

## ELIMINATION DES NITRATES PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE

REMOVAL OF NITRATES BY ADSORPTION ON POWDERED ACTIVATED CARBON

**ABD EL KADER OUKOUAK, LEILA YUCEF, SAMIA ACHOUR.**

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS –  
Université de Biskra, Algérie  
[ouakouakk@yahoo.fr](mailto:ouakouakk@yahoo.fr)

### RESUME

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité du charbon actif en poudre (CAP) comme adsorbant pour la rétention des nitrates, et d'étudier l'influence de divers paramètres réactionnels sur l'élimination de cet élément par le CAP en solutions synthétiques d'eau distillée.

Les résultats que nous avons obtenus indiquent que le CAP permet une bonne rétention des nitrates après 1 heure 30 minutes de contact. Le pH de traitement influe sur les rendements d'élimination des nitrates. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH égal à 4. Les rendements de dénitrification augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 4 g/l pour une teneur initiale en nitrate égale à 40 mg/l. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Dans l'intervalle de concentration initiale de nitrate allant de 5 à 100 mg / litre d'eau distillée et pour une dose constante de l'adsorbant (1 g/l), l'utilisation du CAP semble être efficace pour les eaux chargées en ce polluant.

**MOTS CLES :** Nitrates, adsorption, charbon actif en poudre, paramètres réactionnels.

### SUMMARY

The aim of this work is to test the effectiveness of powdered activated carbon (PAC) as adsorbent for retention of nitrates, and to study the effect of various reaction parameters on the removal of this compound by the PAC in synthetic solutions of distilled water.

The results we obtained indicated that the use of PAC result at a good retention of nitrate after 1 hour 30 minutes of contact. The pH of treatment affects the nitrate removal efficiencies. The maximum removal is obtained at pH 4. Denitrification rates increase with increasing the dose of the adsorbent in the range 0,1 to 4 g/l for an initial content of nitrate equal to 40 mg/l. Langmuir and Freundlich models are perfectly appropriate to the results obtained. In the initial concentration of nitrate ranging from 5 to 100 mg / liter of distilled water and a constant dose of adsorbent (1 g/l), the use of the PAC appears to be effective for waters loaded by this pollutant.

**KEYWORDS:** Nitrates, adsorption, powdered activated carbon, reaction parameters

## 1 INTRODUCTION

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

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

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

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des nitrates à partir des eaux contaminées. Comme la dénitrification biologique, c'est un procédé complexe à mettre en œuvre et est pratiquement long (Burton et al, 2006 ; Demiral et Gunduzoglu, 2010). Les procédés physico-chimiques tels que les procédés membranaires, comme l'osmose inverse et l'électrodialyse, l'échange d'ions et l'électrolyse possèdent certains inconvénients comme l'élimination incomplète, la nécessité d'une forte énergie ou dose élevée ou coûteuse du réactif et des fois problèmes d'interférences (Memotec, 2006). Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu coûteux et de production locale (Bhatnagar et Sillanpaa, 2011).

Ce travail a pour but de tester l'élimination des nitrates en solutions synthétiques d'eau distillée par adsorption sur charbon actif en poudre. Nous avons étudié l'effet de quelques paramètres réactionnelles (la cinétique d'adsorption, l'effet du pH de traitement, l'effet de la dose du charbon actif et de la teneur initiale en nitrates).

## 2 MATERIEL ET METHODES

### 2.1 Solution mère de nitrates

Une solution mère de nitrates à 100 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  a été préparée par utilisation du nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ). En suite, nous diluons dans des proportions différentes dans

l'eau distillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des nitrates, ainsi que pour la préparation des solutions de concentrations plus faibles utilisées au cours des essais d'adsorption.

### 2.2 Adsorbant utilisé

Le charbon actif utilisé dans cette étude, nous a été fourni par le laboratoire de chimie Riedel-de Haen. C'est un charbon actif mésoporeux de 20 nm de granulométrie et de  $658 \text{ m}^2/\text{g}$  de surface spécifique.

### 2.3 Méthode de dosage

Le dosage de nitrates dans les échantillons d'eau testés a été fait par spectrophotométrie en UV (Rejsek, 2002) en utilisant le spectrophotomètre de type Optizen 2120 UV. La mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée. L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essais.

### 2.4 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. On fait agiter la solution synthétique de nitrates avec une masse constante de charbon actif en poudre (CAP). La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité. Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la teneur des nitrates résiduels.

