

Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran

Nabila BOUALLA* et Ahmed BENZIANE

Laboratoire de Géologie Appliquée, Faculté d'Architecture et de Génie Civil, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, U.S.T.O.M.B, BP1505 EL MNAOUER ORAN, Algérie

* Correspondance, courriel : nibrasnabila@yahoo.fr

Résumé

Les procédés d'adsorption qui font l'objet de cette étude, tendent à se développer rapidement et sont principalement utilisés pour l'élimination de composés polluants. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Mais, sa performance et son efficacité dépendent d'une façon prépondérante de la nature de l'adsorbant. En pratique, l'adsorbant le plus courant utilisé est le charbon actif, mais, sa performance est limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse. Ceci a encouragé d'autres travaux de recherche qui ont réalisé que l'argile possède, à l'état brut, des propriétés adsorbantes. Cette étude s'inscrit dans cette perspective. Nous, testerons comme matériau adsorbant, l'argile de la zone non saturée de la sebkha d'Oran pour deux états brute et traité. Nous avons déterminé les paramètres d'équilibre et les cinétiques des réactions. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un temps d'activation de 60 minutes pour les argiles brutes. On enregistre donc que le fond de la sebkha est une zone non polluée, ce qui a été déjà confirmé par *BASKW HANSHAWB et Hassani* [1], qui ont résolu que ces argiles, peuvent fonctionner comme un filtre, qui empêchent le passage des éléments chargés.

Mots-clés : *argile, adsorption, dépollution, nitrate, cinétique, isotherme.*

Abstract

Experimental study of nitrates elimination by adsorption on activated clays or not in the sebkha of Oran

The processes of adsorption which are the subject of this study tend to develop quickly and are mainly used for the elimination of polluting compounds. This technique showed great capacities of depollution of used water, especially industrial. But, its performance and its effectiveness depend in a dominating way of nature of the adsorbent. In practice, the adsorbent more running used is the activated carbon, but, its performance is limited vis-a-vis the polar compounds and requires a complex and expensive regeneration. This encouraged other research tasks which carried out that clay have, in a rough state, of the adsorbent properties. This study falls under this prospect. We will test like adsorbing material, the clay of the zone unsaturated with the rough sebkha of Oran for two states and treaty. We determined the parameters of balance and the kinetics of the reactions. The best results were obtained for a time of 60 minutes activation for rough clays. One thus records that the bottom of the sebkha is a not polluted zone, which was already

confirmed by BASKW, HANSHAWB and Hassani, whom solved that these clays, can function like a filter, which prevent the passage of the elements charged.

Keywords : *clay, adsorption, depollution, nitrate, kinetics, isotherm.*

1. Introduction

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées :

- La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée. Bien que ce processus soit efficace, il présente des inconvénients : en effet, il produit des quantités importantes des boues dont le temps de tassement est très long.

- L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux.

L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas des zéolithes naturelles ou synthétiques, des cendres volcaniques et surtout des argiles.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites et appelé communément argiles modifiés, est très largement étudiée par de nombreux chercheurs.

De nombreux travaux sur l'adsorption rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi, une grande variété d'argiles modifiées par des espèces polymériques cationiques a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques. Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micro-polluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaires [2]. Certains auteurs [3-5] montrent que cette argile possède à l'état brut des propriétés adsorbantes vis à vis d'un grand nombre de structures organiques.

Généralement l'élimination des polluants chimiques (minéraux ou organiques) par les argiles est l'objet de plusieurs études récentes, en particulier les éléments dont les ions sont on charge positive (cation). Cette élimination est basée sur la fixation de ces éléments sur la surface d'argile. Ce phénomène est plus applicable sur les cations que sur les anions, qui met la fixation des cations (zinc, cuivre, colorants, métaux lourds...) sur les argiles très répondeue au contraire de la fixation des anions vue que la capacité d'échange cationique est plus grande que celle d'échange anionique.

2. Étude de la qualité de l'eau de la wilaya d'Oran

Toutes les eaux naturelles contiennent normalement des nitrates à des doses variant selon les saisons les ions de nitrates se forment naturellement dans le cycle de l'azote. Les concentrations de nitrates d'origine naturelle dans les eaux de surface et souterraine sont généralement de quelques milligrammes par litre. Ces dernières années, on constate, des quantités les plus importantes de nitrates dans la région de la wilaya d'Oran. Malheureusement, les zones plus exposées à cette pollution sont les nappes phréatiques. Les tableaux suivant représentent les concentrations des nitrates dans les eaux pluviales et certains puits dans la wilaya d'Oran.

Tableau 1 : Les concentrations des nitrates dans les eaux pluviales dans la wilaya d'Oran (ANRH)

Année	1995								1996								1997					
	Date de prélèvement	02-juil	25-juin	26-juin	23-août	25-sept	14-oct	11-févr	12-mars	01-sept	02-mars	03-juin	04-mai	05-juin	09-janv	01-oct	01-nov	12-août	12-oct	01-mars	02-mars	04-juil
No ₃ (mg/L)	2	14	20	17	9	11	8	2	5	0	8	11	4	4	6	12	3	1	3	15	36	15

Tableau 2 : Les concentrations des nitrates dans des différents puits dans la wilaya d'Oran (ANRH)

Lieu	Type de point	Date de prélèvement	No ₃ ⁻ (mg/L)
MIRAMAR	Puits	21/04/01	70
BIR -ELD.JIR	Forage	17/04/01	70
ES-SENIA	Puits	12/05/01	60
ECKHNML	Puits	14/05/01	100

Il convient, donc, de prêter attention à la présence de nitrates en excès (dépassant largement la norme de potabilité (50 mg/L)), dont l'incidence sur la potabilité des eaux est qu'ils constituent un problème toxicologique pour la santé humaine et pour celle des animaux domestiques. Les valeurs de concentrations en nitrates représentées sur les **Tableaux 1 et 2**; montrent bien une augmentation de la concentration en nitrates d'origine diffuse par l'entraînement des nitrates.

