



LES NITRATES DANS LES EAUX SOUTERRAINES DE LA REGION D'EL-GHROUS (BISKRA) ET POSSIBILITES DE TRAITEMENT

NITRATES IN GROUNDWATER OF EL-GHROUS REGION (BISKRA) AND TREATMENT POSSIBILITIES

KHELIEL O., YUCEF L., ACHOUR S.

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface LARHYSS,
Université de Biskra, B.P. 145, R.P., Biskra, Algérie

oussamakh88@hotmail.fr,

RESUME

La région d'El-Ghrous est située dans les territoires de la wilaya de Biskra. Elle se caractérise par un développement agricole très important particulièrement au cours de ces dernières décennies. L'objectif de cette étude est de donner une idée sur la présence des nitrates dans les eaux souterraines de cette région et d'observer le pouvoir adsorbant du charbon actif en grains (CAG) pour la dénitrification des eaux polluées dans cette région. Les résultats obtenus révèlent l'existence d'une pollution nitrique pour les eaux moins profondes du Mio-Pliocène. Les essais d'adsorption ont montré que quel que soit l'eau testée, une désorption des nitrates a été constatée au-delà du temps d'équilibre. Ce temps d'équilibre varie selon l'eau testée, de 2 heures et 30 minutes à 3 heures. Pour les trois eaux testées, le pH de traitement influe significativement sur les rendements d'élimination des nitrates. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH 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 deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

Mots clés : nitrates, eaux souterraines, adsorption, charbon actif en grains.

ABSTRACT

The region of El-Ghrous is located in the territories of wilaya of Biskra. It is characterized by a very important agricultural development particularly during the last decades. The objective of this study is to give an idea of presence of nitrates in the groundwater of this region and to observe the capacity of adsorption of a granular activated carbon (GAC) in the denitrification of contaminated waters in this region. The adsorption tests showed that nitrates desorption was observed beyond the equilibrium time. This equilibrium time varies according to the tested water from 2 hours and 30 minutes to 3 hours. The optimal yields are obtained at pH 4. The variation of adsorbent dose in the range 0,1 to 4 g/L, resulted in improved denitrification yields. The models of Langmuir and Freundlich are perfectly applicable for the results obtained.

Key words: nitrates, groundwater, adsorption, granular activated carbon.

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 agrochimiques 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 de donner une idée sur le taux de contamination des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) par les nitrates et d'observer l'efficacité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines par l'adsorption sur charbon actif en grains (CAG), en étudiant l'effet de plusieurs paramètres réactionnels.

MATERIEL ET METHODES

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 ions nitrate par spectrophotométrie en UV.

Caractéristiques des eaux testées

Afin d'appliquer l'élimination des nitrates sur des eaux souterraines riches en nitrates, les eaux retenues pour l'expérimentation concernent des forages captant la nappe de Mio-pliocène dans la région d'El-Ghrous, au niveau de trois points d'eaux souterraines dont les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines testées

Forage	pH	CE (mS/cm)	TH (°F)	SO₄²⁻ (mg/l)	Cl⁻ (mg/l)	NO₃⁻ (mg/l)	Ca²⁺ (mg/l)	Mg²⁺ (mg/l)
F1	7,65	1,8	280	180	220	18	368	451
F2	7,71	4,38	288	400	1378	72,49	352	480
F3	7,31	3,89	284	400	884	179,45	368	460

F1 : Said Belladjlat, F2 : Ben Braika, F3 : Salah Belhaouchat

Méthodes de dosage

Dosage des ions nitrate

Le dosage des nitrates dans les échantillons d'eaux testées a été fait par spectrophotométrie en UV (Rejsek, 2002) en utilisant le spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6305 UV).

Détermination des paramètres physico-chimiques des eaux

Les paramètres physico-chimiques des eaux souterraines, présentés dans le tableau 1, sont déterminés par les méthodes standards d'analyse (Rodier, 2009) ou par les méthodes décrites par les catalogues de l'appareillage utilisé.

Description des essais d'adsorption

L'adsorbant utilisé est un charbon actif en grains (CAG). C'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.

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur statique par mise en contact d'un litre de l'échantillon testé avec une dose choisie de charbon actif en grains (CAG).

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 (0,1 N).

