

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Unité de recherche en ingénierie et environnement ENP

Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)

PROJET DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

THEME

Elimination des ions fluorures et nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédé membranaire

Proposé et dirigé par :

Dr O.KITOUS

Mme F. DJOUADI-BELKADA

Etudié par :

Melle. Amaria BENDJEBBOUR

Président : Mr M.DROUCHE Professeur, ENP

Examineur : Mr N. ABDI Professeur, ENP

Promotrice : Mme O.KITOUS MAA, ENP

Co-promotrice : Mme F.DJOUADI-BELKADA A.R/CRTSE

Invités : Mr N.DROUCHE M.R.A/CRTSE

Mr S.E. AOUDJ

A.R/CRTSE

Promotion 2015

Dédicaces

*Au nom de dieu le clément, le tout miséricordieux, par grâce duquel j'ai pu
accomplir ce modeste travail que je dédie à :*

A ma mère,

A mon père,

A ma petite sœur Samia,

A mes amies et à toute ma famille

" وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ "

هود (88)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche en Ingénierie et Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie du Semi-conducteur pour l'Energétique CRTSE.

Je remercie tout d'abord dieu, le tout puissant de m'avoir donné la force, la santé et le courage afin de pouvoir terminer ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance, à Mme **O.Kitous** et Mme **F.Belkada-Djouadi**, qu'elles puissent ici, trouver toute ma gratitude pour leurs orientations, leurs précieux conseils et pour le temps qu'elles m'ont consacré tout au long de ce travail.

Je remercie Mr**M.Drouiche**, Professeur à l'ENP, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, qui aura à examiner le présent travail.

Mes remerciements vont également à **MmeN.Abd**i, Professeur à l'ENP, à Mr **N.Drouiche**, maitre de recherche au CRTSE et **Mr S.Aoudj**, attaché de recherche au CRTSE pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à **Mme L. Bensaadallah** pour son aide précieuse, ses conseils et son soutien scientifique durant ce travail.

Un merci à toute personne ayant contribué à ce travail ne serait-ce que par un mot d'encouragement.

ListeDesTableaux

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1	Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.....	06
Tableau I.2	Flux d'une usine de fabrication de cellules PV.....	07
Tableau II.1	Comparaison entre les methodes existantes pour l'elimination des nitrates.....	21
Tableau III.1	Propriétés chimiques du fluor.....	23
Tableau III.2	Teneur en fluor de quelques échantillons d'eau du sud algérien.....	27
Tableau IV.1	Mobilités électrophorétiques des principaux ions.....	38
Tableau IV.2	Principales applications de l'électrodialyse.....	44

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau I. 1	Caractéristiques des pompes de l'electrodialyseur.....	49
Tableau I. 2	Matériel utilisé.....	51
Tableau I.3	Solutions et concentrations dans les différents compartiments pour les essais d'élimination des fluorures et nitrates.....	52

Liste des figures

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1	Evolution du marché photovoltaïque mondial de 2000 à 2013.....	03
Figure II.1	Structure chimique de l'ion nitrate.....	09
Figure IV.1	Principe de l'electrodialyse.....	36
Figure IV.2	Membrane échangeuse de cations dans un électrolyte sous l'action d'un champ électrique ainsi que des groupements ioniques fixés à la membrane.....	37
Figure IV.3	Principe de fonctionnement d'une MB.....	40
Figure IV.4	Courbe intensité-potentiel.....	42

PARTIE EXPERIMENTALE

Figure I.1	Electrodialyseur pilote.....	48
Figure I.2	Vue éclatée du pilote d'électrodialyse.....	49
Figure I. 3	Schéma hydraulique du pilote d'électrodialyse.....	50
Figure I. 4	Dispositif d'analyse par électrode sélective.....	53
Figure II.1	Courbe intensité-potentiel (Nitrates).....	56
Figure II.2	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	57
Figure II.3	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	58
Figure II.4	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	60
Figure II.5	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	60
Figure II.6	Taux d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.....	61
Figure II.7	Temps d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.....	61
Figure II.8	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour chaque valeur de concentration.....	62
Figure II.9	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiales.....	63
Figure II.10	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différentes valeurs de	

	concentration initiale.....	64
Figure II.11	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.....	64
Figure II. 12	Taux d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque valeur de concentration initiale.....	65
Figure II.13	Temps d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque valeur de concentrations initiale.....	65
Figure II.14	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différents domaines de pH.....	66
Figure II.15	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différents domaines de pH.....	67
Figure II.16	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluât en fonction du temps.....	68
Figure II.17	Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrât en fonction du temps.....	68
Figure II. 18	Taux d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque domaine de pH.....	69
Figure II. 19	Temps d'élimination des NO_3^- correspondant à chaque domaine de pH.....	69
Figure II. 20	Courbe intensité-potential (Fluorures).....	70
Figure II. 21	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât pour différentes valeur d'intensité de courant.....	71
Figure II. 22	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	72
Figure II. 23	Evolution des concentrations en (F^-) dans le compartiment diluât pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	73
Figure II. 24	Evolution des concentrations en (F^-) dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant.....	74
Figure II. 25	Taux d'élimination des F^- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.....	75
Figure II. 26	Temps d'élimination des F^- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.....	75
Figure II. 27	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât pour différentes valeurs de concentration initiale.....	76
Figure II. 28	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.....	77
Figure II. 29	Evolution des concentrations dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.....	78

Figure II. 30	Evolution des concentrations dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentrations initiales.....	78
Figure II. 31	Taux d'élimination des F- correspondant à chaque valeur de concentration initiale.....	79
Figure II. 32	Temps d'élimination des F- correspondant à chaque valeur de concentration initiale.....	79
Figure II. 33	Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différents domaines de pH.....	80
Figure II. 34	Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différents domaines de pH.....	81
Figure II. 35	Evolution des concentrations dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différents domaines de pH.....	82
Figure II. 36	Evolution des concentrations des F- dans le compartiment concentrât pour différents domaines de pH.....	82
Figure II. 37	Taux d'élimination des F- correspondant à chaque domaine de pH.....	83
Figure II. 38	Taux d'élimination des F- correspondant à chaque domaine de pH.....	83

Liste des symboles

C : Concentration en ions dans la solution en mg/L.

C_0 : Concentration initiale en ions dans la solution en mg/L.

CEI : Capacité d'échange ionique.

CMA : Concentration maximale admise.

ED : Electrodialyse.

MB : Membrane bipolaire.

MEA : Membrane échangeuse d'anions.

MEC : Membranes échangeuse de cations.

MEI : Membrane échangeuse d'ions.

NF : Nanofiltration.

OI : Osmose inverse.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

PV : Photovoltaïque.

US EPA : United States Environmental Protection Agency.

Wc : Watt crête.

Sommaire

Introduction générale :	- 1 -
I.1. Généralités sur les systèmes photovoltaïques :	3
I.1.1. L'Algérie :	4
I.2. Energie solaire photovoltaïque :	4
I.3. Fabrication des cellules photovoltaïques :	4
I.4. Rejets des industries photovoltaïques :	5
II.1. Généralités sur les nitrates :	9
II.2. Propriétés des nitrates :	10
II.3. Origines de la pollution par les nitrates :	10
II.3.1. Origine agricole :	10
II.3.2. Origine domestique :	11
II.3.3. Origine industrielle :	11
II.4. Effets de la pollution nitratée sur la santé humaine et l'environnement :	11
II.4.1. Effet sur la santé humaine :	11
II.4.2. Effets sur l'environnement :	12
II.5. Normes et recommandations :	13
II.5.1. Critère de l'OMS :	13
II.5.2. Norme Algérienne :	13
II.5.3. Autres recommandations :	13
II.6. Les nitrates en Algérie :	14
II.7. Méthodes d'analyse des nitrates :	14
II.7.1. Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D :	14
II.7.3. Méthode de Brucine [30] :	15
II.7.4. Méthode par réduction de Cadmium :	15
II.7.5. Méthode avec électrode spécifique aux ions nitrates:	15
II.8. Méthodes d'élimination des nitrates :	16
II.8.1. Méthodes physico-chimiques :	17
II.8.2. Méthodes biologiques :	19
III. 1. Généralités sur le fluor :	23
III.2. Propriétés des ions fluorures :	24
III.3. Origines de la pollution par les fluorures :	24

III.3.1. Origine naturelle :	24
III.3.2. Origine anthropique :	25
III.4. Impact de la pollution par les fluorures :	25
III.4.1. Sur la santé humaine :	25
III.4.2. Sur l'environnement :	25
III.5. Normes et recommandations :	26
III.5.1. Critère de l'OMS :	26
III.5.2. Autres recommandations :	26
III.6. Le fluor en Algérie :	27
III.7. Analyse des fluorures :	28
III.7.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective) :	28
III.7.2. Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique :	28
III.8. Elimination des fluorures :	29
III.8.1. Méthodes classiques :	29
III.8.2. Techniques membranaires :	30
III.8.3. Procédés électrochimiques :	31
IV.1. Introduction :	34
IV.2. Historique :	34
IV.3. Electrolyse conventionnelle :	35
IV.3.1. Principe :	35
IV.3.2. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :	36
IV.3.3. Propriétés des MEI :	37
IV.4. Electrolyse à membranes bipolaires :	39
IV.4.1. Principe :	39
IV.4.2. Propriétés des membranes bipolaires :	41
IV.5. Rendement Faradique:	41
IV.6. Les limites de l'électrolyse:.....	41
IV.6.1. Polarisation de concentration :	41
IV.6.2. Courant limite :	42
IV.6.3. Colmatage:	43
IV.7. Application de l'électrolyse :	44
I.1. Dispositif expérimental :	48
I.1.1. Module d'électrolyse :	48
I.1.2. Dispositif d'alimentation hydraulique :	49
I.1.3. Dispositif d'alimentation électrique :	50
I.2. Réactifs utilisés :	50
I.3. Matériel utilisé :	51
I.4. Protocole opératoire :	51

I.5. Méthodes d'analyse :	52
I.5.1. Mode opératoire :	53
I.5.2. Courbe d'étalonnage :	54
II.2. Elimination des nitrates par électrodialyse :	56
II.2.1. Détermination du courant limite :	56
II.2.2. Etude de l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination des nitrates par ED :	57
II.2.3. Influence de la concentration initiale sur l'élimination des nitrates par ED :	62
II.2.4. Influence du pH sur l'élimination des nitrates par ED :	66
II.1. Elimination des Fluorures par électrodialyse :	70
II.1.1. Détermination du courant limite :	70
II.1.2. Etude de l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures par ED :	71
II.1.3. Influence de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures par ED :	76
II.1.4. Influence du pH sur l'élimination des fluorures par ED :	80
Conclusion générale :	85
Références bibliographiques.....	86
Annexes.....	94

Introduction générale

Introduction générale :

La phase actuelle de développement du secteur énergétique laisse percevoir un changement d'orientation qui s'éloigne des sources d'énergie fossiles pour se tourner vers les énergies renouvelables.

L'énergie photovoltaïque, ou électricité produite à partir de la lumière, est une énergie renouvelable qui a connu un développement remarquable. Le recours à cette énergie propre et durable est un progrès avéré, en termes d'impact tant sur l'homme que sur notre planète. Avec tous ces progrès, la question qui pourrait se poser est la suivante : l'électricité produite par les systèmes photovoltaïques est-elle aussi propre qu'on pourrait le penser ?

En examinant les étapes de fabrication des panneaux solaire photovoltaïques, il s'avère que l'industrie photovoltaïque est polluante et gourmande en énergie. En effet, les étapes de fabrication nécessitent d'énormes volumes d'eau ultra pure et une variété de produits chimiques dont l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique rejetés au cours des étapes du processus de fabrication, générant ainsi une pollution par les fluorures et les nitrates.

Bien qu'ils soient bénéfiques à certaines concentrations en protégeant l'émail dentaire contre la carie, les fluorures sont très toxiques et peuvent causer la fluorose dentaire et la fluorose osseuse. Plusieurs procédés d'élimination des fluorures des eaux existent tels que : les procédés physico-chimiques, les techniques membranaires et les procédés électrochimiques.

Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de la pollution des eaux souterraines et des eaux de surface. A de fortes concentrations, ces contaminants peuvent être dangereux pour la santé humaine (méthémoglobinémie, cancer...) ainsi que pour l'environnement (risque d'eutrophisation).

Les méthodes conventionnelles de traitement des nitrates se divisent en deux types: procédés physico-chimique et les procédés biologiques.

Toutefois, les méthodes actuelles de traitement des fluorures et nitrates sont le plus souvent inefficaces, coûteuses et génèrent des sous produits qui pourraient être plus toxiques que les polluants en eux même.

En revanche, l'électrodialyse semble être la meilleure approche pour une élimination efficace des fluorures et nitrates. C'est une technique qui ne nécessite pas d'ajout de réactifs

INTRODUCTION GENERALE

chimiques, ne génère pas de boues, facile à mettre en œuvre et offre un bon rendement d'élimination.

L'objectif de ce travail, est l'élimination des fluorures et nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïque par technique membranaire qui est ; l'électrodialyse, dont le principe est l'emploi de membranes échangeuses d'ions auxquelles est appliqué un champ électrique.

Ce travail est structuré comme suit :

Une revue bibliographique renfermant quatre chapitres :

- Chapitre I : qui englobe des généralités sur les industries photovoltaïques, la fabrication des cellules photovoltaïques et les rejets de cette industrie.
- Chapitre II : regroupe des généralités sur la pollution par les fluorures, son origine, ses impacts sur la santé humaine et l'environnement, les méthodes d'analyses ainsi que les différentes méthodes de traitements.
- Chapitre III : ce chapitre donne des généralités sur les nitrates, l'origine de la pollution, ses impacts sur la santé humaine et l'environnement, les méthodes d'analyses des nitrates et les différentes méthodes de traitements.
- Chapitre IV : ce chapitre traite la technique d'électrodialyse, donne un bref historique de la méthode, les différents types d'électrodialyse, les différentes membranes utilisées, les limites et applications de la méthode.

Une partie expérimentale de deux chapitres :

- Matériel et méthodes: décrit le matériel utilisé lors des expériences ainsi que le protocole opératoire et les différentes méthodes d'analyses.
- Résultats et discussion : présente les résultats obtenus accompagnés des interprétations et discussions.

Cette étude s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives futures.

REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Industrie Photovoltaïque

I.1. Généralités sur les systèmes photovoltaïques :

En pratique inépuisable, l'énergie du soleil est une source abondante sur la planète terre, la production d'énergie solaire photovoltaïque est l'un des procédés servant à la récupérer. Cette filière énergétique récente fait figure de candidat exemplaire à la substitution des énergies fossiles aux incontestables nuisances vis-à-vis de l'environnement.

La production d'électricité d'origine photovoltaïque est en pleine expansion. En effet, depuis la première application des cellules photovoltaïques jusqu'aux installations les plus récentes, l'efficacité de ces modules a augmenté significativement, le marché a évolué de façon remarquable et les prix sont beaucoup plus bas.

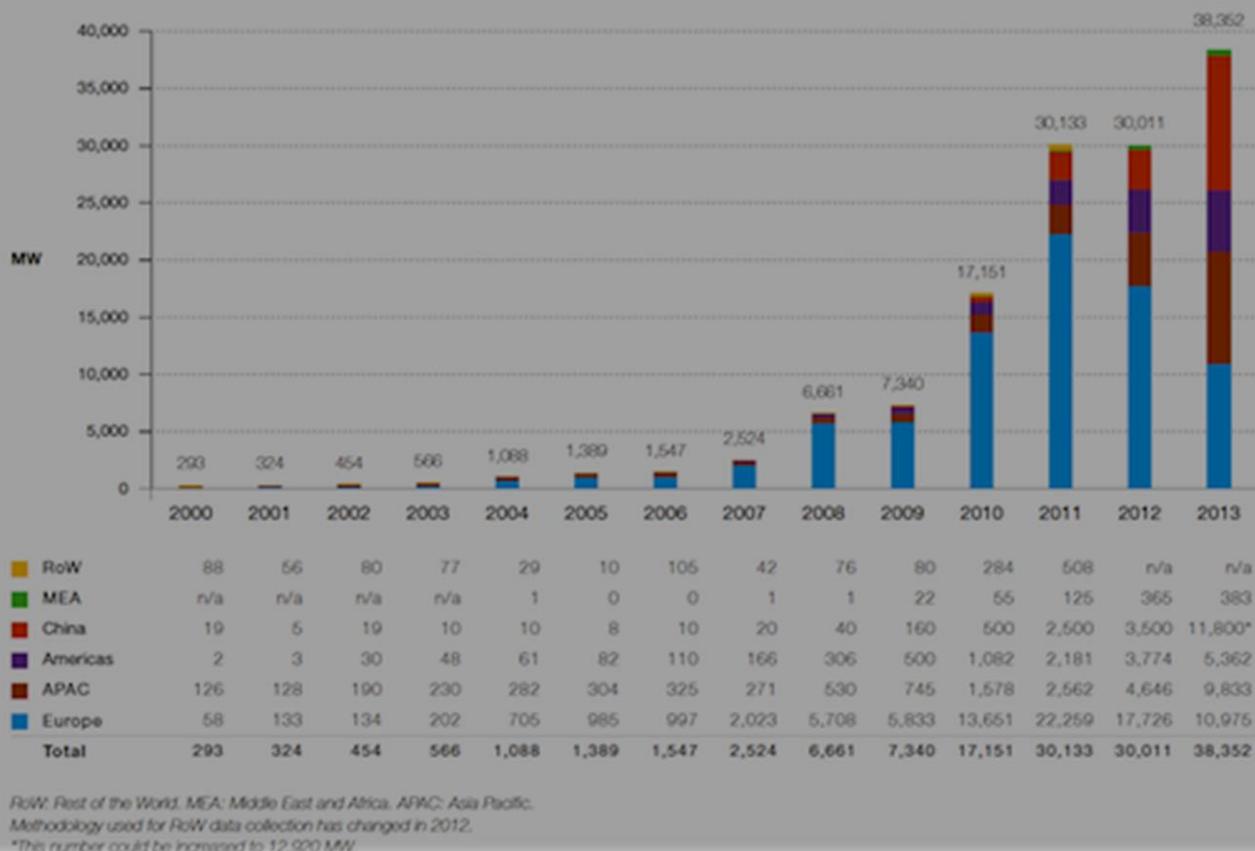


Figure I.1: Evolution du marché photovoltaïque mondial de 2000 à 2013 [1]

Les cellules photovoltaïques connaissent une large utilisation : intégrées dans les calculatrices et les petits dispositifs, la télécommunication, le domaine spatial (satellites),

l'éclairage public, sur les toits et façades des maisons, et dans des cas plus rares pour l'alimentation des installations industrielles.

I.1.1. L'Algérie :

Par sa situation privilégiée, l'Algérie dispose du plus grand gisement solaire du bassin méditerranéen. La durée moyenne d'ensoleillement du territoire algérien dépasse les 2000 heures annuelles, pour atteindre près de 3500 heures d'ensoleillement dans le désert du Sahara. Le total d'énergie reçue est estimé à 169400 TWh/an, soit 5000 fois la consommation d'électricité annuelle du pays [2]. Le potentiel du pays en énergie solaire est très important mais reste toujours inexploité le marché du solaire est prometteur et sa promotion constitue l'un des axes de la politique énergétique et environnementale du pays.

I.2. Energie solaire photovoltaïque :

L'énergie solaire photovoltaïque (PV) provient de la conversion de la lumière du soleil en électricité au sein de matériaux semi-conducteurs comme le silicium recouverts d'une mince couche métallique. Ces matériaux photosensibles ont la propriété de libérer leurs électrons sous l'influence d'une énergie extérieure. C'est l'effet photovoltaïque.

L'énergie est apportée par les photons, qui heurtent les électrons et les libèrent, induisant un courant électrique. Ce courant continu de micro puissance calculé en Watt crête (Wc) peut être transformé en courant alternatif grâce à un onduleur. Le constituant essentiel responsable de l'effet photovoltaïque d'une cellule est un semi-conducteur, le plus utilisé aujourd'hui est le Silicium.

Deux technologies de cellules PV existent :

- Les cellules dites cristallines (poly et mono) : avec un rendement de 12 à 16 %
- Les cellules dites couches minces.

I.3. Fabrication des cellules photovoltaïques :

Le composant de base qui sert à la fabrication des cellules PV est le silicium pure, ce dernier ne l'est pas à son état naturel.

La fabrication de cellules PV passe par plusieurs étapes :

- **Extraction et purification du silicium** :le silicium est obtenu à partir de la silice contenue dans le quartz ou dans le sable. L'extraction du silicium est réalisée dans un four à arc.La température du four peut atteindre 3000 °C ce qui permet d'obtenir du silicium liquide à 99% de pureté. Il subit ensuite une purification par voie chimique ou métallurgique.
- **Cristallisation** :Il existe deux méthodes de cristallisation, l'une permet d'obtenir des lingots de silicium mono-cristallin et l'autre permet d'obtenir des lingots de silicium poly-cristallin.
- **Obtention des wafers photovoltaïques** :Les lingots de silicium obtenus à l'issue de l'étape précédente sont ensuite sciés en fines plaques de 200 micromètres d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil, ces dernières sont appelés wafers.
- **Dopage du silicium** : Les wafers obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler le dopage. Cette opération permet de réaliser la jonction P-N, qui consiste en une zone où le dopage varie brusquement en introduisant des impuretés dans le cristal afin de modifier ses propriétés électriques.
- **Décapage** : Les plaques sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Sont utilisés souvent, des bains acides à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH₃COOH et d'acide nitrique HNO₃.
- **Texturation** : Permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions et de réduire la réflexion, s'effectue par gravure sélective par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques de type alcool isopropylique IPA.
- **Métallisation** : Sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

I.4. Rejets des industries photovoltaïques :

Les cellules PV ont longtemps été admirées pour leur fonctionnement silencieux et l'énergie « verte » qu'elles procurent qui est à la fois crédible et accessible pour la majorité des pays, cependant ceci est loin d'être l'image complète. Autant la production d'électricité photovoltaïque n'occasionne pas de pollution particulière, autant la fabrication des modules est un processus industriel qui n'est pas neutre vis-à-vis de l'environnement. Les impacts environnementaux se situeraient en amont de la chaîne, au moment de la fabrication.

Plus de 200 composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés dans les processus de fabrication [3]. L'utilisation massive de ces différentes substances a pour conséquence la production de rejets chargés en polluants toxiques pour la santé humaine et pour l'environnement.

Tableau I.1: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin[4]

	Composés	Dangers	Protection des personnes	Polluants de l'air	Polluants de l'eau	Traitement des rejets
Etape 1. Raffinage du silicium						
silice	SiO ₂	irritant	masque	poussières fines		filtres
acide chlorhydrique	HCl	toxique	extraction, équipements personnels	SiH ₄ ,	HCl	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
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,	Sté spécialisée
Etape 3. Fabrication des cellules						
acide fluorhydrique	HF	toxique	extraction, équipements personnels de protection	HF	HF	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
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	--	condensation et combustion	

Certaines étapes de fabrication produisent des effluents peu chargés alors que d'autres produisent des volumes significatifs qui nécessitent un traitement, c'est le cas des étapes suivantes :

- Texturation
- Dopage au phosphore
- Formation des cellules PV.

Tableau I.2 :Flux d'une usine de fabrication de cellules PV[5]

Type de rejet	Flux
HF concentré	217,4 l/h
HF (49%)	63,3 l/h
HCl (37%)	4,2 l/h
HNO ₃ (65%)	78,3 l/h
HF dilué	6,275 l/h
Eaux usées industrielles	508 l/h
Si	2,90 g/l
SiC	0,26 g/l
Glycol polyéthylène	3,67 g/l
Rejets caustiques	2,531 l/h
SiO ₂	2,9 g/l
CH ₃ COOH	1,79 g/l

Les eaux usagées de lavage et de rinçage contiennent principalement des fluorures et des nitrates. La présence des fluorures est due à l'utilisation de l'acide fluorhydrique HF qui se dissout dans l'eau où il est ionisé pour donner les fluorures [6]. On estime que la teneur des fluorures dans les eaux de rinçage des industries PV est de 20 à 100 mg/l [5].

La présence des nitrates NO₃⁻ sont la conséquence de l'utilisation de l'acide nitrique HNO₃ dans divers étapes de fabrication, leurs teneurs dans les eaux de rinçage est de 500 à 2000 mg/l.

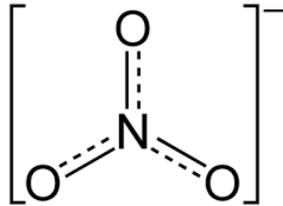
En parallèle, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée durant les diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium. [6] L'opération d'obtention des wafers nécessite de les plonger dans une série de différents bains chimiques consécutifs. Entre chaque traitement chimique, les wafers doivent être rincés en utilisant des volumes important d'eau pure.

CHAPITRE II

Nitrate

II.1. Généralités sur les nitrates :

Le nitrate est un ion complexe de charge négative, de symbole chimique NO_3^- et de masse moléculaire de 62,0049 g/mol, c'est la base conjugué de l'acide nitrique HNO_3 , sa structure consiste en un atome centrale d'azote (N) entouré de trois atomes d'oxygène (O) identiques.



FigureII. 1 : Structure chimique de l'ion nitrate

Le nitrate est un composé clé dans le cycle d'azote des écosystèmes, comme étant substrat ou produit des procédés de métabolisme de plusieurs micro-organismes, plantes et animaux. Le nitrate est la forme d'azote oxydée la plus abondante dans l'environnement, il est naturellement présent dans le sol et l'eau à des teneurs variables. C'est un élément essentiel à la croissance des plantes et est présent dans tous les légumes et grains.

Le nitrate est couramment utilisé dans les engrais inorganiques, constituant un amendement chimique important pour le sol responsable de l'amélioration de la productivité en agriculture. Les nitrates se prêtent notamment à d'autres utilisations : explosifs, agents de conservation d'aliments et comme substances chimiques sous forme de nitrates de potassium, de sodium ou d'ammonium.

Toutefois, le déséquilibre touchant le cycle de l'azote causé par l'homme a conduit à une augmentation de la concentration en nitrates créant ainsi une pollution des eaux souterraines et des eaux de surfaces avec des conséquences néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement [7]. De plus, sous l'action bactérienne, les nitrates qui représentent la forme d'azote la plus stable, peuvent être réduits en nitrites qui sont la forme la plus toxique.

La cause majeure de la présence excessive des nitrates dans l'environnement est l'agriculture les déjections humaines et animales non traitées et quelques procédés industriels plus spécifiquement la fabrication de papier et de munitions. Les nitrates peuvent aussi être une conséquence de la pollution atmosphérique [8, 9].

II.2. Propriétés des nitrates :

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution de leurs teneurs dans les nappes :

- Les nitrates sont très stables et solubles dans l'eau.
- La pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration serait d'environ 1m par an
- Une faible rétention, les nitrates ne participent pas au processus d'échange dans le sol.
- La teneur des nappes en nitrates est influencée par la variation des apports avec un retard correspondant au temps de transfert.

II.3. Origines de la pollution par les nitrates :

II.3.1. Origine agricole :

Une grande part des nitrates présents dans les eaux souterraines et les eaux de surface vient de l'agriculture [10]. En effet, l'accroissement démographique augmente le taux de pratique de l'agriculture impliquant une utilisation excessive d'engrais azotés et de pesticides employés pour améliorer la croissance des cultures.

Les engrais azotés sont les plus utilisés parmi les trois fertilisants N, P, et K. Ils sont essentiellement produits sous forme de NH_3 , et sont utilisés aussi bien sous cette forme que sous forme de dérivés solides ou liquides [11]. Les engrais solides les plus utilisés sont l'urée (35%), les nitrates d'ammonium (20%), sulfates d'ammonium (8%), et de calcium, nitrates d'ammonium (6%) [12].

Plusieurs études agronomiques ont démontré que les cultures n'utiliseraient que la moitié de l'azote appliqué [13,14]. Le surplus d'azote conduit à la volatilisation d'ammoniac et au lessivage des nitrates.

L'irrigation des terres agricoles fertilisées et la pluie jouent un rôle important dans la migration des nitrates vers les nappes souterraines. L'irrigation accélère le mouvement descendant de l'eau et par conséquent le lessivage des nitrates [15].

