

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département Génie de l'Environnement
MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat

en Génie de l'Environnement

Présenté par

Melle ZIADA Loubna

Thème

Elimination des ions nitrates des rejets des industries photovoltaïques par procédés d'adsorption

Proposé par :

O. KITOUS

encadré par :

**O.KITOUS
F. DJOUADI-BELKADA**

Soutenue devant :

Président :	Mr N.MAMERI	Professeur, ENP
Examineur :	Mr H.LOUNICI	Professeur, ENP
Promotrice :	Mme O.Kitous	MAA, ENP
Co-promotrice :	Mme F.DJOUADI-Belkada	A.R /CRTSE
Invité:	Mr S.E.AOUDJ	A.R /CRTSE

PROMOTION 2013.



DEDICACE

*Au nom de Dieu le tout puissant et le miséricordieux par la grâce duquel j'ai pu
réaliser ce travail que je dédie :*

*A celle qui a toujours attendu ma réussite, à mon vaste abri d'amour et de
tendresse, ma chère mère « Saïda ».*

*A celui qui a été le plus brave des pères m'aidant à aller toujours vers le mieux
et le meilleur, mon cher père « Lahcene ».*

A mes chères sœurs : Mouna et Wafa.

A mes tantes.

*A tous mes amis(es) : Amina, Chahinez, Hadjer, Djahida, Yakoub, Mohamed,
Sabrina, Nassim, Lamia, Zahra.*

*A toute la promotion du 5^{ème} années de génie de l'environnement « 2012-2013 »
et à tous mes amis(es) de l'école chacun par son nom.*

*A toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail par un conseil ;
ou même un sourire.*

A toute personne que j'aime et qui m'aime.

Loubna



Remerciements

Je remercie d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, le courage, la santé et la patience pour accomplir ce travail.

Je tiens à adresser mon vif remerciement à Madame O.Kitous et Madame F.Djouadi-Belkada de m'avoir orienté par leurs conseils judicieux dans le but de mener à bien ce travail, pour les connaissances et les conseils qu'elles m'ont transmis et d'avoir accepté de m'encadrer tout au long de cette étude, de toute la confiance qu'elles m'ont accordé, par leurs compétences, leurs savoir faire dans la transmission d'information

Je remercie vivement Monsieur N.Mameri, Professeur ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

*Monsieur H. Lounici, Professeur ENP, d'avoir examiné ce travail
Et monsieur S.Aoudj, du CRTSE, aussi de m'avoir examiné ce travail.*

Monsieur Ait chikh Chef de département d'électronique.

Je tiens à remercier tous les enseignants du département Génie de l'environnement pour leurs aides et leurs conseils et Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation

Merci à tout le personnel du département de Génie de l'environnement.

Un grand merci à un grand homme, Ami Salah pour son soutien.



Liste des tableaux.

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE :

Tableau I.1 Composés et effluents de l'industrie photovoltaïques	7.
Tableau I.2 Flux opérationnel d'une usine de cellules PV	8.
Tableau II.1 Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja	19.
Tableau II.2 Grille utilisée pour signaler les problèmes de l'azote	19.
Tableau III.1 Quelques uns des pionniers de la théorie de l'adsorption	26.
Tableau III.2 Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.....	28.
Tableau III.3 Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	30.
Tableau IV-1 Historique de l'utilisation du charbon actif.....	38.
Tableau IV-2 Etudes réalisé sur adsorption de nitrate sur CAG.....	46.

II. PARTIE EXPERIMENTALE :

Tableau I.1 Caractéristiques physico-chimique du charbon actif en grain	49.
Tableau I.2 Réactifs utilisés.....	50.
Tableau I1.2 Paramètres du modèle de Langmuir	58.

Liste des figures.

I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE :

Figure I.1 Evolution des puissances photovoltaïques installées annuellement.	5.
Figure II.1 Structure chimique de l'ion Nitrate	12.
Figure II.2 Cycle de l'azote	13.
Figure II.3 Mécanisme de pollution par les nitrates	16.
Figure III.1 Equilibre d'adsorption	31.
Figure III.2 Les quatre types d'isothermes rencontrés en adsorption liquide-solide	33.
Figure IV.1 Formation du charbon	39.
Figure IV.2 Structure du charbon actif	40.
Figure IV.3 Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.	41.

II. PARTIE EXPERIMENTALE :

Figure I.1 Dispositif utilisé pour l'adsorption.....	51.
Figure I.2 Dispositif utilisé pour l'électro-activation du CAG	52.
Figure I.3 Dispositif d'analyse des échantillons de nitrates	55.
Figure II.1 Isotherme d'adsorption des nitrates sur CAG	57.
Figure II.2 Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur CAG	58.
Figure II.3 Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur CAG	59.
Figure II.4 Influence de la masse de CAG sur l'élimination des nitrates.	60.
Figure II.5 Influence des masses 3g et 8g sur l'élimination des nitrates	61.
Figure II.6 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse du CAG	61.
Figure II.7 Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur le CAG.....	62.
Figure II.8 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale.	63.
Figure II.9 Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur CAG	64.
Figure II.10 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de Ph initiale	65.
Figure II.11 Influence de la température sur l'élimination des nitrates ($E = + 100$ mV, $C_0 = 100$ mg/L).....	66.
Figure II.12 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = + 100$ mV, $C_0 = 100$ mg/L).....	68.
Figure II.13 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = - 100$ mV, $C_0 = 100$ mg/L).....	69.
Figure II.14 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = + 100$ mV, $C_0 = 100$ mg/L).	69.
Figure II.15 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = - 400$ mV, $C_0 = 100$ mg/L).	70.

Figure II.16 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = - 200$ mV, $C_0 = 200$ mg/L).....**71.**
Figure II.17 Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates ($E = + 200$ mV, $C_0 = 200$ mg/L).....**71.**

Liste des symboles.

b : constante d'adsorption de Langmuir (L/mg)

C_a : charge en adsorbant (g/L)

C_e : concentration dans la solution à l'équilibre (mg/L)

C_i : concentration initiale en ions dans la solution (mg/L)

d_m : diamètre moyen des pores (nm)

m : masse de l'adsorbant (g).

n : constante caractéristique des interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant

P : porosité (%)

Q_e : capacité d'adsorption représente la quantité d'ions adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_m : capacité d'adsorption maximale de Langmuir représente la valeur de l'adsorption maximale d'une monocouche (mg/g)

R : rendement d'adsorption (%) ou constante des gaz parfaits (J/mol.K)

S_{BET} : surface spécifique BET (m^2/g)

T : température ($^{\circ}C$)

t_e : temps d'équilibre (min)

V : volume de la solution (L)

V_p : volume poreux total (cm^3/g)

ΔG° : Energie libre standard (kJ/mol)

ΔH° : Enthalpie standard (kJ/mol)

ΔS° : Entropie standard (J/K.mol)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE :	1
I.1 SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE :	6
I.2 FABRICATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :	6
I.3 REJETS DES INDUSTRIES PHOTOVOLTAÏQUES :	7
II.1 LES NITRATES :	12
II.1.1 Sources des nitrates :	12
II.1.2 Propriétés des nitrates :	14
II.2 ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES :	14
• Origine agricole :	14
• Origine domestique :	14
• Origine industrielle :	15
II.3 MECANISMES DE POLLUTION DE L'EAU PAR LES NITRATES :	15
II.4 PROBLEMATIQUES DES IONS NITRATES :	16
II.4.1 Risque pour l'environnement :	16
II.4.2 Risque pour la santé humaine :	17
• Risque de méthémoglobinémie	17
• Risque carcinogène	17
II.5 NORMES ET CRITERES APPLICABLES :	18
II.5.1 Critères de l'OMS :	18
II.5.2 Autres recommandations :	18
II.5.3 Normes Algériennes :	18
II.6 LA POLLUTION NITRATEE EN ALGERIE :	18
II.7 METHODES D'ANALYSE DES NITRATES :	19
• Chromatographie d'échange d'ions :	19
• Méthode automatisées de réduction du cadmium :	19
• Méthode automatisée à l'hydrazine et le N.E.D:	20
• Méthode au réactif sulfophénique :	20
• Méthodes avec électrode sélective pour l'analyse de l'ion nitrate :	20

II.8 ELIMINATION DES NITRATES DANS LES EFFLUENTS :	21
II.8.1 Méthodes biologiques:	21
II.8.2 Méthodes physicochimiques :	22
• Dénitrification chimique:	22
• Osmose inverse :	22
• Électrodialyse :	22
• Nanofiltration :	23
• Échange d'ions :	23
III.1 HISTORIQUE :	26
III.2 DEFINITION:	27
III.2.1 Types d'adsorption:	27
• Adsorption physique (physisorption) :	27
• Adsorption chimique (chimisorption) :	27
III.3 APPLICATION DE L' ADSORPTION :	29
III.4 FACTEURS INFLUENCANT L' ADSORPTION :	29
• Propriétés d'adsorbant :	29
• propriétés de l'adsorbat :	29
• Les conditions de la solution :	29
III.5 LES ADSORBANTS :	29
• Les zéolites :	30
• Gels de silice :	30
• Alumines activées :	30
• Adsorbants à base de polymères :	30
• Charbons actifs :	30
III.6 EQUILIBRE D' ADSORPTION :	31
III.6.1 Adsorption en solution :	31
III.6.2 Isotherme d'adsorption :	32
III.6.3 Modèles d'adsorption :	33
• Modèle de Langmuir :	33
• Modèle de Freundlich :	34

III.6.4 Cinétique d'adsorption :.....	35
• Modèle du pseudo-premier ordre :.....	35
• Modèle du pseudo-second ordre :.....	35
IV.1 DEFINITION ET HISTORIQUE:.....	37
IV.2 ORIGINE DU CHARBON ACTIF :.....	38
IV.3 FABRICATION DU CHARBON ACTIF :	39
• Le séchage de la matière première.....	39
• La pyrolyse (carbonisation) :	39
• L'activation :	40
♦ L'activation physique :	40
♦ L'activation chimique :	40
IV.4 STRUCTURE DU CHARBON ACTIF :.....	40
IV.5 CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF :	40
IV.5.1 Le volume poreux et la taille des pores :	40
IV.5.2 Les caractéristiques physiques :.....	41
• le degré d'activation (ou burn-off):.....	41
• La surface spécifique (BET):.....	41
• La surface externe :.....	41
• La granulométrie:.....	41
• La dureté :	42
• La densité apparente :.....	42
• Le taux de cendre:.....	42
• Les groupes organiques fonctionnels de surface:	42
• Hydrophilicité-hydrophobicité :	42
IV.5.3 Les caractéristiques de qualité et de performances :	42
• Le taux d'humidité :	42
• L'indice d'iode :	42
• L'indice de bleu de méthylène :	43
• L'indice de tannin:.....	43
• L'indice de mélasses :.....	43

IV.6 LES DIFFERENTS TYPES DU CHARBON ACTIF :	43
• Le Charbon Actif en Grain (GAC) :	43
• Le Charbon Actif en Poudre (PAC) :	43
• Le Charbon Actif Extrude :	43
IV.7 UTILISATION DU CHARBON ACTIF :	44
IV.8 REGENERATION DU CHARBON ACTIF :	44
• Régénération chimique :	44
• Régénération thermique :	44
• Régénération biologique :	45
• Régénération par ultrasons :	45
IV.9 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :	46
IV.9.1 Adsorption des ions nitrates sur charbon actif :	46
I.1. PRODUITS UTILISÉS :	49
I.1.1. Charbon actif en grains :	49
I.1.2. Réactifs :	50
I.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :	51
I.3. PREPARATION DE LA SOLUTION :	52
I.4 Essais d'adsorption :	52
I.4.1 Isotherme d'adsorption :	53
I.4.2 Influence de la teneur du CAG :	53
I.4.3 Influence du pH :	53
I.4.4 L'influence de la température :	53
I.5 Electro-activation :	54
I.6 METHODE D'ANALYSE DES NITRATES :	54
I.7 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :	55
II.1. ISOTHERME D'ADSORPTION :	57
II.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :	58
II.2.1. Modèle de Langmuir :	58
II.2.2. Modèle de Freundlich :	59
II.3. Influence et optimisation des paramètres opératoires :	60

II.3.1. Effet de la quantité du CAG sur l'adsorption des nitrates :	60
II.3.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat :	62
II.3.3. Influence du pH :	63
II.3.4. Influence de la température :	65
II.4. Adsorption sur CAG électro-activé :	67
CONCLUSION GENERALE :	74
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	76
ANNEXES :	85

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE :

L'exploitation des énergies renouvelables s'est développée de façon spectaculaire dans le monde au cours des deux dernières décennies. L'énergie solaire photovoltaïque se présente comme l'énergie renouvelable par excellence : sa source, la lumière du Soleil, est inépuisable et n'est pas affectée par les activités humaines. La production d'électricité à partir des panneaux photovoltaïques offre une alternative écologique, générant pas ou très peu de pollution, une fois installé, les panneaux sont tout à fait respectueux de l'environnement.

L'industrie photovoltaïque utilise de nombreux procédés pour la fabrication des panneaux et cellules, l'impact environnemental s'appuie essentiellement sur les rejets générés lors de ces procédés. De grandes quantités d'eau pure, différents produits chimiques sont utilisés lors des étapes de production, par conséquent, des flux considérables d'effluents sont produits.

Lors de l'étape de traitement de surface des wafers, une quantité importante d'acide nitrique est utilisée et les concentrations des rejets en nitrates en fin de procédé sont très importantes.

Très solubles dans l'eau, les nitrates sont probablement les contaminants les plus répandus des grands réservoirs d'eau souterraine dans le monde, imposant ainsi un grand danger pour les approvisionnements des eaux potables et causant des perturbations écologiques.

Les nitrates sont considérés comme étant la deuxième cause d'eutrophisation des lacs et des cours d'eau, ils peuvent également être dangereux pour la santé humaine, leur trop grande consommation peut causer la méthémoglobinémie (en particulier les nourrissons et les femmes enceintes) et la formation potentielle des nitrosamines qui sont carcinogènes.

Les méthodes traditionnelles d'élimination des nitrates des effluents comportent deux principaux groupes de procédés de traitement : biologiques et physicochimiques.

Le procédé biologique consiste en une dénitrification hétérotrophe ou autotrophe, les procédés physicochimiques les plus utilisés sont : échanges d'ion, osmose inverse, électrodialyse et adsorption.

Toutefois, les techniques utilisées actuellement pour l'élimination des nitrates sont coûteuses, inefficaces et génèrent des sous produits.

Comparativement, l'adsorption semble être une méthode plus attrayante en termes de coût, simplicité de conception et d'opération. Plusieurs adsorbants ont été testés pour l'élimination des ions nitrates, mais peu d'études ont été réalisées sur l'adsorption des nitrates sur le charbon actif.

Ce mémoire a pour objectif l'utilisation du charbon actif en grains pour l'élimination des ions nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédé d'adsorption et l'amélioration de l'efficacité de ce procédé par la technique d'électro-activation du charbon actif afin d'obtenir une meilleure élimination, cette technique est basée sur l'application d'un potentiel électrique sur un CAG.

Ce travail est structuré en :

Une revue bibliographique constituée de quatre chapitres :

- Des généralités sur l'industrie photovoltaïque, la fabrication des cellules photovoltaïques, ainsi que les différents types de rejets de cette industrie sont traités en chapitre I ;
- Le chapitre II donne des généralités sur les nitrates et ses différentes origines, la pollution par ces ions, leurs impact sur l'environnement et la santé ainsi que les différentes méthodes utilisées pour leurs analyses et éliminations ;
- Dans le chapitre III, quelques notions de base sont données sur l'adsorption ainsi que ses domaines d'applications, avec les différents types d'adsorbants existants ;
- Le chapitre IV donne des généralités sur le charbon actif, ses caractéristiques, applications dans l'industrie et une synthèse des travaux d'adsorption des nitrates sur charbon actif.

Une partie expérimentale de deux chapitres :

- Le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des différentes expériences sont décrits dans le chapitre I ;
- Les résultats expérimentaux obtenus en batch accompagnés d'interprétation et de discussion sont présentés en chapitre II ;

Cette étude se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :
Industrie photovoltaïque

L'énergie solaire a été vantée pendant des années comme une alternative plus sûre, plus propre à la combustion de combustibles fossiles pour répondre aux demandes d'énergie en hausse.

Le marché mondial du photovoltaïque a connu un très fort développement durant ces dix dernières années, la production des panneaux photovoltaïques est en hausse.

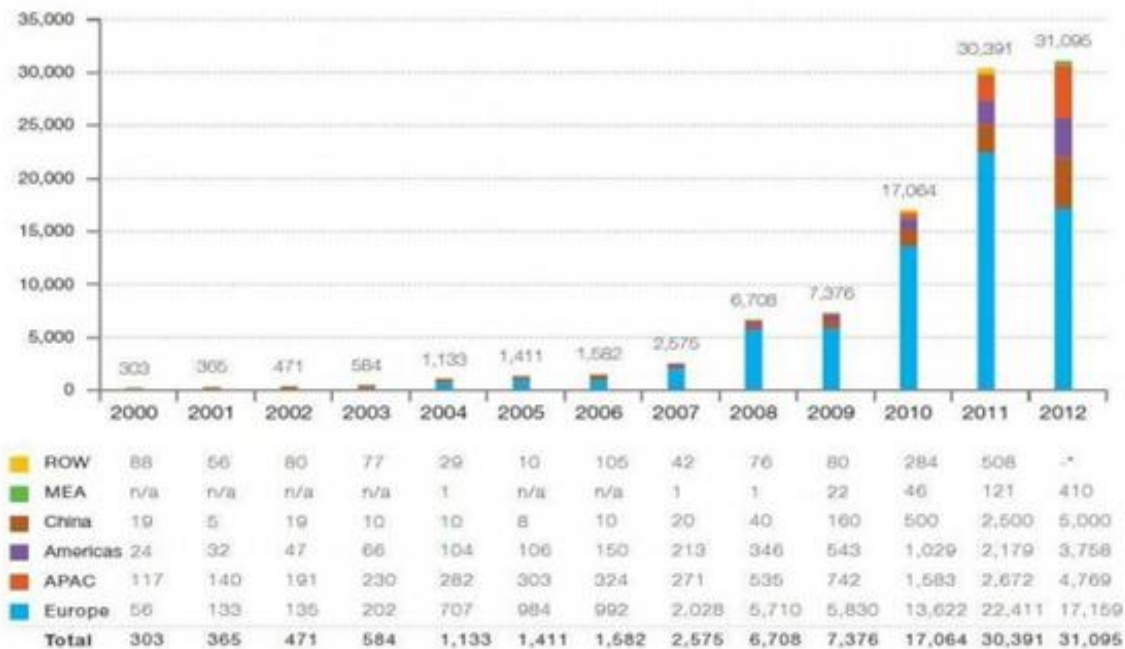


Figure I.1 : Evolution des puissances photovoltaïques installées annuellement [1].

Malgré que ces panneaux offrent une énergie verte sans impact après installation dans l'environnement, c'est la phase de production qui génère de la pollution et préoccupent les environnementalistes.

La fabrication des panneaux nécessite l'utilisation de beaucoup de substances chimiques, organiques et inorganiques, potentiellement toxiques et de grandes quantités d'eau ultra pure, par conséquent, différentes eaux usagées sont produites [2].

I.1 SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE :

L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque, basée sur un phénomène physique appelé **effet photovoltaïque** qui consiste à produire un courant lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière.

Le constituant essentiel d'une cellule photovoltaïque responsable de l'effet photovoltaïque est un semi-conducteur. Le semi-conducteur le plus utilisé aujourd'hui est le silicium.

Deux technologies de cellules photovoltaïques sont présentes aujourd'hui :

- Les cellules dites **crystallines (poly et mono)**.
- Les cellules dites **couches minces**.

Un système photovoltaïque est constitué de semi-conducteurs (cellules PV) combinés en **module**. Les modules sont reliés pour former un panneau photovoltaïque. Le système comprend d'autres éléments : régulateur, onduleur, câbles électriques et batterie [3].

