

Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en grains pour la dénitrification des eaux souterraines

Oussama Kheliel, Leila Youcef, Abd El Kader Ouakouak, Samia Achour.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS –

Université de Biskra, B.P. 145, R.P., Biskra, Algérie

E-mail : oussamakh88@hotmail.fr, lyoucef2@yahoo.fr, ouakouakk@yahoo.fr, samia.achour@Larhyss.net.

RESUME

L'objectif de cette étude est d'observer le pouvoir adsorbant du charbon actif en grains (CAG) pour la dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra. Nos résultats ont montré que quel que soit l'eau testée, une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre a été constaté. Ce temps d'équilibre varie, selon l'eau testée, de 2 heures et 30 minutes à 3 heures. Pour les trois eaux testées de la région de Biskra, le pH de traitement influe significativement sur les rendements d'élimination des nitrates. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide égal à 4. La variation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 4 g/l a abouti à une amélioration des rendements de dénitrification. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Mots clés: eaux souterraines, nitrates, adsorption, CAG, pH.

ABSTRACT

The aim of this study is to observe the power adsorbent of granular activated carbon (GAC) for the denitrification of groundwater's in the region of Biskra. Our results showed that whatever water tested desorption nitrates beyond the equilibrium time was found. This equilibration time varies, depending on the tested water, of 2 hours and 30 minutes to 3 hours. For the three tested waters for the region of Biskra, pH of treatment significantly affects the yield of nitrates removal. The best yields are obtained at pH 4. The change of the dose of the adsorbent in the range 0,1 to 4 g/l results in improved yields of denitrification. The models of Langmuir and Freundlich are perfectly applicable to the results.

Keywords: groundwater, nitrates, adsorption, GAC, pH.

I. INTRODUCTION

Les ressources en eaux souterraines constituent une réserve en eau importante. Leur qualité est le résultat d'une acquisition naturelle de la minéralisation à laquelle se surajoutent les apports anthropiques contribuant à leur pollution (Hazzab, 2011).

La contamination des eaux souterraines par les nitrates est un problème environnemental majeur qui a suscité l'intérêt des chercheurs et des décideurs dans plusieurs régions dans le monde. En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années. La wilaya de Biskra est devenue un pôle agricole national. Ce niveau d'intensification de l'agriculture s'est accompagné d'une application importante d'intrants agro-chimiques et ceci peut conduire à de lourdes conséquences concernant la contamination des eaux souterraines et notamment la pollution nitrique (Baali et al, 2007 ; Drouiche et al, 2011).

La présence des nitrates dans les aquifères cause des problèmes de santé humaine tels que la méthémoglobinémie (Syndrome du bébé bleu) qui est associée à l'ingestion de fortes concentrations des nitrates par les enfants et les bébés provoquant leur cyanose (Bliffert et Perraud, 1997). De plus,

une concentration élevée en nitrates peut mener à la formation de nitrosamines qui sont potentiellement cancérigènes (Levine et Schindler, 1989).

L'objectif de cette étude est d'observer l'efficacité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines par l'adsorption sur le charbon actif en grains (CAG), en étudiant l'effet de plusieurs paramètres réactionnels.

II. MATERIEL ET METHODES

II.1. Caractéristiques des eaux testées

Afin de réaliser nos essais, on a effectué un échantillonnage dans la région de Biskra au niveau de trois points des eaux souterraines dont les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines testées

Paramètre	pH	CE	TH	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Eau		mS/cm	°F	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
SaidBelladjlat	7,65	1,8	280	180	220	18	368	451
Ben Braika	7,71	4,38	288	400	1378	73	352	480
Salah Belhaouchat	7,31	3,89	284	400	884	179	368	460

II.2. Solution mère des nitrates (NO₃⁻)

La solution mère des nitrates a été préparée à 100 mg de NO₃/l en faisant dissoudre 0,1630 g de nitrate de potassium (KNO₃) dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions étalons pour le dosage des nitrates par spectrophotométrie en UV.

II.3. Caractéristiques de charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif utilisé (DARCO) est un produit Aldrich de granulométrie 12 à 20 mesh (0,3 à 0,5 mm) et de surface spécifique égale à 550 m²/g.