Différents essais ont été effectués afin de permettre d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des nitrates sur le CAP. Tels que le temps d'agitation (0 à 6 heures), la teneur initiale en  $\text{NO}_3^-$  (5 à 100 mg /l), la dose de l'adsorbant (0,1 à 4 g/l) ainsi que le pH de traitement (4 à 9). L'étude de l'effet du temps d'agitation a été réalisée par des prélèvements au cours du temps, ainsi le dosage de la teneur résiduelle des nitrates permet de suivre la cinétique de sa rétention sur le CAP. L'effet du pH a été étudié en ajustant le pH des solutions avec HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N).

## 3 RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps d'agitation sur l'élimination des nitrates s'est déroulée comme suit :

Les essais ont été réalisés dans des béchers de un litre. Une solution des nitrates 40 mg/l est mise en contact avec une masse de 1g de charbon actif en poudre. Nous avons réalisé un essai sans ajustement du pH et d'autres à pH 4, 6, 7 puis

9 afin de mettre en évidence l'effet du pH sur le déroulement de la rétention des nitrates. Le suivi de la teneur résiduelle en nitrates a été effectuée en fonction du temps d'agitation (pendant 6 heures).

Les résultats présentés sur la figure 1 montrent que le temps d'équilibre peut être estimé à 01heure 30 minutes. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption de nitrate et donc au minimum des teneurs en nitrates résiduels. Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une diminution du rendement d'élimination des nitrates en solution, caractéristique d'une désorption du polluant par le CAP quel que soit le pH de traitement

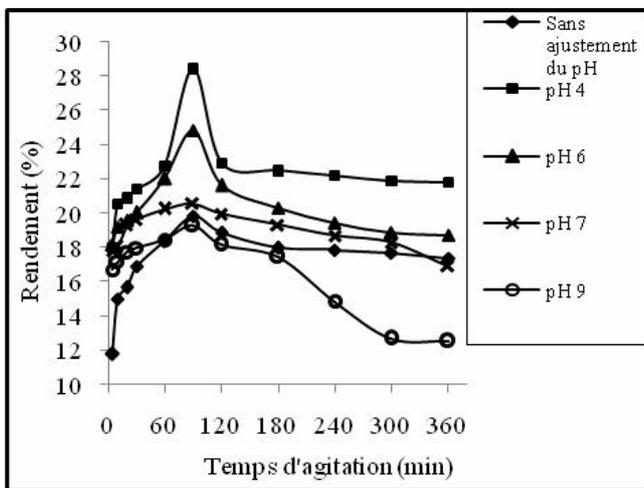


Figure 1: Evolution du rendement d'élimination de  $\text{NO}_3^-$  par adsorption sur CAP en fonction du temps d'agitation en eau distillée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , dose de CAP = 1 g/l).

La diminution du rendement d'élimination au-delà du temps d'équilibre peut être expliquée par la saturation des sites d'adsorption de CAP. Ceci rejoint l'étude de Razaee et al. (2010), qui indiquent que pour une durée d'agitation de 2 heures, l'utilisation de charbon actif à l'état brut et améliorée en présence de  $\text{ZnSO}_4$  n'a pas aboutit à un équilibre d'adsorption par contre l'utilisation de charbon actif modifié en présence de  $\text{Zn}^\circ$ , l'équilibre est atteint à 45 minutes. Au-delà, le rendement diminue conformément aux résultats de la cinétique de nos essais.

Les résultats optima que nous avons obtenus à l'équilibre sont présentés par la figure 2. Ces résultats montrent que le CAP permet d'aboutir à de meilleurs résultats d'élimination des nitrates avec un rendement de 28,46 % à pH 4.

Le pH du milieu de dilution conditionne le taux de protonation des composés, et la modification de la charge ionique de la surface du CAP est liée à la valeur du pH du milieu. Ainsi que, l'échange de ligand est fortement influencé par le pH du milieu de dilution à pH acide, ceci s'explique par la réduction de la charge négative à la surface du CAP résultant à l'excès en protons  $\text{H}^+$  en

solution. A cet effet, la diminution de la valeur de pH des solutions, implique une augmentation de la charge positive. Cette charge à la surface du CAP favorise l'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique. Ainsi, ces mêmes résultats ont été confirmé par d'autres travaux similaires (Demiral et Gunduzoglu 2010 ; Cho et al, 2011).

D'autre part, la diminution du rendement à pH basique peut être attribuée à la présence d'un excès de charges négatives à la surface de CAP, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrates par la force d'attraction électrostatique.

