

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire Bioengineering et Génie Des Procédés (BIOGEP)

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

**Etude comparative de différents adsorbants dans
l'élimination des nitrates des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques.**

Proposé et dirigé par :

Dr O. KITOUS

Mme F. DJOUADI BELKADA

Etudié par :

FELLAH Otmane

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury :	Mr H. GRIB	Professeur, ENP
Examineur :	Mme N. ABDI	Professeur, ENP
Promotrice :	Mme O. KITOUS	MCB, ENP
Co-promotrice :	Mme F. DJOUADI BELKADA	A.R /CRTSE

ENP 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire Bioengineering et Génie Des Procédés (BIOGEP)

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

Etude comparative de différents adsorbants dans
l'élimination des nitrates des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques.

Proposé et dirigé par :

Dr O. KITOUS

Mme F. DJOUADI BELKADA

Etudié par :

FELLAH Otmane

Présenté et soutenu publiquement le 24/06/2018

Composition du Jury :

Président de jury :	Mr H. GRIB	Professeur, ENP
Examineur :	Mme N. ABDI	Professeur, ENP
Promotrice :	Mme O. KITOUS	MCB, ENP
Co-promotrice :	Mme F. DJOUADI BELKADA	A.R /CRTSE

ENP 2018

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة ومقارنه أداء امتزاز الألومينا المنشطة والكربون المنشط على النترات الموجودة في المحاليل الاصطناعية المماثلة للمياه المستعملة في مصانع الألواح الطاقة الشمسية. تم تحديد نموذج توازن الامتزاز كما تم دراسة تأثير بعض العوامل وهي تركيز النترات الابتدائي، وكتلة المادة المازة ودرجة الحموضة في المحلول. وتظهر النتائج أن العلاقة بين المادة المازة ومردود الإزالة علاقة متناسبة، بينما تنخفض فعالية الإزالة مع زيادة التركيز الابتدائي للنترات. كان الامتزاز الأقصى في الوسط الحامضي. وهكذا، فإن مقارنة أداء كل من المواد المازة المستخدمة بينت أن الألومينا المنشطة أفضل من الكربون المنشط مع مردود إزالة قصوى يساوي 68 ٪، بينما تصل فقط 65 ٪ للكربون المنشط.

كلمات رئيسية: الامتزاز، النترات، الكربون المنشط، الألومينا المنشطة.

Abstract:

The present work aims to investigate on the adsorption performance of the activated alumina and the active carbon against nitrates in synthetic solutions, simulating the releases of photovoltaic industries. The adsorption equilibrium was modelled and the influence of some experimental parameters, namely the initial nitrate concentration, the mass of adsorbent and the pH of the solution, were studied and optimized. Results show that the relationship between the adsorbent charge and the elimination yield is proportional, whereas the removal efficiency decreases with the increase of the initial nitrate concentration, and the adsorption was maximal in an acidic medium. Thus, the comparative study on the performance of the adsorbents used show that the activated alumina is better than the active carbon with a maximum elimination yield of 68%. However, it only reaches 65% for activated carbon after 60 minutes of treatment.

Key words: adsorption, nitrates, activate carbon, activated alumina.

Résumé :

Ce travail a pour objectif d'étudier et de comparer les performances d'adsorption de l'alumine activée et le charbon actif vis-à-vis des nitrates présents dans des solutions synthétiques simulant les rejets des industries photovoltaïques. L'équilibre de l'adsorption a été modélisé et les influences de certains paramètres à savoir, la concentration initiale en nitrate, la masse d'adsorbant et le pH de la solution, ont été étudiées et optimisées. Les résultats montrent que la charge en adsorbant et le rendement d'élimination sont proportionnelles, par contre l'efficacité d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrate. L'adsorption a été maximale dans le milieu acide. Ainsi, la comparaison des performances de chacun des adsorbants utilisés montre que l'alumine activée est meilleure que le charbon actif avec un rendement d'élimination maximale de 68%. Toutefois, il n'atteint que 65% pour le charbon actif après 60 min d'adsorption.

Mots clés : adsorption, nitrates, charbon actif, alumine activée.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail avec toute mon affection aux êtres qui me sont les plus chers au monde « mes parents »

Mes chers sœurs: Halima et Nassima.

Ama grand-mère Djemaa.

Mes oncles maternels et leurs familles respectives : Ahmed, Mohamed, Belkacem, Abdelmadjid, Nesreddine et Abdelkhalid.

Mes tantes maternelles et leurs familles respectives : Fatna, Khadidja, Mansoriah, MaliKa et Latifa.

Mes oncles paternels en France et leurs familles respectives : Abbes, Abou bekr, Hamza, Mostapha et sa famille en Algérie.

Mes tantes paternelles en France et leurs familles respectives : Naima, Zahra, Khadidja, Halima, Houria et Fatima

Mes amis surtout : Karim, Fouad, Fayçal, Fares, Raouf, Zohir et Abdelkader.

Et aussi a mes chers cousins : Mohammed, Hichem, Ilyas et Sid ahmed.

A toute ma promotion 5^{ème} Génie de l'environnement et tous ceux qui m'ont aidé de réaliser ce travail.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Bioengineering et Génie des procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie du Semi-conducteur pour l'Energétique CRTSE

Je tiens avant tout à remercier Dieu pour m'avoir inspiré la volonté et le courage d'achever ce travail jusqu'à la fin.

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

Je remercie également Madame BOUCHELAGHEM Ouahiba Ingénieur de l'équipe CCPM3/CRTSE, Pour son support tout au long de mon travail au sein de CRTSE

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

Madame, N. ABDI Professeur ENP, d'avoir examiné ce travail

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

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'épanouissement de ce travail.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE :	15
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE :	17
CHAPITRE I : industrie photovoltaïque :	18
1. GENERALITES SUR LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES :	19
2. DEVELOPPEMENT DU PHOTOVOLTAÏQUE EN ALGERIE :	19
3. PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UN SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE :	21
4. FABRICATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :	21
4.1. Extraction et purification du silicium :	22
4.2. Cristallisation du silicium :	22
4.3. Obtention des wafers photovoltaïques :	22
4.4. Dopage du silicium :	22
4.5. Décapage :	23
4.6. Texturation :	23
4.7. Métallisation :	23
5. REJETS DES INDUSTRIES PHOTOVOLTAÏQUES :	23
CHAPITRE II : Les nitrates :	26
1. GENERALITES SUR LES NITRATES :	27
1.1. Sources des nitrates :	27
1.2. Propriétés des nitrates :	29
2. ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES :	29
2.1. Origine agricole :	29
2.2. Origine domestique :	30
2.3. Origine industrielle :	30
3. MECANISMES DE POLLUTION DE L'EAU PAR LES NITRATES :	30
4. PROBLEMATIQUES DES IONS NITRATES :	31
4.1. Risque pour l'environnement :	31

4.1.1.	L'eutrophisation :	31
4.1.2.	Les marées vertes :	32
4.2.	Effets sanitaires :	32
4.2.1.	Maladie des bébés bleus :	32
4.2.2.	Risque carcinogène :	33
5.	NORMES ET RECOMMANDATIONS :	34
5.1.	Critère de l'OMS :	34
5.2.	Norme OMS :	34
5.3.	Autres recommandations :	34
6.	LES NITRATES EN ALGERIE :	35
7.	METHODES D'ANALYSE DES NITRATES :	36
7.1.	Chromatographie d'échange d'ions :	36
7.2.	Méthode automatisée à l'hydrazine et le N.E.D:	36
7.3.	Méthode automatisée de réduction du cadmium :	37
7.4.	Méthode de Brucine :	37
7.5.	Méthode avec électrode spécifique aux ions nitrates :	37
8.	PROCEDES D'ELIMINATION DES NITRATES :	38
8.1.	Traitements biologiques :	38
8.2.	Traitements physico-chimiques :	39
8.2.1.	Dénitrification chimique :	39
8.2.1.1.	Traitement par catalyse :	39
8.2.1.2.	Traitement par photocatalyse :	40
8.2.2.	Traitement par résines échangeuses d'ions :	40
8.2.3.	Les procédés membranaires :	41
8.2.3.1.	Nanofiltration :	41
8.2.3.2.	L'osmose inverse :	42
8.2.3.3.	L'électrodialyse :	43
8.2.4.	L'adsorption :	43
8.2.5.	Procédés de couplage :	43
	CHAPITRE III : L'adsorption :	44
1.	HISTORIQUE :	45
2.	DEFINITION :	45
3.	TYPES D'ADSORPTION :	45

3.1.	Forces physiques (forces de Van Der Waals) :	45
3.2.	Forces chimiques :	46
4.	MECANISME D'ADSORPTION :	46
5.	APPLICATION DE L'ADSORPTION :	46
6.	FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :	46
6.1.	Nature de l'adsorbant :	47
6.2.	Type d'adsorbant :	48
6.3.	Nature de l'adsorbat :	48
6.4.	Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé :	48
6.5.	La température :	48
7.	CINETIQUE D'ADSORPTION :	48
7.1.	Cinétique du pseudo-premier ordre :	48
7.2.	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :	49
7.3.	Modèle de la diffusion intra particulaire :	50
7.4.	Modèle de la diffusion homogène de surface :	50
8.	ISOTHERMES D'ADSORPTION :	50
8.1.	Classification des isothermes d'adsorption :	51
8.2.	Modélisation des isothermes :	52
8.2.1.	Le modèle de Langmuir :	52
8.2.2.	Modèle de Freundlich :	52
9.	LES ADSORBANTS :	53
9.1.	Le charbon actif :	54
9.1.1.	Fabrication du charbon actif :	55
9.1.1.1.	La déshydratation :	55
9.1.1.2.	La carbonisation (ou pyrolyse) :	55
9.1.1.3.	L'activation :	55
9.1.2.	Structure du charbon actif :	56
9.1.3.	Caracteristiques du charbon actif :	56
9.1.3.1.	Caractéristiques physique (porosité et surface spécifique) :	56
9.1.3.2.	Caractéristiques chimique (fonction de surface) :	56
9.1.4.	Les differents types du charbon actif :	57
9.1.4.1.	Charbon actif en poudre (CAP) :	57
9.1.4.2.	Charbon actif en grain (CAG) :	57

9.1.5.	Utilisation du charbon actif :.....	58
9.2.	L'alumine activée :.....	58
9.2.1.	Propriétés physiques et chimiques de l'alumine :.....	59
9.2.2.	Application de l'alumine activée :.....	59
9.3.	Zéolithes :.....	60
9.4.	Gels de silice :.....	60
9.5.	Adsorbants à base de polymères :.....	60
9.6.	Les argiles activées :.....	60
10.	LES TRAVAUX ANTECEDENTS SUR L'ELIMINATION DES NITRATES PAR ADSORPTION :.....	61
	PARTIE EXPERIMENTALE :	62
	CHAPITRE IV : Mteriels et méthodes :	63
1.	PRODUITS UTILISES :.....	64
1.1.	Charbon actif en grains (CAG) :.....	64
1.1.1.	CAG (1) :.....	64
1.1.2.	CAG (2) :.....	64
1.1.3.	Activation de CAG :.....	65
1.2.	L'alumine activée :.....	66
1.3.	Réactifs :.....	66
2.	MATERIELS UTILISE :.....	66
3.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL :.....	67
4.	PREPARATION DE LA SOLUTION :.....	67
5.	ESSAIS D' ADSORPTION :.....	67
5.1.	Isotherme d'adsorption :.....	68
5.2.	Influence de la teneur d'adsorbant :.....	68
5.3.	Effet de la concentration initiale :.....	68
5.4.	Influence du pH :.....	68
6.	METHODE D'ANALYSE DES NITRATES :.....	69
7.	DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :.....	70
	CHAPITRE V : Réssultats et discussions :	71
1.	ISOTHERME D' ADSORPTION :.....	72
2.	MODELISATION DES ISOTHERMES D' ADSORPTION :.....	74
2.1.	Modèle de Langmuir :.....	74

2.2. Modèle de Freundlich :	76
3. INFLUENCE ET OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES :	77
3.1. L'effet de la quantité de l'adsorbant (CAG) sur l'adsorption des nitrates :	77
3.1.1. Effet de la quantité de CAG :	78
3.1.2. Effet de la quantité de l'alumine activée :	79
3.2. Influence de la concentration initiale de l'adsorbat :	80
3.3. Influence du pH :	81
4. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DIFFERENTS ADSORBANTS :	83
CONCLUSION GENERALE :	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	89
ANNEXES :	102

LISTE DES TABLEAUX

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1.1 : Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie

Tableau 1.2: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin.

Tableau 1.3 : Flux opérationnel d'une usine de cellules PV.

Tableau 2.1 : La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie.

Tableau 3.1 Différences entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains (CAG (1)).

Tableau 4.2 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains (CAG (2)).

Tableau 4.3 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée.

Tableau 4.4 : Réactifs utilisés.

Tableau 5.1 : Paramètres du modèle de Langmuir.

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle de Freundlich.

LISTE DES FIGURES

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure 1.1 :** Evolution du marché photovoltaïque mondial de 2010 à 2017.
- Figure 1.2 :** Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie.
- Figure 1.3 :** Potentiel solaire du territoire algérien .
- Figure 1.4 :** Schéma d'un système photovoltaïque .
- Figure 2.1 :** La structure chimique de l'ion nitrate.
- Figure 2.2 :** Cycle de l'azote .
- Figure 2.3 :** Mécanisme de pollution par les nitrates .
- Figure 2.4 :** Transformation et réduction de méthémoglobine .
- Figure 2.5 :** Effet sanitaire des nitrates.
- Figure 2.6 :** Carte de la nappe Telazza dans la région de Collo .
- Figure 2.7 :** Schéma de la réduction catalytique des ions nitrate .
- Figure 3.1 :** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain :
- Figure 3.2 :** Classification des isothermes d'adsorption selon.
- Figure 3.3 :** Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrate .
- Figure 3.4 :** Structure physico-chimique du charbon actif .
- Figure 3.5 :** La charge à la surface de l'alumine en solution aqueuse .

PARTIE EXPERIMENTALE

- Figure 4.1 :** Dispositif utilisé pour l'adsorption.
- Figure 4.2 :** Dispositif d'analyse des échantillons de nitrates.
- Figure 4.3 :** Une courbe d'étalonnage.
- Figure 5.1 :** La concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps pour les cinétiques d'élimination des nitrates sur le CAG ($m_{CAG} = 30g$, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH = 6.0 \pm 0.2$).
- Figure 5.2 :** La concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps pour les cinétiques d'élimination des nitrates sur l'alumine activée ($m_{AA} = 30g$, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH = 6.0 \pm 0.2$).
- Figure 5.3 :** Isotherme d'adsorption des nitrates sur CAG.
- Figure 5.4 :** Isotherme d'adsorption des nitrates sur l'alumine activée.

Figure 5.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur CAG.

Figure 5.6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur l'alumine activée.

Figure 5.7: Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur CAG.

Figure 5.8: Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur l'alumine activée.

Figure 5.9 : Influence de la masse de CAG sur l'élimination des nitrates. ($V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l, $pH=6.0 \pm 0.2$).

Figure 5.10 : Influence de la masse de l'alumine activée sur l'élimination des nitrates. ($V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l, $pH=6.0 \pm 0.3$).

Figure 5.11 : Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur le CAG. ($m_{CAG}=30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH=6.0 \pm 0.2$).