La pollution par les nitrates trouve notamment son origine dans les déjections animales provenant des granges et de site d'entreposage de fumier. Une forte concentration d'élevage empêche le processus d'autoépuration du sol, les nitrates en excès finissent par rejoindre les cours d'eau et les nappes.

II.3.2. Origine domestique :

Les déchets d'origine humaine provenant des champs d'épuration, ou de fosses septiques ou cuves de rétention non étanches, notamment des rejets d'urines. Un individu adulte rejette jusqu'à 10 g d'azote par jour soit 16 kg de nitrates par an [16].

Les sols contenant des composés d'azote provenant du dépôt d'ordures ménagères sont aussi une source de contamination par les nitrates des eaux souterraines surtout lorsqu'elles sont lessivées par les eaux de pluie.

II.3.3. Origine industrielle :

Les activités industrielles produisent des effluents contenant des composés azotés, et qui à défaut de stations d'épuration, sont rejetées directement dans l'environnement. Les teneurs de produits azotés dans ces effluents varient d'une industrie à une autre :

L'industrie des semi-conducteurs génère des effluents contenant des concentrations élevées en nitrates [17]. La fabrication de munitions et explosifs emploie également les nitrates sous forme de nitrate de potassium.

Les nitrates sont ajoutés aux viandes traitées et aux fromages en tant que conservateurs pour inhiber l'activité des bactéries responsables de botulisme. L'industrie laitière génère aussi des eaux de rejets contenant des teneurs élevées en nitrates [18].

II.4. Effets de la pollution nitratée sur la santé humaine et l'environnement :

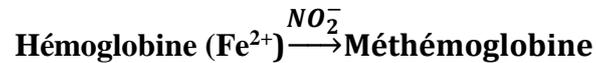
II.4.1. Effet sur la santé humaine :

Les effets sur la santé générés par la contamination de l'eau potable par les nitrates résultent de leur métabolisme dans l'organisme humain. La transformation des nitrates en nitrites est responsable des risques de méthémoglobinémie. La formation des composés N-nitroso à partir des nitrites pourrait être responsable du risque de cancer [19].

II.4.1.1. Méthémoglobinémie :

La méthémoglobinémie ou *syndrome du bébé bleu* est due à la conversion des nitrates en nitrites dans l'estomac, et leur absorption par la circulation sanguine. Les nitrites agissent sur la capacité des cellules rouges à transporter l'oxygène en oxydant le fer ferreux de

l'hémoglobine en fer ferrique ce qui produit la méthémoglobine, celle-ci est incapable de fixer l'oxygène[19]. Si la conversion de l'hémoglobine en méthémoglobine s'effectue à 70%, il y a un risque de mortalité [20].



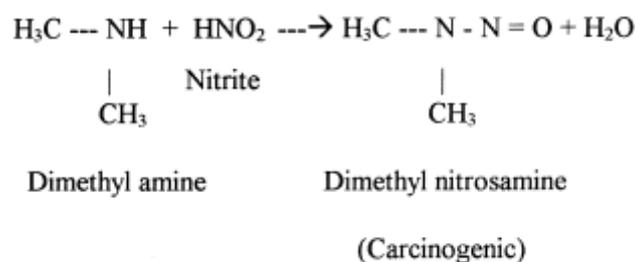
Les symptômes de la méthémoglobinémie incluent la cyanose (une coloration bleue de la peau et de la bouche), l'essoufflement et la fatigue. Les nourrissons de moins de trois mois et les femmes enceintes y sont tous particulièrement vulnérables.

La reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'un enzyme que possède l'adulte mais pas le nourrisson ou le fœtus.

II.4.1.2. Risque carcinogène :

Plusieurs études épidémiologiques, ont observés des associations entre le risque de cancer, principalement de l'estomac, et la consommation des nitrates, mais d'autres ont rapporté des résultats opposés [21].

Les nitrates et nitrites ne semblent pas cancérigènes par eux-mêmes. Par contre plusieurs nitrosamines et autres composés N-nitroso se sont révélés des cancérigènes puissants lors de plusieurs études animales.



Actuellement, il n'y a aucune évidence solide pour incriminer les nitrates comme cause de cancer. Cependant, il est fort possible que la transformation des nitrites en nitrosamines soit un risque du cancer de l'estomac [22].

II.4.2. Effets sur l'environnement :

Par leur grande mobilité et solubilité, les nitrates emportés par les eaux de ruissellement et d'infiltration présentent un risque majeur sur l'environnement, ils contribuent

à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes tels que l'eutrophisation.

II.4.2.1. L'eutrophisation :

C'est un processus naturel et très lent, par lequel les plans d'eau reçoivent une grande quantité d'éléments nutritifs [23], notamment l'azote et le phosphore, ce qui stimule la croissance des algues et des plantes aquatiques ; cette croissance accélérée des algues empêche la pénétration de la lumière et de l'oxygène, conduisant à l'asphyxie et la mort des poissons et d'autres animaux aquatiques. L'odeur et le goût de ces eaux sont aussi affectés, celles-ci deviennent troubles. Les nitrates et les phosphates sont les principaux facteurs limitant le phénomène d'eutrophisation par leur présence dans les rejets industriels, les effluents de stations d'épuration, les détergents ainsi que l'agriculture. L'eutrophisation conduit à des changements significatifs des structures et fonctions des écosystèmes aquatiques.

II.5. Normes et recommandations :

II.5.1. Critère de l'OMS :

La valeur guide pour les nitrates dans l'eau potable est de 11,3 mg-N/L (équivalent à 50 mg/L de NO_3^-). En ce qui concerne les nitrates, une valeur guide provisoire a été fixé à 0,9 mg-N/L (équivalent à 3 mg/L de NO_3^-). De plus afin de tenir compte de l'effet possiblement additif des nitrates et nitrites dans l'eau de consommation, l'OMS considère que la somme des rapports entre la consommation mesurée et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité [24].

II.5.2. Norme Algérienne :

La norme Algérienne fixe la teneur en nitrates des eaux potables à 50 mg/L.

II.5.3. Autres recommandations :

- En Europe, Le taux de nitrates dans les eaux de surfaces destinées à la consommation humaine est limité à 50 mg/L, on estime qu'un taux inférieur à 25 mg/L serait préférable (valeur guide). La teneur en nitrites est fixée à 0,5 mg/L

- L'agence de protection de l'environnement aux Etats Unis (US EPA) a fixé à 10 mg-N/L la quantité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation. Pour ce qui est des nitrites, la norme est de 1 mg-N/L
- Santé Canada a aussi fixé 10 mg-N/L (équivalent à 45 mg/L de NO_3^-) la concentration maximale acceptable de nitrates dans l'eau potables. Pour ce qui est des nitrites, la concentration ne doit pas dépasser 1 mg-N/L (équivalent à 3,2 mg/L de NO_3^-) lorsque ces derniers sont dosés séparément des nitrates.

II.6. Les nitrates en Algérie :

En Algérie, les ressources en eaux proviennent principalement des eaux de surface et des nappes souterraines. Toutefois, les pratiques de fertilisation intense des sols de certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années.

Des concentrations élevées en nitrates allant jusqu'à 180 mg/L ont été observées dans quelques points du système aquifère de la plaine de Ghriiss (Mascara) [25]. Des concentrations en nitrates allant jusqu'à 291 mg/L ont été relevés en 2009 au niveau de la plaine de la Metidja.

Le sud Algérien n'est pas épargné pour autant, la région des Ziban dans le sud-est Algérien présentent des teneurs en nitrates très élevées pouvant atteindre 700 mg/L, dues aux facteurs intrinsèques et les systèmes de culture et d'irrigation qui rendent les nappes de la région vulnérables à la pollution [26]. Les eaux des nappes souterraines de la ville de Béchar dans le sud-ouest Algérien présentent des teneurs en nitrates atteignant 99,23 mg/L [27].

La pollution nitratée dans ces différentes régions du pays risque de s'aggraver et de s'étendre si aucune disposition n'est prise.

II.7. Méthodes d'analyse des nitrates :

II.7.1. Méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'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 pour former un composé rose-violet

dont l'absorbance à 550 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites [28]. Les principales interférences sont les sulfures, les chlorures, les ions ferriques et les ions phosphates.

II.7.2. Méthode de chromatographie ionique [29]:

On injecte une très faible quantité de l'échantillon à analyser dans le chromatogramme. Par la suite, les ions contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique, la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon. Les échantillons sont à conserver à une température entre 0 °C et 6 °C.

II.7.3. Méthode de Brucine [30] :

Cette méthode est basée sur la réaction des nitrates avec le sulfate de brucine dans une solution 13 N de H₂SO₄ à une température de 100 °C. L'intensité de la couleur du complexe résultant est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à 410 nm. Le contrôle de la température de la réaction est extrêmement critique. La méthode est applicable pour des concentrations de 0,1 à 2 mg NO₃⁻N/L.

II.7.4. Méthode par réduction de Cadmium :

Il s'agit d'une méthode colorimétrique est basée sur la réduction des nitrates en nitrites lorsque l'échantillon est en contact avec les particules cadmium. Les nitrites réagissent par la suite avec un autre réactif pour donner une couleur rouge dont l'intensité est proportionnelle à la teneur en nitrates d'origine [31].L'intensité est mesurée en utilisant un spectrophotomètre électronique à une longueur d'onde de 543 nm.

II.7.5. Méthode avec électrode spécifique aux ions nitrates:

C'est une méthode potentiométrique où la concentration des nitrates est déterminée à l'aide d'une électrode sélective aux ions nitrates, celle-ci étant en conjonction avec une électrode de référence. Les deux électrodes sont reliées à un millivoltmètre. L'électrode sélective aux ions nitrates utilise un module de détection remplaçable qui contient une membrane en polymère organique sensible aux ions nitrates. Quand la membrane est en

contact avec une solution contenant les ions libres de nitrates, une tension se crée à travers la membrane. Cette tension est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence et est proportionnelle à la concentration des nitrates dans la solution, et obéit à la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \log C$$

E = potentiel mesuré en mV

E₀ = potentiel de référence

R = Constante des gaz parfait

T = Température absolue en K

n = charge de l'ion

F = Constante de Faraday

C = concentration de l'ion nitrate en mg/L

La précision de l'analyse peut être affectée par les interférences dues à la présence de fortes concentrations d'ions comme les chlorures ou les bicarbonates. Ces interférences peuvent être minimisées voire éliminées en ajoutant un réactif chimique approprié à l'échantillon. La limite de détection de cette méthode est de 0,62 à 6200mg NO₃⁻/L [31].

II.8. Méthodes d'élimination des nitrates :

Deux solutions existent pour remédier au problème de la pollution par les nitrates : la réduction des rejets de nitrates dans l'environnement et le contrôle des sources de pollution nitratée et le traitement des eaux contaminées.

Les procédés conventionnels (coagulation, filtration, chloration, UV, traitement à l'ozone) utilisés pour la potabilisation de l'eau ne sont pas efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux [32].

D'autre part, des techniques physico-chimiques avancées telles que : l'osmose inverse, l'échange ionique, l'électrodialyse sont connus pour leur efficacité à éliminer les nitrates.

II.8.1.Méthodes physico-chimiques :

II.8.1.1. Résines échangeuses d'ions:

L'élimination physico-chimique des nitrates par échange d'ions est basée sur les propriétés des macromolécules insolubles dans l'eau possédant des sites échangeurs d'anion. Ce procédé implique le passage des eaux chargées en nitrates à travers un lit de résine contenant une résine échangeuse d'anions à base forte sur laquelle sont échangés les nitrates avec les chlorures jusqu'à saturation complète de la résine. La résine est régénérée en utilisant une solution concentrée de chlorure de Sodium.

Plusieurs résines sélectives aux nitrates ont été développées. Les résines spécifiques aux nitrates ont une affinité pour les ions suivants selon un ordre décroissant : $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ [33].

Le procédé de traitement par échange ionique semble être un procédé intéressant de par sa simplicité de mise en œuvre, sa sélectivité, son efficacité et son coût relativement bas [34].

Plusieurs travaux ont établi l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates des eaux de surface et des eaux souterraines [35,36].

II.8.1.2. Osmose inverse :

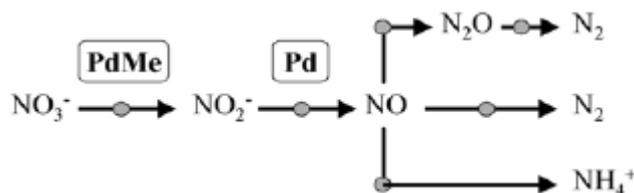
L'osmose inverse (OI) est une technologie basée sur l'utilisation de membranes semi-perméables dans le but d'éliminer une grande variété de molécules et ions de l'eau. Pour purifier l'eau à l'aide de membrane d'osmose inverse, l'effet d'osmose naturel doit être inversé. Afin de forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse), l'eau doit être pressurisée à une pression d'opération supérieure à la pression osmotique. Par conséquent, la saumure devient plus concentrée. L'OI est une option viable, elle permet la séparation et la concentration des polluants sans pour autant modifier leur structure moléculaire. De plus, les équipements sont compacts avec la capacité d'opérer en continu.

L'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates de l'eau a été établie, une concentration supérieure à 65% a été observée pour des solutions de nitrates dont la teneur varie de 18 à 25 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ pendant un temps relativement court [36]. Cependant, les coûts très élevés de l'énergie d'alimentation du système limite cette technologie à des utilisations industrielles bien spécifiques [37].

II.8.1.3. Réduction chimique :

La réduction chimique des nitrates peut être réalisée par divers composés qui sont principalement l'hydrogène, le fer, l'acide formique et l'aluminium.

La réduction catalytique avec l'hydrogène peut être mise au point en utilisant un catalyseur bimétallique pour réduire les nitrates en azote gazeux.



Le principal inconvénient de la méthode est la production d'ammoniaque qui devra être éliminé par un post-traitement. L'application in situ de cette méthode nécessite une structure souterraine complexe impliquant l'utilisation de catalyseur à base de palladium très coûteux et des équipements pour l'injection de l'hydrogène. En plus, les impuretés présentes dans les eaux à traiter peuvent rapidement désactiver les effets du catalyseur.

La réduction des nitrates (100 mg/L) en ammoniaque, nitrite et azote à l'aide de poudre d'aluminium a été explorée [38]. Une réduction sélective des nitrates a été observée pour une gamme de pH de 9.0-10.5. A un pH de 8.0 la réduction ne peut avoir lieu à cause de la formation de revêtement d'oxydes protecteurs des particules d'aluminium.

II.8.1.4. Nanofiltration :

La nanofiltration (NF) est une technique membranaire dont les caractéristiques sont comprises entre celles de l'ultrafiltration et l'osmose inverse, et comprend une variété de membranes avec diverses capacités de rétention selon que les ions soient mono ou multivalents. Dans la littérature, cette technologie a été rapportée comme unique étape de traitement des nitrates ou en combinaison avec l'OI [39].

Le transport des ions à travers les membranes est dû à trois mécanismes : l'exclusion selon la taille, l'effet de la charge (effet Gibbs-Donnan), et la différence de solubilité et de diffusivité entre ions [33]. L'application de la nanofiltration peut être intéressante pour le traitement des eaux souterraines chargées en nitrates à condition que les teneurs en ces ions soit assez suffisante pour accomplir un tel traitement.

La majorité des membranes de NF commerciales sont chargées, donc la rétention des ions est une conséquence de la combinaison d'interactions électrostatiques et stériques. Ces interactions dépendent des caractéristiques de la solution à traiter et de la membrane elle-même. Il est établi que pour les solutions ioniques, les interactions membrane-solution dépendent principalement de la concentration, de la composition et du pH de la solution d'alimentation [40].

Dans le cas de mélange ionique, les interactions électrostatiques avec les autres anions peuvent conduire à la diminution de la rétention des nitrates par les membranes, cet effet peut être plus intense si des anions moins perméables sont présents dans la solution. Plusieurs auteurs ont rapporté que la diminution de rétention des nitrates était due aux sulfates et aux chlorures.

II.8.1.5. Adsorption:

L'adsorption, en traitement des eaux, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus.

L'adsorbant doit avoir une surface spécifique la plus grande possible. Cette surface peut être augmentée par activation. L'adsorption a prouvé son efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu coûteux [41].

II.8.1.6. Electrodialyse:

L'électrodialyse (L'ED) traite l'eau en éliminant les nitrates à travers des membranes, d'une solution moins concentrée à une autre plus concentrée avec l'application d'un champ électrique. L'ED est l'une des techniques membranaires qui a fait preuve d'efficacité dans de nombreuses applications, spécialement dans le dessalement des eaux saumâtres. L'ED présente de nombreux avantages : large possibilité d'automatisation, des débits d'alimentation relativement faibles, des paramètres de contrôle simples et aucune nécessité de post-traitement [42].

II.8.2. Méthodes biologiques :

II.8.2.1. Dénitrification biologique :

La dénitrification biologique a lieu naturellement quand certaines bactéries utilisent le nitrate en tant qu'accepteur final d'électrons au cours de leur processus de respiration en

absence d'oxygène. La dénitrification est composée d'une série de réactions successives conduites par différents enzymes.

Durant ce processus, le nitrate est transformé en azote gazeux avec la formation de formes d'azote intermédiaires comme indiqué par l'équation suivante :



La dénitrification biologique peut avoir lieu en voie autotrophe ou hétérotrophe, en condition d'anaérobie. La dénitrification hétérotrophe requiert un milieu riche en carbone organique apporté par des sources de carbone soluble (le saccharose, le méthanol, l'éthanol) ou insoluble (huiles végétales, les bio-polymères, le méthane). La dénitrification autotrophe basée sur une source de carbone organique (CO_2), requiert l'hydrogène ou le soufre en tant que donneurs d'électrons pour le métabolisme bactérien.

La méthode de dénitrification biologique utilisant la dégradation par les micro-organismes offre la possibilité de réduction spécifique et sélective des nitrates en azote. Cependant, le risque de contamination des eaux de consommation par les germes et substances métabolique rend cette méthode limitée [42].

Le tableau II.1 donne une comparaison entre les différentes méthodes utilisées pour la dénitrification des eaux.

TableauII. 1 : Comparaison entre les methodes existantes pour l'elimination des nitrates [37].

Méthode	Application	Durée	Post-traitement	Opération	Coûts d'opération	Rendement maximal
Echange ionique	Eaux de rejet	Minutes	Oui	Stable	Elevé	60%
Dénitrification biologique	Eaux de rejets	Semaines	Oui	Stable	Elevé	100%
Osmose inverse	Effluents industriels	Minutes	Non	Stable	Elevé	65%
Electrodialyse	Rejets spécifiques	Minutes	Non	Stable	Elevé	65%
Réduction chimique (aluminium)	Surface et eaux souterraines	Minutes	Oui	stable	Bas	75%

CHAPITRE III

Fluorures

III. 1. Généralités sur le fluor :

Le fluor, premier élément de la famille des halogènes dans le tableau périodique des atomes, est gazeux dans les conditions normales de température et de pression. Son nombre atomique est 9 et sa masse moléculaire est de 19 g/mol. Il a une couleur jaune-vert et dégage une odeur acre et irritante. Il s'avère l'atome le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique des atomes. Le fluor réagit presque avec tous les éléments à l'exception des gaz inertes tels que l'hélium, le néon, et l'argon.

Tableau III. 1 : Propriétés chimiques du fluor.

Nombre atomique	9
Masse atomique	18,998403 g.mol ⁻¹
Electronégativité selon Pauling	4
Densité	1,8.10 ⁻³ g.cm ⁻³ à 20°C
Point de fusion	-219,6 °C
Point d'ébullition	-188 °C
Rayon atomique (Van der Wals)	0,135 nm
Rayon ionique	0,136 nm (-1)
Isotopes	1
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵
Energie de première ionisation	1680,6 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	3134 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-2,87 V

Le fluor n'existe pas dans la nature à l'état libre, mais sous forme de fluorures liés à d'autres ions (sodium, calcium, aluminium...) formant des composés inorganiques, ou organiques tels que les organofluorés présents dans les produits agrochimiques, pharmaceutiques, réfrigérants, pesticides, surfactants, et agents d'extinction d'incendies [43].

Certains de ces composés, notamment des fluides frigorigènes à base de chlorofluorocarbures (CFC), constituent une menace importante en raison de leur capacité à favoriser un amincissement de la couche d'ozone stratosphérique [44].

Le fluor est ajouté à faibles doses aux dentifrices pour ces propriétés protectrices contre la carie dentaire. Même que certains pays (Etats Unis et Canada) ont recours à la fluoration des eaux afin d'assurer la quantité suffisante en fluorures pour le consommateur.

III.2. Propriétés des ions fluorures :

L'ion fluorure F⁻ est la forme ionique du fluor. C'est un atome de fluor qui a gagné un électron pour avoir une couche saturée. Le fluorure forme un composé binaire avec un autre élément ou radical. C'est un réducteur extrêmement faible, ces électrons étant fortement liés (potentiel rédox de 2,87 V) à un noyau peu masqué. C'est aussi le plus petit anion ce qui explique sa capacité élevée de fixation et de recombinaison à diverses molécules (y compris celles formant les dents et les os) et, en grande partie sa toxicité.

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour former l'acide fluorhydrique, cette réaction est fortement exothermique. En milieu acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF₂⁻

III.3. Origines de la pollution par les fluorures :

Il existe de nombreuses sources de fluorures dans l'environnement. Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, ces composés peuvent causer de sérieux dommages à l'environnement ainsi qu'à la santé humaine. Leurs concentrations au sein des nappes d'eau souterraine peuvent varier en fonction des conditions géologiques, de l'activité industrielle de chacune des régions.

III.3.1. Origine naturelle :

Le fluor est présent naturellement dans la croûte terrestre où on peut le trouver dans les roches, le charbon et l'argile. Les fluorures sont libérés dans l'environnement lorsque les minéraux dans les sols sont exposés aux éléments climatiques (pluie, érosion...), leurs émissions peuvent également provenir des activités volcaniques et des aérosols des eaux marines[45].

L'atmosphère contient fréquemment des fluorures provenant des sols fluorés, et émanations volcaniques ce qui entraîne la présence en quantités notables en fluorures dans les précipitations.

III.3.2. Origine anthropique :

Certaines activités industrielles engendrent des eaux usées contenant des quantités importantes en fluorures et qui sont souvent rejetées dans les cours d'eau. La combustion du charbon, le décapage du fer et des aciers, les opérations de galvanisation, l'industrie du verre et les distilleries [46].

L'utilisation d'engrais phosphatés contenant des fluorures peut contribuer à augmenter la concentration de cet élément dans les sols et dans les eaux souterraines. Le fluorure d'hydrogène peut être relâché dans l'air lors des processus de combustions dans l'industrie.

III.4. Impact de la pollution par les fluorures :

III.4.1. Sur la santé humaine :

La plupart des aliments contiennent du fluor, principalement les poissons et le thé, mais l'eau consommée est le vecteur principal de l'apport de fluor. L'ion fluorure s'incorpore aux dents et aux os. Les fluorures à faible dose préviennent la carie dentaire, la concentration minimum efficace étant de 0,5 mg/l.

Des concentrations supérieures à 1.5 mg/l favorisent la fluorose dentaire; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'email dentaire provoquant une fluorose dentaire (taches jaunes ou marron sur l'email), ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqures. Ce phénomène est connu sous le nom de « Darmous » dans le Sud d'Algérie.

Une eau contenant une concentration de fluorure entre 3 et 6 mg/l, peut provoquer la fluorose du squelette (douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations)[47]. La fluorose osseuse peut causer une foule de problèmes dont l'ostéoporose et un risque élevé de fracture.

La fluoration de l'eau est déconseillée car elle peut entraîner un dépassement global du fluor ingéré par le biais de l'eau, des aliments, mais aussi du fait de l'emploi de certains produits d'hygiène (dentifrices fluorées).

III.4.2. Sur l'environnement :

Lorsque le sol est emporté sous l'effet du vent, le fluor est dispersé dans l'air et il retombe finalement sur le sol ou dans l'eau puis il se dépose dans les sédiments. Une fois déposé sur le sol, le fluor se lie fortement aux particules. Quand le fluor est lié à de très petites

particules, il peut rester dans l'air pendant une longue période. Dans l'environnement, le fluor peut changer de forme.

Le fluor que l'on trouve dans le sol peut s'accumuler dans les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol et de la quantité et la forme de fluor présent dans le sol. Pour les plantes qui sont sensibles aux expositions de fluorures, même des concentrations faibles peuvent entraîner des dommages et gêner la croissance. Les animaux qui consomment des plantes contenant du fluor peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme. Les fluorures s'accumulent d'abord dans les os. Un animal exposé à des concentrations importantes de fluorure souffre de caries et de dégradation des os. Trop de fluor peut aussi perturber le développement des griffes[48].

III.5. Normes et recommandations :

Afin d'éviter les effets toxiques des fluorures, différentes législations ont fixé des concentrations maximales en fluor en fonction de la température ambiante.

III.5.1. Critère de l'OMS :

L'organisation mondiale de la santé a admis que la concentration maximale de fluorures dans les eaux de consommation est de 0,8 à 1,7 mg/L selon la moyenne de température de la région considérée. Ainsi d'après l'OMS, la norme relative à notre région est de 0,6 à 0,8 mg/L en ions fluorures [49].

III.5.2. Autres recommandations :

III.5.2.1. Norme Américaine :

La concentration maximale permise de fluorures dans les réseaux de distribution aux Etats-Unis est de 4 mg/L [50]. L'US EPA considère qu'une telle concentration est suffisamment faible pour prévenir les fluoroses osseuses invalidantes qui peuvent survenir lorsque l'on consomme une eau dont la concentration en fluorures est supérieure à 10 mg/L pendant plus de 20 ans.

III.5.2.2. Norme Européenne :

La communauté Européenne a fixé la limite maximale de 5 mg/L pour les concentrations de fluorures pour les eaux minérales naturelles et de 1,5 mg/L pour les eaux de source.

III.5.2.3. Norme canadienne :

La concentration maximale acceptable (CMA) proposée par Santé Canada est de 1,5 mg/l [51].

III.6. Le fluor en Algérie :

Dans le sud du pays, l'alimentation en eau potable est assurée par des eaux souterraines provenant des nappes du continental intercalaire et des nappes les plus exploitées du complexe terminal, dont la teneur en fluor dépasse dans la plupart des cas les normes.

Ces eaux constituent par ailleurs l'unique source d'approvisionnement en eau de consommation de ces régions. En conséquence, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger de la fluorose.

Tableau II. 2 : Teneur en fluor de quelques échantillons d'eau du sud algérien [52].

Région	Point d'eau	F ⁻ (mg/l)
El-Oued	Guemmar	4,30
	Kourine	1,73
	Sahane Berry	0,80
Ouargla	Forage N'Goussa	1,47
	Sokra	1,50
	Romania El- Bour	0,65
Touggourt	Sidi Mahdi	1,76
	El Goug	3,08
Biskra	Ouled Djellal n°1	0,65
	El- Hadjeb	2,41
	El- Alia Sud	1,33

Bien qu'assez rares, des études épidémiologiques donnent une idée éloquente de la fluorose dentaire et squelettique dans la partie orientale du Sahara septentrional [53,54]. De plus, ces études s'accordent à attribuer l'apparition de cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en fluor tels que le thé, les dattes et certains légumes arrosés par des eaux très fluorées [55].

III.7. Analyse des fluorures :

III.7.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective) :

Cette méthode peut être utilisée pour la mesure des fluorures totaux solubilisés dans les eaux de boisson, les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et dans les extraits de sol.

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec millivoltmètre intégré ou à un ionomètre calibré de façon à donner, directement la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : *IonicStrengthAdjusterBuffer* (TISAB). TISAB a pour rôle d'ajuster la force ionique, et de régler le pH à 5-5,5. Cette solution contient un agent chélateur qui est en mesure de détruire les complexes métal-fluorures. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures. Les cations polyvalents (Fe^{3+} et Al^{3+} par exemple) interfèrent en formant des complexes avec les fluorures. Ces complexes ne sont pas détectés par l'électrode sélective. Le pH de l'échantillon est très important, les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Cette interférence peut être évitée par ajout de TISAB en ajustant le pH à 5-5,5 [56].

La température est un facteur important dans la mesure, celle-ci peut influencer le potentiel de l'électrode. Toutefois, les étalons et les échantillons doivent être équilibrés à la même température (± 1 °C).

Des concentrations en fluorures de 0,025 à 500 mg/l peuvent être détectées [56].