RESULTATS ET DISCUSSION

Répartition spatiale des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines de la région d'El Ghrous

Nous avons effectué une campagne de prélèvement d'échantillons des eaux souterraines au niveau de la nappe Moi-Pliocène dans la région d'El-Ghrous pendant le mois de Mars 2015. L'échantillonnage a concerné les points d'eaux destinées à l'alimentation en eau potable ainsi que des forages destinés à l'irrigation.

Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux que nous avons prélevées indiquent que toutes ces eaux sont moyennement à fortement minéralisées. Cette minéralisation est liée majoritairement à leurs teneurs élevées en calcium, magnésium, chlorures, sulfates et en sodium. Les eaux présentent des pH variant entre 6,5 et 8,2, ainsi elles révèlent une légère alcalinité bicarbonatée. Une dureté totale, calcique et magnésienne relativement élevée est une autre caractéristique remarquable de ces eaux.

Dans certains échantillons, on note également des teneurs en nitrates non négligeables (de 50 à 180 mg/l) (Figure 1), attribuables probablement à l'activité agricole dans cette région et l'utilisation des engrais.

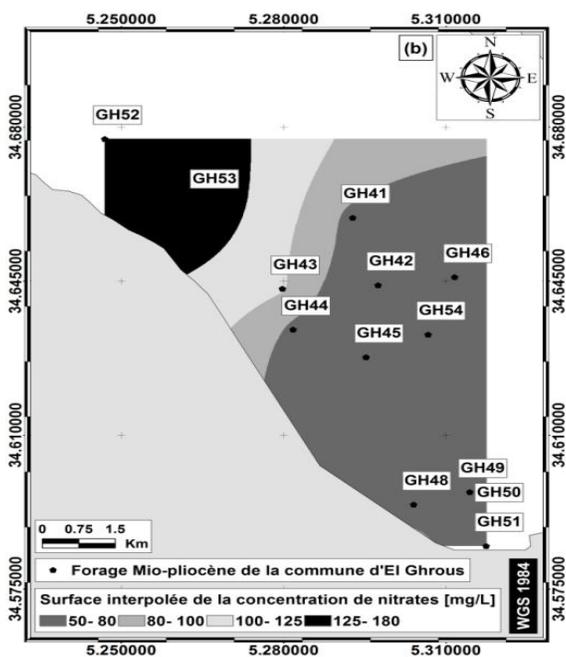


Figure 1 : Répartition spatiale des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines de la nappe Mio-Pliocène de la région d'El Ghrous (Wilaya de Biskra) (Prélèvements : Mars 2015).

Par contre, Selon Drouiche et al (2011 ; 2013), la nappe de l'Eocène inférieur la plus utilisée dans la région présente des concentrations en nitrates de 0 à 38mg/L restant inférieures à la norme de l'OMS de 50 mg/L.

Ces différences de concentrations en nitrates entre les deux nappes s'expliqueraient par la profondeur de ces aquifères. Les eaux relativement moins profondes du Mio-Pliocène (30 à 100 m) sont moins protégées à la

pollution nitrique contrairement à celles de l'Eocène inférieur située entre 100 et 470 (Drouiche et al, 2011 ; 2013).

Résultats des essais d'élimination des nitrates

Cinétique d'adsorption

L'évolution des rendements d'élimination des nitrates a été suivie en fonction du temps de contact (2 minutes à 6 heures) pour les eaux souterraines testées contenant respectivement 18 mg/L, 72,49 mg/L et 179,45 mg/L des nitrates (Tableau 1). La dose de charbon actif en grains mise en contact avec chaque eau est de 1g/L. Pour chaque eau, on a réalisé l'étude de la cinétique d'adsorption sans ajustement du pH (SA) puis à pH ajusté à 4 et à 6.

Les résultats obtenus (Figure 2) 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, on observe 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 l'adsorbant (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 montre que pour les mêmes conditions opératoires des essais réalisés (1g/L de charbon actif en grains, 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 (Wilaya 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.

Le tableau 2 présente l'influence du pH sur l'adsorption des nitrates sur le CAG. Il apparaît que l'élimination des ions nitrate est influencée par la valeur du pH pendant le traitement, qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant, de même que le degré d'ionisation de l'adsorbat. D'après les résultats obtenus, le maximum d'élimination des nitrates par le charbon actif en grains a été obtenu à pH 4. La raison pour laquelle on a obtenu une meilleure efficacité 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.

