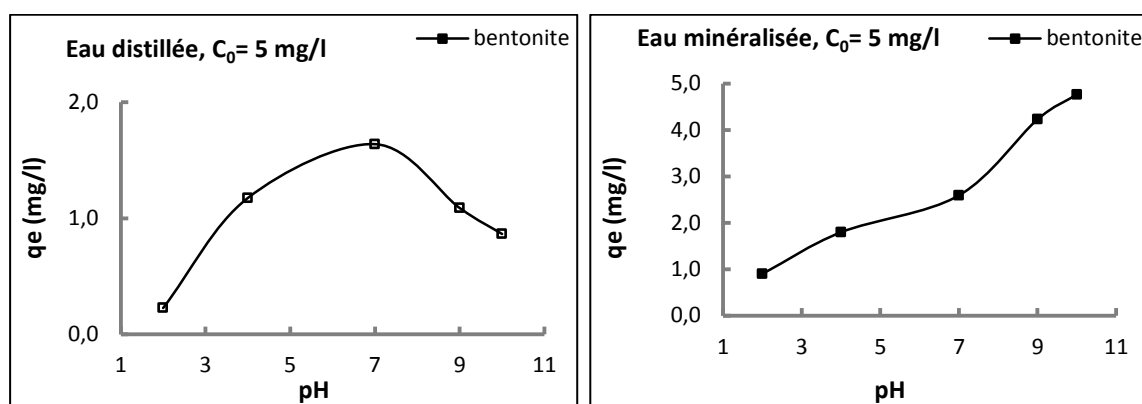
**Tableau 56:** Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des phosphates (pH non ajusté, Bb= Ba = 1g/l).

Adsorbant	Eau	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> initiale (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> résiduelle (mg/l)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
<b>Bb</b>	E. distillée	5,0	3,33	1,67	2 h
	E.minéralisée	5,0	1,35	3,65	3 h
<b>Ba</b>	E. distillée	5,0	0,51	4,49	2 h
	E.minéralisée	5,0	0,28	4,72	2 h

### III.4.1.2. Influence du pH de traitement

En tastant la bentonite brute de Maghnia, le pH des solutions a été varié entre 2 et 10 en fixant la dose de bentonite brute à 1 g/l. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre et la concentration initiale de phosphates était 5 mg/l.

Les résultats présentés sur la figure 117 mettent bien en évidence que l'adsorption des phosphates dépend de la valeur de pH et des caractéristiques physico-chimiques du milieu de dilution.



**Figure 117:** Variation de la quantité adsorbée des phosphates en fonction du pH de la solution en eau distillée et en eau minéralisée ( $B_b = 1$  g/l).

➤ Dans le cas de l'eau distillée, nous observons qu'il y a une augmentation de la quantité adsorbée en phosphates avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur de pH égale à 7. Au-delà de cette valeur, l'efficacité d'adsorption diminue d'une façon significative. Des résultats similaires sur l'effet du pH lors de l'adsorption des phosphates par les argiles ont été trouvés par *Hamdi et Srasra (2011)*, *Shanableh et Elsergany (2013)* et *Jiang et al. (2016)*.

*Hamdi et Srasra (2011)* ont montré que l'adsorption des phosphates atteint son maximum à pH 5 et qu'au-delà de cette valeur de pH, l'efficacité d'adsorption diminue. Cette diminution de l'adsorption est attribuée à la compétition des phosphates avec les ions  $\text{OH}^-$  pour les mêmes sites d'adsorption. D'après *Reed et al. (2000)*, l'adsorption des phosphates sur l'argile peut s'effectuer par une interaction chimique et par des forces d'attraction électrostatiques. A des pH entre 3 et 5, il y aurait une forte attraction coulombienne entre les sites positifs ( $=\text{SOH}_2^+$ ) et les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . De plus, ces ions sont les formes dominantes dans cette gamme de pH.

Il est important de noter que la surface de la bentonite devient de plus en plus chargée négativement avec l'augmentation de pH. De même, la diminution de l'adsorption des phosphates avec l'élévation de pH est due aux *Shanableh et Elsergany (2013)*:

- Forces de répulsion entre les formes anioniques des phosphates et la surface de bentonite chargée négativement,

- L'augmentation de la concentration des ions  $\text{OH}^-$  dans la solution, ce qui favorise le maintien des groupements fonctionnels  $\text{OH}^-$  sur la surface de l'argile sans échange ionique.

➤ Dans l'eau minéralisée, une nette amélioration de l'adsorption est observée avec l'accroissement de la valeur de pH. Ceci est dû d'une part à l'augmentation du nombre des formes anioniques adsorbables des phosphates, et de l'autre part à la précipitation de sels des phosphates en présence de calcium. *Youcef et Achour (2005)* ont suggérer que la bonne élimination des phosphates est liée aux caractéristiques physico-chimiques de l'eau testée et notamment à la teneur en calcium et en magnésium. De plus, le calcium peut favoriser la formation de  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  à un pH entre 6 et 7 et la précipitation de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  à des pH allant de 9 à 12 (*Degrémont, 1989*).

Dans notre cas, l'eau de robinet testée a une teneur importante en calcium ( $[\text{Ca}^{2+}] = 166 \text{ mg/l}$ ), ce qui favorise bien la formation des sels de phosphate et augmente par la suite l'efficacité de déphosphatation de l'eau minéralisée. Le maximum d'élimination des phosphates a été obtenu à pH 10 ( $q_e = 4,76 \text{ mg/g}$ ).

#### III.4.1.3. Analyse de la courbe cinétique

Les données de l'étude cinétique ont été utilisées pour étudier l'applicabilité des modèles cinétiques. La modélisation de la cinétique par le modèle de pseudo-premier ordre, pseudo-seconde ordre, la diffusion intraparticulaire et le modèle d'*Elovich* est présentée respectivement dans les figures 118, 119, 120, 121 et 122.

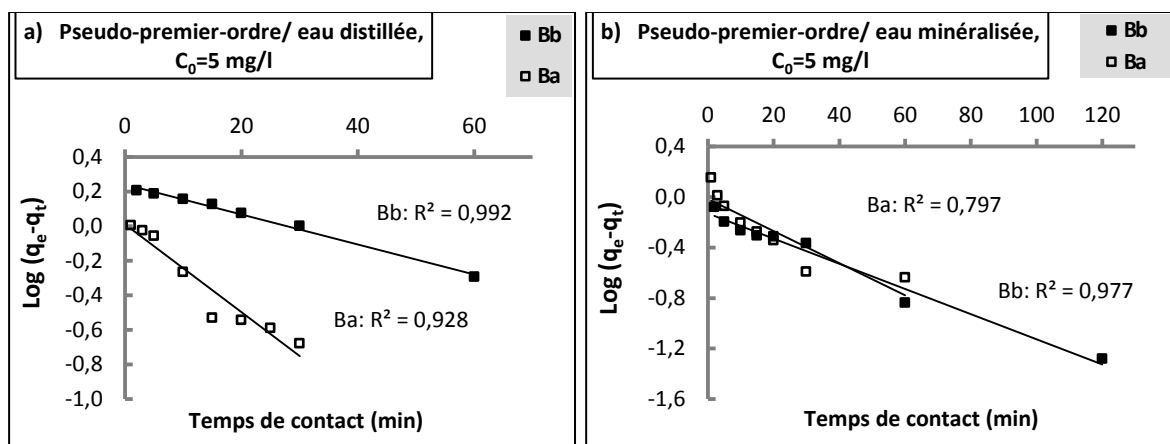


Figure 118: Linéarisation du modèle de **pseudo premier ordre** de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, **a)** en eau distillée, **b)** en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 1g/l).

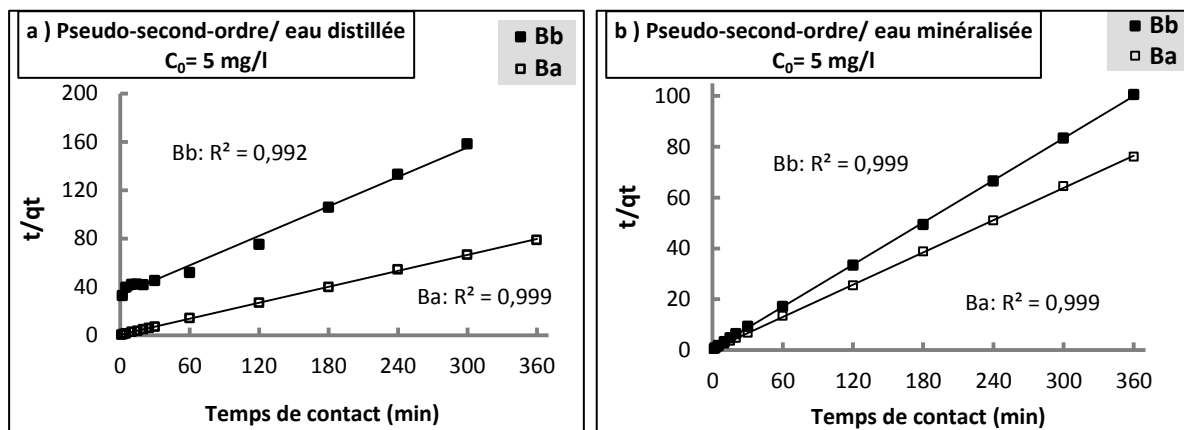


Figure 119: Linéarisation du modèle de **pseudo second ordre** de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, **a)** en eau distillée, **b)** en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 1g/l).

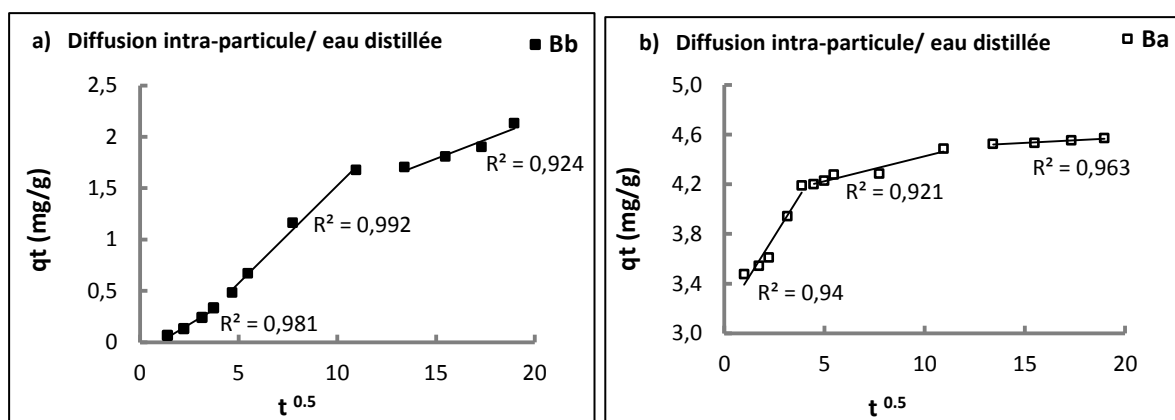
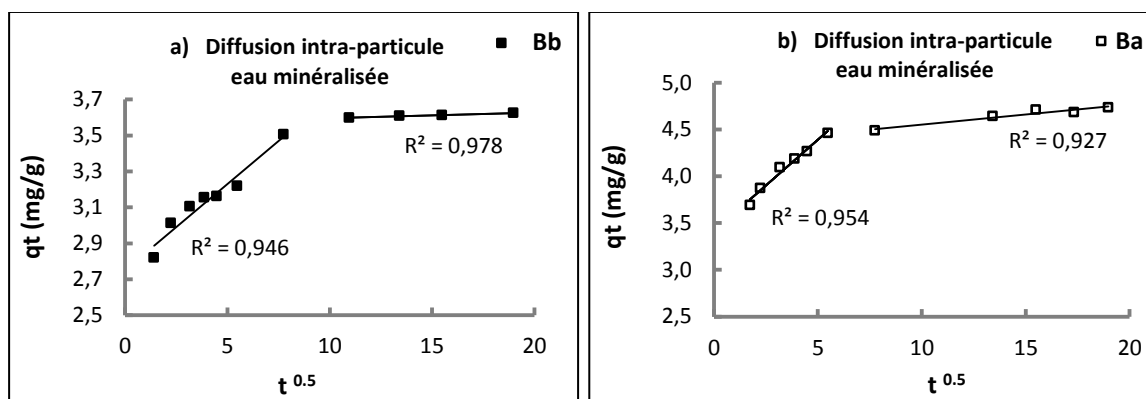
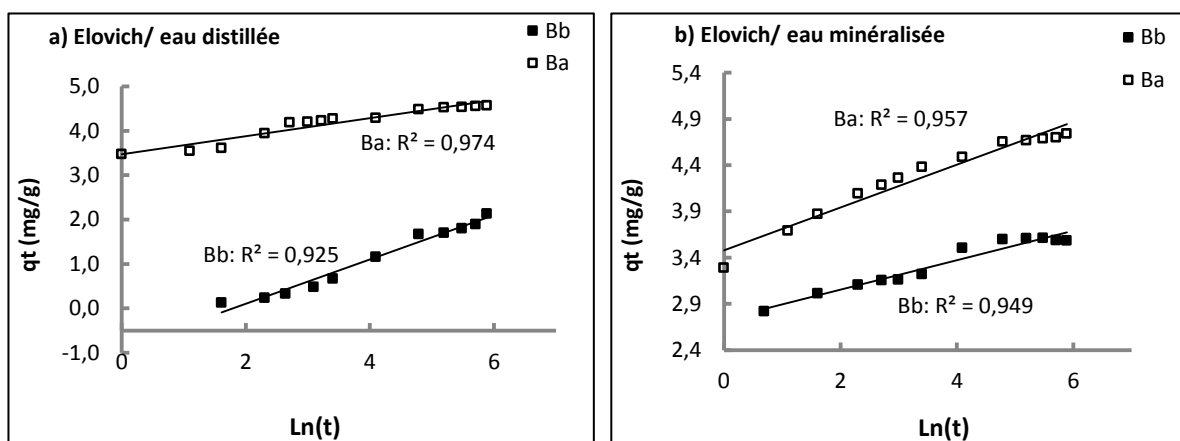


Figure 120: Linéarisation du modèle de **la diffusion intraparticulaire** de l'adsorption des phosphates sur **a)** Bb, **b)** Ba, en eau distillée (pH non ajusté,  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 1g/l).



**Figure 121:** Linéarisation du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption des phosphates sur a) Bb, b) Ba, en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant =  $1\text{g/l}$ ).



**Figure 122:** Linéarisation du modèle d' Elovich de l'adsorption de phosphate sur Bb et Ba, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant =  $1\text{g/l}$ ).

Les paramètres de la cinétique calculés en appliquant les modèles précédents sont résumés dans les tableaux 57, 58, 59 et 60.

D'après les résultats du modèle de pseudo-premier ordre, il apparaît qu'il y a une grande différence entre les capacités d'adsorption théoriques et celles expérimentales (tableau 57). De ce fait, ce modèle ne permet pas une bonne représentation des données cinétiques pour les deux milieux de dilution.

La validité du modèle de pseudo-second ordre peut être confirmée d'une part par les valeurs élevées des coefficients linéaires et de l'autre part par la concordance entre les capacités expérimentales et celles calculés (tableau 58).

Il est à noter que le pseudo-second ordre est le meilleur modèle pour décrire l'adsorption des phosphates par la bentonite brute et celle activée. Des résultats similaires ont été observés en

utilisant des bentonites (Yan et al., 2010), argile naturelle et zéolite synthétique (Hamdi et Srasra (2011), kaolin modifié (Deng et shi, 2015), montmorillonite modifiée (Huang et al., (2015) et argile minérale (Jiang et al., 2016). D'après Yan et al. (2010), les valeurs calculées de la capacité  $q_e$  oscillent entre 4,64 et 5,05 mg/g en étudiant trois types de bentonites.