D'après, le **Tableau 2**, les concentrations excessives de nitrates dans l'eau provenant particulièrement des engrais minéraux ou organique non utilisé par les plantes, ou d'origine ponctuelle par les rejets d'eau usées domestiques, agricoles ou industrielles.

L'accroissement des teneurs en nitrates dans les ressources en eau devient de plus en plus un problème pour l'approvisionnement en eau potable. D'un point de vue sanitaire, la présence de nitrates dans l'organisme humain pourrait provoquer des troubles. L'accroissement des teneurs en nitrates provoque également un impact sur l'environnement. Il est à l'origine avec d'autres substances telles que les phosphatés de l'eutrophisation.

3. La technique d'adsorption

Il est peut être important et utile de décrire et discuter d'abord la technique d'adsorption, particulièrement en traitement des eaux, indépendamment du type de support solide considéré.

3-1. Définition

L'adsorption, en traitement des eaux, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

Adsorption physique (ou physisorption)

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [6]. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique).

Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [7]. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

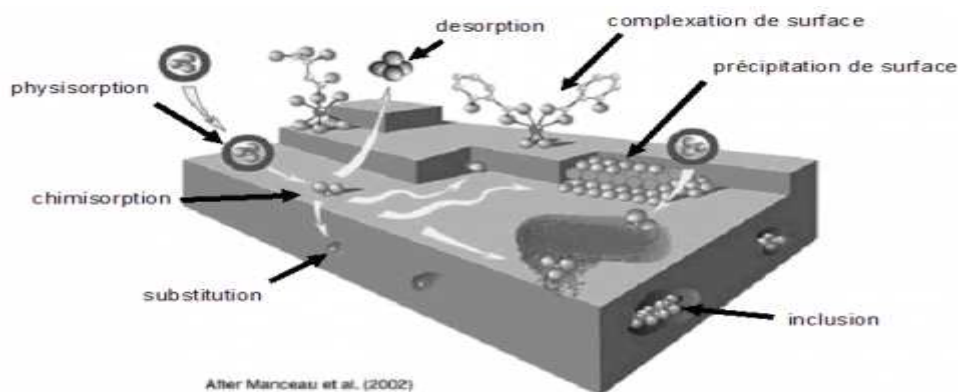


Figure 1 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

3-2. Principe

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van der Waals et de Coulomb. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide).

3-3. Nature du mode d'adsorption

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 simultanément. Les liaisons les plus importantes sont:

- Liaison de London-Van Der Waals;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

3-4. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;
- Leur pK_a ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...) ;
- Le pH du milieu.

3-5. Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide (Aspects théoriques)

En général, la surface d'une particule porte des charges provenant de la dissociation des sites ioniques ou de l'adsorption. Ces charges sont compensées dans la solution par accumulation des petits ions de signe opposés et l'ensemble constitue la couche double diffuse. Par exemple dans l'eau, les matières en suspension portent généralement des charges négatives, dites primaires, et qui attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions. La *Figure 1* représente la couche double décomposée en couche fixe et couche diffuse, selon le modèle de Stern, et la variation de potentiel correspondant. Ces charges induisent des forces de répulsion (forces de coulomb) entre les particules et sont un élément de stabilisation de l'état dispersé.

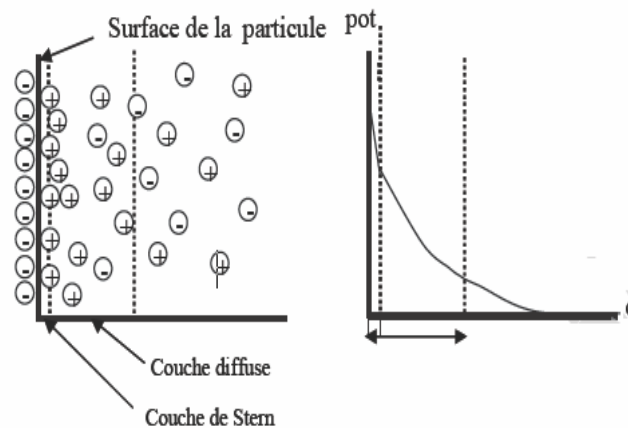


Figure 2 : Couche double : évolution du potentiel en fonction de l'éloignement de la paroi (Modèle de Stern)

Ces forces répulsives de coulomb sont, en partie, compensées par des forces d'attraction de London-Van der Waals qui n'interviennent effectivement qu'à de très faibles distances. La **Figure 2** schématise la variation des forces d'interaction en fonction de la distance à l'interface. La courbe R, résultant des forces attractives et répulsives, montre donc que, si deux particules parviennent à se rapprocher à une distance inférieure à un seuil e , l'énergie attractive devient dominante et les particules s'agglomèrent.

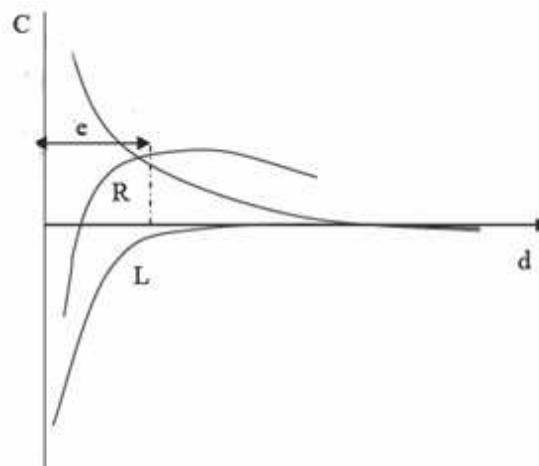


Figure 3 : Variation des forces de Coulomb (C), des forces de London-Van der Waals (L) et de leur résultante (R) en fonction de leur distance (d) de la distance de l'interface

3-6. Les modèles d'adsorption

Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

avec, q : la capacité d'adsorption (mg/g), C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/L), C_e : la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/L), V : le volume de la solution (L) et m : la masse de l'adsorbant (g).