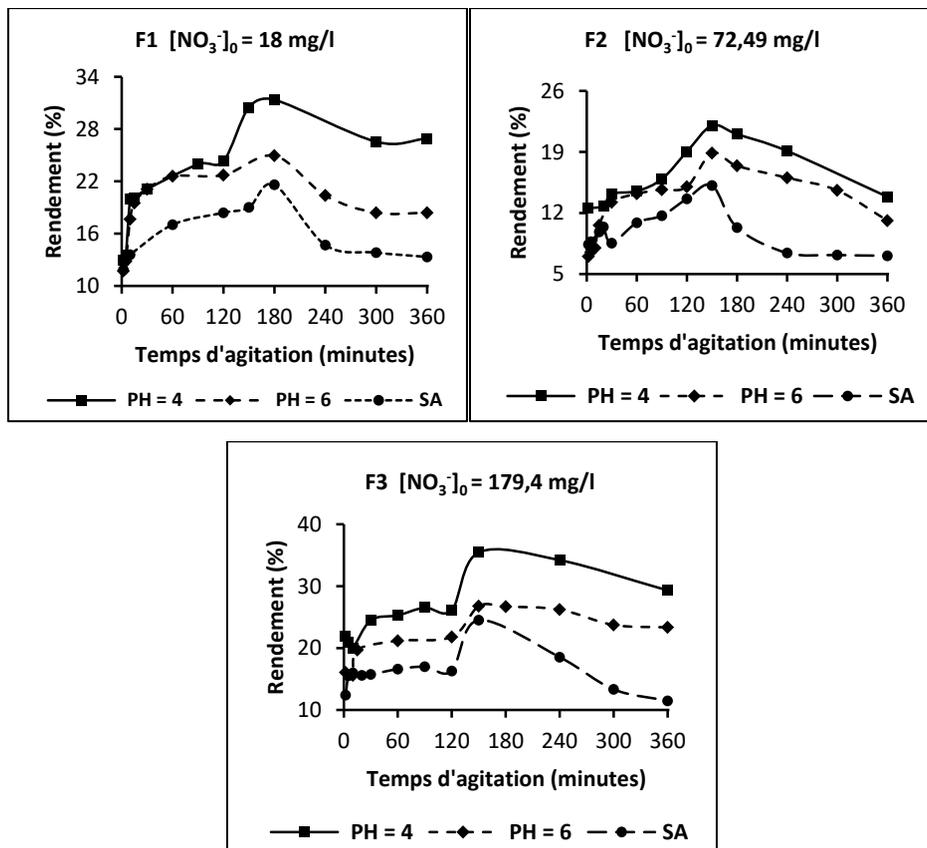


Figure 2 : Influence du temps d'agitation sur la dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur 1g/l de cag.

Tableau 2 : Récapitulation des résultats optima obtenus à l'équilibre

Forage	Temps d'équilibre (Minutes)	Rendements d'élimination des nitrates (%)		
		pH 4	pH 6	Sans ajustement du pH (SA)
F1	180	31,35	24,49	21,60
F2	150	22,01	18,86	15,16
F3	150	35,45	26,76	24,51

F1 : Said Belladjlat, F2 : Ben Braika, F3 : Salah Belhaouchat

Les mêmes résultats ont été obtenus par d'autres travaux (Cho et al, 2011 ; Demiral et Gunduzoglu, 2010). D'autre part, la diminution du rendement à pH basique peut être attribuée au développement de charges négatives à la surface de l'adsorbant, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrate.

Effet de la dose du CAG

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 des forages F2 et F3 et à 180 minutes pour l'eau de F1, au cours de l'ensemble des essais réalisés. Ces essais ont été réalisés en premier temps sans ajustement du pH (SA) puis en ajustant le pH des solutions à 4.