**Tableau 57:** Paramètres du modèle de **pseudo-premier ordre** de l'adsorption des phosphates sur bentonite (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Eau	Bentonite	$q_e$ exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
			$K_1$ (l/min)	$q_e$ cal (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	2,13	0,0184	1,742	0,992
	Ba	4,57	0,0576	1,023	0,928
E. Minéralisée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	3,65	0,0230	0,743	0,977
	Ba	4,73	0,0276	0,9638	0,797

**Tableau 58:** Paramètres du modèle de **pseudo second-ordre** de l'adsorption des phosphates sur bentonite (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Eau	Bentonite	$q_e$ exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
			$K_2$ (g/min. mg)	$q_{ecal}$ (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	2,13	0,00494	2,463	0,992
	Ba	4,57	0,13045	4,545	0,999
E. Minéralisée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	3,65	0,17156	3,623	0,999
	Ba	4,73	0,13292	4,739	0,999

**Tableau 59:** Paramètres du modèle de **la diffusion intraparticulaire** de l'adsorption des phosphates sur Bb et Ba (dose de l'adsorbant= 1 g/l).

Diffusion intra-particule		Étape	$K_{int}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	1 <sup>ière</sup> étape	0,115	0,115	0,981
		2 <sup>ème</sup> étape	0,190	0,375	0,992
		3 <sup>ème</sup> étape	0,073	0,684	0,924
	Ba	1 <sup>ière</sup> étape	0,258	3,131	0,940
		2 <sup>ème</sup> étape	0,040	4,024	0,921
		3 <sup>ème</sup> étape	0,008	4,403	0,963
E. Minéralisée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	1 <sup>ière</sup> étape	0,095	2,752	0,946
		2 <sup>ème</sup> étape	0,003	3,563	0,978
	Ba	1 <sup>ière</sup> étape	0,365	2,993	0,954
		2 <sup>ème</sup> étape	0,021	4,334	0,927

**Tableau 60:** Paramètres du modèle d'**Elovich** de l'adsorption des phosphates sur Bb et Ba (dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Eau	Bentonite	modèle cinétique d'Elovich		
		$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg/g/min)	$R^2$
E. Distillée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	2,0	3,018	0,974
	Ba	4,926	$5,35 \cdot 10^6$	0,925
E. Minéralisée ( $C_0 = 5$ mg/l)	Bb	6,250	$4,19 \cdot 10^6$	0,949
	Ba	4,310	$7,51 \cdot 10^5$	0,957

L'application du modèle de *Weber et Morris* nous permet d'obtenir de bons coefficients de corrélation. Nous observons que toutes les courbes d'ajustement linéaire dévient de l'origine et donc la diffusion intraparticulaire n'est pas le seul mécanisme dans le processus d'adsorption (figure 120 et 121). La multilinéarité dans les lignes droites de  $q_e = f(t^{0.5})$  montre que plusieurs mécanismes peuvent exister au cours de la fixation des ions phosphates sur la bentonite (Bb et Ba).

En eau distillée, il semble que la rétention des ions phosphate se fait en trois étapes (figure 120):

- La première étape peut être attribuée à la diffusion des ions à travers la solution et la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion externe).
- Dans la deuxième étape, la diffusion lente des ions phosphates a eu lieu à partir des sites de surface vers les pores internes (diffusion intra-particulaire).
- La troisième étape se caractérise par un ralentissement de la diffusion en raison de faibles concentrations d'ions restées dans la solution (*Bhatnagar et al., 2010; Kilpimaa et al., 2015*).

Par contre, la double linéarité distincte en utilisant l'eau minéralisée montre que la cinétique s'effectue seulement en deux étapes : diffusion externe et diffusion intra-particule (figure 121). Plusieurs auteurs ont confirmé que la diffusion intraparticulaire est impliquée lors de l'adsorption de phosphate en testant des argiles (*Deng et Shi, 2015 ; Jiang et al., 2016*).

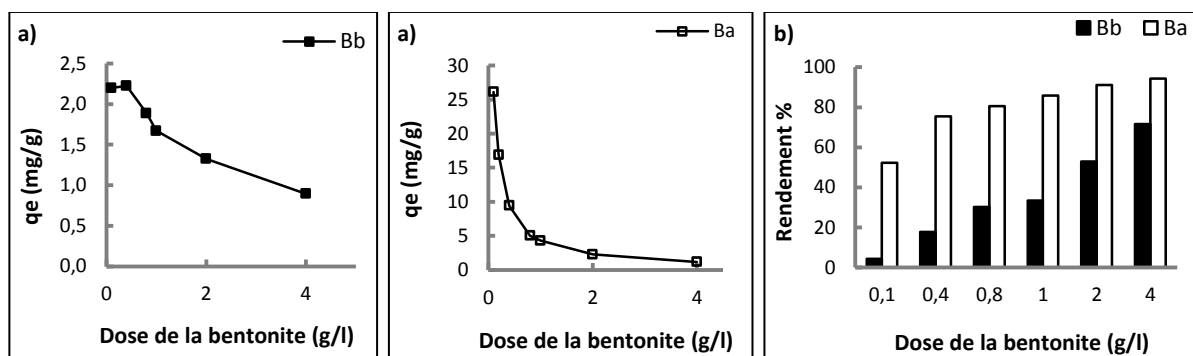
Au regard des résultats présentés sur la figure 122 et dans le tableau 60, nous remarquons que les données cinétiques peuvent être décrites par le modèle d'*Elovich* en utilisant que ce soit l'eau distillée ou l'eau de robinet. Ceci indique probablement l'existence des interactions de type chimique au cours de l'adsorption des phosphates sur la bentonite.

### III.4.2. Étude du rapport phosphates/bentonite

#### III.4.2.1. Effet de la dose de la bentonite

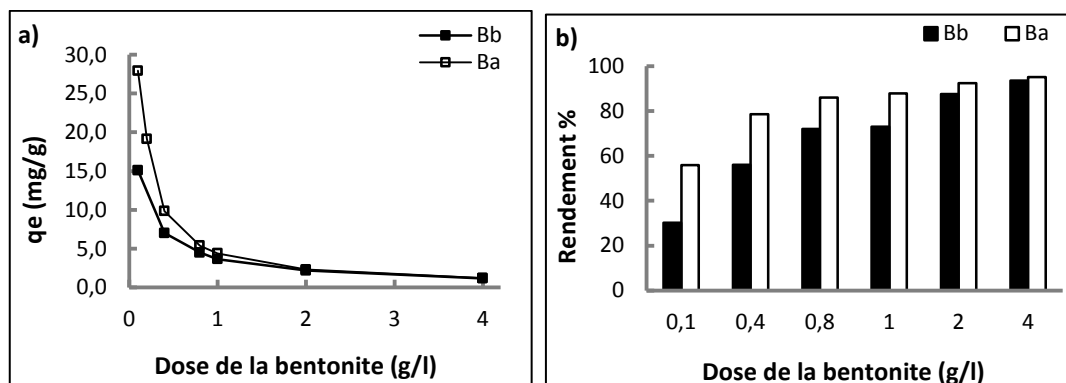
Les essais ont été effectués en fixant la teneur initiale en phosphates à 5 mg/l et on faisant varier la dose de la bentonite introduite de 0,1 à 4 g/l. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre. La variation de la quantité adsorbée  $q_e$  (mg/g) et le rendement de l'élimination des phosphates sont présentés sur les figures 123 et 124.





**Figure 123:** Effet de la dose de la bentonite sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau distillée (pH non ajusté,  $C_0 = 5$  mg/l).

Les résultats que nous avons obtenus indiquent que l'augmentation de la dose d'argile a entraîné une augmentation des rendements d'élimination des phosphates. L'amélioration de l'adsorption est due à l'augmentation de sites d'adsorption au fur et à mesure que la dose de l'adsorbant augmente. Des résultats similaires sur les argiles ont d'ailleurs été reportés (*Deng et shi, 2015; Tanyol et al., 2015*).

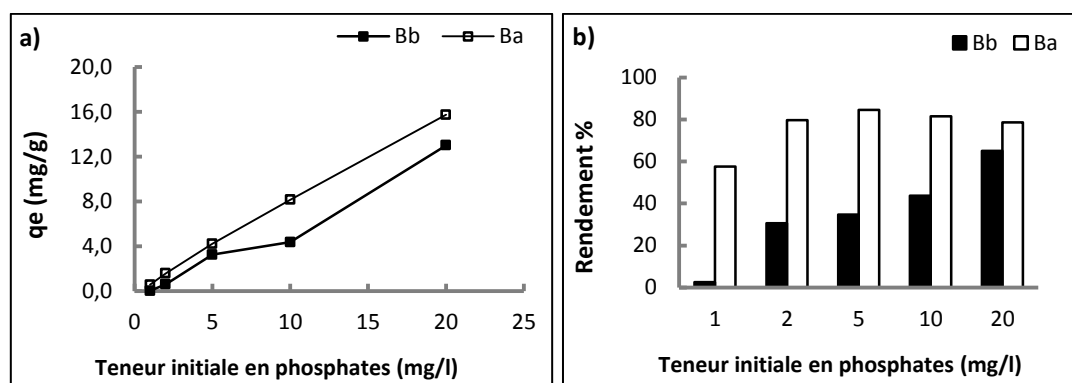


**Figure 124:** Effet de la dose de la bentonite sur : **a)** La quantité adsorbée, **b)** Le pourcentage d'élimination des phosphates en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5$  mg/l).

Nous avons également remarqué que la quantité adsorbée des phosphates diminue par l'utilisation des deux bentonites quel que soit la nature de l'eau utilisée. Comme la teneur initiale en phosphates est fixe, il y a une diminution du rapport phosphates/bentonite à chaque fois que la dose de bentonite augmente. En outre, la quantité retenue des phosphates par la bentonite activée est supérieure à celle adsorbée par la bentonite brute, ce qui rejoint les résultats de l'étude cinétique.

### III.4.2.2. Effet de la teneur initiale en phosphates

Nous avons varié la teneur initiale en phosphates de 1 à 20 mg/l pour une dose de bentonite fixe (1g/l) à pH non ajusté. Le temps d'agitation est le temps fixé dans l'étude cinétique. Les essais effectués nous permettent de suivre la quantité des phosphates adsorbée  $q_e$  (mg/g) et le rendement d'adsorption (R%) en fonction de la concentration initiale en phosphates (figures 125 et 126).



**Figure 125:** Effet de la teneur initiale en phosphates sur : **a)** la quantité adsorbée, **b)** le pourcentage d'élimination **en eau distillée** (pH non ajusté, dose de bentonite = 1g/l).

L'examen des résultats obtenus a montré que la quantité des phosphates adsorbée évolue avec l'augmentation de la concentration initiale quel que soit le milieu de dilution. Ceci est dû à l'accroissement du nombre des ions phosphates en solution (Youcef et al., 2014 ; Ouakouak et Youcef, 2016).

Le rendement de déphosphatation augmente avec la teneur initiale dans le cas de la bentonite brute. Tandis qu'en utilisant la bentonite activée, il y a une augmentation du rendement jusqu'à une valeur maximale correspondant à 5 mg/l des phosphates, au-delà de cette concentration le pourcentage de déphosphatation diminue.

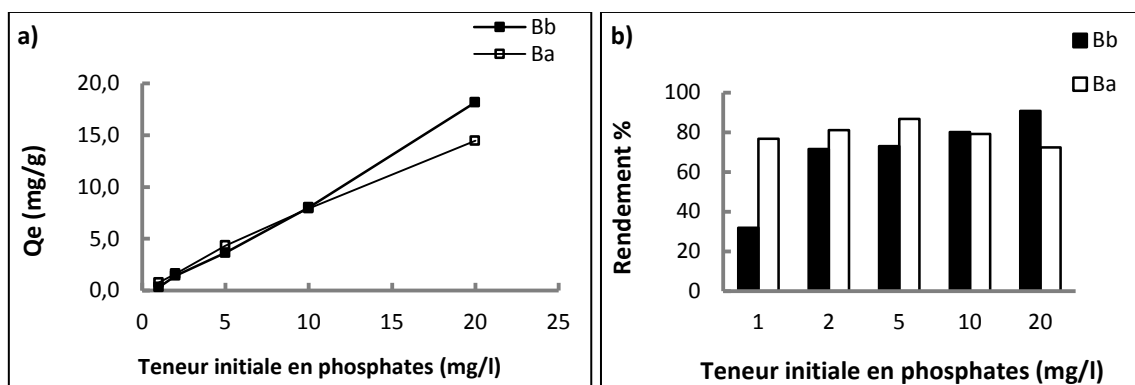


Figure 126: Effet de la teneur initiale en phosphates sur : **a)** la quantité adsorbée, **b)** le pourcentage d'élimination en eau minéralisée (pH =7,78, dose de bentonite = 1g/l).

### III.4.3. Étude de l'équilibre d'adsorption des phosphates

#### III.4.3.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes expérimentales d'adsorption des phosphates sur la Bb et la Ba, en eau distillée et en eau minéralisée sont illustrées par les figures 127 et 128.

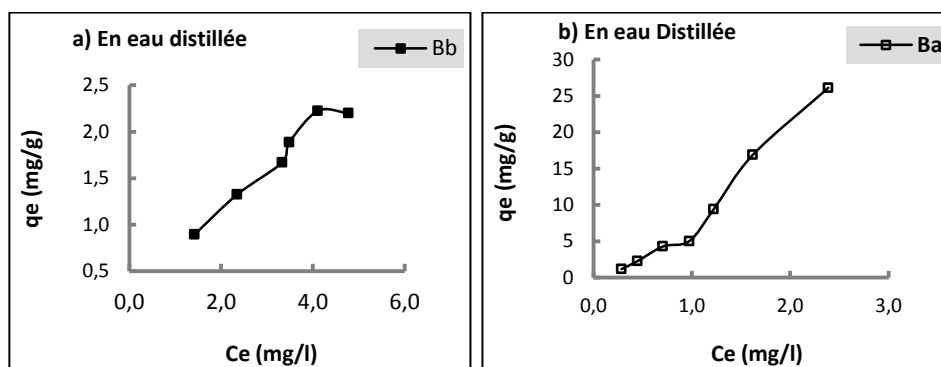


Figure 127: Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur la bentonite en eau distillée (pH non ajusté,  $C_0 = 5$  mg/l,  $T=290\pm 1$  K).

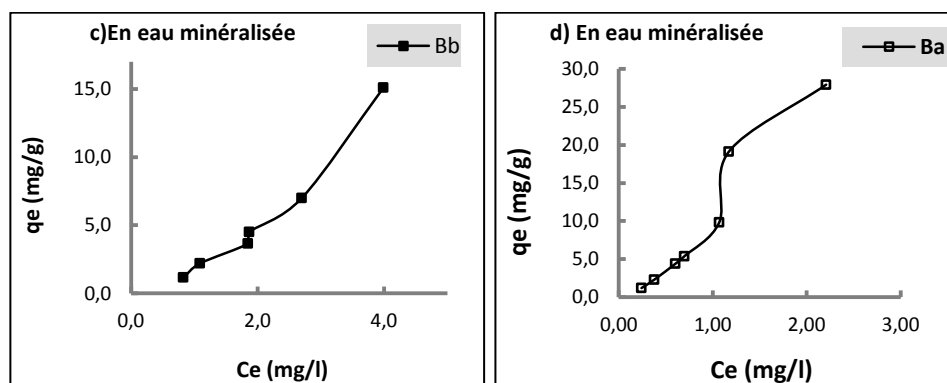


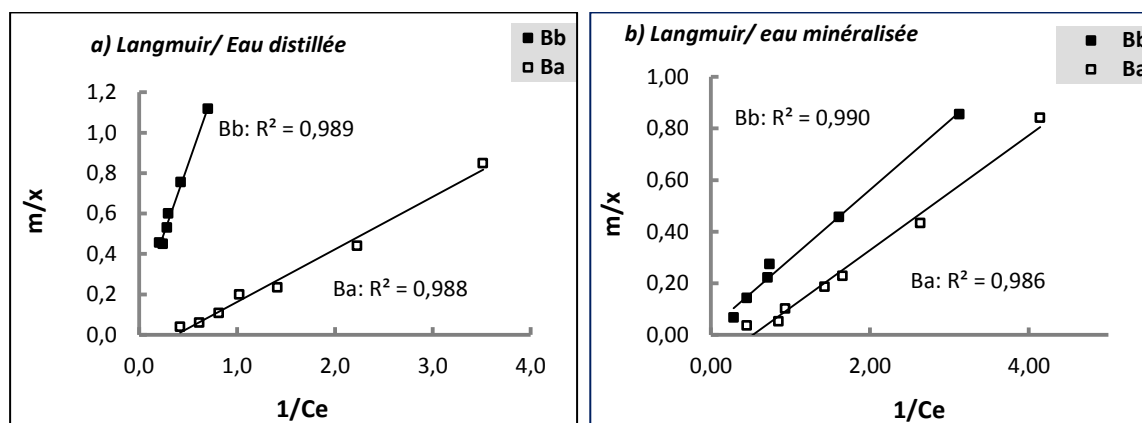
Figure 128: Isotherme expérimentale d'adsorption des phosphates sur la bentonite en eau minéralisée (pH non ajusté,  $C_0 = 5$  mg/l,  $T=290\pm 1$  K).