Figure 5.12 : Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur l'alumine activée. ($m_{AA}=30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH=6 \pm 0.2$).

Figure 5.13 : Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur CAG. ($m_{CAG}=30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l)

Figure 5.14 : Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur l'alumine activée. ($m_{AA}=30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l)

Figure 5.15 : comparaison de cinétique d'adsorption sur le CAG et sur l'alumine activée ($m_{adsorbant}=30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l).

Figure 5.16 : Le rendement d'élimination à $t=5$ min.

Figure 5.17 : Le rendement d'élimination à $t=60$ min.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- b** : Constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).
- C₀** : Concentration initiale de l'adsorbat (mg. l⁻¹).
- Ca** : Charge en adsorbant (g/L).
- CAG** : Charbon Actif en Grain.
- CAP** : Charbon Actif en Poudre.
- Ce** : Concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre [mg. L⁻¹].
- IUPAC**: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- K₁** : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹).
- K₂** : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min).
- K_{int}**: Constante de la diffusion intra-particule.
- K_f, n** : Constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich.
- m** : Masse d'adsorbant (g).
- NF** : Nanofiltration.
- OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.
- P** : Porosité (%).
- pH** : Potentiel d'Hydrogène.
- PV** : Photovoltaïque.
- pcz** : Point de charge zéro.
- Qe** : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- Q_m** : La capacité d'adsorption ultime (mg/g).
- Qt** : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).
- R** : Rendement d'adsorption (%) ou [teneur en NO₃⁻ (mg/l) /masse de CAG (g/l)].
- R²** : Le coefficient de corrélation.
- UV** : Ultraviolet.
- V** : Volume de la solution (L).
- VPT** : Volume poreux total (cm³/g).
- x** : Quantité d'adsorbat [g ou mole].

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

La consommation d'énergie ne cesse d'accroître ces dernières années pour répondre à la complexification des sociétés (industrie, transports, électricité, etc...). Ce développement n'a pu se produire que grâce à l'utilisation massive des combustibles dits fossiles, essentiellement le charbon, le pétrole et gaz naturel. En effet, ces ressources d'énergie présentent des inconvénients majeurs : sont épuisables et génèrent des problèmes environnementaux, c'est pour ces raisons qu'elles sont en train d'être supplantées par d'autres énergies beaucoup plus vertueuses : hydraulique, éolien, solaire...

L'énergie solaire photovoltaïque est particulièrement bien adaptée aux enjeux majeurs de notre société. Cette énergie est inépuisable, disponible partout dans le monde et ne produit ni déchets, ni gaz polluants. C'est la raison pour laquelle le parc photovoltaïque se développe considérablement dans le monde depuis des dizaines d'années.

Dans l'industrie photovoltaïque les procédés de fabrication et de production des cellules et panneaux nécessitent de grandes quantités d'eau ultra pure et une variété de produits chimiques qui entraînent d'importants effluents industriels rejetés contenant différents polluants organiques et minéraux. Parmi les polluants rejetés, l'acide nitrique est utilisé de manière significative pour le traitement de surface des plaquettes de silicium. En effet, les eaux usées des industries photovoltaïques ont des concentrations élevées de nitrate, généralement dans une gamme de 100 à 1000 mg / L. Ils sont considérés comme hautement toxiques et doivent être strictement traités et réglementés avant de les rejeter.

Les nitrates sont aujourd'hui la cause majeure de la pollution des eaux souterraines et des eaux de surface dans le monde : ils sont très solubles, facilement drainés par les eaux de pluie, de ruissellement, et d'infiltration. La pollution par les ions nitrates présente en effet de graves dangers pour la santé humaine, particulièrement pour les nourrissons qui peuvent souffrir de méthémoglobinémie, mais aussi pour les adultes qui peuvent être atteints de cancer de l'appareil digestif dû à la formation de nitrosamines, ainsi qu'ils conduisent à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant le phénomène d'eutrophisation.

Afin d'éliminer les ions nitrates présents dans les effluents des industries photovoltaïques, plusieurs procédés biologiques et physicochimiques ont été développés, entre autres, la nitrification/dénitrification biologique, la dénitrification chimique, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la nanofiltration, l'échange d'ions, l'adsorption, etc.

Toutefois, les procédés utilisés actuellement pour l'élimination des nitrates sont coûteuses, inefficaces et génèrent des sous-produits. Ce qui nous a amené à proposer l'adsorption, comme une alternative à ces procédés, qui présente des avantages comme le faible coût et la facilité d'exploitation.

L'objectif de ce travail, est l'élimination des nitrates présents dans les rejets des industries photovoltaïques, par procédé d'adsorption utilisant deux types de charbon actif et l'alumine activée, afin de comparer les performances de chacun des adsorbants vis-à-vis des nitrates.

Ce travail est structuré comme suit :

Une revue bibliographique renfermant trois 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 les nitrates, les origines de la pollution par ces ions, ses impacts sur la santé humaine et l'environnement, les méthodes d'analyses ainsi que les différents procédés de traitements.
- Chapitre III : ce chapitre traite la technique d'adsorption, donne un bref historique de la méthode, les différents types d'adsorption, les isothermes et les cinétiques d'adsorption ainsi que leur modélisation, ses domaines d'applications, avec les différents types d'adsorbants existants.

Une partie expérimentale de deux chapitres :

- Matériel et méthodes : décrit les produits et matériels utilisés, les dispositifs expérimentaux tout au long de notre travail, ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse
- 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 1 :
Industrie photovoltaïque

1. GENERALITES SUR LES SYSTEMES PHOTOVOLTAÏQUES :

Les énergies renouvelables sont de plus en plus promues et leurs utilisations augmentent chaque année. En effet, l'énergie solaire est une énergie gratuite, respectueuse de l'environnement et abondante vue que la terre reçoit un approvisionnement incroyable en rayonnement solaire. Elle peut être convertie en énergie électrique grâce à des panneaux ou cellules photovoltaïques.

Le marché mondial de la production d'énergie photovoltaïque connaît une croissance importante depuis une dizaine d'années. (Figure 1.1).

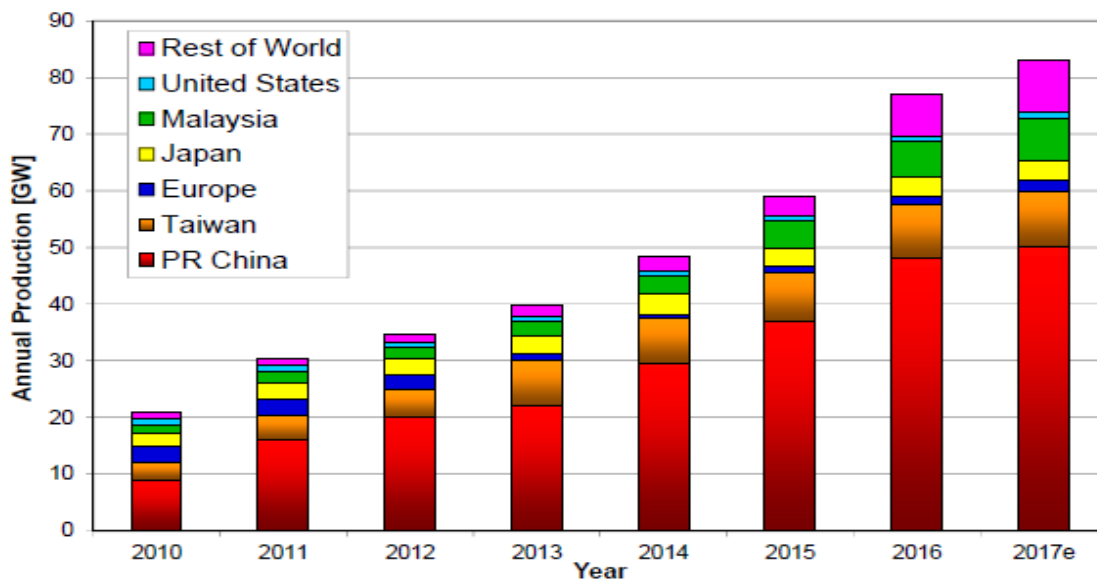


Figure 1.1 : Evolution du marché photovoltaïque mondial de 2010 à 2017 (Jäger-Waldau A, 2017).

2. DEVELOPPEMENT DU PHOTOVOLTAÏQUE EN ALGERIE :

L'Algérie s'est engagée dans l'énergie renouvelable pour apporter des solutions sérieuses et durables aux défis environnementaux et aux problèmes liés à la préservation des ressources énergétiques fossiles.

Un programme très ambitieux est envisagé pour développer les énergies renouvelables durant la période 2015-2030, consiste à installer une capacité totale de 22000 MW, répartie suivant le diagramme de la Figure 1.2 (Ministère de l'Énergie 2016).

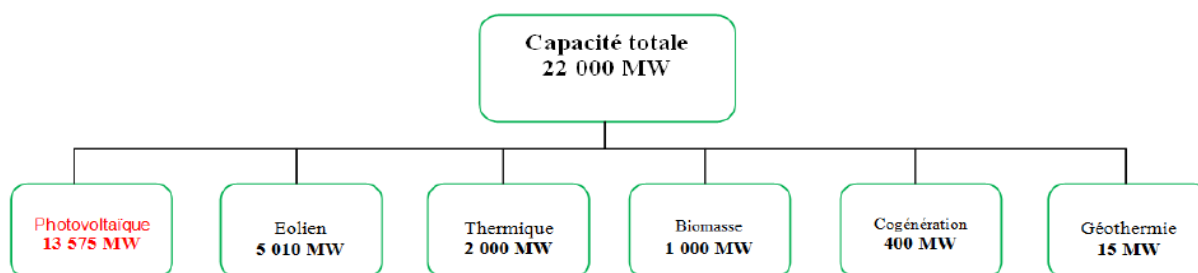


Figure 1.2 : Répartition des capacités à installer par filière durant 2015-2030 en Algérie (Ministère de l'Énergie 2016).

Le photovoltaïque représente 62 % du programme. Cette importance envers l'énergie photovoltaïque est due au potentiel solaire important à travers tout le territoire Algérien (Figure 1.3), principalement au sud, qui pousse les responsables Algériens à penser à une stratégie énergétique qui repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire.

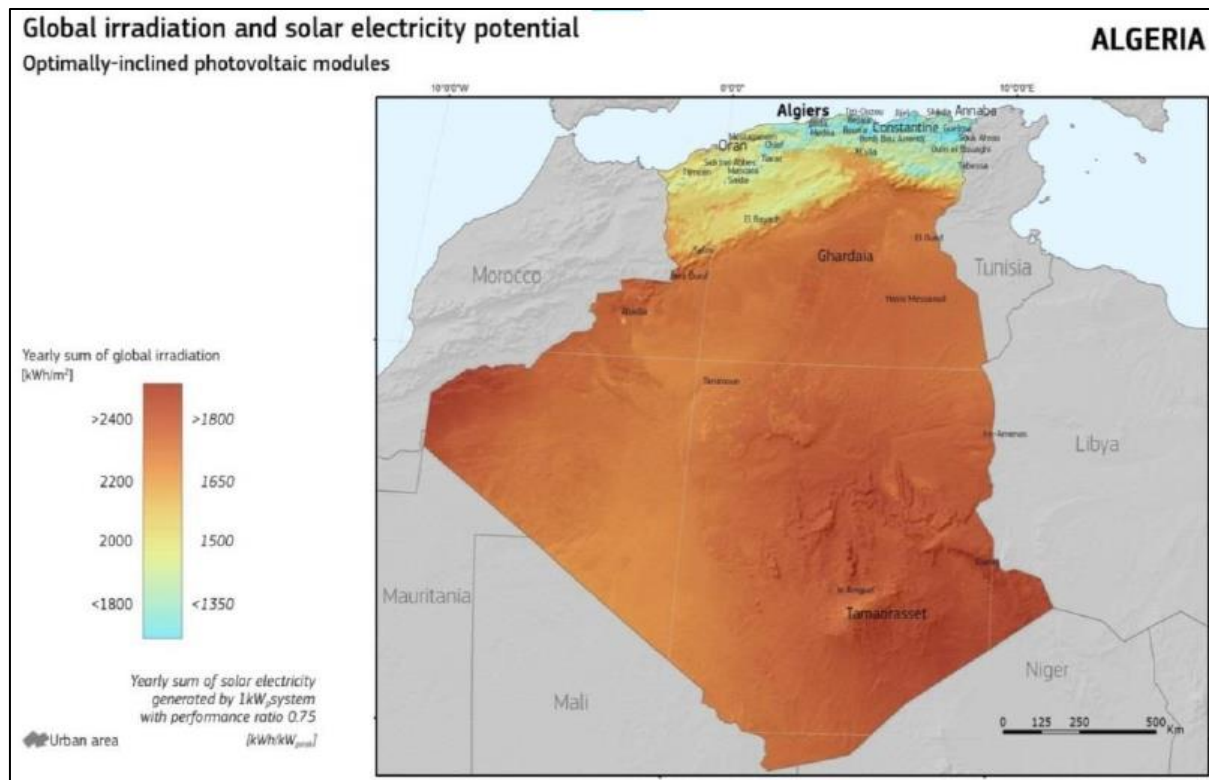


Figure 1.3 : Potentiel solaire du territoire algérien (Ministère de l'Énergie 2016).

La radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie tirée de cette carte est résumée dans le tableau suivant (Tableau 1.1). La valeur élevée de cette radiation (3000 kWh/m²/an) dans le Sahara justifie le choix de cette région pour les installations photovoltaïques. Le total d'énergie reçue est estimé à 169400 TWh/an, soit 5000 fois la consommation d'électricité annuelle du pays (Bellel N et al. 2012). C'est pour cette raison l'Algérie utilise une stratégie énergétique qui repose sur l'accélération du développement de l'énergie solaire.