I.2 FABRICATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :

La fabrication des cellules photovoltaïques comporte plusieurs étapes :

- Extraction et purification du silicium: l'extraction se fait à partir de la silice dans un four à arc, le silicium métallurgique obtenu est en suite purifié par voie chimique en utilisant des produits chlorés ou par voie métallurgique.
- Cristallisation du silicium : lors de cette étape on obtient du silicium polycristallin ou du silicium monocristallin sous forme de lingots après.
- Obtention des wafers photovoltaïques: les lingots obtenus sont sciés en fines plaques appelées **wafers**.
- Dopage du silicium : les wafers obtenus vont être dopés afin d'obtenir la jonction P-N, cela se fait par l'ajout du phosphore pour le dopage du type N et le bore pour le dopage du type P.

- Décapage : les wafers sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels par le sciage, les produits utilisés sont l'acide fluorhydrique, l'acide acétique et l'acide nitrique.
- Texturation : se fait par un bain alcalin de soude ou potasse avec des additifs organiques pour améliorer la collecte des photons.
- Métallisation : se fait par sérigraphie d'argent en face avant (électrode -) et d'aluminium en face arrière (électrode +).

I.3 REJETS DES INDUSTRIES PHOTOVOLTAÏQUES :

Les rejets issus des différents procédés de fabrication des cellules photovoltaïques contiennent des substances chimiques jugés dangereuses.

Les principaux composés utilisés pendant la fabrication et les polluants présents dans les effluents sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Composés et effluents de l'industrie photovoltaïques [4].

	Composés	Dangers	Polluants de l'air	Polluants de l'eau
Etape 1. Raffinage du silicium				
silice	SiO ₂	irritant	poussières fines	
acide chlorhydrique	HCl	toxique	SiH ₄ ,	HCl
hydrogène	H ₂	explosif	SiHCl ₃ ,	
trichlorosilane	SiHCl ₃	toxique	SiH ₂ Cl ₂ ,	
Etape 2. Mise en forme des plaques				
slurry	PEG, SiC	--	--	PEG, SiC,
Etape 3. Fabrication des cellules				
acide fluorhydrique	HF	toxique	HF	HF
acide acétique	CH ₃ COOH	corrosif	H ⁺	CH ₃ COOH
acide nitrique	HNO ₃	corrosif	NO _x	HNO ₃
soude	NaOH	corrosif	NaOH	NaOH
alcool isopropylique	IPA	irritant	COV	--
trichlorure de phosphore	POCl ₃	toxique	HCl	--
tétrafluorure de méthane	CF ₄	effet de serre	HF, SiF ₄ , COF ₂ , CO, F ₂	--
silane	SiH ₄	pyrophorique	SiO ₂	--
ammoniac	NH ₃	toxique	NH ₃	--
fibre de verre	Pb	toxique	Pb	--
aluminium	Al		Al	--
argent	Ag		Ag	--
liant des pâtes métalliques	Solvants org.	irritant	COV	--

Les étapes qui génèrent des flux et des concentrations importantes d'effluents sont :

- Texturation.
- Dopage.
- formation des cellules.

Le tableau suivant représente les flux d'une usine de fabrication de cellules :

Tableau I.2 : Flux opérationnel d'une usine de cellules PV [2]

<i>Type de rejets</i>	<i>flux</i>
<i>HF-C</i>	<i>217.41 l/h</i>
<i>HF(49%)</i>	<i>63.31l/h</i>
<i>HCL(37%)</i>	<i>4.21 l/h</i>
<i>HNO₃(65%)</i>	<i>78.3 l/h</i>
<i>HF-D</i>	<i>6.275 l/h</i>
<i>CAW</i>	<i>2.531 l/h</i>
<i>IWW</i>	<i>508 l/h</i>
<i>PreWaCleaner Si 021</i>	<i>1.5 l/h</i>
<i>CW-D</i>	<i>2.084 l/h</i>
<i>Si</i>	<i>2.90 g/l</i>
<i>SiC</i>	<i>0.26 g/l</i>
<i>PEG</i>	<i>3.67 g/l</i>
<i>CH₃COOH</i>	<i>1.79 g/l</i>
<i>InWaClean Si 011</i>	<i>20.0 l/h</i>
<i>CT-BW</i>	<i>480 l/h</i>
<i>Si-O₂</i>	<i>2.9 g/l</i>

Différents types de rejets sont générés durant la production des cellules PV fabriquées à partir du silicium cristallin, la distinction entre ces différents types peut se faire suivant leurs sources (les bains, le lavage), concentration (dilués, concentrés), produits chimiques (acides, bases) ou leurs composition (contenant le fluore, ne contenant pas le fluore).

Ces différents types sont généralement classés en deux groupes :

- Effluents de lavage : des concentrations faibles en produits chimiques.
- Effluents concentrés en acides : contenant des acides forts [5].

Les données concernant l'emploi de produits chimiques dans le cadre de la chaîne de fabrication des semi-conducteurs sont difficiles à obtenir et varient sensiblement selon les sources.

Les concentrations des fluors et des nitrates sont les plus élevées, les industries ne donnent pas de valeurs exactes mais on estime que la concentration des nitrates est au voisinage de 65000 mg/L [2].

La présence de telles quantités importantes de nitrates dans l'environnement engendrent des risques majeurs sur l'environnement lui-même et sur l'homme, c'est pour cette raison qu'elles doivent être traitées pour répondre aux normes internationales avant d'être rejetés au milieu naturel.

Chapitre II :
Les nitrates

II.1 LES NITRATES :

L'ion Nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g.mol^{-1} [6].

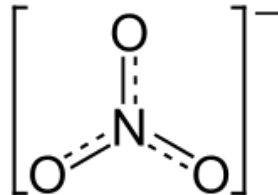


Figure II.1 : Structure chimique de l'ion Nitrate.

Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement, c'est le produit de l'oxydation de l'azote de l'atmosphère et la décomposition de la matière organique (cycle de l'azote) par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre [7].

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes, il est utilisé pour la fabrication des fertilisants azotés, des explosifs ou ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire et agent de conservation des aliments, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques, aussi comme substance chimique brute dans divers procédés industriels[8].

II.1.1 Sources des nitrates :

L'azote total est réparti en trois formes essentielles :

- L'azote atmosphérique ;
- L'azote dans le sol et l'eau ;
- L'azote dans la biomasse.

Les échanges complexes entre ces trois formes sont connus sous le nom de cycle de l'azote. L'azote du sol pénètre dans la biomasse en grande partie sous forme de nitrates qui seront absorbés par les plantes et les microorganismes. L'azote nitrique est converti en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants azotés qui constituent les protéines et d'autres macromolécules.

L'azote passe chez l'animal par les plantes, puis retourne au sol sous forme de déchets ou de matière organique décomposée. Au cours de sa décomposition, l'azote organique subit une ammonification, soit une transformation en ammoniac par une série de microorganismes.

Une partie de l'ammoniac se volatilise dans l'atmosphère, mais la majorité est recyclée en nitrates par des bactéries de sol. Au début, l'ammoniac est oxydé en nitrite (NO_2^-) par des bactéries du genre (*Nitrosomonas* et *Nitrococcus*), et ensuite le nitrite est oxydé en nitrate par d'autres bactéries du genre *Nitrobacter* [8].

Des bactéries dénitrificatrices entrent en compétition avec les plantes en réduisant les nitrates en azote gaz (N_2) qui retourne à l'atmosphère. La réduction de l'azote atmosphérique en ammoniac (fixation de l'azote) se fait biologiquement par des organismes vivants.

Les éclairs lors des orages et la lumière ultraviolette transforment quant à eux l'azote gazeux en oxydes d'azote (NO , N_2O).

On trouve d'autres sources de ces oxydes qui sont liés aux activités humaines telles que la combustion industrielle, les gaz d'échappement, les centrales thermiques et les feux de forêt.

Les oxydes d'azote, au contact de l'humidité atmosphérique, se transforment en acide nitrique (HNO_3) qui atteint le sol par les pluies dites « acides ». Une autre partie de l'acide nitrique est absorbé par des particules de l'atmosphère et se dépose sous forme de particules sèches [9].

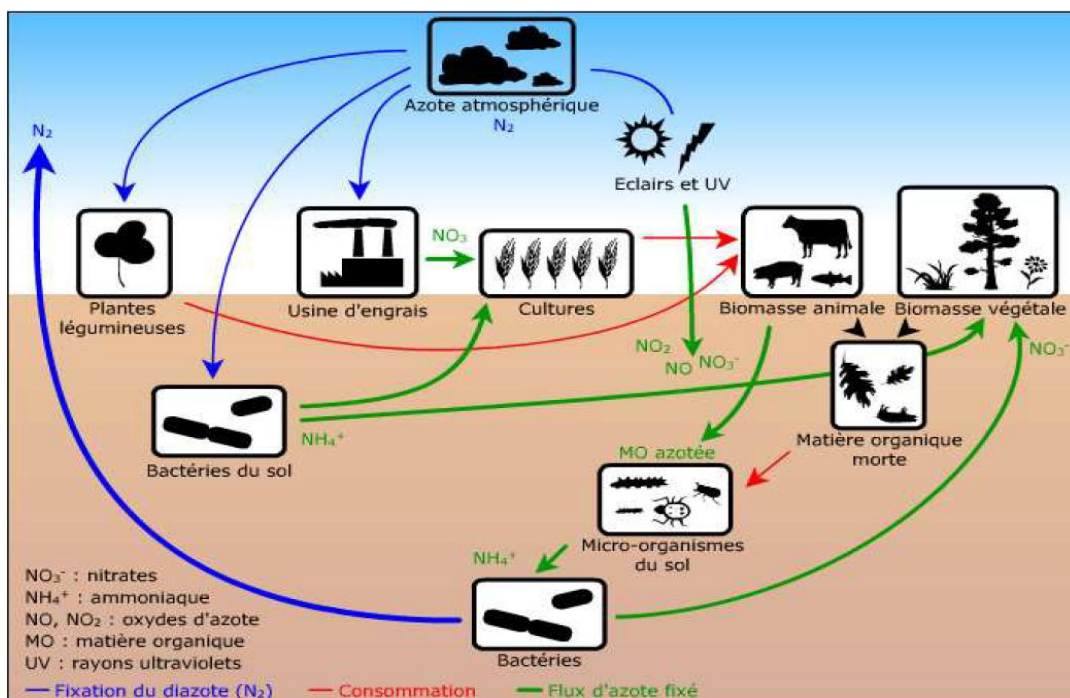


Figure II.2 : Cycle de l'azote [10].

II.1.2 Propriétés des nitrates :

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années :

- Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau. Elles ne constituent aucun sédiment.
- Mobilité à travers les particules du sol ce qui facilite l'entraînement des nitrates vers les nappes d'eau. La pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration est environ 1 m par an.
- Faible rétention par les particules du sol.
- Déplacement avec le flux d'eau.
- La teneur en nitrate dans les nappes est influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert.
- L'entraînement des nitrates se fait par les pluies drainantes, c'est à dire celles qui tombent après que le déficit hydrique du sol a été comblé [11].

II.2 ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES :

- **Origine agricole :**

On constate qu'une proportion non négligeable soit 55% provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles. On trouve en tête de liste l'utilisation d'engrais dans les cultures mais également l'élevage de porc à l'origine des lisiers.

Les plus fortes teneurs s'observent soit dans les zones de cultures céréalières et maraîchères, soit dans les zones d'élevage intensif où la production d'engrais de ferme épandue dépasse souvent les capacités d'épuration des sols et des cultures. Les rejets diffus d'origine agricole sur un bassin versant perméable sont majoritairement en cause.

- **Origine domestique :**

35% concernent les activités domestiques avec pour principal acteur les déjections humaines et les fosses septiques.

- **Origine industrielle :**

10% sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui durant plusieurs années a utilisé les nitrites comme agents antimicrobiens, particulièrement pour prévenir le botulisme, dans les produits de salaison comme par exemple dans les viandes et les saucisses.

L'industrie lourde détient aussi sa part de responsabilité avec les émissions de moteurs à combustion interne; le nitrite de sodium utilisé comme agent anticorrosif dans les liquides de refroidissement; le nitrate d'ammonium dans les blocs à geler et l'azote gazeux dans le soudage à l'arc.

Dans l'industrie pharmaceutique, les nitrates et les nitrites sont essentiels à la synthèse de certains médicaments notamment le nitrate d'argent topique utilisé pour le traitement des brûlures, les antipaludiques, la nitroglycérine, les anti-diarrhéiques, les diurétiques, les antidotes pour les intoxications au cyanure et au sulfure d'hydrogène [12].

II.3 MECANISMES DE POLLUTION DE L'EAU PAR LES NITRATES :

Toutes les sources précédemment citées vont à court ou long terme et sont au contact du sol. Deux voies peuvent alors être différenciées. L'eau de pluie arrivant au sol peut soit ruisseler en surface et rejoindre directement les cours d'eau et ainsi emporter avec elle les nitrates. Soit l'eau peut s'infiltrer en profondeur dans le sol et les substrats géologiques et y emporter les nitrates. Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité. Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et s'infiltreront dans la nappe phréatique. Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières.

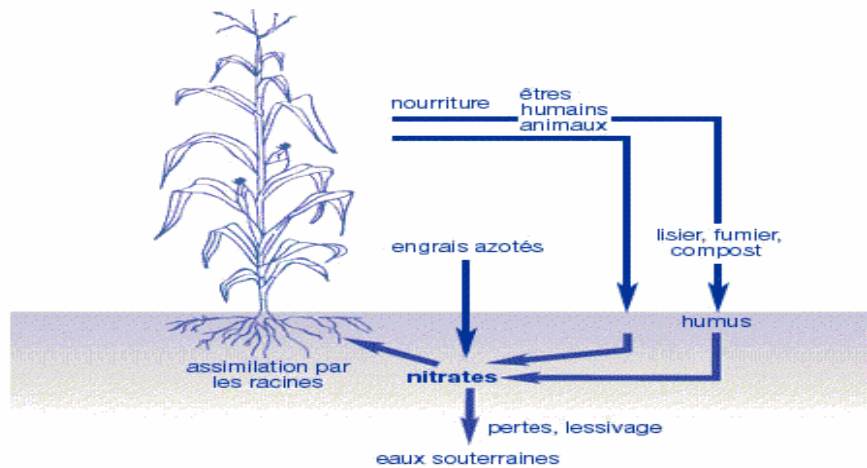


Figure II.3 : Mécanisme de pollution par les nitrates [12].

II.4 PROBLEMATIQUES DES IONS NITRATES :

II.4.1 Risque pour l'environnement :

Les ions nitrates sont aujourd'hui la cause majeure de la pollution des eaux. Ces ions très solubles dans l'eau sont facilement drainés par les eaux de pluie, de ruissellement et d'infiltration. La pollution par les ions nitrates conduit à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, voire dystrophisation, ainsi que des marées vertes qui représentent un type particulier d'eutrophisation marine côtière.

- **L'eutrophisation** se définit comme la manifestation, en termes de métabolisme général (production et respiration) d'un écosystème, d'apports exogènes de nutriments qu'il reçoit. Cet enrichissement en nutriments dans les systèmes aquatiques est responsable de nombreux problèmes tels que la mort d'espèces marines, l'éclosion de cyanobactéries toxiques et l'anoxie des cours d'eau, ce qui résulte en une perte de la biodiversité [13].
- **Marée verte** pollution par les algues résulte de la prolifération massive d'une ou de quelques espèces d'algues vertes [14], Dans les sites côtiers peu dispersifs, les apports anthropiques excessifs d'azote, particulièrement sous forme de nitrates d'origine agricole, sont responsables de cette forme d'eutrophisation, plus néfaste aux diverses activités humaines littorales que véritablement à l'écosystème lui-même [15].

II.4.2 Risque pour la santé humaine :

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la faculté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études relatant ~~un~~ des effets toxiques chroniques des nitrates qui ne soient pas liés aux effets des nitrites. Les principaux risques sanitaires sont la méthémoglobinémie et la formation des nitrosamines [16].

- **Risque de méthémoglobinémie**

Les nitrites formés par réduction des nitrates sont susceptibles de se fixer sur l'hémoglobine [17]. Celle-ci est alors oxydée en méthémoglobine. Le transport de l'oxygène vers les tissus qui en ont besoin ne se fait plus. Cette maladie est dénommée méthémoglobinémie. Les personnes les plus menacées sont les nourrissons de moins de trois mois, les femmes enceintes ainsi que les personnes déficientes génétiquement en enzymes impliquées dans la réaction de transformation de la méthémoglobine [16].

- **Risque carcinogène**

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif. Les propriétés carcinogènes de ces substances ont été découvertes il y a un demi-siècle [18]. Il n'existe pas de données qui démontrent avec certitude les effets carcinogènes des nitrates via la formation de nitrosamines chez l'animal [19]. Les études épidémiologiques et toxicologiques n'ont pas mis en évidence de relations certaines entre ingestion de nitrates et risque de cancers [20, 21].

Cette démonstration est rendue encore plus ardue par la grande variabilité dans la durée et l'espace des teneurs en NO_3^- dans l'eau et les aliments. Cependant, les tests chez de nombreuses espèces animales ont montré l'effet carcinogène d'un grand nombre de nitrosamines [19]. Diverses études permettent de suspecter fortement la responsabilité de teneurs élevées en nitrates dans l'eau et les aliments, et le développement de cancers de la prostate, du pharynx, de l'œsophage ou du colon [20, 22]. En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine.

II.5 NORMES ET CRITERES APPLICABLES :

Les règlements ou normes pour les valeurs admises varient d'un pays à l'autre, et plusieurs régions n'offrent que des recommandations.

II.5.1 Critères de l'OMS :

L'OMS a proposé une valeur guide pour les nitrates de 11,3 mg-N/L qui est équivalent à 50 mg.L⁻¹ de NO₃⁻ pour les eaux de consommation.

II.5.2 Autres recommandations :

- La valeur guide recommandée par l'Europe est de 25 mg.L⁻¹.
- L'agence américaine pour la protection de l'environnement (EPA) fixe cette limite à 45 mg.L⁻¹.
- le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 fixe pour la France les concentrations maximales en nitrates dans l'eau de consommation à 50 mg.L⁻¹ de NO₃⁻.
- La concentration maximale acceptable de nitrates dans l'eau potable fixée par Santé Canada est de 10 mg-N/L (équivalent à 44 mg.L⁻¹ de NO₃⁻).

II.5.3 Normes Algériennes :

- La norme Algérienne pour la potabilité de l'eau concernant les nitrates est donnée au maximum à 50 mg.L⁻¹.

II.6 LA POLLUTION NITRATÉE EN ALGERIE :

Il y a quelques années, la qualité chimique des eaux d'Algérie du nord fut appréciée par les teneurs en nitrates et en chlorures des aquifères côtiers. Cependant le développement économique et social conduit à une dégradation rapide de cette qualité des eaux [23].

Dans la région de la Mitidja, la pollution de la nappe par les nitrates est due à une forte activité industrielle couplée aux rejets d'effluents urbains, mais aussi à l'activité agricole intense [24].

Tableau II.1 : Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja [24].

<i>N° Point</i>	<i>Teneur en NO₃⁻ (mg/l)</i>	<i>Localités</i>
<i>P200/21</i>	<i>135</i>	<i>Sud de Reghaia</i>
<i>P439/42</i>	<i>110</i>	<i>Ouest de Meftah</i>
<i>P688/42</i>	<i>95</i>	<i>Nord Ouest de Khemis-Khechna</i>
<i>P251/62</i>	<i>130</i>	<i>Ameur El Ain</i>
<i>P333/62</i>	<i>77.5</i>	<i>Nord El Affroun</i>

II.7 METHODES D'ANALYSE DES NITRATES :

Les méthodes les plus utilisées, élaborées par des organisations de normalisation consensuelle à caractères volontaires et approuvées par United States Environmental Protection Agency (EPA), sont :

- **Chromatographie d'échange d'ions** : consiste à injecter un petit volume d'échantillon (2 à 3 ml) dans un appareil de chromatographie d'échange d'ions. Les anions visés sont séparés et leur concentration est mesurée à l'aide d'un système composé d'une colonne de garde, d'une colonne analytique, d'un dispositif de suppression et d'un détecteur de conductivité. les limites de détection (LD) sont de 0,002 mg NO₃-N/L (équivalent à 0,009 mg NO₃⁻/L). Les échantillons dont on veut analyser la teneur en nitrate doivent être refroidis jusqu'à 4 °C et analysés dans les 48 heures [26].
- **Méthode automatisées de réduction du cadmium** : c'est une méthode colorimétrique, On fait passer un échantillon filtré sur une colonne cuivre-cadmium en granulés afin de réduire le nitrate en nitrite, Le nitrite va réagir avec un autre réactif pour donner une couleur rouge, son intensité mesurée par spectrophotométrie est proportionnelle à la concentration des nitrates. Aucune LD n'est précisée pour cette méthode. Les échantillons doivent être conservés dans l'acide sulfurique à un pH inférieur à 2 et refroidis jusqu'à 4 °C au moment de leur prélèvement [26].