II.4. Méthodes de dosage

- **Mesure du pH:** Nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire pH 212 HANNA équipé d'une électrode combinée (Bioblock Scientific).
- **Dosage des nitrates:** Nous avons dosé les nitrates dans les échantillons d'eau par spectrophotométrie en UV en utilisant le spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6305 UV) (Rejsek, 2002).
- Les autres paramètres physico-chimiques des eaux souterraines sont déterminés par les méthodes standards d'analyse (Rodier, 2009) ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisé.

II.5. Description des essais d'adsorption

Les essais ont été réalisés en réacteur statique par mise en contact de 1000 ml de l'échantillon avec une dose constante de charbon actif en grains (1g/l).

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, les solutions ont été agitées pendant 6 heures sur des agitateurs magnétiques. La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 µm de porosité. L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions avec HCl et NaOH de 0,1 N.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination des nitrates en fonction du temps de contact (2 minutes à 6 heures) pour les eaux souterraines contenant respectivement 18 mg/l, 72,49 mg/l et 179,45 mg/l des nitrates. La dose de charbon actif en grains mise en contact avec

chaque eau est de 1g/l. Pour chaque eau, nous avons réalisé l'étude de la cinétique d'adsorption sans ajustement du pH (SA) puis à pH ajusté à 4 et à 6.

III.2. Effet du temps d'agitation

Les résultats obtenus (Figure 1) montrent que les rendements d'élimination des nitrates augmentent avec le temps d'agitation des solutions aqueuses et atteignent des valeurs maximales au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une diminution de ces rendements. La diminution du rendement d'élimination au-delà du temps d'équilibre peut être expliquée par la saturation des sites d'adsorption à la surface de CAG et ceci quel que soit le pH de traitement.

Le temps d'équilibre correspond au rendement optimal d'élimination des nitrates, il peut être estimé de 150 à 180 minutes. Ceci rejoint l'étude de Youcef et al (2013), qui montrent que pour les mêmes conditions opératoires de nos essais (1g/l de CAG, milieu non tamponné et tamponné à pH 4 et à pH 6, durée d'agitation 6 heures), l'équilibre de la dénitrification d'une eau du forage de Lioua (Région de Biskra) contenant initialement 20,37 mg/l des nitrates est de 180 minutes. Au-delà de ce temps, le taux de rétention des nitrates diminue, ce qui caractérise le phénomène de désorption.

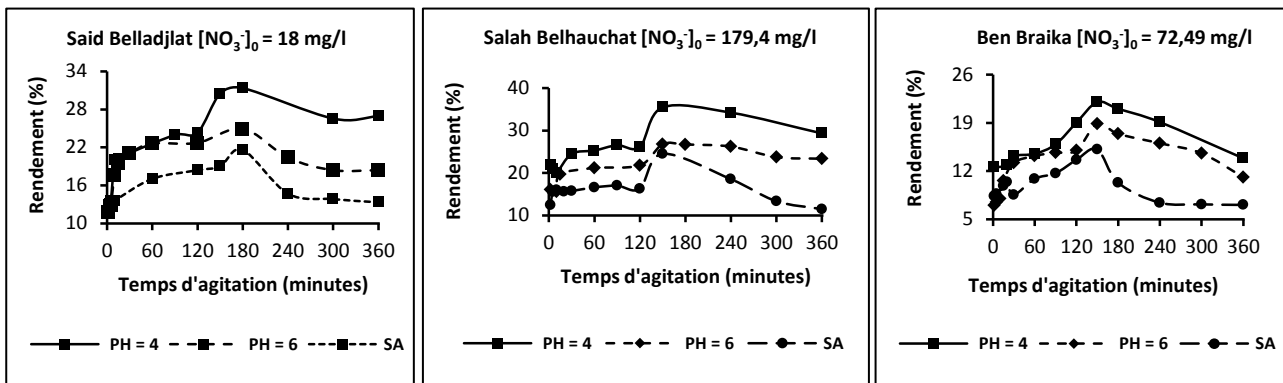


Figure 1: Influence du temps d'agitation sur la dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur le charbon actif en grains ([CAG]= 1g/l)

III.3. Effet du pH de traitement

La figure 2 montre l'influence du pH sur l'élimination des nitrates par l'adsorbant (CAG). Il apparaît que l'élimination des nitrates est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, de même que le degré d'ionisation de l'adsorbant. D'après nos résultats, le maximum d'élimination des nitrates par le CAG a été obtenu à pH 4. La raison pour laquelle le bon rendement de rétention des nitrates à pH acide est que la charge négative à la surface du charbon actif est réduite due à la minéralisation et l'excès des protons H⁺ en solution. A cet effet, si le pH des solutions diminue, le nombre de charges positives augmente. Cette charge à la surface du charbon actif favorise l'adsorption des anions nitrate due à l'attraction électrostatique. Les mêmes résultats ont été obtenus par d'autres travaux (Demiral et Gunduzoglu, 2010 ; Cho et al, 2011). D'autre part, la diminution du rendement à pH basique peut être attribuée au développement de charges négatives à la surface, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrate.