Tableau 1.1 : Radiation solaire moyenne dans les trois régions principales de l'Algérie (Ministère de l'Énergie 2016)

Région	Nord	Hauts-Plateaux	Sahara
Radiation solaire moyenne (kWh/m ² /an)	1800	2200	3000

3. PRINCIPE GENERAL DE FONCTIONNEMENT D'UN SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE :

Les systèmes photovoltaïques permettent de convertir de rayonnement solaire en électricité sous forme de courant continu (voir **Figure 1.4**). Le rayonnement est absorbé au niveau de cellules semi-conductrices, principalement à base de silicium (Si). Le fonctionnement de ses cellules est basé sur un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque : les photons dont l'énergie est suffisante libèrent des paires électrons - trous qui sont collectées dans un circuit électrique. Le rendement de la conversion varie de quelques pourcents, pour les cellules dites organiques ou le silicium amorphe, à 10 – 14 % pour les modules au silicium cristallin commerciaux et, pour d'autres semi-conducteurs, à 25 % en laboratoire ou pour des applications spatiales. Les cellules sont connectées entre elles au sein d'un module photovoltaïque (Amy De La Breteque E, 2006)

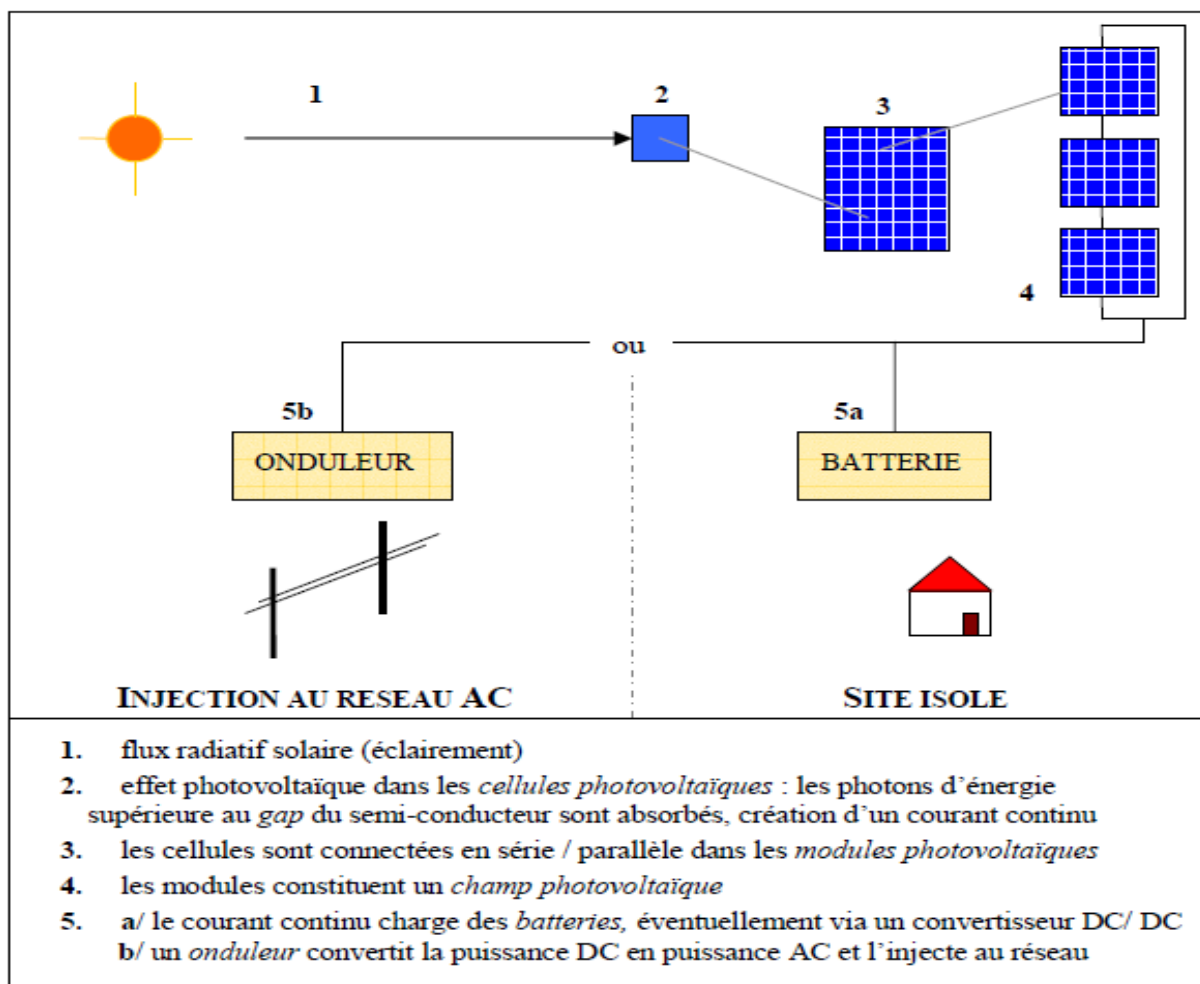


Figure 1.4 : Schéma d'un système photovoltaïque (Amy De La Breteque E, 2006).

4. FABRICATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES :

L'enchaînement des étapes ci-dessous représente un procédé industriel standard auquel il faudra ajouter les sous-étapes de transport, nettoyage et mesure :

4.1. Extraction et purification du silicium :

Le silicium est un élément chimique de symbole Si. Il n'existe pas à l'état pur dans la nature. Le silicium (Si) est donc extrait de la silice (SiO₂) contenue dans le quartz ou dans le sable grâce à la réaction chimique simplifiée suivante : $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$

Cette réaction se réalise dans un four à arc car elle nécessite de faire fondre la silice. La température du four peut atteindre 3 000 °C. Après cette opération, le silicium est obtenu sous forme liquide. Sa pureté est de 98 %. Il faut le purifier encore de plusieurs ordres de grandeur par voie chimique ou métallurgique, afin d'obtenir un matériau adéquat pour les applications photovoltaïques (Berouidjel Z, 2011).

4.2. Cristallisation du silicium :

Dans cette étape trois procédés sont possible : le procédé Czochralski qui produit du silicium monocristallin, le procédé de solidification directionnelle produisant du silicium multicristallin et les techniques de tirage de ruban donne du silicium multicristallin en ruban. Le produit issu de cette étape est un lingot de silicium à l'état solide (Claverie A, 2007).

4.3. Obtention des wafers photovoltaïques :

Une fois la cristallisation terminée, les lingots obtenus doivent être usinés et découpés en plaquettes. Les lingots sont dans un premier temps mis en forme. Les extrémités sont supprimées car inutilisables pour une application PV puis les lingots sont découpés en brique aux dimensions correspondantes à celles des plaquettes souhaitées. Pour une application PV, la section des lingots est carrée de dimensions 12.5x12.5cm² ou 15.6x15.6cm² Les briques sont ensuite découpées par une scie à fil dans le sens de la largeur pour obtenir des fines plaques qui sont appelées « wafers » (Frederic Jay, 2016).

A ce stade, les plaquettes de silicium sont prêtes à être utilisées pour la fabrication de cellules solaires.

4.4. Dopage du silicium :

Les wafers de silicium obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler l'étape de dopage afin de réaliser la jonction P-N et augmenter la conductivité de de semi-conducteur, cela consiste à introduire de façon contrôlée des impuretés spécifiques dans un cristal intrinsèque pour modifier ces propriétés électriques. Le semi-conducteur dopé est alors appelé "semi-conducteur extrinsèque" (Duveau J et al, 2017).

Il existe deux types de dopage : le type N (Négatif) et le type P (Positif) : le dopage de type N consiste à ajouter un atome de phosphore au sein de la structure cristalline du silicium et le dopage de type P consiste à ajouter un atome de bore au sein de la structure cristalline du silicium.

4.5. Décapage :

Les plaques dopées sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Les bains souvent utilisés sont des bains acides à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH₃COOH et d'acide nitrique HNO₃ (Cécile M, 2009).

4.6. Texturation :

La texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion, s'effectue par gravure sélective est par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques du type alcool isopropylique IPA. (Cécile M, 2009).

4.7. Métallisation :

Les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +). La sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entres elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de 20 ans. (Hasni C, 2014).

5. REJETS DES INDUSTRIES PHOTOVOLTAÏQUES :

L'industrie photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles pour la fabrication des cellules PV. Lors de ce processus plus de 200 composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium (Kern W, 1993).

Le tableau ci-dessous reprend les principaux composés chimiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques.

Tableau 1.2: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin (Lenkeit B et al. 2006)

	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 , SiHCl ₃ , SiH ₂ Cl ₂ ,	HCl	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
hydrogène	H ₂	explosif				
trichlorosilane	SiHCl ₃	toxique				
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	

Par conséquent, différentes eaux usagées sont produites. Ces eaux usagées contiennent (Cécile M. 2009) :

- Les acides et bases inorganiques tels HF, HNO₃, HCl, NH₃ et NaOH sont traités par lavage des gaz : les polluants sont absorbés dans de l'eau ajustée en pH lors du passage des vapeurs dans des tours de lavage. S'ensuit un traitement de l'eau classique.
- Les vapeurs de solvants sont condensées puis brûlées.
- Les gaz à effet de serre du type CF₄ sont craqués à haute température (>1100°C) afin de les décomposer en éléments qui peuvent être traités dans une tour de lavage. Le traitement de ce type de gaz (non réglementé) commence à se généraliser dans l'industrie photovoltaïque, son taux est estimé à 70%.
- Le fluide de coupe des plaques, appelé slurry, est un mélange de solvant organique PEG (Glycol polyéthylène) et d'abrasif sous forme de microbilles de carbure de silicium SiC, dont la fabrication est énergivore. Lors du sciage, il se charge de particules de silicium et de fer (provenant de l'acier du câble). La séparation du solvant et des particules est possible à environ 80%, le taux de réutilisation estimé est supérieur à 80%.

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

Tableau 1.3 : Flux opérationnel d'une usine de cellules PV (**Drouiche N et al. 2013**)

Type de rejets	Flux
HF-C	217.41 l/h
HF(49%)	63.31l/h
HCL(37%)	4.21 l/h
HNO ₃ (65%)	78.3 l/h
HF-D	6.275 l/h
CAW	2.531 l/h
IWW	508 l/h
PreWaCleaner Si 021	1.5 l/h
CW-D	2.084 l/h
Si	2.90 g/l
SiC	0.26 g/l
PEG (Glycol polyéthylène)	3.67 g/l
CH ₃ COOH	1.79 g/l
InWaClean Si 011	20.0 l/h
CT-BW	480 l/h
SiO ₂	2.9 g/l

L'exposition à ces produits concerne principalement les travailleurs, et leur utilisation requiert le respect des normes de sécurité : ventilation et extraction des vapeurs toxiques ou explosives, gants, lunettes et masques de protection respiratoire, détection de fuites, systèmes de détection et d'extinction incendie etc...

D'autres polluants sont générés lors des procédés de rinçage et lavage qui sont principalement les fluors et les nitrates. La présence des nitrates est due à l'utilisation de l'acide nitrique HNO₃, leurs teneurs sont trop élevées, allant jusqu'au 65000mg/L (**Drouiche N et al. 2006**).

La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque ; sur la santé humaine et sur l'environnement (voir le chapitre Nitrate). C'est pour cela qu'il faut éliminer les nitrates de ces eaux afin d'obtenir une eau conforme aux exigences de la réglementation pour éviter tout rejet nocif dans la nature.

Chapitre 2 :
Les nitrates

1. GENERALITES SUR LES NITRATES :

Le nitrate est un composé inorganique de symbole chimique NO_3^- et de masse moléculaire de 62,0049g/mol (Meybeck M. 1982). Le nitrate est un sel de l'acide nitrique HNO_3 . Sa structure chimique consiste en un atome central d'azote (N) entouré de trois atomes d'oxygène (O) identiques.

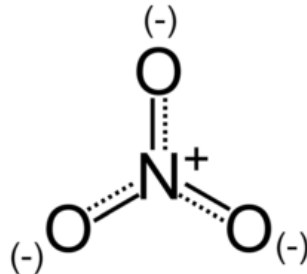


Figure 2.1 : La structure chimique de l'ion nitrate.

Les nitrates tiennent une place importante dans le cycle naturel de l'azote qui concerne toutes les plantes et les animaux. La majorité de l'azote dans l'environnement se trouve sous forme de l'azote moléculaire (N_2). Environ 80% de volume de l'air contient de l'azote moléculaire et représente un réservoir inépuisable pour tous les organismes vivants, il est incorporé dans un matériau cellulaire qui est utilisé pour la croissance, production d'enzyme et pour l'information génétique (Michael H. 2002).

L'azote (N) est un élément majeur de tous les organismes et il représente 6,25% de leur masse sèche en moyenne. En biologie, l'azote subit une variété de réaction d'oxydation et de réduction qui produisent des composés avec des degrés d'oxydation allant de -3 (comme dans l'ammoniac, NH_3) à 5 (comme dans le nitrate, NO_3^-). Dans le cycle d'azote, toutes ces réactions sont effectuées par des bactéries, les archées et certains champignons spécialisés (Boquillet et al. 2007).

Le nitrate est beaucoup utilisé dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels. Le nitrate représente la forme la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite (NO_2^-), qui est la forme la plus toxique (Melquiot P. 2003).

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 (Matteo D et Marc T. 2012).

1.1.Sources des nitrates :

L'azote total est généralement réparti en trois formes principales :

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

Les échanges complexes entre ces trois formes sont connus sous le nom de cycle de l'azote.

L'azote du sol pénètre dans la biomasse en grande partie sous forme de nitrates qui seront absorbés par les plantes et les microorganismes. L'azote nitrique est converti en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants azotés qui constituent les protéines et d'autres macromolécules (Hopkins W.G. 2003).

L'azote passe chez l'animal par les plantes, puis retourne au sol sous forme de déchets ou de matière organique décomposée (Hopkins W.G. 2003). Au cours de sa décomposition, l'azote organique subit une ammonification, soit une transformation en ammoniac NH_4^+ (fixation de l'azote) par une série de microorganismes.

L'azote sous forme d'ammoniac est oxydé par des bactéries nitrificatrices (Nitrosomonas et Nitrococcus) en NO_2^- et ensuite le nitrite est oxydé en nitrate NO_3^- par d'autres bactéries du genre Nitrobacter.

Des bactéries dénitrificatrices entrent en compétition avec les plantes en réduisant les nitrates en azote moléculaire (N_2) qui est retourné vers l'atmosphère.

À travers d'autres processus bactériens, le nitrate est réduit en nitrite et de là en ammoniac ou en dioxyde d'azote. Un autre processus bactérien, la fixation anaérobie d'ammonium produit de l'azote à partir d'ammonium et de nitrites. Ce processus est surtout important dans les océans.

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

Les oxydes d'azote, au contact de l'humidité atmosphérique, se transforment en acide nitrique (HNO_3) qui atteint le sol par les pluies dites « acides ». Une autre partie de l'acide nitrique est absorbé par des particules de l'atmosphère et se dépose sous forme de particules sèches (Bachagha Talhi. 2010).

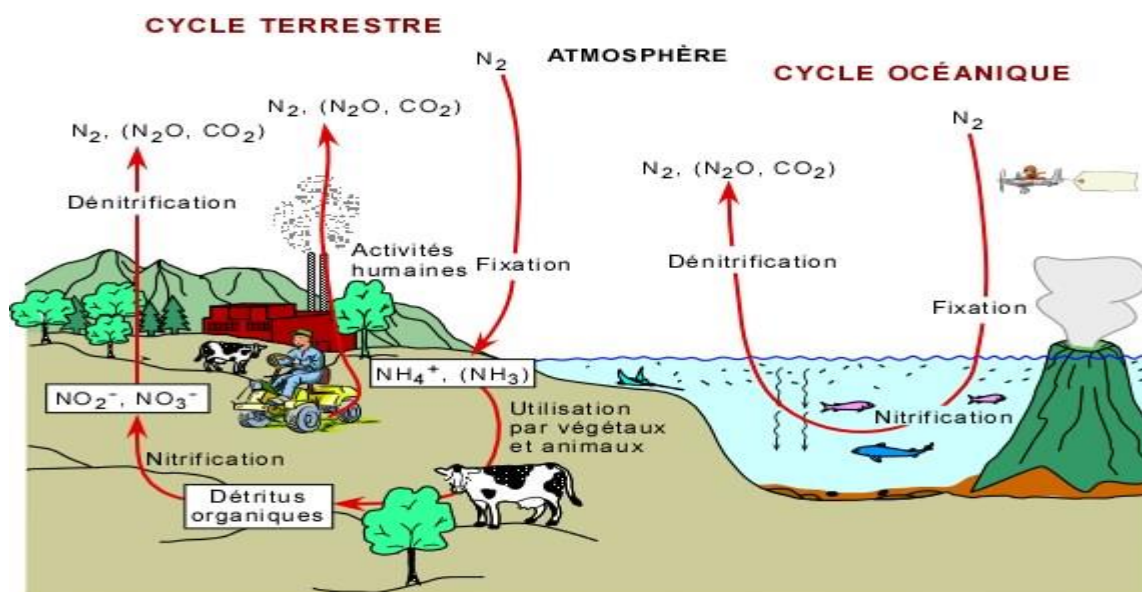


Figure 2.2 : Cycle de l'azote (Alioua C., Boucherit L 2017).