- **Méthode automatisée à l'hydrazine et le N.E.D:** Les nitrates sont d'abord réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur. Les nitrites ainsi produits réagissent avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque en milieu acide, qui réagit avec le dihydrochlorure de N-1 naphthyléthylènediamine (N.E.D) pour former un composé rose-violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites [27].
- **Méthode au réactif sulfophénique :** le dosage se fait par colorimétrie dans le visible, son principe est la transformation des nitrates en dérivés nitro-phénol-sulfonique coloré au moyen d'acide sulfophénique (**Norme AFNOR NF 90 012**).

D'autres méthodes faisant appel à des techniques d'analyse différentes ont été élaborées pour l'analyse du nitrate. Ces méthodes ont également été approuvées par l'EPA (2009a) :

- **Méthodes avec électrode sélective pour l'analyse de l'ion nitrate :** L'électrode sélective d'ion de nitrate se compose d'un corps d'électrode contenant une solution liquide en contact avec une membrane organophile gélifiée contenant un échangeur d'ions nitrate. Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de nitrate, une tension se développe à travers la membrane. Cette tension de l'électrode est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence.

Le niveau des ions de nitrate, correspondant au potentiel mesuré, est décrit par l'équation de Nernst :

$$E = E_0 + 2.3 R T / nF \log[X] \quad (1)$$

E= tension mesurée (potentiel électrique) en mV

E₀ = potentiel de référence (une constante)

R = constante des gaz parfaits

T=température absolue en K

n = charge de l'ion

F= constante de Faraday (9.648.104 C/équivalent)

[X] = concentration en ion nitrate. (mg/L)

Pour ajuster la concentration ionique sur une valeur constante, un régulateur de concentration ionique est ajouté aux échantillons. Les solutions fortement acides

(pH = [0,2]) et fortement basique (pH = [12,14]) sont particulièrement difficiles à mesurer [28].

La précision de l'électrode peut être affectée par la présence de fortes concentrations d'ions de chlorures ou bicarbonates. La LD est de 0,14 à 1 400 mg NO₃-N/L (équivalent à 0,62 à 6 200 mg NO₃⁻/L) [26].

II.8 ELIMINATION DES NITRATES DANS LES EFFLUENTS :

Les méthodes de traitement des eaux polluées industrielles ou domestiques sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour mise en place du procédé de traitement. Au cours des dernières décennies, il y a eu un développement important dans les procédés et les techniques d'épuration de l'eau, et souvent une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est indispensable selon les besoins spécifiques de chaque effluent. On peut classer les techniques d'enlèvement des nitrates des effluents en deux grands catégories : Biologique et Physicochimique [29].

II.8.1 Méthodes biologiques:

La dénitrification biologique a été utilisée pendant des années dans le traitement des eaux. Elle est hautement sélective pour l'élimination des ions nitrates et l'efficacité de ce procédé est très élevée pouvant atteindre près de 100%, ce qui n'est pas égalé par aucune autre méthode disponible pour la réduction des ions nitrates [30].

En effet, la dénitrification biologique se produit naturellement lorsque certaines bactéries utilisent les ions nitrates comme accepteur final d'électrons dans leur processus de respiration en l'absence d'oxygène.

La dénitrification biologique peut être conduite par voie autotrophe et hétérotrophe, et les deux peuvent se dérouler dans des conditions anaérobies [31].

La dénitrification hétérotrophe nécessite un environnement riche en carbone organique qui est fourni par une source de carbone soluble ou insoluble.

La dénitrification autotrophe, basée sur une source de carbone minéral (CO₂), implique le soufre ou l'hydrogène comme donneur d'électrons pour la chaîne métabolique des bactéries [32].

Les procédés de dénitrification biologique sont difficiles à appliquer pour le traitement des effluents inorganiques, un apport de substrat organique de donneurs d'électron est exigé [33]. Le procédé est lent, spécialement pour les rejets industriels qui contiennent des concentrations élevées en nitrates pour de basses températures [34].

II.8.2 Méthodes physicochimiques :

Les procédés physicochimiques les plus conventionnels pour l'élimination des nitrates sont :

- **Dénitrification chimique:**

La réduction chimique des ions nitrates peut être effectuée à l'aide de divers composés, qui sont principalement l'hydrogène, le fer, l'acide formique et l'aluminium et le magnésium. Le principal inconvénient de la réduction chimique des ions nitrates est la production d'ammoniaque qui doit être enlevée par un traitement en aval [35].

- **Osmose inverse :**

Le procédé de l'osmose inverse est basé sur la propriété des membranes semi-perméables de laisser passer le solvant (eau dans la plupart des cas) tout en arrêtant les sels dissous. Cette technique est généralement utilisée pour la déminéralisation des eaux et la concentration de solutions [36]. Les membranes couramment utilisées sont en acétate de cellulose, en polyamide et en composites. Ces membranes ne présentent pas une sélectivité élevée pour les ions nitrates et c'est pourquoi il y aura une réduction des concentrations de tous les sels dans le perméat [37].

L'inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite un prétraitement afin d'éviter la déposition des matériaux solubles, de la matière organique en suspension, des particules colloïdales et d'autres contaminants qui causent l'entassement et la détérioration de la membrane avec le temps [35].

- **Électrodialyse :**

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire largement utilisé, en particulier pour le dessalement des eaux saumâtres et la re-concentration de chlorure de sodium de l'eau salée. L'électrodialyse traite l'eau par élimination sélective des ions indésirables à travers une membrane semi-perméable et permselective. Les ions sont transférés à travers la membrane à partir du compartiment le moins concentré à une solution concentrée grâce à l'application d'un courant électrique [38].

Les ions nitrates concentrés dans le compartiment de concentration peuvent être éliminés selon plusieurs méthodes: par un rejet dans une station d'épuration, par biodégradation directe ou par irrigation lorsque la qualité du concentré est satisfaisante pour l'irrigation [39].

- **Nanofiltration :**

Ce procédé membranaire, se situant à la transition entre ultrafiltration et l'osmose inverse, permet d'éliminer plus efficacement une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants) [40].

Dans ce cadre, Paugam et al. (2001) se sont intéressés à l'élimination des ions nitrates par une membrane composite de polyamide commerciale de nanofiltration. Les taux de rétention obtenus atteignent parfois les 70% et sont en effet très prometteurs.

- **Échange d'ions :**

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. En outre, en échange d'ions, les ions retirés de la phase liquide sont remplacés par des ions de la phase solide. Ainsi, il se produit effectivement un échange d'ions et non seulement une élimination dans le dernier procédé [41].

Plusieurs résines sélectives des ions nitrates ont été développées, le procédé d'échange d'ions implique le passage d'eau chargée de nitrate par un lit de résine avec un support de résine échangeuse d'anions fortement basique avec lequel les ions nitrates sont échangés par le chlorure jusqu'à épuisement de la capacité d'échange de la résine [42].

Le procédé d'échange d'ions est limité par deux problèmes majeurs. Premièrement, il n'existe pas une résine d'une haute sélectivité pour les ions nitrates par rapport aux autres ions couramment présents dans l'eau. Deuxièmement, il est nécessaire de disposer d'un régénérant approprié de la résine, pour que l'élimination du régénérant ne devienne pas un problème en soi [39].

- **Adsorption :**

L'adsorption est un processus résultant d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës.

L'adsorption des nitrates sur un support solide est connue depuis des décennies et plusieurs matériaux adsorbants ont été investigués à ce sujet [30]. Le détail des travaux concernant l'adsorption des ions nitrates est donné en synthèse bibliographique.

Chapitre III :
Adsorption

III.1 HISTORIQUE :

Plusieurs phénomènes associés maintenant à l'adsorption étaient connus depuis l'antiquité, les propriétés adsorbantes des argiles, sables et charbon étaient utilisés par les Egyptiens, Grecques et Romains. On trouve ses applications dans différents domaines tel que la désalinisation de l'eau, la purification des huiles et même dans les domaines thérapeutiques.

Au fil du temps, l'utilisation de l'adsorption ne se fait plus de manière instinctive mais compréhensive et les fondements théoriques furent posés. Les premières études quantitatives ont eu lieu dans les années 1770 : Scheele 1773, Priestley 1775 et Fontana 1777, la nature exothermique de l'adsorption du gaz a été notée par De Saussure en 1814 et les premières mesures de chaleur d'adsorption ont été publiées en 1854 par Favre. Ce n'est que lorsque le lien a été établi entre la quantité du gaz adsorbé et la pression, en 1881, que Kayser a introduit le terme « adsorption », pendant les années à suivre, on a parlé d' « isotherme d'adsorption », les premières ont été reportées par Van Bemmelen en 1881, mais il fallait attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich [43].

Les études théoriques d'interprétations de données d'adsorption se succèdent, le tableau III-1 résume ces études [44].

Tableau III.1 : Quelques uns des pionniers de la théorie de l'adsorption

<i>Dates</i>	<i>Noms</i>	<i>Evènements</i>
<i>1911</i>	<i>Zsigmondy</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Découverte du phénomène de la condensation capillaire décrit par Kelvin.</i>
<i>1914</i>	<i>Polanyi</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Théorie du potentiel d'adsorption.</i>
<i>1918</i>	<i>Langmuir</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Le premier à avoir introduit un concept clair de l'adsorption en monocouche. ces travaux lui ont valu un prix Nobel en 1932.</i>
<i>1938</i>	<i>Brunauer, Emmett, Teller (BET)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Contribuèrent au développement de l'adsorption en multicouches.</i>
<i>1946</i>	<i>Dubinin-Radushkevitch</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Proposèrent la théorie du remplissage des micropores (Theory of volume filling of micropores TVFM).</i>

III.2 DEFINITION:

L'adsorption a lieu quand une surface d'un solide est exposée à un gaz ou un liquide ; elle est définie comme l'enrichissement d'un matériau ou l'augmentation de la densité du fluide à proximité de la surface du solide [43]. Elle définit la propriété de certains matériaux à fixer sur leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversible [45].

L'adsorption est un processus exothermique au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant [46].

III.2.1 Types d'adsorption:

Il existe deux types de processus d'adsorption qui sont distingués l'un de l'autre par les énergies mises en jeu et la nature des liaisons entre l'adsorbant et la substance adsorbée.

- **Adsorption physique (physisorption) :** ou adsorption de Van Der Waals, qui résulte des forces d'attraction intermoléculaire entre les molécules du solide et la substance adsorbée [47]. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) car l'énergie de liaison est faible [46], Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire.
- **Adsorption chimique (chimisorption) :** c'est le résultat des interactions chimiques entre le solide et la substance adsorbée, la force de la liaison chimique peut varier considérablement mais le pouvoir adhésif est généralement plus grand que celui de l'adsorption physique. Le processus est généralement irréversible [47], la couche adsorbée est au mieux monomoléculaire.

Tableau III.2 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [48].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption chimique</i>	<i>Adsorption physique</i>
<i>Température du processus</i>	<i>Elevée</i>	<i>Relativement basse</i>
<i>Chaleur d'adsorption</i>	<i>(quelques dizaines de Kcal/mol)</i>	<i>(quelques Kcal/mol)</i>
<i>Liaisons</i>	<i>Chimique</i>	<i>Physique de VAN DER WAALS</i>
<i>Spécificité</i>	<i>Processus spécifique</i>	<i>Processus non spécifique</i>
<i>Réversibilité</i>	<i>Difficile</i>	<i>Facile</i>

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant peut être décomposé en étapes élémentaires successives, chaque étape peut contrôler le phénomène global dans des conditions données.

Considérons une particule d'adsorbant que nous supposons poreuse placée au sein d'un fluide.

L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

- 1) Transport du sein de la phase fluide au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire.
- 2) Transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte d'un processus de diffusion qui peut être une combinaison de différents phénomènes. Cette diffusion prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide.
- 3) Adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation à la surface de l'adsorbant (parois des pores). Cette étape est rapide et n'influe pas sur le processus global.
- 4) Transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera « diffusion interne dans le solide ».

On peut remarquer que (2) et (4) se développent en parallèle. La différence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent dans des parties différentes de l'adsorbant. Par ailleurs, les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule [49,50].

III.3 APPLICATION DE L'ADSORPTION :

Les phénomènes de l'adsorption par les solides ont des applications pratiques nombreuses. Les procédés d'adsorption sont souples, ils sont utilisables aussi bien pour le fractionnement d'un mélange gazeux ou liquide que pour la purification d'un mélange. L'adsorption peut être aussi utilisée pour d'autres applications telles que les machines thermiques, le piégeage ou le stockage de gaz [51].

On cite quelques exemples :

- La décoloration des jus sucrés.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, et des polluants organique).
- La dessiccation des produits organiques industriels.

III.4 FACTEURS INFLUENCANT L'ADSORPTION :

- **Propriétés d'adsorbant :** la structure des pores, la distribution de grandeurs des pores, groupes fonctionnels en surface, volume des micropores, le volume total des pores et la surface totale des pores.
- **propriétés de l'adsorbat :** la solubilité, P_{Ka} , groupes fonctionnels, polarité, le poids moléculaire et la taille moléculaire.
- **Les conditions de la solution :** tels que le pH, la force ionique et la température [52].

III.5 LES ADSORBANTS :

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. L'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur les critères suivants : la capacité, la sélectivité, la régénérabilité, les cinétiques, résistances mécanique, chimique et thermique et les coûts de fabrication.

Les adsorbants industriels les plus utilisés sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées.

- **Les zéolites :** ce sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . De nombreuses structures différentes existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires et selon le rapport Si/Al. Les zéolites les plus courantes sont les **zéolites A et X**.
- **Gels de silice :** les gels de silice ($\text{SiO}_2\text{-nH}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. Ils adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools.
- **Alumines activées :** elles sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine, les alumines activées sont très hydrophiles.
- **Adsorbants à base de polymères :** les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. Les adsorbants à base de polymères sont généralement des matériaux méso-poreux.
- **Charbons actifs :** ils sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement, peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés [46].

Tableau III.3: Principales caractéristiques physiques des adsorbants

<i>adsorbant</i>	<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	<i>Tailles des pores (nm)</i>	<i>Porosité interne</i>	<i>Masse volumique apparente (Kg/m³)</i>
<i>Charbons actifs</i>	<i>400 à 2000</i>	<i>1,0 à 4,0</i>	<i>0,4 à 0,8</i>	<i>300 à 600</i>
<i>zéolites</i>	<i>500 à 800</i>	<i>0,3 à 0,8</i>	<i>0,3 à 0,4</i>	<i>600 à 750</i>
<i>Gels de silice</i>	<i>600 à 800</i>	<i>2,0 à 5,0</i>	<i>0,4 à 0,5</i>	<i>700 à 800</i>
<i>Alumines activées</i>	<i>200 à 400</i>	<i>1,0 à 6,0</i>	<i>0,3 à 0,6</i>	<i>800 à 950</i>
<i>Adsorbants à base de polymère</i>	<i>100 à 700</i>	<i>4,0 à 20</i>	<i>0,4 à 0,6</i>	<i>400 à 700</i>

III.6 EQUILIBRE D'ADSORPTION :

La performance d'adsorption dépend en grande partie 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 adsorbée et la concentration en soluté dans la phase fluide. Il y a trois grandes familles de représentation de l'équilibre :

- Les isothermes : évolution de la masse (m) de soluté adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant en fonction de la pression partielle ou la concentration du fluide à température constante.
- Les isobares : traduisent les variations de (m) en fonction de la température à pression partielle constante de l'adsorbat.
- Les isostères : traduisent les variations de la pression partielle du soluté en fonction de la température à masse adsorbée constante [53,54].

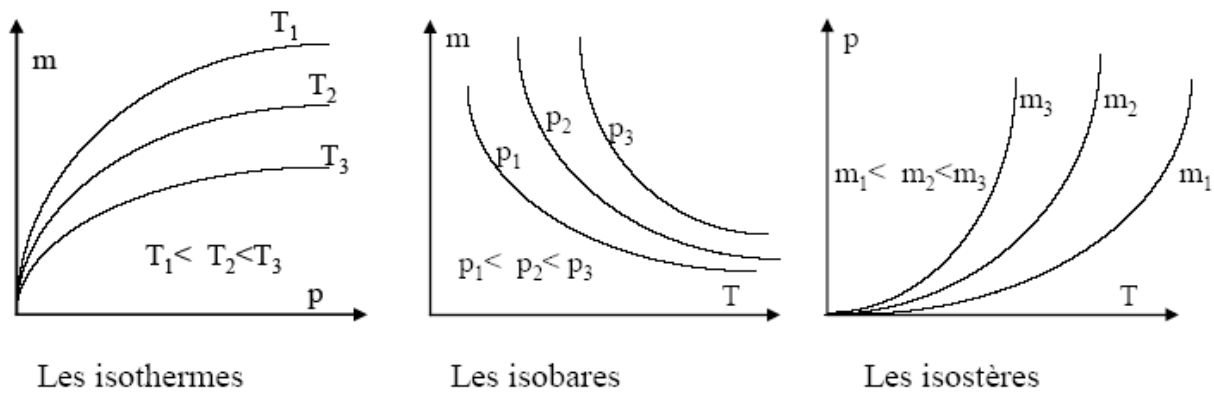


Figure III.1 : Equilibre d'adsorption.

III.6.1 Adsorption en solution :

Une caractéristique distinctive de l'adsorption en solution est qu'elle implique toujours une compétition entre le solvant et le soluté, l'adsorption du soluté à l'interface liquide-solide est évaluée en mesurant la diminution de sa concentration une fois mis en contact avec l'adsorbant [43].

III.6.2 Isotherme d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption décrit l'équilibre qui existe entre la concentration de soluté adsorbée et la concentration non adsorbée, à une température donnée [55].

Elle exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e), la quantité adsorbée étant calculée grâce à l'équation [56] :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Q_e : la quantité adsorbée par g de charbon actif [mol (ou g).g⁻¹].

C_e : la concentration de l'espèce qui s'adsorbe à l'équilibre [mol (ou g).L⁻¹].

C_0 : la concentration initiale de l'espèce qui s'adsorbé [mol (ou g).L⁻¹].

V : le volume de solution introduit au départ [L].

m : la masse de l'adsorbant [g].

Plusieurs auteurs, dont GILES *et al.* (1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

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

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

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

La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e est constant.

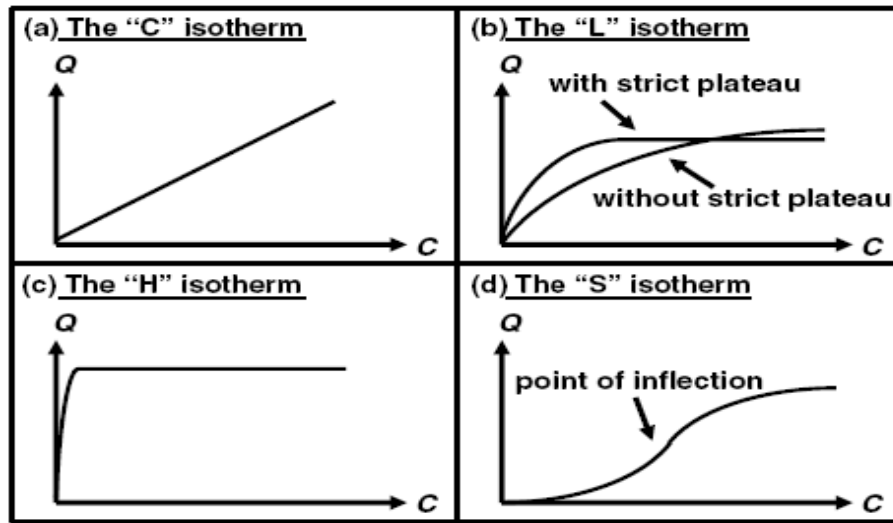


Figure III.2 : Les quatre types d'isothermes rencontrés en adsorption liquide-solide (D'après GILES et al. 1974, extrait de LIMOUSIN et al. 2007)

III.6.3 Modèles d'adsorption :

La littérature montre que les auteurs portent moins d'attention sur le type d'isotherme ' obtenue, ils se concentrent plus sur le modèle mathématique qui traduit les résultats expérimentaux. Ainsi, deux modèles sont largement utilisés : Le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

- **Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir suppose que :

- L'adsorption se fait en monocouche.
- L'adsorption est réversible.
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion.
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent [55].