Nous pouvons observer que les courbes des isothermes expérimentales ont presque la forme d'un isotherme de type II (*Brunauer et al., 1943*). Ce type correspond en général à l'adsorption en multicouche sur des adsorbants non microporeux (*Sun et Meunier, 2003*).

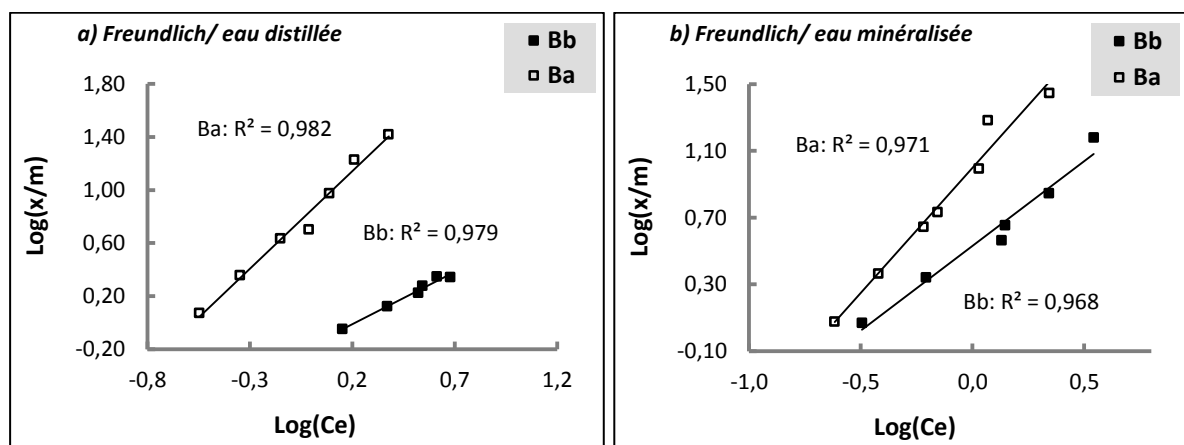
### III.4.3.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption des phosphates

Nous avons étudié l'applicabilité de plusieurs modèles pour les données de l'adsorption des phosphates sur la bentonite. La validité de ces modèles est examinée par le calcul du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et des erreurs statistiques.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin-Radushkevich*, *Temkin* et d'*Elovich* est représenté par les figures 129, 130, 131, 132 et 133.



**Figure 129:** Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de *Langmuir*, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=290 \pm 1$  K).



**Figure 130:** Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de *Freundlich*, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=290 \pm 1$  K).

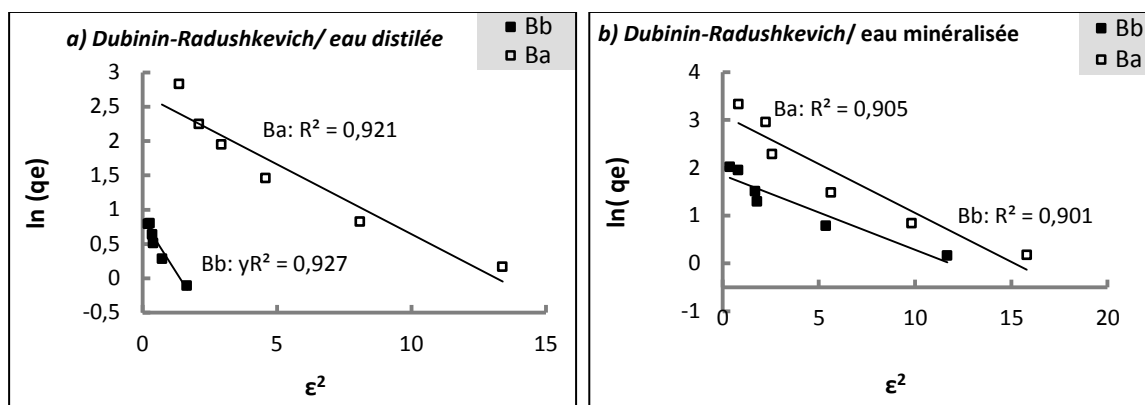


Figure 131: Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de Dubinin-Radushkevich, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=290\pm 1$  K).

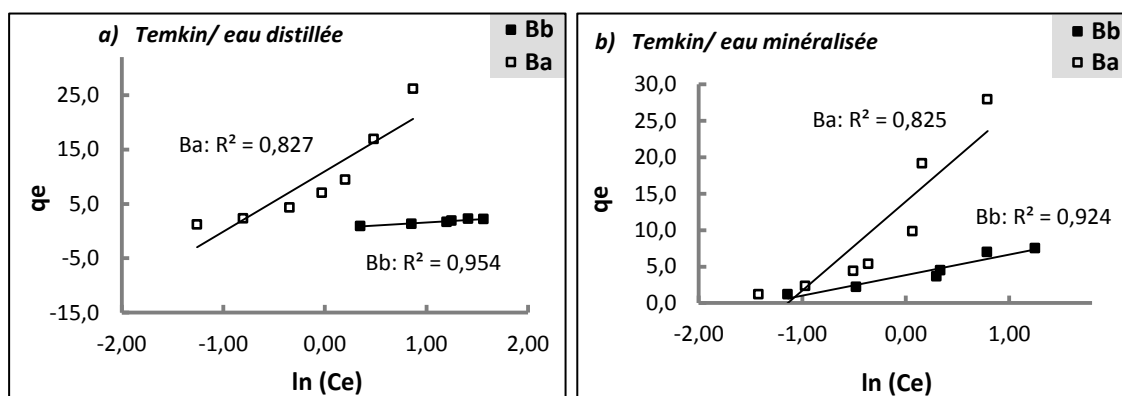


Figure 132: Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur bentonite par l'équation de Temkin, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=290\pm 1$  K).

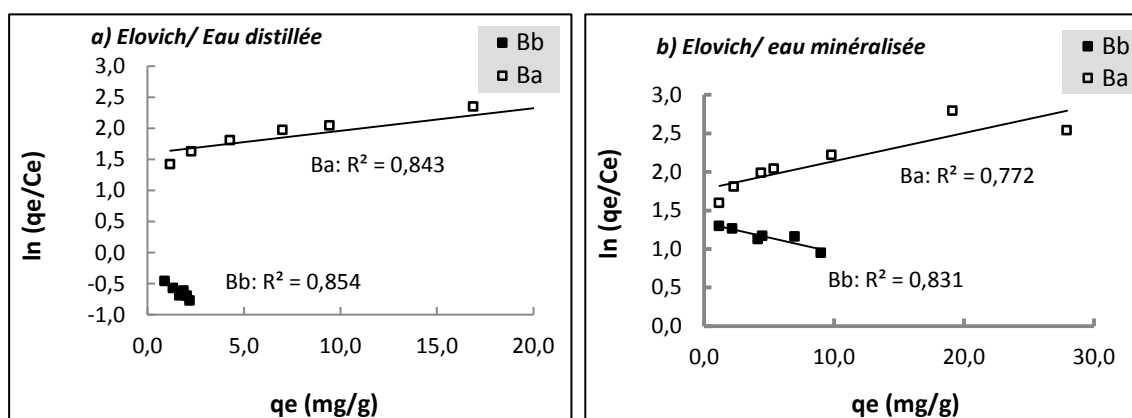


Figure 133: Modélisation des isothermes d'adsorption des phosphates sur Bentonite par l'équation de Elovich, a) en eau distillée, b) en eau minéralisée (pH non ajusté,  $T=290\pm 1$  K).

Les résultats de calcul de différents paramètres relatifs aux isothermes étudiées sont récapitulés dans les tableaux 61, 62, 63, 64 et 65.

Les résultats obtenus indiquent une bonne applicabilité des deux modèles de *Langmuir* et de *Freundlich* comparés aux autres modèles. Ceci est confirmé par les valeurs élevées des coefficients de corrélation et les faibles valeurs des erreurs statistiques calculées. En appliquant le modèle de *Langmuir*, la valeur de la capacité maximale oscille entre 6,667 et 37,037 mg/g. De même, les valeurs du paramètre de *Langmuir*  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) révèlent que l'adsorption est favorable sur la bentonite brute et activée (Tableau 61). Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption des phosphates sur les argiles est bien décrite par le modèle de *Langmuir* (Yan et al., 2010 ; Deng et shi, 2015; Tanyol et al., 2015).

**Tableau 61:** Constantes de l'isotherme de *Langmuir* pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.

<i>Langmuir</i>		$q_m$ (mg/g)	$b$ (l/mg)	$R_L$	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	6,667	0,1084	0,648	0,989	0,06251	0,01563	0,00853
	<b>Ba</b>	10,204	0,3769	0,346	0,988	0,10610	0,03169	0,00978
Eau minéralisée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	37,037	0,1011	0,664	0,990	0,10743	0,04617	0,01148
	<b>Ba</b>	8,547	0,5270	0,275	0,986	0,07208	0,01292	0,00342

**Tableau 62:** Constantes de l'isotherme de *Freundlich* pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.

<i>Freundlich</i>		$n$	$k_f$	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	1,272	0,681	0,979	0,06357	0,01616	0,00867
	<b>Ba</b>	0,681	7,046	0,982	0,10233	0,04189	0,01096
Eau minéralisée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	0,984	3,388	0,968	0,14362	0,08251	0,02332
	<b>Ba</b>	0,668	9,954	0,971	0,10758	0,04629	0,00804

**Tableau 63:** Constantes de l'isotherme de *Dubinín–Radushkevich* pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.

<i>Dubinín–Radushkevich</i>		$q_s$ (mg/g)	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )	$E$ (kJ/mol)	$R^2$	Erreurs		
						RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	2,363	0,620	0,898	0,927	0,21103	0,13360	0,07458
	<b>Ba</b>	14,556	0,203	1,569	0,921	0,36897	0,40842	0,10610
Eau minéralisée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	6,353	0,156	1,790	0,901	0,45802	0,62935	0,18593
	<b>Ba</b>	22,242	0,204	1,565	0,905	0,52620	0,83066	0,30200

**Tableau 64:** Constantes de l'isotherme de *Temkin* pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.

<i>Temkin</i>		$\Delta Q$ (kJ/mol)	$K_T$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	13,941	1,444	0,954	0,12545	0,06204	0,03628
	<b>Ba</b>	2,218	2,691	0,827	0,77293	2,38968	0,15951
Eau minéralisée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	31,587	3,884	0,924	0,54227	1,17623	0,68741
	<b>Ba</b>	1,686	3,126	0,825	0,70824	2,0064	0,17135

**Tableau 65:** Constantes de l'isotherme d'*Elovich* pour l'adsorption des phosphates sur bentonite.

<i>Elovich</i>		$q_m$ (mg/g)	$K_E$ (l/mg)	$R^2$	Erreurs		
					RMSE	SEE	$\chi^2$
Eau distillée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	4,807	0,2768	0,854	0,16420	0,10785	0,05638
	<b>Ba</b>	27,778	0,1768	0,843	0,77069	2,37588	0,31808
Eau minéralisée ( $C_0=5$ mg/l)	<b>Bb</b>	26,315	0,1448	0,831	0,50918	1,03707	0,20695
	<b>Ba</b>	27,778	0,2117	0,772	0,97321	3,78855	1,10440

L'isotherme de *Freundlich* a montré une bonne concordance avec les données expérimentales de l'équilibre. Ceci est dû à l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la bentonite brute et activée et la différence dans l'énergie d'un site à un autre (*Jiang et al., 2010*). D'après *Jiang et al. (2016)*, ce modèle a permis de mieux décrire l'adsorption des phosphates sur l'argile. Les valeurs de l'exposant de *Freundlich* ( $n$ ) sont entre 0 et 10, ce qui indique également que l'adsorption est favorable.

L'ajustement des données d'adsorption par le modèle de *Dubinin–Radushkevich* a donné des résultats satisfaisants ( $R^2 > 0,9$ ). Selon *Deng et shi (2015)*, ce modèle décrit bien l'adsorption des phosphates par le kaolin. Le calcul des valeurs de l'énergie d'adsorption ( $E$ ) a montré que les forces d'adsorption faibles (de types physique) sont les plus dominantes ( $E < 8$  kJ/mol) (*Ozcan et al., 2005*).

En utilisant l'isotherme de *Temkin*, nous avons obtenus de bons coefficients de corrélation dans le cas de la bentonite brute. Il semble que ce modèle ne s'applique que dans le cas de la bentonite brute. Les valeurs positives de la variation de l'énergie d'adsorption  $\Delta Q$  indiquent que le processus est endothermique.

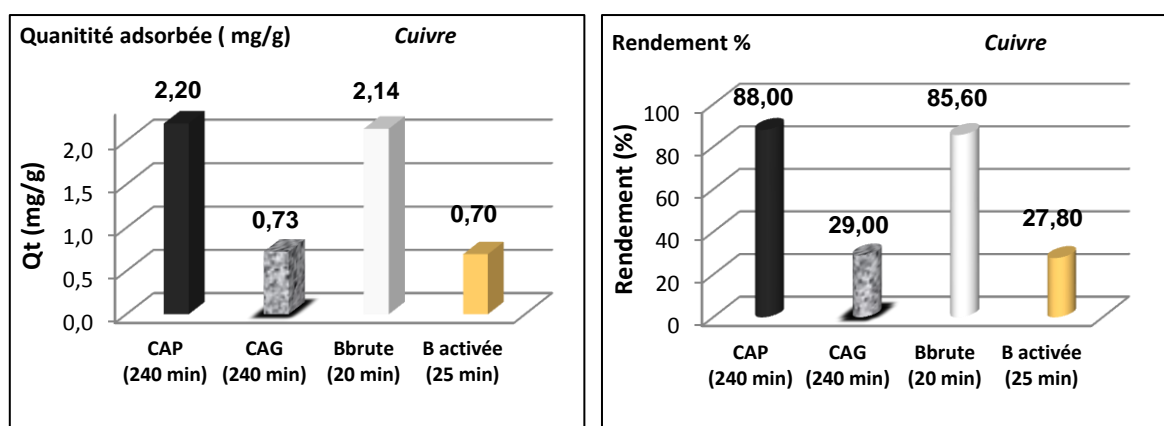
Dans le cas du modèle d'*Elovich*, les valeurs des erreurs calculées sont un peu significatives et les coefficients de corrélation obtenus ne sont pas importants. Ces résultats indiquent que ce modèle n'est pas vérifié pour nos données expérimentales.