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit:

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées.

Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m²/g, caractéristique d'une très forte micro porosité ;

- La nature physico-chimique de la surface: la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat;

- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant;

- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.

La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

Les caractéristiques de l'adsorbat conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, etc. La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé (C_s) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e . Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S, suivant la classification de Giles :

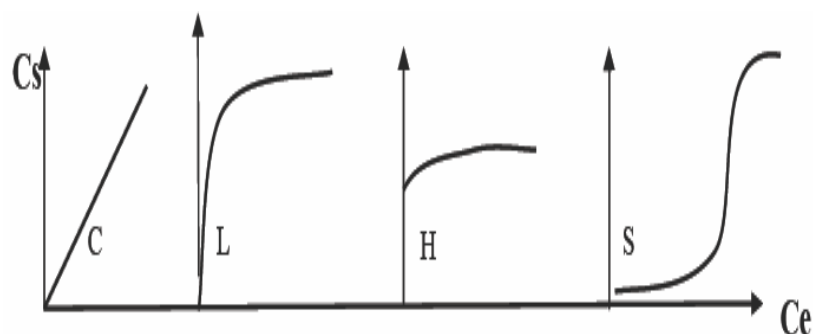


Figure 4 : Classification des isothermes d'adsorption de Giles

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est utilisée pour décrire le phénomène de sorption observé. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes et est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante).

Pour un seul soluté l'équation de l'isotherme est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{V_m K C_e}{(1 + K) C_e} \quad (2)$$

d'où la forme linéaire correspondante suivante:

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{K V_m} \frac{C_e}{V_m} \quad (3)$$

avec : C_e la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L), $\frac{x}{m}$: la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g), m : la masse d'adsorbant (g), V_m : la capacité de la monocouche à la saturation (mg/g), K la constante d'équilibre (mL/mg).

Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption dans des systèmes aqueux. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

La forme linéaire correspondante peut être écrite comme suit :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

avec : $\frac{x}{m}$ la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g), K_f : la constante de Freundlich, c'est la mesure de la capacité d'adsorption, $\frac{1}{n}$: l'intensité de sorption, C_e : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L).

Le tracé de la droite $\ln \frac{x}{m}$ en fonction de $\ln (C_e)$ permet d'avoir $\frac{1}{n}$ et K_f . Théorie d'adsorption en phase liquide.

La modélisation de l'adsorption, d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide, emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat.

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption.

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées.

4. Structure des argiles

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. L'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille inférieure à 2 μm , c'est donc une fraction à structure hétérogène. Ils sont définies comme des roches composées principalement par les silicates d'aluminium (phyllosilicates d'aluminium), plus ou moins hydratés, microcristallins et à structure en feuillets (phyllites), de lattes et d'aiguilles.

Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié.

La cristallite (ou unité structurale) est composée d'un feuillet et d'un inter-feuillet. Un feuillet est formé de deux ou trois couches. Il existe deux types de couches :

- **La couche tétraédrique (Figure 5a)**, est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets. Son épaisseur est 4,6 Å et son bilan des charges est -1 .
- **La couche octaédrique (Figure 5b)**, est constituée par Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- . Son épaisseur est 5,05 Å et son bilan des charges est $+1$.

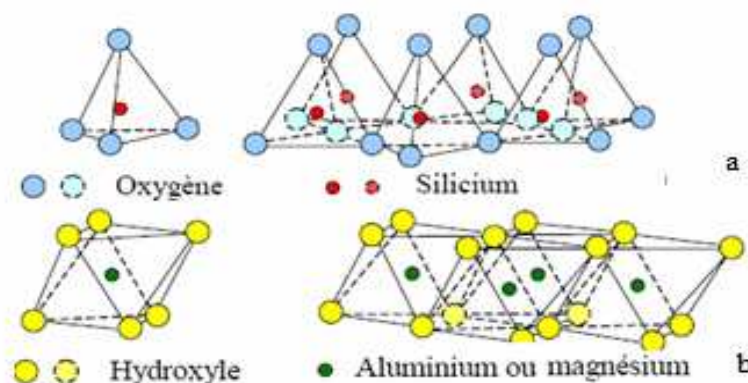


Figure 5 : a. Feuillet tétraédrique (T), b. Feuillet octaédrique (O)

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types :

- **Le type de feuillets TO ou 1:1** formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. Le centre de chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium, encadré par des atomes d'oxygène. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupe des kaolinites ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et des serpentines, ces dernières étant beaucoup plus rares ;

- **Le type de feuillets TOT ou 2:1** formé d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T. Le centre de chaque octaèdre étant occupé par des ions aluminium, et encadrés de groupements (OH). Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites ($\text{K}1-1,5\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_2\text{O}(\text{OH})_4$), smectites, interstratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables [8].

Les argiles sont chargées négativement [9] quelle que soit l'acidité du milieu et due à des substitutions ioniques au sein des réseaux des cristallites. Dans chacun des deux feuillets décrits précédemment, le cation peut être remplacé par un cation de valences moindres dans les couches tétraédriques ou octaédriques des feuillets.