III.7.2. Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique :

Cette méthode est appliquée pour déterminer les fluorures dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux potables. Le domaine d'application pour les fluorures se situe entre 0,03 et 5 mg/L. L'échantillon d'eau contenant les fluorures est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les fluorures présents dans l'échantillon sont séparés des autres ions en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration des fluorures dans l'échantillon [57].

Une variation du temps de rétention des analytes peut être observée lorsqu'un échantillon possède un fort potentiel ionique (forte concentration de minéraux ou dureté élevée). Cette variation est causée par une surcharge des sites échangeurs d'ions de la colonne de séparation.

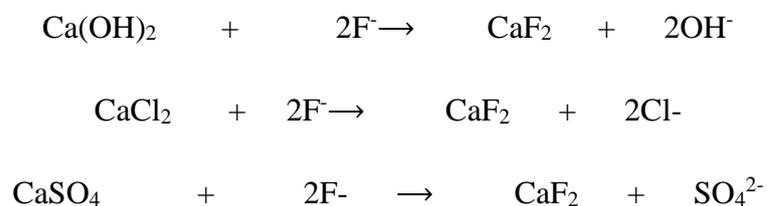
L'échantillon devra être conservé à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

III.8. Elimination des fluorures :

III.8.1. Méthodes classiques :

III.8.1.1. Précipitation :

Dans cette méthode, les contaminants dissous dans l'eau sont transformés en précipités solides en réduisant leur solubilité, ceci en utilisant quelques agents chimiques adéquats[58]. Dans le cas des fluorures, les sels de calcium comme Ca(OH)_2 , CaCl_2 , CaSO_4 , sont les plus utilisés pour précipiter ces ions, sous forme de produit insoluble CaF_2 dans l'eau. Les précipités ainsi formés seront facilement retirés de la surface de l'eau. Les réactions mises en jeu sont[59] :



Les différentes étapes cinétiques étant :

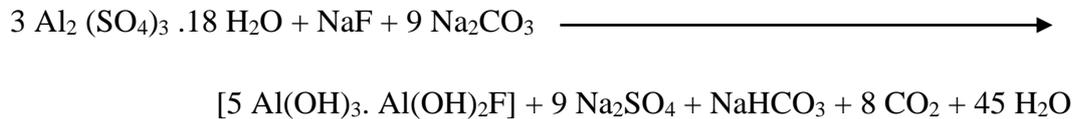
- Une étape de germination.
- Une étape de précipitation proprement dite.
- La séparation des précipités formés.

III.8.1.2. Coagulation floculation :

C'est un procédé physico-chimique qui permet l'élimination de particules en suspension de très petit diamètre (colloïdes). La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est-à-dire de faciliter leur agglomération. En pratique, ce procédé est caractérisé par l'injection et la dispersion de produits chimiques. La floculation a pour but

de favoriser, à l'aide d'un mélange lent, les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former un floc qu'on pourra facilement éliminer par décantation.

L'élimination des fluorures par procédé de coagulation-floculation en utilisant le sulfate d'aluminium suit la réaction [59] :



III.8.1.3. Résines échangeuses d'ions :

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques qui ont une affinité pour les fluorures. Ces résines sont largement utilisées dans l'industrie et permettent l'élimination jusqu'à 96% de fluorures des eaux usées industrielles [60]. Cependant, le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que ces résines sont utilisables uniquement pour de petites concentrations et requièrent un temps de réaction relativement long. Les problèmes de coûts de régénération des résines limitent aussi l'utilisation de ce procédé.

III.8.1.4. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme étant l'augmentation de la concentration d'un composé donné à l'interface entre deux phases [61]. L'adsorption est l'une des techniques efficaces et économiques pour le traitement de solutions à faible concentration en polluants. Bien que le charbon actif, adsorbant le plus utilisé pour le traitement de l'eau, il reste très coûteux avec des coûts opérationnels très élevés dus aux opérations de régénération. Toutefois, il existe d'autres matériaux moins coûteux pouvant remplacer le charbon actif (serpentine, alumine activée, bentonite, et différents argiles).

III.8.2. Techniques membranaires :

III.8.2.1. Osmose inverse :

Cette technique appelée aussi hyperfiltration est une méthode de purification de l'eau qui repose sur l'utilisation de membranes. Cette méthode a déjà prouvé son efficacité pour l'élimination des fluorures. En effet, l'élimination de plus de 90 % des fluorures de l'eau en

une seule étape par osmose inverse, indépendamment de la concentration initiale a été démontrée[62].

III.8.2.2. Electrodialyse :

C'est un procédé qui implique le transport préférentiel des ions à travers des membranes échangeuses d'ions sous l'influence d'un champ électrique ; celui-ci longtemps été appliqué à des fins industrielles (dessalement d'eau de mer et d'eau saumure), pour l'élimination des acides et sels à partir de solutions, pour la séparation et la concentration d'acides, ainsi que pour l'épuration d'eau[63]. L'application de l'électrodialyse pour l'élimination d'espèces ioniques de l'eau semble prometteuse. De plus, son application pour le traitement des rejets riches en fluorures est simple (pas de production de boue, sous-produits,...etc...).

III.8.3. Procédés électrochimiques :

III.8.3.1. Electrocoagulation :

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).

L'électrocoagulation a été considérée comme alternative aux procédés comme la précipitation ou la coagulation- floculation classique pour l'élimination des fluorures. En effet, cette technique permet de réduire les quantités de boues produites par les procédés chimiques classiques, de plus c'est une méthode qui ne requière pas l'ajout d'additifs et facile à mettre en œuvre. Cependant, l'électrocoagulation est une technique émergente qui a été mise au point à l'échelle laboratoire et semi-pilote seulement [64].

III.8.3.2. Electrosorption :

Le principe de cette méthode est l'application d'un potentiel électrique entre des paires d'électrodes afin de forcer les cations et les anions vers les électrodes de charge opposée. Les

ions sont retenus dans la double couche électrique formée sur la surface des électrodes[65]. Divers matériaux sont utilisés (le charbon actif, les nanofibres de carbone, le graphène) comme source de carbone pour leur microporosité, leur surface spécifique, leur grande capacité d'adsorption et leur bonne conductivité électrique.

L'électrosorption est un procédé intéressant d'un point de vue énergie, il fonctionne à faible potentiel (environ 1-1,5 V) comparé aux procédés conventionnels tels que la distillation thermique, l'osmose inverse, l'échange ionique et l'électrodialyse[66]. C'est aussi une technologie verte, qui ne nécessite aucun agent chimique pour la régénération.

CHAPITRE IV

Electrodialyse

IV.1. Introduction :

L'intégration des techniques membranaires est aujourd'hui très largement répandue dans de nombreux secteurs d'activités qui requièrent l'utilisation de membranes pour séparer les constituants d'un milieu : c'est le cas de l'industrie agroalimentaire mais aussi l'environnement, la chimie ou encore le secteur pharmaceutique.

Parmi les technologies séparatives vertes, l'électrodialyse (conventionnelle et bipolaire) apparaît comme un procédé membranaire potentiellement intéressant dans de nombreux secteurs.

IV.2. Historique :

L'électrodialyse, en tant que méthode combinant l'électrolyse et la dialyse, a été proposée pour la première fois en 1890 par Maigrot&Sabates, dans le but de déminéraliser une solution de sirop de sucre. En évaluant les premiers travaux d'électrodialyse Shlögl[67] a conclu que des membranes non-chargées et non-sélectives étaient utilisées. Ces membranes avaient une faible concentration d'ions fixés et étaient encore très loin de l'image idéale des membranes sélectives, mais elles n'étaient pas tout à fait inertes. Teorell a développé la théorie des membranes chargées, cette théorie stipule qu'une membrane sélective est considérée comme une phase homogène sur laquelle les ions fixés, les co-ions et contre-ions mobiles ont la même charge et sont uniformément distribués.

Les recherches théoriques dans le domaine de l'électrochimie des membranes ont ouvert la voie aux progrès de l'électrodialyse. Un électrodialyseur à 3 compartiments a été utilisé pour la première fois en 1929 par Pauli [68]. Le principe de membranes échangeuses d'anions et de cations en alternance dans un électrodialyseur à plusieurs compartiments, est rendu possible après les travaux de Juda & Mac Rae [69] d'une part, et ceux de Kressman[70] d'autre part.

Depuis, les membranes échangeuses d'ions et l'électrodialyse ont connu une évolution importante, et sont utilisés dans de nombreux domaines. Cette technologie a été intégrée dans le dessalement d'eau de mer, dans la production d'eau ultra pure, la concentration de solutions diluées, dans la séparation d'électrolytes, la production d'acides et de bases à partir de leurs sels et même pour la déminéralisation du lactosérum.

IV.3. Electrodialyse conventionnelle :

IV.3.1. Principe :

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique continu, des particules électriquement chargées, à travers des membranes artificielles, imperméables à l'eau mais perméables aux ions. Ces membranes sont disposées en alternance orthogonalement au champ électrique. Le réacteur est constitué d'un empilement de membranes, souvent désigné par le terme « stack », lui-même composé d'une répétition de motifs élémentaires identiques monté dans un arrangement type « filtre-presse ».

L'électrodialyse fait appel à deux types de membranes à savoir :

- Des membranes anioniques.
- Des membranes cationiques.

Les deux compartiments de dilution « D » et de concentration « C » sont alimentés avec une solution saline qui peut être NaCl par exemple. Sous l'effet du courant, les cations migrent vers la cathode, traversent les membranes échangeuses de cations (MEC) et sont stoppés par les membranes échangeuses d'anions (MEA). De la même manière, les anions qui migrent vers l'anode traversent les MEA et sont stoppés par les MEC. On obtient ainsi, en sortie d'empilement, deux solutions : une solution déminéralisée appelée Diluât dont la concentration est inférieure à la concentration d'entrée, et une solution concentrée appelée Concentrât, dont la concentration est supérieure à la concentration d'entrée.

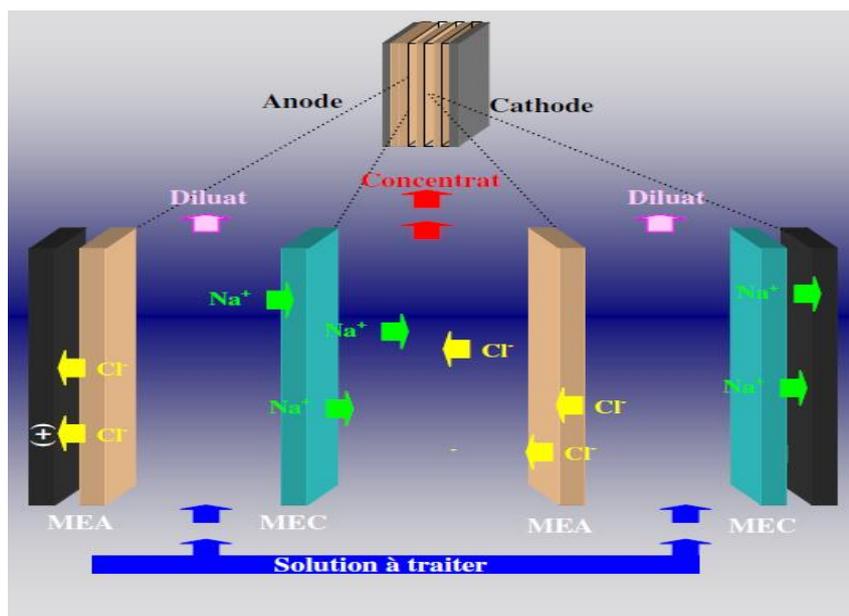


Figure IV. 1: Principe de l'électrodialyse

Il existe trois configurations d'électrodialyse conventionnelle :

- L'électrodialyse à deux compartiments : consiste en une succession de compartiments alternativement séparés par des MEA et des MEC. Ce procédé permet d'obtenir, à partir d'une solution donnée, une solution plus concentrée d'une part et une solution plus diluée d'autre part.
- L'électrodialyse à trois compartiments : on distingue trois types de compartiments ; les compartiments dits de concentration et de dilution, et un compartiment dit de conversion qui peut être anionique si l'ion échangé est un anion ou cationique si c'est un cation. Ce procédé permet de convertir un sel d'acide faible en acide.
- L'électrodialyse à quatre compartiments : dans cette configuration, il y a deux compartiments de dilution et deux compartiments de concentration. Ce procédé permet de réaliser des conversions chimiques.

IV.3.2. Les membranes échangeuses d'ions (MEI) :

Ces membranes, d'une épaisseur de 0,3 à 1,2 mm, sont constituées par un film macromoléculaire ultra-microporeux, appelé matrice, sur lequel sont fixés des groupements chimiques actifs qui assurent la fonction d'échangeurs d'ions [71]. Leur durée de vie est d'environ 5 ans. Il existe deux types de membranes échangeuses d'ions selon que celles-ci soient échangeuses d'anions ou de cations :

- Les membranes échangeuses d'anions MEA : qui sont perméables uniquement aux anions et qui portent des groupements fonctionnels de charge positive, généralement des groupements ammonium quaternaire (NR^+_3).
- Les membranes échangeuses de cations MEC : qui sont perméables uniquement aux cations et qui portent des groupements fonctionnels de charge négative, généralement des groupements acides sulfonique (SO^-_3) ou carboxyliques ($-\text{COO}^-$).

La capacité que possède ce type de membrane de ne laisser pénétrer qu'un type d'ion est due à « l'équilibre de Donnan » existant à l'interface solution/membrane. Il se crée, à cette interface, une différence de potentiel qui s'oppose à la pénétration des ions de même signe que celui du groupement fonctionnel [72].

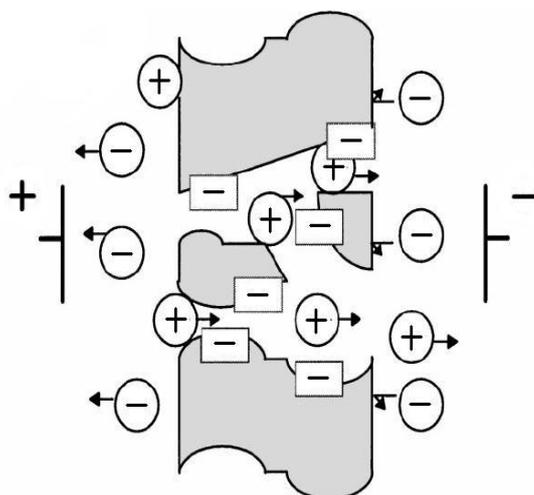


Figure IV. 2: Membrane échangeuse de cations dans un électrolyte sous l'action d'un champ électrique ainsi que des groupements ioniques fixés à la membrane [73]

IV.3.3. Propriétés des MEI :

IV.3.3.1. Taux d'hydratation (gonflement) :

Celui-ci résulte d'un compromis entre l'accessibilité des sites échangeurs d'ions, d'autant plus élevée que le taux d'hydratation est important, et la résistance mécanique, d'autant plus grande que ce taux est faible.

IV.3.3.2. Capacité d'échange ionique :

L'une des propriétés des MEI qui doit être mentionnée sur chaque membrane est la capacité d'échange ionique CEI qui représente le nombre de groupement fonctionnel, exprimée en :équivalent molaire par unité de masse de polymère.

IV.3.3.3. Sélectivité :

Celle-ci est exprimée par le nombre de transport t_i d'une espèce ionique i dans une solution d'électrolyte soumise à un champ électrique E traduisant la proportion de courant transportée par chaque type d'ion.

$$t_i = \frac{\mu_i C_i z_i}{\sum \mu_i C_i}$$

u_i est la mobilité électrophorétique

C_i est la concentration en solution de l'ion i

z_i est la mobilité de l'ion i

Les valeurs de mobilités de certains ions sont données dans le tableau IV.1 :

Tableau IV. 1: Mobilités électrophorétiques des principaux ions [74].

Valeurs en $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à dilution infinie et 25°C			
Cations	Mobilité	Anions	Mobilité
H^+	36,25	OH^-	20,64
Li^+	4,01	F^-	5,74
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	NO_3^-	7,40
NH_4^+	7,62	ClO_3^-	6,70
Mg^{2+}	5,50	CH_3COO^-	4,24
Ca^{2+}	6,17	SO_4^{2-}	8,29
Pb^{2+}	7,20	CO_3^{2-}	7,18

On peut constater que les ions H^+ et OH^- ont des mobilités sensiblement plus élevées que les autres ions (cations et anions respectivement).

Par définition, la somme des nombres de transport de toutes les espèces est égale à 1 :

$$\sum_i t_i = 1$$

Une MEC idéale, ayant une sélectivité parfaite vis-à-vis des cations satisfait donc aux équations suivantes :

$$\sum_i t_{i(cations)} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_i t_{i(anions)} = 0$$

t_i est le nombre de transport de l'ion i dans la membrane.

De la même façon, une MEA idéale satisfait aux conditions suivantes :

$$\sum_i t_{i(anions)} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_i t_{i(cations)} = 0$$

IV.3.3.4. Résistance électrique :

Celle-ci contribue à la consommation énergétique. Cependant, dans la pratique, cette contribution est négligeable.

IV.3.3.5. Résistance chimique et thermique :

En particulier aux agents oxydants, au pH et aux températures élevées. Ces paramètres sont également déterminants pour beaucoup d'applications.

IV.4. Electrodialyse à membranes bipolaires :

IV.4.1. Principe :

Les membranes bipolaires (MB) sont constituées d'une face échangeuse d'anions et d'une face échangeuse de cations. Sous l'effet d'un champ électrique, dans des conditions spécifiques, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générées respectivement par les faces cationiques et anioniques [75]. Les faces échangeuses de cations et échangeuses d'anions sont disposées respectivement du côté de la cathode et du côté de l'anode, de façon à permettre le transfert des ions ainsi produits vers les solutions adjacentes.

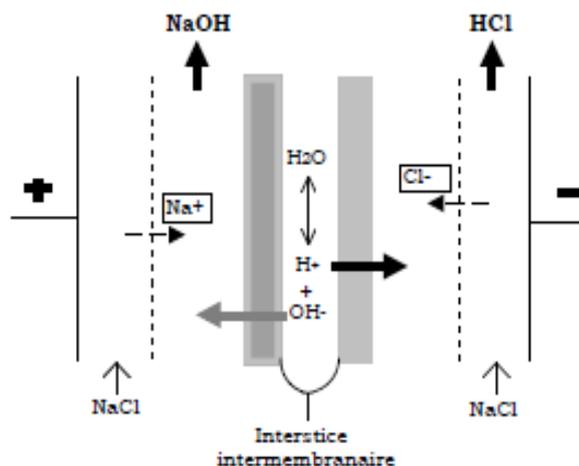


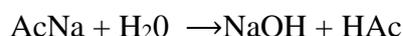
Figure IV. 3 : Principe de fonctionnement d'une MB

L'utilisation d'une membrane bipolaire permet donc de réaliser une titration physique, c'est-à-dire sans ajout d'acide ou de base. En effet, elle produit simultanément des ions H^+ , qui migrent à travers la face EC et provoquent une titration acide dans le compartiment proche de la cathode, et des ions OH^- , qui migrent à travers la face EA et provoquent une titration basique dans le compartiment proche de l'anode.

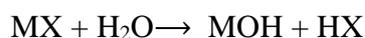
Les compartiments adjacents aux faces de la MB sont donc appelés respectivement compartiments base et acide. Les MB peuvent être utilisées dans des motifs élémentaires de différentes configurations permettant, par association avec des membranes homopolaires, de réaliser diverses transformations.

L'électrodialyse à membranes bipolaires peut fonctionner selon deux configurations [74] :

- Configuration à deux compartiments : permet la conversion du sel de sodium d'un acide faible en acide conjugué (Ac), selon la réaction :



- Configuration à trois compartiments : cette configuration permet la production d'une solution d'acide (HX) et de base (MOH) à partir d'une solution de sel (MX), selon la réaction :



IV.4.2. Propriétés des membranes bipolaires :

Les caractéristiques principales des MB sont :

- Perméabilité à l'eau élevée, afin d'entretenir la réaction de dissociation de l'eau
- Faible résistance des faces de la MB au transfert des ions H^+ et OH^- produits
- Bonne sélectivité des faces
- Bonne résistance au pH extrêmes.

IV.5. Rendement Faradique:

Le rendement faradique est défini comme étant la fraction du courant effectivement transportée par les ions migrant du diluât vers le concentrât. Il est donc égal au rapport du nombre d'équivalents réel transférés sur le nombre d'équivalents théoriques :

$$\eta = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théorique}}} \text{ où } Q_{\text{théorique}} = \frac{N I t}{F}$$

N :le nombre de cellules de l'empilement.

Le rendement compris entre 0 et 1, permet de quantifier l'efficacité de l'électrodialyseur. Une valeur de 1 signifie en effet que le courant débité dans le système sert entièrement au transport des ions. L'écart à 1 résulte de plusieurs phénomènes :

- De l'imparfaite sélectivité des membranes, migration d'anions à travers les MEC et/ou des cations à travers les MEA
- De l'existence de courts-circuits électriques se produisant dans les canaux de circulation des fluides, internes ou externes à l'empilement, d'autant plus important que les conductivités sont élevées.

Les empilements industriels ont en général un rendement de 0,7 à 0,9. La détermination du rendement faradique avec des solutions d'électrolyte simple permet d'évaluer l'intégrité d'un empilement et de suivre l'évolution du colmatage des membranes.

IV.6. Les limites de l'électrodialyse:

IV.6.1. Polarisation de concentration :

Dans le procédé d'électrodialyse, il est toujours préférable d'opérer avec la densité de courant la plus élevée afin d'assurer un flux d'ion maximal par unité de surface de membrane.

Cependant, les performances de cette opération sont limitées par le phénomène de polarisation de concentration. Cette polarisation est due à la différence entre les nombres de transport des ions dans la membrane et ceux de la solution, ce qui peut être décrit par la théorie de la couche limite près de la surface membranaire où il y a formation d'un gradient de concentration.

IV.6.2. Courant limite :

Le courant limite est défini comme la valeur de densité de courant, où la concentration des ions dans la surface membranaire du côté dilution, s'approche de zéro [75]. Cette valeur peut être déterminée par la courbe intensité-potentiel, en reliant les densités de courant appliquées avec les valeurs correspondantes où le potentiel ne varie plus avec le temps.

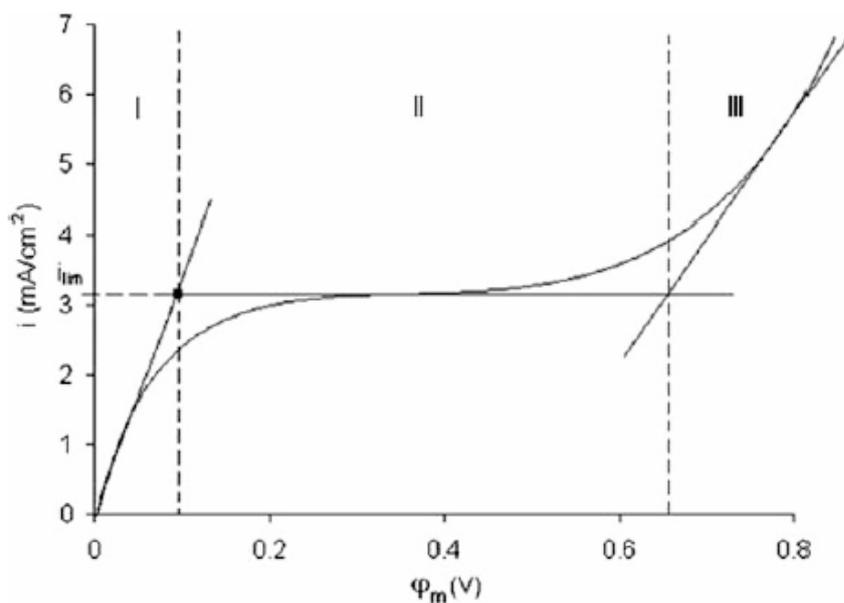


Figure IV. 4 : Courbe intensité-potentiel [76]

Trois zones caractéristiques peuvent être observées :

- La zone I : l'intensité varie linéairement avec le potentiel, le système suit donc la loi d'Ohm, et la résistance électrique, constante, est égale à l'inverse de la pente de la droite.
- La zone II : l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et égale à l'intensité limite définie précédemment.

- La zone III : caractérisée par une augmentation de la densité de courant. ce phénomène de « dépassement » du courant limite serait attribué à plusieurs autres phénomènes accompagnant la polarisation de concentration tels que la dissociation de l'eau en ion H^+ et OH^- et le transport de courant par les ions ainsi produits.

La connaissance de la valeur de courant limite permet de conditionner la nature des ions responsables de la conduction de courant. Pour éviter une polarisation de la concentration accrue et l'éventuelle dissociation d'eau, la densité de courant est souvent fixée autour de 75 à 85 % [77].

IV.6.3. Colmatage:

L'un des problèmes les plus importants en ED est le colmatage des membranes. Il s'agit d'une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane [78]. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane et entraîne donc une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par les protéines et matières colloïdales et empoisonnement par des agents tensioactifs [79]. Les principaux facteurs physiques qui influencent la formation ultérieure d'un colmatage minéral chez les membranes sont la charge, l'hydrophobicité, la taille moléculaire et la solubilité des espèces présentes. De cette façon, la précipitation des espèces ioniques dépend de leur solubilité et leur adsorption est liée aux interactions électrostatiques avec la membrane [80].

En général, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques.

Lorsqu'un colmatage se forme, trois effets ont lieu et s'intensifient : le premier est l'augmentation de la résistance électrique de la cellule, ce qui entraîne une chute de courant. Le deuxième est une perte de perm-sélectivité, ce qui réduit le taux de passage des ions à travers la membrane. Finalement, le troisième effet est une altération de la membrane, soit de façon réversible ou irréversible [81]. Ce dernier effet est le plus important car un colmatage irréversible rend la membrane inutilisable et nécessite l'arrêt de l'installation, le démontage de l'empilement membranaire et le remplacement des membranes endommagées.

IV.7. Application de l'électrodialyse :

Pour la production d'eau potable à partir de ressources naturelles l'électrodialyse offre un double intérêt, elle permet à la fois de réduire le taux de nitrates et diminuer la dureté des eaux provenant des nappes phréatiques [82].

Concernant l'industrie agroalimentaire, de nombreuses unités d'électrodialyse sont intégrées pour la déminéralisation du lactosérum, la désacidification des jus ou encore la production d'acides organiques. L'électrodialyse est connue aussi pour de nombreuses applications aussi bien en chimie fine (déminéralisation de solutions d'acides aminés) qu'en pharmacie (solutions isotoniques) [83, 84].

Tableau IV. 3 : Principales applications de l'électrodialyse [74]

Domaine d'application	Application
Traitement de l'eau et des effluents.	Production d'eau potable à partir d'eau de mer (et production de sel).
	Elimination des nitrates contenus dans les ressources en eau.
	Traitement d'effluents d'industries papetières.
	Effluents d'industrie de traitement de surface.
Agroalimentaire.	Déminéralisation de lactosérum en vue de valorisation de protéines.
	Stabilisation tartrique du vin.
	Déminéralisation des jus sucrés.
	Désacidification de jus de fruits.
	Production d'acides organiques.
Chimie fine et pharmacie.	Extraction d'acide nitrique à partir d'une solution de glyoxal.
	Régénération d'amines dans la purification des fumées d'incinération.
	Purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de pénicilline.
	Préparation de solutions isotoniques.
	Purification d'acides aminés.
	Production de vitamine C.
	Production d'acides organiques.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

Matériel et méthodes

Le but de ce travail est d'étudier l'élimination des ions fluorures et nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques, plus spécifiquement les eaux de rinçage, par procédé électro-membranaire qui est l'électrodialyse.

Vu que les teneurs en ions fluorures et nitrates dans ces rejets en question varient dans les domaines de concentration de 20-100 mg/L et 500-2000 mg/L respectivement, nous avons essayé de simuler ces rejets en utilisant des solutions synthétiques qui s'en rapprochent.

Il s'agit dans ce chapitre de présenter les produits et matériel utilisés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse.

I.1. Dispositif expérimental :

I.1.1. Module d'électrodialyse :

Toutes les expériences ont été réalisées sur le même pilote d'électrodialyse, de model AQUALYZER de la société CORNING FRANCE. Ce pilote est composé d'une alimentation hydraulique, d'une alimentation électrique et bien sur du réacteur d'électrodialyse lui-même. Le système est branché à différents équipements qui ont permis l'acquisition en temps réel des paramètres suivants : conductivité, intensité et voltage.