### III.5. Récapitule des résultats des essais d'adsorption

Comme nous l'avons constaté dans les essais précédents, l'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates a été réalisée sur deux charbons actifs (CAP et CAG) et sur la bentonite de Maghnia à l'état brute et après activation chimique. Il est utile dans ce cas de faire un récapitule de tous les résultats qui va servir à une synthèse des expériences des études cinétiques. Ceci nous permet de juger la capacité sorptionnelle des adsorbants employés et la comparaison des résultats obtenus pour ces supports. Pour cela, trois paramètres de performance ont été utilisés à savoir la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant  $q_e$  (mg/g), le rendement d'élimination du polluant étudié  $R(\%)$  et le temps d'équilibre  $t$  (minutes).

#### III.5.1. Les essais d'adsorption du cuivre

Les essais de la cinétique d'adsorption du cuivre ont été effectués sur des solutions synthétiques en eau distillée. La concentration initiale en cuivre est de 5 mg/l et la dose introduite pour chaque adsorbant était 2 g/l. Le pH des solutions traités n'a pas été ajusté. Le récapitule des résultats d'adsorption du cuivre est donné sur la figure 134.



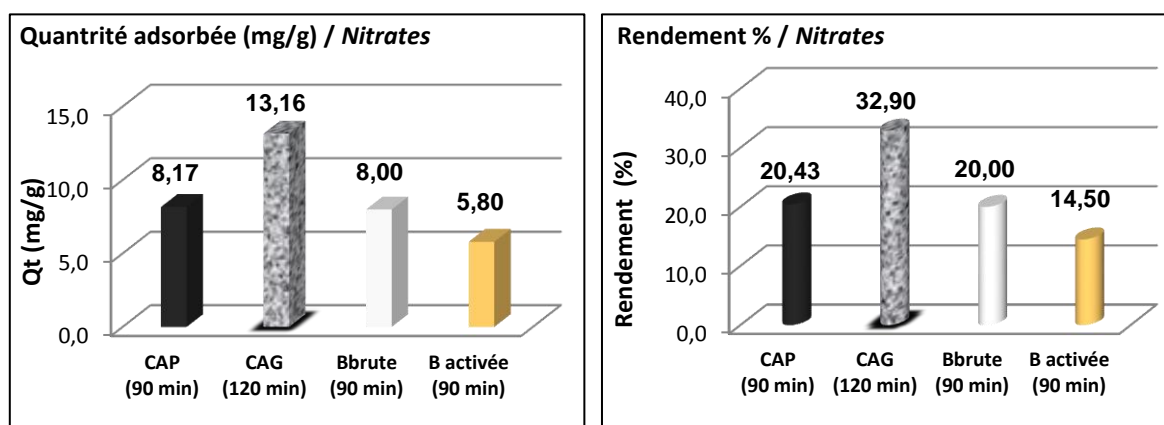
**Figure 134:** Récapitule des résultats optima de la cinétique d'adsorption du cuivre en eau distillée, Conditions:  $C_0=5\text{mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 2g/l, pH non ajustée.



De tous ces résultats nous remarquons que les meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas du charbon actif en poudre et la bentonite de Maghnia non activée. L'efficacité d'adsorption du cuivre a varié dans l'ordre suivant : charbon actif en poudre > bentonite brute > charbon actif en grains > bentonite activée. Le temps d'équilibre est plus court en utilisant la bentonite de Maghnia à l'état brut, ce qui lui confère un autre avantage pour son utilisation dans le cas de l'élimination du cuivre.

### III.5.2. Les essais d'adsorption des nitrates

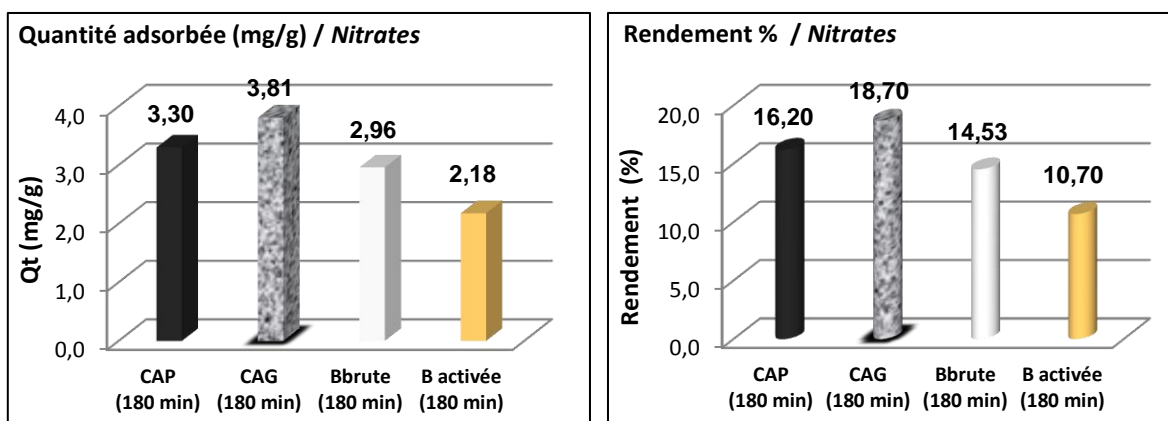
La cinétique d'adsorption des nitrates a été étudiée en solutions synthétiques de l'eau distillée ( $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) et sur une eau de forage contenant naturellement  $20,37 \text{ mg/l}$  des nitrates. La dose introduite pour chaque adsorbant était  $1 \text{ g/l}$ . Le pH des solutions traités est non ajusté. Un résumé des résultats d'adsorption des nitrates est illustré par les figures 135 et 136.



**Figure 135:** Récapitulatif des résultats optima de la cinétique d'adsorption des nitrates en eau distillée, Conditions:  $C_0 = 40 \text{ mg/l}$ , dose d'adsorbant =  $1 \text{ g/l}$ , pH non ajustée.

Les résultats que nous avons obtenus en eau distillée (figure 135) ont montré que le charbon actif en grains (CAG) est le meilleur adsorbant pour l'élimination des nitrates, bien que le temps d'équilibre soit un peu long en comparaison aux autres adsorbants (120 min).

Parallèlement à l'adsorption en eau distillée, les résultats d'adsorption en eau minéralisée indiquent également que le CAG est le plus efficace pour la rétention des nitrates. Le temps d'équilibre est de 3 heures pour tous les adsorbants testés en eau minéralisée.

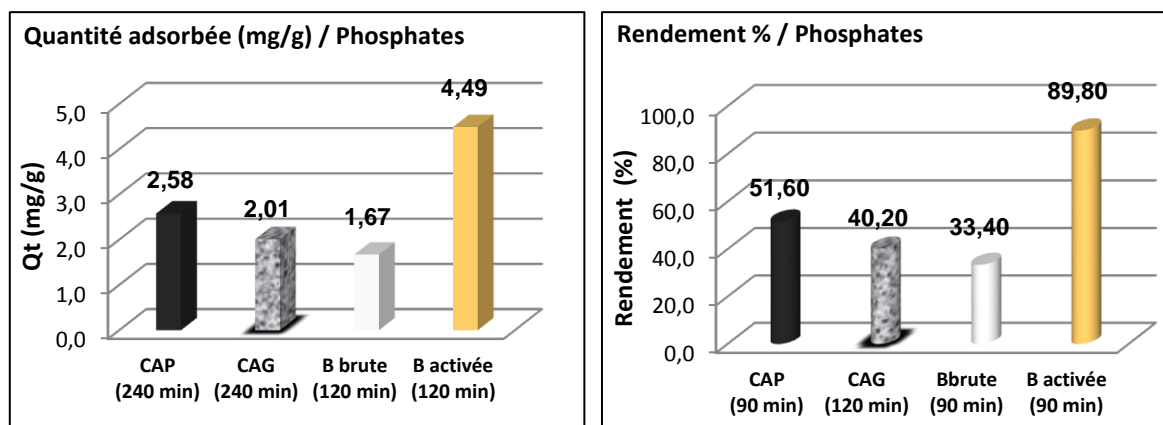


**Figure 136:** Récapitulatif des résultats optima de la cinétique d'adsorption des nitrates en **eau minéralisée**. Conditions:  $C_0 = 20,37$  mg/l, dose de l'adsorbant = 1 g/l, pH non ajustée.

Nous avons pu observer que l'activation de la bentonite n'a pas amélioré sa capacité pour la rétention des nitrates. Le récapitulatif de tous ces résultats a indiqué que l'efficacité d'adsorption des nitrates que ce soit en eau distillée ou en eau minéralisée varie dans l'ordre suivant : charbon actif en grains > charbon actif en poudre > bentonite brute > bentonite activée.

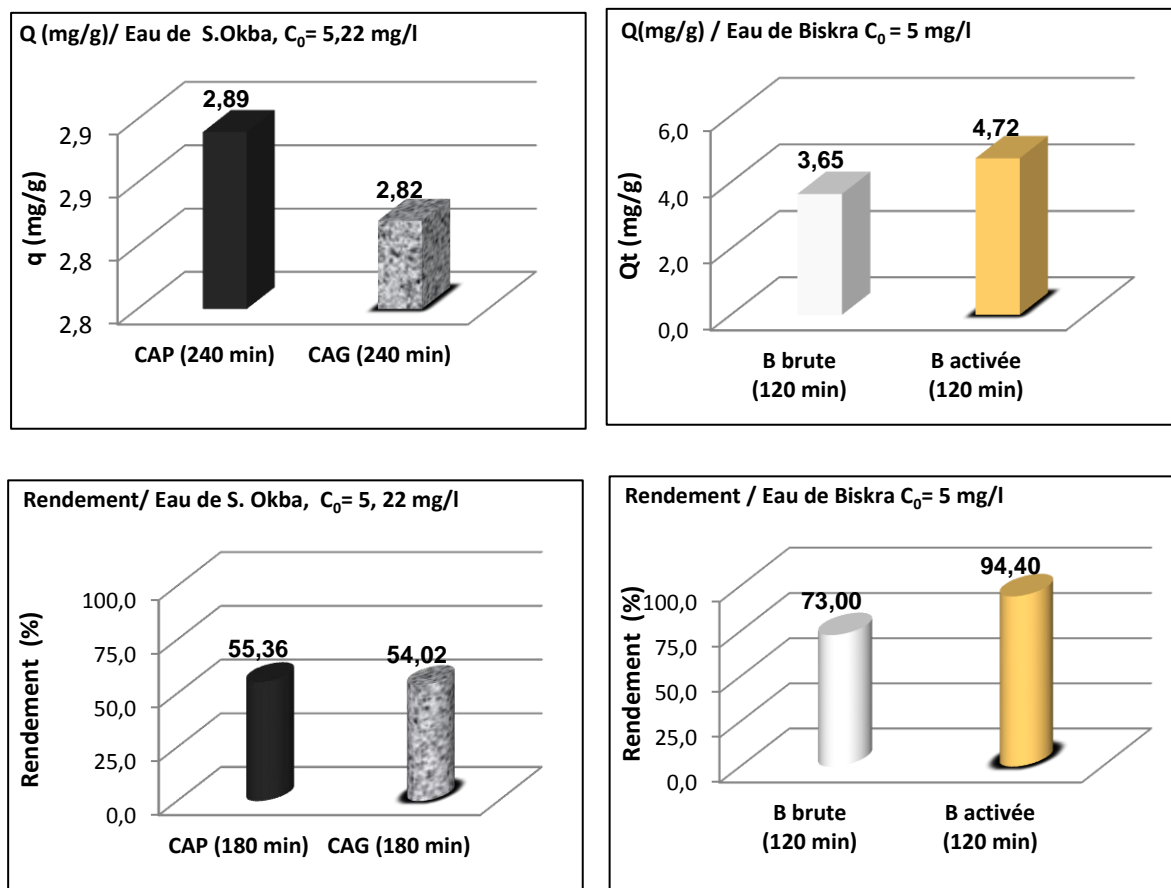
### III.5.3. Les essais d'adsorption des phosphates

La cinétique d'adsorption des phosphates a été étudiée en solutions synthétiques des phosphates dans l'eau distillée et dans une eau minéralisée dopée par une teneur déterminée en phosphates (5mg/l). La dose de l'adsorbant a été fixée à 1 g/l pour les quatre adsorbants testés. Les essais ont été réalisés à pH non ajusté.



**Figure 137:** Récapitulatif des résultats optima de la cinétique d'adsorption des phosphates en **eau distillée**. Conditions:  $C_0 = 5$  mg/l, dose d'adsorbant = 1 g/l, pH non ajustée.

A partir des résultats d'adsorption des phosphates, nous avons pu observer que la bentonite activée est de loin le meilleur adsorbant pour l'élimination des phosphates (figure 137). Le rendement maximal (89,80 %) est obtenu après 90 minutes de contact. En eau distillée, la quantité maximale adsorbée des phosphates oscille entre 2,01 et 4,49 mg/g.



**Figure 138:** Récapitulatif des résultats optima de la cinétique d'adsorption des phosphates en eau minéralisée. Conditions: dose d'adsorbant = 1g/l, pH non ajustée.

En eau minéralisée, des rendements importants ont été obtenus aussi bien pour la bentonite brute que celle activée. La quantité des phosphates adsorbée était entre 2,82 et 4,72 mg/g. L'efficacité d'élimination des phosphates varie dans l'ordre suivant : bentonite activée > bentonite brute > charbon actif en poudre > charbon actif en grains.

### III.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur la bentonite de Maghnia brute (Bb) et après activation chimique (Ba) par l'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont mis en évidence que :

- Dans les solutions synthétiques de l'eau distillée, la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre était de 2,14 mg/g et 0,70 mg/g pour la bentonite brute et activée respectivement. Pour les nitrates, la quantité maximale adsorbée était de 8,0 et 5,80 mg/g pour la Bb et la Ba respectivement. Dans le cas des phosphates, la quantité maximale adsorbée est de 1,67 mg/g obtenue sur la Bb et 4,49 mg/g en utilisant la Ba. Dans l'eau minéralisée, les adsorbants testés ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates et des phosphates.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des polluants étudiés sur la bentonite (brute et activée). De plus, le modèle de *Weber et Morris* a montré que la diffusion intraparticulaire se manifeste lors de la cinétique d'adsorption et elle s'effectue en deux ou trois étapes différentes.
- Les paramètres réactionnels comme le pH du milieu, la dose de l'argile et la teneur initiale en polluant affectent l'adsorption d'une manière significative.
- L'isotherme expérimentale d'adsorption est parfaitement représentée par les équations de *Langmuir* et *Freundlich*. En appliquant le modèle D-R, les valeurs de l'énergie d'adsorption ( $< 8$  KJ/mol) caractérisent les réactions d'adsorption faibles et indiquent la dominance des interactions de type physique pour les trois polluants.

La comparaison de tous les résultats des études cinétiques nous permet de conclure que le charbon actif en poudre (CAP) et la bentonite de Maghnia non activée (Bb) sont les plus efficaces pour l'adsorption du cuivre, malgré que le temps d'équilibre est un peu long en utilisant le CAP. Les nitrates sont mieux adsorbés par le charbon actif en grains aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée. Pour l'élimination des phosphates, les résultats des études cinétiques ont montré que la bentonite activée est très efficace en comparaison aux autres adsorbants.

Nos résultats ont montré aussi que l'activation chimique de la bentonite par l'acide sulfurique a amélioré nettement sa capacité sorptionnelle lors de l'adsorption des phosphates. En outre, les essais sur les eaux minéralisées ont indiqué une bonne performance du procédé d'adsorption pour la dénitrification et la déphosphatation des eaux.

## ***Conclusion générale***

## **Conclusion Générale**

---

Cette étude s'est inscrite dans le cadre global de la recherche dans le domaine de traitement des eaux destinées à l'alimentation en eau potable. En particulier l'optimisation du procédé d'adsorption pour l'élimination des contaminants indésirables à partir des eaux naturelles.