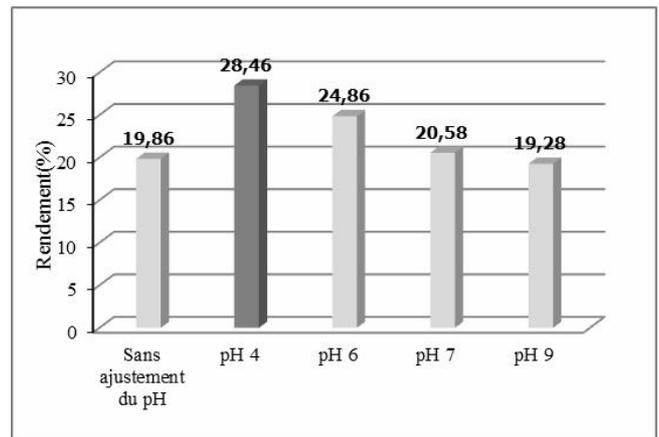


Figure 2: Effet du pH de traitement sur l'élimination de  $\text{NO}_3^-$  par adsorption sur CAP en eau distillée au temps d'équilibre ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ , dose de CAP = 1 g)

### 3.2 Effet de la dose du CAP

Au cours de cette étape, on a fait suivre l'évolution du rendement d'élimination de nitrates pour une teneur initiale constante en nitrates de 40 mg/l et pour des doses variables de CAP (0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1 ; 2 et 4 g/l). Ces essais ont été réalisés en premier temps sans ajustement du pH puis en ajustant le pH des solutions du pH à 4 puis à 6. La durée d'agitation a été fixée à 1 heure 30 minutes. Ce temps correspond au temps d'équilibre obtenu lors de l'étude de la cinétique d'adsorption.

Les résultats obtenus à l'équilibre et présentés sur la figure 3 montrent que la rétention des nitrates augmentent avec la dose du CAP introduite. Comme nous l'avons constaté lors de l'étude de la cinétique d'adsorption, les meilleurs rendements sont obtenus à pH 4

On peut estimer que l'accroissement de la masse de CAP permet d'assurer un nombre de sites assez suffisant pour la fixation des nitrates sur la surface de CAP. Les résultats des travaux de Razaee et al (2010) ont montré, comme dans le cas de nos résultats, que le rendement d'élimination des nitrates (20 mg/l nitrate-N) est amélioré avec l'augmentation de la dose du charbon actif (1,5 à 6 g de CA/50 ml), à pH 6,2, à l'état brut ou modifié en présence de  $\text{Zn}^\circ$ ,  $\text{ZnSO}_4$  ou  $\text{MgCl}_2$ .

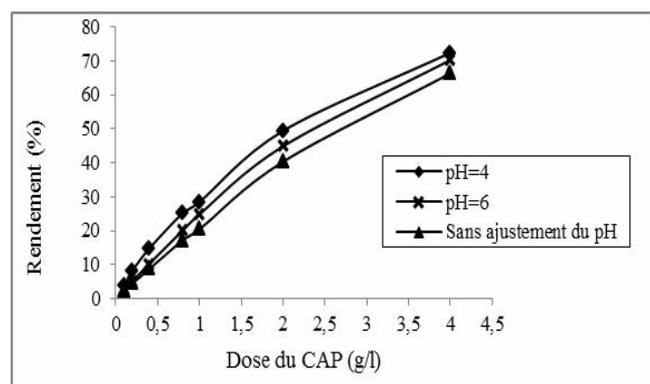


Figure 3: Evolution du rendement d'élimination de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par adsorption sur CAP en fonction de la dose de l'adsorbant en eau distillée ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] 0 = 40 mg/l).

Tableau 1: Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir pour le CAP à différents pH de traitement.

Adsorbant utilisé	Freundlich		Corrélation (R <sup>2</sup> )	Langmuir			Corrélation (R <sup>2</sup> )
	n	k		q <sub>m</sub> (mg/g)	b (l/mg)	R <sub>L</sub>	
CAP pH 4	1,58	1,52	0,940	26,31	0,03	0,45	0,941
CAP pH 6	2,85	2,97	0,989	13,70	0,09	0,22	0,994
CAP sans ajustement du pH	3,68	3,29	0,962	10,75	0,12	0,17	0,971

De ces résultats, nous pouvons déduire que les deux lois décrivent d'une façon satisfaisante l'adsorption de nitrate sur le charbon actif en poudre quelque soit le pH du milieu. Ce qui a été trouvé également par les différentes études (Demiral et Gunduzoglu, 2010 ; Razaee et al, 2010). Les valeurs de R<sub>L</sub> obtenues (0 ≤ R<sub>L</sub> ≤ 1) indiquent que l'adsorption est d'autant plus favorable.