Figure I.1 :Electrodialyseur pilote.

La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure I.2. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (MEA) et de 20 membranes cationiques (MEC). La

surface utile de chaque membrane est de 69 cm² a chaque extrémité de l'empilement se trouve une électrode en graphite munie d'un circuit de rinçage des électrodes.

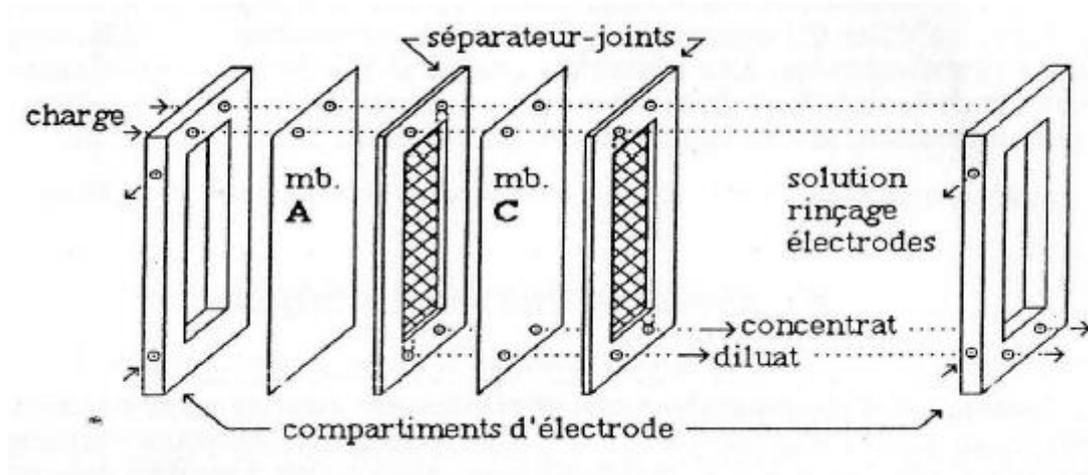


Figure I.2 :Vue éclatée du pilote d'électrodialyse.

Trois pompes péristaltiques assurent l'alimentation indépendante des différents fluides depuis les réservoirs ou cuves jusqu'au réacteur. Les caractéristiques de ces pompes sont données dans le tableau I.1 :

Tableau I. 1Caractéristiques des pompes de l'electrodialyseur.

Marque	SIEBEC 38600 FONTAINE M15
Puissance	45 W
Débit	50 L/h
Hauteur manométrique	3,3
Voltage	Monophasé 220 V
Intensité	0,2 A

I.1.2. Dispositif d'alimentation hydraulique :

La circulation des fluides est réalisée au moyen de trois circuits indépendants, correspondant aux trois types de compartiments de l'empilement, i.e. le diluât, le concentrât et l'électrode. Ce dernier circuit permet la circulation de l'électrolyte à la fois pour le compartiment anodique et pour le compartiment cathodique. Les débits dans ces différents

compartiments sont ajustés au moyen de vannes manuelles. Enfin, les solutions circulent à travers une tuyauterie appropriée en matière plastique.

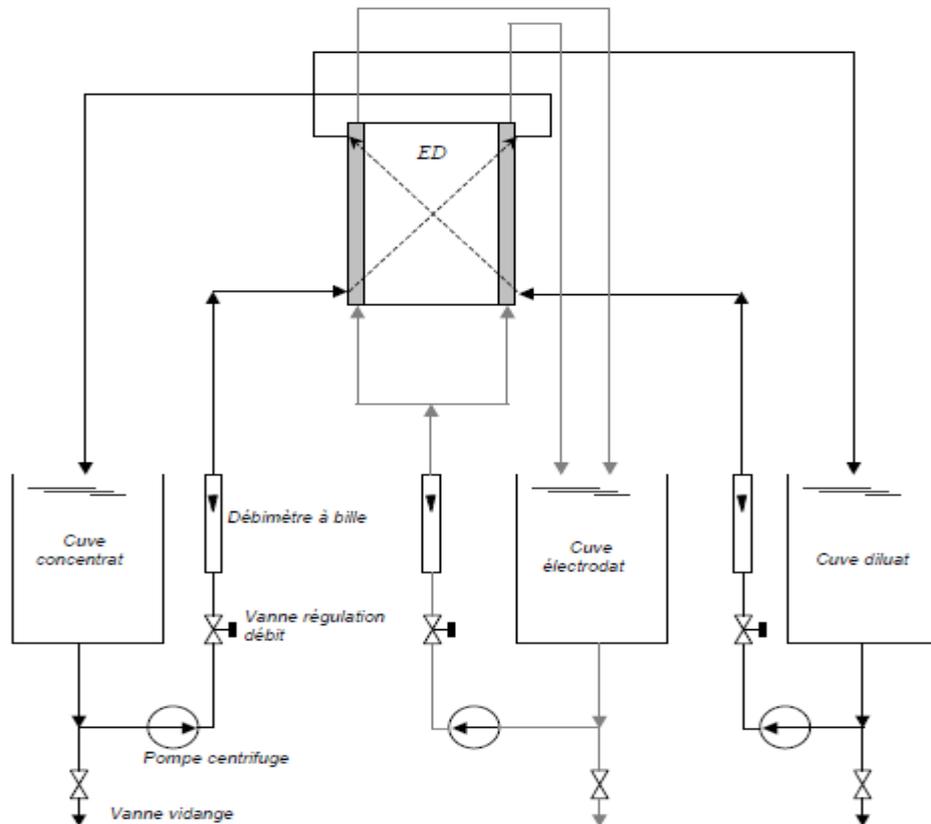


Figure I. 3 : Schéma hydraulique du pilote d'électrodialyse

I.1.3. Dispositif d'alimentation électrique :

Comprend une alimentation du module en courant continu grâce à un générateur de courant branché à l'électrodialyseur. L'alimentation des différentes pompes est assurée par un courant alternatif.

I.2. Réactifs utilisés :

Les produits chimiques utilisés sont les suivants :

- Nitrate de sodium (KNO_3) dont la masse molaire est de 101,01 g/mol et la pureté est supérieure à 98%.

- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) dont la masse molaire est de 142,04 g/mol et la pureté est de 99%.
- Fluorure de sodium (NaF) dont la masse molaire est de 41,99 g/mole et la pureté est de 98%.
- Acide sulfurique (H_2SO_4) à 98% de pureté.
- Hydroxyde de Sodium (NaOH) dont la masse molaire est de 40 g/mol et de pureté de 98%.

Les solutions à différentes concentrations de ces produits ont été préparées avec de l'eau distillée produite par le distillateur du laboratoire.

I.3. Matériel utilisé :

Le matériel utilisé lors des expériences réalisées au laboratoire est détaillé dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 :Matériel utilisé.

Membranes échangeuses d'anions	CMV
Membranes échangeuses de cations	AMV
Electrodes	Plaques en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M15
Générateur de courant	Matrix : MPS-3020 L-1
pH-mètre	Hanna
Conductimètres	Hanna H18733

I.4. Protocole opératoire :

Ce paragraphe présente le protocole employé au cours des expériences menées au laboratoire, il s'agit d'étudier la cinétique d'élimination des fluorures et des nitrates par électrodialyse. Nous avons utilisé des solutions synthétiques de KNO_3 et NaF à plusieurs concentrations en nitrates et fluorures respectivement :

Pour l'étude de l'élimination des fluorures par électrodialyse, nous avons utilisé des solutions de NaF de concentrations diverses en fluorures : 80, 100, 120, 140, 160, 180 mg/L, ces solutions de 1 L ont été introduites dans le compartiment diluât. D'autre part, le compartiment concentrât a été alimenté avec une solution de NaF de 1L à 50 mg/L en

fluorures, cette concentration a été maintenue tout au long des expériences. Le compartiment électrode contient une solution de Na_2SO_4 à 15 g/L.

Concernant les essais d'élimination des nitrates, des solutions de KNO_3 ont été utilisées, celles-ci ont des concentrations en nitrates de : 500, 750, 1000, 1200, 1500 et 2000 mg/L pour un volume de 1L, ces solutions ont été introduites dans le compartiment diluât. Des solutions de 1L de KNO_3 à 300 mg/L en nitrates et de Na_2SO_4 à 15 g/L ont alimenté les compartiments concentrât et électrodes respectivement.

Le tableau I.3 résume les différentes solutions et concentrations dans les différents compartiments.

Tableau I.3 : Solutions et concentrations dans les différents compartiments pour les essais d'élimination des fluorures et nitrates.

Solution	Diluât	Concentrât	Electrode
Fluorures	80, 100, 120, 140, 160, 180 mg/L	50 mg/L	15 g/L de Na_2SO_4
Nitrates	500, 750, 1000, 1200, 1500, 2000 mg/L	300 mg/L	15 g/L de Na_2SO_4

Toutes nos expériences ont été menées en intensiostat, le courant a été fixé en variant la valeur du potentiel appliqué à l'aide du générateur connecté à l'électrodialyseur. Le prélèvement des échantillons à partir des compartiments diluât et concentrât, à des intervalles de temps bien précis est réalisé à travers les vannes de vidanges de l'électrodialyseur comme le montre la Figure I.3

Avant chaque essai effectué, nous avons procédé à l'homogénéisation de nos solutions en les faisant circuler dans l'électrodialyseur sans appliquer de champ électrique, ceci pendant deux minutes. D'autre part, le suivi des conductivités des solutions dans les compartiments diluât et concentrât au cours des expériences, est effectué grâce à deux conductimètres reliés aux deux compartiments.

I.5. Méthodes d'analyse :

L'analyse des échantillons, prélevés au cours des expériences d'élimination des fluorures et des nitrates, a été réalisée au CRTSE (Centre de recherche en technologie du Semi conducteur

et énergétique). Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons opté pour la méthode potentiométrique à électrode sélective car celle-ci est rapide et précise.

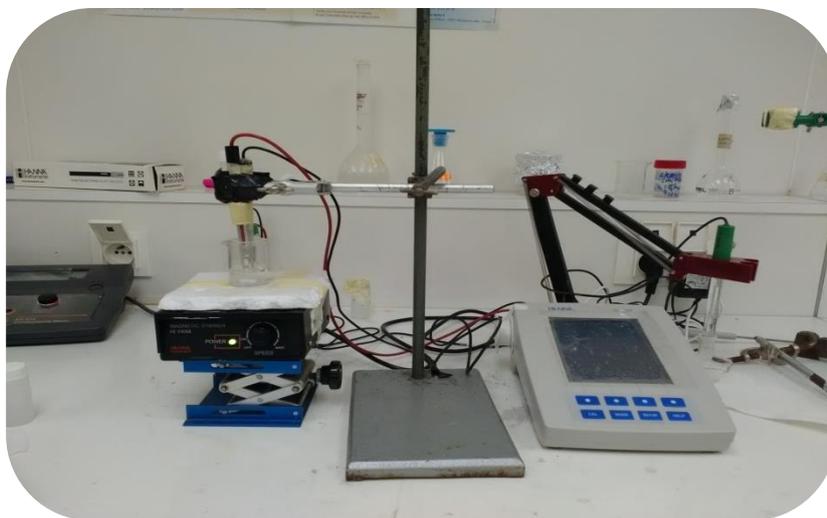


Figure I. 4 : Dispositif d'analyse par électrode sélective

Le dispositif d'analyse comporte :

- Une électrode sélective
- Une électrode de référence remplie avec une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M
- Un agitateur magnétique

Le matériel utilisé lors des analyses par électrode sélective est détaillé en annexe 1.

I.5.1. Mode opératoire :

10 ml de l'échantillon sont mélangés à 2 ml de la solution ISISA (*Interferent Supressant Ionic Strength Adjuster*) dans le cas de l'analyse des nitrates, 5 ml de l'échantillon auxquels on ajoute 5 ml de la solution TISAB dans le cas des fluorures, le mélange est agité à une vitesse modérée, la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après l'introduction de l'électrode dans le mélange.

Les solutions ISISA et TISAB ont pour rôle d'ajuster la force ionique et le pH mais aussi d'éliminer toutes les interférences des autres ions qui peuvent erroner les mesures. Les méthodes de préparation de ces solutions ainsi que les conseils de mesure sont détaillés en annexes 2 et 3.

I.5.2. Courbe d'étalonnage :

Avant chaque série d'analyse, il est important de procéder à l'étalonnage de l'ionomètre, pour cela une courbe d'étalonnage est établie en déterminant le potentiel électrique de différentes solutions étalons dont les concentrations sont connues dans le cas de l'analyse des nitrates : 250, 500, 1000, 2000 et 2500 mg/L en NO_3^- ces solutions sont préparées en effectuant des dilutions à partir d'une solution mère à 5000 mg/L de NaNO_3 .

Pour l'analyse des fluorures, une solution mère de NaF à 150 mg/L en F^- est utilisée à partir de laquelle plusieurs dilutions sont réalisées : 10, 30, 60, 100 mg/L.

La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Log de la concentration des échantillons.

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

Les différentes courbes d'étalonnage pour l'analyse des fluorures et nitrates sont illustrées en annexes 4 et 5.

CHAPITRE II

Résultats et discussion

II.2. Elimination des nitrates par électrodialyse :

II.2.1. Détermination du courant limite :

Afin de déterminer la valeur du courant limite à ne pas dépasser lors des essais d'élimination des nitrates et éviter ainsi le phénomène de polarisation, nous avons déterminé la courbe intensité-potentiel pour une solution de 1L de KNO_3 à 1200 mg/L en nitrates, introduite dans le compartiment diluât, la courbe intensité-potentiel est présentée dans la figure II.1 :

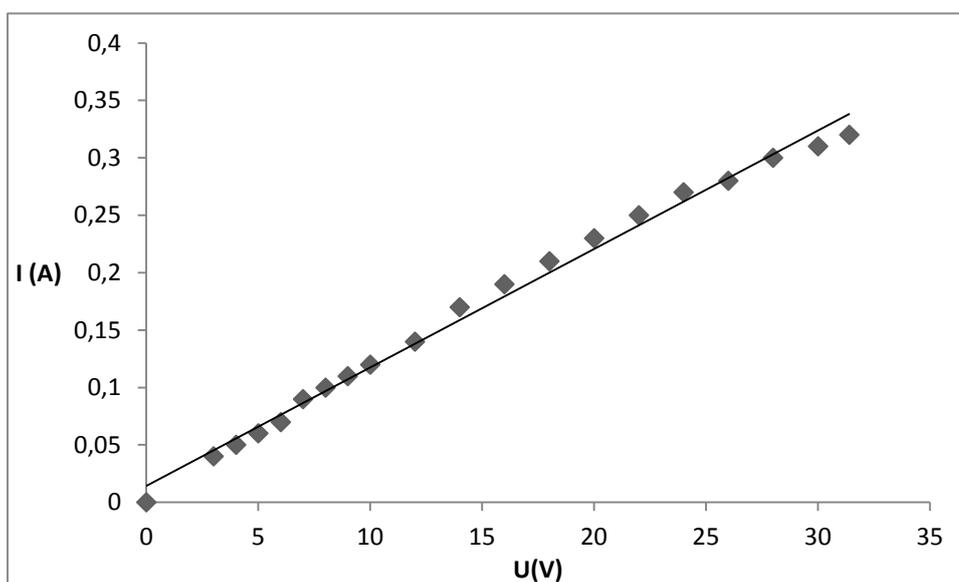


Figure II. 1 : Courbe intensité-potentiel (Nitrates)

La courbe intensité-potentiel est linéaire, le système obéit à la loi d'Ohm, ceci est valable pour toutes les valeurs de potentiel, il n'y a donc pas de risque de polarisation de concentration, ainsi, nous avons la possibilité de travailler sur toute la gamme de courant.

II.2.2. Etude de l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination des nitrates par ED :

Afin d'étudier l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination des nitrates par ED, nous avons fait varier l'intensité ($I= 0,05\text{A}$, $I= 0,1\text{ A}$ et $I=0,2\text{ A}$), pour les conditions opératoires décrites ci-dessous :

- Compartiment diluât : solution de 1L de KNO_3 à 1200 mg/L en nitrates.
- Compartiment concentrât : solution de 1L de KNO_3 à 500 mg/L en nitrates.
- Compartiment électrodes : solution d'électrolyte Na_2SO_4 à 15 g/L.

Au cours des essais, nous avons suivi en outre, la conductivité dans les compartiments diluât et concentrât ce qui nous a permis d'obtenir les résultats illustrés dans les figures II.2 et II.3.

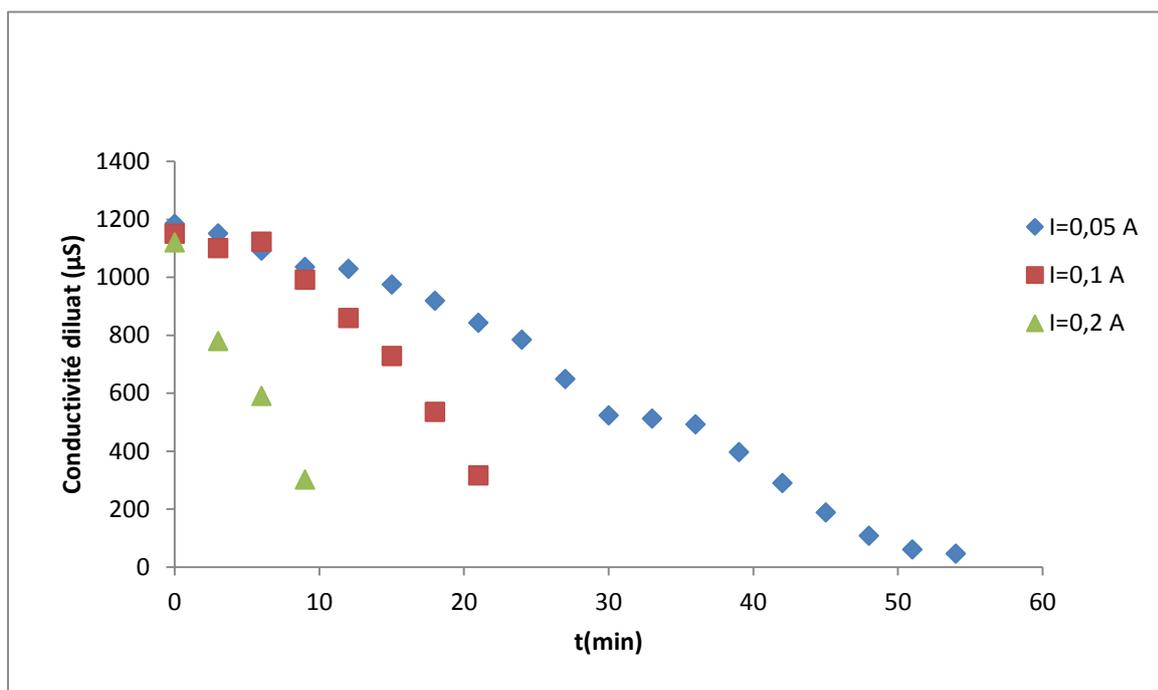


Figure II. 2 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant

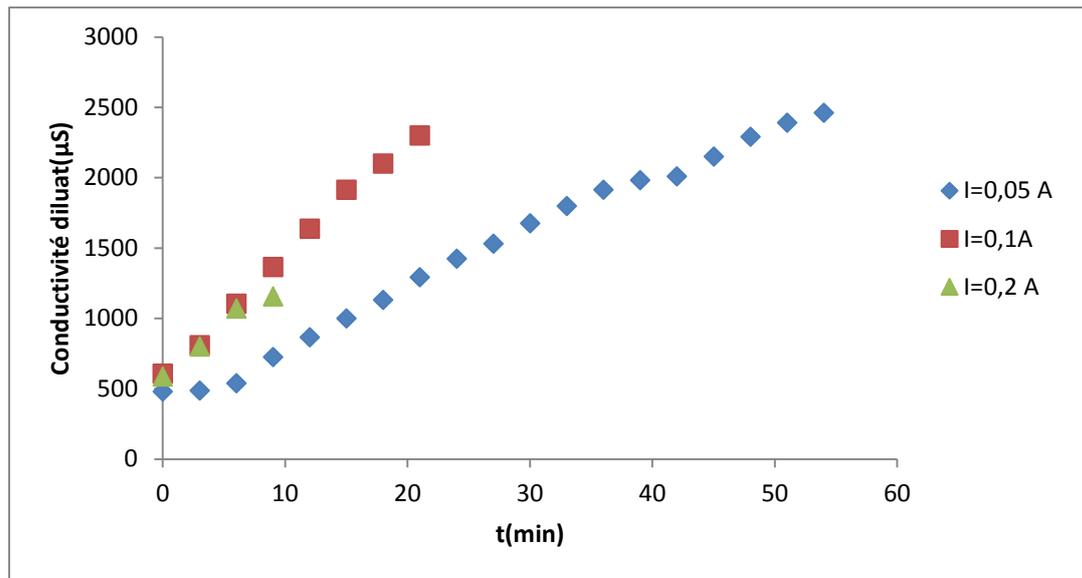


Figure II.3 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant

Une diminution de la conductivité dans le compartiment diluât est constatée, pratiquement tous les ions nitrates sont passés à travers les membranes pour l'intensité $I=0,05A$. La migration des ions du compartiment diluât vers le compartiment concentrât est également apparente pour les intensités $I=0,1 A$ et $I=0,2 A$ pour un temps beaucoup plus court.

L'analyse des échantillons prélevés lors des essais à partir des compartiments diluât et concentrât, par électrode spécifique aux ions nitrates, a permis d'obtenir les courbes illustrée dans les figures II.4 et II.5.

Nous constatons que pour chaque valeur d'intensité de courant nous avons pu obtenir une élimination complète ou quasi complète des ions nitrates, ce qui montre qu'il y a eu migration des ions du compartiment diluât vers compartiment concentrât.

Nous remarquons aussi que l'élimination a été rapide pour les valeurs d'intensité de $I=0,2 A$, et $I= 0,1 A$, de plus, l'élimination a atteint plus de 80% durant un temps court (9 et 21 minutes respectivement).

L'intensité $I= 0,05A$ a permis d'obtenir une bonne élimination, cependant le temps de l'opération est nettement plus long (54 minutes) ce qui ne peut absolument pas nous arranger pour la suite des essais, car nous utiliserons des solutions avec des concentrations plus élevées qui prendront probablement, beaucoup plus de temps.

Le passage des ions nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrât est rapide pour les valeurs d'intensité élevées $I=0,1$ A et $I= 0,2$ A. Nous constatons que la vitesse de transfert des ions est proportionnelle à l'intensité de courant.

Pour un traitement efficace des rejets PV, nous devons considérer l'aspect du temps et de l'énergie donc du coût. Or, les trois valeurs d'intensités donnent des taux d'élimination de plus de 80 % (figure II.6), toutefois, l'intensité de courant $I = 0,1$ A présente le temps d'élimination le plus raisonnable (figure II.7) qui permettra de suivre l'élimination des ions nitrates de la meilleure façon.

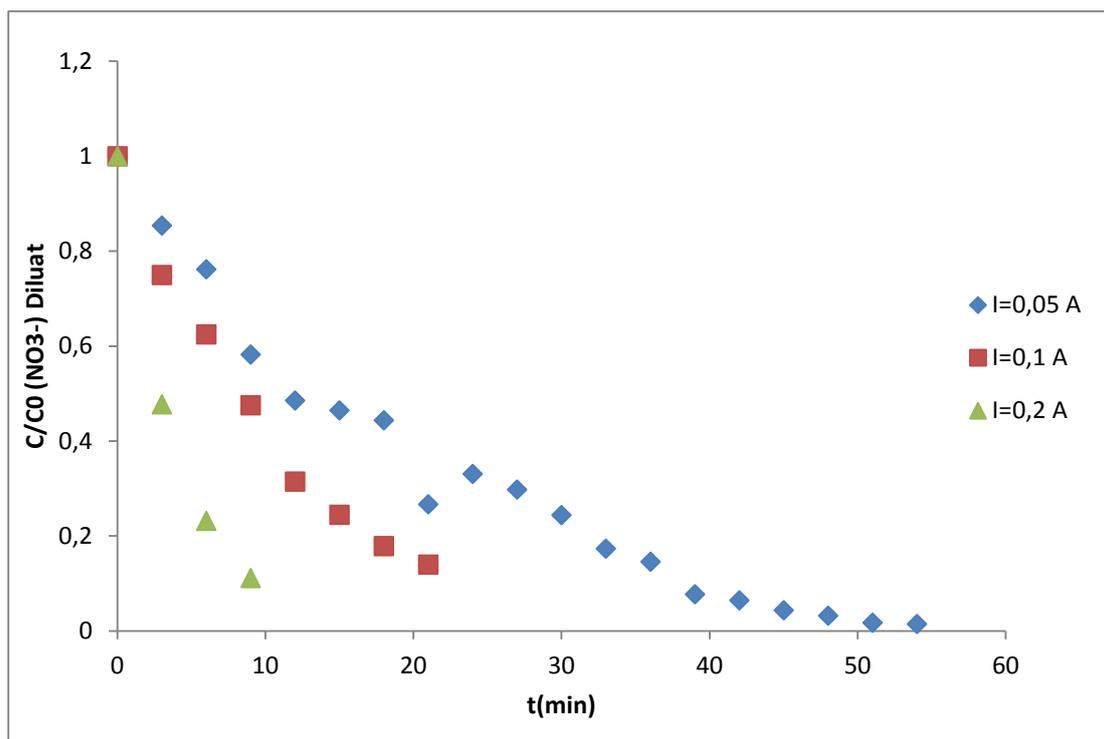


Figure II. 4 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluat en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant.

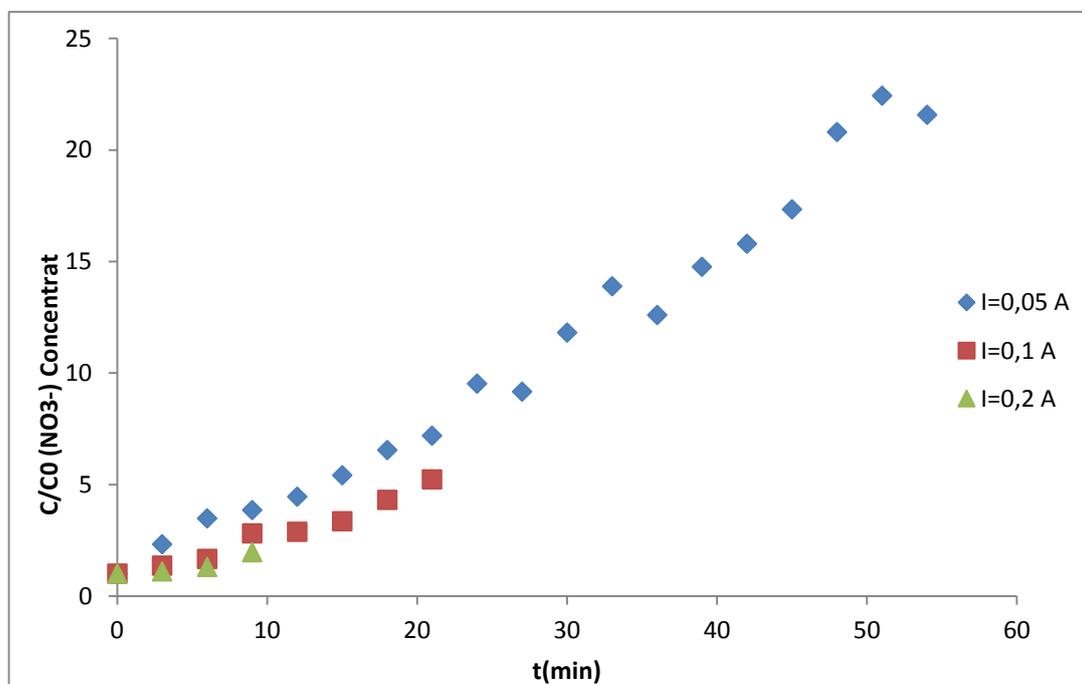


Figure II. 5 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrat en fonction du temps pour différentes valeurs d'intensité de courant.