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant, Il est décrit par l'expression suivante [18] :

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre [mg.g^{-1}].

Q_m : la capacité d'adsorption maximale [mg.g^{-1}].

C_e : la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre [mg.L^{-1}]

b : la constante de Langmuir, fonction de la température et de l'enthalpie d'adsorption des molécules de soluté.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (référence).

$$\frac{1}{Q} = \frac{K_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

• **Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich suggère que l'énergie de liaison décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de surface. Ce modèle est largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Il donne une indication sur l'hétérogénéité de surface [55]. Il est décrit par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (5)$$

x : la quantité d'adsorbat [g ou ml ou mole]

m : la masse d'adsorbant [g]

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre [mg.g^{-1}]

K, n : les constantes caractéristiques du système.

C_e : la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre [mg.L^{-1}].

La linéarisation de cette équation permet de déterminer les constantes citées précédemment.

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Selon la valeur de $1/n$, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi, on distingue [57] :

- $1/n = 1$: l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: l'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1$: l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme de type H.

III.6.4 Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption, proprement dite, n'est pas encore décrite de façon satisfaisante [58].

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant.

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés [59].

- **Modèle du pseudo-premier ordre :**

Le plus ancien des modèles cinétiques a été proposé par Lagergren en 1898 et est utilisé encore aujourd'hui. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif.

- **Modèle du pseudo-second ordre :**

L'équation de pseudo second ordre est suggérée par certains auteurs comme étant plus appropriée pour décrire certaines cinétiques d'adsorption.

Chapitre IV :
Charbon actif

IV.1 DEFINITION ET HISTORIQUE:

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (CEFIC) a donné la définition suivante : produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une grande surface de contact interne .Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est- à-dire, qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne, ils sont en conséquence appelés adsorbants [60].

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle, on trouve son application dans différents traitements, le tableau IV-1 résume l'historique de son utilisation.

Tableau IV.1 : Historique de l'utilisation du charbon actif [44].

<i>Dates</i>	<i>Noms</i>	<i>évènements</i>
<i>3750 AJC</i>	<i>Egyptiens, sumériens</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Utilisation du charbon dans la réduction du zinc, du cuivre...etc, et dans la fabrication du cuivre</i>
<i>1550 AJC</i>	<i>Egyptiens</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Utilisation de charbon dans l'adsorption des mauvaises odeurs dans les procédés de momification.</i>
<i>450 AJC</i>	<i>Phéniciens</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Première application du charbon dans le traitement de l'eau de boisson.</i>
<i>157</i>	<i>Claudius</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Utilisation du charbon en poudre dans le traitement des plaies.</i>
<i>1777</i>	<i>Galien</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Première expérience d'adsorption de gaz</i>
<i>1794</i>	<i>Fontana</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Utilisation du charbon dans l'industrie sucrière comme agent décolorant de sirop de sucre</i>
<i>1814</i>	<i>De Saussure</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Etude systématique de l'adsorption de gaz par diverses substances poreuses</i>
<i>1901</i>	<i>Van Ostreyko</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Développement industriel de la fabrication et de l'utilisation du charbon actif</i>
<i>1915</i>	<i>Zelinsky</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Le premier à suggérer d'utiliser le charbon actif dans les masques à gaz (1914-1918).[2]</i>
<i>1924</i>	<i>/</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Reconversion des usines pour la production du charbon actif utilisé pour la protection en temps de guerre à la protection en temps de paix : utilisation dans l'eau.</i> • <i>utilisation du charbon actif en poudre pour l'élimination des goûts et odeurs.</i>
<i>1960</i>	<i>/</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>utilisation du charbon actif en poudre pour l'élimination des goûts et odeurs.</i> • <i>utilisation du charbon actif en grains pour éliminer le chlore.</i>
<i>1970</i>	<i>/</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>utilisation du char bon actif comme adsorbant.</i>
<i>1976</i>	<i>/</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>utilisation du charbon actif biologique.[3]</i>

IV.2 ORIGINE DU CHARBON ACTIF :

Pour trouver les origines du charbon, il faut faire un saut en arrière de 200 à 300 millions d'années, à la période dite "carbonifère". La Terre était recouverte de marécages et d'une végétation luxuriante et enveloppée d'un climat chaud et humide. Certains terrains s'affaissent, les débris végétaux s'y accumulent, fermentent et sont enfouis sous des sédiments.

Ce processus, maintes fois répété, de superpositions de dépôts dans une atmosphère chargée de gaz carbonique a donné naissance à des substances solides et combustibles à haute teneur en carbone, soit, par ordre d'ancienneté : la houille, le lignite et la tourbe [61].

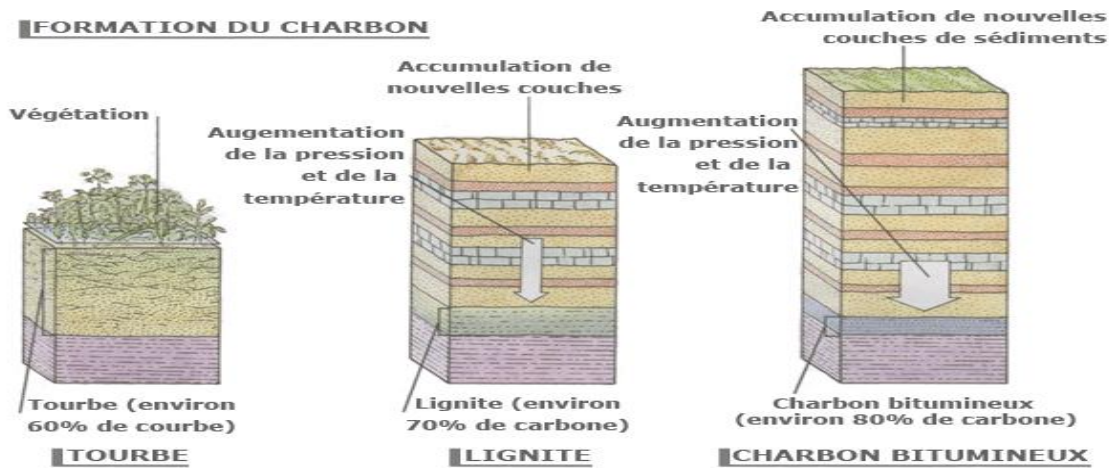


Figure IV.1 : Formation du charbon [4].

IV.3 FABRICATION DU CHARBON ACTIF :

Théoriquement, tout matériau carboné peut être utilisé comme précurseur de charbon actif, en pratique, on trouve une large gamme de matières premières : la houille, la lignite, la tourbe, l'anhracite, le bois, l'écorce de noix de coco et le charbon bitumineux ...etc.[52].

Les procédés industriels de production de charbon actif comportent généralement trois étapes :

- **Le séchage de la matière première.**
- **La pyrolyse (carbonisation) :** ou décomposition thermique du matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (entre 400 et 600 °C durant 5 à 6 heures). Lors de cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques qui s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

- **L'activation** : le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation, dont le but est d'augmenter le volume des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées.

Il existe deux procédés d'activation :

- ♦ **L'activation physique** : consiste en une oxydation thermique (750 à 1000 °C) en présence d'air ou de vapeur d'eau, voire de dioxyde de carbone.
- ♦ **L'activation chimique** : est un procédé alternatif de traitement chimique par l'acide phosphorique (par exemple) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus [62].

IV.4 STRUCTURE DU CHARBON ACTIF :

La structure du charbon actif est assez voisine de celle du graphite. Les analyses de diffraction aux rayons X ont permis de montrer qu'un charbon actif est constitué par un agencement désordonné de microcristaux de taille variable (5 à 150 Å) et possédant une structure graphitique [62].

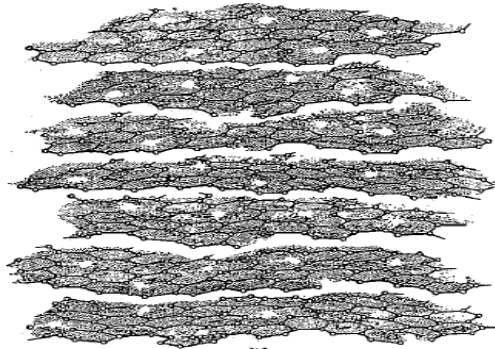


Figure IV.2 : Structure du charbon actif.

IV.5 CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF :

IV.5.1 Le volume poreux et la taille des pores :

Selon l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

– les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.

- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K. Le volume poreux total des charbons actifs est de $0,5 \text{ à } 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (50 à 70% en volume).

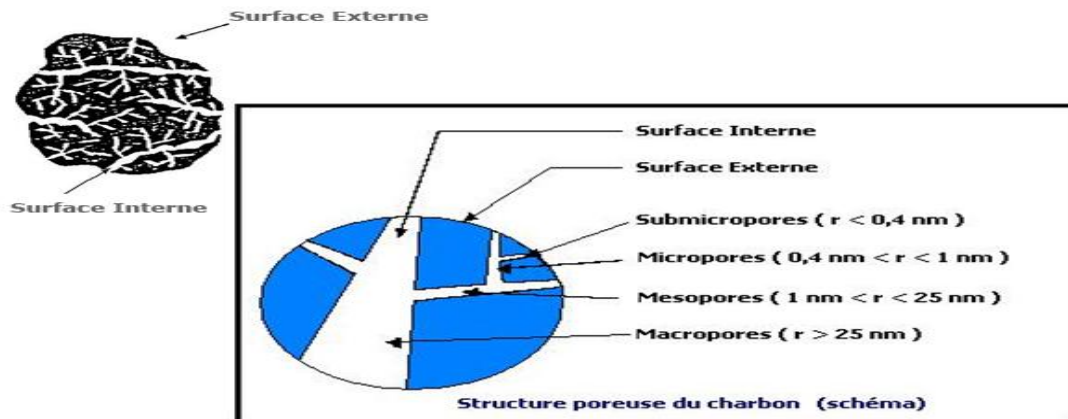


Figure IV.3 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif [61].

IV.5.2 Les caractéristiques physiques :

Elles permettent de déterminer les conditions d'utilisations du charbon actif.

- **le degré d'activation (ou burn-off):** si inférieur à 50%, il y a production de micro- et méso- pores. Une activation supérieure conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité. Il est important de connaître la distribution de la taille des pores, pour pouvoir définir l'utilisation du matériau.
- **La surface spécifique (BET):** elle est comprise entre 500 et 1500 m^2/g . Cette surface est essentiellement créée par les micro- et mésopores. Plus la surface est grande plus la quantité de matière adsorbée est importante. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, d'où l'appellation surface BET.
- **La surface externe :** elle comprend les macro-, mésopores et feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En général, la surface externe varie entre 10 et 200 m^2/g pour un charbon actif.
- **La granulométrie:** elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide.

- **La dureté** : elle informe sur la résistance du matériau et dépend de la matière première et du niveau d'activation.
- **La densité apparente** : elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique normalement une meilleure qualité de charbon.
- **Le taux de cendre**: il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif.
- **Les groupes organiques fonctionnels de surface**: Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore qui forment des groupes organiques fonctionnels. Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau. Leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.
- **Hydrophilicité-hydrophobicité** : Il a été montré que l'hydrophilicité d'un adsorbant, exprimé par la somme de contenu d'oxygène et d'azote (en mmol/g), peut être un bon critère de sélection de charbon actif [63]. Lorsque l'hydrophilicité augmente (contenu en O+N augmente), la capacité d'adsorption des micropolluants diminue.

IV.5.3 Les caractéristiques de qualité et de performances :

Outre les informations ci-dessus, plusieurs autres caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et de ses performances.

- **Le taux d'humidité** : représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.
- **L'indice d'iode** : permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm, grâce à une solution d'iode, mesuré en [mg Iode/g CA]. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du

matériau pour les petites molécules est grande. Les valeurs varient entre 500 et 1200 mg/g.

- **L'indice de bleu de méthylène** : peut être mesuré pour chiffrer les mésopores de 2 à 5 nm, il est mesuré en [mg bleu de méthylène/g CA]. Il quantifie la capacité d'adsorption pour des molécules de taille moyenne.
- **L'indice de tannin**: Les charbons possédant une combinaison de méso-et macropores adsorbent bien les tannins qui sont des molécules de taille moyenne à élevée. L'indice de Tannin exprime donc la capacité d'adsorption de grosses molécules.
- **L'indice de mélasse** : mesure le contenu en mésopores, plus grand que 2 nm. L'indice de mélasse représente la quantité de pore volume disponible pour l'adsorption d'espèce plus grande. Un indice élevé indique une grande adsorption des grandes molécules. L'indice varie généralement entre 95 et 600 [mg mélasse/g CA]. [64].

IV.6 LES DIFFERENTS TYPES DU CHARBON ACTIF :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

- **Le Charbon Actif en Grain (GAC)** : Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.
- **Le Charbon Actif en Poudre (PAC)** : Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.
- **Le Charbon Actif Extrudé** : De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif Extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004) [65].

IV.7 UTILISATION DU CHARBON ACTIF :

Aujourd'hui, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents. Chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique, type de traitement).

Dans le domaine de l'environnement, on l'utilise dans différents contextes comme pour :

- le traitement de l'air afin d'enlever les vapeurs d'huiles,
- les odeurs et autres hydrocarbures,
- le traitement de l'eau potable,
- la purification de l'eau au niveau domestique ou municipal,
- la remédiation des eaux souterraines, etc.

D'autres secteurs utilisent le charbon actif comme pour l'industrie alimentaire, la médecine, l'industrie chimique etc. Il est particulièrement utilisé pour ses propriétés de forte porosité et de grande adsorption [66].

IV.8 REGENERATION DU CHARBON ACTIF :

La régénération consiste à libérer les pores de la surface adsorbante par destruction ou entraînement de la substance adsorbée [67].

Plusieurs méthodes sont citées dans la bibliographie pour la régénération du charbon actif épuisé.

- **Régénération chimique :** La régénération chimique est un procédé de régénération par solvants. Elle est utilisée dans le cas de substances pour lesquelles l'adsorption est réversible, notamment dans le traitement des eaux résiduaires chargées en polluants organiques et des eaux usées contenant les métaux précieux. La régénération chimique est effectuée soit par désorption, utilisant des solvants spécifiques, ou par décomposition des espèces adsorbées, utilisant des agents chimiques oxydants. L'extraction utilisant des solvants exige une grande pureté du solvant et est recommandée lorsque la nature du produit récupéré le justifie [68].
- **Régénération thermique :** La régénération thermique est une méthode largement appliquée. Elle combine des étapes de vaporisation et de pyrolyse de la substance adsorbée. La réactivation thermique induit l'enlèvement du charbon de l'adsorbent, elle

est réalisée à 800 °C sous atmosphère contrôlée : vapeur d'eau ou de gaz inerte. Elle conduit à des pertes estimées de 7 à 10 % de la masse de charbon actif. L'utilisation des fours à infrarouges ou à induction permet de réduire ces pertes, mais il est d'un coût plus élevé.

Le processus implique quatre étapes principales :

- Le séchage du charbon afin d'éliminer l'eau.
- L'évaporation thermique jusqu'à 250 °C qui provoque la désorption physique des matières organiques les plus volatiles.
- La formation de charbon entre 200 °C et 750 °C par pyrolyse.
- La carbonisation des matières organiques non volatiles suivie par la gazéification du carbone aux environ de 800°C.

Cette dernière phase est l'étape la plus importante, l'objectif étant de procéder à une gazéification sélective sans détruire la structure du charbon actif. Si ceci n'est pas effectué correctement, il peut en résulter des pertes importantes de charbon et une altération de sa structure poreuse [69].

- **Régénération biologique :** La régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Le charbon actif pollué est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction des polluants, le charbon actif est lavé avant utilisation [70].
- **Régénération par ultrasons :** Actuellement, une des nouvelles méthodes de régénération pratiquée est la désorption par ultrasons. Les ultrasons ont été employés pour la décontamination du sol et des sédiments et pour la régénération de la résine polymère. Cependant, peu de travaux ont été publiés pour la désorption des phénols du charbon actif. Schueller et Yang [71] ont étudié les effets des ultrasons sur l'adsorption et la désorption du phénol sur le charbon actif.

Actuellement, des sujets de recherche courante sont réalisés pour d'autres méthodes de régénération sur charbon actif. Parmi elles, la régénération par la vapeur [72], l'oxydation catalytique [73], la régénération par micro-ondes [74], les méthodes électrochimiques [75] ou l'extraction avec les fluides supercritiques [76] peuvent être développées.

IV.9 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

IV.9.1 Adsorption des ions nitrates sur charbon actif :

Les recherches concernant l'élimination des nitrates dans les milieux aqueux se sont orientées vers les méthodes physicochimiques et spécifiquement le procédé d'adsorption, une large gamme d'adsorbants a été utilisée et différents types de charbon actif ont été investigués, le tableau résume les résultats de quelques études réalisés [77, 78, 79]:

Tableau IV.2 : Etudes réalisées sur adsorption de nitrate sur CAG.

Type du charbon actif	caractérisation	conditions	Capacités d'adsorption	cinétiques	modélisation	Références
Charbon de pailles de blé (CPB)	$S_{BET}=408$. $d_m=78 \times 10^3$.	$T=15^\circ C$. $C_i=25$. $C_a=0.5-2$. $t_e=10$.	$Q=1.1$	-	-	Mishra et Patel, 2009
Charbon de pailles de moutarde (CPM)	$S_{BET}=450$. $d_m=82 \times 10^3$.		$Q=1.3$	-	-	
Charbon actif brut à base de fibre de noix de coco (CFC) .	$S_{BET}=167$. $d_m=0.1217$. $V_p=2.75$. $P=93\%$.	$T=35^\circ C$ $C_i=20$ $C_a=8$ $pH=6.2$ $V_a=200$ $t_a=180$	Q négligeable R négligeable	-	-	Namasivayam et Sangeetha, 2006
Charbon actif à base de fibre de noix de coco activé par $ZnCl_2$	$S_{BET}=910$. $d_m=1.6$. $V_p=0.363$. $P=92\%$.		$Q=0.125$ $R=95\%$		-	
Charbon actif granulaire à base de noix de coco (CAG)	$S_{BET}=1144$. $V_p=0.4159$	$T=25 \pm 2^\circ C$ $C_i=36.5$ $C_a=2$ $pH=5.5-6.5$ $t_e=60$	$Q=1.7$ $R=9.31\%$	Pseudo-cinétique de deuxième ordre	-	Bhatnagar et al., 2008
Charbon actif granulaire à base de noix de coco traité par $ZnCl_2$ (ZnCAG)	$S_{BET}=893$. $V_p=0.4468$.		$Q=10.2$ $R=55.89\%$	Diffusion de pores	Langmuir $Q_m=10.26$ $b=0.055$ $\Delta G^\circ=-3.05$ $\Delta S^\circ=-33.93$ $\Delta H^\circ=-13.16$	

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I :
Matériels et méthodes

Le but de ce travail est d'étudier l'élimination des nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédés d'adsorptions sur CAG et CAG électro-activé.

Etant donné que l'efficacité de ce procédé dépend essentiellement de la capacité d'adsorption du CAG, nous avons essayé d'optimiser les différents paramètres influençant l'adsorption et aussi d'améliorer la performance du CAG par électro-activation. Pour cela, des cinétiques d'adsorption ont été réalisés en variant les conditions opératoires.

Nous présentons, dans ce chapitre, la description des produits et matériels utilisés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse.

I.1. PRODUITS UTILISES :

I.1.1. Charbon actif en grains :

Le CAG utilisé provient de la firme OTV© de référence : **NFEN12915** avec une surface spécifique de l'ordre $\approx 1183 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Les principales caractéristiques du CAG utilisé sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains utilisé.