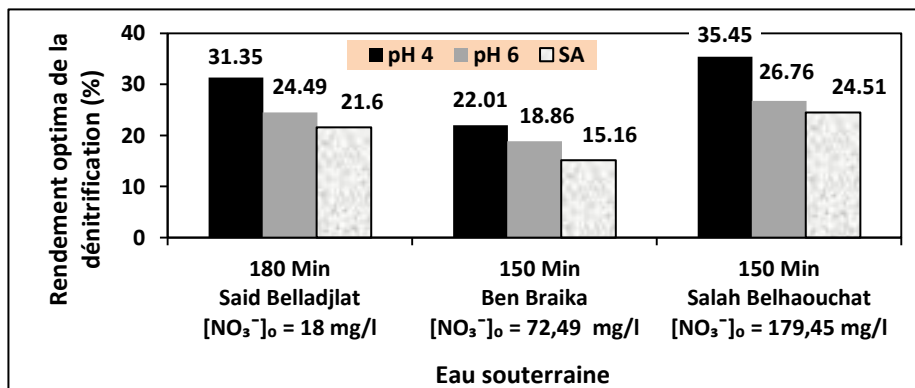
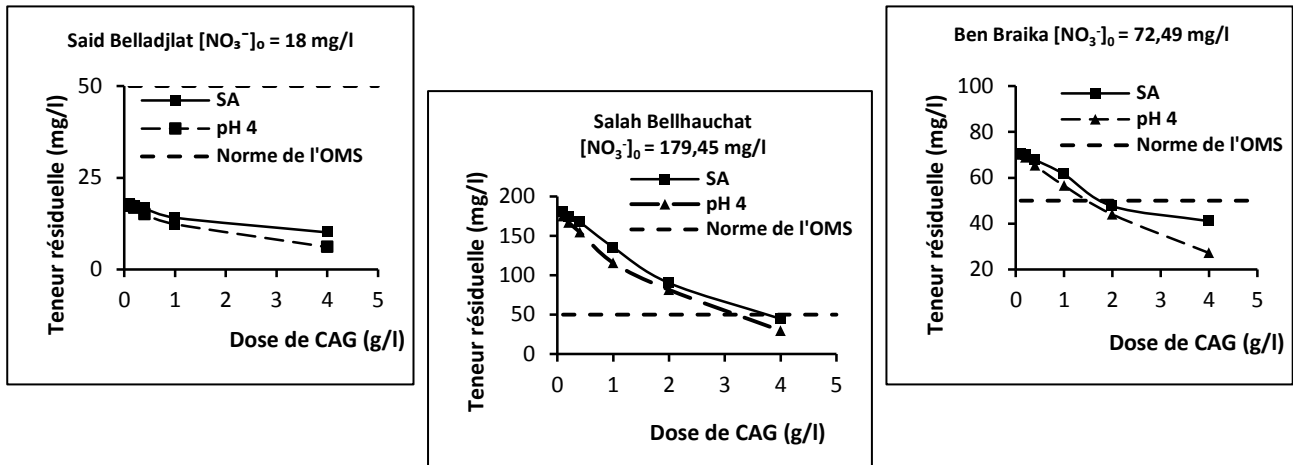


Figure 2: Comparaison des résultats optima de dénitrification en eaux souterraines aux temps d'équilibres

III.4. Effet de la dose du charbon actif en grains

L'étude de l'effet de la variation de la dose de l'adsorbant (CAG) entre 0,1 et 4 g/l sur la dénitrification des eaux souterraines a été réalisée en fixant le temps d'agitation à 150 minutes pour les eaux de Ben Braika et Salah Belhaouchat, et à 180 minutes pour l'eau de Said Belladjlat, au cours de l'ensemble des essais réalisés. Ces essais ont été réalisés en premier temps sans ajustement du pH puis en ajustant le pH des solutions à pH4.