1.2. Propriétés des nitrates :

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

- Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau.
- La teneur en nitrate dans les nappes est influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert.
- Mobilité à travers les particules du sol ce qui facilite l'entraînement des nitrates vers les nappes d'eau. La pénétration dans les sols est lente ; leur vitesse de migration est environ 1 m/an (**Taureau J.C. 1987**).
- Faible rétention par les particules du sol.
- Déplacement avec le flux d'eau.
- L'entraînement des nitrates se fait par les pluies drainantes, c'est à dire celles qui tombent après que le déficit hydrique du sol a été comblé (**Robert M., Stengel P. 1999**).

2. ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES :

2.1. Origine agricole :

La majorité de la pollution azotée des eaux souterraines et des eaux de surface provient de l'agriculture. L'azote a un rôle bénéfique en agriculture et il est utilisé volontairement. On constate qu'une proportion non négligeable soit 55% provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles (**Zaporozec A. 1983**). L'application d'engrais azotés agricoles s'est révélée être le facteur prédominant de l'exportation de nitrate NO_3^- dans les eaux de surface (**Howarth R et al. 2012**).

En effet, la croissance démographique augmente le taux de pratique agricole impliquant une utilisation excessive d'engrais azotés et de pesticides utilisés 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 (**Newbould P. 1989**).

Les teneurs les plus fortes s'observent soit dans les zones de cultures céréalières et maraîchères, soit dans les zones d'élevage intensif où la production d'engrais de ferme épandus dépasse souvent les capacités d'épuration des sols et des cultures.

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 (**Goss et al. 1995**).

2.2. Origine domestique :

L'agriculture n'est cependant pas l'unique origine de pollution par les nitrates. En effet, 35% de la pollution est issus des activités domestiques 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 (**Martin G. 1979**).

2.3. Origine industrielle :

D'autre part, 10 % de la pollution par les nitrates sont attribués aux activités industrielles. Ces activités 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 (**Anthony G.C et al. 1988**). 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 (**Bernini R et al. 2001**).

L'industrie alimentaire qui durant plusieurs années a utilisé les nitrites comme agents antimicrobiens, particulièrement pour prévenir le botulisme, dans les produits de salaison comme par exemple dans les viandes et les saucisses.

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

Dans l'industrie pharmaceutique, les nitrates et les nitrites sont essentiels à la synthèse de certains médicaments notamment le nitrate d'argent topique utilisé pour le traitement des brûlures, les antipaludiques, la nitroglycérine, les anti-diarrhéiques, les diurétiques, les antidotes pour les intoxications aux cyanures et au sulfure d'hydrogène et les vasodilatateurs utilisés pour le traitement de la coronaropathie. (**GOUDOT S et TAP J, 2003**).

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

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

s'infiltrent dans la nappe phréatique. Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières. (GOUDOT S et TAP J, 2003)

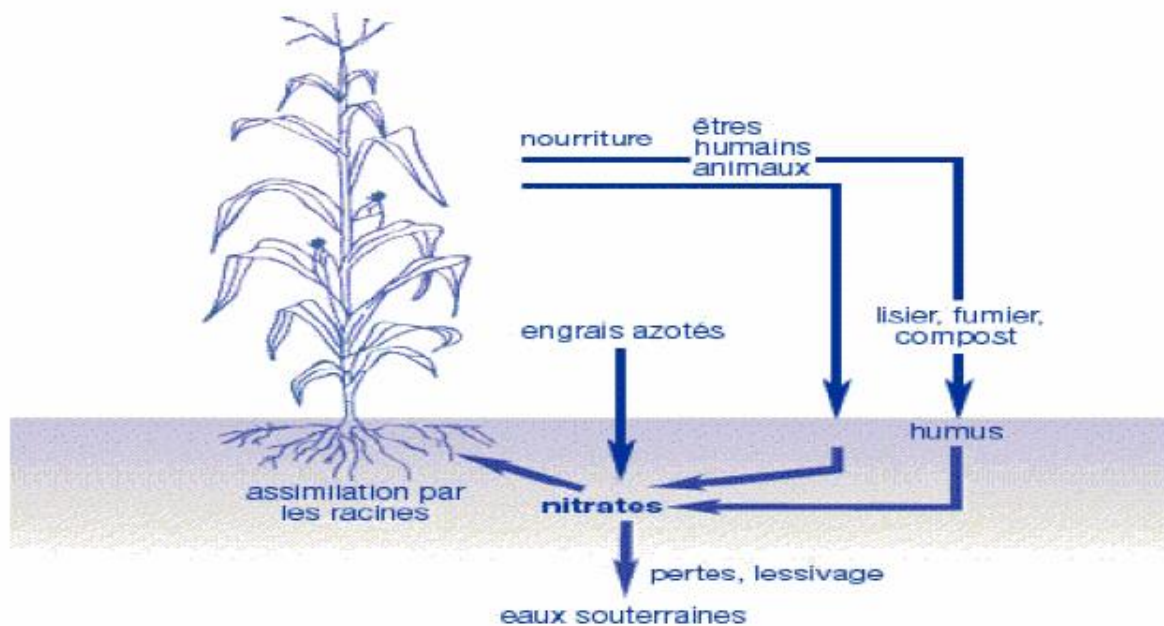


Figure 2.3 : Mécanisme de pollution par les nitrates (GOUDOT S et TAP J, 2003).

4. PROBLEMATIQUES DES IONS NITRATES :

4.1. Risque pour l'environnement :

Plusieurs études et recherches ont confirmé que les activités agricoles avec des conditions bien spécifiques peuvent avoir une influence négative sur l'environnement (Dewes, 1995 ; Sapek 1997). En effet, les ions nitrates sont aujourd'hui la cause majeure de la pollution des eaux. Ces ions très solubles dans l'eau sont facilement drainés par les eaux de pluie, de ruissellement et d'infiltration. La pollution par les ions nitrates conduit à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, ainsi que des marées vertes qui représentent un type particulier d'eutrophisation marine côtière.

4.1.1. L'eutrophisation :

C'est un processus naturel et très lent, par lequel les plans d'eau reçoivent une grande quantité d'éléments nutritifs (Khan F A., Ansari A. 2005), 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. Plus on évolue vers les couches d'eau inférieures, moins on a d'échange avec l'atmosphère (Monteagudo et al. 2012). 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 (Capblancq J et al.2002).

4.1.2. Les marées vertes :

Il s'agit du phénomène de proliférations massives de certaines espèces d'algues micro ou macroscopiques de genre ulve, à la suite d'un enrichissement trop important des eaux en éléments nutritifs. Il constitue donc un exemple typique d'eutrophisation du milieu marin côtier. Pour se développer, les ulves doivent trouver dans l'eau de mer des quantités suffisantes de sels nutritifs azotés et phosphorés. Depuis plus d'un siècle, les scientifiques ont classé les algues vertes parmi les végétaux nitrophiles, c'est-à-dire particulièrement demandeurs en nitrates, entre autres pour constituer leur abondant équipement chlorophyllien (CSEB, 2009).

Aussi, des examens effectués par (Ménèsquen 2003) sur un site atteint du phénomène de marées vertes prouvent que la biomasse maximale atteinte annuellement est contrôlée par les apports d'azote et non par ceux de phosphore. Il en déduit alors que l'azote est l'élément nutritif limitant de la croissance algale en fin de printemps et en été.

4.2.Effets sanitaires :

L'homme produit naturellement entre 60 et 70 milligrammes (mg) par jour de nitrates qui sont retrouvés dans le sang, les urines, la sueur ; les larmes, etc. Les apports extérieurs environ 150mg par jour, concernent la voie digestive, par ingestion d'eau ou d'aliments. Les apports se répartissent entre 70 à 80% pour l'alimentation et entre 20 à 30% pour l'eau (Miquel et al.2003) les aliments constituent la source d'exposition la plus importante. Certains légumes (salades, épinards, betteraves, carottes, etc.) peuvent être chargés en nitrates (de 2 000 à 4 500 mg/kg) (Zmirou et al. 2000, Miquel et al. 2003).

Un végétarien absorbe entre 175 et 195mg de nitrates par jour (Miquel et al., 2003). D'autres aliments, conservés en saumure tels que les charcuteries, fromages, poissons, etc. sont également pourvoyeurs de nitrates.

En effet les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes. Le principal risque sanitaire à considérer lors de la consommation des ions nitrates en quantité dépassant les limites établies par l'organisation mondiale de la santé (OMS), est lié à la capacité de l'organisme humain de réduire les nitrates en nitrites à l'aide de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Cette réduction est responsable des risques de méthémoglobinémie et la formation des nitrosamines à partir des nitrites pourrait être responsable du risque de cancer (Golden P.J et Weinstein R. 1998).

4.2.1. Maladie des bébés bleus :

Syndrome du bébé bleu ou la méthémoglobinémie 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 (Fe^{2+}) de

l'hémoglobine en fer ferrique (Fe^{3+}), ce qui produit la méthémoglobine. Contrairement à l'hémoglobine, la méthémoglobine est une protéine incapable de fixer l'oxygène, ce qui contribue à réduire le transport de l'oxygène des poumons vers les tissus (**Levallois P et al., 1998**).

Les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu, ce qui donne son nom à la « maladie bleue ». Si la conversion de l'hémoglobine en méthémoglobine s'effectue à 70%, il y a risque de mortalité (**Burtica G et al. 2005**).

La reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'enzyme (elle est appelée méthémoglobine-réductase ou NADH-cytochrome b5 réductase) que possède l'adulte, mais pas le nourrisson ni le fœtus ; d'où la vulnérabilité des femmes enceintes et des nouveau-nés aux nitrates (les ruminants peuvent également souffrir de méthémoglobinémie lorsqu'ils broutent trop d'herbe jeune, riche en azote soluble). (**Zinck F. 1990**).

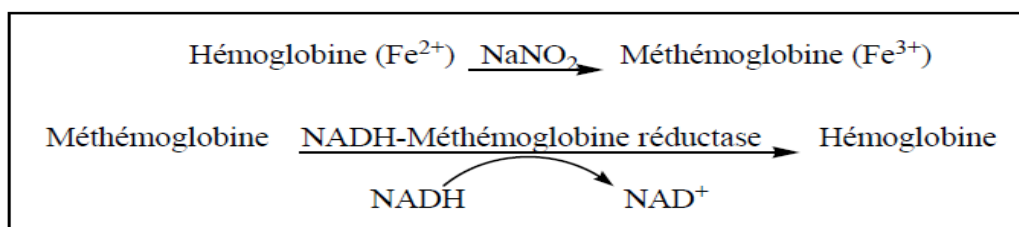


Figure 2.4 : Transformation et réduction de méthémoglobine (**Mammeri L, 2007**).

4.2.2. Risque carcinogène :

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif. Les propriétés carcinogènes de ces substances ont été découvertes il y a un demi-siècle (**Magee P.N et al. 1956 ; Magee P.N et al. 1967**). Il n'existe pas de données qui démontrent avec certitude les effets carcinogènes des nitrates via la formation de nitrosamines chez l'animal (**WHO, 1995**). Les études épidémiologiques et toxicologique n'ont pas mis en évidence de relations certaines entre ingestion de nitrates et risque de cancers (**Cantor K.P, 1997 ; Messinga et al., 2003**).

Démontrer avec certitude une telle relation est particulièrement difficile étant donné le temps de latence entre la cause et le dépistage de la pathologie qui peut dépasser 20 ans (**Hill M.J. 1991**).

Cette démonstration est rendue encore plus ardue par la grande variabilité dans la durée et l'espace des teneurs en NO_3^- dans l'eau et les aliments. Cependant, les tests chez de nombreuses espèces animales ont montré l'effet carcinogène d'un grand nombre de nitrosamines (**WHO. 1995**). Diverses études permettent de suspecter fortement la responsabilité de teneurs élevées en nitrates dans l'eau et les aliments, et le développement de cancers de la prostate, du pharynx, de l'œsophage ou du colon (**Cantor K.P. 1997 ; Gulis et al. 2001**). En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine.

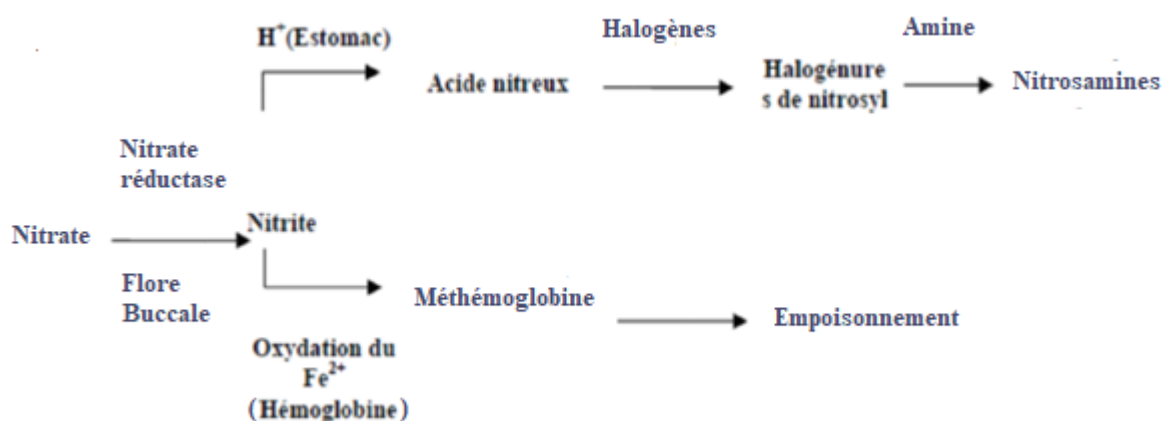


Figure 2.5 : Effet sanitaire des nitrates (Bougherara 2010).

5. NORMES ET RECOMMANDATIONS :

5.1. Critère de l'OMS :

Les concentrations des ions nitrate dans les eaux de surface, représentant la principale source d'eau potable, ne cesse d'augmenter à travers le monde (Cantor K.P. 1997). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé que l'évidence scientifique sur les raisons sanitaires liées à la consommation d'ions nitrate dans les eaux potables était assez suffisante pour justifier l'instauration de limites légales à la concentration des ions nitrates dans les eaux potables. C'est ainsi que l'OMS a recommandé une valeur guide pour les nitrates dans l'eau potable qui 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 (OMS. 2000).

5.2. Norme OMS :

La concentration maximale admissible CMA = 50 mg/ et le niveau guide NG = 25 mg/l.

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 de NO_3^- , on estime qu'un taux inférieur à 25 mg/L de NO_3^- serait préférable (valeur guide) (European Community, 1980).

En Amérique du nord, dès, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) établit un maximum de 10 mg d'azote/L (soit 45 mg d'ions nitrate/L) et un maximum de 1 mg d'azote/L (soit 3,2 mg de nitrite/L) (Pontius F.W 1993).

Santé Canada (1992) a aussi fixé 10 mg-N/L (équivalent à 45 mg/L de 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 de NO_3^-) lorsque ces derniers sont dosés séparément des nitrates (**Santé Canada, 1992**).