La structure tridimensionnelle des argiles induit trois propriétés physico-chimiques :

- Des surfaces internes et externes importantes ($700-800 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour la montmorillonite $\text{Si}_4\text{Al}_{(2-x)}\text{Mg}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (cations échangeables) $n\text{H}_2\text{O}$).
- Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

Par exemple, la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche de tétraèdre (« T ») ou la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} dans la couche d'octaèdre (« O ») provoque une charge de signe négatif.

On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronegativité des feuillets est une des caractéristiques fondamentales des argiles. L'électroneutralité est obtenue par adsorption de cations compensateurs à la surfaces des feuillets : cations (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ...) provenant du fluide.

A contrario, si la charge de surface est liée à l'adsorption d'un ion sur la surface, elle varie selon le pH du milieu : on parle alors de charge de surface variable. Les surfaces avec la charge variable à pH très acide se caractérisent par une charge positive et à pH basique, par une charge négative.

5. Les réactions d'adsorption et de désorption dans les argiles

L'adsorption est définie par « l'accumulation de matière à l'interface solide-liquide selon un arrangement en deux dimensions » [9]. Elle résulte d'interactions entre les solutés et les surfaces des minéraux.

Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des sols et les parties solides en suspension et se remettre ensuite en solution dans la phase liquide : c'est le phénomène de désorption qui dépend de la nature des forces s'exerçant entre la surface de la phase solide et le soluté.

Le complexe adsorbant représente l'ensemble des colloïdes du sol, organiques (humus) ou minéraux (argiles) porteurs de charges électriques négatives et donc capables d'adsorber des cations (bases échangeables, protons, aluminium échangeable) et de les libérer par échange dans la solution de sol. Ces charges électriques sont compensées par des ions adsorbés à la surface qui demeurent échangeables avec d'autres ions de la solution du sol.

De plus, les minéraux argileux en suspension, en tant que substances adsorbantes, servent à la fois de moyen de transport et de réservoir de polluants. Deux mécanismes en sont responsables [9]:

1- La complexation de surface, qui, par analogie avec la complexation en phase aqueuse, peut se subdiviser en :

- complexation surfacique de sphère interne : dans ce cas, il y a contact direct entre le soluté et les sites de surfaces, avec création de liaisons covalentes ou ioniques.
- complexation surfacique de sphère externe : dans ce cas, des molécules d'eau restent interposées entre le cation ou l'anion et les sites de surface.

2- L'attraction électrostatique dans la couche diffuse autour des surfaces chargées des minéraux. Dans ce cas, les cations ou anions adsorbés restent dans la couche diffuse où ils neutralisent les charges électriques de surface du minéral. Ils ne forment donc pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et, de ce fait, cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation ou de l'anion et la charge surfacique de la particule solide.

6. Localisation du site

Le terrain se situe à une trentaine de Km au sud de la ville d'Oran et plus exactement au sud du douar de Sidi Ali Boulélis, dont les coordonnées sont : $X = 691$, $Y = 3936$ (*Figure 6*). Le sondage a été effectué en bordure nord de la sebkha par laboratoire de Géologie appliquée.



Figure 6 : *Sebkha d'Oran : Localisation des Sondages (Laboratoire Géologie appliquée)*

La sebkha est une dépression salée (Type de zone humide : R –Ramsar), démunie de végétation de forme elliptique, de près de 30 000 hectares, située à 15 km u Sud-Ouest de la ville d'Oran est distante de 12 km de la mer et de longueur de 40 km et large de 6 à 13 km. Elle s'étend sur une superficie de 298 km².

La description géologique du Bassin de la Grande Sebkha d'Oran est basée sur les informations exploitées à partir des observations effectuées sur le terrain, essentiellement au niveau des deux massifs: Murdjadjo et Tessala, et à partir des coupes de forages déjà réalisés (*Figure 7*).

Au nord de la Sebkha, dans la région d'emprunt présente une hétérogénéité de ses faciès mais dans l'ensemble, elle comporte deux zones bien distinctes. L'une carbonaté et l'autre alluvionnaire. La formation carbonatée (Djebel Murdjadjo) Karstique miocènes en amont reposant sur un substratum schisteux d'âge mésozoïque plonge au dessous de la formation alluvionnaire quaternaire en aval, passant au Sud à des limons salés constituant le fondement de la cuvette de la Sebkha.

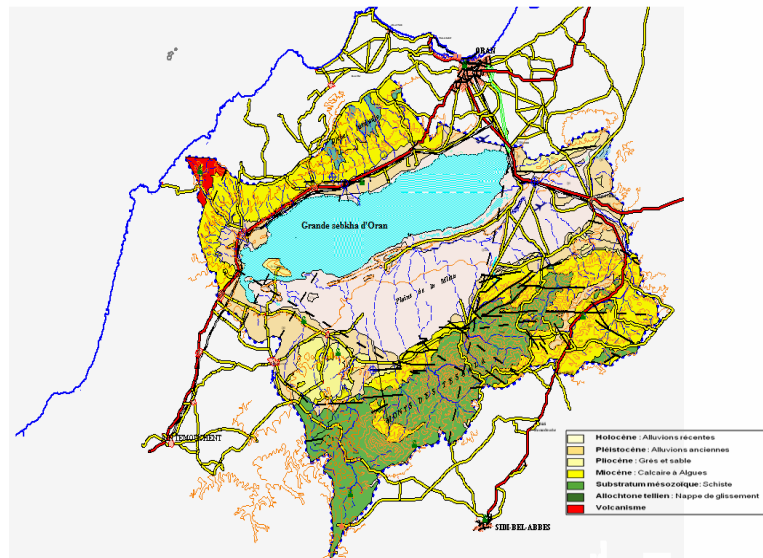


Figure 7 : Carte géologique du bassin de la grande Sebkhia d'Oran [10]

7. Procédure expérimentale

7-1. Établissement de la courbe d'étalonnage

Le spectromètre utilisé est un appareil (Optizan uv 2120), l'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 100 mg/L, à la longueur d'onde maximale d'absorption 520 nm.