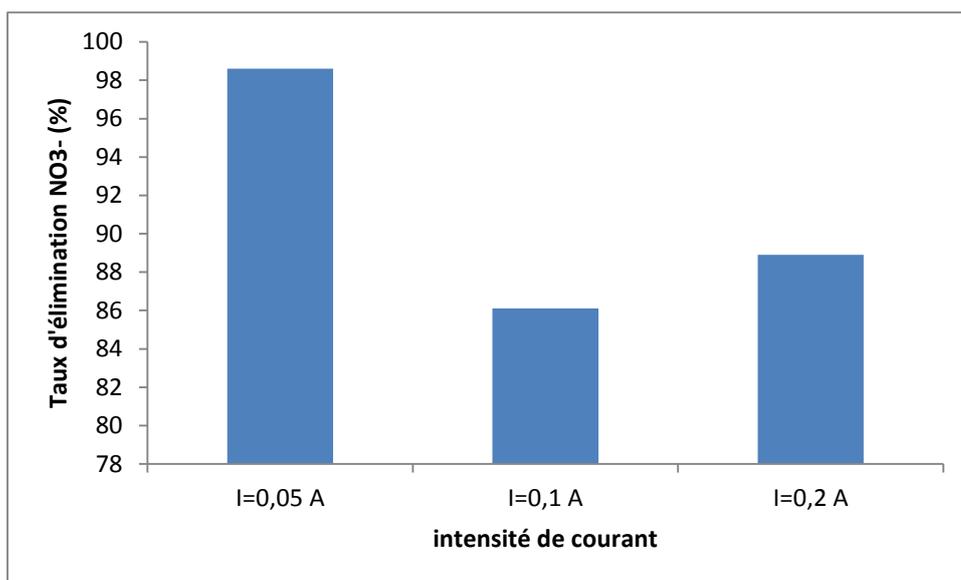


Figure II.6 : Taux d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.

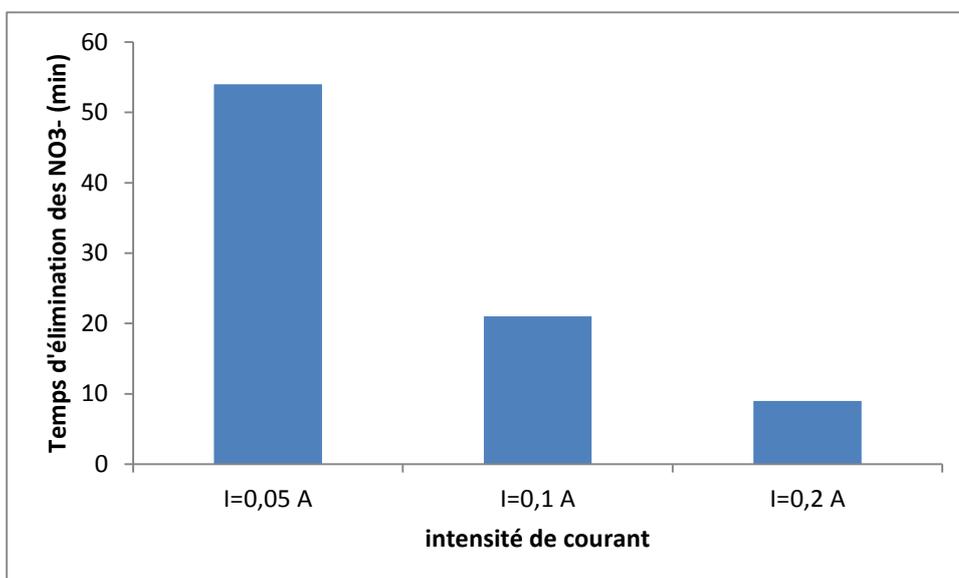


Figure II.7 : Temps d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque valeur d'intensité de courant.

II.2.3. Influence de la concentration initiale sur l'élimination des nitrates par ED :

Afin de déterminer l'effet de la concentration initiale des nitrates sur l'efficacité de l'élimination par ED, nous avons varié les concentrations initiales (500, 750, 1000, 1200, 1500 et 2000 mg/L) de solution dans le compartiment diluat en fixant l'intensité de courant à 0,1 A. Les figures II.8 et II.9.

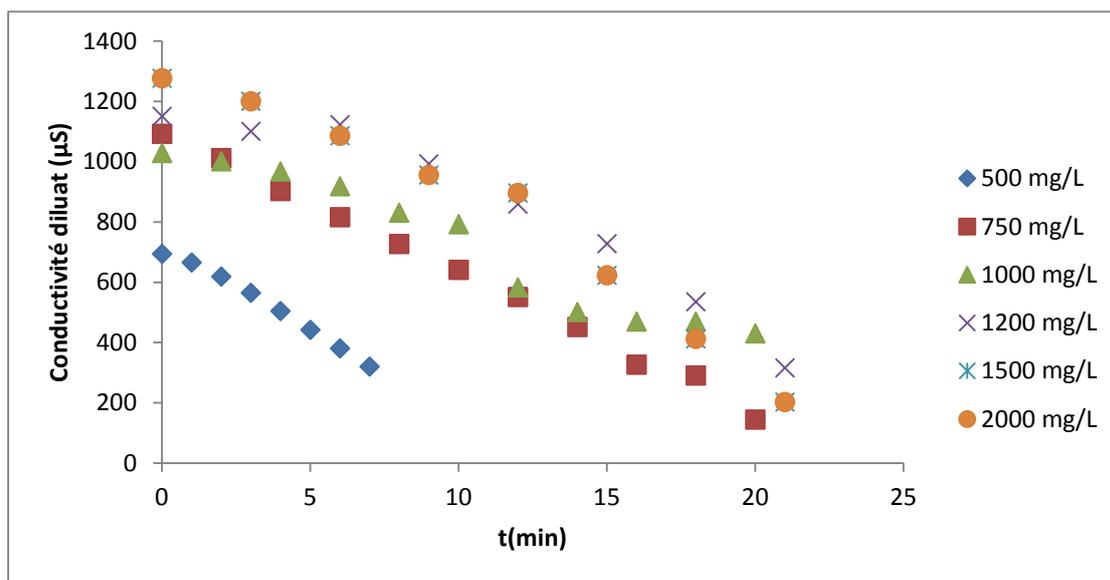


Figure II. 8 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour chaque valeur de concentration initiale.

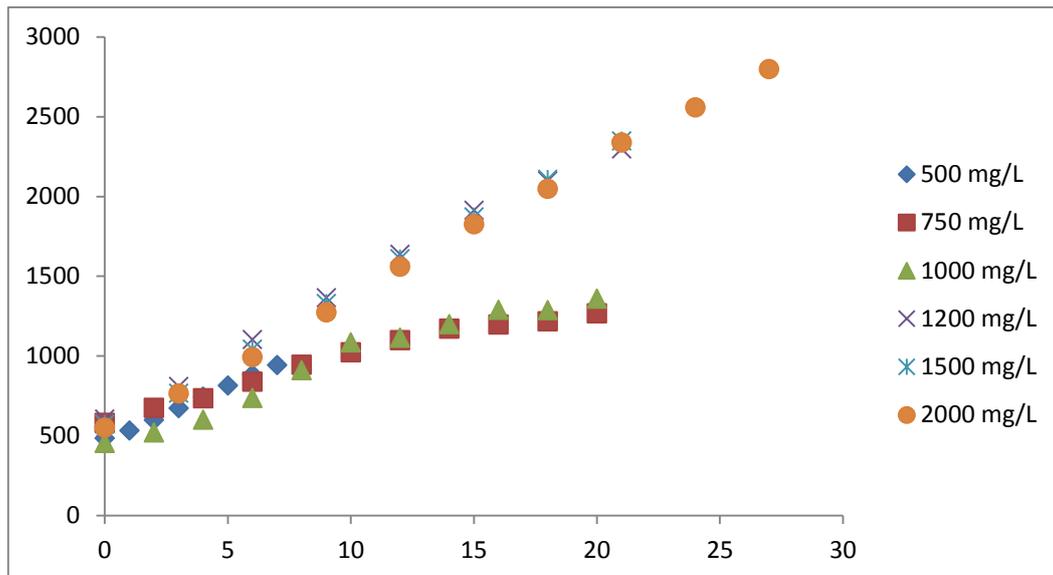


Figure II.9 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiales.

Une diminution apparente des conductivités dans le compartiment diluât est observée pour toutes les valeurs de concentrations initiales. Les concentrations initiales faibles impliquent une migration des ions plus rapide. Cependant, le transport des ions pour des concentrations initiales fortes est plus lent, on le remarque bien pour celles de 1500 et 2000 mg/L. Les figures II.10 et II.11 montrent l'évolution des concentrations dans les compartiments diluât et concentrât pour chaque valeur de concentration initiale obtenue après analyse par électrode spécifique aux ions nitrates :

La concentration initiale de 500 mg/L donne une élimination d'environ 70% celle-ci a été la plus rapide (7 minutes), pour les autres valeurs de concentrations initiales l'élimination a été quasi-totale (figure II.12). Toute fois, les valeurs de concentrations les plus élevées impliquent une durée d'élimination plus longue, c'est le cas des valeurs 1500 et 2000 mg/L (figure II.13).

Les concentrations de 750, 1000 et 1200 mg/L donne un bon rendement d'élimination pour des temps raisonnables. Cependant, à la 10ème minutes la concentration de 1000 mg/L donne le meilleur taux d'élimination, de plus, la concentration des NO_3^- augmente de façon exponentielle dans le compartiment concentrât pour cette valeur, pour cela, nous avons choisi cette valeur de concentration initiales pour la suite de nos essais.

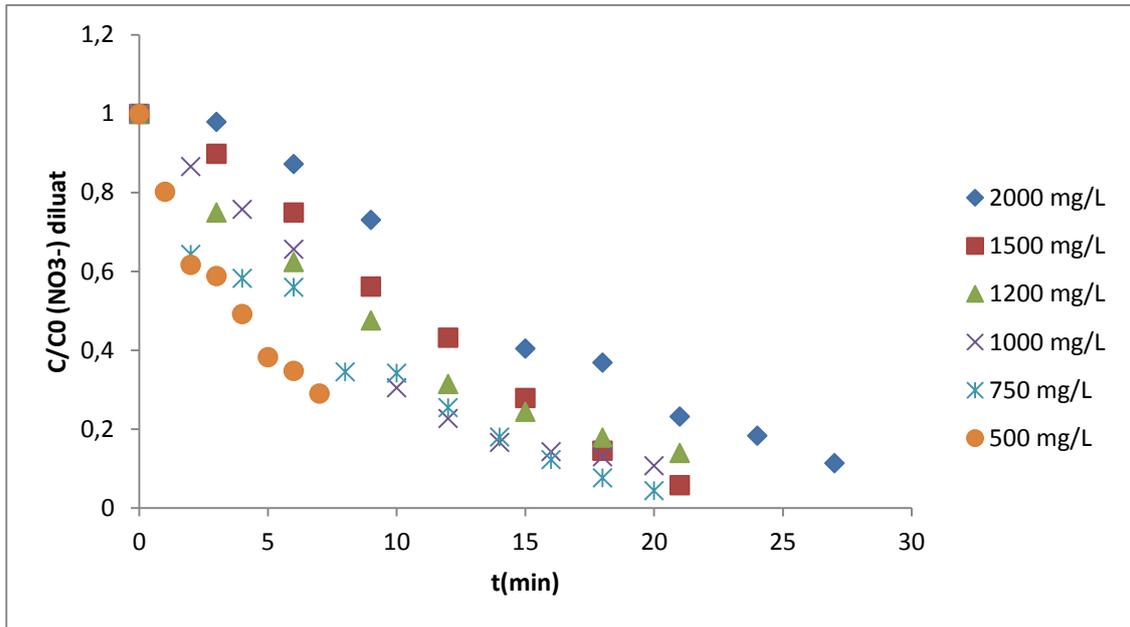


Figure II.10: Evolution des concentrations des NO₃⁻ dans le compartiment diluat en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.

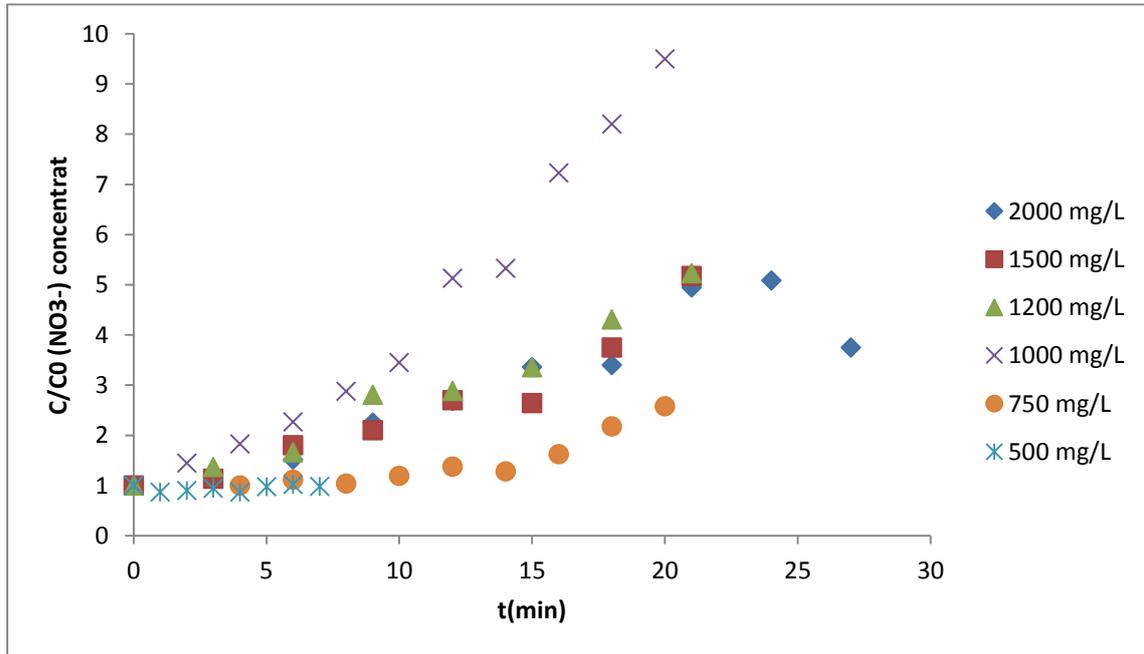


Figure II.11 : Evolution des concentrations des NO₃⁻ dans le compartiment concentrat en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.

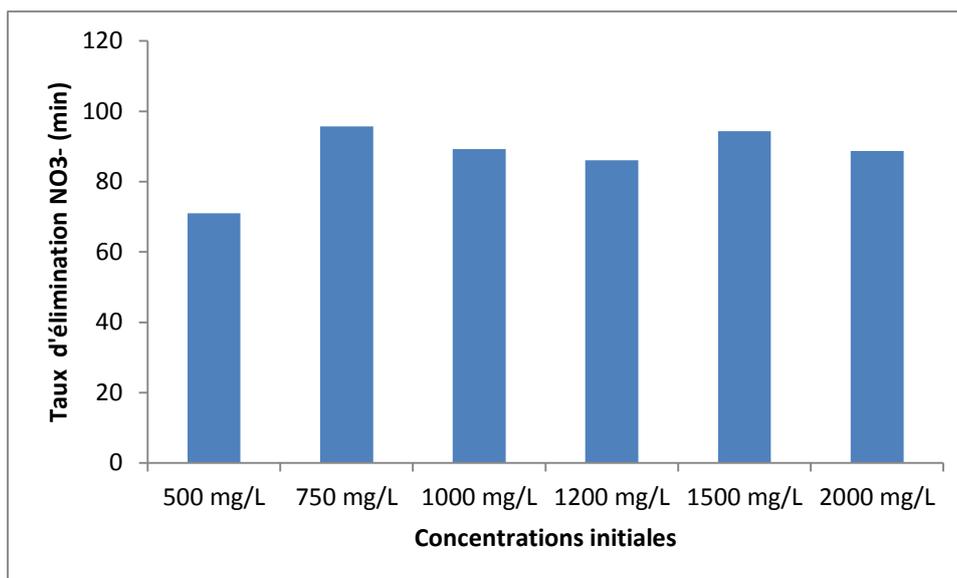


Figure II. 12 : Taux d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque valeur de concentration initiale

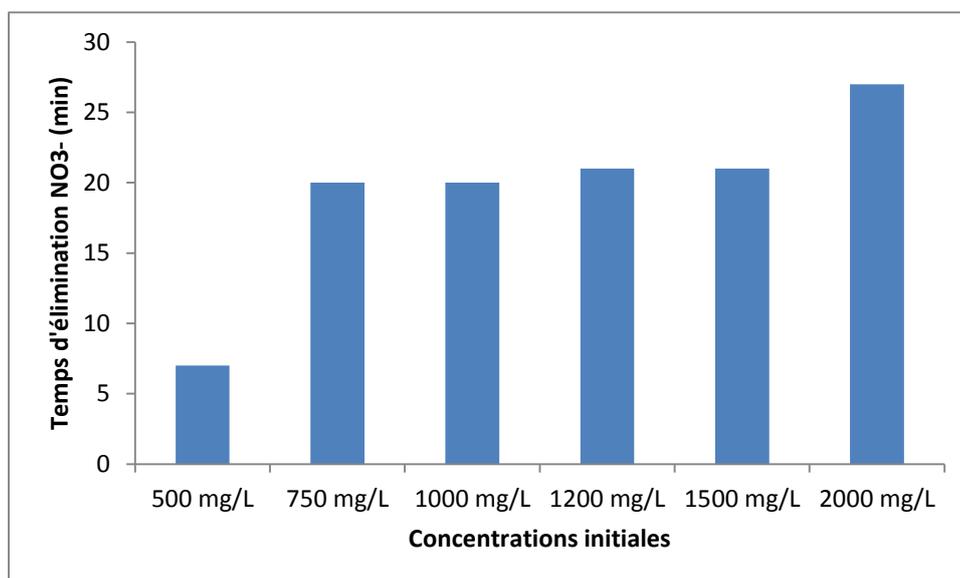


Figure II. 13 : Temps d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque valeur de concentrations initiale

II.2.4. Influence du pH sur l'élimination des nitrates par ED :

Nous avons étudié l'effet du pH sur l'élimination des nitrates par ED, pour cela nous avons fait varier le pH (acide (pH= 2), neutre (pH=7,5) et basique (pH=12) pour une solution de concentration de 1000 mg/L en NO_3^- en fixant l'intensité de courant à 0,1 A. La mesure des conductivités en temps réel dans les deux compartiments diluat et concentrat a donné les résultats représentés dans les figures II.14 et II.15 :

Les conductivités augmentent dans le compartiment concentrat et diminuent dans le compartiment diluat, il y a bien eu migration des NO_3^- d'un compartiment à l'autre. Pour un pH acide et basique, les conductivités dans le compartiment concentrat atteignent les valeurs les plus élevées. Une migration importante d'ions a été enregistrée pour ces pH.

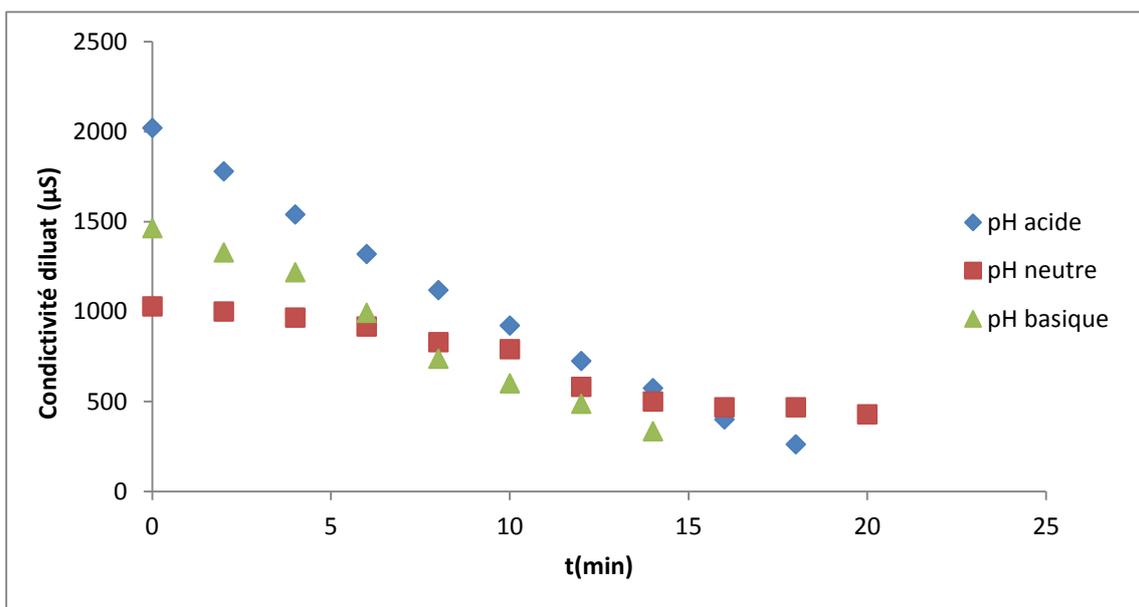


Figure II. 14 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluat en fonction du temps pour différents domaines de pH

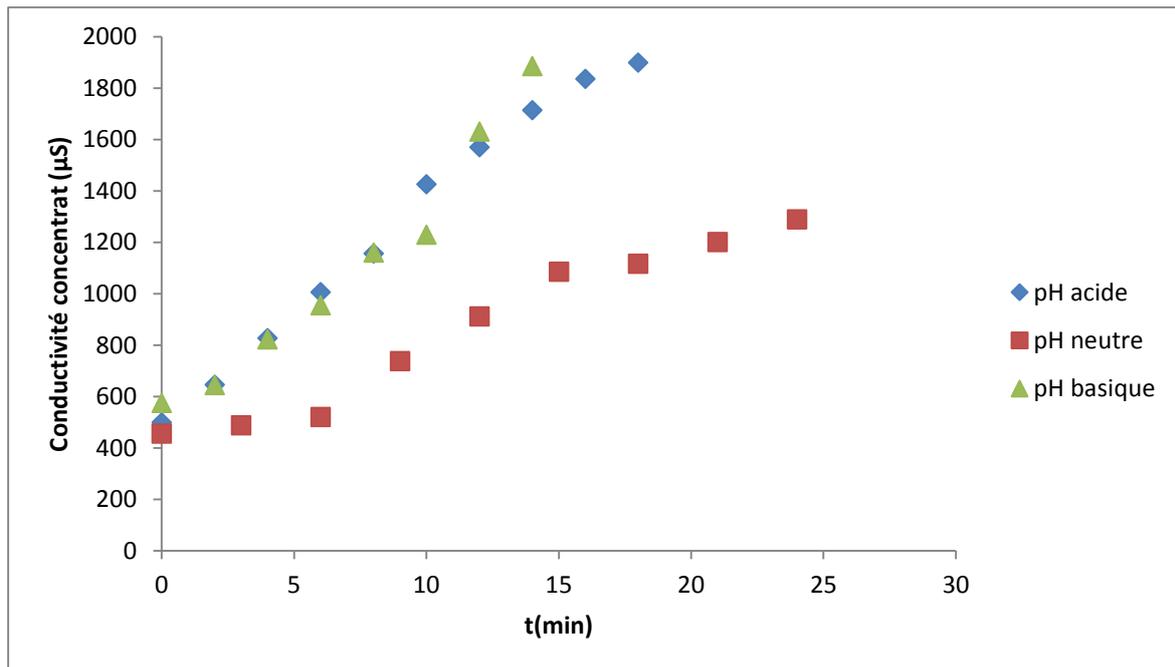


Figure II.15 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différents domaines de pH

L'évolution des concentrations dans chaque compartiment, représentée en figure II.16 e II.17 montre une chute de la concentration des NO_3^- dans le compartiment diluat et son augmentation dans le compartiment concentrat, pour chaque pH, ceci vient consolider les résultats des conductivités.

A pH neutre, l'élimination des NO_3^- est plus lente, cependant un taux d'élimination important est atteint figure II.18. Le pH basique permet une élimination la plus courte (14 minutes) pour un taux de 80%. Toute fois, le pH acide favorise le plus l'élimination des NO_3^- . En effet, nous avons obtenu la meilleure chute de concentration dans le compartiment diluat pour ce pH au bout de 18 minutes (figure II.19).

Le pH acide favorise l'élimination des anions car la présence des ions H^+ ne gêne pas le transfère des nitrates et fluorures à travers les membranes, ce qui n'est pas le cas pour le pH basique où les ions OH^- entrent en compétition avec les autres anions moins mobiles et ralentissent ainsi l'élimination [85].

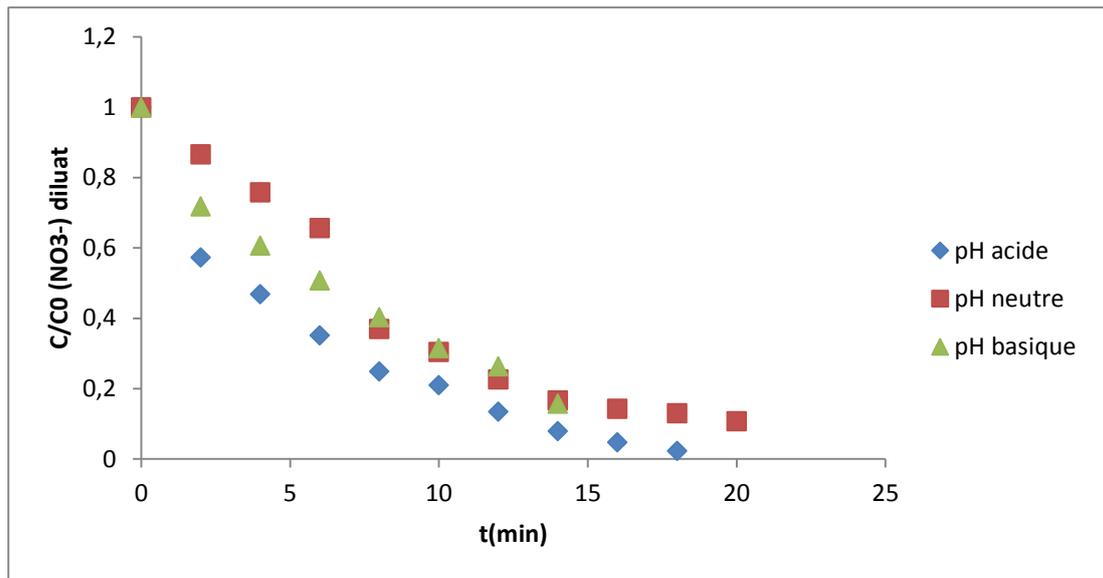


Figure II.16 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment diluât en fonction du temps.

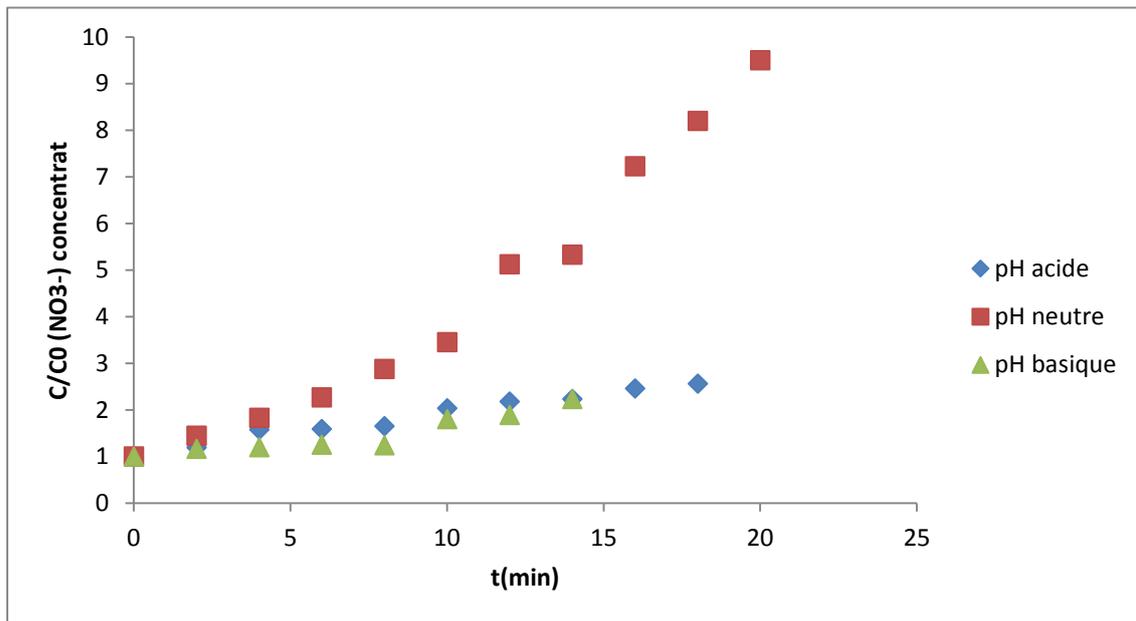


Figure II.17 : Evolution des concentrations des NO_3^- dans le compartiment concentrât en fonction du temps.