6. LES NITRATES EN ALGERIE :

L'Algérie, un pays en voie de développement voulant diminuer la facture des importations alimentaires, s'est tournée vers une utilisation plus large et intense des terres agricoles, ce qui a nécessité une utilisation accrue d'engrais entraînant une pollution progressive et continue des réserves d'eau par les nitrates.

Une étude réalisée sur le barrage Ghrib Ain Defla (Nord-Ouest de l'Algérie) au cours de la période allant d'avril à octobre 2007 a montré que la concentration des nitrates en juillet est le double de celle trouvée en avril, ceci correspond à la période d'introduction des engrais dans les terres agricoles au voisinage de ce barrage (**Hamaidi et al. 2009**).

Une autre étude réalisée à Skikda a montré que la concentration des nitrates a atteint 49,7mg/l dans certains sites (**Bordjiba et al. 2009**). À la plaine de la Mitidja la concentration est passée de 130mg/l en 2002 à 260mg/l en 2004 (**Salem et al 2007**) dépassant largement la norme O.M.S (50mg/l). Une situation très alarmante est observée en 2004 à Oued Mezzouze Collo W de Skikda comme la montre la **figure 2.6**. (**Chabour N. 2004**) où la concentration atteint 570mg/l. Des valeurs de 80 à 120mg/l ont été obtenues dans de nombreux puits captant la nappe de Chéria (**Baali et al. 2007**). Le **tableau 2.1**, montre l'intensité de la gravité de la pollution par les nitrates des ressources aquatiques Algériennes.

Tableau 2.1 : La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie
(**Bougherara,2010**)

Ville	N- NO_3 en mg/L	Année
La Mitidja	260	2004
Collo (Oued Mezzouze)	570	2004
Sidi Bel Abess	175	2004
Batna (Ain lacer)	125	2006
Chéria	80-120	2007
Skikda	47,9	2008
Tlemcen	242	2008
Chlef	100	2008

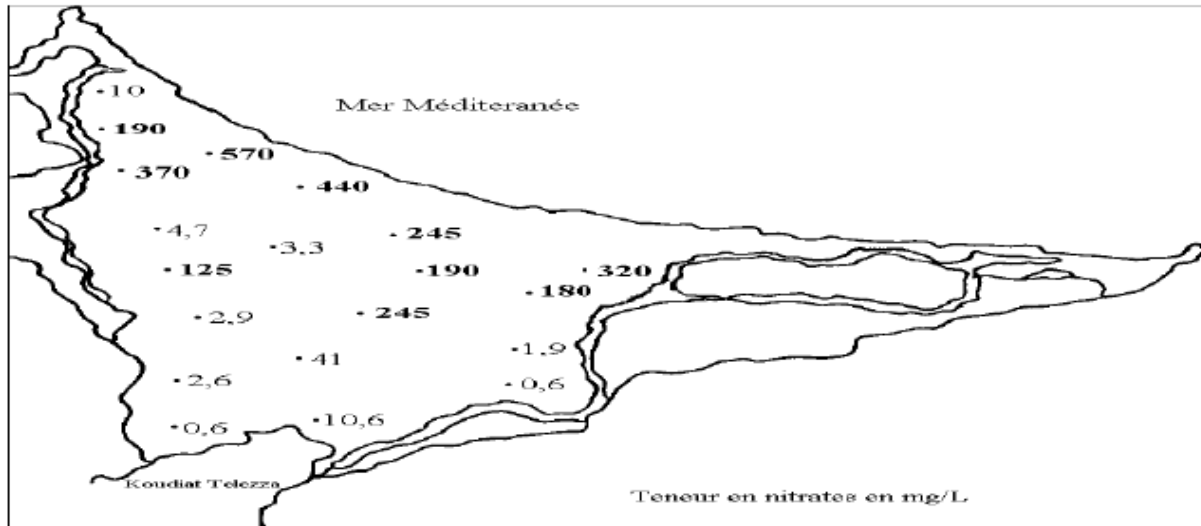


Figure 2.6 : Carte de la nappe Telazza dans la région de Collo (Chabour N, 2004).

7. METHODES D'ANALYSE DES NITRATES :

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

7.1. Chromatographie d'échange d'ions :

Cette méthode consiste à injecter un petit volume d'échantillon (2 à 3 ml) dans un appareil de chromatographie d'échange d'ions. Les anions visés sont séparés et leur concentration est mesurée à l'aide d'un système composé d'une colonne de garde, d'une colonne analytique, d'un dispositif de suppression et d'un détecteur de conductivité. 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 limites de détection (LD) sont de 0,002 mg de $\text{NO}_3^- \text{N/L}$ (équivalent à 0,009 mg de NO_3^-/L). Les échantillons dont on veut analyser la teneur en nitrate doivent être refroidis jusqu'à 4 °C et analysés dans les 24 heures (U.S. EPA. 1993).

7.2. Méthode automatisée à l'hydrazine et le N.E.D:

Les nitrates sont d'abord réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur. Les nitrites ainsi produits réagissent avec la sulfanilamide pour former un composé diazoïque en milieu acide, qui réagit avec le dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine (N.E.D) pour former un composé rose-violet dont l'absorbance à 550 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites (CEAEQ, 2014).

7.3.Méthode automatisée de réduction du cadmium :

C'est une méthode colorimétrique, On fait passer un échantillon filtré sur une colonne cuivre-cadmium en granulés afin de réduire le nitrate en nitrite. 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. L'intensité est mesurée en utilisant un spectrophotomètre électronique à une longueur d'onde de 543 nm. Aucune LD n'est précisée pour cette méthode. Les échantillons doivent être conservés dans l'acide sulfurique à un pH inférieur à 2 et refroidis jusqu'à 4 °C au moment de leur prélèvement (U.S. EPA, 1993).

7.4.Méthode de Brucine :

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. Les analyses doivent être effectuées dès que possible. Si les analyses peuvent être effectuées pendant 24 heures, l'échantillon doit être conservé par réfrigération à 4 °C. Lorsque les échantillons doivent être conservés pendant plus de 24 heures, ils doivent être conservés avec 2 ml de l'acide sulfurique H₂SO₄ par litre et réfrigéré. (SMEWW, 1975).

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 :

$$E = E_0 + \frac{2,3RT}{nF} \log C \quad (1)$$

Avec	E : potentiel mesuré en mV
	E ₀ : 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 (U.S. EPA. 1993).

8. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES NITRATES :

Pour atteindre la limite exigée par les organismes de la santé, plusieurs procédés ont été mis en place pour rendre l'eau potable. Certains de ces procédés sont déjà utilisés industriellement pour le traitement de l'eau, ce sont essentiellement des procédés de filtration (osmose inverse, échange d'ion et électrodialyse), d'autres techniques sont étudiées au niveau du laboratoire comme l'adsorption, la réduction par voie catalytique, électrochimique ou photocatalytique.

Il est à noter que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) suggère la dénitrification biologique et l'échange d'ions comme technique efficace pour l'élimination des nitrates, alors que l'électrodialyse, l'osmose inverse et l'échange d'ions sont approuvés par l'EPA (Environmental Protection Agency) comme étant les meilleures techniques disponibles pour l'élimination des nitrates des eaux potables. (Bhatnagar A., Sillanpää M. 2011)

Le choix d'un procédé de traitement approprié pour un niveau d'approvisionnement en eau dépend de nombreux facteurs, notamment les caractéristiques de l'approvisionnement en eau brute, la source et la teneur en nitrates et en nitrites, les conditions d'application de la méthode de traitement en question ainsi que des objectifs des services publics quant au traitement. (Santé canada, 2013).

Plusieurs méthodes actuelles permettent la réduction des nitrates dans l'eau, qui sont divisées en deux grandes catégories : biologique et physico-chimique.

8.1. Traitements biologiques :

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. Le principe de traitement biologique est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont employés comme éléments nutritifs et/ou source énergétique pour les organismes vivants tels que les bactéries et les plantes. Les procédés biologiques sont multiples et de conceptions variées. On peut citer les procédés intensifs à cultures libres, les lits bactériens, les disques biologiques, les procédés de lagunage et la biofiltration (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

Les processus biologiques ont l'avantage de ne générer aucun déchet secondaire nuisible, contrairement aux méthodes physico-chimiques. Les extraits du procédé sont du gaz carbonique (CO₂), des vapeurs d'eau (H₂O) ainsi qu'une fraction résiduelle des contaminants.

L'enlèvement de nitrate dans les eaux usées est principalement effectué par dénitrification, processus biologique qui s'avère habituellement plus économique que les traitements physicochimiques (Metcalf E, 2003).

La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de bactéries, essentiellement de la famille des Pseudomonas, qui utilisent les nitrates à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. Les bactéries hétérotrophes consomment les produits organiques pour en tirer l'énergie tandis que les bactéries autotrophes apportent cette énergie des matières inorganiques et du soufre parfois.

8.2. Traitements physico-chimiques :

8.2.1. Dénitrification chimique :

8.2.1.1. Traitement par catalyse :

La réduction chimique des ions nitrates peut être effectuée à l'aide de divers composés, qui sont principalement l'hydrogène (Pintar et Batista, 1999), le fer (Huang Y.H et al. 2004), l'acide formique et l'aluminium (Prusse U. 2001) et le magnésium (Kumar M et al. 2006). Le principal inconvénient de la réduction chimique des ions nitrate est la production d'ammoniaque (Till et al, 1998) qui doit être enlevée par un traitement en aval (Luk G.K et al. 2002). La réduction catalytique à l'hydrogène en présence d'un catalyseur bimétallique Pd-Cu étudiée par (Horold et al. 1993) peut être utilisée pour produire de l'azote gazeux comme le montre la figure 2.7 (Prusse U et al, 2001).

De même, (Xu et al. 2009) ont étudié l'hydrogénation du nitrate aqueux en présence de Pd-Cu supporté sur le ZlO₂. Aussi, (Chaplin et al. 2006) ont effectué des expériences sur l'hydrogénation des ions nitrate en présence d'un catalyseur bimétallique D'autre part, (Shukla et al. 2009) ont travaillé sur l'hydrogénation catalytique des ions nitrate dans l'eau en présence d'un catalyseur monométallique Fe/C à température ambiante en batch et en continu.

(Reddy K.J et al. 1999) ont développé une méthode de réduction électrocatalytique avec le rhodium comme catalyseur et des petits flux électriques, et ont rapporté un taux d'élimination des ions nitrate de 80% en six heures.

(Jesús García-Fernández M et al. 2018) ont proposés pour l'élimination du nitrate de l'eau par des catalyseurs au platine supportés par la polyaniline et le polypyrrole.

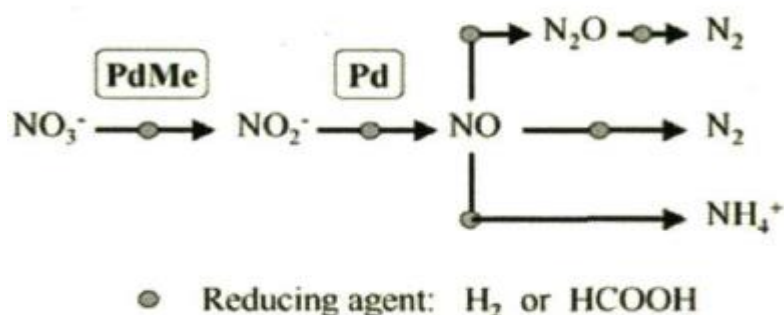


Figure 2.7 : Schéma de la réduction catalytique des ions nitrate (Prusse et Vorlop, 2001).

Ces méthodes peuvent être exploitées dans un large éventail de températures et les coûts sont modérés. Par contre, le principal problème de la dénitrification catalytique est associé à la difficulté de contrôler l'activité et la sélectivité du catalyseur ainsi que l'encrassement possible de celui-ci (Twigg M.V, 1989).

8.2.1.2. Traitement par photocatalyse :

Quant à l'élimination des nitrates par photocatalyse, selon (Wehbe N et al. 2009), les irradiations UV ont considérablement amélioré la réaction et ce en présence d'hydrogène et d'acide formique. La combinaison UV-acide formique a montré une activité lente mais a empêché la formation d'ammonium.

Au cours des dernières années, diverses études ont rapporté un fort potentiel de réduction des nitrates en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène (Doudrick K et al. 2013 ; Sowmya et al. 2014; Sun et al. 2016).

(Doudrick K et al. 2013) ont étudié la réduction des nitrates par photocatalyse en utilisant le dioxyde de titane et ont conclu que la photocatalyse n'est pas adaptée à l'eau potable mais serait appropriée pour le traitement des saumures chargées en nitrates comme celles issues de l'échange d'ion.

8.2.2. Traitement par résines échangeuses d'ions :

Le procédé par échange d'ions nécessite le passage d'une eau nitratée à travers un lit de résines, comprenant des particules solides ou matrice, sur lesquelles sont fixées des groupements anioniques de bases fortes. Les contre-ions de ces groupements anioniques (ions chlorures ou bicarbonates) sont échangés aux ions nitrate en solution, jusqu'à saturation de la résine. La résine saturée est ensuite régénérée par passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium ou de bicarbonate de sodium. La dénitrification des eaux riches en sulfates est difficile, car le plus souvent, les résines ont plus d'affinité envers ces derniers (Archana, 2012).

Les ions nitrates ne sont pas les seuls retenus, il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique. Des plus retenus aux moins retenus, l'ordre généralement cité est $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > OH^-$. (Dehghani M et al., 2010 ; Cyplik P et al., 2008 ; Boumediene M et Achour D, 2004) Ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans l'élimination des nitrates, la résine fixant préférentiellement les sulfates (Xua X et al., 2012 ; Kim J et al, 2004). Cependant, la synthèse de nouvelles résines échangeuses d'anion permet d'améliorer le traitement même en présence d'anions concurrentiels tels que les sulfates. (Song H et al., 2012 ; Zhou Y et al., 2012).

Par ailleurs, (Marija N et al. 2017) ont étudié la possibilité d'élimination des nitrates en utilisant des résines échangeuses d'ions commerciaux : Duolite A7 et Relite A490, respectivement.

Après saturation, les résines sont ensuite régénérées avec une saumure de chlorures de sodium (NaCl) qui élimine les nitrates préalablement fixés et recharge les résines en chlorures. Au cours de cette période, les éluats (saumure résiduelle + eau de lavage), riches en nitrates et sulfates, sont le plus souvent éliminés vers le réseau d'assainissement (**Cyplik P et al., 2008 ; Kim J et Benjamin M.M. 2004**).

Le procédé d'échange d'ions est limité par deux problèmes majeurs. Premièrement, il n'existe pas une résine d'une haute sélectivité pour les ions nitrate par rapport aux autres ions couramment présents dans l'eau. Deuxièmement, il est nécessaire de disposer d'un régénérant approprié de la résine, pour que l'élimination du régénérant ne devienne pas un problème en soi (**Wu Y. 2006**).

8.2.3. Les procédés membranaires :

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement où on fait passer l'eau à traiter au travers d'une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ces pores.

Les membranes utilisées pour le traitement des nitrates sont des nano filtres. L'osmose inverse est aussi connue pour le fait de pouvoir séparer les ions des sels dissous du solvant

8.2.3.1. Nanofiltration :

La nanofiltration est une technique membranaire relativement récente qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dans la famille des procédés membranaires sous pression 3 à 20 bars (Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane à pores nanométriques (< 2 nm) porteuse de charges ioniques superficielles. La membrane peut être composée d'un matériau organique ou minéral. (**Bannoud H. 2001 ; Wang D.X et al , 2005**).