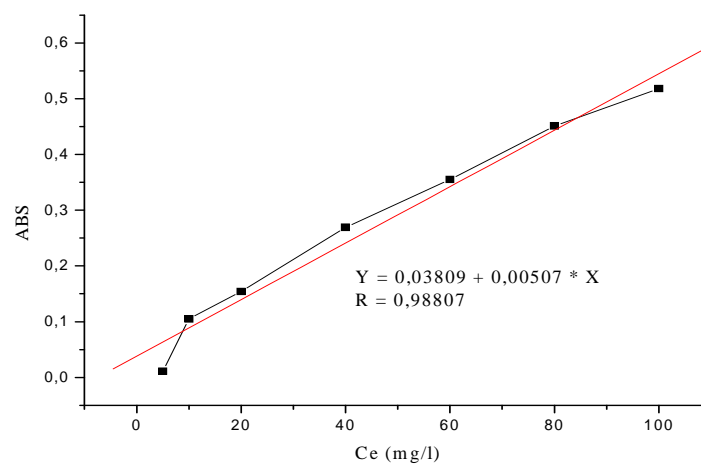


Figure 8 : Courbe d'étalonnage du dosage des nitrates

7-2. Activation de l'argile

Il s'agit de mélanger à une température connue une masse d'argile et un volume d'acide sulfurique à concentration connue, pour notre cas, l'activation était à deux concentrations 10 % et pour cela :

- On prépare une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré à quelques pour-cent dans un litre d'eau distillée.
- On pose 1.5 litre de la solution avec 30 g d'argile dans un ballon, selon un rapport acide/argile 50 %.
- On met le ballon dans bain-marie.
- On met l'ensemble sous agitation à température de $90^{\circ}C$, à l'aide d'un agitateur chauffant, pendant 6 heures.
- Après avoir refroidir, on fait le lavage par centrifugation.
- Après le séchage on refait le broyage et le tamisage.

8. Résultats et discussion

Effet du temps d'activation

Clairement, puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière. L'étude expérimentale menée a permis de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide. La **Figure 9** montre que la cinétique d'adsorption exprimée comme étant la variation avec le temps de la quantité de cation adsorbée. Il peut être constaté donc qu'une phase rapide a d'abord lieu avant d'atteindre la saturation au bout de 60 mn de temps de contact entre les deux phases, avec une capacité maximale d'adsorption. Il faut noter que la valeur de la quantité de polluant retenue à l'équilibre est calculée à partir des dosages par spectroscopie d'absorption.

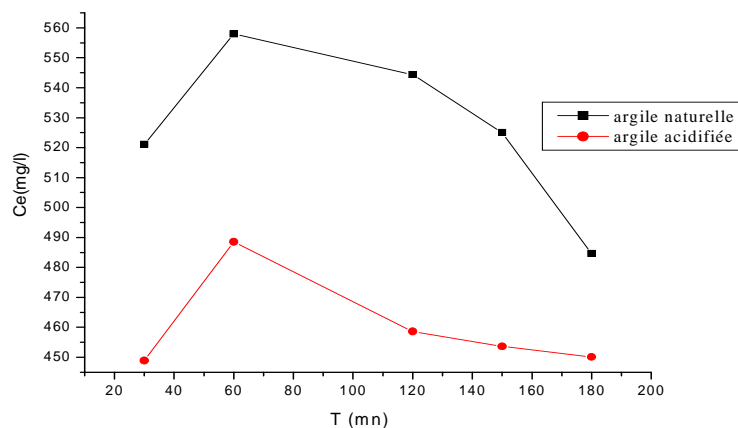


Figure 9 : *Cinétique d'adsorption des deux types d'argiles*

L'évolution de la capacité de rétention des nitrates sur l'argile en fonction du temps de contact montre clairement que cette dernière possède la forme de courbe de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement, donc l'équilibre chimique est rapidement atteint.

La figure montre clairement qu'une augmentation dans le temps de contact entraîne une amélioration dans l'élimination des nitrates, donc le temps de contact agit favorablement sur l'adsorption. On remarque aussi que ces courbes possèdent l'allure des courbes de saturation et peuvent être divisées en deux phases : Une première courte et rapide, tandis que la deuxième est de rapidité moyenne jusqu'à atteindre le palier de saturation.

L'étude cinétique

Des cinétiques d'adsorption des deux types d'argiles (naturelles et activées), les temps d'équilibre déterminés pour les deux types d'argile sont consignés à 60 mn (**Figure 9**).

Les courbes indiquent que les vitesses des réactions d'adsorption sur les deux matériaux sont plus ou moins rapides en début de la réaction. Néanmoins, nous constatons deux remarques importantes :

- Les cinétiques d'adsorption sur l'argile naturelle sont plus rapides que sur l'argile activée, cette comparaison doit se faire au regard de la différence d'affinité des deux matériaux. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'argile activée a une affinité plus grande.
- Les cinétiques d'adsorption sont plus lentes, ce qui signifie une saturation de l'argile par les ions des nitrates, jusqu'à ce que celles diminuent, dans cette phase l'argile perd ce qu'il a fixé, c'est à dire : l'élimination des nitrates après une saturation d'argile, connaît une perte de ces nitrates on aura donc à faire à un phénomène de « Désorption ».