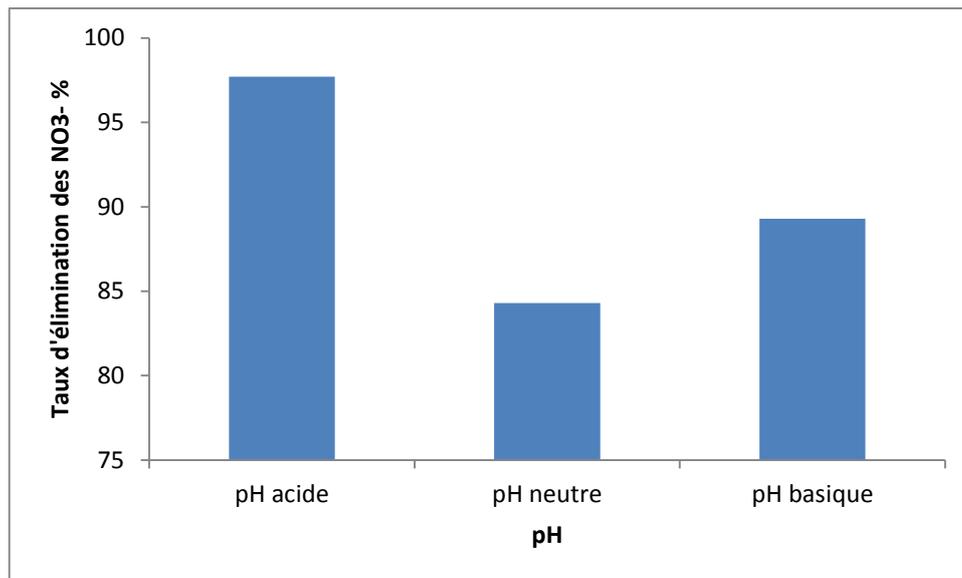


Figure II. 18 : Taux d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque domaine de pH

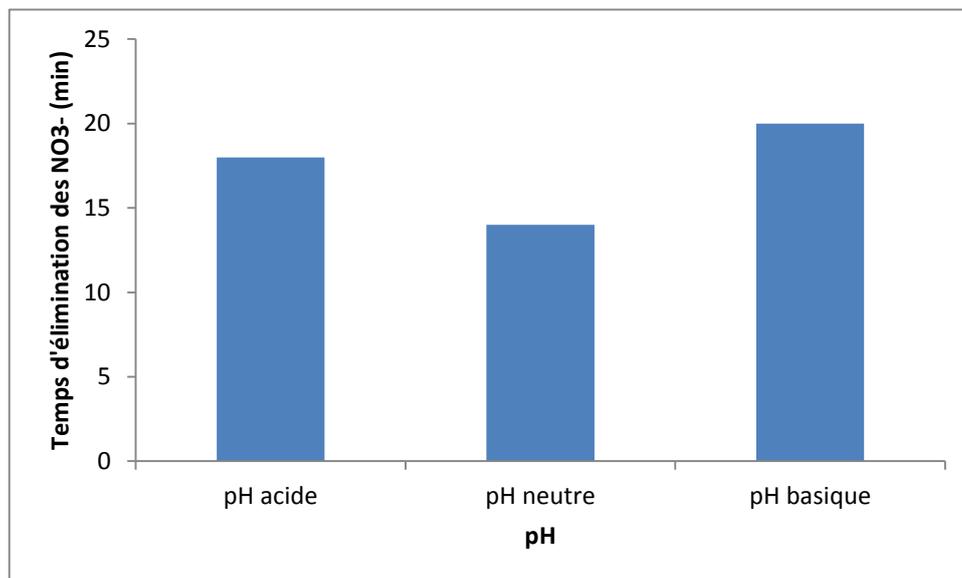


Figure II. 19 : Temps d'élimination des NO₃⁻ correspondant à chaque domaine de pH

II.1. Elimination des Fluorures par électrodialyse :

II.1.1. Détermination du courant limite :

Le but de cette expérience est la détermination de l'intensité de courant maximale à ne pas dépasser afin d'éviter d'endommager les membranes échangeuses d'ions utilisées.

Pour une solution de 1L de NaF à 100 mg/L en fluorures, nous avons relevé les valeurs de l'intensité du courant induites correspondantes aux différentes valeurs de la tension électrique appliquée, la courbe obtenue est illustrée dans la figure II.20 :

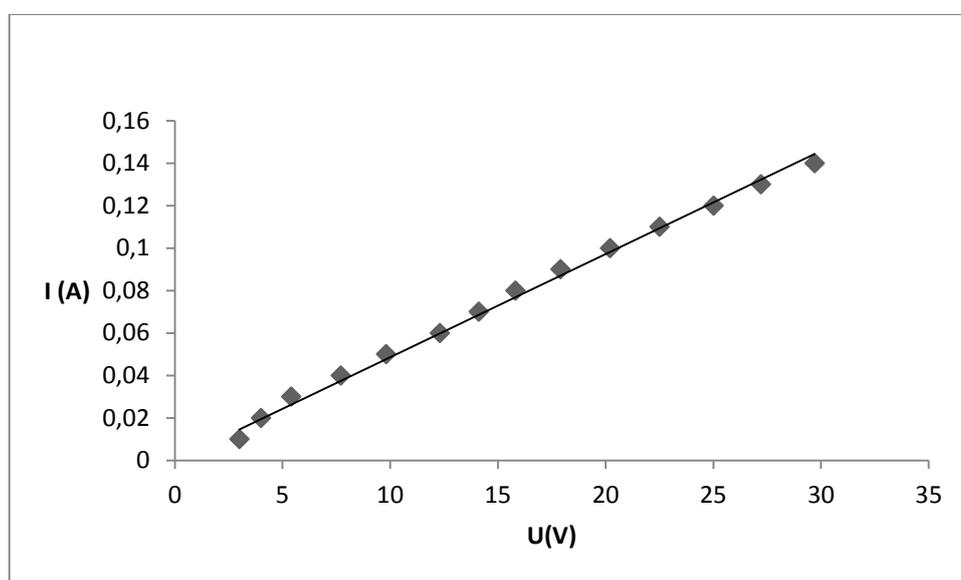


Figure II. 20: Courbe intensité-potential (Fluorures)

Nous remarquons que la courbe intensité-potential est linéaire, elle obéit à la loi d'Ohm, ceci se vérifie jusqu'à la valeur $U = 29,7$ V qui correspond à la tension maximale délivrée par l'alimentation électrique.

La valeur du courant limite n'est pas atteinte, par conséquent le flux ionique (F^-) n'a pas atteint sa valeur maximale, dans ce cas, la polarisation de la concentration au niveau de l'interface membrane-solution n'est pas risquée. Nous avons donc la possibilité de travailler sur toute la gamme de courant, y compris les valeurs maximales.

II.1.2. Etude de l'influence de l'intensité de courant sur l'élimination des fluorures par ED :

L'étude de l'influence de la densité de courant sur l'élimination des ions fluorures, nous permet de voir et de prévoir le comportement ces ions, pour les mêmes conditions opératoires. En outre, cela nous permet de déterminer un courant optimal qui nous permettra de poursuivre nos essais.

Dans cette partie, nous avons fait varier l'intensité de courant ($I = 0,05 \text{ A}$, $I = 0,07 \text{ A}$ et $I = 0,1 \text{ A}$), pour les conditions opératoires suivantes :

- Compartiment diluât : 1L de solution de NaF à 100 mg/L en fluorures.
- Compartiment concentrât : 1L de solution de NaF à 50 mg/L en fluorures.
- Compartiment électrodes : 1L de solution d'électrolyte Na_2SO_4 à 15 g/L.

Le suivi de la conductivité des solutions dans les compartiments diluât et concentrât au cours des expériences a permis d'obtenir les courbes des figures II.21 et II.22 :

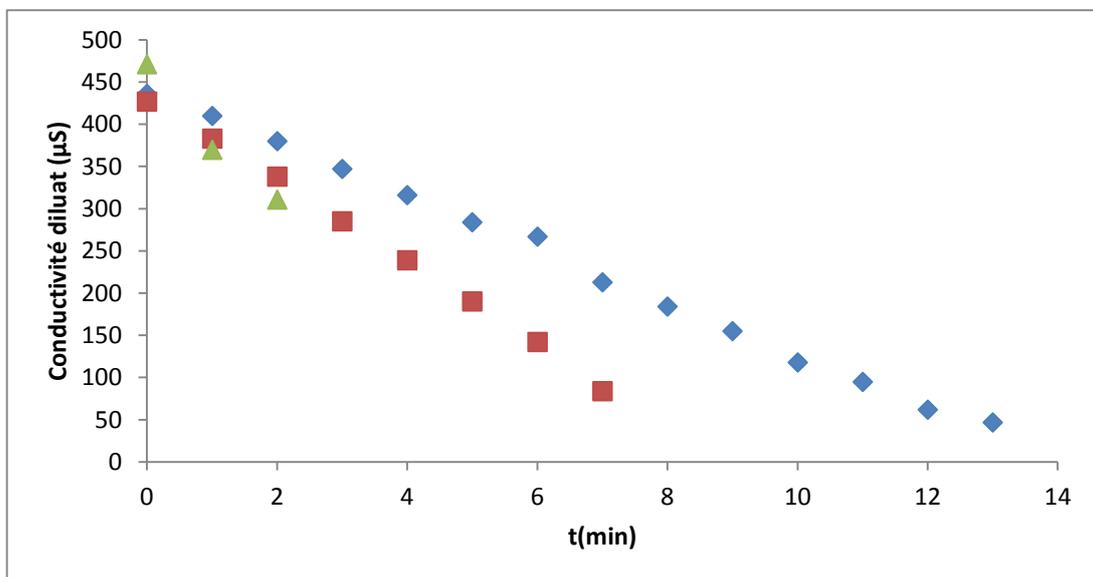


Figure II. 21 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluât pour différentes valeur d'intensité de courant

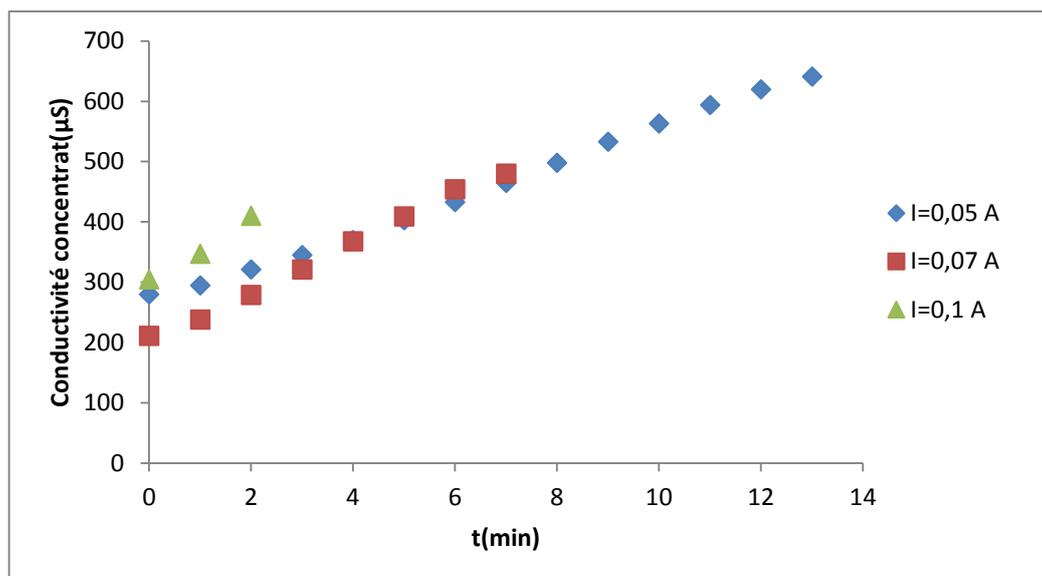


Figure II. 22 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant

Pour chaque valeur d'intensité de courant, on remarque une chute de la conductivité dans le compartiment diluât, et une augmentation dans le compartiment concentrât, ceci montre qu'il y a bien eu migration des ions fluorures de la solution diluât vers la solution concentrât à travers les membranes.

Les échantillons prélevés à partir des compartiments diluât et concentrât au cours des essais, sont analysés par potentiométrie à l'aide d'une électrode sélective, afin de déterminer la variation des concentrations en fluorures dans les deux compartiments, les résultats obtenus sont représentés dans la figure II.23 et II.24.

La diminution de la concentration des fluorures dans le diluât et son augmentation dans le concentrât vient confirmer les résultats des conductivités. On a obtenu une élimination des fluorures pour chaque valeur d'intensité de courant. Les résultats pour l'intensité $I = 0,1$ A montrent une élimination très rapide des ions fluorures.

L'intensité $I = 0,05$ A a conduit à une élimination quasi-totale, cependant l'opération a pris 13 minutes (figure II.26) pour atteindre 31,4 V, valeur de tension maximale fournie par l'alimentation électrique, ce qui est long comparé aux intensités les plus élevées.

Pour la valeur $I = 0,07$ A, l'élimination a duré 7 minutes la chute de la concentration est quasi linéaire pour un taux d'élimination d'environ 80% (figure II.25). Nous remarquons qu'avec une intensité de $I = 0,1$ A, nous avons pu obtenir une élimination des ions fluorures d'environ 50 % au bout de 2 minutes seulement.

De ces résultats, nous pouvons affirmer que l'élimination des ions fluorures par ED dépend de l'intensité de courant, l'élimination est lente pour les intensités les plus faibles et inversement elle est plus rapide pour les fortes intensités.

Notre objectif est l'élimination des ions F^- des rejets des industries PV, et sachant que ces rejets contiennent en plus des fluorures, des nitrates dont nous avons préalablement déterminé le courant optimal d'élimination qui est de 0,1 A et vu que celui-ci donne des résultats acceptables pour les fluorures également, nous avons choisi de garder cette valeur pour le reste de nos essais.

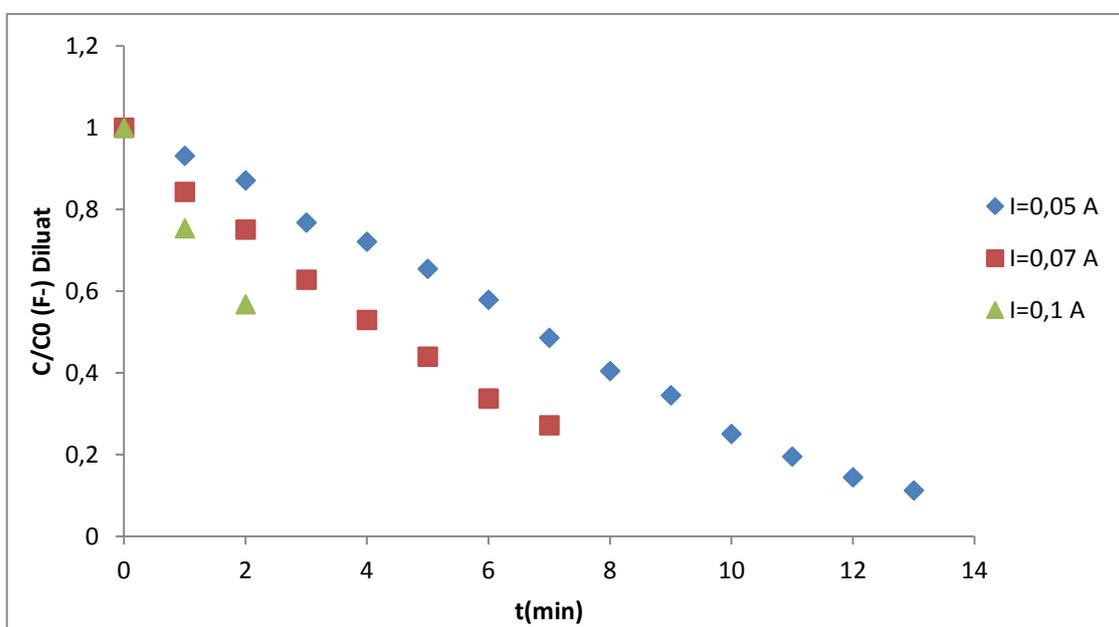


Figure II. 23 : Evolution des concentrations en (F⁻) dans le compartiment diluât pour différentes valeurs d'intensité de courant.

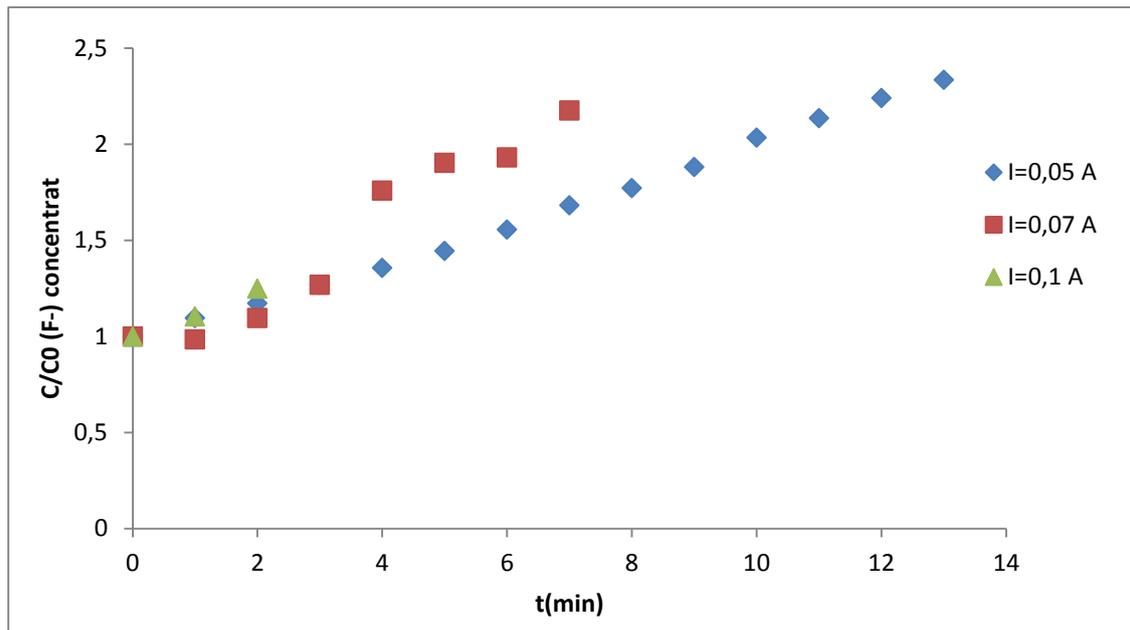


Figure II. 24 : Evolution des concentrations en (F⁻) dans le compartiment concentrât pour différentes valeurs d'intensité de courant.

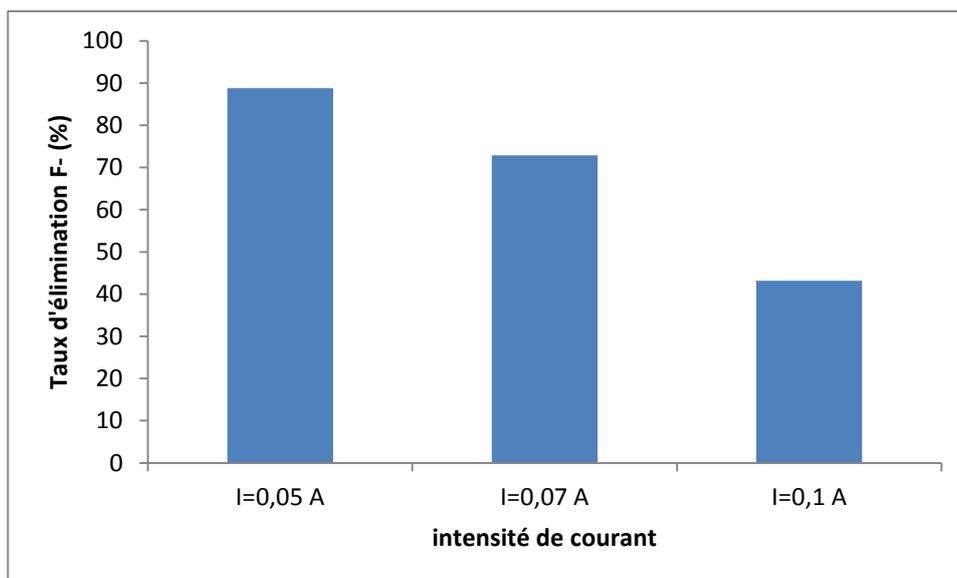


Figure II. 25 : Taux d'élimination des F- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant

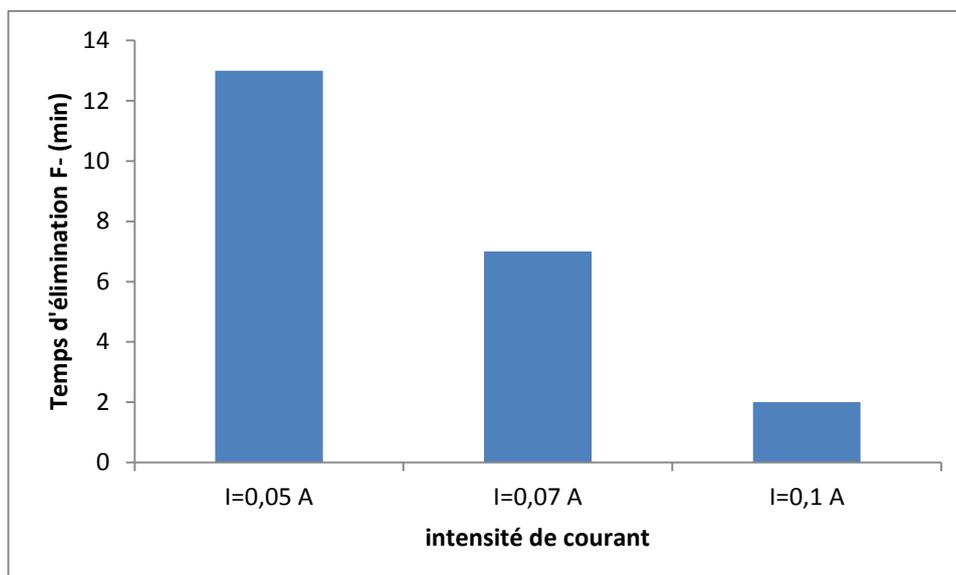


Figure II. 26 : Temps d'élimination des F- correspondant à chaque valeur d'intensité de courant

II.1.3. Influence de la concentration initiale sur l'élimination des fluorures par ED :

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale des fluorures sur l'ED en variant la concentration initiale dans le compartiment diluât à savoir (80, 100, 120, 140, 160 et 180 mg/L) tout en fixant l'intensité de courant à 0,1 A. L'évolution des conductivités dans les deux compartiments diluât et concentrât, mesurées au cours des essais sont représentées Figure II.27 et II.28

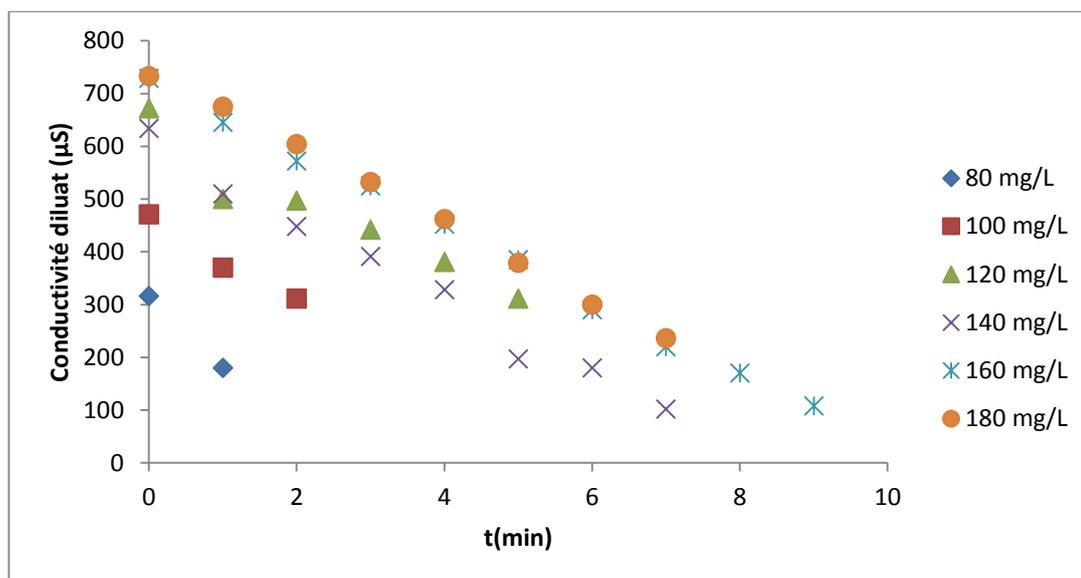


Figure II.27 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluât pour différentes valeurs de concentration initiale.

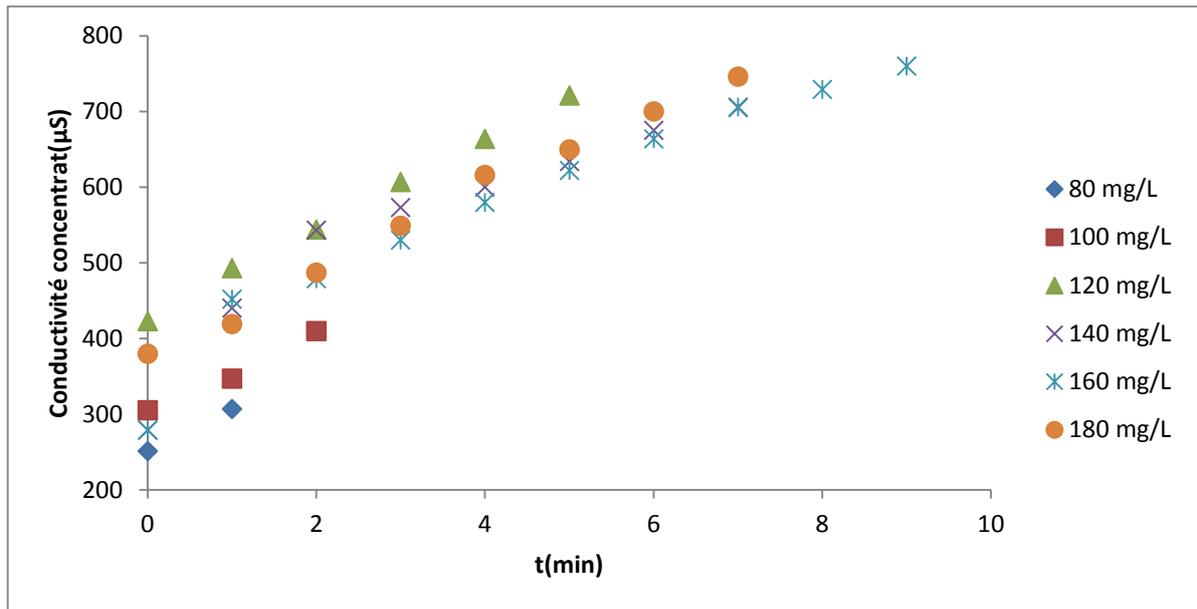


Figure II.28 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.

La conductivité dans le compartiment diluât a nettement chuté, ceci est vérifié pour chaque valeur de concentration initiale. La migration des ions F^- du compartiment diluât vers le compartiment concentrât est d'autant plus rapide que la concentration initiale est faible. L'analyse des échantillons prélevés des compartiments diluât et concentrât par électrode sélective a permis de déterminer l'évolution des concentrations illustrée en figure II.29 et II.30. L'évolution des concentrations dans les deux compartiments suit celle des conductivités. Pour les faibles concentrations initiales en fluorures, l'élimination de ces ions est rapide. En effet, on obtient une élimination au bout de 1 et 2 minutes pour des concentrations initiales en F^- de 80 et 100 mg/L respectivement. Les concentrations initiales fortes telles que 160 et 180 mg/L nécessitent un temps plus long. Les solutions dont la concentration initiale est de 120 et 140 mg/L sont traitées pendant 5 et 7 minutes respectivement (figure II.32). Un taux d'élimination meilleur (70% environ) est obtenu pour 140 mg/L au bout de 7 minutes (figure II.31) ce qu'on estime être un temps raisonnable pour pouvoir suivre l'élimination des fluorures.