La nanofiltration a déjà eu à montrer son efficacité dans l'enlèvement d'une grande variété de composants indésirables dans l'eau (**Van Der Bruggen et al. 2003 ; Santafé-Moros et al. 2007**). Son mécanisme de séparation combine un effet de tamisage, les différences de diffusivité et de solubilité des solutés, et les interactions électrostatiques entre les groupements superficiels des membranes et les ions (**Kang M, et al. 2009**).

Dans le cas de membranes chargés négativement, les anions comme les ions nitrates peuvent être éliminés efficacement (**Sato Yuko et al. 2002**). Une membrane de nanofiltration idéale pour l'enlèvement des ions nitrate doit avoir les pores serrés et être chargée négativement.

(**Kang, et al. 2009**) ont testé deux membranes de nanofiltration : UTC-70UB et UTC-20, avec des solutions aqueuses nitratées, synthétiques et des eaux souterraines nitratées, naturelles. C'est ainsi que les meilleurs résultats, quel que soit le type d'eau utilisé, ont été obtenus avec la membrane UTC-70UB. Pour les eaux synthétiques dont les concentrations en ions nitrates se

situaient entre 25 et 500 mg/L, Kang a pu obtenir des rendements d'enlèvement en ions nitrates de 80%.

Par ailleurs, (Mahvi A.H et al, 2011) ont étudié l'efficacité de l'élimination des nitrates des environnements aqueux en utilisant des membranes de nanofiltration (NF). Ils ont obtenu un taux d'élimination élevé de 80,5%. Par contre, (Mogheir Y et al, 2014) ont utilisé une membrane commerciale (NF90), le pourcentage d'élimination des nitrates était de l'ordre de 66,68%.

Selon les résultats de cette étude, l'utilisation de la membrane NF pourrait être recommandée comme une méthode efficace et fiable pour éliminer les nitrates des environnements aqueux.

8.2.3.2.L'osmose inverse :

L'osmose inverse est une des nombreuses techniques membranaires, elle est basée sur l'utilisation de membranes semi-perméables de faible épaisseur. Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de la membrane, afin de forcer l'eau de la solution saumâtre (concentration en sels élevée) à aller dans la solution douce (concentration en sels basse) conduisant ainsi à la formation d'une eau pure (perméat). (Maurel A, 2006).

Cependant, les coûts très élevés de l'énergie d'alimentation du système limitent cette technologie à des utilisations industrielles bien spécifiques (Luk G.K et al, 2002). Cette technique est bien développée pour le dessalement de l'eau de mer et reste limitée pour la dénitrification (Balducci, 1994)

Les membranes couramment utilisées sont en acétate de cellulose, en polyamide et en composites. Ces membranes ne présentent pas une sélectivité élevée pour les ions nitrates et c'est pourquoi il y aura une réduction des concentrations de tous les sels dans le perméat (Rautenbach, R, 1987).

L'inconvénient de ce procédé est qu'il nécessite un prétraitement afin d'éviter la déposition des matériaux solubles, de la matière organique en suspension, des particules colloïdales et d'autres contaminants qui causent l'entassement et la détérioration de la membrane avec le temps. Pour cette raison, (Bohdziewicz et al. 1999) proposent l'application de la nanofiltration avant le procédé d'osmose inverse.

8.2.3.3.L'électrodialyse :

L'électrodialyse est une technique électro membranaire qui désigne le transfert des sels dissous d'une eau à travers une membrane depuis une solution peu concentrée, à une solution concentrée, par l'application d'un courant électrique. L'électrodialyse traite l'eau en enlevant sélectivement les ions indésirables à travers une membrane semi-perméable. La pression de l'eau d'alimentation d'un système d'électrodialyse doit se situer entre 50 et 75 psi soit (345 à 517 Kpa) (Archana, 2012).

En processus d'électrodialyse inverse, la polarité des électrodes est inversée deux à quatre fois par heure afin d'alterner la direction du mouvement des ions. L'électrodialyse inverse réduit l'entartrage et l'usage de produits chimiques comparé à l'électrodialyse conventionnel (Archna, 2012).

Dans le cas des nitrates on a un compartiment sur deux riches en nitrates. La mise en œuvre de cette technique nécessite l'utilisation de membranes sélectives (à base de benzyl-4-pyridinium) qui permettent de retenir les nitrates. Le rendement obtenu pour l'élimination des nitrates peut atteindre 40 à 60% (Bougherara 2010).

L'inconvénient majeur de cette technique est qu'elle est efficace pour les eaux fortement concentrées (environ 5000 ppm) et reste peu efficace pour les eaux de faibles concentrations, ainsi les nitrates sont extraits de l'eau et non éliminés. Ils se retrouveront donc sous forme de déchets (Bougherara 2010).

8.2.4. L'adsorption :

L'adsorption, en général, est un procédé qui permet de collecter des substances solubles dans une solution vers une interface solide adaptée. L'adsorption d'un soluté par un solide est basée sur des forces agissant entre l'adsorbant et le soluté. Ces forces peuvent être classées parmi les interactions de Van Der Waals, Coulomb et acide-base de Lewis (Milonjic, 2007). L'adsorbant doit avoir une surface spécifique le plus grand 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 (Ouakouk A.K et al, 2013).

Il y'a eu beaucoup d'études sur l'adsorption des ions nitrate en solution aqueuse sur différents adsorbants, les détails sont donnés dans la synthèse bibliographique.

8.2.5. Procédés de couplage :

Les procédés classiques de dénitrification de l'eau telle que l'osmose inverse ou l'échange d'ions qui sont appliquées pour la potabilité de l'eau ne sont pas efficaces pour l'élimination des ions nitrates de l'eau. Par conséquent, pour supprimer l'ion nitrate, un procédé complémentaire est nécessaire.

(Shahveh H et al, 2016) ont utilisé un procédé qui combine la méthode biologique et physique. Les tiroirs pilotes étaient remplis de sciure de bois, d'eau usée y compris la meilleure souche, de solution de nitrate faite à la main, de bentonite et de sable lavé deux fois. L'efficacité d'élimination des nitrates de l'eau prélevée en 20 minutes a été mesurée à 74,84%.

(Wang Z et al, 2018 ; Xu D et al, 2017) Ont utilisé un processus combiné de la dénitrification hétérotrophe et autotrophe pour l'élimination des nitrates.

Par ailleurs, (Cheikh A et al, 2013) ont utilisé un procédé hybride combinant un nouveau bioréacteur et une électrodialyse conventionnelle.

Chapitre 3 :
Adsorption

1. HISTORIQUE :

Depuis longtemps les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensable. En 1977, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz. La même année, Scheele a noté que l'air qui se dégage du même charbon, lorsqu'on chauffe, pouvait être piégé à nouveau en refroidissant le solide. (**John L. 2001**). Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège ...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon (**Rouquerol F et al, 2013**). En 1843, Mitscherlich introduisit les notions de surface spécifique exposée et de volume poreux, qui sont de nos jours couramment employées. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface. (**John L, 2001**).

2. DEFINITION :

L'adsorption peut être définie comme un phénomène physico-chimique interfacial et réversible qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide) au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système. (**Edeline F 1992 ; et Robel L. 1989**)

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle se trouve et est concentrée à l'interphase (**M. Jelly et Lurgi. 1997**).

Au cours de ce travail, ce sont les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide qui seront étudiés.

3. TYPES D'ADSORPTION :

On distingue deux types d'adsorption ou deux types de forces attractives (forces physiques et forces chimiques) :

3.1. Forces physiques (forces de Van Der Waals) :

Ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de pareilles forces peut être déterminée par la mesure des différentes chaleurs d'adsorption (**Fripat J, Chaussion J., 1971**).

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol): elle consiste essentiellement dans la

condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température ; cette adsorption n'est pas spécifique et la couche adsorbée peut être multimoléculaire (**Chitour S.E 1992**).

3.2. Forces chimiques :

Elles sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons entre le solide et le fluide. Les énergies mises en jeu sont en général supérieures à 10Kcal/mol. Elle se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnit au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat (**Fripat J, Chaussion J., 1971**).

Le tableau suivant résume les principales différences entre une adsorption chimique et une adsorption physique :

Tableau 3.1 Différences entre la chimisorption et la physisorption (**Chitour S.E. 1992**).

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	10 kcal/mol
Liaison	Non spécifique	Spécifique
Processus	Non spécifique	Spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation	Multicouches	Monocouche

4. MECANISME D'ADSORPTION :

L'adsorption est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence (**Richidi Y., 2010**). Ces transferts sont des processus essentiellement diffusionnels, qui s'opèrent au sein d'un grain d'adsorbant et qui comportent les étapes suivantes (**Cardot C, 2010 et Kaouah F., 2001**) :

- **1ère étape** : qui correspond au transfert des molécules par diffusion du soluté de la phase liquide aqueuse externe vers la phase aqueuse liquide liée à la particule solide. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **2ème étape** : la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration C'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption.

- **3ème étape (adsorption)** : elle correspond à la fixation du soluté sur les sites particuliers qui sont appelés sites actifs, cette étape est très rapide.

Ces 3 étapes sont représentées sur la figure 3.1 ci-dessous :

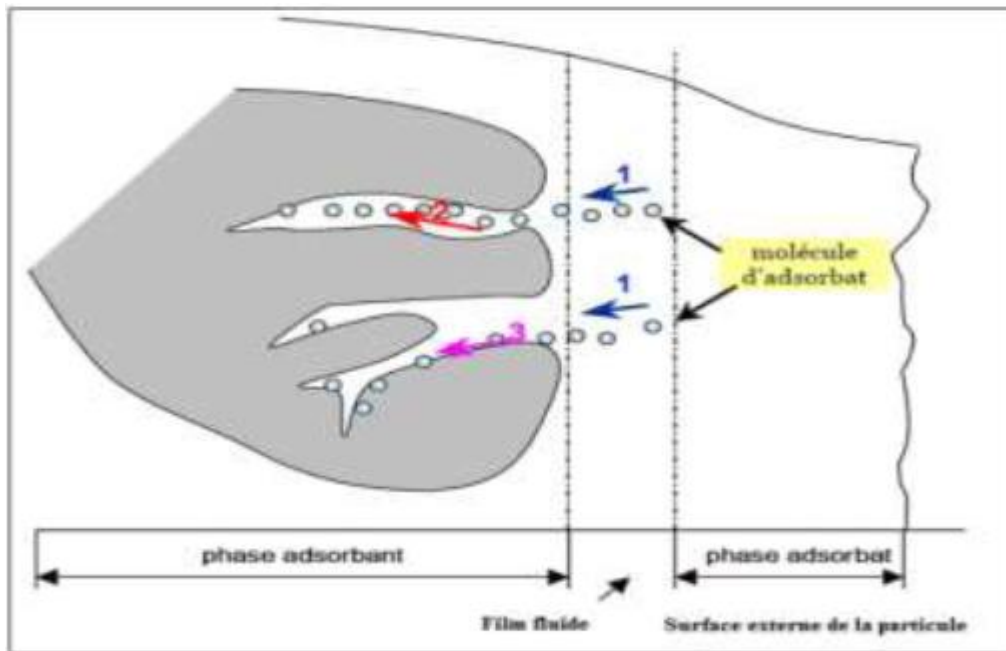


Figure 3.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :

Diffusion externe (1); diffusion interne (dans les pores) (2); diffusion en surface (3)
(**RICHIDI Y., 2010**).

5. APPLICATION DE L'ADSORPTION :

Les phénomènes de l'adsorption par les solides a plusieurs applications industrielles, les principales opérations consistent en : la déshumidification de l'air, des essences ; ou d'autres gaz ; l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, adsorption de gaz (hydrogène, azote, oxygène, méthane, acétylène, éthylène, éthane ...); la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures la décoloration des produits pétroliers, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, et l'élimination des polluons organique (**Julien F et al, 1998**).

6. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

6.1. Nature de l'adsorbant :

Les solides polaires tels que l'alumine et le silicate adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires, les solides non polaires, tels que le charbon, adsorbent de préférence des substances non polaires (**Robel L. 1989**).

6.2. Type d'adsorbant :

Qui se caractérise par un volume total des pores. ; une distribution de la grandeur des pores ; une surface développée du matériau. (Robel L. 1989).

6.3. Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». (Hemsass S., 2008).

6.4. Nature du milieu dont le produit devra être adsorbé :

La valeur du pH joue un rôle très important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante (Edeline F. 1992).

6.5. La température :

L'adsorption est un phénomène exothermique. À pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente, l'élévation de celle-ci peut libérer l'adsorbant : désorption (Edeline M. F., 1998). En règle générale, l'augmentation de la température abaissera non seulement le taux de saturation, mais également l'efficacité. Et par conséquent, il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption (Le Cloirec P. 2003).

7. CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

L'étude cinétique permet de déterminer l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé.

Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption (Onal Y et al. 2007).

Quatre modèles sont utilisés pour corréler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2, de la diffusion intraparticulaire et homogène de surface (Weber W.J. 1972).

7.1. Cinétique du pseudo-premier ordre :

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (2)$$

Avec:

K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹)

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln (Q_e) - K_1 t \quad (3)$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de ln (Q_e - Q_t) en fonction de t (**Lagergren S. 1898**).

7.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

Avec :

K₂ : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{1}{Q_t} = \left(\frac{1}{k_2 Q_e^2} \right) \frac{1}{t} + \frac{1}{Q_e} \quad (5)$$

La quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\frac{1}{Q_t}$ en fonction de $\frac{1}{t}$ (**Ho Y et Mckay G., 2000**).

7.3. Modèle de la diffusion intra particulaire :

Ce modèle est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} \quad (6)$$

Avec :

K_{int} : La constante de la diffusion intraparticule

La constante K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle (WU F.C et al, 2001 et Chakravorti R et al, 1974).

7.4. Modèle de la diffusion homogène de surface :

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle (Crittenden J C et al, 1978 et Sontheimer H et al, 1988).

8. ISOTHERMES D'ADSORPTION :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e) à une température constante. Il s'agit de relations non cinétiques $Q_t = f(C_e)$

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C_e . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante : (Limousin G et al. 2007)

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (7)$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée par g d'adsorbant ($mg. g^{-1}$) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbant (mg. l^{-1}) ;

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg. l^{-1}).

8.1. Classification des isothermes d'adsorption :

La courbe d'isotherme d'adsorption peut se présenter sous différentes formes suivant la nature du couple adsorbant - adsorbé. Selon la classification établie par (Giles et al. 1960), on distingue différentes formes d'isothermes :

- **Les isothermes de type S, dite « sigmoïdale ».** : lorsque le couple adsorbant – adsorbé est formé par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- **Les isothermes de Langmuir, de type L, dite de « Langmuir »** : sont les plus fréquentes. C'est le cas de figure qui se présente lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque l'orientation des molécules de l'adsorbé est à plat ;
- **Les isothermes de type H, dite de « haute affinité »**, : dans le cas d'une forte affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant, il y a chimisorption du soluté ;
- **Les isothermes de « type C », dite de « partition constante »** : sous forme d'une ligne droite, traduisent une compétition entre le solvant et le soluté pour les sites d'adsorption.