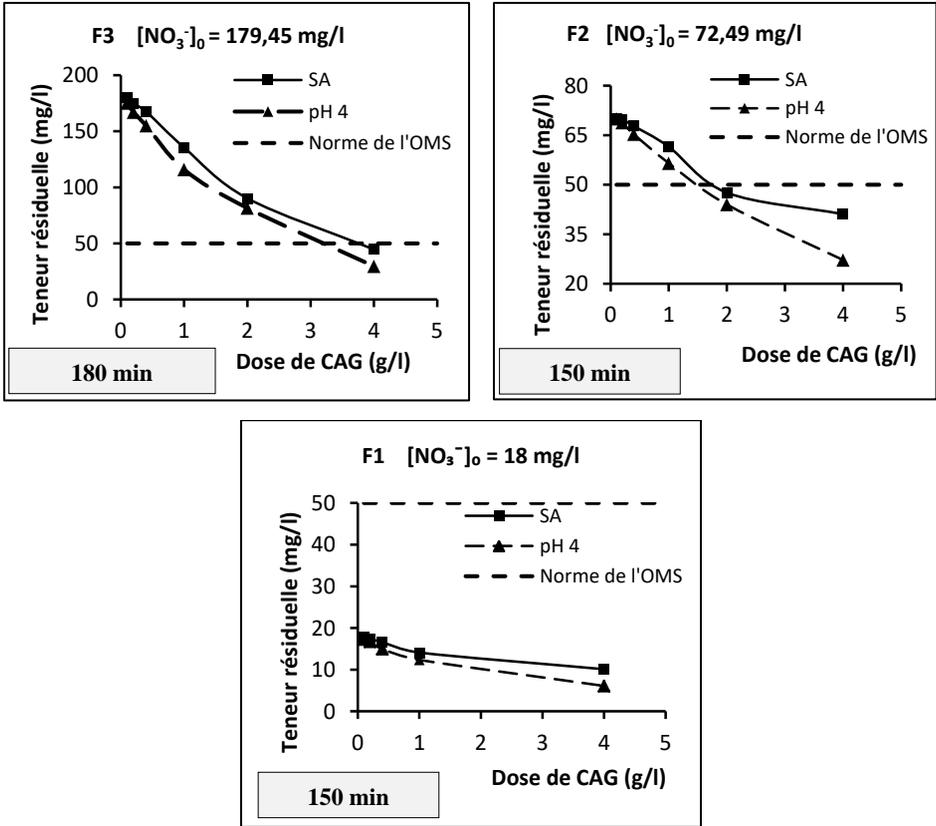


Figure 3 : Evolution de la teneur résiduelle en nitrates des eaux souterraines en fonction de la dose de charbon actif en grains (dose de cag = 0,1 a 4 g/l).

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 la possibilité de l'obtention des teneurs résiduelles en nitrates conformes à la norme de potabilité de l'OMS de 50 mg NO₃⁻/L pour toutes les eaux testées.

D'après les résultats présentés dans la figure 3, on peut conclure 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'amélioration du rendement de dénitrification. Comme on l'a 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 (20,37 mg/L) augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG).

Isothermes d'adsorption des nitrates sur le CAG

La figure 4 présente les résultats obtenus lors de la variation de la dose de charbon actif en grains (CAG) à pH 4 selon les formes linéarisées des modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces formes linéarisées sont présentées par les équations suivantes (Masel, 1996) :

$$\text{Loi de Freundlich : } \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\text{Loi de Langmuir : } \frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

C_e : est la concentration des nitrates à l'équilibre (mg/l) ; X = (C₀ - C_e) : est la quantité des nitrates fixée (mg/l) ; m : est la masse de l'adsorbant (g) ; q_m : est la capacité ultime d'adsorption (mg/g) ; K, n, b : sont des constantes d'adsorption.