<i>Propriétés</i>	<i>Résultats</i>	<i>Ecart</i>
<i>Humidité (%)</i>	4,21	$\pm 0,07$
<i>Cendres (%)</i>	5,25	$\pm 0,15$
<i>Porosité (%)</i>	27,0	$\pm 0,3$
<i>Indice d'iode (mg/g)</i>	1441	± 25
<i>Densité réelle (g/cm³)</i>	1,59	$\pm 0,03$
<i>Densité apparente (g/cm³)</i>	0,5	$\pm 0,02$
<i>VPT (cm³/g)</i>	1,38	$\pm 0,01$
<i>Surface spécifique (m²/g)</i>	1183	± 30

Le CAG a subit le traitement suivant avant son utilisation afin de désorber ses pores :

- Faire bouillir le CAG dans un bécher de 500 ml contenant de l'eau déminéralisée pendant 3h à une température de 80 °C.
- Récupérer le CAG et le faire sécher dans l'étuve à 105°C pendant 24h.
- Après séchage, mettre le CAG dans un dessiccateur (enceinte hermétique) pour qu'il soit protégé de l'humidité de l'air ainsi il gardera ses caractéristiques.

I.1.2. Réactifs :

Les réactifs utilisés pour la préparation des différentes solutions sont détaillés dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Réactifs utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Masse molaire (g/mol)</i>
<i>Nitrates de sodium</i>	$NaNO_3$	84.99
<i>Soude</i>	$NaOH$	40
<i>Acide borique</i>	H_3BO_3	61.83
<i>Acide sulfamique</i>	H_2NSO_3H	97.09
<i>Sulfate d'aluminium hydraté</i>	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$	666.42
<i>Sulfate d'argent</i>	Ag_2SO_4	311.08
<i>Sulfate d'ammonium</i>	$(NH_4)_2 SO_4$	132.14
<i>Eau distillée</i>	-	-

I.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Les équipements utilisés sont cités en annexe 1. Les essais d'adsorptions ont été réalisés dans des béchers de 1 L. les agitations étaient assurées par un jar test.



Figure 1.1 : Dispositif utilisé pour l'adsorption.

L'appareillage utilisé lors de l'électro-activation du CAG comporte :

- Une cellule électrique d'activation qui est une colonne en acier inoxydable jouant également le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre électrode [Ec], dans laquelle est introduit l'échantillon de charbon actif. Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode de travail [Et].
- Un générateur permettant l'alimentation du système avec fixation du potentiel électrique désiré.
- Un millivoltmètre permettant une lecture plus précise du potentiel électrique appliqué au CAG que celui relevé sur le générateur.



Figure 1.2 : Dispositif utilisé pour l'électro-activation du CAG.

I.3. PREPARATION DE LA SOLUTION :

Nous avons travaillé avec des solutions synthétiques de NaNO_3 .

Pour cela nous avons préparé une solution mère de 1000 mg/L de NO_3^- , les différentes concentrations sont préparées à partir de cette solution mère.

I.4 Essais d'adsorption :

L'optimisation des différents paramètres au cours de l'élimination des nitrates par adsorption sur le CAG a été étudiée, et cela en faisant varier les différents paramètres opératoires un à un, et en suivant les variations des concentrations des nitrates en fonction du temps. L'influence des paramètres tels que la concentration initiale des nitrates, la masse du CAG, la température et le pH de la solution, ont été étudiés et optimisés en utilisant une eau synthétique en mode batch.

I.4.1 Isotherme d'adsorption :

Les essais d'adsorption sont effectués dans des béchers contenant 500ml des solutions des nitrates dont les concentrations varient de 25mg.L^{-1} à 250mg.L^{-1} , avec un même pH initial (pH=5.6), auxquelles sont ajoutés une masse de 3 g de CAG. Ces béchers sont placés dans le jar test et agités à une vitesse de 160tr.min^{-1} pendant 3 heures à une température ambiante. Au cours du temps nous avons procédé à des prélèvements réguliers d'échantillons à l'aide des seringues de volume de 10 ml. Les échantillons prélevés ont été ensuite analysés pour déterminer les concentrations résiduelles des nitrates dans les milieux étudiés.

Pour le tracé de l'isotherme d'adsorption, nous avons procédé à des prélèvements après 24h, une fois les états d'équilibres atteints.

I.4.2 Influence de la teneur du CAG :

Nous avons fixé la concentration des solutions à 100mg/L et varié la masse du CAG introduite : 3, 5, et 8 g . Le pH de la solution étant 5.6, l'expérience s'est déroulée à températures ambiante.

I.4.3 Influence du pH :

Le pH initial de la solution était mesuré et ajusté avec de la soude (NaOH 0.1N) pour obtenir des solutions de pH= 7.3 et 9.3, l'étude de son influence a été réalisé pour une solution de concentration de 200mg/L et une masse de CAG égal à 3g à une température ambiante.

I.4.4 L'influence de la température :

Ce paramètre a été étudié en chauffant la solution à l'aide d'une plaque chauffante pour les températures élevées, et en mettant la solution dans un bain de glaces pour les basses températures. La concentration de la solution est de 200mg/L et le pH=5.6, la masse du CAG introduite est égal à 3g. Le suivi de la variation de température était assuré par un thermomètre.

I.5 Electro-activation :

Les activations électriques des échantillons de charbon actif en grains ont été faites en procédant aux différentes étapes suivantes:

- Introduire une quantité de 6 g de CAG dans la colonne.
- Remplir la colonne avec l'eau de robinet (eau non déminéralisée) et faire chasser les bulles d'air.
- Fixer le potentiel électrique de travail à la valeur désirée à l'aide du générateur et lire la valeur appliquée à l'aide du millivoltmètre.
- Une fois le temps d'électro-activation désiré est terminé, le mélange CAG - eau est récupéré dans un récipient.
- Le CAG est séparé de l'eau à l'aide d'un papier filtre et il est alors prêt à être utilisé pour effectuer les cinétiques d'adsorptions.

I.6 METHODE D'ANALYSE DES NITRATES :

Les échantillons prélevés sont analysés par la méthode d'électrode sélective, le dispositif d'analyse comporte :

- Une électrode sélective aux ions nitrates.
- Une électrode de référence remplie de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 0.5 M.
- Un ionomètre pour la lecture du potentiel.
- Une plaque d'agitateur magnétique.

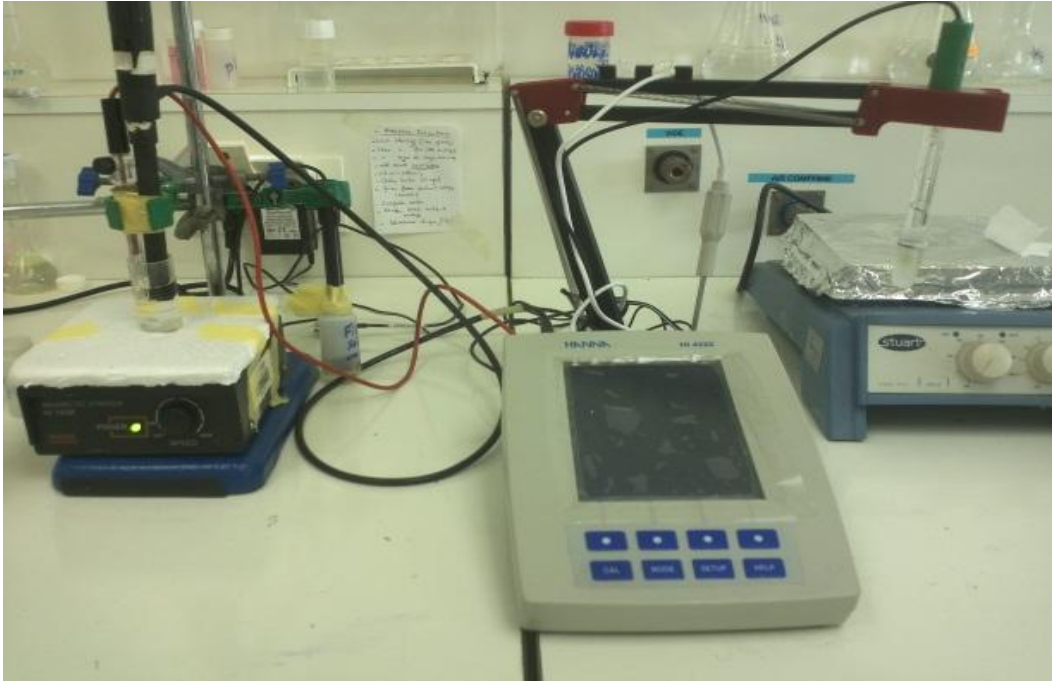


Figure 1.3 : Dispositif d'analyse des échantillons de nitrates.

10 ml de l'échantillon est mélangé à 2 ml de la solution ISISA (*Interferent Suppressant Ionic Strength Adjuster*), le mélange est agité à une vitesse modérée, la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après introduction de l'électrode dans le mélange.

La solution ISISA a pour rôle d'ajuster la force ionique et le pH mais aussi d'éliminer toutes les interférences des autres ions qui peuvent erroner la mesure. La méthode de préparation de la solution ISISA et les conseils de mesure sont détaillés dans l'annexe 2.

I.7 DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :

On précise que la courbe d'étalonnage est déterminée avant chaque série d'analyses. La courbe d'étalonnage a été établie en déterminant les potentiels électriques pour différentes solutions étalons à concentrations connues: 20, 100, 200 et 250 mg/L de NO_3^- , préparées après une série de dilutions de la solution mère de concentration de 1000 mg/L de NO_3^- . La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Log de la concentration des échantillons :

$$E=f(\text{Log}[C])$$

Les différentes courbes obtenues sont illustrées en annexe 3.

Chapitre II :
Résultats et discussions

II.1. ISOTHERME D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en nitrates. Ces courbes représentent la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e).

La figure II-1 représente la variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre :

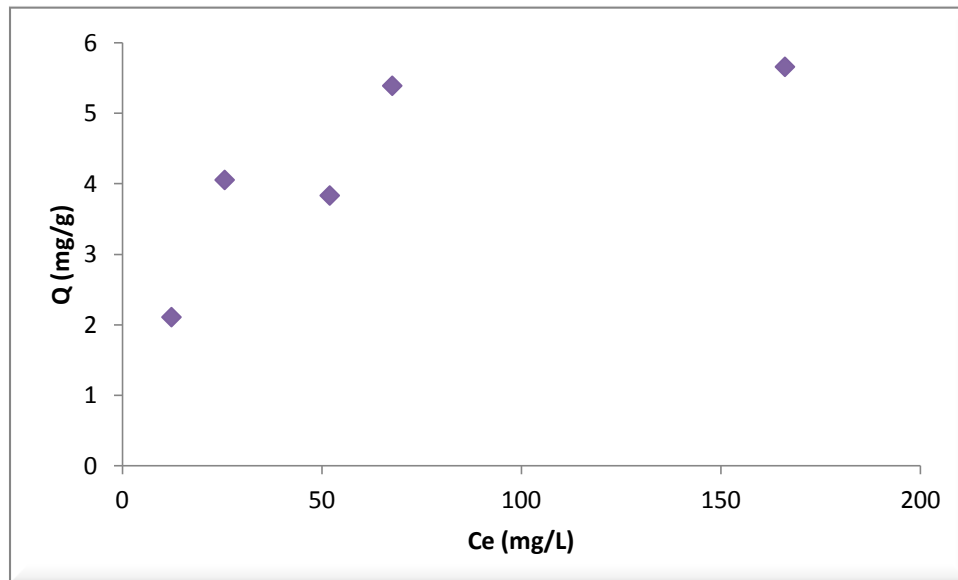


Figure II.1 : Isotherme d'adsorption des nitrates sur CAG.

En se référant à la classification de Giles et all (1960), on remarque que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L. L'adsorption des nitrates sur CAG est une physisorption; la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un palier correspondant à une saturation, ceci est bien visible dans notre graphe ainsi nous pouvons conclure que notre adsorption est de type monocouche.

II.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

II.2.1. Modèle de Langmuir :

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation (4). La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure II.2.

$$\frac{1}{Q} = \frac{K_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

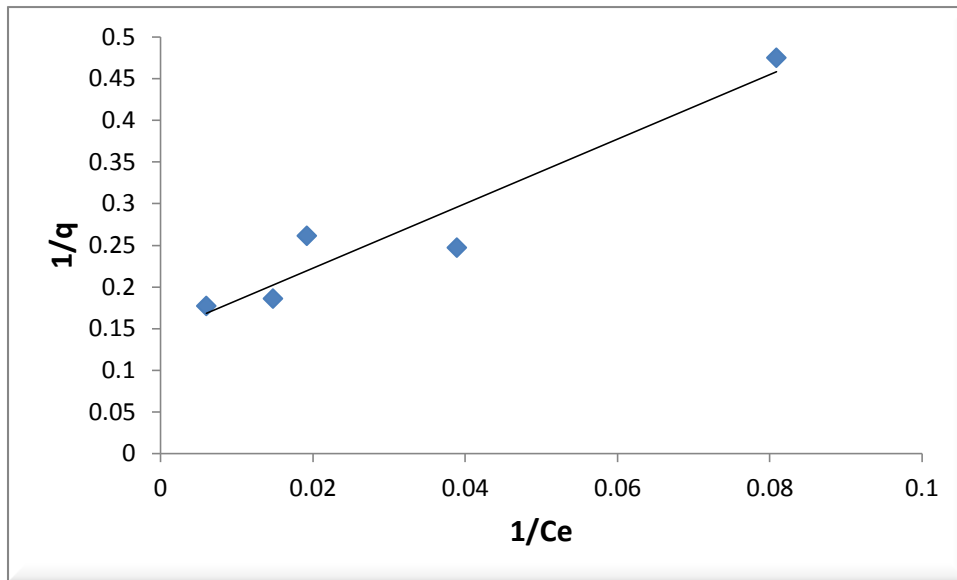


Figure II.2 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur CAG.

Les paramètres du modèle sont représentés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Paramètres du modèle de Langmuir.

Modèle de Langmuir		
Q_m (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2
6.88	0.037	0.9187

Ces résultats permettent de conclure que le modèle de Langmuir répond assez bien avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,9187$. Cependant, un meilleur ajustement pourrait être obtenu en augmentant le nombre des points expérimentaux.

II.2.2. Modèle de Freundlich :

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation (6). La représentation graphique de cette forme est donnée sur la figure II.3.

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

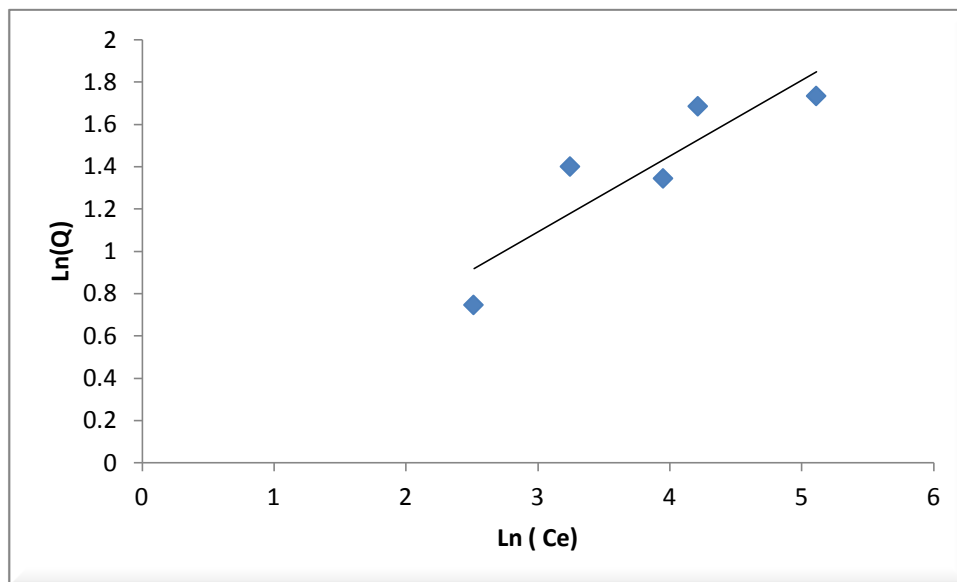


Figure II.3: Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur CAG.

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich ne répond pas, le facteur de corrélation est de 0.8 et la valeur de n est égale à 2.79.

Cette valeur n n'est pas conforme avec la théorie qui donne une valeur de n comprise entre 0.3 et 0.5 ($0.3 \leq n \leq 0.5$).

II.3. Influence et optimisation des paramètres opératoires :

II.3.1. Effet de la quantité du CAG sur l'adsorption des nitrates :

L'étude de l'influence du rapport adsorbant-adsorbât sur la cinétique et la capacité d'adsorption des nitrates sur CAG va nous permettre de déterminer le meilleur rapport pour une meilleure élimination.

La quantité adsorbée est calculée à partir de l'équation (2).

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.4:

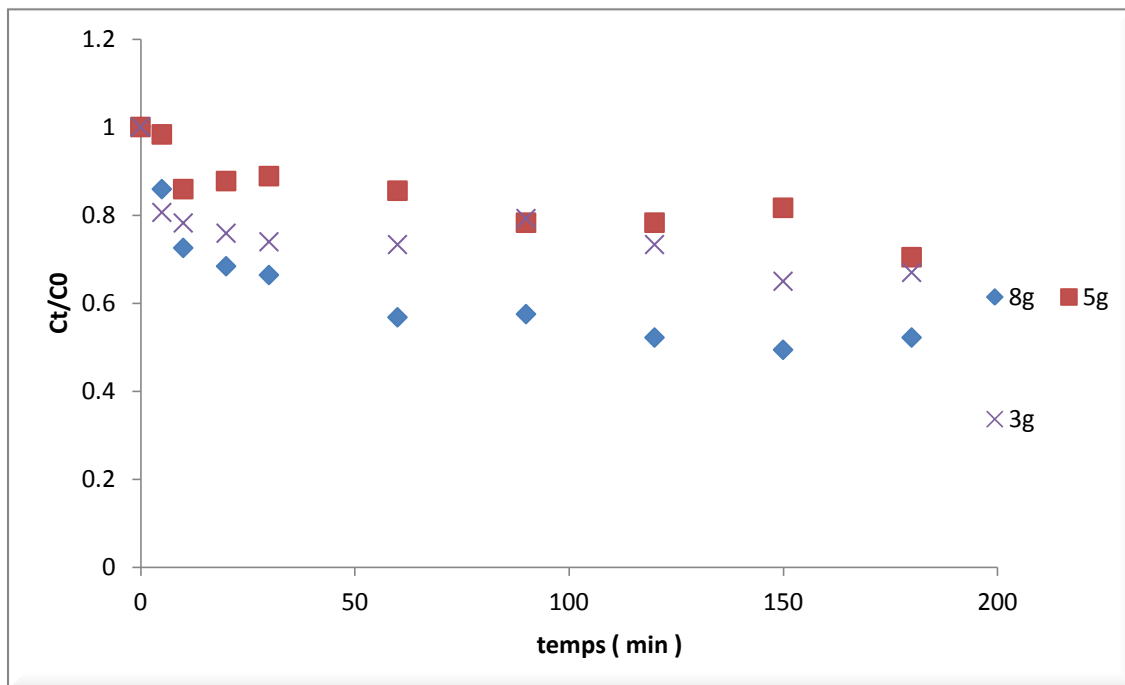


Figure II.4 : Influence de la masse de CAG sur l'élimination des nitrates.
($V = 500 \text{ ml}$, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100 \text{ mg/l}$, $T^\circ = 21 \pm 3^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5,6$).

Les résultats montrent une adsorption rapide pendant les 60 premières minutes, au-delà de ce temps la diminution de la concentration devient faible et plus lente, un palier caractéristique apparaît qui est expliqué par la saturation des sites du CAG.

Par contre, nous observons que la relation entre la teneur en CAG et l'efficacité de l'adsorption n'est pas proportionnelle, c'est-à-dire, l'efficacité de l'adsorption n'augmente pas avec l'augmentation de la masse du CAG, les résultats montrent que pour une teneur de 3g, l'efficacité est meilleure que celle de 5g.