Les capacités ultimes d'adsorption de Langmuir rejoignent l'évolution des rendements obtenus à différent pH de traitement et varient selon l'ordre suivant : 26,31mg/g à pH = 4, 13,70mg/g à pH = 6 et enfin 10,75mg/g sans ajustement du pH de traitement **III.4.Effet de la teneur initiale en nitrates**

Nous avons fixé la dose introduite du charbon actif en poudre à 1 g/l, et fait varier la concentration en nitrates de 5 à 100 mg/l. Les solutions ont été agitées pendant 1h 30 min.

Il ressort de ces résultats (figure 4) que l'efficacité du traitement augmente avec l'augmentation de la teneur initiale des nitrates, et l'on obtient un maximum d'élimination de 53,15% à pH 4, correspondant à une concentration initiale en nitrates de 100 mg/l. Les meilleurs résultats sont obtenus en ajustant le pH à 4.

### 3.3 Modélisation de l'adsorption des nitrates sur le CAP

Nous avons utilisé les résultats obtenus lors de la variation de la masse de CAP selon les formes linéarisées des modèles de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres d'adsorption selon les équations de Freundlich et de Langmuir sont résumés dans le tableau 1.

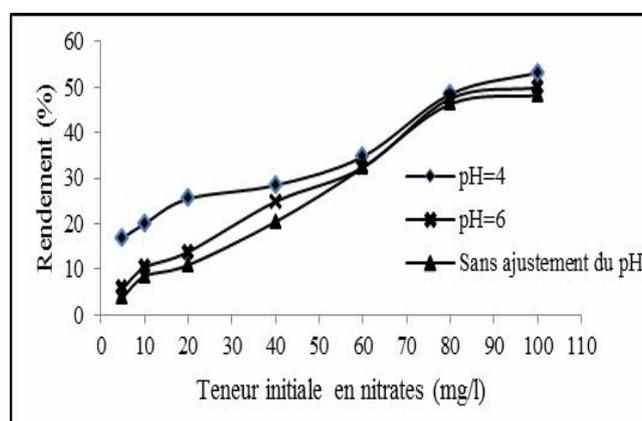


Figure 4: Evolution du rendement d'élimination de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par adsorption sur CAP (1g/l) en fonction de la teneur initiale en nitrates

Il semble que le CAP est efficace pour la dénitrification des eaux chargées en nitrates car les rendements commencent à être intéressants au-delà de 80 mg/l en nitrates. En plus, les teneurs résiduelles en nitrates sont conformes à la norme de l'OMS (50 mg/l) (Tableau 2

**Tableau 2: Résultats optima de la dénitrification des solutions contenant de fortes teneurs en nitrates par différents adsorbants**

Adsorbant (1g/l)	Teneur initiale en nitrates (mg/l)	Teneur résiduelle en nitrates (mg/l)	Rendement d'élimination des nitrates (%)
CAP à pH = 4	60	39,15 < 50 mg/l	34,74
(Temps d'agitation = 1h 30 min)	80	41,27 < 50 mg/l	48,41
	100	46,85 < 50 mg/l	53,15

#### 4 CONCLUSION

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination, par adsorption sur le charbon actif en poudre, de nitrates en eau distillée et la détermination de l'effet des paramètres réactionnels sur la rétention de ce polluant.

De l'ensemble des résultats obtenus, il est évident que :

- L'équilibre de la cinétique d'adsorption de nitrate sur le CAP a été atteint après 1heure 30 minutes de temps de contact.
- L'adsorption de nitrate sur CAP est influencée par la variation du pH, et les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide (pH=4).
- La rétention de nitrate augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif en poudre introduite.
- L'adsorption des nitrates sur le charbon actif en poudre est décrite par les deux modèles de Freundlich et de Langmuir d'une façon satisfaisante.
- L'efficacité de dénitrification avec le CAP est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates et

atteint des rendements satisfaisants. Ce qui mène à confirmer que ce procédé semble être efficace pour les eaux chargées en ce polluant.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le charbon actif en poudre présente un pouvoir adsorbant important pour l'élimination des nitrates.

#### REFERENCES

- [1] 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 Algérie), Estudios Geológicos, Vol 63, n°2, 127-133.
- [2] BHATNAGAR A, KUMAR E, SILLANPAA M.(2010). Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal. Volume 163(3), pp 317-323.
- [3] BHATNAGAR A, SILLANPAA M. (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, Chemical Engineering Journal, Vol. 168, n°2, 493-504.
- [4] BURTON, C, V. JAOUEN ET J. MARTINEZ. (2006). Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants. Editions Quae.
- [5] CAPBLANCQ J, DECAMPS H.(2002). L'eutrophisation des eaux continentales: questions à propos d'un processus complexe, Nature Sciences Sociétés, Vol 10, n°2, 6-17.
- [6] 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.