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

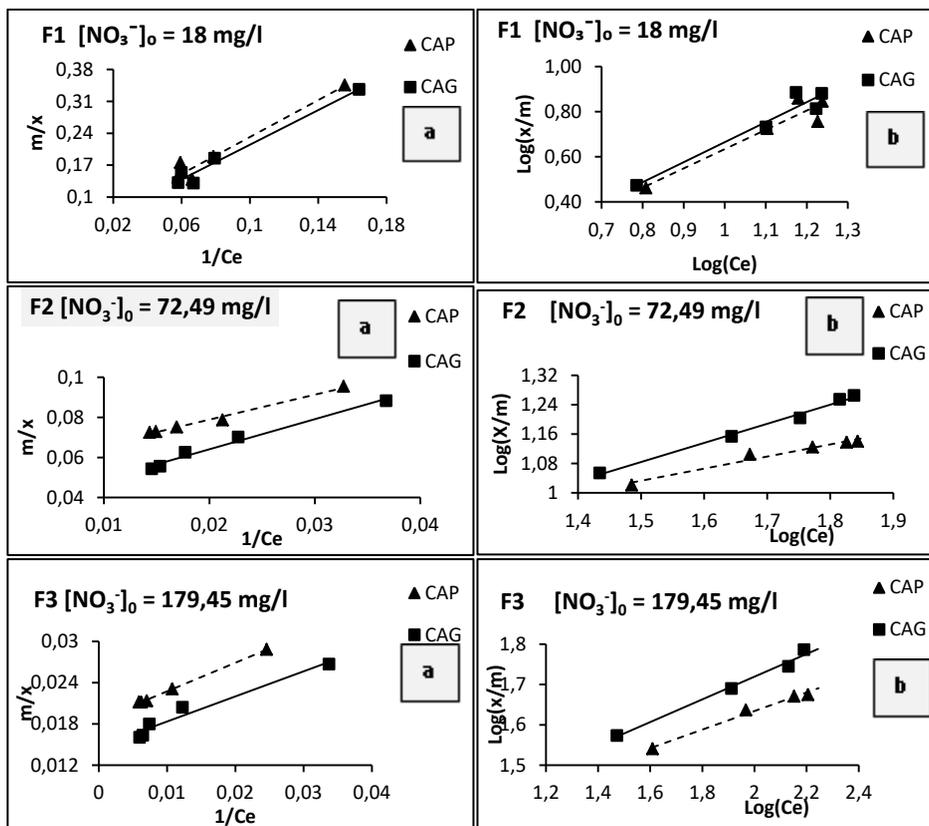


Figure 4 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur le CAG à pH 4 selon les isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b).

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

Forage	Freundlich			Langmuir		
	n	K_F	R^2	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
F1	1,17	0,60	0,898	41,77	0,010	0,972
F2	3,03	3,44	0,967	29,41	0,023	0,983
F3	3,55	14,32	0,987	68,02	0,040	0,958

F1 : Said Belladjlat, F2 :Ben Braika, F3 : Salah Belhaouchat

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

Selon les résultats obtenus, les capacités maximales d'adsorption varient avec la variation du rendement de dénitrification. Le maximum d'adsorption obtenu selon le modèle de Langmuir est de 68,02 mg/g pour l'eau de Salah Belhauchat (F3).

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans cette étude indiquent que les eaux de la nappe du Mio-pliocène de la région d'El Ghrous (Wilaya de Biskra) présentent des concentrations en nitrates supérieures à la norme de potabilité de l'OMS (50 mg NO₃⁻/L). Les concentrations déterminées atteignent les 180 mg/L.

Nous avons également étudié la possibilité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous par adsorption sur charbon actif en grains. On a 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 charbon actif en grains (CAG) est plus efficace à pH 4. Quel que 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. L'adsorption des ions nitrate sur le charbon actif en grains est décrite par les deux modèles de Freundlich et de Langmuir d'une façon satisfaisante.

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

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BAALI F., ROUABHIA A., KHERICI N., DJABRI L., BOUCHAOUL., HANI A. (2007). Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérien). *Journal d'Estudios Geológicos* 63: 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. *Separation Science and Technology* 43 : 886-907.
- BLIFFERT C., PERRAUD R. (1997). *Chimie de l'environnement : Techniques de l'ingénieur*. Paris. 3940 pp.
- CHO D.W., CHON C.M., KIM Y., JEON B.H., SCHWARTZ F.W., E.S. 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., GUNDUZOGU 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. Oran, Algérie, 13-14 Février.
- DROUCHE A., CHAIB W, REZEG A, BOUGHERIRA N, HAMZAOUI W., DJABRI L. (2013). Risque de contamination des eaux souterraines par les nitrates en régions arides ; cas d'El-Ghrous (Région Des Ziban-Sud-Est Algérien). *Journal Algérien des Régions Arides, N° Spécial 2013, CRSTRA, 65-75*.
- HAZZAB A. (2011). Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie. *Comptes Rendus Geoscience* 343: 20-31.
- LEVINE S.N., SCHINDLER D.W. (1989). Phosphorus, nitrogen, and carbon dynamics of Experimental Lake 303 during recovery from eutrophication. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 46 : 2-10.
- MASEL R.I. (1996). *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, New York: Wiley Interscience, 818.
- MOȘNEAG S.C., POPESCU V., A. 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* 48 : 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. Canopé-CRDP de Bordeaux, France 99-100 pp.
- RODIER J. (2009). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. 9^{ème} édition. Dunod, Paris, France 1526 pp.
- YOUCEF L., A. OUKOUAK A., ACHOUR S. (2013). Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. 4th International Congress Water, Waste & Environment (EDE4). Agadir, Maroco, 18-20 December.