L'étude statique

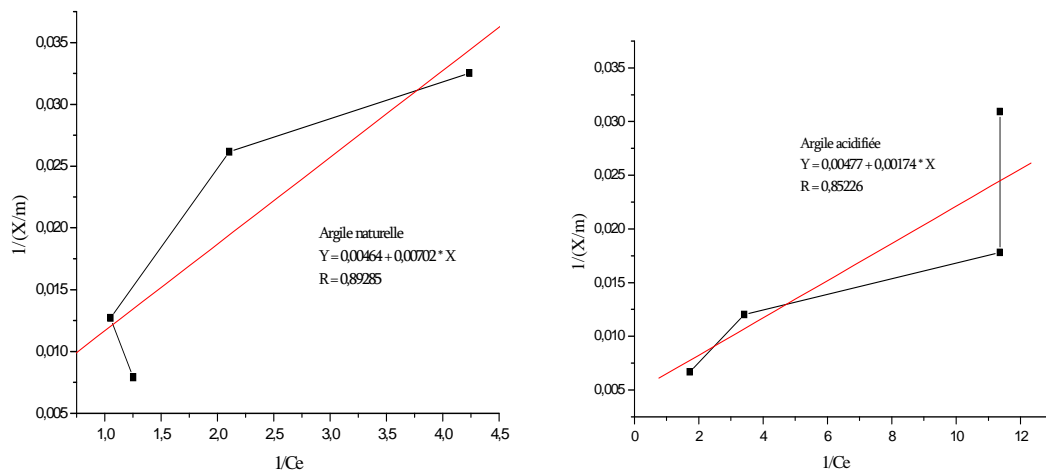


Figure 10 : Isotherme par modèle de LANGUIMIR

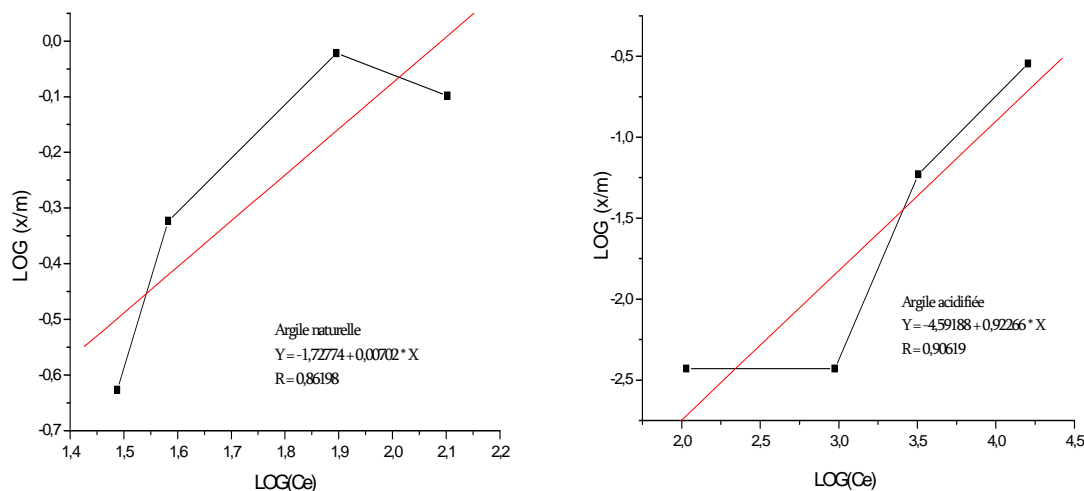


Figure 11 : Isotherme par modèle de FREUNDLICH

Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est fondamentalement importante pour le design des systèmes d'adsorption. Les études d'équilibre d'adsorption donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre qui est souvent décrite en terme d'équation d'isotherme d'adsorption de Freundlich, ou celle, aussi bien connue, de Langmuir. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des supports solides, pour l'espèce à adsorber.

Paramètres de Langmuir

Ce modèle se base sur la détermination des deux paramètres (a) et (b). La courbe $1/(x/m)=f(1/c_e)$ nous permet d'apporter ces paramètres ainsi le modèle de Langmuir suivant le type d'argile.

Type d'argile	A	B	modèle de Langmuir
Argile naturelle	0,66	215,52	$x/m = 142,45 / (1 + 0,66C_e)$ (6)
Argile acidifiée (10 %)	2,74	209,64	$x/m = 574,71 / (1 + 2,74C_e)$ (7)

La capacité maximale d'adsorption est égale à la constante « b » quand « C_e » est très grand. La meilleure capacité d'adsorption est observée sur l'argile naturelle ($A_{AN} > A_{AA}$ et $B_{AN} > B_{AA}$). Les valeurs de a et b très petits ce qui signifie la faible intensité et la faible capacité d'adsorption.

Les argiles sont souvent considérées comme ayant des surfaces hétérogènes et leurs sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement homogènes. Toutefois, nous avons pu observer que l'isotherme expérimentale pouvait être linéarisée selon la loi de Langmuir.

Paramètres de Freundlich

La représentation graphique pour les deux argiles nous permet de rapporter les paramètres k et n de Freundlich.

Type d'argile	k	n	modèle de Freundlich
Argile naturelle	0,0187	142,450	$x/m = 0,0187C_e^{0,00702}$ (8)
Argile acidifiée (10 %)	2,56	1,08	$x/m = 2,56C_e^{0,92266}$ (9)

Suivant les valeurs de k et n on peut connaître le processus et la capacité d'adsorption.

Dans notre cas on constate que les valeurs de n pour les deux argiles sont supérieures à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption des ions des nitrates est de bonne intensité.

Le coefficient k signifie la capacité d'adsorption, on peut l'utiliser pour comparer les différent argiles d'une manière générale k est de valeurs très petites ($k_{AN} > k_{AA}$).

La meilleure capacité d'adsorption est observée sur l'argile naturelle. Ceci rejoint les résultats obtenus pour les mêmes conditions pour la loi de Langmuir.

Optimisation du pH

L'élimination des polluants par phénomène d'adsorption est reportée dans la littérature comme dépendant du pH, vu que ce dernier influence la charge de surface des supports.