Dans ce contexte, le travail présenté dans cette thèse a eu pour objectif principale d'étudier l'élimination du cuivre, des nitrates et des phosphates par adsorption sur des charbons actifs et des bentonites, en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels sur le mécanisme d'adsorption. Les adsorbants que nous avons utilisés sont le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG), la bentonite de Maghnia à l'état brut (Bb) et activé chimiquement (Ba) par l'acide sulfurique. Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques de l'eau distillée ou des eaux minéralisées. Des applications du procédé d'adsorption pour l'élimination des nitrates à partir des eaux naturellement minéralisées ont été effectuées.

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de la thèse à l'élaboration d'une synthèse bibliographique des connaissances concernant les aspects théoriques et pratiques relatifs à ce sujet. Nous avons donné dans un premier temps, un état de connaissances sur les contaminants étudiés, on a également insisté sur l'effet nocif de ces polluants sur l'être humain et sur l'environnement ce qui nécessite leurs élimination à partir des eaux de consommation. Deuxièmement, on a passé en revue les différents aspects théoriques de l'adsorption en détaillant la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption pour décrire le phénomène d'adsorption. En fin, nous avons exposé un état des connaissances sur les charbons actifs et les argiles et leurs utilisations comme des adsorbants dans le domaine de traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

La deuxième partie de la thèse a eu pour objectif de présenter le protocole expérimental suivi et de discuter les résultats des essais d'adsorption que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude. Nous avons commencé par une description de la préparation des solutions mères et les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées, puis nous avons décrit les méthodes de dosage et les principales caractéristiques des adsorbants testés.

Pour chaque polluant étudié, des essais d'adsorption dans des solutions aqueuses ont été effectués en utilisant les quatre adsorbants testés. Nous avons étudié également l'influence de certains paramètres sur l'adsorption tels que le temps d'agitation, le pH du milieu et le rapport

adsorbat/adsorbant. Des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption ont été appliqués pour simuler les données expérimentales et décrire les mécanismes mis en jeu.

Subséquentement, les résultats des essais expérimentaux sur les charbons actifs (CAP et CAG) ont montré l'efficacité des deux charbons pour l'élimination des contaminants étudiés. Dans l'eau distillée, les valeurs maximales obtenues de la quantité adsorbée de cuivre étaient de 2,2 et 0,73 mg/g respectivement sur le CAP et le CAG. Pour les nitrates, la quantité maximale adsorbée est de 8,17 mg/g (sur CAP) et 13,16 mg/g (sur CAG). Tandis que, les valeurs maximales de l'adsorption de phosphates sont de 2,42 mg/g (CAP) et 2,99 mg/g (CAG). Le temps d'équilibre pour l'adsorption des trois éléments étudiés oscille entre 30 minutes et 4 heures. Nous avons également marqué l'efficacité du charbon actif en poudre et en grains pour l'élimination des nitrates et des phosphates dans des eaux minéralisées.

L'analyse des résultats de l'étude cinétique a montré que l'adsorption sur les deux charbons actifs est un processus plutôt complexe. Les données expérimentales sont parfaitement décrites par le modèle de pseudo-second ordre. De plus, le modèle cinétique de *Weber et Morris* a révélé que la diffusion entre les pores de charbon actif est impliquée dans le mécanisme d'adsorption et s'effectue en deux étapes distinctes. En outre, cette diffusion n'a pas été la seule étape qui détermine la vitesse de diffusion pour la totalité de réaction.

Pour l'effet de la variation des paramètres réactionnels, nos résultats ont indiqué que la valeur de pH de la solution, la dose de charbon actif introduite et la concentration initiale en polluant influent considérablement sur le processus d'adsorption, ce qui affecte les taux d'élimination des polluants étudiés.

Les données expérimentales ont montré que l'isotherme d'adsorption sur les charbons actifs correspond à l'isotherme de type I dans le cas d'adsorption de cuivre. Tandis que, dans le cas d'adsorption des nitrates et des phosphates était de type II suivant la classification de *Brunauer*.

Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption ont montré l'applicabilité de tous les modèles étudiés. Les meilleurs isothermes ayant permis de bien décrire les données expérimentales de l'adsorption sont ceux de *Langmuir* et de *Freundlich*.

Les valeurs calculées de l'énergie d'adsorption sont inférieures à 8 KJ/mol pour les trois polluants étudiés, ce qui caractérise les interactions d'adsorption faibles et indique également la dominance des forces de type physique.

Les essais d'adsorption du cuivre, des nitrates et des phosphates sur la bentonite de Maghnia

brute (Bb) et après activation chimique (Ba) ont mis en évidence que dans les solutions synthétiques de l'eau distillée, la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre était de 2,14 mg/g (85,60 %) et 0,70 mg/g (27,80%) respectivement pour la bentonite brute et celle activée. Pour les nitrates, la quantité maximale adsorbée était de 8,0 (20 %) et 5,80 mg/g (14,50 %) respectivement pour la Bb et la Ba. Dans le cas des phosphates, la quantité maximale adsorbée est de 1,67 mg/g (33,40 %) obtenue sur la Bb et 4,49 mg/g (94,40%) en utilisant la Ba. En utilisant les eaux minéralisées, les adsorbants testés ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates et des phosphates.

L'analyse de l'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo-seconde ordre est le modèle le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption des polluants étudiés sur la bentonite (brute et activée). En effet, les quantités d'adsorption expérimentales se rapprochent des quantités calculées par ce modèle et les coefficients de corrélation sont très élevés. Ceci est valable pour les trois contaminants étudiés. De plus, le modèle de *Weber* et *Morris* a indiqué que la diffusion intraparticulaire s'effectue en deux ou trois étapes différentes, elle n'est pas la seule étape limitant la cinétique de sorption.

L'étude de l'effet de pH du milieu, de la dose de l'argile et de la teneur initiale en polluant a montré que ces paramètres réactionnels affectent considérablement le processus d'adsorption. En ce qui concerne l'isotherme expérimentale d'adsorption, les résultats ont montré que les équations de *Langmuir* et *Freundlich* décrivent parfaitement les données d'adsorption. En outre, les valeurs de l'énergie d'adsorption issues du modèle *D-R* indiquent la dominance des interactions faibles et de type physique.

La comparaison de tous les résultats des études cinétiques nous permet de conclure que le charbon actif en poudre (CAP) et la bentonite de Maghnia non activée (Bb) sont les plus efficaces pour l'adsorption de cuivre, malgré le temps d'équilibre est un peu long en utilisant le CAP. Les nitrates sont mieux adsorbés par le charbon actif en grains aussi bien en eau distillée qu'en eau minéralisée. Pour l'élimination des phosphates, les résultats des études cinétiques ont montré que la bentonite activée est très efficace par rapport aux autres adsorbants.

Nos résultats nous ont permis d'affirmer aussi que l'activation chimique de la bentonite par l'acide sulfurique a amélioré nettement sa capacité sorptionnelle et ceci seulement lors de l'adsorption des phosphates. En outre, les essais sur les eaux minéralisées ont indiqué une



bonne performance du procédé d'adsorption pour la dénitrification et la déphosphatation des eaux minéralisées de la région de Biskra.

Comme perspective à ce travail, les travaux de recherches présentés dans cette étude devront se poursuivre dans le but d'améliorer les caractéristiques des adsorbants étudiés d'une part et de trouver d'autre part de nouveaux matériaux adsorbants performants et moins coûteux. Ces travaux doivent s'orienter vers l'application de cette technique pour le traitement des eaux naturelles contaminées. Nous incitons également à étudier le renforcement des installations de déminéralisation par une étape d'adsorption afin de réduire les taux des nitrates dans les eaux souterraines contaminées en particulier celles qui se trouvent à proximité des zones agricoles.

## ***Références bibliographiques***

## Références bibliographiques

---

- **A.M.C.**, *Annuaire des minéraux du Canada, Canada* (2000).
- **A.P.P.L.**, (1994) Agence pour la Promotion et la Protection du Littoral Algérois. Dans le site internet : [www.appl.dz/spip.php?rubrique43](http://www.appl.dz/spip.php?rubrique43).
- **Abdelbaki C., Boukli H.** (2007). Etude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen. *Revue des Energies Renouvelables*, Vol. 10 (2). pp. 257 -263.
- **Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T.Z., Gaid A.** (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduelles industrielles. Cas du Cd(II) et du Zn(II), *Rev. Sci. Eau.*, Vol 3 (2), pp.33 - 40.
- **Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E.** (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- **Afoufou F., Achour S.** (2002). Effet de la Preoxydation au Permanganate de Potassium sur L'élimination des Substances Humiques par Flocculation. *Courrier du Savoir*. Vol. 2, pp. 41 - 46
- **Aissaoui A.** (2013). Evaluation du niveau de contamination des eaux de barrage Hammam Grouz de la région de Oued Athmania (wilaya de Mila) par les activités agricole. Mémoire de Magister en biologie. Spécialité : Ecologie végétale appliquée et gestion de l'environnement, Université de Tizi-Ouzou. P75.
- **Aksu Z., Isoglu I.A.**, (2005). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, N° 40, pp. 3031–3044, [doi:10.1016/j.procbio.2005.02.004](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.004)
- **An H.K., Park B.Y., Kim D.S.**, (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- **Alemdaroglu T., Akkus G., Onal M., Sarikaya Y.** (2003). Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment. *Turk. J. Chem.* 27. pp, 675-681.
- **Almardini F.** (2008). Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, France.
- **Alouane H.** (2012). Evaluation des teneurs en nitrates dans les sols et dans les eaux captées et émergentes en zones à vocation agricole. Impact des nitrates sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Mémoire de magistère. Université de Constantine. Algérie.
- **Amirouche L.** (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de magister. Université de Tizi-Ouzou- Algérie.
- **Arivoli S., Nandhakumar V., Saravanan S., Nagarajan S.** (2009). Adsorption dynamics of copper ion by low cost activated carbon, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol 34, N° 1A, pp.1-

12.

- **Arnaudet L., Bonnet-Lebrun A.S.** (2010). *Agriculture et ressources naturelles : le cas de l'eau. Rapport. Centre de formation sur l'environnement et la société, Paris.*
- **Arris S.** (2008). *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université de Constantine. Algérie.*
- **Baali F., Rouabhia A., Kherici N., Djabri L., Bouchaou L., Hani A.** (2007). *Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérien), Estudios Geológicos, Vol 63 (2), pp.127-133.*
- **Babakhouya N.** (2010). *Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Mémoire de magistère en génie de l'environnement, Université M'Hamed Bougara Boumerdès. Algérie.*
- **Bahroun S., Kherici B.H.** (2011). *Évaluation de l'indice de pollution organique dans les eaux naturelles. Cas de la région d'El Terf (Nord - Est algérien), Larhyss Journal, n°9, pp. 171-178.*
- **Banas J., Lata C.** (2006). *Les nitrates. Rapport, Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution Université Paris-Sud, France.*
- **Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F.,** *A review of Active Carbon, Marcel Dekker, New York, (1988).*
- **Bansal R.C., Goyal M.** *Activated Carbon Adsorption. CRC Press Taylor & Francis Group. USA, (2005).*
- **Basha S., Murthy Z.V.P., Jha B.** (2009). *Sorption of Hg (II) onto Carica papaya: Experimental studies and design of batch sorber. Chem. Eng. J., N° 147, pp.226–234, doi:10.1016/j.cej.2008.07.005*
- **Beaudin I.** (2013). *Revue de littérature ; la mobilité du phosphore. rapport, Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec, Canada.*
- **Bekele W., Faye G., Fernandez N.** (2014). *Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. International journal of research in pharmacy and, BATHEJA Vol. 4 (1), pp. 192-201.*
- **Belghitimi L., Chahlaoui A, Bengoumi D, El Moustane. R.** (2013). *Étude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe Plio -Quaternaire dans la région de Meknès (Maroc), Larhyss Journal, n°14, pp. 21-36.*
- **Benadda I., Errih M., Chiboub F. A.** (2003). *Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager, colloque international Oasis, Eau et Population, Biskra, Algérie.*
- **Bendaho D., Ainad T.D., Bassou D.** (2014). *Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout-Naama sud-ouest algérien. Revue science des matériaux, N°02, pp.23-34.*
- **Bengherbia A., Hamaidi F., Zahraoui R., Hamaidi M.S., Megateli S.** (2014). *Impact des rejets des eaux usées sur la qualité physico-chimique et bactériologique de l'Oued Beni Aza (Blida, Algérie). Lebanese Science Journal, Vol. 15, No. 2, pp. 39-51.*

- 
- **Benmani K.** (1995). *Pollution des eaux par les nitrates en Algérie. 2<sup>ème</sup> colloque national Climat et Environnement. Oran. Algérie.*
  - **Bentouati L., Bouzidi A.** (2011). *Etude de la qualité des eaux souterraines de la wilaya de Sétif, Science Lib, Editions Mersenne, Vol 3, n° 111207, pp, 1-10.*
  - **Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpaa M.** (2010). *Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal, Vol. 163 (3), pp. 317-323, doi:10.1016/j.cej.2010.08.008*
  - **Bhattacharyya K.G., Gupta S.S.** (2011). *Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. Desalination, Vol. 272, pp. 66–75, doi:10.1016/j.desal.2011.01.001*
  - **Blais S., Patoine M.** (2002). *Le phosphore en milieu aquatique dans les agroécosystèmes. Colloque sur le phosphore, Ordre des agronomes du Québec, Canada.*
  - **Blandine L.** (2003). *La pollution par les matières phosphorées en Bretagne Sources, transfert et moyens de lutte. Document technique.*
  - **Bohli T., Villaescusa I., Ouederni A.** (2013). *Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. J Chem. Eng. Process Technol, Vol 4, pp.1-7, <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000158>*
  - **Bostrom B., Jansson M., Forsberg C.** (1988). *Phosphorus release from lake sediments. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol., Vol.18, pp. 5-59.*
  - **Boualla N., Benziane A.** (2011). *Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkhia d'Oran. Afrique SCIENCE, Vol. 07(2), pp.56-73.*
  - **Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T., Pojer K.** (2002). *Bassin Rhone-Méditerranée-Corse, Guide technique N° 7, Pollution toxique et écotoxicologie.84p.*
  - **Boudjadja A., Messahel M., Pauc H.** (2003). *Ressources hydriques en Algérie du Nord, Revue des sciences de l'eau, Vol. 16, (3), pp. 285-304.*
  - **Bougdah N.** (2007). *Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.*
  - **Bougherira N., Aoun-Sebaiti B.** (2012). *Impact des rejets urbains et industriels sur l'eau superficielle et souterraine dans la plaine d'Annaba (Algérie), courrier du savoir n°13, 63-69.*
  - **Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J.** (2012). *Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, N° 43, pp. 741–749, doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011*
  - **Boukerma H.** (2011). *Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique. Mémoire de Magistère en chimie, Université Mentouri de Constantine. Algérie.*
  - **Boukrah H.** (2008). *Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.*
  - **Bouras O.** (2003). *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et*