Pour les teneurs de 3g et 8g, nous observons, au bout des 30 premières minutes, que la vitesse d'adsorption et les concentrations résiduelles obtenues sont similaires, ce qui est bien illustré dans la figure II.5.

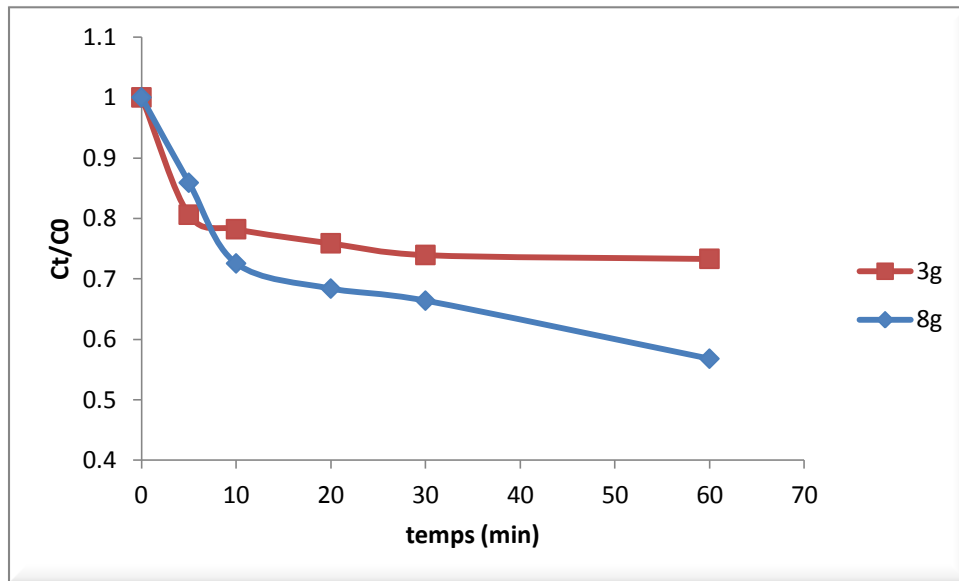


Figure II.5 : Influence des masses 3g et 8g de CAG sur l'élimination des nitrates.

Le calcul des capacités d'adsorption montre que la masse de 3g offre la meilleure capacité qui est de 5.38mg/g, pour cette raison nous avons choisi de poursuivre nos expériences avec une masse de 3g de CAG.

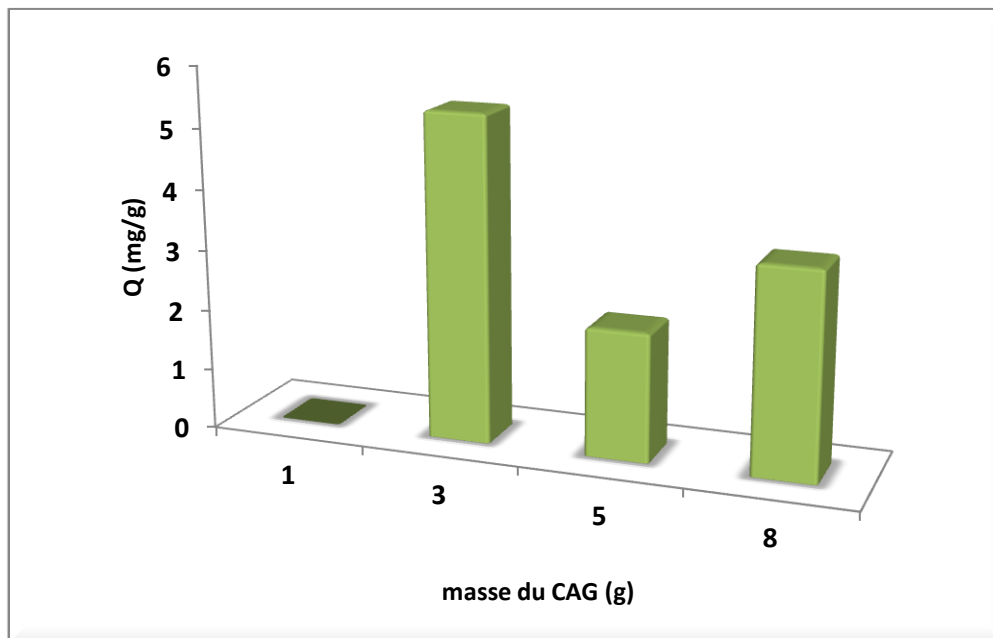


Figure II.6 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la masse du CAG.

II.3.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat :

L'étude de la cinétique d'adsorption des nitrates a été effectuée sur le CAG afin de déterminer le temps nécessaire au système adsorbat/adsorbant pour l'établissement de l'équilibre. Une cinétique est réalisée en mettant en contact une masse de 3g de CAG qui est introduite dans chacun des béchers (volume réactionnel de 500 ml) avec des solutions de nitrates de différentes concentrations initiales connues (25, 50, 75, 100, 150 et 200 mg/L). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure II.7, où nous remarquons des diminutions de concentrations en fonction de temps.

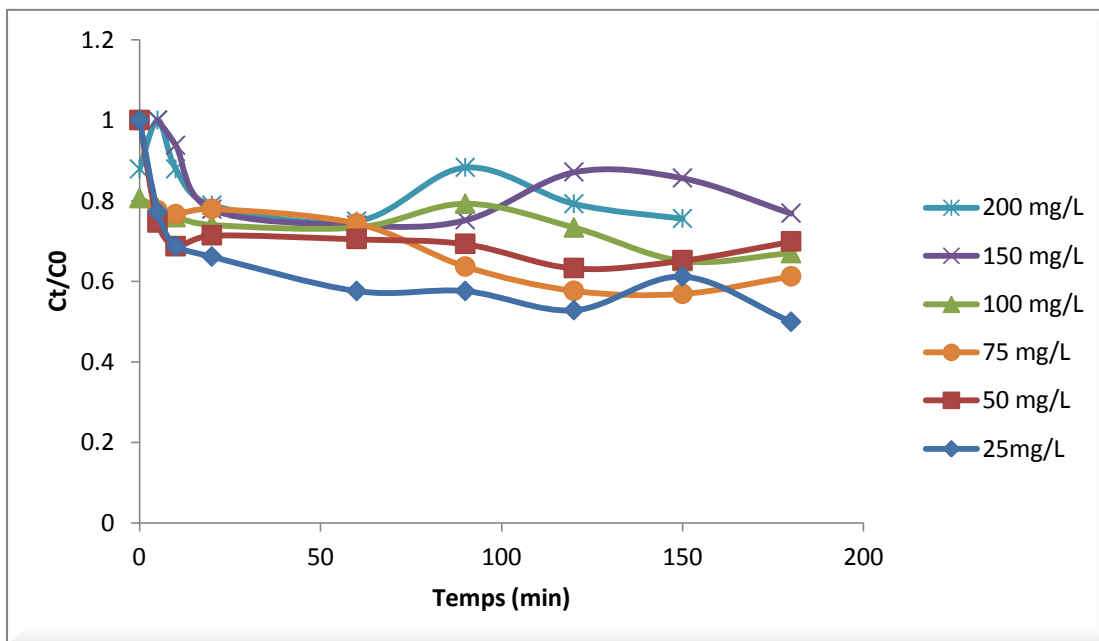


Figure II.7 : Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur le CAG.

($m_{CAG} = 3g$, $V = 500 ml$, Agitation = 160 tr/min, $pH = 5,6$, $T^\circ = 21 \pm 3^\circ C$).

Toutes les représentations graphiques de la cinétique d'adsorption montre la présence de deux zones : la première se caractérise par une chute brutale de la concentration du soluté, quant à la seconde, la concentration se stabilise formant ainsi un équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La première zone s'explique par l'adsorption des ions nitrates sur les sites les plus accessibles, hors que la deuxième est attribuée à la diffusion des ions vers des sites moins accessibles.

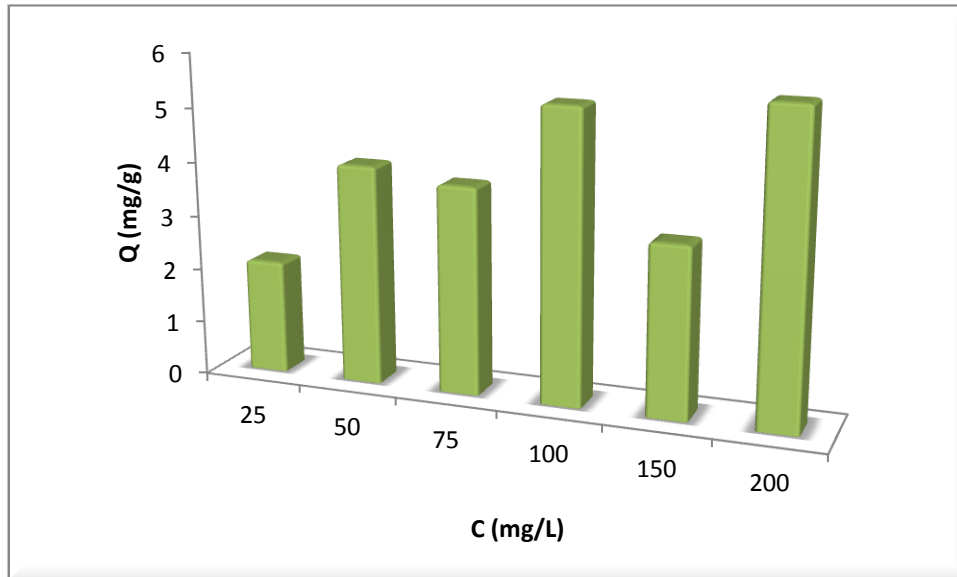


Figure II.8 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

II.3.3. Influence du pH :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption. Pour chaque couple adsorbant –adsorbé existe un intervalle de pH optimal, le pH conditionne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre).

Afin d'avoir plus de renseignements sur l'influence de ce paramètre, nous avons procédé au calcul des concentrations résiduelles de chaque gramme de CAG sélectionné à différentes valeurs du pH.

Les résultats de la cinétique d'adsorption des nitrates en fonction du pH sont illustrés dans la figure II.9.

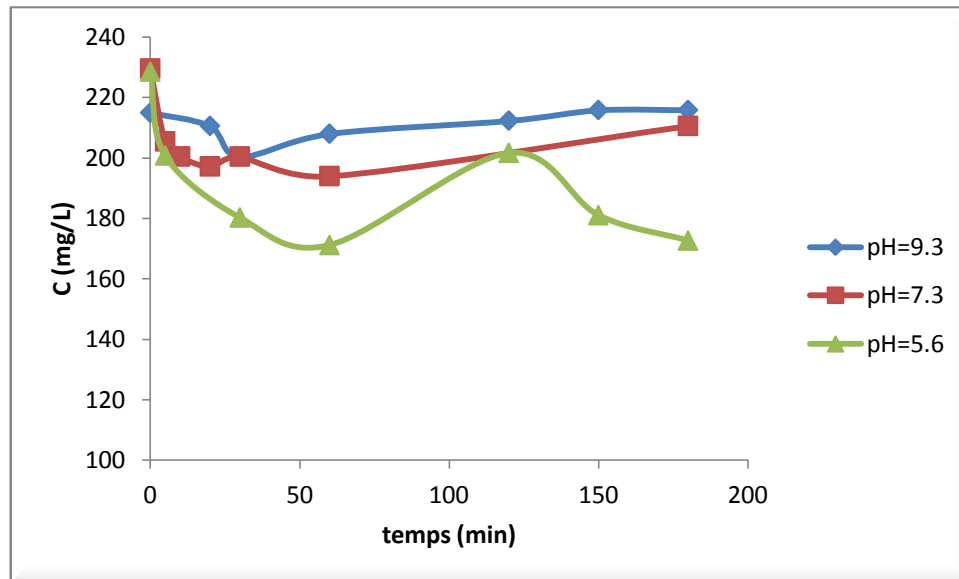


Figure II.9 : Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur CAG. ($m_{CAG} = 3g$, $V = 500 ml$, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 200mg/l$, $T^\circ = 21 \pm 3^\circ C$)

L'élimination par adsorption est influencée par la valeur du pH qui modifie la charge ionique de la surface de l'adsorbant.

L'augmentation du pH défavorise l'adsorption. En effet, au voisinage du pH alcalin (pH=9.3) l'adsorption n'a pas eu lieu. **Nassar 2012 [80]**, a trouvé que le pH acide (pH=2) donne un meilleur pourcentage d'élimination des nitrates.

Bhatnagar et al. , 2008 [81] explique ceci par la répulsion électrostatique entre les ions nitrates et la surface du CAG qui se trouve à ce pH basique très fortement chargé négativement.

Après calcul de la capacité d'adsorption aux différents pH, nous constatons que le pH acide (pH=5.6) donne la meilleure capacité, ainsi nous avons procédé à la suite de nos expériences en fixant un pH de 5.6.

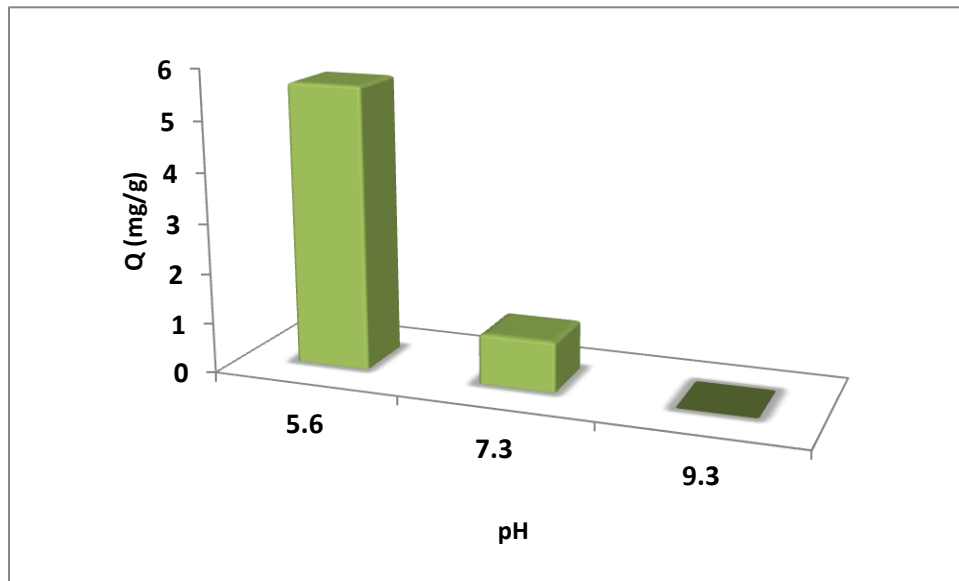


Figure II.10 : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH initial.

II.3.4. Influence de la température :

Comme l'adsorption est un processus exothermique, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, généralement elle est plus grande quand la solubilité du soluté est petite [48].

Nous avons réalisé des essais d'adsorption à différents intervalles de températures : [12-16], [20-25] et [35-40] °C.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure II-11 :

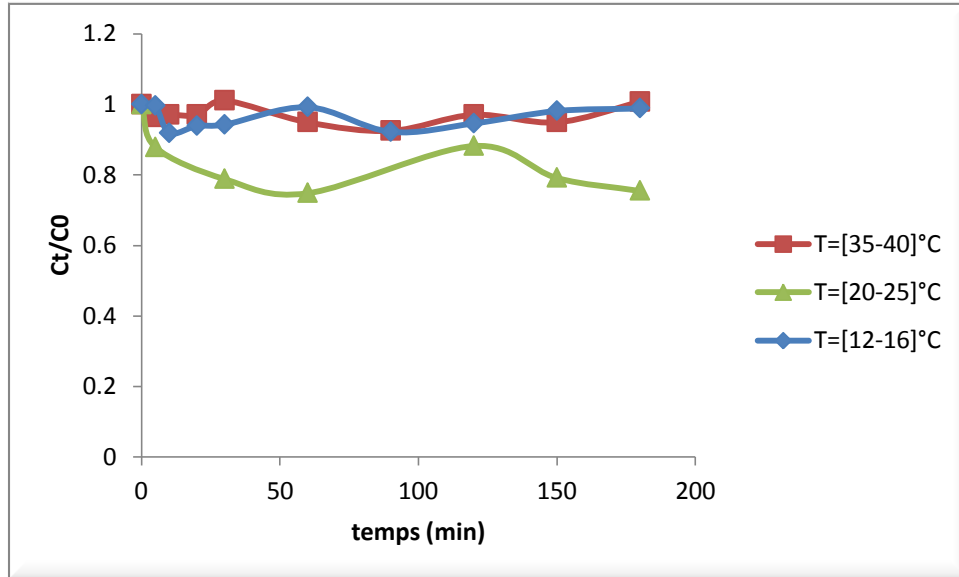


Figure II.11 : Influence de la température sur l'élimination des nitrates ($m_{cag} = 3g$, $V = 500 ml$, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 200mg/l$, $pH = 5.6$).

Ces représentations permettent de vérifier que l'efficacité d'adsorption diminue pour un intervalle de température très élevé : [35-40] °C.

La température affectant l'adsorption des nitrates est celle comprise dans l'intervalle [20-25] où on remarque une meilleure capacité d'adsorption.

L'optimisation des différents paramètres nous a permis d'obtenir un pourcentage d'élimination au voisinage des 30 %, cette faible élimination peut être expliquée par la grande solubilité des ions nitrates dans l'eau et la faible capacité d'adsorption du CAG utilisé.

Afin d'obtenir un meilleur taux d'élimination, nous avons proposé, comme solution, l'utilisation du procédé d'électro-activation du CAG pour améliorer la performance de ce dernier.

L'électro-activation consiste à appliquer un potentiel électrique sur l'adsorbant avant la mise en contact avec la matière qu'on veut éliminer (l'adsorbât) de façon à agir sur, ou améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant de manière considérable, et augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption. Autrement dit, l'électro-activation est une polarisation de la surface d'un adsorbant dans un électrolyte approprié, en présence d'un champ électrique qui pourrait dans une certaine mesure améliorer l'adsorption.

Plusieurs études indiquent une influence du potentiel électrique sur la capacité d'adsorption du CAG :

- **Woodard et al, 1986 [81]** : la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées.
- **Aioueche et al (2000) [82]** : l'amélioration de l'adsorption des phénols par 55 % sur CAG électro-activé à un potentiel électrochimique de +300 mV/Ecs pendant 30 minutes ;
- **H. Lounici et al (2004) [83]** : l'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine électro-activé a permis d'améliorer l'efficacité d'adsorption de 55% en appliquant un potentiel électrochimique égal à +100 mV/Ecs pendant 2 heures.
- **Kitous et al (2012) [84]** : l'amélioration de la capacité d'adsorption de la métribuzine de 38% par rapport au CAG non électro-activé en appliquant un potentiel électrochimique de - 200 mV/Ecs pendant 2 heures.

II.4. Adsorption sur CAG électro-activé :

Nous avons procédé à des variations de la DDP appliqué sur CAG, les DDP sont de - 400, - 200, -100, +100, +200 mV.