Les courbes présentées sur la figure 3 englobent les résultats obtenus, qui sont exprimés en termes de teneur résiduelle en nitrates en fonction de la dose de l'adsorbant (CAG). Ces courbes



suivent une tendance descendante, indiquant que les teneurs résiduelles en nitrates sont conformes à la norme de potabilité de l'OMS (50 mg/l) pour toutes les eaux testées.

Figure 3: Evolution de la teneur résiduelle en nitrates des eaux souterraines en fonction de la dose de charbon actif en grains ($[CAG] = 0,1 \text{ à } 4 \text{ g/l}$)

On remarque que le rendement d'adsorption des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la dose de l'adsorbant, on augmente le nombre de sites actifs d'adsorption, c'est alors la disponibilité des sites d'adsorption qui permet l'augmentation de la capacité d'adsorption. Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de la cinétique d'adsorption, les meilleurs rendements sont obtenus à pH 4. De même, Youcef et al (2013), travaillant dans des conditions opératoires presque similaires, ont montré que le rendement d'adsorption des nitrates de l'eau de forage Lioua (20,37 mg/l) augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG). Ils ont expliqué ce phénomène par le fait que l'augmentation de la dose de l'adsorbant induit une augmentation du nombre de sites d'adsorption.

III.5. Modélisation de l'adsorption des nitrates sur le CAG

Sur les figures 4 et 5, nous avons présenté les résultats obtenus lors de la variation de la dose de CAG à pH 4 selon les formes linéarisées des modèles de Langmuir et de Freundlich.

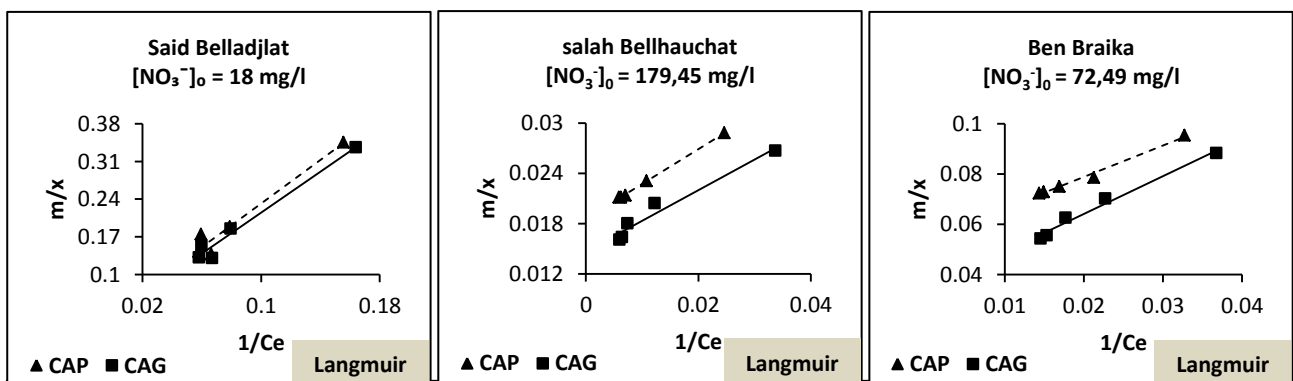


Figure 4: Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur le CAG à pH 4 selon les isothermes de Langmuir ([CAG] = 0,1 à 4 g/l)

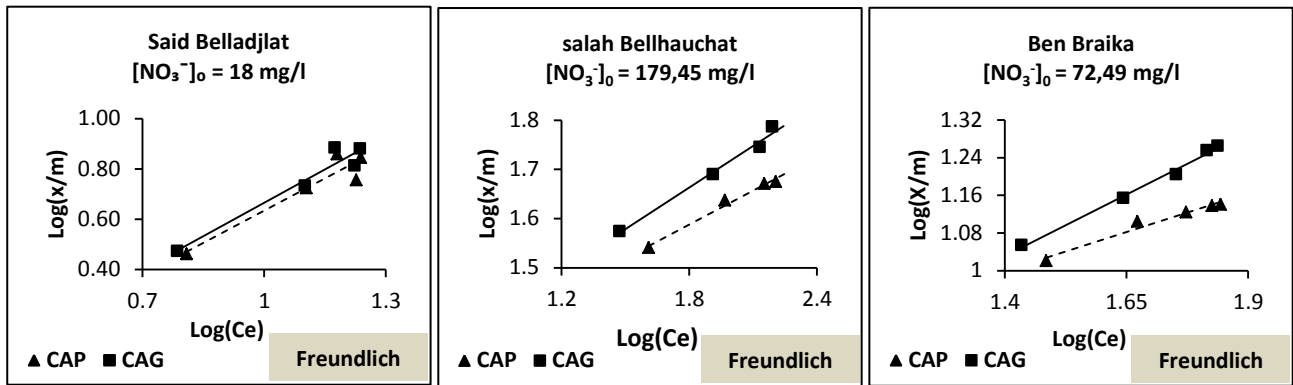


Figure 5: Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur le CAG à pH 4 selon les isothermes de Freundlich ([CAG] = 0,1 à 4 g/l)