- caractérisation. Thèse de doctorat en chimie et microbiologie de l'eau, Université de Limoges. France.
- **Bouziane N.** (2007). *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.*
  - **Broll N.,** (1996). *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. Techniques de l'ingénieur 1080, <http://www.techniques-ingenieur.fr>.*
  - **Brunauer S.** (1943). *The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511p.*
  - **Bryson P. D.** (1996). *Drugs and toxins causing Methemoglobinemia, In Comprehensive review in toxicology for emergency clinicians Taylor & Francis, Washington, D.C., pp. 372-379.*
  - **Burch, R.E., Hahn, H.K.J., Sullivan, J.F.** (1975). *Newer aspects of the roles of zinc, manganese and copper in human nutrition. Clin. Chem., 21: 501.*
  - **Cabanes F.** (2006). *Déphosphatation Des Effluents: Précipitation et Valorisation Du Phosphore. Thèse de doctorat en génie des matériaux. Institut national polytechnique de TOULOUSE, France. 219 p.*
  - **Caillère S., Hénin S., Rautureau M.,** *Minéralogie des argiles, Edition Masson. California,(1982).*
  - **Calvet R.** (1989). *Adsorption of Organic Chemicals in Soils. Environmental Health Perspectives, Vol. 83, pp. 145-177.*
  - **Cardot C.,** *Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (1999).*
  - **Cardot C.,** *Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).*
  - **Castillon P.** (2005). *Le phosphore : sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation. INRA Prod. Anim., Vol. 18 (3), pp. 153-158.*
  - **Cazalet M.L.** (2012). *Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques- Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de doctorat en chimie, INSA Lyon, France.*
  - **CE (Communauté Européennes).** (2003). *Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003, Publication des communauté Européennes, Luxembourg.*
  - **Ceçen F., Aktas O.,** *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment. Edition Wiley-VCH Verlag et Co. KGaA. Germany, (2012).*
  - **Cemagref,** *Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE 29, édition Cemagref, Paris, (2004).*
  - **Chen J.P., Chua M.L., Zhang B.** (2002). *Effects of competitive ions, humic acid, and pH on removal of ammonium and phosphorous from the synthetic industrial effluent by ion exchange resins. Waste Manage, Vol. 22, pp. 711–719. doi: 10.1016 / S0956-053X (02) 00051-X*
  - **Cho D.W., Chon C.M., Kim Y., Jeon B.H., Schwartz F.W., Lee E.S., et Song H.** (2011). *Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. Chemical Engineering Journal. N° 175, pp. 298-305, doi:10.1016/j.cej.2011.09.108*
  - **Choumane F.Z.** (2015). *Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat en chimie de l'environnement. Université Abou Beker Belkaid*

- Tlemcen. Algérie.
- **CNRS.**, Centre National de la Recherche Scientifique, dossier sur l'eau, (2005). Sur le site [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/07\\_pollution.htm](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/07_pollution.htm)
  - **Cousin S.**, (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation. Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V. France.
  - **D'Angelo P.** (2005). X-ray Absorption Investigation of a Unique Protein Domain Able To Bind both Copper(I) and Copper(II) at Adjacent Sites of the N-Terminus of Haemophilus ducreyi Cu,Zn Superoxide Dismutase Biochemistry , Vol. 44, pp. 13144-13150.
  - **Daines C., Boskaya B.** (2008). Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Anjou Recherche, Centre de Recherche sur l'Eau, Rapport, Cedex, Paris.
  - **Daniels R.R., Struckmeyer B.E., Peterson L.A.** (1972). Copper toxicity in Phaseolus vulgaris L as influenced by iron nutrition. I. An anatomical study. Journal of the American Society for Horticultural Science, Vol. 97, pp. 249-254.
  - **Danish M., Hashim R., Mohamad Ibrahim M.N., SulaimèààO.** (2013). Characterization of physically activated acacia mangium wood-Based carbon for the removal of methyl orange dye. BioResources, Vol. 8 (3), pp. 4323-4339.
  - **Dassamiour M.** (2012). Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale). Thèse. Doctorat En Sciences. Faculté des Sciences de la Terre. Université d'Annaba, Algérie.
  - **David D.** (2003). Matériaux., Analogues, archéologiques et corrosion, Edition Bio intelligence service. Paris. 76 p.
  - **Davis G.K., Mertz W.** Copper. Trace elements in human and animal nutrition. Vol. 1. 5 Ed W. Mertz (dir. De publ.). Academic Press, New York, (1987).
  - **Degrémont.** Memento technique de l'eau, 10<sup>ème</sup> Ed. Tome 1. Edition Lavoisier, Paris, (2005).
  - **Degrémont.**, Memento technique de l'eau, 9<sup>ème</sup> Ed. Degrémont, Paris (1989).
  - **Demiral H., et Gunduzoglu G.** (2010). Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. Bioresource Technology. N° 101, pp.1675-1680, [doi:10.1016/j.biortech.2009.09.087](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.087)
  - **Deng L., et Shi Z.** (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, N° 637, pp.188–196, [doi: 10.1016/j.jallcom.2015.03.022](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022)
  - **Derafa G.** (2014). Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. Mémoire de magister. Université Ferhat Abbas-Setif. Algérie.
  - **Deronzier G., Choubert J.M.** (2004). Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, Document technique FNDAE 29, édition Cemagref, Paris.
  - **Desjardins R.**, Le traitement des eaux. 2<sup>ème</sup> édition. Presses internationales polytechnique. Canada (1997).

- 
- **Diafi M.** (2013). *Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium. Thèse de doctorat en génie chimique, Université de Biskra. Algérie.*
  - **Djebbar M.** (2014). *Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Université d'Oran. Algérie.*
  - **Djeffal L.** (2008). *Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba. Mémoire de Magister en chimie physique, Université d'Annaba, Algérie.*
  - **Djelloul C.** (2014). *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat, Université de Biskra. Algérie.*
  - **Djorfi S., Fofou A., Majour H., Bellolou L., Hani, A., Djabri L.** (2010). *Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zeid, N° 8, 150-157.*
  - **Douiche A.** (2010). *Phénomène de la remontée ; impact et conséquence sur la nappe phréatique d'Oued Souf (cas de la zone de rejet, Ville d'El Oued). Les enjeux de la qualité dans le secteur de l'eau et de l'assainissement en Algérie, Apport des techniques Nucléaires., EQSEAATN'2010, Tipaza. Algérie.*
  - **Drouiche A., Rezeg A., Bougherira N., Hamzaoui W., Djabri L.** (2011). *Mise en évidence d'une pollution des eaux par les nitrates au niveau de la nappe du Mio-pliocène d'El Ghrous (Biskra), 1<sup>er</sup> séminaire international d'étude sur l'Agriculture biologique et Développement durable. Oran. Algérie.*
  - **Dubin M.M., Radushkevich L.V.** (1947). *Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR. N° 55, pp. 331–333.*
  - **Dubin M.M.** (1974). *The surface and porosity of adsorbents. Russ. Chem. Bull., Vol. 23 (5), pp. 958–971.*
  - **Duong D.D.** *Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London, (1998).*
  - **El Haouati H., Guechaoui M., Arab A.** (2013). *Effet de l'eutrophisation sur les milieux aquatiques: Barrage de Hammam Boughrara, Tlemcen, USTHB-FBS-4<sup>th</sup> International Congress of the population & animal communities 'CIPCA4', Bechar. Algérie.*
  - **Eloussaief M., Jarraya I., Benzina M.** (2009). *Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. Applied Clay Science, Vol. 46, pp. 409–413, doi:10.1016/j.clay.2009.10.008*
  - **Elovich S.Y., Larinov O.G.** (1962). *Theory of Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes on Solid (I) Equation of Adsorption from Solutions and the Analysis of its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk. N° 2, pp. 209-216.*
  - **Elser, J., Bennett E.** (2011). *Phosphorus cycle: A broken biogeochemical cycle. Nature 478, pp. 29-31.*



- 
- **ENOF.** (2007). *Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaghanem (M'zila), Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.*
  - **Environnement Canada.** (1994), *Rapport Sommaire : inventaire national des rejets de polluants. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, 16-20.*
  - **Environnement Canada.** (1997). *Méthode d'essai biologique. Essai de survie et de croissance des larves dulcicoles chironomes (Chironomus tentans ou Chironomus riparius) dans les sédiments. Série de la Protection de l'environnement, Rapport SPE 1/RM/32. Ottawa, 133 p.*
  - **Eren E.** (2008). *Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. Journal of Hazardous Materials, N° 159, pp. 235–244, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.035*
  - **Eren E., Afsin B., Onal Y.** (2009). *Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. Journal of Hazardous Materials, Vol. 161, pp. 677–685, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.020*
  - **Errais E.** (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg. France.*
  - **Ettlili N.** (2008). *Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en poste-combustion. Thèse de doctorat en génie des procédés et des produits, Université de Lorraine. France.*
  - **Everelt D.H.** (1979). *Adsorption at the liquid/solid interface, Colloid surface, Vol. 3, chap2, The Chemical soc. London.*
  - **Fardeau, J.C., Conesa, A.P.** (1994). *Le phosphore. in: Bonneau et Souchier, Pédologie, 2.Constituants et propriétés du sol. Masson, pp. 557-568.*
  - **Fekhaoui M., Devaux A., Keck G.** (1986). *Toxicité aigüe et distribution tissulaire du cuivre lors d'intoxication subaigue chez la truite arc-en-ciel (SALMO. GAIRDNERI), Bulletin de l'institut scientifique, Rabat. N° 10, pp.155-163.*
  - **Fiessinger F.,** *Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, Journées Informations Eaux.Tome1.Poitiers.France, (1980).*
  - **Fletcher J.R., Law S.J., Walters A.H.** (1987). *Effect of cooking on the nitrate levels in vegetables. Nutrition and health (Berkhamsted, Hertfordshire), Vol. 5, n° 1-2, 61 p.*
  - **Fournier J.P.** (2006). *Evaluation d'une technologie compacte de production d'eau potable. Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en sciences de l'environnement. Université Du Québec. Montréal. Canada.*
  - **Foy C.D., Chaney R.L., White M.C.** (1978). *The physiology of metal toxicity in plants. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, Vol. 29, pp. 511-566.*
  - **Freundlich, H.M.F.** (1906). *Über die adsorption in losungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), pp. 385–470.*
  - **Frossard E., Julien E., Neyroud J A., Sinaj S.** (2004). *Le phosphore dans les sol, État de la situation en Suisse., Cahier de l'environnement n° 368., Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage Berne, 180 p.*

- 
- **Gaudreau D., Mercier M.** (1998). *La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural. Module de santé environnementale de la Direction de la santé publique de la Montérégie. France.*
  - **Ghaedi A.M., Ghaedi M., Vafaei A., Irvani N., Keshavarz M., Rad M., Tyagi I., Agarwal S., V.K. GUPTA.** (2015). *Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. Journal of Molecular Liquids, N° 206, pp. 195–206, <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.02.029>*
  - **Gherbi N.** (2008). *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.*
  - **Gidas M.B.** (1998). *Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal, Canada.*
  - **Giles C.H., Smith D., Huitson A.** (1974). *A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 47 (3), pp.755-765.*
  - **Giroux M., Royer R.** (2006). *Influence des modes de fertilisation sur les pertes d'éléments nutritifs dans les drains agricoles sous le maïs-grain, l'orge et le canola. Observatoire de la qualité des sols du Québec site de Saint-Lambert de Lauzon. Cahier de l'observatoire de la qualité des sols du Québec n° 6. London.*
  - **GLS.** (2006). *L'élimination des pesticides pour la production d'eau potable. Mémotec n° 08. Révision A.*
  - **Gonzalez Pradas E., Villafranca Sanchez M., Canton Cruz F., Socias Viciana M., Fernandez Perz M.** (1994). *Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite, Journal chemical technology and biotechnology, Vol. 59, 289-295, doi: 10.1002/jctb.280590312*
  - **Gorell J.M., Johnson C.C., Rybicki B.A.** (1999). *Occupational exposure to manganese, copper, lead, iron, mercury and zinc and the risk of Parkinson's disease. Neurotoxicology 20 (2–3), pp 239–247.*
  - **Gourdon,** (1997). *Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols. Approche*
  - **Gracian C., (2000),** *Phosphore et lisier de porc : Solution et gestion des boues. Techni porc (23) 3, pp. 7-16.*
  - **Grouz J.N.A.** (2015). *Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine : un nouveau contexte suite à l'amélioration du traitement des eaux usées. Biochimie, Biologie Moléculaire, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.*
  - **Guasmi, I., Djabri, L., Hani, A., Lamoureux, C.** (2006). *Pollution des eaux de l'oued Medjerda par les nutriments. Larhyss Journal, N° 5, pp. 113-119.*
  - **Haddoud M.** (2013). *Contribution à l'étude des éléments chimiques en traces dans les eaux souterraines profondes de la wilaya de Biskra- Cas du cuivre et du zinc. Mémoire de Magister, Université de Biskra. Algérie.*

- **Hadj Salah N.** (2012). *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.* Thèse de Doctorat en chimie. Université de Constantine. Algérie.
- **Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T.** (1966). *Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions.* *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 5, pp. 212-223, doi: [10.1021/i160018a011](https://doi.org/10.1021/i160018a011)
- **Hamdaoui O., Naffrechoux E.** (2005). *Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté.* *Lebanese Science Journal*, Vol. 6 (1), pp. 59-68.
- **Hamdi N., Srasra E.** (2012). *Removal of phosphate ions from aqueous solution using Tunisian clays minerals and synthetic zéolite.* *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 24 (4), pp. 617–623, doi: [10.1016/S1001-0742\(11\)60791-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60791-2)
- **Haridi A., Taammallah F.T., Ziouch O.R., Ounissi M.** (2012). *Le phosphore dissous dans la rivière-estuaire du Mafrag: Répartition et niveaux de concentrations.* *Revue Nature & Technologie.* N° 07, pp.102-108.
- **Harrat N.** (2007). *Qualité des eaux de surface de l'Est algérien et leur réactivité vis-à-vis du chlore,* thèse de magister en géologie, option : Hydrochimie, université d'Annaba, p95.
- **He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y.** (2010). *Organoclays prepared from montmorillonite with different cation exchange capacity and surfactant configuration.* *Applied Clay Science*, N° 48, pp. 67–72, doi:[10.1016/j.clay.2009.11.024](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.024)
- **Hénin, S.** (1981). *Le cycle d'azote, les problèmes de fertilisation et de pollution.* C.R. des séances de l'Acad. D'Agr. de France.
- **Hernot F.** (2016). *L'argile, son utilisation à l'officine.* Thèse de doctorat en pharmacie, Université d'Angers. France.
- **Hinz C.** (2001). *Description of sorption data with isotherm equations.* *Geoderm.* Vol.99. pp 225–243.
- **Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C.** (2005). *Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust.* *Bioresource Technology*, 96, pp.1285–1291, doi:[10.1016/j.biortech.2004.10.021](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.10.021)
- **Ho Y.S., Mckay G.** (1999). *The sorption of lead (II) ions on peat,* *Water Res.*, Vol 33 (2), pp. 578-584, doi: [10.1016/S0043-1354\(98\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00207-3)
- **Ho Y.S., Mckay G.** (2002). *Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper (II) on to Peat.* *Adsorption Science & Technology* Vol. 20 N°. 8, pp. 797-815.
- **Ho Y.S., Mckay G.,** (1998). *Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.* *Trans IChemE*, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
- **Ho Y.S., NgJ Y., Mckay G.** (2000). *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents.* *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), pp.189-232.
- **Hopkins W.G.,** *Physiologie végétale*, 1<sup>ère</sup> éd. De Boeck Supérieur. Bruxelles, p 514, (2003).
- **Huang W., Yu X., Tang J., Zhu Y., Zhang Y., Li D.** (2015). *Enhanced adsorption of phosphate by flower-like mesoporous silica spheres loaded with lanthanum.* *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 217, pp. 225-232, doi:[10.1016/j.micromeso.2015.06.031](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.06.031)