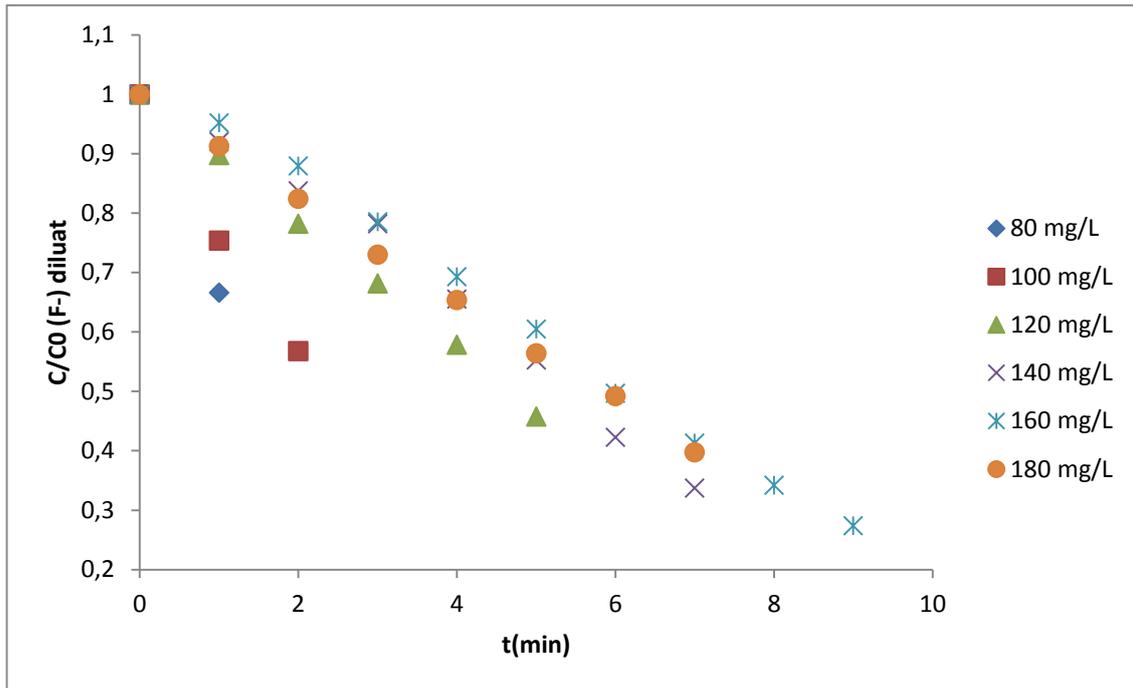


Figure II.29 : Evolution des concentrations dans le compartiment diluat en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale.

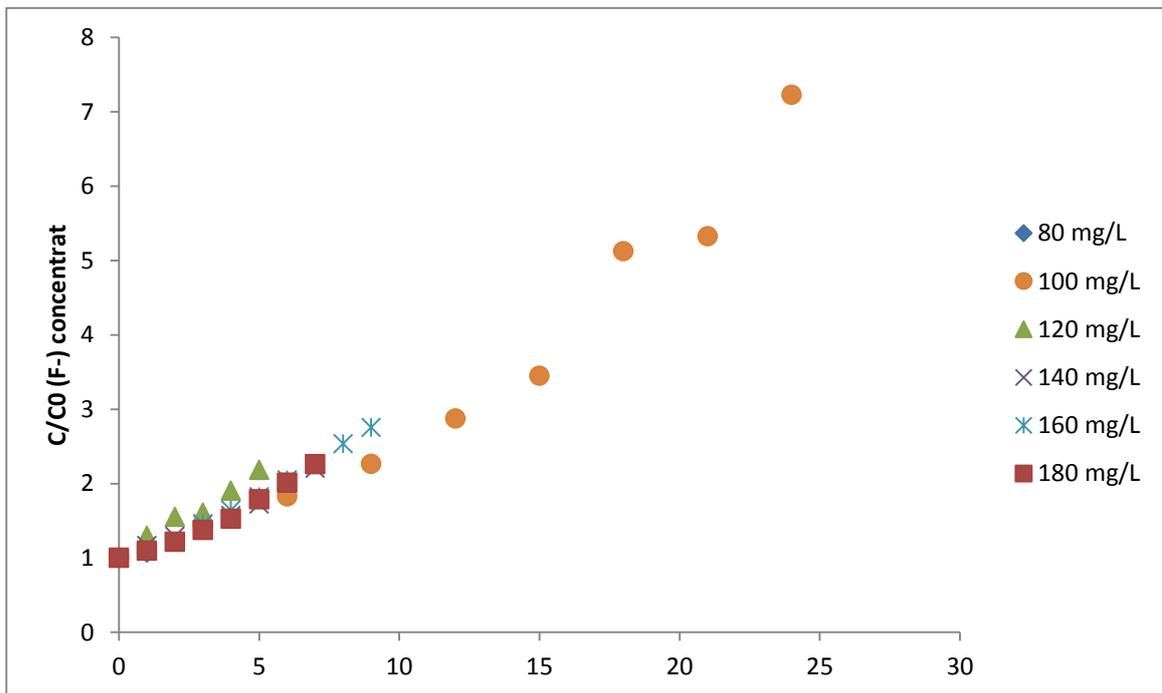


Figure II. 30 : Evolution des concentrations dans le compartiment concentrat en fonction du temps pour différentes valeurs de concentrations initiales.

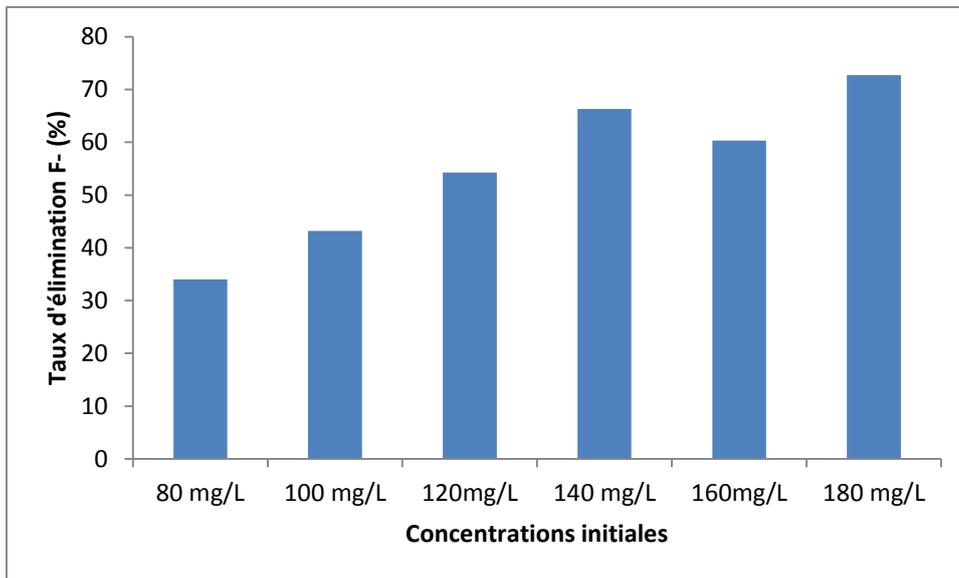


Figure II. 31 : Taux d'élimination des F- correspondant à chaque valeur de concentration initiale.

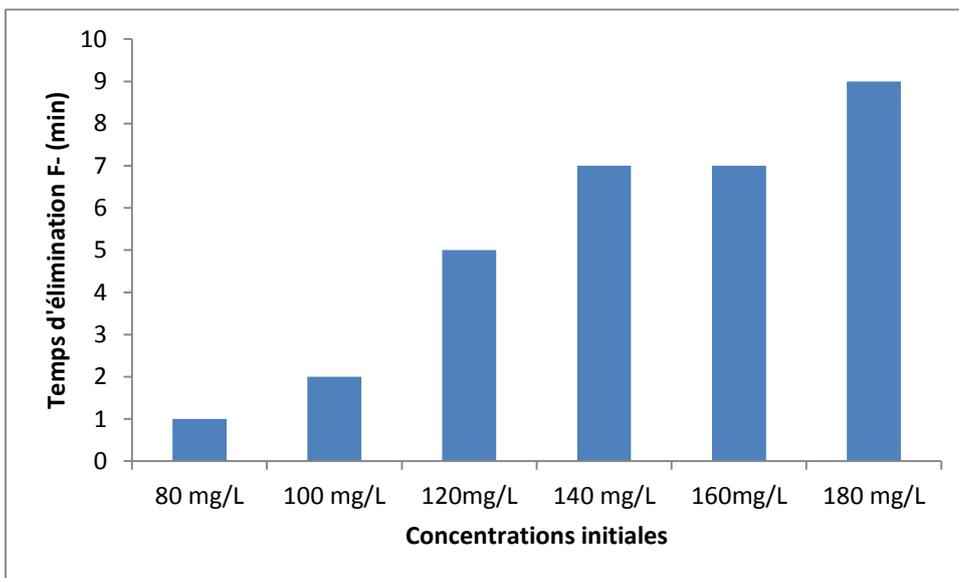


Figure II. 32 : Temps d'élimination des F- correspondant à chaque valeur de concentration initiale.

I.1.4. Influence du pH sur l'élimination des fluorures par ED :

L'influence du pH est un paramètre important à prendre en considération dans tout procédé membranaire. Nous avons voulu savoir pour quelle valeur de pH l'élimination des fluorures par ED était favorisée. Pour cela, nous avons fait varier le pH (acide (pH= 4), neutre (pH= 7) et basique (pH= 10) pour les mêmes concentrations initiales en fluorures de 140 mg/L et pour la même intensité de 0,1 A. Les figures II.33 et II.34 montrent l'évolution des conductivités dans chaque compartiment.

On constate que l'évolution des conductivités à pH acide et pH basique sont similaires, cependant à pH neutre on se retrouve avec un concentrât plus enrichie en ions fluorures vue les valeurs de conductivité supérieures, ceci montre que la migration a été meilleure à pH neutre.

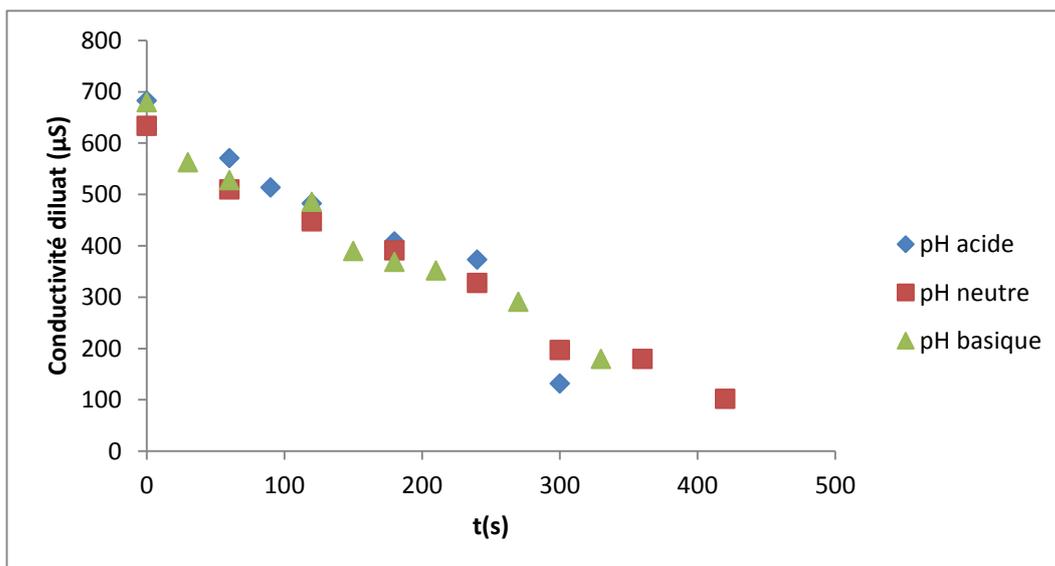


Figure II. 33 : Evolution des conductivités dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différents domaines de pH.

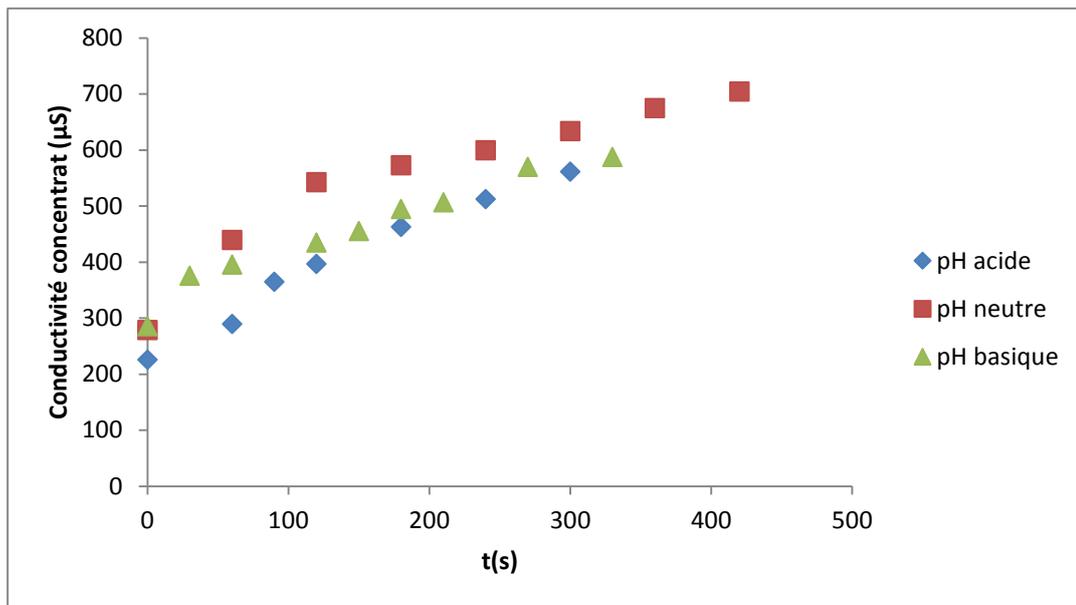


Figure II. 34 : Evolution des conductivités dans le compartiment concentrât pour différents domaines de pH.

Les figures II. 35 et II.36 montrent l'évolution des concentrations en ions fluorures dans chaque compartiment pour chaque domaine de pH.

L'élimination des F⁻ pour un pH basique s'est effectuée à 30 % seulement pendant un temps de 5 minutes (figures II.37 et II.38). D'autre part, la chute des concentrations à pH acide et neutre était similaire jusqu'à la 5ème minutes où l'élimination à pH acide s'est arrêtée à 40 %, cependant le pH neutre a permis une élimination d'environ 70% en 7 minutes. Le pH basique défavorise l'élimination des fluorures. Nous estimons que le pH optimale pour l'élimination des

F⁻ est bien un pH neutre et un pH acide. En effet, **A.Abou-Shadi et al. [85]**, a trouvé que les faibles pH favorisent l'élimination des anions. Ceci serait dû au fait que la migration des fluorures ne soit pas affectée par la présence des ions H⁺. Par contre dans des domaines de pH basiques, les ions OH⁻ seront en compétition avec les ions fluorures et vu que ces derniers sont moins mobiles, on se retrouvera avec une élimination lente.

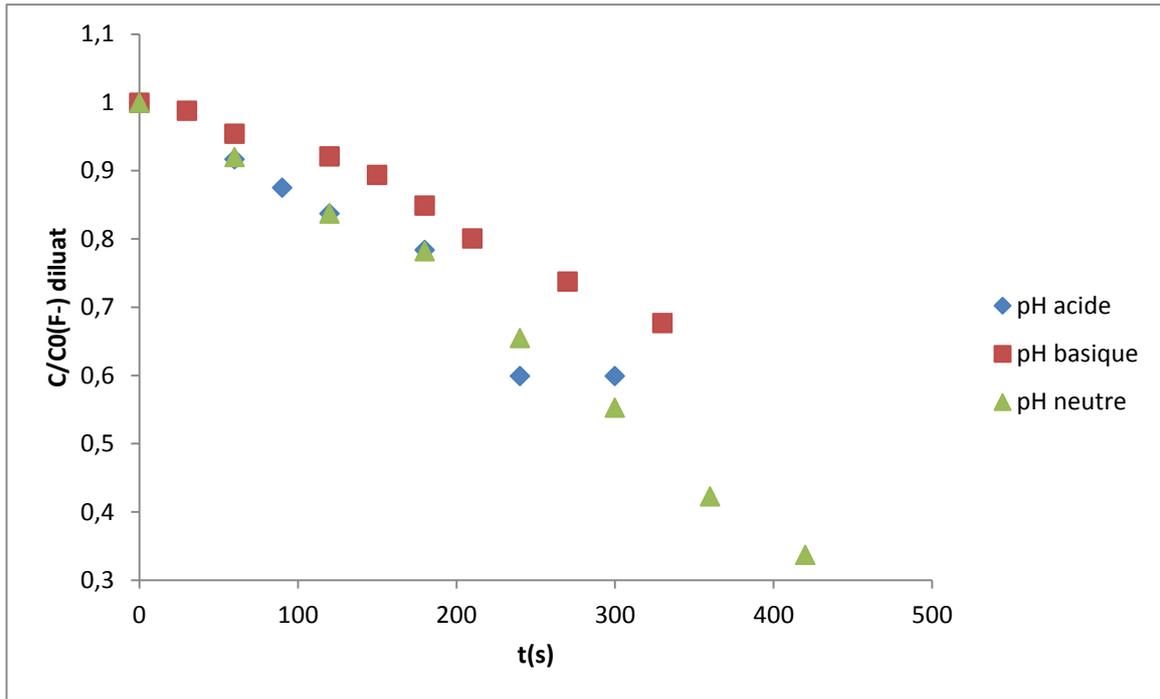


Figure II. 35 : Evolution des concentrations dans le compartiment diluât en fonction du temps pour différents domaines de pH.

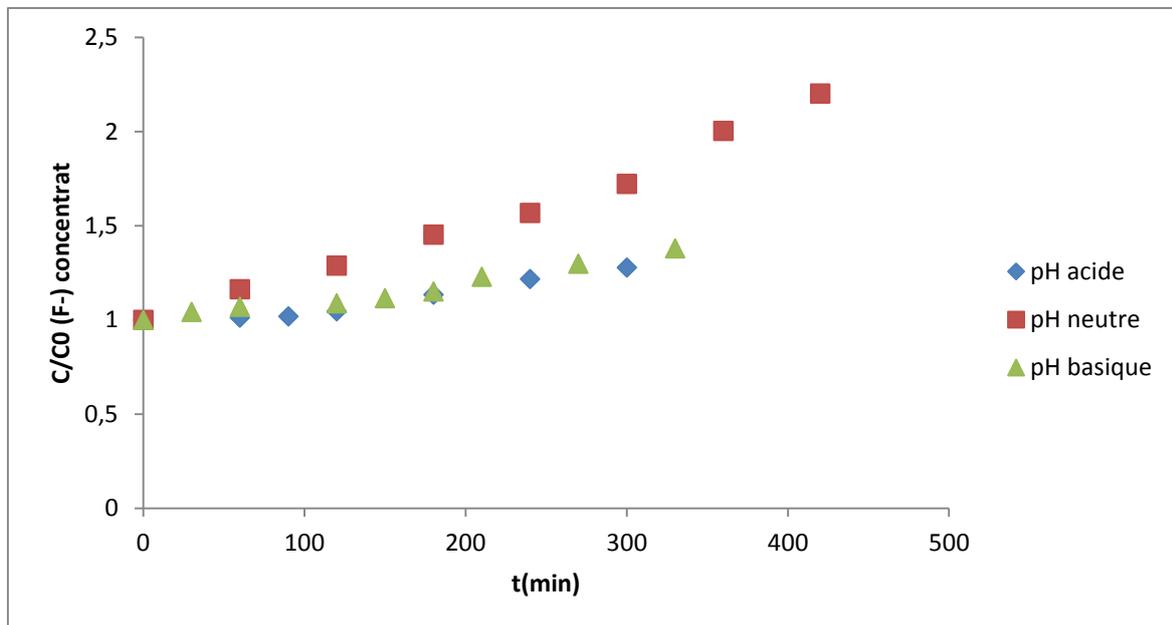


Figure II. 36 : Evolution des concentrations des F- dans le compartiment concentrât pour différents domaines de pH.

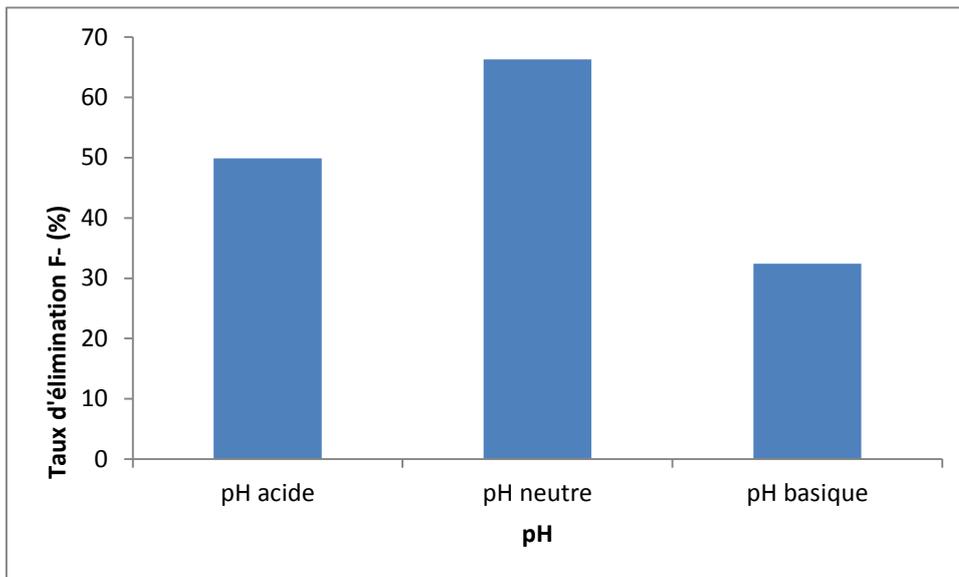


Figure II. 37 : Taux d'élimination des F- correspondant à chaque domaine de pH.

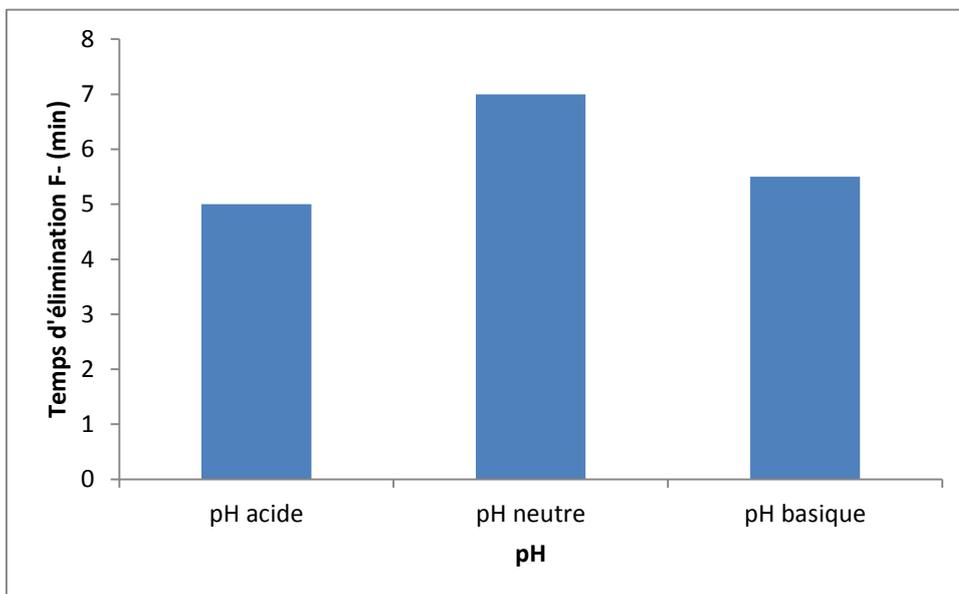


Figure II. 38 : Taux d'élimination des F- correspondant à chaque domaine de pH.

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail a été de déterminer les paramètres optimaux qui permettent une élimination efficace des ions fluorures et nitrates à partir des rejets des industries photovoltaïques par technique d'électrodialyse. Nous nous sommes intéressés à l'effet de certains paramètres opératoires qui sont : l'intensité de courant, la concentration initiale, et le pH sur les performances de notre système de traitement.

L'élimination des nitrates et fluorures est d'autant plus rapide que l'intensité de courant augmente. Nous avons retenu une valeur d'intensité de courant de 0,1 A pour laquelle un taux et une durée d'élimination meilleurs ont été observés, une élimination à 43% après 2 minutes seulement et à 86 % après 20 minutes ont été obtenus pour les fluorures et nitrates respectivement.

Pour des concentrations initiales faibles en nitrates ou en fluorures, l'élimination est rapide. Les concentrations élevées sont traitées en un temps plus long. De bons rendements d'éliminations ont été obtenus pour des concentrations initiales de 140 mg/L pour les fluorures, et de 1000 mg/L pour les nitrates.

Le pH joue un rôle important dans l'élimination des fluorures et nitrates par électrodialyse, nous avons constaté que le pH basique ralentissait la migration des fluorures et nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrât. Ce qui donne une mauvaise élimination.

Les fluorures présentent un meilleur rendement d'élimination à un pH acide et neutre, le pH acide favorise l'élimination des nitrates et vue que notre objectif est de proposer un traitement pour des rejets dans lesquels les nitrates et les fluorures sont présents à la fois, le pH acide a été sélectionné comme pH optimal.

Finalement, nous pouvons dire que l'électrodialyse est une méthode efficace et simple d'élimination, qui ne génère pas de sous-produits toxiques avec un cout de traitement raisonnable.

Références bibliographiques

- [1] **Gaëtan Masson, Sinead Orlandi et Manoël Rekinge**r, Global market outlook for photovoltaics 2014-2018, EPIA-European Photovoltaic Industry Association, (2014). Disponible sur : www.epia.org/news/publications
- [2] Fiche de synthèse de la mission économique de l'ambassade de France en Algérie consacrée aux énergies renouvelables en Algérie, (2009)
- [3] **N. Drouiche, M. Hecini et A. Maallemi.**: Traitement des effluents issus des opérations technologiques de découpage 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, (2006).
- [4] **B. Lenkeit, R. Russel, et M.J. de Wild-Scholten**, "Evaluation of High-Efficiency mc-Si Cell Processing Technologies Regarding Environmental Impact and Industrial Applicability", 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany, (4-8 September 2006).
- [5] **Nadjib Drouiche , Fadila Djouadi-Belkada , Tarik Ouslimane , Aissa Kefaifi , Jihane Fathi & Emina Ahmetovic**, Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment, DOI:10.1080/19443994.2012.763217, (2013).
- [6] **O. Andersen**, Unintended Consequences of Renewable Energy, *Green Energy and Technology*, DOI: 10.1007/978-1-4471-5532-4_7, (2013).
- [7] **Matteo Duca & Marc T. M. Koper**, *Energy Environ. Sci.* 5, 9726, DOI: 10.1039/c2ee23062c, (2012).
- [8] **R.E. Campbell and H.W. Cambell**, *Wat. Technol.*, 72, April (1997).
- [9] **E. Campbell**, *Wat. Technol.*, 64-66, July (1999).
- [10] **A. Zaporozec**, Nitrate concentrations under irrigated agriculture, *Environ. Geol.* 5, 35-38, (1983).
- [11] **P. Newbould**, The use of nitrogen fertilizer in agriculture. Where do we go practically and ecologically?, *Plant and Soil* 115, 297-311, (1989).
- [12] **J. Lastigzon**, World fertiliser progress into the 1980"s. *Tech. Bull. T-22. Int. Fert. Development Centre*, Muscle Shouls, Ala, (1981).
- [13] **J.A. Delgado**, Quantifying the loss mechanisms of nitrogen, *J. Soil Water Conserv.* 6, 389–398, (2002).
- [14] **G.J. Hilhorst, J. Oenema, and H. Van Keulen**, 'Nitrogen management at experimental farm – De Marke', *Neth. J. Agr. Sci.* 49, 135–151, (2001).
- [15] **M.J. GOSS and D.A.J. BARRY**, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1), 52-64, (1995).