Les paramètres d'adsorption selon les équations de Freundlich et de Langmuir sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3: Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir pour les eaux testées

Eau souterraine	Freundlich		R ²	Langmuir			R ²
	n	K _F		q _m (mg/g)	b(l/mg)	R _L	
Said Belladjlat	1,17	0,60	0,898	41,77	0,010	0,85	0,972
Ben Braika	3,03	3,44	0,967	29,41	0,023	0,37	0,983
Salah Belhauchat	3,55	14,32	0,987	68,02	0,040	0,12	0,958

Au vu des résultats présentés dans le tableau 3, il apparaît donc de façon évidente que les deux modèles représentent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux, Ce qui a été trouvé également par les différentes études réalisées sur le CAG (Moşneag et al, 2013 ; Bhatnagar et al, 2008).

Selon les résultats que nous avons obtenus, les capacités maximales d'adsorption varient avec la variation du rendement de dénitrification. Le maximum d'adsorption obtenu de Langmuir est de 68,02 mg NO₃⁻/g CAG pour l'eau de Belhauchat Salah.

IV. CONCLUSION

Les essais réalisés au cours de cette étude ont eu pour objectif l'application du procédé d'adsorption des nitrates sur charbon actif en grains (CAG). Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption et observé l'effet du pH du milieu ainsi que l'influence de la dose de l'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination des nitrates.

Les résultats obtenus ont indiqué que l'élimination des nitrates sur le CAG est plus efficace à pH 4. Quelque soit l'eau souterraine testée, on a constaté une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre. Ce temps varie selon l'échantillon testé de 150 à 180 minutes. L'efficacité de la dénitrification est améliorée avec l'augmentation de la dose de CAG dans la gamme 0,1 à 4 g/l. Ainsi que, les deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le charbon actif en grains (CAG) présente un pouvoir adsorbant important pour la dénitrification des eaux souterraines.

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 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, N°2, 127-133.
- BHATNAGAR A., JI M., CHOI Y. H., JUNG W., LEE S. H., KIM S. J., LEE G., SUK H., KIMH S.J., MIN B., KIM S. H., JEON B. H., KANG J.W. (2008). Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon, *Separ. Sci. Technol.*, Vol.43, 886-907.
- BLIFFERT C., PERRAUD R. (1997). *Chimie de l'environnement*, De Boeck Université, Paris. Boeglin J.C., *Techniques de l'ingénieur*, J 3940, Paris.
- CHO D.W., CHON C.M., KIM Y., JEON B.H., SCHWARTZ F.W., LEE E.S., SONG H. (2011). Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- DEMIRAL H., GUNDUZOGLU G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solution by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*, 101, 1675-1680.
- DROUCHE 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^{er} séminaire international d'étude sur l'agriculture biologique et développement durable. Les 13 et 14 Février, Oran.
- HAZZAB A. (2011). Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie. *C. R. Geoscience*, Vol.343, 20-31.
- LEVINE S.N., SCHINDLER D.W. (1989). Phosphorus, nitrogen, and carbon dynamics of Experimental Lake 303 during recovery from eutrophication, *Cano J. Fish. Aquat. Sei.*, 46, 2-10.
- MEMOTEC N°7. (2006). L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable, Pi, www.gls.fr.
- MOȘNEAG S.C., POPESCU V., DINESCU A., BORODI G. (2013). Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol.48, N°8, 918-924.
- REJSEK F. (2002). *Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques*, Collection biologie technique, Série Sciences et techniques de l'environnement. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine.
- RODIER J. (2009). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 9^{ème} édition (Entièrement mise à jour), Ed. Dunod, Paris.
- YUCEF L., OUAKOUB A., ACHOUR S. (2013). Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. 4th International Congress Water, Waste & Environment (EDE4), 18-20 December, Agadir, Morocco.