- **Huss M. J.** (2011). *Les risques sanitaires des métaux lourds et d'autres métaux*. Commission des questions sociales, de la santé et de la famille. Doc. 12613. Groupe socialiste. Luxembourg, 13 p.
- **Hussain S., Abdul Aziz H., Isa M.H., Ahmad A., Leeuwen J.V., Zou L., Beecham S., Uma M.** (2011). *Orthophosphate removal from domestic wastewater using limestone and granular activated carbon*. *Desalination*, 271, 265-272. doi:10.1016/j.desal.2010.12.046
- **I.C.A., International Copper Association,** (1998). *Le cuivre et l'environnement*.
- **Ibanez E.F.** (2002). *Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*. Thèse de Doctorat en Sciences. Institut de chimie, Université de NEUCHÂTEL. Suisse.
- **Ibn Ghazala M.** (2009). *Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds*. Thèse de doctorat en chimie physique, Université Mohammed V. Rabat. Maroc.
- **INERIS.,** *Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire. Données technico - économiques sur les substances chimiques en France - Agence de l'Eau, France,* (2013).
- **INVS, (2016)** *Santé publique de France, Institut de veille sanitaire, Histoire-etat-des-lieux-surveillance-épidémiologique*. Sur le site. <http://invs.santepubliquefrance.fr/>
- **Irtelli B., Petrucci W. A., Navari-Izzo F.,** (2009). *Nicotianamine and histidine/proline are, respectively, the most important copper chelators in xylem sap of Brassica carinata under conditions of copper deficiency and excess."* *Journal of Experimental Botany*, Vol. 60 (1), pp. 269-277.
- **Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z.** (2010). *Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay*. *Desalination*, Vol. 252, pp. 33–39, doi:10.1016/j.desal.2009.11.005
- **Jiang S., Wang X., Yang S., Shi H.** (2016). *Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess*. *Environ Sci. Pollut. Res.*, Vol. 23, pp. 2628–2639, doi 10.1007/s11356-015-5443-1
- **JORA;** *Journal officiel de la république algérienne,* 2011. Décret exécutif du 19 Juin. 34, Algérie.
- **Karge H.G., Weitkamp J.,** *Adsorption and Diffusion*. Vol. 7, Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2008).
- **Keddal H., Yao N'dri J.** (2008). *Impacts de l'intensification agricole sur la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines*. *Revue HTE N°138*, pp.13-29.
- **Keirsse J., (2003).** *Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique*. Thèse de doctorat, Université de rennes. France.
- **Khalfaoui A.** (2012). *Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane*. Université Mentouri de Constantine. Algérie.
- **Kheliel O., Youcef L., Ouakouak A.K., Achour S.** (2016). *Dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra (Algérie) par adsorption sur la bentonite brute et activée de Mostaghanem*. Cinquième Forum de l'eau, Mahdia, Tunisie.
- **Kilpimaa S., Runtti H., Kangas T., Lassi U., Kuokkanen T.** (2015). *Physical activation of carbon*

residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, N° 21, pp. 1354-1364, doi:10.1016/j.jiec.2014.06.006

- **Kitano M., Takada N., Chen T., Ito H., Nomura T., Tsuda H., Wild, C. P. et Fukushima, S.** (1997). Carcinogenicity of methylurea or morpholine in combination with sodium nitrite in rat multi-organ carcinogenesis bioassay, *Jpn J Cancer Res*, Vol. 88 (9), pp. 797-806.
- **Koller E.**, Aide-mémoire Génie chimique. 3<sup>ème</sup> édition. Edition Dunod. Paris, (2009).
- **Komarek M., Cadkova E., Chrastny V., Bordas, F., et Bollinger, J. C.** (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects." *Environment International*, Vol. 36 (1), pp. 138-151.
- **Krou N.J.** (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ad-ox d'élimination de polluants organiques. Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse. France.
- **Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C.** (2010). Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604
- **Kuo S., Lotse E.G.** (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 36, pp. 725-729.
- **L'hirondel J.L.** (1996). Les nitrates et l'homme, le mythe de leur toxicité, les Editions de l'institut de l'environnement, 142 p.
- **La vie naturelle.com.** (2005). Phosphates dans l'alimentation : les enfants poussées au bord de la folie. Site internet. <http://www.la-vie-naturelle.com/>
- **Lacroix A., Beaudoin N.** (2007), Désintensification et préservation des ressources naturelles (eau et sols). Dossier de l'environnement de l'INRA n°24, pp. 83-85.
- **Lagergren S., et Svenska B.K.** (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. *Veternskapsakad Handlingar*, N° 24 (4), pp. 1-39.
- **Lameche L.** (2013). Synthèse de nanoparticules de pbO<sub>2</sub>: corrélation entre la taille des grains et l'activité électrochimique. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas- Sétif- Algérie.
- **Langmuir I.** (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 40, pp. 1361–1367, doi: 10.1021 / ja02242a004
- **Le cloirec P.** (1985). Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques, Thèse de doctorat, Université de Rennes, France.
- **Le pluart.** (2002). Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.
- **Leclerc V.** (1995). Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actif. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. France.
- **Legube B.** (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide

- technique, Agence Loire, Bretagne. France.
- **Lenntech.** (2016). Purification et traitement de l'eau, disponible sur le site <http://www.lenntech.fr/>
  - **Li J., Yimin Li y., Meng Q.** (2010). Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 174, pp. 188–193, [doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.035](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.035)
  - **Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenkenect S., Barthes V., Krimissa M.** (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Journal of Applied Geochemistry*. Vol. 22, pp. 249–275, [doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010)
  - **Liu A., Ming M., Ankumah R.O.** (2005). Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States. *Science of the Total Environment*, Vol.346, pp. 112–120.
  - **Low M.J.D.,** (1960). Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chem. Rev.* N° 60, pp. 267–312, [doi: 10.1021/cr60205a003](https://doi.org/10.1021/cr60205a003)
  - **Marie-Odile R.** (1992). Élimination des nitrates des eaux potables. Office International de l'Eau SNIDE. Document technique. FNDAE, Hors-série N°4, France.
  - **Mariotti A.** (1982). Apport de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie, Paris.
  - **Masukume M., Onyango M.S., Aoyi O., Otieno F.** (2010). Nitrate removal from groundwater using modified natural zeolite. *Water SA*. Vol. 36 (5), pp. 655-662.
  - **Mena-Duran C.J, Sun Kou M.R., Lopez T., Azamar-Barríos J.A., Aguilar D.H., Dominguez M.I., Odriozola J.A., Quintana P.** (2007). Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 5762–5766, [doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.103](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.103)
  - **Menani M. R., Zouita N.** (2004). Etude de la pollution de la plaine alluviale d'El Madher par les rejets de la ville de Batna (Nord- Est Algérie), Colloque International Terre et Eau, 4, 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).
  - **Miller T.W, Chalet L., Cole D.J., Cole L.J., Flor J.E., Goegelman R.T., Gullo V.P., Joshua H., Kempf A.J, Krellwitz W.R, et al.** (1979). Avermectins, new family of potent anthelmintic agents: isolation and chromatographic properties. *Antimicrob Agents Chemother.* Vol.15 (3), pp. 368–371.
  - **Miquel G.** (2001). Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologie.365 p.
  - **Mission Agrobiosciences.** (2013). Les nitrates d'origine agricole source de tension. disponible sur [www.agrobiosciences.org](http://www.agrobiosciences.org)
  - **Morel R.,** Les sols cultivés. Edition Lavoisier, Paris, (1996).
  - **Morin, R.** (2007). Contrôle et élimination des algues dans les étangs piscicoles. Document d'information DADD-11. Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. 6 p. <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Peche>.
  - **Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K.** (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, N°. 2161, pp.387–395, [doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.110](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.110)
  - **National Toxicology Program.** (2001). NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis

- studies of sodium nitrite (drinking water studies), U.S. Department of Health and Human services, Public Health Service, National Institutes of Health.
- **Nekrassov B.** *Chimie minérale*, Ed MIR, Moscou (1969).
  - **Nuhoglu A., Pekdemir T., Yildiz E., Keskinler B., Akay G.** (2002). *Drinking water denitrification by a membrane bio-reactor.*, *Water Research*, Vol. 36, pp. 1155–1166.
  - **Nunell G.V., Fernandez M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L.** (2015). *Nitrate Uptake from Water by Means of Tailored Adsorbents.* *Water Air Soil Pollut.*, N° 226: 278, pp.1-13, doi : [10.1007/s11270-015-2546-8](https://doi.org/10.1007/s11270-015-2546-8).
  - **O.M.S.** (2006). *Directives de qualité pour l'eau de boisson, troisième édition. Recommandations.* Organisation mondiale de la Santé, Genève, 78 p..
  - **O.M.S.** *Guidelines for drinking-water quality, 3<sup>rd</sup> Ed., Vol.1, Recommendation*, Genève (2004).
  - **O.M.S.** (1997). *Health and Sustainable Development, Programmes on Health and Environment* World Health Organization, Genève.
  - **O.M.S.** (2008). *Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*, Geneva.
  - **O.M.S.** *Trace elements in human nutrition, a report of WHO Technical Report Series 532*, Genève (1973).
  - **Oliveira T.F.** (2011). *Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat.* Université d'Orleans. France.
  - **Ouakouak A.K., Youcef L.** (2016). *Phosphates Removal by Activated Carbon.* *Sensor Letters Journal*, Vol 14 N° 6, pp. 600-605, doi:[10.1166/sl.2016.3664](https://doi.org/10.1166/sl.2016.3664)
  - **Ouakouak A.K., Youcef L., Achour S.** (2016). *Équilibre et cinétique d'adsorption des nitrates des eaux naturelles sur le charbon actif en grains.* Cinquième Forum de l'eau, Mahdia, Tunisie.
  - **Ouakouak A.K., Youcef L., Achour S.,** (2013). *Élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre.* *Courrier de Savoir*, N° 17, pp. 93-97.
  - **Ozcan A.S., Erdem B., et Ozcan. A.** (2005). *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite.* *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, N° 266, 73– 81, doi:[10.1016/j.colsurfa.2005.06.001](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.001)
  - **Özcan A.S., et Özcan A.** (2004). *Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite.* *Journal of Colloid and Interface Science*, N° 276, pp. 39–46, doi:[10.1016/j.jcis.2004.03.043](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.043)
  - **Ozturk N., Bektas T.E.** (2004). *Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials* *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B112, pp.155–162, doi:[10.1016/j.jhazmat.2004.05.001](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.001)
  - **Pambrun V.** (2005). *Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquentielle.* Thèse de doctorat en procédés et de l'environnement, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, France.

- 
- **Paterson J.W.**, *Industrial Wastewater Treatment Technology*, second edition. Butterworth-Heinemann, (1985).
  - **Plassard C., Robin A., Le Cadre E., Marsden C., Trap J., Herrmann L., Waithaisong K., Lesueur D., Blanchart E., Chapuis-Lardy L., Hinsinger P.** (2015). Améliorer la biodisponibilité du phosphore : comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol. *Innovations Agronomiques*, Vol. 43 , pp. 115-138.
  - **Potelon J.L., Zysman K.**, *Le guide des analyses de l'eau potable*, Edition La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France (1998).
  - **Pyatt F.B., Pyatt A.J., Walker C., Sheen T., Grattanc J.P.** (2005). The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 60, pp. 295–300.
  - **Rahman M., Adil M., Yusof A.M., Kamaruzzaman Y.B., Ansary R.H.** (2014). Removal of Heavy Metal Ions with Acid Activated Carbons Derived from Oil Palm and Coconut Shells. *Materials*, N° 7, pp. 3634-3650, [doi:10.3390/ma7053634](https://doi.org/10.3390/ma7053634)
  - **Ramachandran P., Vairamuthu R., Ponnusamy S.** (2011). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive organe 16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L) Carbon. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 6 (11), pp.15-26.
  - **Ramade F.**, *Eléments d'écologie : écologie appliquée 6<sup>e</sup> édition*. Dunod, Paris (2005).
  - **Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C, Seshaiyah .K.** (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B129, pp. 123–129. [doi:10.1016/j.jhazmat.2005.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.018)
  - **Reed E.B., Vaughan R., Liqiang J.** (2000). As (III), As (V), Hg, and Pb removal, by Fe-oxide impregnated activated carbon. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 126 (9), pp. 869-873, [doi: 10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2000\)126:9\(869\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:9(869))
  - **Reinoso F.R.** (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, Vol. 36 (3), pp. 159-175.
  - **Rejsek F.** *Analyse des eaux. Aspects règlementaires et techniques*, Collection biologie technique, Série Sciences et techniques de l'environnement, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France, (2002).
  - **Remini B.** (2007). *La problématique de l'eau en Algérie*, Edition Office des Publications Universitaires, 162 p.
  - **Rezaee A., Godini H., Dehestani S., Yazdanbakhsh A.R., Gholamreza Mosavi G., Kazemnejad A.** (2008). Biological denitrification by *Pseudomonas stutzeri* immobilized on microbial cellulose. *World J Microbiol Biotechnol.* Vol. 24, pp. 2397–2402. [doi: 10.1007/s11274-008-9753-z](https://doi.org/10.1007/s11274-008-9753-z)
  - **Ricklefs R.E. Miller G.L.** *Ecologie, Traduction de la 4<sup>ème</sup> édition*, De Boeck (2003).
  - **Robert, L.** (1989). *Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, J 2730-2731.



- 
- **Rodier J.**, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, 7<sup>ème</sup> édition, Ed. Dunod, Paris (1984).
  - **Rodier J.**, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, Ed. Dunod, Paris (1978).
  - **Rodier J.**, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 8<sup>ème</sup> édition, Ed. Dunod, Paris (1996).
  - **Rodier J., Legube B., Merlet N., et coll.** *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, 9<sup>ème</sup> édn., Dunod, Paris (2009).
  - **Saif Ur Rehman M., Munir M., Ashfaq M., Rashid N.** (2013). Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 228, pp. 54 - 62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.094>
  - **Salem H.M, Eweida A.E. Farag A.** (2000). Heavy metals in drinking water and their environment impact on human health. *ICEHM2000, Cairo University, Egypt*, pp 5.42- 556.
  - **Santé Canada**, (1992). *Le nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Documentation technique.*
  - **Schoenemann H. M., Failla M. L., Steele N. C.** (1990). Consequences of severe copper deficiency are independent of dietary carbohydrate in young pigs. *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 52, pp. 147-154.
  - **Schuddeboom L.J.** (1993). *Nitrates et nitrites dans les denrées alimentaires. Rapport de Comité d'Experts pour le contrôle sanitaire des denrées alimentaires. Éditions du Conseil de l'Europe*, p128.
  - **Sedira N.,** (2013). *Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras. Algérie.*
  - **Segad M., Jonsson B., Akesson T., Cabane B.** (2010). Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties, *Langmuir article*, N° 26 (8), pp. 5782-5790, [doi: 10.1021/la9036293](https://doi.org/10.1021/la9036293)
  - **Sekirifia M.L.,** (2013). *Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat, Université d'Annaba. Algérie.*
  - **Senthilkumar P., Ramalingam S., Sathyaselvabala V., Kirupha S.D., Sivanesan S.** (2011). Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell, *Desalination*, N° 266, pp. 63–71, [doi:10.1016/j.desal.2010.08.003](https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003)
  - **Servais P., Billen G., Bouillot P.** (1991). *Activité biologique dans un filtre à charbon actif en grains. Revue Des Sciences De L'eau*, Vol 4, pp. 483-498.
  - **Shahmoradi M.H., Zade B.A., Torabian A., et Salehi M.S.** (2015). Removal of nitrate from ground water using activated carbon prepared from rice husk and sludge of paper industry wastewater treatment. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol 10, N°17, pp. 7856-7863.
  - **Shanableh A.M., Elsergany M.M.** (2013). Removal of phosphate from water using six Al-, Fe-, and Al-Fe-modified bentonite adsorbents. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, Vol. 48, pp. 223–231, [doi: 10.1080/10934529.2012.717820](https://doi.org/10.1080/10934529.2012.717820)