- [16] Le problème de l'azote dans les eaux, Techniques et documentation, Paris, (1979).
- [17] **Anthony G. Collins, William W. Clarkson and Marcia Vrona**, Fixed-Film Biological Nitrification of a Strong Industrial Waste, Journal (Water Pollution Control Federation), Vol. 60, No. 4 pp. 499-504, (Apr, 1988).
- [18] **R. Bernini, F. Picconi, V. Iacovacci, & F. Abballe**, Analisi di salummediante cromatografia ionica - II: Nitrito e Nitrate. Industrie Alimentari, XL, 741-746, (2001).
- [19] **P. Levallois, D. Phaneuf**, La contamination de l'eau potable par les nitrates : Analyse des risques à la santé, Revue Canadienne De Santé Publique, VOLUME 85, NO. 3, 192-196
- [20] **D. Căilean¹, C. Teodosiu¹, I. Volf¹ & B. Ciobanu**, L.I. Simeonov and M.A. Hassanien (eds.), Exposure and Risk Assessment of Chemical Pollution - Contemporary Methodology, (2009)
- [21] **D. Forman**, Are nitrates a significant risk factor in human cancer? Cancer Surv ; 8: 443-58, (1989).
- [22] **Chen VW, Abu-Elyazeed RR, Zavala DE, et al.** Risk factors of gastric precancerous lesions in a high risk Colombian population. II. Nitrate and Nitrite. Nutr Cancer; 13: 67-72, (1990).
- [23] **F.A. Khan and A. Ansari**, Eutrophication: An Ecological Vision, Botanical Review, Vol. 71, No. 4 pp. 449-482, (Dec., 2005).
- [24] **Organisation mondiale de la Santé (2000)**, Nitrates et nitrites, In Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 -Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 324-336, (2000).
- [25] **Organisation mondiale de la Santé (2000)**, Nitrates et nitrites, In Directives de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 -Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 324-336, (2000).
- [26] **B. Bekkoussa, M. Meddi, A. Khaldi**, Simulation du transport des nitrates dans les eaux de l'aquifère plio-quaternaire de la plaine de Ghriss (nord-ouest algérien), Revue scientifique et Technique, LJEE N°18, (Juin 2009).
- [27] **A M. Drouiche, W. Chaib, A. Rezeg**, Risque de contamination des eaux souterraines par les nitrates en régions arides; cas d'Elghrous (région des Ziban-sud-est algérien), Journal Algérien des Régions Arides, N° Spécial, (2013).
- [28] **A. Kabour, A. Heni, L. Chebbah, Y. Sadek**, Wastewater Discharge Impact on Groundwater Quality of Béchar City, Southwestern Algeria: An Anthropogenic Activities Mapping Approach, Procedia Engineering 33, 242 – 247, (2012).

- [29] **Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec**, Détermination des nitrates et des nitrites : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D., MA. 300 – NO₃ 2.0, Rév. 2 Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 13 p, (2014).
- [30] **EPA, United States Environmental Protection Agency**, Cadmium Reduction Method.
- [31] **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 14th Edition, p 427, Method 419D ,(1975).
- [31] **U.S. EPA**. Methods for determination of inorganic substances in environmental samples. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio (EPA 600/R-93/100), (1993).
- [32] **M. Shrimali, K.P. Singh**, New methods of nitrate removal from water, *Environmental Pollution* 112, 351±359, (2001).
- [33] **A. Santafé-Moros, J.M. Gozávez-Zafrilla**, Nanofiltration study of the interaction between bicarbonate and nitrate ions, *Desalination* 250,773–777, (2010).
- [34] **B. Bae, Y. Jung, W. Han, H. Shin**, Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange, *Water Res.* 36 3330–3340, (2002).
- [35] **M. Boumediene, D. Achour**, Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion, *Desalination* 168 187–194, (2004).
- [36] **Kapoor, A., Viraraghavan, T.**, Nitrate removal from drinking water _ review. *J. Environ. Eng.* 123 Ž4., 371_380,(1997).
- [37] **G.K. Luk_, W.C. Au-Yeung**, Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, *Advances in Environmental Research* 6 Ž. 441_453,(2002).
- [38] **Murphy, A.P.**, Chemical removal of nitrate from water. *Nature* 350, 223±225, (1991).
- [39] **R.Epsztein, O.Nir, O.Lahav, M.Green**, Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration- reverse osmosis filtration scheme, *Chemical Engineering Journal*, S1385-8947(15)00661-0, (2015).
- [40] **A.E. Childress and M. Elimelech, J.**, *Membr. Sci.*, 119 253–268, (1996).
- [41] **A.K Ouakouk, L.Youcef, S. Achour**, Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre, *Courrier Du Savoir* N°17, pp.93,97, (2013).
- [42] **N. Öztürk, T.Bektas**, Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials, *Journal of Hazardous Materials B* 112, 155–162, (2004).
- [43] **Barbier, O., Arreola-Mendoza, L. and Del Razo, L.M.**, Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, vol. 2, n° 188, p. 319-333, (2010).

[44] **Olivier, M.J.** Chimie de l'environnement. 6^e éd édition, Lévis, Québec, Productions J. Bernier, 368 p. ((OCOLC)480966083), (2009).

[45] **World Health Organization**, Environmental Health Criteria for Fluorides, WHO Library Cataloguing-in-Publication Data édition, (2002).

[46] **M.Ando, M.Tadano, S.Yamamoto**, Health effects of fluoride pollution caused by coalburning, The Science of the Total Environment 271. 107-116, (2001).

[47] **Memotec N°15**, l'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine, révision 1, pp.1,2, (2006).

[48] **B.Beaudoin**, Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales, Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.), Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke, Québec, Canada, (2012).

[49] **O.M.S**, Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève(1972).

[50] **United States Environmental Protection Agency**, National primary drinking water regulations ; Fluoride ; Final rule, In Federal Register (40 CFR Part 141, November 1985), p. 47142-47155, (1985).

[51] **Santé Canada**, Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail),(2002).

[52] **Youcef, Leïla, Achour, Samia**, Defluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium, Courier Du Savoir-N°01, pp. 65-71, (Novembre 2001).

[53] **K.Bouaricha**, Contribution à l'étude de l'intoxication fluorée, Thèse Doctorat en médecine, Alger, (1971).

[54] **A.Aroua**, Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Séminaire sur la déminéralisation de l'eau potable, Alger 14-19, Novembre, (1981).

[55] **J. Poey**, Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, Eur.J.Toxicol, n.9, 179-186(1976).

[56] **US EPA**, Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion-selective electrode, Method 9214, Revision 0, pp.1-8, (December 1996).

[57] **Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec**, Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec

détecteur conductivimétrique, ma. 303 – anions 1.1,rév. 1, Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et desparcs du Québec, 9 p, (2014).

[58]Y. Nagasaki, Jpn.Kokai,1057967 [9857967] (Cl.C02F1),Tokyo Japan, (1998).

[59]H. Lounici , L. Adour, H.Grib, D.Belhocine, N. Mameri, le fluor dans l'eau potable et la fluorose, Laboratoire des biotechnologies environnementales, Ecole Nationale Polytechnique.

[60] M. Chikuma, M. Nishimura, Selective sorption of fluoride ions by anionexchange resinmodified with alizarin fluorine blue praseodymium(III) complex, React. Polym. 13 131–138, (1990).

[61]V. K. Gupta, R. Jain and S. Varshney,J. Hazard. Mater. , 142, 443–448, (2007).

[62] C. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle and J. O.Leckie,Environ. Sci. Technol., 40, 7343–7349, (2006).

[63] E.Erguna, A.Tor, Y.Cengelglub, I.Kocakb, Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions, Separation and Purification Technology 64, 147–153, (2008).

[64] M.Khemis, Etude théorique et expérimentale du procédé d'électrocoagulation : Application au traitement des effluents liquides hautement charges en impuretés organiques et minérales, thèse de Doctorat, LSGC, Nancy, (Janvier 2005).

[65]K. Sharma , R.T. Mayes , Jr. Kiggans, Influence of temperature on the electrosorption of ions from aqueous solutions using mesoporous carbon materials, Separation and Purification Technology 116,206–213, (2013).

[66]K.H.Park, D.H.KwakElectrosorption and electrochemical properties of activated-carbon sheetelectrode for capacitive deionization, Journal of Electroanalytical Chemistry 732,66–73, (2014).

[67] R. Schlogl, Stoff transport durch Membranen, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt,(1964)..

[68] W. Pauli and E. Yalko, , Elektrochemie der Kolloiden, J.Springer, Wien, (1929).

[69] W. Juda and W.A. Mc Rae, Coherent ion exchange gels and membranes, J.Amer. Chem. Soc., 72, 1044-1053, (1950).

[70]T.R.E. Kressman, Ion exchange resin membranes and resin impregnated filter paper, Nature, 165 568-574, (1950).

- [71] **S. Doubeau**, Séparation par électrodialyse des éléments retenus par un sol, Cah. Orstom, sér. Pédol., vol. XXVI no 3 : 213-225, (1991).
- [72] **G. Callot, H. Chamayou, C. Maertens, L. Salsac**, - Mieux comprendre les interactions sol-racine. Ed. Inra, - 325 pages : 52-68, Paris, (1982).
- [73] **E. Ayala Bribiesca**, Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, Thèse de Doctorat, Université Laval, (2005).
- [74] **H. Roux De Balman, E. Casademont**, Electro dialyse, Technique de l'ingénieur, j2840, 3, (2006).
- [75] **H. Strathmann, J.J.H.J. Rapp et G. Eigenberg**, Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes. Journal of Membrane Science, 125, p. 123-142, (1997).
- [76] **A. Moura Bernardes et al.**, Electro dialysis and Water Reuse, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, DOI: 10.1007/978-3-642-40249-4_4, (2014).
- [77] **L.J. Andrés, F.A. Riera, & R. Alvarez**, Skimmed milk demineralization by electro dialysis: conventional versus selective membranes. Journal of Food Engineering, 26, 57-66, (1995).
- [78] **Korngold, E., de Körösy, F., R. Rahav, & M.F. Taboch**, Fouling of anion selective membranes in electro dialysis. Desalination, 8, 195-220, (1970).
- [79] **C. Gavach, G. Daufin, F. René, & P. Aimar** Electro dialyse, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, France: Lavoisier Tec & Doc, (pp. 86-96), (1998).
- [80] **V. Lindstrand, A. Jönsson, & G. Sundström**, Organic fouling of electro dialysis membranes with and without applied voltage. Desalination, 130, 73-84, (2000).
- [81] **L. Bazinet, D. Ippersiel, C. Gendron, B. Mahdavi, J. Amiot, & F. Lamarche** Effect of added salt and increase in ionic strength on skim milk electro acidification performances. Journal of Dairy Research, 68, 237-250, (2001).
- [82] **F. Hell, J. Lahnsteiner, H. Frishherz et G. Baumgartner**, Experience with full-scale electro dialysis for nitrate and hardness removal. Desalination, 117, p. 173-180, (1998).
- [83] **A. Elmidaoui, F. Lutin, L. Chay, M. Taky, M. Tahaikt** Removal of melassigenic ions for beet sugar syrups by electro dialysis with a new anion exchange membrane. Desalination, 148, p. 143-148, (2002).
- [84] **E. Vera, J. Ruales, M. Dornier, J. Sandeaux, R. Sandeaux et G. Pourcelly** Deacidification of clarified passion fruit juice using different configurations of electro dialysis. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78, p. 918-925, (2003).

[85]A.Abou-Shady, C.Peng , J.Almeria, H.Xu, Effect of pH on separation of Pb (II) and NO_3^- from aqueous solutions using electro dialysis, Desalination 285 (2012) 46–53, (2012).

Annexes

ANNEXE 1 : MATERIEL UTILISE POUR L'ANALYSE

- Electrode sélective aux ions nitrates (Nitrate half-cellelectrode) HI 4013.
- Electrode sélective aux ions fluorures (combinationfluorideelectrode) HI 4110.
- Agitateur magnétique HI 190 M.
- Support Métallique.

ANNEXE 2 : ANALYSE DES FLUORURES

Préparation de la solution TISAB :

Dans un bécher de 1L, mettre approximativement 500 mL d'eau désionisée, ajouter 57 mL d'acide acétique, 58 g de NaCl et 4 g d'acide tetraacétiquedicyclohexylenediamine (CDTA), agiter afin de dissoudre les réactifs. Placer le bécher dans un bain d'eau froide et ajuster le pH à 5,3-5,5 avec une solution de NaOH 6N tout en agitant, compléter par la suite jusqu'à 1L avec de l'eau désionisée.

Conseils de mesure :

- Pour une mesure précise, tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température, de préférence à température ambiante.
- Eviter d'agiter avant de plonger les électrodes, l'air autour du cristal des électrodes peut conduire à des lectures erronées.
- Laisser l'électrode plongée dans la solution pendant 3 minutes (ou jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint) pour pouvoir faire une lecture finale du potentiel électrique.
- Laver et sécher les électrodes entre chaque deux mesures, procéder à l'analyse des solutions les moins concentrées aux solutions les plus concentrées.

Conditions 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.

ANNEXE 3 : ANALYSE DES NITRATES

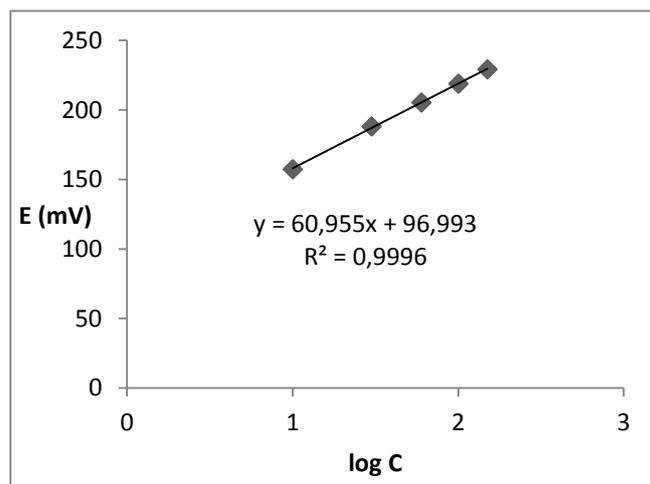
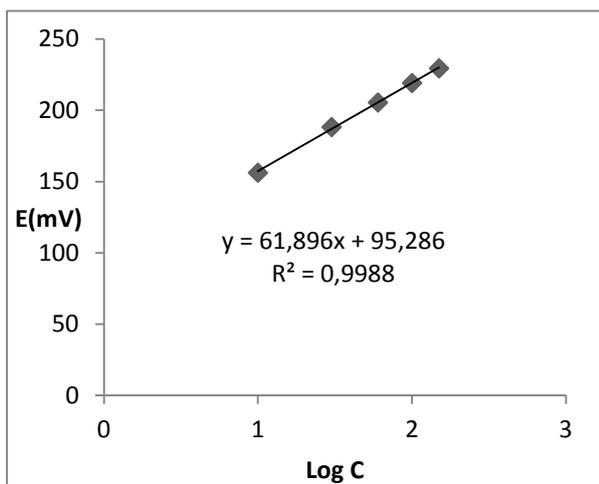
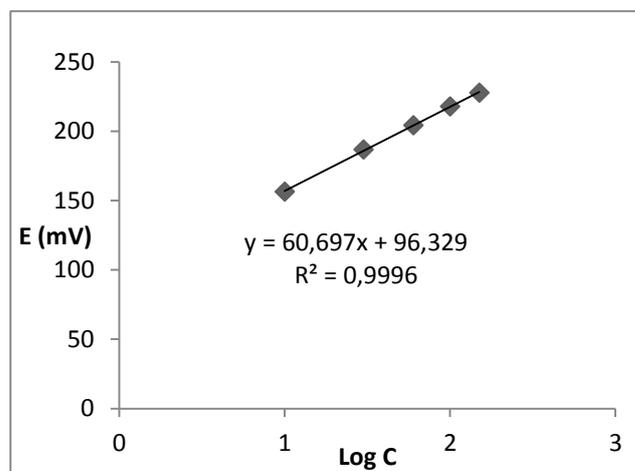
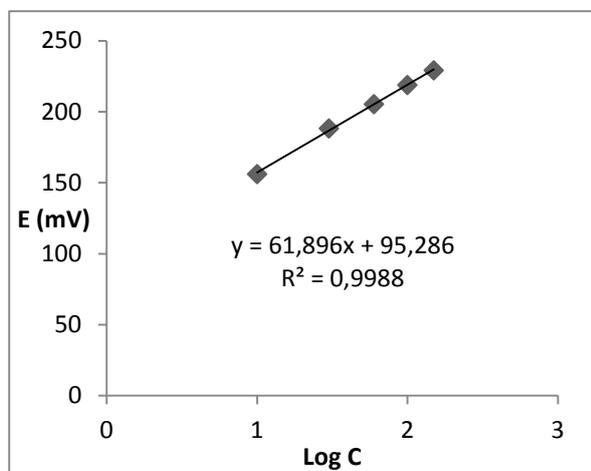
Préparation de la solution ISISA :

- 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.

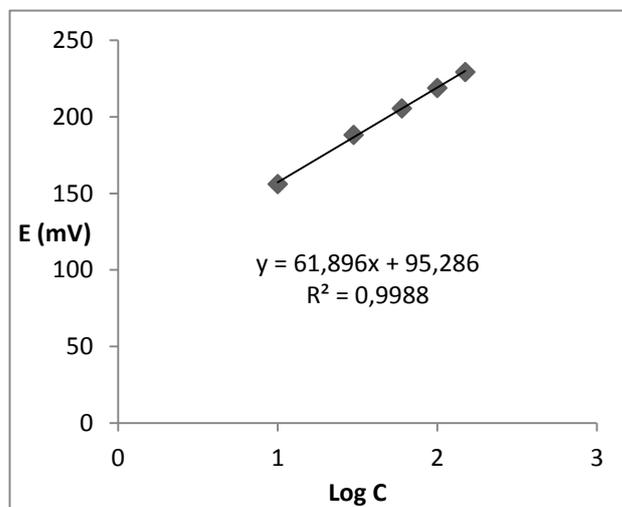
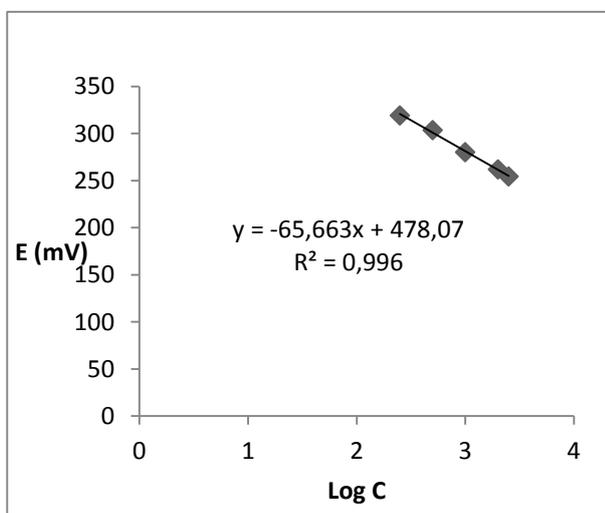
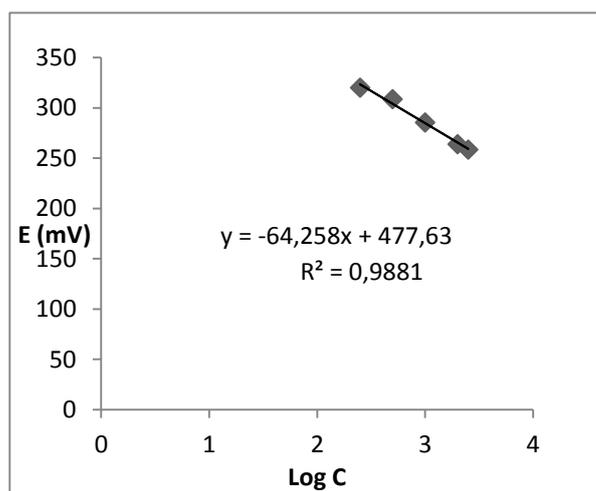
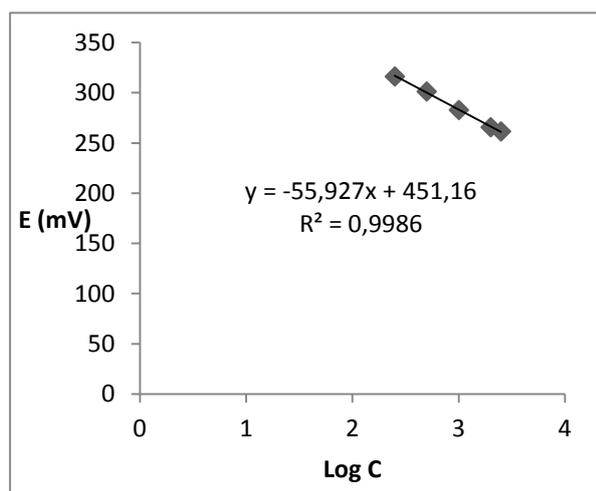
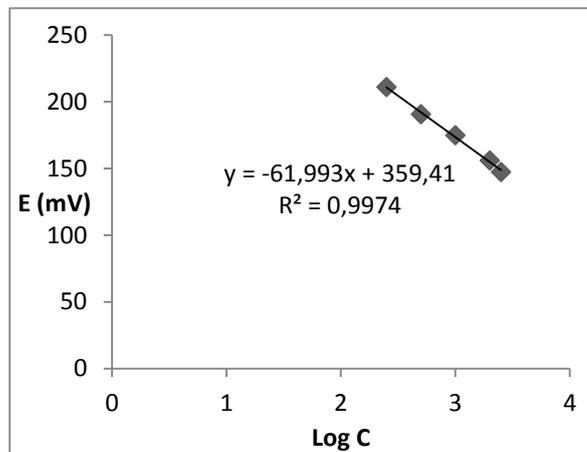
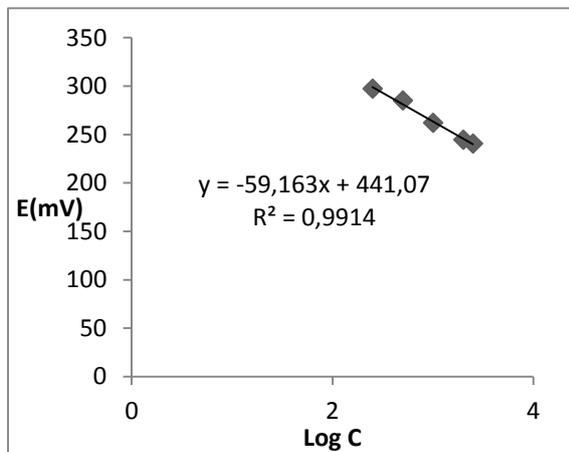
Conseil de mesure :

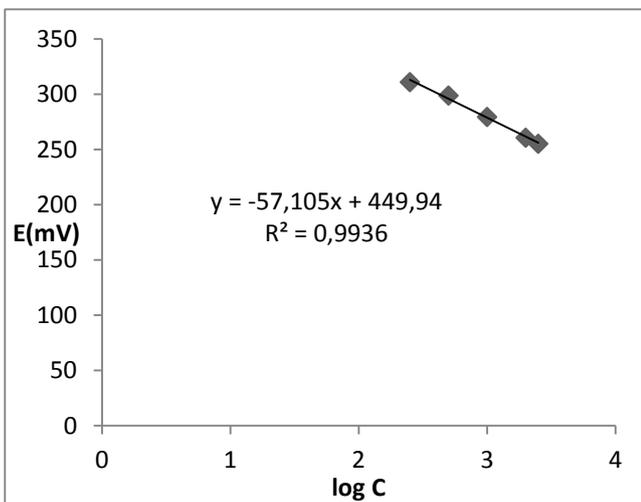
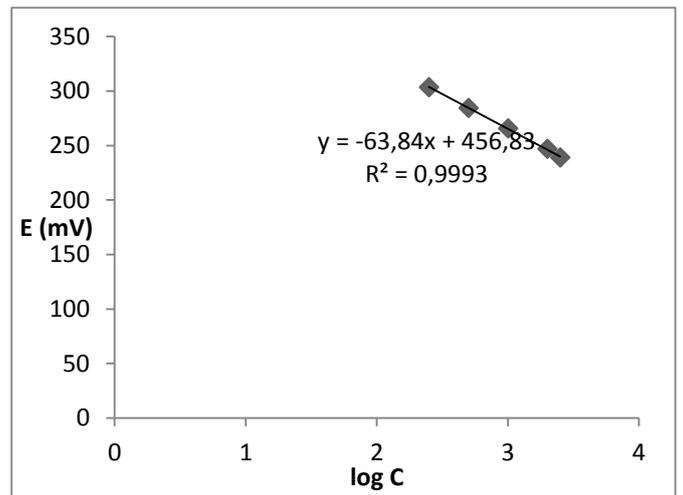
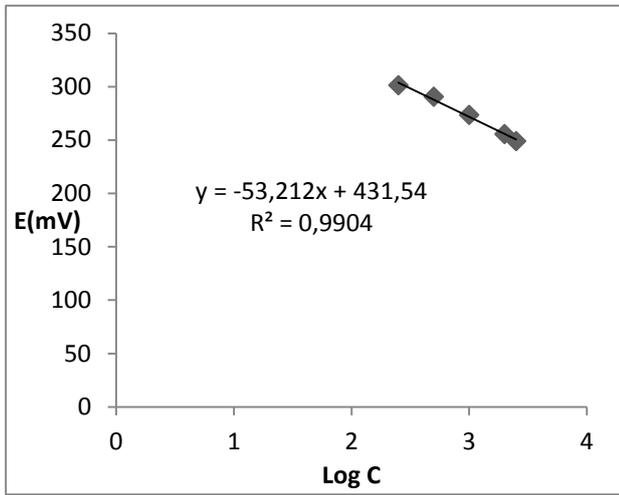
- Tous les échantillons doivent être à la même température pour une mesure précise. Une différence de 1 °C dans la température aura comme conséquence une erreur de mesure de 2%.
- Pour une mesure précise. Les agitateurs magnétiques peuvent produire de la chaleur et changer la température de la solution. 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.

ANNEXE 4 : COURBES D'ETALONNAGE (FLUORURES)



ANNEXE 5 : COURBES D'ETALONNAGE (NITRATES)





ملخص:

يهدف هذا العمل الى دراسة نزع ايونات الفلورور و النيترات في المحاليل المائية الاصطناعية محاكاة للمياه المستعملة في صناعات الالواح الشمسية بتقنية الالكتروديايز. لقد تمت دراسة العوامل: شدة التيار، التركيز الاولي و ثابت الحموضة. لقد تبين ان ايونات النيترات و الفلورور يتم نزعها من اجل شدة تيار 0,1 امبير، تركيز اولي يقدر ب 140ملغ/ل من الفلورور و 1000 مغ/ل من النيترات و ثابت حموضة حامضي.

كلمات رئيسية: مياه مستعملة في صناعة الالواح الشمسية، ايونات الفلورور، ايونات النيترات، الكتروديايز

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination des ions fluorures et nitrates présents dans des solutions synthétiques simulant les rejets des industries photovoltaïques par technique d'électrodialyse. L'influence des paramètres : intensité de courant, concentration initiale et pH a été étudié. Une intensité de courant $I=0,1$ A a donné une bonne élimination des nitrates et fluorures. De plus les concentrations initiales de 140 et 1000 mg/L en fluorures et nitrates respectivement ont été retenues pour l'élimination par électrodialyse.

Le pH acide a conduit à un meilleur taux d'élimination pour les nitrates et fluorures.

Mots clés : rejets des industries photovoltaïques, fluorures, nitrates, électrodialyse.

Abstract :

This work aims to study nitrates and fluoride removal from synthetic solutions simulating photovoltaic industries wastewater, by electro dialysis technique. The effect of parameters: current intensity, initial concentration and pH has been studied. Electro dialysis gave good elimination rate for a current density of 0,1 A, an initial concentration of 1000 and 140 mg/L of nitrate and fluoride respectively, and a pH acid.

Key words: photovoltaic industries wastewater, fluorides, nitrates, electro dialysis.