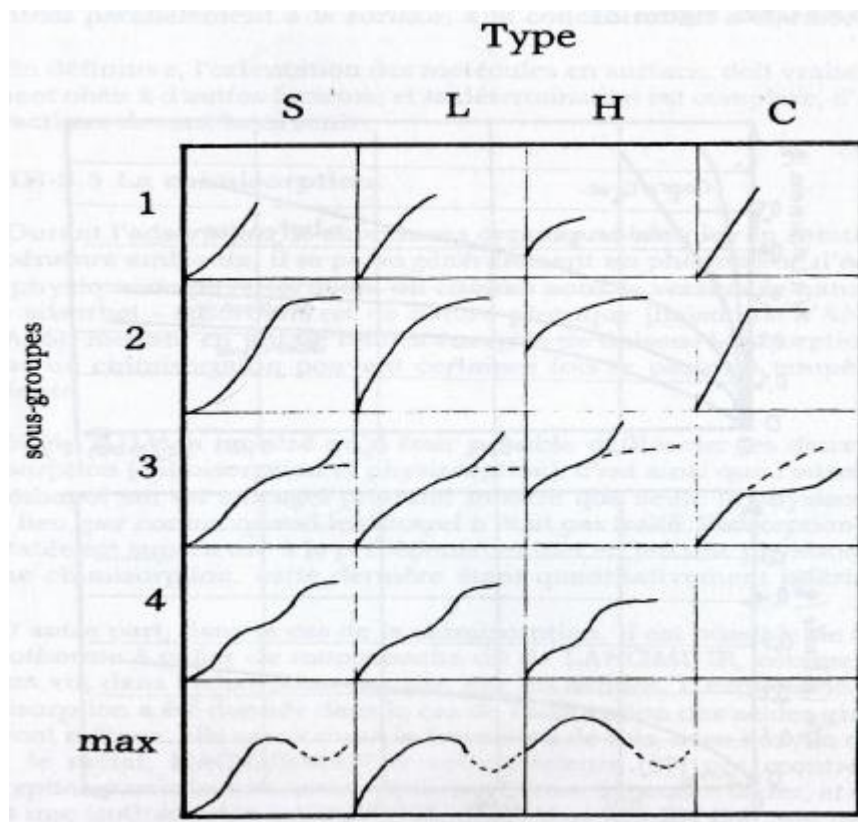


Figure 3.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon (Giles et al. 1960).

8.2. Modélisation des isothermes :

La modélisation d'une isotherme d'adsorption revient à lui trouver une description mathématique la plus adéquate, qui donne des valeurs prédites très proche des valeurs réelles. Pour cela, plusieurs corrélations ont été démontrées et qui ont prouvé chacune leur adéquation à une ou plusieurs types d'isothermes. Parmi les modèles existants, les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption (Roque-Malherbe R. M. 2007).

8.2.1. Le modèle de Langmuir :

Ce modèle n'est valable que pour une adsorption sur une seule couche où tous les sites d'adsorption ont un même niveau d'énergie, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'exprime comme suit : (Weber, W J, 1985)

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (8)$$

Où :

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

m : la masse d'adsorbant [g]

Q_e : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_m : La capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : La concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (9)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir K_d = 1/b (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{k_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (10)$$

8.2.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich peut être appliqué en considérant une adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes comme dans le cas d'une adsorption à couches multiples. Ce qui est exprimé par l'équation empirique suivante (Limousin G et al, 2007) :

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

Avec :

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

m : la masse d'adsorbant [g]

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

K_f, n : les constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich;

C_e : la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre [mg. L⁻¹].

La linéarisation par passage au logarithme de la relation de Freundlich conduit à l'équation :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée $\ln Q_e$ et pour abscisse $\ln C_e$. L'ordonnée à l'origine est donc $\ln K_f$ et la pente est $1/n$.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, on distingue (**Karthikeyan T et al, 2005**) :

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

9. LES ADSORBANTS :

Pendant longtemps, une large gamme d'adsorbant ont été testés pour l'élimination des ions nitrate. La figure 3 résume les différents adsorbants utilisés dans divers travaux de recherche concernant l'adsorption des ions nitrates.

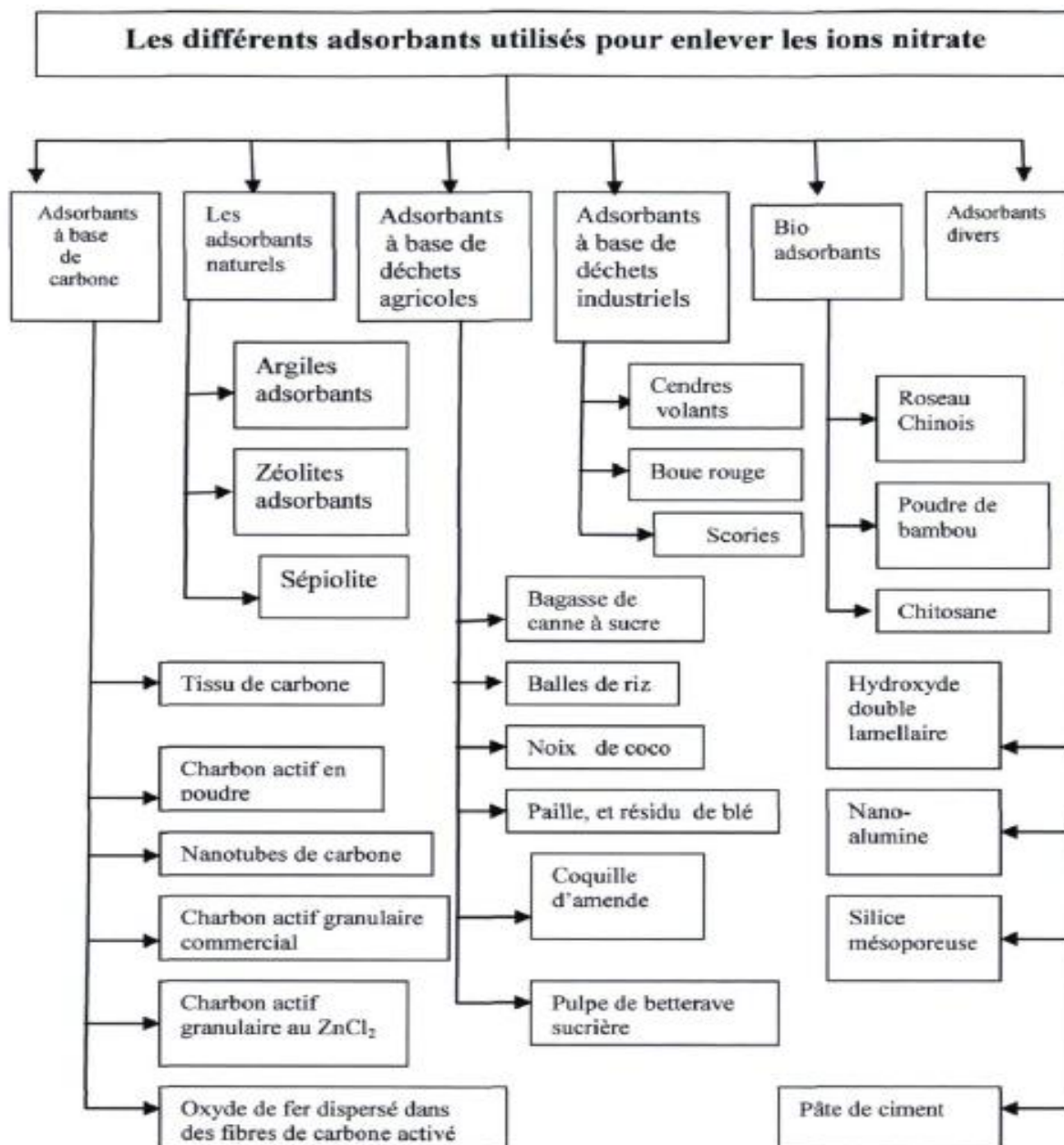


Figure 3.3 : Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrate (Bhatnagar et al. 2011).

9.1. Le charbon actif :

Le charbon actif est l'adsorbant principal pour le traitement des eaux. Il élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. Une grande surface spécifique ainsi qu'un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant (Lopez F.J et al, 1993).

Brièvement, le charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par son volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à sa surface (Ljubisa R et al, 2000).

Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 400 m²/g à 1500 m²/g, avec des pores d'un diamètre 10 Å à 60 Å.

9.1.1. Fabrication du charbon actif :

Les charbons actifs sont obtenus à partir du charbon, de bois ou d'autres matériaux végétaux avec une forte teneur en carbone, ainsi que de polymères. Les étapes suivantes sont nécessaires lors de leur fabrication (Bansaletal.,1988) :

9.1.1.1. La déshydratation :

Elle se fait à une température entre 100°C et 170°C ; elle a pour but de diminuer l'humidité de la matière carbonée afin de faciliter les traitements ultérieurs.

9.1.1.2. La carbonisation (ou pyrolyse) :

Elle s'effectue entre 400°C et 600° C sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse.

9.1.1.3. L'activation :

C'est l'étape clé de la fabrication du charbon actif car c'est elle qui permet de développer le système poreux et ainsi d'augmenter la surface spécifique. Il y a deux méthodes principales : l'activation physique et l'activation chimique ;

- **L'activation physique** : Elle consiste à oxyder le charbon à haute température (850 - 1100 °C) grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, CO₂...). Il y a oxydation d'une partie en CO ou CO₂ et le reste devient poreux donc actif. (Mekarzia A., 2000)
- **L'activation chimique** : qui est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle se pratique directement sur la matière brute. La substance carbonée est mélangée avec des réactifs déshydratants et oxydants, avant de carboniser à 500-600°C. Les réactifs utilisés sont ZnCl₂ , H₃PO₄, H₂SO₄ et KOH. Un lavage est effectué par la suite pour éliminer l'excès d'agent activant et de cendres. Le résidu est ensuite broyé ou pulvérisé pour fabriquer soit un charbon actif granulé, soit en poudre (SLASLI A.M et al, 2004).

9.1.2. Structure du charbon actif :

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de sa carbonisation et de son activation. Afin d'aboutir à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone ».

La structure d'un charbon actif comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels. (Waggott A, 1969).

9.1.3. Caractéristiques du charbon actif :

9.1.3.1. Caractéristiques physique (porosité et surface spécifique) :

La capacité d'adsorption du charbon activé est due à l'existence de groupes fonctionnels superficiels et à son grand volume poreux. Les pores peuvent avoir différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ces pores sont classés de la manière suivante (Omlin J et al, 2010) :

- Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm.
- Macropores : diamètre supérieur à 50 nm.

Le volume poreux et la distribution des tailles sont mesurés par adsorption d'azote à 77 K. Le volume poreux total des charbons actifs est de 0,5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume).

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné (Slasli M A, 2002).

9.1.3.2. Caractéristiques chimique (fonction de surface) :

Sur le squelette carboné du charbon actif se trouvent principalement des sites oxygénés et éventuellement des sites aminés et sont à l'origine de groupements fonctionnels formés lors de l'activation. L'activation chimique tend à augmenter le nombre de fonctions acides (Mazet et coll., 1994).

Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres (Bansal R.C et al, 1988)

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides [Ph-(C=O-O-O=C)], éthers (Ph (-O-) Ph'), quinones (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situés aux plans basaux (Leon y Leon et al, 1992).

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse par des charbons activés (jubisa R et al, 2000).

Comme l'illustre la figure 3.4., c'est la combinaison des propriétés de la porosité et des fonctions de surface qui va avoir une influence sur l'adsorption :

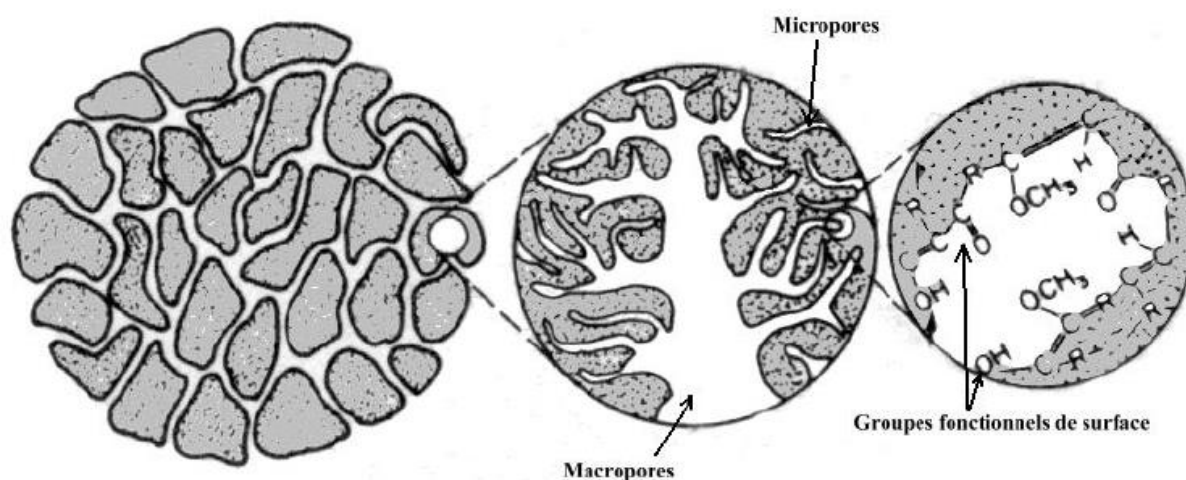


Figure 3.4 : Structure physico-chimique du charbon actif (Weber, 1984).

9.1.4. Les différents types du charbon actif :

On distingue principalement deux types ; charbon actif en poudre et en grains :

9.1.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre est un réactif pulvérulent de granulométrie très fine de 10 à 50 μm . Sa masse volumique varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. La fourchette des valeurs est de l'ordre de 200-600 kg/m^3 . Il est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles, de pesticides ou de toxiques divers (Aktas O et al, 2007).

9.1.4.2. Charbon actif en grain (CAG) :

Le charbon actif en grain CAG de 0,5 à 6mm de diamètre, est utilisé sous forme de lit filtrant ; l'eau à traiter traverse en continu la colonne et est progressivement débarrassée des matières polluantes (micropolluants organiques) au fur et à mesure qu'elle rencontre des fractions de CAG de moins en moins saturées, donc de plus en plus activées (Degremont S A. 1989).

9.1.5. Utilisation du charbon actif :

Le charbon actif est utilisé pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans plusieurs domaines, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. On distingue :

Les applications en phase liquide comptent le traitement de l'eau potable, le traitement de nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impuretés dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, la séparation des composés pharmaceutiques ou des composés miniers. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi divers : la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz et enfin la catalyse (**Slasli M. A et al. 2002**).

9.2. L'alumine activée :

L'alumine activée est un matériau léger, poreux, contenant une surface spécifique condensée en grande partie des sites actifs.

Elle est obtenue par calcination à une température inférieure à 500°C de l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, elle-même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. (**Desjardins E, 1988**)

La composition de l'alumine est en générale la suivante :

- Alumine de transition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n < 0,5$) : 75 à 95% qui est le constituant actif.
- Bohémite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 25 à 5%, le constituant inactif

Les alumines activées présentent de bonnes propriétés d'adsorption, elles sont aussi utilisées comme supports de catalyseurs et catalyseurs.

Les alumines activées présentent des surfaces spécifiques variant de 100 à 500 m^2/g , selon les conditions de préparation et l'origine du trihydrate d'alumine utilisé. Ce sont des produits microporeux, dont le diamètre moyen des pores peut être assez petit de l'ordre de 20 à 25 Å (**Khirat M, 1984**).