En premier lieu, la CAG a été électro-activée à + 200 mV pendant 2 heures, les résultats de la cinétique d'adsorption de la solution des nitrates de 100 mg/L sur CAG électro-activé sont illustrés dans la figure II.12:

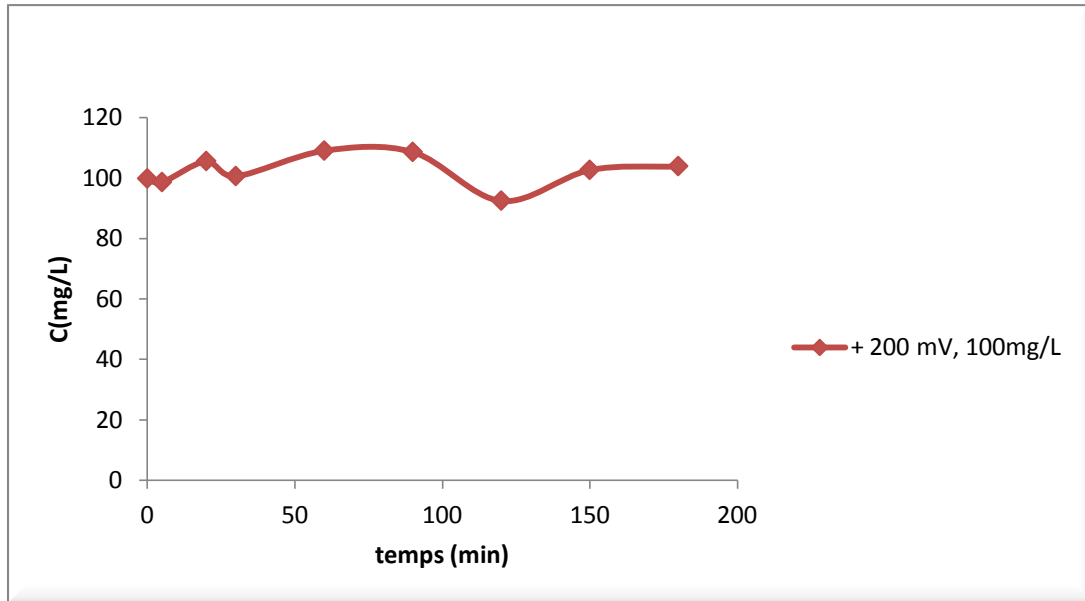


Figure II.12 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E=+200\text{mV}$, $m_{\text{CAG}}=3\text{g}$, $V=500\text{ml}$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_0=100\text{mg/l}$).

Il ressort des résultats que l'adsorption des nitrates sur CAG n'a pas eu lieu, la concentration initiale reste invariable tout au long du temps d'adsorption.

Une deuxième série d'électro-activation à différentes DDP : -400, -100 et +100 mV à été réalisée en changeant le temps d'électro-activation en le fixant à 1 heure, afin de bien comprendre l'influence du potentiel et de confirmer les premiers résultats. La concentration initiale des nitrates est fixée toujours à 100 mg/L.

Les graphes suivants illustrent les résultats d'adsorption obtenus :

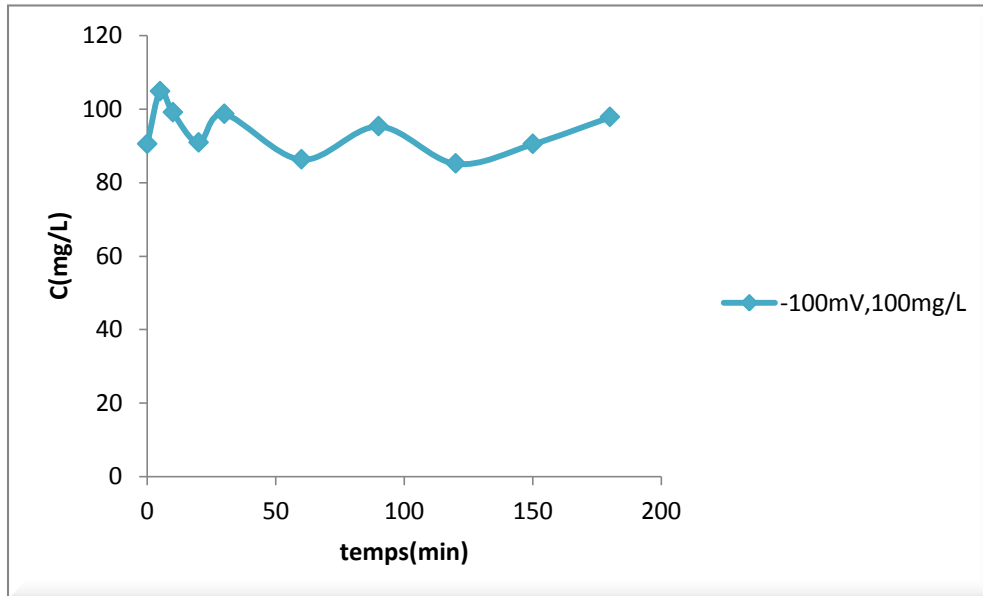


Figure II.13 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E = -100\text{mV}$, $m_{\text{CAG}} = 3\text{g}$, $V = 500\text{ ml}$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100\text{mg/l}$).

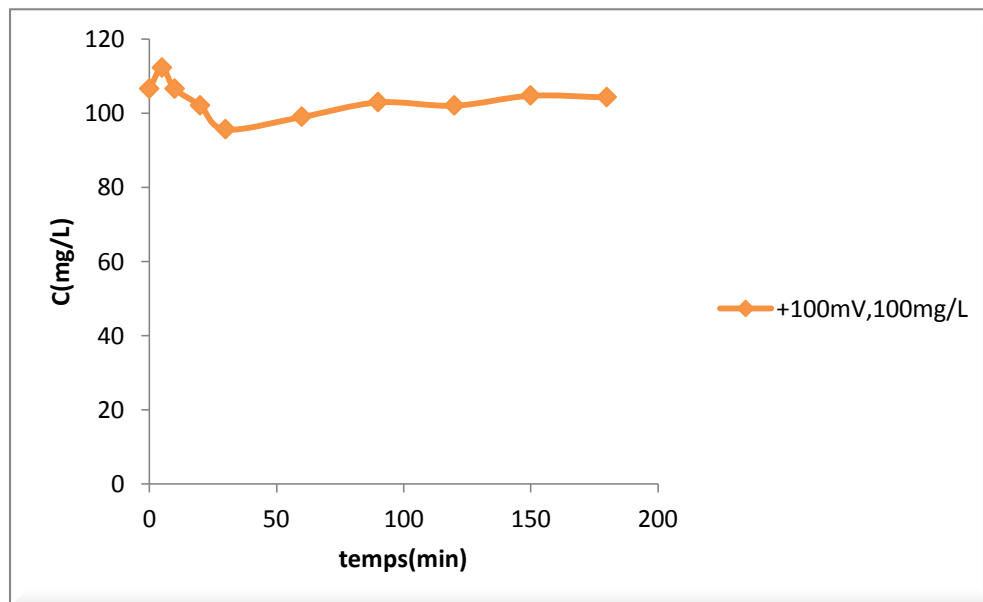


Figure II.14 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E = +100\text{mV}$, $m_{\text{CAG}} = 3\text{g}$, $V = 500\text{ ml}$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100\text{mg/l}$).

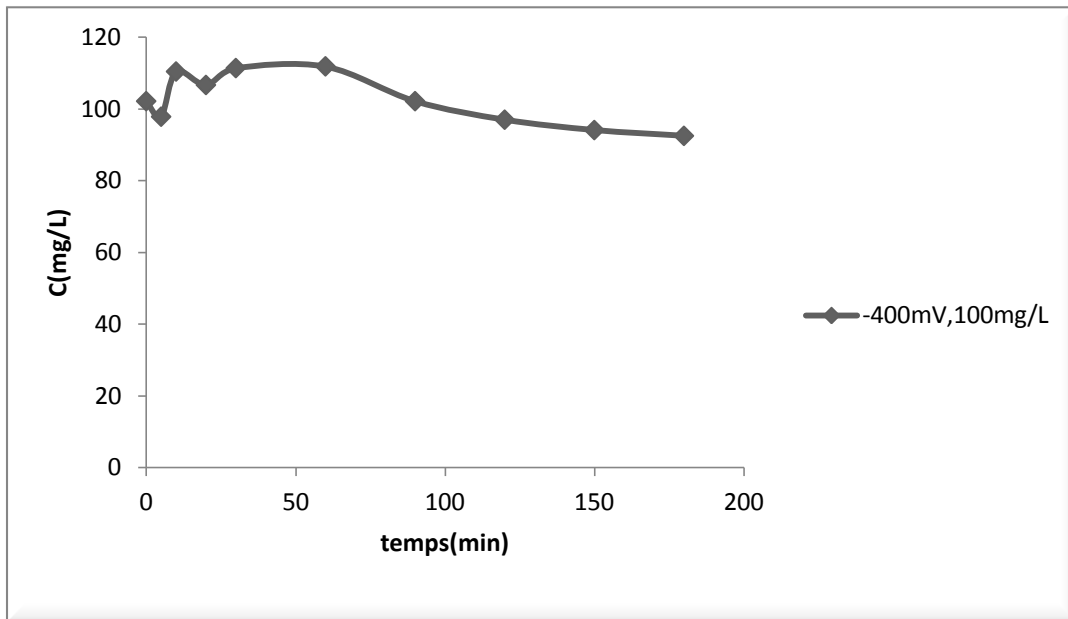


Figure II.15 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E = -400\text{mV}$, $m_{\text{CAG}} = 3\text{g}$, $V = 500\text{ ml}$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_a = 100\text{mg/l}$).

L'allure des courbes est la même que celle obtenue pour une DDP de +200 mV, le CAG électro-activé n'adsorbent plus les ions nitrates et la concentration initiale reste la même.

Une dernière expérience a été réalisé avec une concentration initiale de 200mg/L de NO_3^- et un CAG électro-activé à + 200 et - 200 mV pendant une durée d'une heure.

La représentation graphique des résultats obtenus est donnée dans les figures II.16 et II.17:

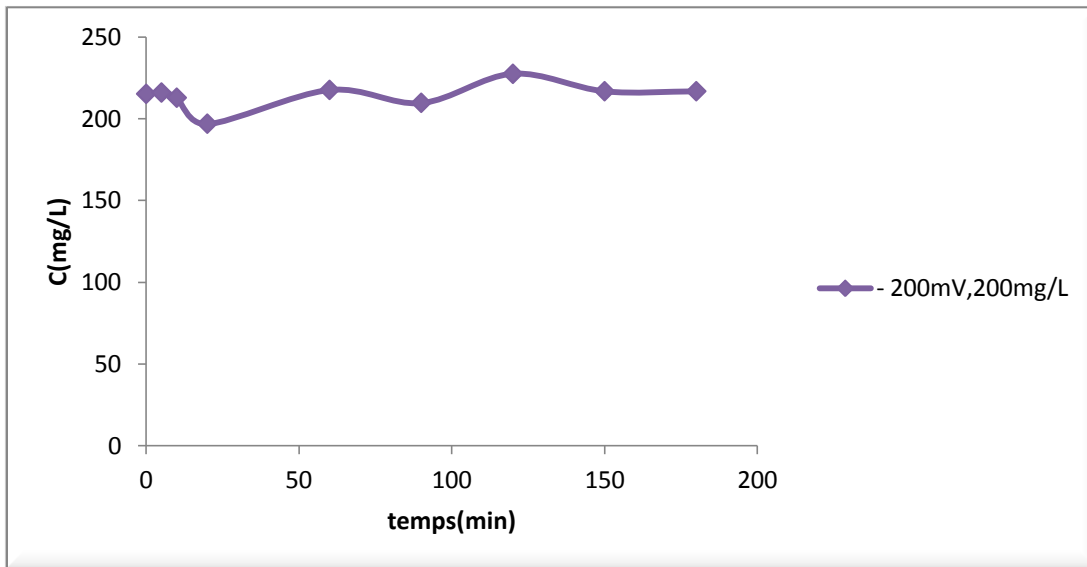


Figure II.16 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E=-200mV$, $m_{CAG}=3g$, $V=500 ml$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_0=200mg/l$).

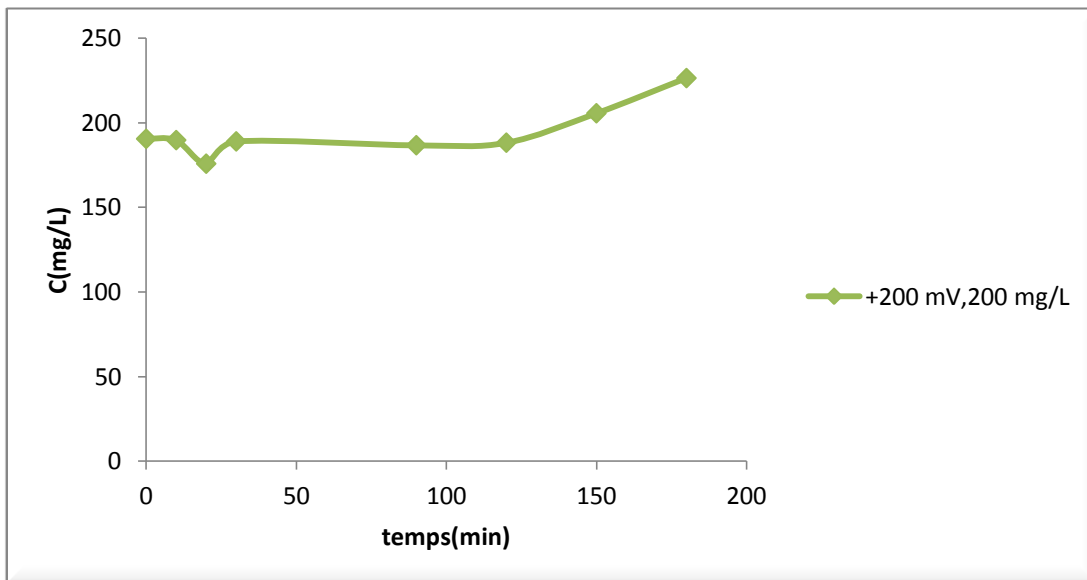


Figure II.17 : Influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des nitrates.

($E=+200mV$, $m_{CAG}=3g$, $V=500 ml$, vitesse d'agitation = 160 tr/min, $C_0=200mg/l$).

Même avec le changement des paramètres opératoires du CAG électro-activé nos résultats montrent bien que nous n'obtenons pas d'adsorption, toutes les courbes obtenues ont la

même allure représentant un palier, ce qui indique que la concentration des ions nitrates dans la solution reste inchangée même après 3 heures de contact avec l'adsorbant.

On voit bien que le signe du potentiel n'influe pas, les DDP négatives et positives donnent les mêmes résultats.

Une explication bien précise n'a pas pu être proposée. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la surface du CAG s'est chargée négativement lors de l'électro-activation causant une répulsion des ions nitrates chargés eux-mêmes négativement ; et que même si des adsorptions sur du CAG électro-activés ont bien été observées pour d'autres études en utilisant d'autres molécules, il faut bien considérer les différences des structures chimiques des différentes molécules d'adsorbats ainsi que les différentes charges.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif de notre travail est d'étudier et comprendre les facteurs influençant le procédé d'adsorption des ions nitrates NO_3^- sur charbon actif en grains, et d'essayer de proposer une technique permettant l'amélioration de l'efficacité d'adsorption du CAG.

L'étude des isothermes d'adsorption, et en se référant à la classification de Giles, révèlent que l'isotherme d'adsorption obtenue est de type L.

L'isotherme de type de Langmuir semble être adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption des nitrates sur CAG.

L'étude de l'adsorption des nitrates sur charbon actif réalisée en batch, nous a permis d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'adsorption.

Nous avons pu conclure que :

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme d'adsorption c'est-à-dire dans la fixation des ions nitrates sur la surface de l'adsorbant, le pH optimum trouvé étant de 5.6, nous avons noté que la capacité d'adsorption diminue quand le pH est supérieur au pH optimum.

Une meilleure capacité d'adsorption de 5.65 mg/g a été observée à une température comprise dans l'intervalle [20-25] °C, ce qui permet de dire que la température n'a pas d'influence sur la cinétique d'adsorption des nitrates dans un intervalle de 5°C.

Nous avons observé que le temps de contact de 60 min est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour les différentes concentrations initiales des solutions des nitrates et pour les différentes masses de CAG introduites.

Le pourcentage d'élimination des nitrates sur CAG trouvé est au voisinage des 30%, qui est faible pour un traitement à l'échelle industriel.

La deuxième partie de notre travail consiste à améliorer ce pourcentage d'adsorption en augmentant la capacité d'adsorption du CAG par électro-activation.

Malgré que cette technique ait montré des résultats encourageant pour l'élimination d'autres composés, nous avons conclu qu'elle est inefficace pour l'adsorption des ions nitrates.

Après application de différentes DDP négatives et positives sur le CAG, les essais d'adsorption des nitrates sur ce CAG électro-activé ont montrés que la concentration demeure constante et que les ions ne s'adsorbent pas.

La concentration des nitrates obtenue après traitement n'est pas conforme aux normes internationales.

Les perspectives de recherches sur le sujet sont multiples :

- L'étude d'autres paramètres influençant l'adsorption.
- Apporter des changements pour l'installation d'électro-activation.
- Le couplage d'un ou d'autres procédés de traitement afin d'améliorer le rendement et le taux d'élimination.
- D'autres méthodes d'activation du charbon actif peuvent être intéressantes.
- L'étude d'autres adsorbants notamment pour l'électro-activation.
- L'ajout d'un additif bien déterminé dans le but d'obtenir une molécule neutre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] <http://www.lemoniteur.fr/141-industrie-negoce/portfolio/21400299-marche-du-photovoltaique-2012-et-perspectives-2013-2017#21400299>.
- [2] **N. Drouiche, M. Hecini et A. Maallemi.** (2006). *Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites*. Revue des Energies Renouvelables., Vol. 9 N°1 : 107 – 112.
- [3] <http://www.hallou-solaire.com/usermedia/document-634234564258437500-2.pdf>.
- [4] **Cécile Miquel.** (2009). *Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental*.
- [5] **Nadjib Drouiche , Fadila Djouadi-Belkada , Tarik Ouslimane , Aissa Kefaifi , Jihane Fathi & Emina Ahmetovic.** (2013). *Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2012.763217.
- [6] **Meybeck M.** (1982). *Carbon, nitrogen and phosphorus transport by World Rivers*. Amer. J. Sci., 282 : 401-450.
- [7] http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/nitrate_no3-.php4.
- [8] **Hopkins, W. G.** (2003). *Physiologie végétale*, 1re éd. Bruxelles : De Boeck, xvii, 514 p.
- [9] **Bachagha Talhi.** (2010). *Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique*. Mémoire de Magistère, Ecole De Technologie Supérieure QUEBEC.
- [11] **Robert, M. et Stengel P.** (1999). *Sols et agriculture : ressource en sol, qualité et processus de dégradation*. Cahiers Agri cultures, 8 : 301 – 308.
- [12] **Chantal Gascuel.** (Octobre 2003). *Nitrate pollution of water: the response time of groundwater*. [En ligne] presse info mars 2001. Disponible sur : <http://www.inra.fr/presse/mars01/gb/nb1.htm>.
- [13] **Adriano, D.C.** (1992). *Biogeochemistry of trace metals*. USA : Lewis Publishers, 513 p.
- [14] La marée verte ou pollution par les algues, un problème breton < <http://constance-dubus.suite101.fr/> > -consulté le 04/05/12.
- [15] **A. Ménesguen .** *Les "Marées Vertes" En Bretagne, La Responsabilité Du Nitrate*, (2003)

<http://envlit.ifremer.fr/content/download/27419/.../marees_vertes_0306.pdf> -consulté le 04/05/12.

[16] **Golden, P.J. et Weinstein, R.** (1998). *Treatment of high-risk, refractory acquired methemoglobinemia with automated red blood cell exchange*. J. Clin. Apher., Vol.13, Iss.1, p.28-31.

[17] **L'hirondel J., L'hirondel J. L.** (2002), *Nitrate and Man: Toxic, Harmless or Beneficial*. CABI Publishing, New York, 168 pp.

[18] **Magee P. N., Barnes J. M.** (1967). *Carcinogenic nitroso compounds*, Adv. Cancer Res, 10 : 163-169.

[19] **WHO.** (1995). *Concern for Europe's Tomorrow, Health and the environment in the WHO European region*. World Health Organization (WHO), Rapport WHO European Centre for Environment and Health, Stuttgart, 537 pp.

[20] **Cantor K. P., 1997.** *Drinking water and cancer*. Cancer Cause Control 8, 292-308.

[21] **Messinga T. T., Speijers G. J. A., Meulenbelt J.** (2003). *Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds*. Toxicol. Rev., 22 : 41-51.

[22] **Gulis G., Czompolyova M., Cerhanw J. R.** (2001). *An Ecologic Study of Nitrate in Municipal Drinking Water and Cancer: Incidence in Trnava District, Slovakia*. Environ. Res. Section A, 88 : 182-187.

[23] **Gueddouj, Ouaret.** (2002). *Optimisation multicritère pour la gestion d'un réseau d'AEP*. Mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, Algérie.

[24] **Belaidi et Rahebaoui.** (2005). *Agence Nationale Des Ressources Hydriques taux des nitrates en Algerie (ANRH)*. Mémoire Online.