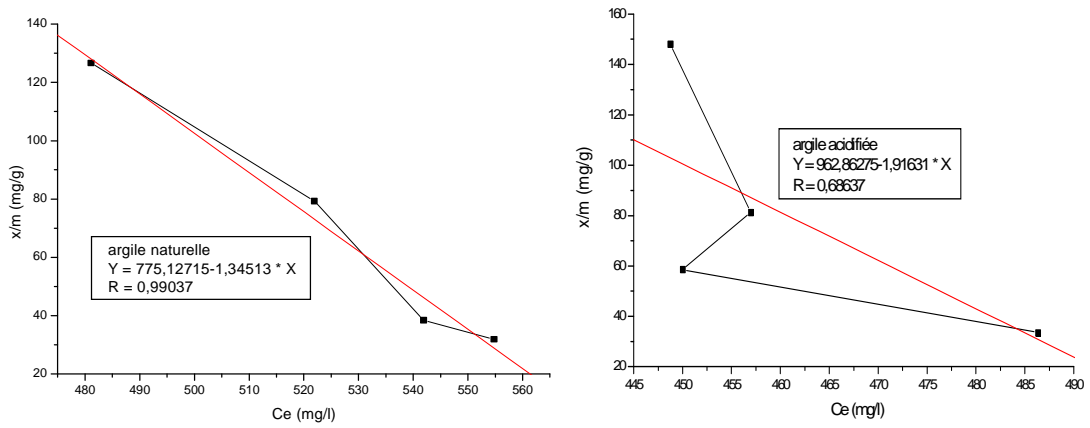


Figure 12 : Isotherme d'adsorption pour milieu acide (PH=4.5)

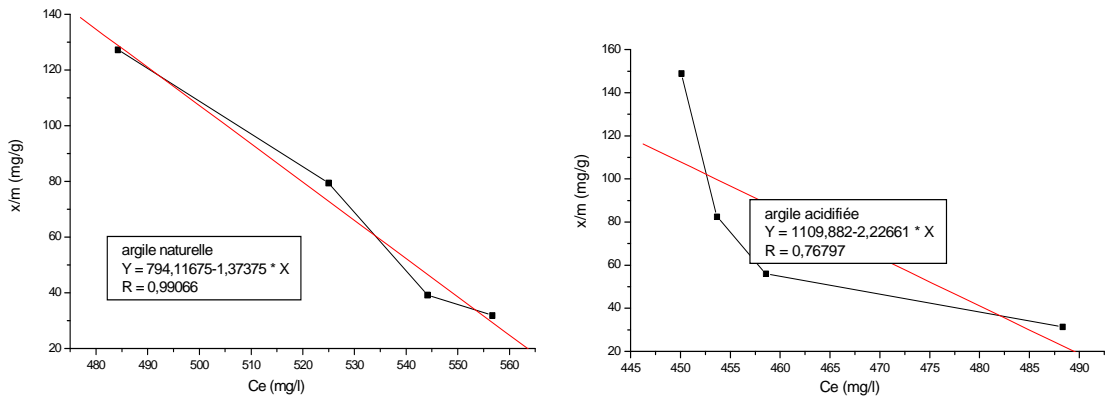


Figure 13 : Isotherme d'adsorption pour milieu neutre (PH=6.8)

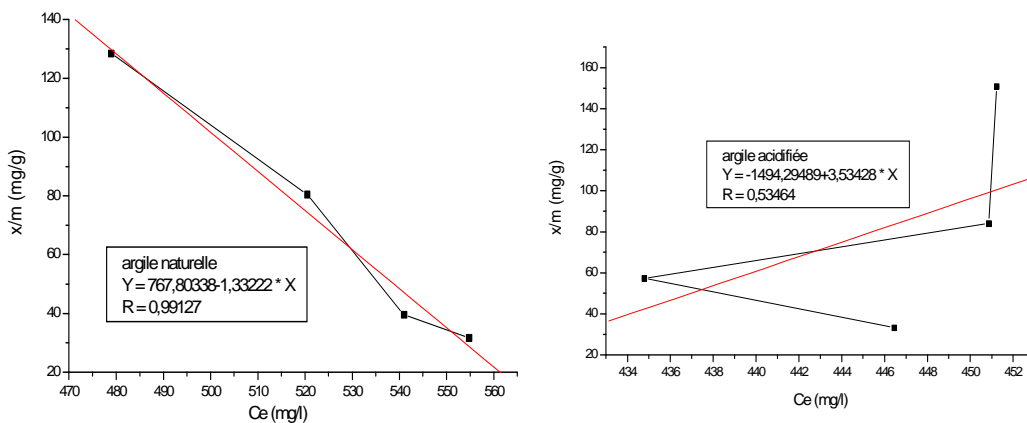


Figure 14 : Isotherme d'adsorption pour milieu basique (PH=9)

Dans cette étude le pH s'est vu varié pour les deux éléments considérés. On réalise la même expérience que dans l'étude statique dans 3 milieux :

- Milieu acide en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) (pH= 4,5)
- Milieu neutre (pH= 6,8)
- Milieu basique en présence de la base de (NaOH) (pH= 9)

Les résultats obtenus sont représentés sur les **Figures 12, 13 et 14**.

Les argiles avec une capacité d'échange cationique forte, offrent une surface de contact plus importante, La CEC qui augmente avec le pH du sol, permet d'évaluer la quantité de cations qui peuvent être adsorbés sur le sol à un pH donné. En effet, il existe au sein du complexe d'échange du sol des charges négatives permanentes indépendantes du milieu extérieur et des charges négatives variables qui se développent au fur et à mesure que le pH s'élève libérant ainsi des charges négatives. La charge des argiles est principalement permanente et négative quelle que soit l'acidité du milieu et due à des substitutions ioniques au sein des réseaux des cristallites.