- 
- **Siéwé J.M., Woumfo E.D., Djomgoue P., Njopwouo D.** (2015). Activation of clay surface sites of Bambouto's Andosol (Cameroon) with phosphate ions: Application for copper fixation in aqueous solution. *Applied Clay Science*, Vol. 114, pp. 31–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.003>
  - **Slasli M.A.** (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.
  - **Stoeckli F.**, Introduction à la thermodynamique chimique. 2<sup>ème</sup> édition. (1975).
  - **Stricker A.E., Héduit A.** (2010). Phosphore des eaux usées : état des lieux et perspectives, CEMAGREF et ONEMA, document techniques, 54 p.
  - **Sun L.M. et Meunier F.** (2003). Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
  - **Taammallah F.Z., Boudjadja H., Hardi A., Ounissi M.** (2009). Distribution du phosphore dans la rivière-estuaire du Mafrag., Résumés du séminaire CIPCA 03.El Goléa. Algérie.
  - **Talhi B.** (2010). Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique. *Mémoire de maîtrise électronique, École de technologie supérieure, Université du Québec.* Canada.
  - **Tanyol M., Yonten V., Demir V.,** (2015). Removal of Phosphate from Aqueous Solutions by Chemical- and Thermal-Modified Bentonite Clay, *Water Air Soil Pollut*, Vol. 226, pp. 269-281. [doi: 10.1007/s11270-015-2538-8](https://doi.org/10.1007/s11270-015-2538-8)
  - **Tardat-Henry M., Beaudry J.** *Chimie des eaux.* Ed. Le Griffon d'argile, INC, Québec. Canada (1984).
  - **Tchobanoglous G., F. L. Burton F.L., Stensel H.D.** *Wastewater Engineering. Treatment and Reuse*, 4<sup>ème</sup> édition. McGraw-Hill, New York (2003).
  - **Tegguer Z.** (2007). Contribution à l'étude de régénération du charbon granulaire activé par désorption par CO<sub>2</sub> supercritique. *Mémoire de magistère en génie chimique, Université de Chlef.* Algérie.
  - **Temkin M.I., Pyzhev V.** (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR.* N° 12, pp. 217–222.
  - **Tizaoui K.** (2013). Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. *Mémoire de magister en chimie. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen.* Algérie.
  - **Tumin N.D., Chuah A.L., Zawani Z., Rashid S.A.** (2008). Adsorption of copper from aqueous solution by elais guineensis kernel activated carbon. *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 3 (2), pp.180 – 189.
  - **U.S.E.P.A.,** Environmental Protection Agency. (1980). Ambient water quality for copper. Publ. N°. PB81-117475.
  - **U.S.E.P.A.,** Environmental Protection Agency. (1985). National primary drinking water regulations; synthetic organic chemicals, inorganic chemicals and microorganisms; proposed rule. *Fed. Regist.*, 50(219): 46387.
  - **Unuabonah E.I., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I.** (2007). Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*,

- Vol. 144, pp. 386–395.
- **Valenzuela-Diaz F.R., Souza-Santos P.** (2001). *Studies on the acid activation of Brazilian smectic clays*, *Quim. Nova*, Vol. 24 (3), pp. 345-353.
  - **Vallenard R.** (2010). *Adsorption d'acide polygalacturonique et d'acide abiétique sur des silices modifiées, de l'alumine et des résines échangeuses d'ions. Mémoire de fin d'étude en sciences de l'environnement. Université du Québec. Canada.*
  - **Van Diest A.** (1994). *Agricultural Sustainability and Soil Nutrient Cycling, With Emphasis on Tropical Soils. International Society of Soil Science, 4b*, pp. 48-61.
  - **Veli S., Alyuz B.,** (2007). *Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials*, Vol. 149, pp. 226–233, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.109
  - **Venkatesan T., Bommannan N., Kulanthai K., Krishnamoorthy S.** (2014). *A Comparative Study Of Removal Of Cu (II) From Aqueous Solutions By Thermally And Sulphuric Acid Activated Sesamum Indicum Carbons. IJSTR*, Vol 3, pp.42-49.
  - **Viallis-Terrisse H.** (2000). *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat en chimie physique. Université de Bourgogne. France.*
  - **Wakim J.** (2005). *Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat en technique et économie de l'exploitation du sous-sol. Ecole des Mines de Paris, France.*
  - **Wang Y., Gao B.Y., Yue W.W., Yue Q.Y.** (2007). *Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. Colloids Surf. A*, Vol. 308, pp. 1–5.
  - **Weber W.J. et Morris J.C.,** (1963). *Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng*, N° 89, pp. 31–60.
  - **Weber W.J., Smith E.H.** (1987). *Simulation and models for adsorption process, environ. Sci. Technol.*, Vol. 21 (11), pp. 1140-1150, doi: 10.1021/es00164a002
  - **Wehbe N.,** (2008). *Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photo catalytique. Thèse de doctorat en chimie. Université de Lyon. France.*
  - **Weng C., Tsai C., Chu S., Sharma Y.C.** (2007). *Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. Separation and Purification Technology*, Vol. 54, pp.187–197, doi:10.1016/j.seppur.2006.09.009
  - **White R.,** *Principles and Practice of Soil Science. Blackwell Publishing. USA, (2006).*
  - **Wikipedia.** (2016). *Phosphate*, disponible sur le site : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphate>
  - **Williams D.M., Lee, G.R., Cartwright G.E.** (1973). *Mitochondrial iron metabolism. Fed. Proc., Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, Vol. 32: 924.
  - **Worch E.** *Adsorption Technology in Water Treatment. Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).*
  - **Xu X., Song W., Huang D., Gao B., Sun Y., Yue Q et Fu K.** (2015). *Performance of novel*

- biopolymer-based activated carbon and resin on phosphate elimination from stream. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, N° 476, pp. 68- 75, doi :10.1016/j.colsurfa.2015.03.014
- **Yadav D., Kapur M., Kumar P., et Mondal M.K.** (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, N° 94, pp.402-409, doi : 10.1016/j.psep.2014.09.005
  - **Yan L., Xu Y., Yu H., Xin X., Wei Q., Du B.,** (2010). Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum,hydroxy-iron and hydroxy-iron - aluminum pillared bentonites. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 179, pp. 244-250, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.086
  - **Yoshimasa A., Yoshinori M., Motoi M.** (2012). Adsorptive behavior of phosphate onto activated carbons varying surface physicochemical properties. *Separation Science and Technology*. N° 47, pp. 2348-2357, doi: 10.1080/01496395.2012.669445
  - **Youcef L., Achour S.** (2005). Élimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. *LARHYSS Journal*. N° 4, pp. 129-140. Université de Biskra, Algérie.
  - **Youcef L., Achour S.** (2006). Élimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Courrier du Savoir*, N°07, pp.59-65.
  - **Youcef L., Achour S.** (2014), *Élimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption*, Edition Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne, ISBN : 978-3-8381-4406-1, 208 pages.
  - **Youcef L., Ouakouak A., Achour S.** (2013). Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. *The 4<sup>th</sup> International Congress Water, Waste & Environment (EDE4) Agadir, Morocco*.
  - **Youcef L., Ouakouak A., Boulanouar D., Achour S.** (2014). Étude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles. *LARHYSS Journal*, N°17, pp.35-46, Université de Biskra, Algérie.
  - **Zaghouane-Boudiaf H.** (2011). Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques. Thèse de doctorat en génie chimique, Université de Ferhat Abbas, Sétif. Algérie.
  - **Zaghouane-Boudiaf H., et Boutahala M.** (2011). Kinetic analysis of 2,4,5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, N° 100, pp.72–78, doi:10.1016/j.minpro.2011.04.011
  - **Zanella O., Tessaro I.C., Féris L.A.** (2015). Nitrate sorption on activated carbon modified with CaCl<sub>2</sub>: equilibrium, isotherms and kinetics. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 21 (1), pp. 23-33, doi : 10.2298/CICEQ130830001Z
  - **Zhang L., Zhou Q., Liua J., Chang N., Wan L., et Chen J.** (2012). Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *Chem. Eng. J.*, N°185-186, pp.160-167, doi:10.1016/j.cej.2012.01.066
  - **Zhong-liang S., Fu-mei L., Shu-hua Y.** (2011). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe (III) oxide. *New carbon Materials*, N°26, pp. 299-306. doi: 10.1016/S1872-5805(11)60083-8
  - **Zhou Q., Wang X., Liu J., Zhang L.** (2012). Phosphorus removal from wastewater using nano-

*particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. Chem. Eng. J., N° 200-202, pp.619-626. doi: [10.1016/j.cej.2012.06.123](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.123)*

- **Ziani D.** (2009). *Impact de la pollution agricole et urbaine sur la qualité des eaux souterraines de l'aquifère de Ain Jasser. Est Algérien, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Batna, Algérie.*

## ***Annexe***

# Annexe

**Tableau 1:** Normes de l’OMS pour la qualité des eaux de consommation (*OMS, 2006*).

Paramètres chimiques	Unités	Valeurs Limites
Aluminium	mg/l	0,2
Ammonium	mg/l	Pas de contraintes < 0,2 mg/l (peut aller jusqu'à 0,3mg/l dans une eau anaérobique)
Baryum	mg/l	0,7
Bore	mg/l	0,5
Fer total	-	Pas de valeur guide
Fluorures	mg/l	1,5
Manganèse	mg/l	0,4
Nitrates	mg/l	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0,2 mg/l (exposition à long terme)
Nitrites	mg/l	50 et 3 mg/l (exposition à court terme) 0,2 mg/l (exposition à long terme)
Oxydabilité	mg/l O <sub>2</sub>	5
Phosphore	mg/l	5
Arsenic	mg/l	0,01
Cadmium	mg/l	0,003
Chrome total	mg/l	0,05
Cuivre	mg/l	2
Cyanure	mg/l	0,07
Mercure	mg/l	inorganique : 0,006
Nickel	mg/l	0,07
Plomb	mg/l	0,01
Zinc	mg/l	3
Hydrocarbures dissous ou émulsionnés extraits au CCl <sub>4</sub>	µg/l	10
Phenols	µg/l	0,5
Benzene	µg/l	10
Pesticides par substance individualisée - Insecticides organochlorés persistants, organophosphorés et carbamates, les herbicides, les fongicides, les P.C.B. et PC.T à l'exception de aldrine et dieldrine	µg/l	0,1  0,03
Pesticides (Totaux)	µg/l	0,5
Bromates	µg/l	10
Chlore	mg/l	Pas de valeur mais on peut noter un goût à partir de 250 mg/l
Chlorite	µg/l	70
Trihalométhanes (THM) (Total) Chloroforme, Bromoforme,	µg/l	

<b>DibromochloromÉthane, BromodichloromÉthane</b>		100
<b>Chlorure de vinyle</b>	<b>µg/l</b>	0,3
<b>1,2 - Dichloroéthane</b>	<b>µg/l</b>	30
<b>1,2 - DichlorobenzÉne</b>	<b>µg/l</b>	1000
<b>1,4 - DichlorobenzÉne</b>	<b>µg/l</b>	300
<b>Trichloréthylène</b>	<b>µg/l</b>	20
<b>TetrachloroÉthylÉne</b>	<b>µg/l</b>	40
<b>Paramètres organoleptiques</b>	<b>Unités</b>	<b>Valeurs Limites</b>
Couleur		Pas de valeur guide
Turbidité		Non mentionnée
Chlorures	<b>mg/l</b>	200
Concentration en ions hydrogène	<b>Unité pH</b>	$\geq 6,5$ et $\leq 9$
Conductivité ‡ 20°C	<b>µS/cm</b>	1000
Dureté	<b>mg/l en CaCO<sub>3</sub></b>	200
Potassium	<b>mg/l</b>	12
Sodium		Pas de valeur guide
Sulfates	<b>mg/l</b>	500
Température	<b>°C</b>	25



**Tableau 2:** Normes algériennes pour la qualité des eaux de consommation (*JORA, 2011*).

Groupes de paramètres	Paramètres	Unité	Valeur maximale	
			Eaux superficielles	Eaux superficielles
Paramètres Organoleptiques	Couleur	mg/l Echelle pt	200	20
	Odeur (taux de dilution à 25°)	--	20	3
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Chlorures	mg/l Ci	600	500
	Concentration en ions hydrogène (pH)	Unité pH	≥ 6,5 et ≤ 9	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité	µS/cm à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO 5)	mg/l O <sub>2</sub>	7	≤ 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg/l O <sub>2</sub>	30	--
	Matières en suspension	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l SO <sub>4</sub>	400	400
	Taux de saturation en oxygène dissous	% O <sub>2</sub>	30	≥ 70
	Température	°C	25	25
	Ammonium	mg/l	4	0,5
	Baryum	mg/l	1	0,7
	Bore	mg/l	1	1
	Fer dissous	mg/l	1	0,3
	Fluor	mg/l	2	1,5
	Manganèse	mg/l	1	0,05
	Nitrates	mg/l NO <sub>3</sub>	50	50
	Phosphore	mg/l	10	5
	Arsenic	µg/l	100	10
	Cadmium	µg/l	5	5
	Chrome	µg/l	100	50
	Cuivre	mg/l	2	0,05
	Cyanures	µg/l	100	50
	Mercure	µg/l	10	6
	Plomb	µg/l	50	10
	Sélénium	µg/l	50	10
	Zinc	mg/l	5	5
	Hydrocarbures polycycliques aromatiques	µg/l	1	0,2
	Hydrocarbures dissous	µg/l	1000	10
	Phénols	µg/l	2	0,5
	Agents de surface	mg/l	0,5	0,2
Azote Kjeldhal	mg/l	3	1	
Pesticides	µg/l	1	0,5	
Paramètres microbiologiques	Escherichia coli	n/100ml	20000	20
	Entérocoques	n/100ml	10000	20
	Salmonelles	--	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml

## Productions scientifiques dans le cadre de la thèse

### Publications nationales

1. **OUAKOUAK A.**, YOUCEF L., ACHOUR S. (2013). *Élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre*, Courrier du Savoir Scientifique et Technique, n°17, pp 93-97, Université de Biskra, Algérie.
2. YOUCEF L ., **OUAKOUAK. A.**, BOULANOUAR D ., ACHOUR S (2014), *Étude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles*, LARHYSS journal n°17, pp 35-46.
3. KHELIEL O., **OUAKOUAK A.**, YOUCEF L., ACHOUR S (2015). *Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium*. LARHYSS journal n°21, pp 181-190.
4. **OUAKOUAK A.**, YOUCEF L (2016). *Adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique*, LARHYSS journal n°27, pp 39-61.

### Publications internationales

1. YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2013). *Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif* . Actes édité de la 4<sup>ième</sup> édition du congress international Eaux, Déchets et Environnement (**EDE4**), pp 12-15, Agadir, Maroc.
2. **OUAKOUAK A.**, YOUCEF L (2016). *Phosphates Removal by Activated Carbon*. *Sensor Letters Journal*, Vol 14, n°7, pp 600-605. doi:10.1166/sl.2016.3664

### Communications nationales

1. KHELIEL O., YOUCEF L ., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2014). *Dénitrification Des Eaux Souterraines De La Région De Biskra Par Adsorption Sur Charbon Actif En Grains Et En Poudre*. La première journée d'étude eau et environnement, Mai 2014 , Université d'El-Oued.Algérie.
2. KHELIEL O., YOUCEF L ., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2016). *Étude du pouvoir adsorbant du charbon actif en grains pour la dénitrification des eaux souterraines*. Deuxième journée sur la Valorisation et la Gestion Durable des ressources Hydriques (VGDRH'2016), Mars 2016, Université d'El-Oued. Algérie.

## **Communication internationales**

1. YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2011). *Etude de l'élimination du cuivre des eaux par adsorption*. L'Atelier International Sur L'Utilisation Et La Valorisation Des Ressources En Eau Pour Le Développement Durable Des Ecosystèmes Arides, 13-14 Novembre 2011, Centre de Recherche (CRSTRA) Biskra, Algérie.
2. KHELIEL O., YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2013). *Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium*. 2<sup>ème</sup> Colloque International sur La Gestion Intégrée des Ressources en Eau, 22-23 Octobre 2013, Université de Batna., Algérie.
3. KHELIEL O., YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2013). *Élimination des nitrates des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif en grains*. Séminaire International sur l'Hydrogéologie et l'Environnement, 5-7 Novembre 2013, Université de Ouargla, Algérie.
4. YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2013). *Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif*. The 4th International Congress Water, Waste & Environment (EDE4), 18-24 December 2013, Agadir, Maroc.
5. **OUAKOUAK A.**, YOUCEF L., ACHOUR S (2016). *Équilibre et cinétique d'adsorption des nitrates des eaux naturelles sur le charbon actif en grains*. Cinquième Forum de l'eau, 21-23 Mars 2016, Mahdia, Tunisie.
6. KHELIEL O., YOUCEF L., **OUAKOUAK A.**, ACHOUR S (2016). *Dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra (Algérie) par adsorption sur la bentonite brute et activée de Mostaghanem*. Cinquième Forum de l'eau, 21-23 Mars 2016, Mahdia, Tunisie.