[25] L'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques, (2009) <www.anrh.dz/> -consulté le 07/04/12

[26] **U.S. EPA.** (1993). *Methods for determination of inorganic substances in environmental samples*. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio (EPA 600/R-93/100).

[27] **CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.** *Détermination des nitrates et des nitrites dans les effluents; Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.MA.* 315 – NO3 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 15 p.

[28] Sonde nitrate. Référence CI-6735. Sondenitratedordalab.pdf.

[29] **Bachagha Talhi.** (2010). *Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique.* Mémoire de Magistère, Ecole De Technologie Supérieure QUEBEC

[30] **Dahab, M.F. et Lee, Y.W.** (1988). *Nitrate removal from water-supplies using biological dénitrification,* *Water Pollut. Contr.,* Vol.60, Iss.9, p. 1670-1674.

[31] **Soares, M.I.M.** (2000). *Biological dénitrification of groundwater,* *Water, Air Soil Poll.* Vol.123, p.183-193.

[32] **Canter, L.W.** (1997). *Nitrates in Groundwater.* CRC Press, Boca Raton.

[33] **Amit Bhatnagar, Eva Kumar, Mika Sillanp.** (2010). *Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies.* *Chemical Engineering Journal* 163:317–323.

[34] **Sudipta Chatterjee, Dae S. Lee, MinW. Leec, Seung H.Woo.** (2008). *Nitrate removal from aqueous solutions by cross-linked chitosan beads conditioned with sodium bisulfate.* *Journal of Hazardous Materials* 166: 508–513.

[35] **MAISSA BOUGUERRA.** (2010). *ETUDE DE L'ELIMINATION DES IONS NITRATE DANS LES EFFLUENTS AGRO ALIMENTAIRE S AU MOYEN D'UN ADSORBANT ORGANOSILICATE MÉSOPOREUX.* Mémoire de Magistère : FACULTÉ DES SCIENCES DE L'AGRICULTURE ET DE L'ALIMENTATION UNIVERSITÉ LAVAL QUÉBEC.

[36] **Danis, P.** (2003). *Dessalement de l'eau de mer.* Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, J2700.

[37] **Rautenbach, R., Kopp, W., Van Opbergen, G., Hellekes, R.** (1987). *Nitrate reduction of well water by reverse-osmosis and electrodialysis.* studies on plant performance and costs, *Desalination,* Vol.65, Iss.1-3, p.241-258.

[38] **Wu, Y.** (2006). *Molecular Interactions in Facilitated Membrane Transport,* *Ph.D. Dissertation.* Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati, Ohio, p.102-119.

- [39] Elmidaoui, A., Elhannouni, F., Sahli Menkouchi, M., Chay, A. L., Elabbassi, H., Hafsi, M., Largeteau, D. (2001). *Pollution of nitrate in Moroccan ground water: removal by electro dialysis*. Desalination, Vol.136, p.325-332.
- [40] Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N., Dorange, G. (2001). *Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium*. Étude des paramètres influents, Rev. Sci. Eau, Vol.14, Iss.4, p.511-523.
- [41] Boumediene, M. et Achour, D. (2004). *Dénitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion*. Desalination, Vol.168, p. 187-194.
- [42] Clifford, D.A., Liu, X. (1993). *Ion exchange for nitrate removal*. J. Am. Water Works Assoc, Vol.85, Iss.4, p. 135-143.
- [43] Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1988). *Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications*. London: Academic Press, 1st edition.
- [44] Namane Abdelkader. (2006). *Adsorption-Biodégradation du phénol par Pseudomonas aeruginosa immobilisé sur du charbon actif en grains*. Thèse de Doctorat, ENP.
- [45] Saiba Ali. (2008). *ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'UN HERBICIDE-LA MÉTRIBUZINE-SUR UN SOL CULTIVÉ*. Thèse de Magistère, ENP.
- [46] Meunier. et Sun. L.(2003). *Adsorption- aspect théoriques*. Technique de l'Ingénieur. J2730, page 3.
- [47] Robert E. Treybal. (1981). *MASS – TRANSFER OPERATIONS*. 3rd edition.
- [48] S.E. Chitour. (1980). *Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse*. Ed. OPU.
- [49] S. Hazourli. (1991). *Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains*. Thèse de doctorat, USTHB.
- [50]: G. Grévillet. , (2004). *Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux*. Culture Sciences - Chimie, Laboratoire des sciences du génie chimique – CNRS - ENSIC, Nancy.
- [51] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Gino BARON. (2005) *Adsorption - Procédés et applications*. Technique de l'Ingénieur. J2731.
- [52] Qiuli Lu. (2006). *Adsorption of Phenolics on Activated Carbon - Impact of Pore Size Distribution*. Thèse de doctorat. Université de Cincinnati.

[53]: **Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, Jr., L. S.** (1947). *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics*, Journal American Chemical Society, 69: 2836-2848.

[54] **Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G.** (2007). *Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process*. Chemical Engineering Journal, 132:279-287.

[55] **Myers D.** (1999). *Surfaces, Interfaces, and colloids: Principles and applications*. Second edition, John Wiley & Sons Inc, New York.

[56] **Francis Meunier, Lian-Ming SUN.** (2003). *Adsorption-aspect théoriques*. Technique de l'Ingénieur, J2730, page 5.

[57] **M. O.-S.-A. Ould Kankou.** (2004). *Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie : étude en laboratoire du comportement de deux pesticides*. Thèse de Doctorat. Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges. France.

[58] **H. Irinislimane.**(2007). *Etude de l'adsorption d'un pesticide sur des matériaux de récupération (sciure de bois et chutes de liège)*. Mémoire de Magister. Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach. Algérie.

[59] **Ho Y.S., Ng IY., McKay G.** (2000). *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents*. Sep, Purif. Methods, 29(2), 189-232.

[60] **Pavie.** (1987). *De nouveaux développements dans l'utilisation de charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable*. L'eau, L'industrie, Les nuisances, (108).

[61] <http://www.asseau.com/fr/03-1.html>.

[62] **SLASLI A.M., JORGE M., STOECKLI .F., SEATON N.A.** (2004). *Modelling of water adsorption by activated carbons : effects of micro porous structure and oxygen content*, Carbon 42, 1947 –1952.

[63] **QUINLIVAN P.A., LI L., KNAPPE D.R.U.** (2005). *Effectsof activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organicmatter*, Water Research, 39, pp.1663-1673

- [64] **Julien Omlin, Lydie Chesaux.** (2010). *Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines.* Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- [65] **Moreno-Castilla C.** (2004). *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials.* Carbon 42:83-94.
- [66] **Catherine AYRAL.**(2009). *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif.* L'Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [67]: **L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago.** (2003). *Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds.* Chemosphere 50 1049 – 1054.
- [68] **Wedeking CA, Snoeyink VL, Larson RA, Ding J.** (1987). *Wet air regeneration of PAC. Comparison of carbons with different surface oxygen characteristics.* Water Res, 21 (8):929–37.
- [69] **Mc Kay.** (1991). *Two solutions to adsorption equation for pure diffusion water, air and soil pollution.*
- [70] **L. Yang, Z. Zhou.** (2003). *Chemical and biological regeneration of HDTMA-Modified Montmorillonite after sorption with phenol.* Env. Sci. Tech., V37, pp.5057 5061.
- [71] **A.S. Mikaels.** (1952). *Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-Bed Ion Exchange.* Industrial Engineering Chemical, 44, 1922-1952.
- [72] **Kim JH, Ryu YK, Haam S, Lee CH, Kim WS.** (2001). *Adsorption and steam regeneration of n-hexane, MEK and toluene on activated carbon.* Sep Sci Technol, 36 (2):263–81.
- [73] **Matatov-Meytal YI, Sheintuch M.** (1997). *Abatement of pollutants by adsorption and oxidative catalytic regeneration.* Ind EngChem Res:36(10):4374–80.
- [74] **FangCS, Lai PMC.** (1996). *Microwave regeneration of spent powder activated carbon.* Chem EngCommun, 147:17–27.

[75] **Zhang HP.** (2002). *Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method.* Chem EngJ; 85(1):81–5.

[76] **Ryu YK, Kim KL, Lee CH.** (2000). *Adsorption and desorption of n-hexane, methyl ethyl ketone, and toluene on activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide.* Ind Eng Chem Res ; 39(7):2510–8.

[77] **Mishra, P.C. et Patel, R.K.** (2009). *Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium, J. Environ. Manag., Vol.90, p.519-522.*

[78] **Namasivayam.C. et Sangeetha, D.** (2006). *Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon.* J. Hazard. Mater., Vol.B135, p.449 -452.

[79] **Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., 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, p.886-907.

[80] **Hiba Nassar Izat Nassar.** (2012). *Nitrate and Nitrite Ion Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Olive Stones.* An-Najah National University, Faculty of Graduate Studies.

[81] **Woodard F., Mackins E. et Jansson R.E.W.** (1986). *Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes.* J.Electroanal Chem. (214):303-330.

[82] **Aioueche F, Lounici H, Belhocine D, Grib H, Piron DL, Mameri N.** (2000). *Electro-activation of granular carbon from solid residue of olive mill.* Environ Technol ;21:1215–21.

[83] **Lounici H., Adour L., Belhocine D., Grib H., Derouiche M., Pauss A. et Mameri N.** (2004). *Fluoride removal with electroactivated alumina.* Desalination., (116) : 287-293.

[84] **Ouiza Kitous, Hanane Hamadou, Hakim Lounici, Nadjib Drouiche, Nabil Mameri.** (2012). *Metribuzin removal with électro-activated granular carbon.* Chemical Engineering and Processing 55: 20-23.

ANNEXES

ANNEXES :**ANNEXE 1 : MATERIELS**

- Générateur: PE 1537/00 DC power supply 40V-1A,PHILIPS;
- Millivoltmètre :Prazision-pH-meter E 510, metrohn Herisau ;
- Plaque chauffante :heat-stir CB162, stuart ;
- pH mètre : Fisherbrand,Hydrus 100, sonde : HI 1131 ;
- Agitateur : HANNA ;
- Ionomètre : HANNA HI 4222 ;
- Etuve : memmert ;
- Jar test : AQUALYTIC ;
- Balance de précision : KERN ALS220-4N ;
- Balance : KERN 440-33N.

ANNEXE 2 : ANALYSE DES NITRATES

Préparation de la solution ISISA :

- Faire dissoudre 17.32 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$, 3.43 g Ag_2SO_4 , 1.28 g H_3BO_3 et 2.52 g H_2NSO_3H dans approximativement 800 ml d'eau désionisée.
- Mesurer le pH de la solution et l'ajuster à un pH 3 avec une solution de NaOH 0.1N.
- Diluer à un litre et garder à l'abri de la lumière.

Conseil de mesure:

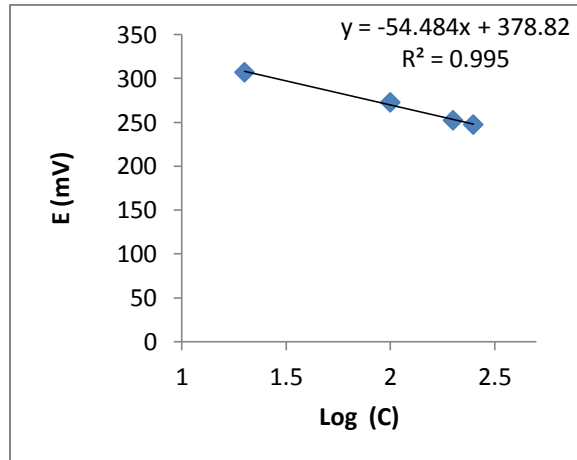
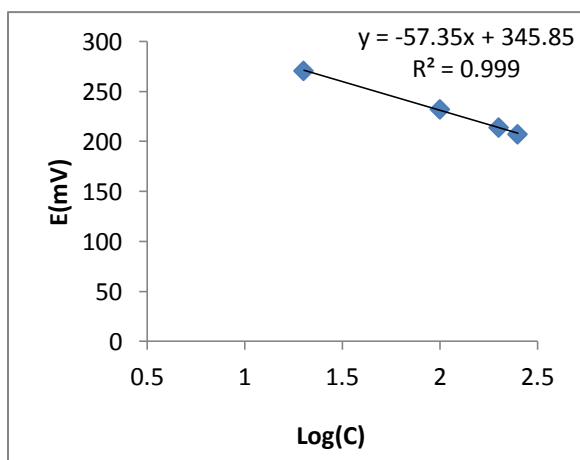
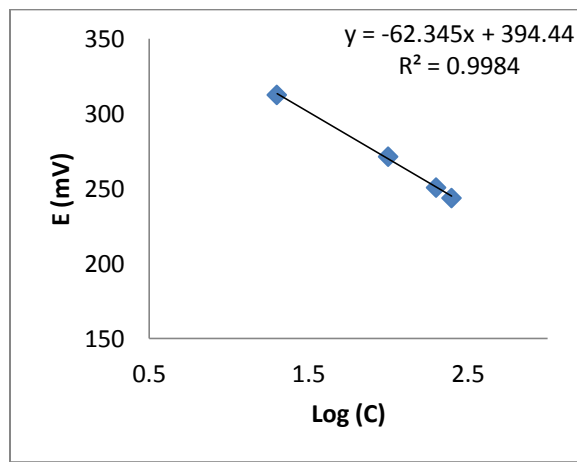
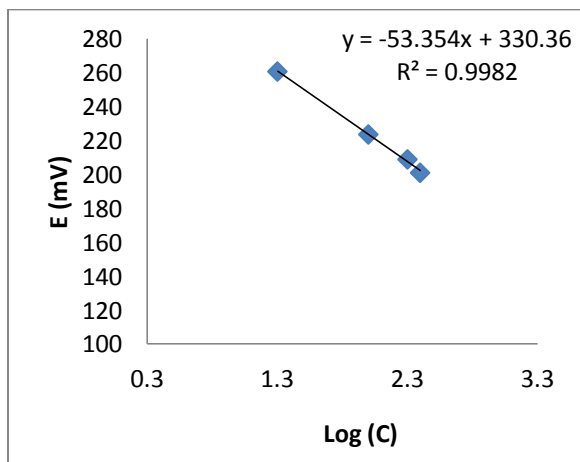
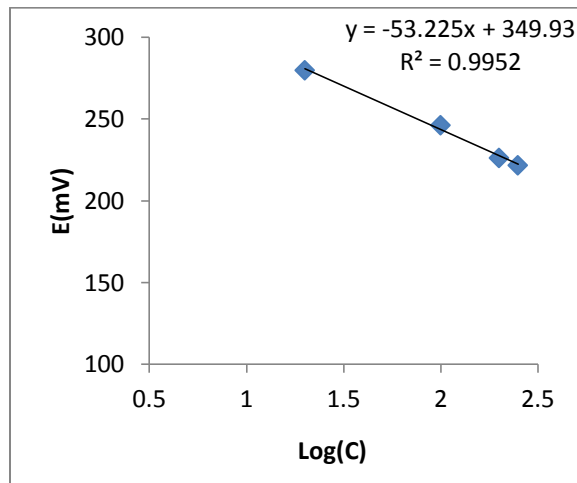
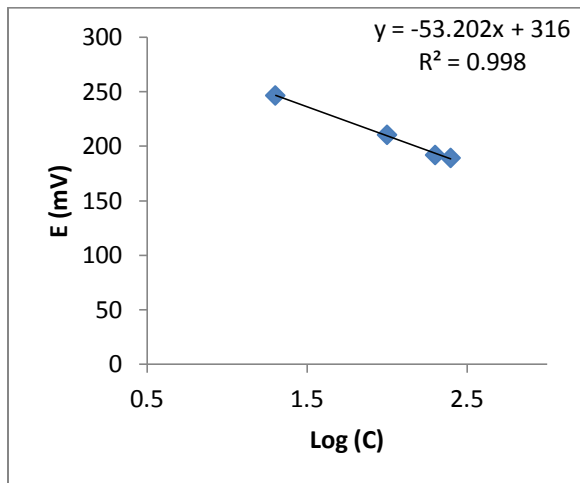
- Tous les échantillons doivent être à la même température pour une mesure précise. Une différence de 1 °C dans la température aura comme conséquence une erreur de mesure de 2%.
- Pour une mesure précise. Les agitateurs magnétiques peuvent produire de la chaleur et changer la température de la solution. Pour contrecarrer cet effet, placez un morceau de matériel d'isolation, tel que la feuille de mousse de styrol, entre l'agitateur et le bécher.
- Rincez toujours l'électrode avec de l'eau distillée et séchez-la entre les mesures. Employez un tissu propre et sec pour empêcher la contamination transversale.
- Vérifiez toujours que la membrane n'ait pas de bulles d'air après immersion dans l'échantillon.
- Une électrode de réponse lente peut être provoquée par des interférences à l'électrode. Dans ce cas, imbibe l'électrode en eau distillée pendant environ 5 minutes pour nettoyer la membrane, rincez, et l'imbibe dans la solution étalon pendant environ 5 minutes.

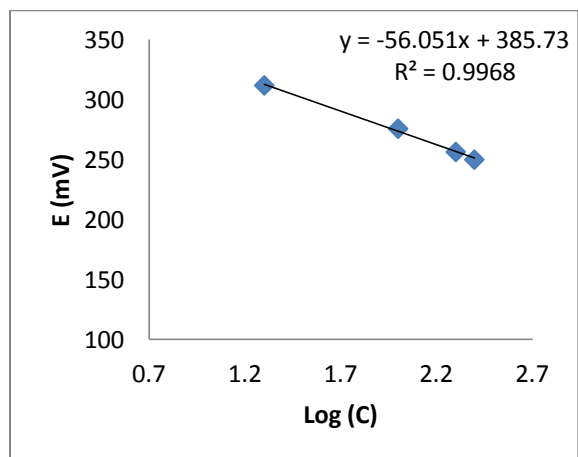
Condition de l'échantillon:

- Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.
- La température des solutions étalons et des solutions témoin doivent être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.
- Les échantillons doivent être collectés dans flacons en verres ou en polyéthylène.

- La gamme de pH pour l'électrode d'ion de nitrate est 2.5 - 11. Neutralisez les échantillons en dehors de cette gamme avec du NaOH ou le HCl pour les apporter dans la gamme.

ANNEXE 3 : LES COURBES D'ETALONNAGE





ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة استخدام حبيبات الكربون المنشط لامتراز أيونات النترات في المحاليل المائية الاصطناعية محاكاة لنفايات مصانع الواح الطاقة الشمسية. تم نمذجة توازن الامتراز بواسطة نماذج مختلفة وتم تحديد الظروف المثلى من خلال دراسة تأثير العوامل التجريبية مثل درجة الحموضة ودرجة الحرارة. تم الحصول على أقصى سعة امتزاز pH حامضي وعند درجة حرارة الغرفة. وقد استخدمت عملية التنشيط الكهربائي في محاولة لتحسين أداء الكربون المنشط التي تقوم على أساس تطبيق الجهد الكهربائي على الكربون المنشط.

كلمات رئيسية : امتزاز, النترات, الكربون المنشط, التنشيط الكهربائي

Résumé :

Ce travail a pour objectif l'étude de l'utilisation du charbon actif en grain pour l'adsorption des ions nitrates dans des solutions aqueuses synthétiques simulant les effluents des industries photovoltaïques. L'équilibre de l'adsorption a été modélisé par différents modèles et les conditions optimales ont été déterminées par l'étude de l'influence des paramètres opératoires tels que : pH et la température.

La capacité d'adsorption maximale a été obtenue pour un pH acide et à température ambiante. Le procédé d'électro-activation a été utilisé pour essayer d'améliorer les performances du CAG qui est basé sur l'application d'un potentiel électrique sur le charbon actif.

Mots clés : adsorption, nitrate, charbon actif, électro-activation.

Abstract :

This work aims to study the application of granular activated carbon for the adsorption of nitrate ions contained in aqueous synthetic solutions simulating photovoltaic effluents. The adsorption equilibrium was mathematically described and optimum conditions were determined by studying the influence of process variables such as: pH and temperature.

The maximum adsorption capacity was obtained for an acid pH at room temperature. The process of electro-activation was used in attempt to enhance the granular activated carbon performances which is based on the application of an electrical potential on the activated carbon.

Key words: adsorption, nitrate, activated carbon, electro-activation.