On peut remarquer que le pH a une grande influence sur le taux d'adsorption. On remarque qu'aux faibles valeurs du pH, le taux d'adsorption est moins favorisant. Ceci est traduit que lorsque le pH est faible il y a une libération des ions H^+ . La concentration des ions hydrogène H^+ affecte les propriétés de surface de l'adsorbant. Les cations auront tendance à se déplacer vers le milieu où leur concentration est la plus basse. En milieu acide ce processus est facilité : même si leur affinité pour les particules est relativement faible, les protons, s'ils sont en forte concentration dans l'eau, auront tendance à déplacer les autres cations.

L'augmentation du pH crée une évolution rapide et nette de l'adsorption. Quand le pH est élevé, on aura une stabilisation du taux d'adsorption qui due à un équilibre entre les particules et la solution du sol. Ces équilibres sont déterminés par les propriétés chimiques des éléments, en particulier leur affinité avec les particules argileuses du sol et leurs concentrations relatives dans le milieu. Le milieu basique donne la meilleure fixation sur les deux argiles. Le taux d'adsorption s'augmente pour l'argile naturelle qui se contente de ses propres cations et qui sont élevées par rapport à la concentration des H^+ . Cet avantage est lié à une augmentation du calcaire, ce qui révèle un lessivage des carbonates, et la couche du sel favorisant l'augmentation la teneur des cations échangeables (Na^{+2}).

Pour l'argile traitée, on marque une augmentation d'adsorption mais moins élevée.

4. Conclusion

Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention en régime statique sur les argiles naturelles et les argiles actives de la sebkha d'Oran.

L'essentiel de travail peut se résumer dans les points suivants :

- Les cinétiques d'adsorption sont plus rapides pour l'argile naturelle que sur les argiles activée.
- Les argiles sont souvent considérées comme ayant des surfaces hétérogènes et leurs sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement homogènes. Toutefois, nous avons pu observer que l'isotherme d'adsorption sur les argiles naturelles expérimentale pouvait être linéarisée selon la loi de Langmuir, alors que sur les argiles actives suivent le modèle de Freundlich. Plus le coefficient d'adsorption augmente, plus l'adsorption est importante.
- L'ajout de H_2SO_4 augmente considérablement la quantité adsorbée, mais nous avons remarqué l'inverse dans notre cas. Les argiles naturelles brutes se sont avérées comme des solides ayant une affinité d'adsorption bonne par rapport aux argiles actives. Ceci peut être commenté par le seul phénomène que connaît la région étudiée : la minéralisation des eaux qui améliore de façon évidente la fixation des substances sur l'argile.

Lorsque l'argile est activée, nous observons également une amélioration des rendements d'élimination des substances. Cependant, la minéralisation présente dans les eaux semble diminuer l'affinité de la l'argile brute/ l'argile activée.

Les modifications de structure de l'argile activée ont probablement induit d'autres interactions avec les constituants minéraux des eaux. En particulier, des composés tels les sulfates et les chlorures, présents en fortes concentrations dans les eaux de la région testée, pourraient entrer en compétition avec les substances nitratées pour les sites d'adsorption sur l'argile activée.

La minéralisation du milieu de dilution des substances humiques, et notamment la nature et les proportions relatives en certains éléments minéraux, pourrait donc être déterminante pour l'optimisation de l'adsorption des substances humiques sur une argile activée.

Néanmoins, l'abondance naturelle de ce matériau peut combler cette différence et offrir un nouveau support d'adsorption qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

Enfin, La représentation de Langmuir se rapporte à des systèmes simples où l'adsorption reste quasi proportionnelle à la concentration de l'espèce réactive dans la phase aqueuse, jusqu'à saturation des sites. Il s'agit généralement de systèmes caractérisés par un seul type de site. Elle est rarement adaptée à la représentation fidèle de données expérimentales obtenues sur des systèmes naturels complexes.

Les paramètre k et n de la représentation de Freundlich traduit un système où l'adsorption n'est pas directement proportionnelle à la concentration de l'espèce chimique en solution, donc un système qui pourrait comporter plusieurs types des sites, ceux de fortes et de faibles affinités pour les espèces chimiques.

Le pH a une grande influence sur l'adsorption donc sur les résultats de la dépollution des eaux.

Références

- [1] - Z. HASSANI, Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la région de Misserghin, DEA, Univ. d'Oran, (1974).
- [2] - P. LE CLOIREC, Étude des interactions soluté — charbon actif — Modélisation de réacteurs biotiques, Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques, ENSC. Rennes, France, (1985).
- [3] - N. SEGHAIRI, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Hydraulique, Univ. de Biskra, (1998).
- [4] - N. SEGHAIRI, M. KOUSSA, S. ACHOUR, Effet de l'activation chimique de la bentonite Sur l'adsorption de substances humiques En eaux de minéralisation variable. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°03, Juin, (2004) pp.91-102.
- [5] - O. FERRANDON, G. MAS et M. T. WAIS MOSSA, Utilisation des argiles en dépollution des eaux, Tribune de l'Eau, 526, 6, (1998) 25-34.
- [6] - A. MANCEAU, M. A. MARCUS, N. TAMURA, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, (2002) 341-428.
- [7] - L. SIGG, P. BEHRA, W. STUMM, Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.). Dunod. France, (2000) 567.
- [8] - P. STENGEL, S. GELIN, Sol, interface fragile, INRA Éditions, Paris, (1998) 213 p.
- [9] - G. SPOSITO, The chemistry of soils Oxford University Press, New York, USA, (1989).
- [10] - A. BENZIANE, Problèmes géologiques et hydro-géologique de la Sebkh, Univ. d'Oran, (1983)