Il existe différents types d'alumine activée :

- Les alumines "basiques" qui adsorbent pratiquement toutes les molécules et ceci d'autant mieux que leur polarité est plus prononcée (à l'exception des hydrocarbures saturés aliphatiques).
- Les alumines " neutres et acides" dont les activités sont diminuées par lavage avec des solutions d'acides tels que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Elles permettent la fixation des substances à caractère acide, mais le traitement par certains de ces acides leur confère parfois des propriétés d'échangeuses d'anions (**Mahuzier,G et al, 1986**).

9.2.1. Propriétés physiques et chimiques de l'alumine :

L'alumine activée, dépendante de la méthode de synthèse, est contaminée par un faible taux d'oxydes alcalins, d'oxyde de fer et de sulfate. Selon la température et la pression de vapeur, l'alumine activée peut contenir de 0,1 à 5 % d'eau. Suivant la température, l'eau peut subir une physisorption ou une chimisorption sous forme d'une molécule non dissociée ou sous forme dissociée avec formation de groupements hydroxyles à la surface (**Kasprzyk-Hordern. 2004**).

Les propriétés de la surface de l'alumine dépendent essentiellement du pH. En milieu acide, inférieur à pH pcz (pcz : point de charge zéro), la surface est chargée positivement. En milieu basique (pH > pH pcz), la surface est chargée négativement (voir figure 3.5). Le point de charge nulle a été estimé à un pH compris entre 7 et 10 selon le type d'alumine. L'aptitude de l'alumine activée à adsorber les composés organiques et inorganiques dépend de plusieurs facteurs dont le pH pcz et le pH de la solution (**Kasprzyk-Hordern, 2004**).

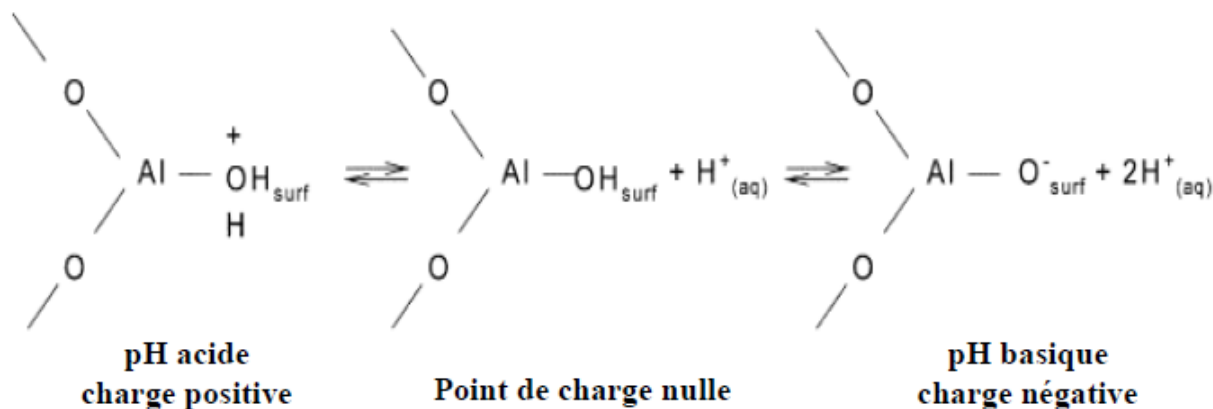


Figure 3.5 : La charge à la surface de l'alumine en solution aqueuse (**Kasprzyk-Hordern, 2004**).

9.2.2. Application de l'alumine activée :

L'alumine activée est un adsorbant utilisée principalement pour les composés ioniques. Elle est recommandée pour l'élimination de plusieurs composés inorganiques de l'eau vue que sa surface spécifique est importante et aussi l'affinité avec divers anions inorganiques.

L'adsorption sur alumine activée est la méthode de traitement la plus efficace pour l'élimination de As (V), Se (VI), F⁻, SiO₂ et B des eaux (**Bouguerra et al., 2007**). D'autres composés inorganiques comme le baryum, le cadmium, le chrome, le plomb, le mercure, les nitrates, l'argent et le radium peuvent être adsorbés sur l'alumine (**Kasprzyk-Hordern, 2004**).

9.3. Zéolithes :

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et n ≥ 1. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique.

Leur surface spécifique ne dépasse guère 900 m².g⁻¹. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10¹⁰ V.m⁻¹, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux (**Moreau S et al, 2003**).

9.4. Gels de silice :

On obtient les gels de silice par ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique).

Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel (Coulson et al., 1979).

9.5. Adsorbants à base de polymères :

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques (Coulson et al. 1979).

9.6. Les argiles activées :

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage (Moreau S et al, 2003).

Les principales propriétés physiques des différents adsorbants sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Trifi I M, 2012).

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

10.LES TRAVAUX ANTECEDENTS SUR L'ELIMINATION DES NITRATES PAR ADSORPTION :

L'élimination des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. La plupart des recherches se sont orientées vers les méthodes physicochimiques et spécifiquement l'adsorption. Dans les dernières années, il y'a eu beaucoup d'études sur l'adsorption des ions nitrates en solution aqueuse sur différents adsorbants.

(**Rezaee A et al. 2008**), ont utilisés le charbon actif pour l'élimination des nitrates, mais ils ont obtenu une capacité d'adsorption 17 mg d'ions nitrate/ gramme d'adsorbant.

Le charbon actif est un adsorbant coûteux, ce qui mène à investiguer d'autres adsorbants plus performants, moins coûteux et plus disponible que le charbon actif. Parmi ces adsorbant ; l'utilisation des résidus agricoles valorisés tels que les résidus de blé crus et modifié (**Wang Y et al., 2007**), le chitosane extrait du déchet de crevettes (**Sahli M.A.M et al., 2008**), les résultats les plus remarquables ont été obtenus par (**Karimi M et al. 2010**), qui ont expérimenté des résidus de betterave préalablement fonctionnalisés à l'épichlorohydrine, en présence de pyridine, ils ont pu obtenir une capacité d'adsorption de 85,9 mg/g.

D'autres types d'adsorbants à base d'argiles et minéraux ont été investigués, citons les travaux de (**Socias-Viciana M.M et al. 2008**) ont effectué leurs tests sur les argiles anioniques de type hydrotalcites calcinées, ils ont pu obtenir une capacité d'adsorption allant de 1854 à 2616 mg/g en présence de 2 g/L d'adsorbant dans une solution très chargée en ions nitrate, (**Cengeloglu Y et al. 2006**) sur les boues rouges activées issues de résidus miniers.

Par ailleurs, (**Kioussis et al. 2000**) ont travaillé sur des adsorbants polymériques comme les hydrogels polymériques de type poly (hydrochlorure allyl amine) (PAA.HCl), alors que (**Abou Taleb M.F et al. 2008**) ont effectué des tests d'adsorption sur des films de propylènes-g-Af,Af-diméthylaminoéthyl méthacrylate (PP-g-DMAEMA) quaternisés. Ces adsorbants polymériques présentent des capacités d'adsorption très proches de l'ordre de 12,5 mg/g et 15 mg/g, respectivement.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre 4 :
Matériels et méthodes

Notre travail a pour objectif l'élimination des nitrates dans les rejets des industries photovoltaïques, par procédé d'adsorption utilisant le charbon actif et l'alumine activée.

Vu que les teneurs en ions nitrates dans ces rejets en question varient dans les domaines de concentration de 100-1000 mg/L, nous avons essayé de simuler ces rejets en utilisant des solutions synthétiques qui s'en rapprochent

Dans ce chapitre, nous présentons, la description des produits et matériels utilisés, les dispositifs expérimentaux tout au long de notre travail, ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse

1. PRODUITS UTILISES :

1.1. Charbon actif en grains (CAG) :

1.1.1. CAG (1) :

Ce CAG est de référence : **NFEN12915** avec une surface spécifique de l'ordre ≈ 1183 m².g⁻¹. Les principales caractéristiques du CAG (1) sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains (CAG (1)).

Propriétés	Résultats	Ecart
Humidité (%)	4,21	± 0,07
Cendres (%)	5,25	± 0,15
Porosité (%)	27,0	± 0,3
Indice d'iode (mg/g)	1441	± 25
Densité réelle (g/cm ³)	1,59	± 0,03
Densité apparente (g/cm ³)	0,5	± 0,02
VPT (cm ³ /g)	1,38	± 0,01
Surface spécifique (m ² /g)	1183	± 30

1.1.2. CAG (2) :

Les principales caractéristiques du CAG (2) sont montrées dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif en grains (CAG (2)).

Propriété	Valeur
Humidité (%)	5
Cendres (%)	4
Dureté (%)	98
Indice d'iode (mg/g)	1100
Densité apparente (kg/m ³)	520
Surface spécifique (m ² /g)	1150 – 1250

1.1.3. Activation de CAG :

Avant de commencer les essais d'adsorption, les deux charbons subissent une préparation afin de désorber ses pores. Cette opération se déroule de la manière suivante :

- Tout d'abord, on ajoute de l'eau déminéralisée au CAG contenu dans un bécher de 500 ml, puis on le fait bouillir durant 3 heures à une température de 80°C.
- On récupère le contenu pour le faire sécher à 105°C dans une étuve pendant 24 heures.
- Pour finir on met le charbon activé dans un dessiccateur (enceinte hermétique) pour qu'il soit protégé de l'humidité de l'air ainsi il gardera ses caractéristiques.

1.2. L'alumine activée :

L'alumine utilisée au cours de nos expériences se présente sous forme de poudre blanche de granulométrie variant entre 0.063 et 0.200 mm.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée sont regroupées dans le tableau 4.3 :

Tableau 4.3 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée.

Propriété	Valeur
Humidité, en %	0
Densité réelle, en g/cm ³	3.13
Densité apparente, en g/cm ³	1.05
V, P, T (volume poreux total), en cm ³ /g	0.63
Porosité totale, en %	66
Porosité, en %	31
Surface spécifique, en m ² /g	250
Indice d'acidité : en mmol. BuNH ₂ /g d'alumine activée.	
- A l'état mouillée pendant 24 h	2.007
- A l'état sec après chauffage à 300° C.	0.843
- A l'état humide	1.4

1.3. Réactifs :

Les réactifs utilisés durant toutes nos expériences sont détaillés dans le tableau 4.4 :

Tableau 4.4 : Réactifs utilisés.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Nitrates de sodium	NaNO_3	84.99
Soude	NaOH	40
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,079
Acide borique	H_3BO_3	61.83
Acide sulfamique	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	97.09
Sulfate d'aluminium hydraté	$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 18 \text{H}_2\text{O}$	666.42
Sulfate d'argent	$\text{Ag}_2 \text{SO}_4$	311.08
Sulfate d'ammonium	$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	132.14
Eau distillée	-	-

2. MATERIEL UTILISE :

Nous avons utilisé dans notre travail expérimental le matériel suivant :

- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, fioles, béchers ...)
- Plaque chauffante : Heat-stir CB162, Stuart ;
- pH mètre (HANNA instruments, pH 211) ;
- pH mètre (HANNA instruments, HI 8424) ;
- Agitateur : HANNA ; HI 190M;
- Ionmètre : HANNA HI 4222 ;
- Etuve : memmert ;
- Jar test : DAIHAN SCIENTIFIC WISE STIR JTM6C;
- Balance analytique SHIMADZU AU220D;
- Balance analytique Ohaus PA224;
- Support Métallique.

3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Les essais d'adsorptions ont été réalisés dans des béchers de 1 L. les agitations étaient assurées par le système dit « jar test » qui est constitué d'un multi-agitateur de six places permettant d'entamer six expériences à la fois et dans les mêmes conditions opératoires (vitesse d'agitation, pH du milieu).

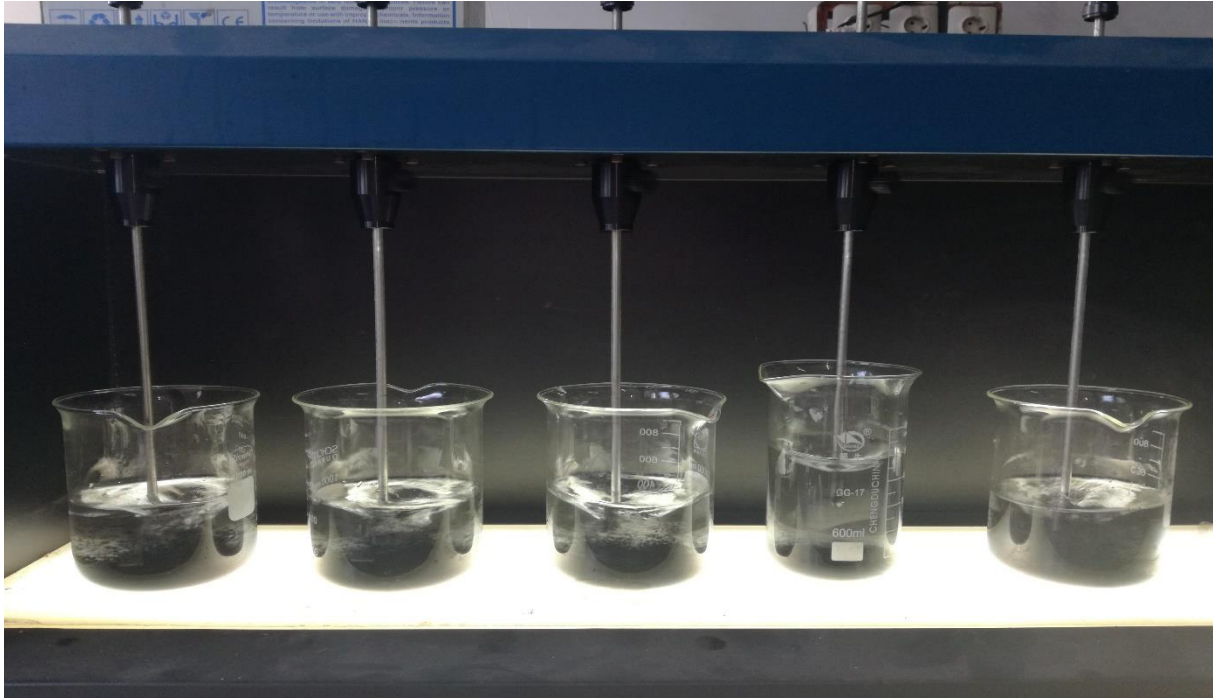


Figure 4.1 : Dispositif utilisé pour l'adsorption.

4. PREPARATION DE LA SOLUTION :

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux chargées artificiellement en nitrate par ajout de nitrate de sodium (NaNO_3) à des concentrations désirées. Pour cela nous avons préparé une solution mère de 1000 mg/L, les différentes concentrations sont préparées à partir de cette solution mère.

5. ESSAIS D'ADSORPTION :

Notre étude consistera à optimiser les différents paramètres au cours de l'élimination des nitrates par adsorption sur le CAG et sur l'alumine activée, et cela en faisant varier les différents paramètres opératoires un à un, et en suivant les variations des concentrations des nitrates en fonction du temps. L'influence des paramètres tels que la concentration initiale en nitrates, la masse d'adsorbant et le pH de la solution, ont été étudiées et optimisées en utilisant une eau synthétique en mode batch.

5.1. Isotherme d'adsorption :

Les essais d'adsorption sont effectués en mode batch dans des béchers en verre de 1L contenant 500 ml de solution synthétique de différentes concentrations en NO_3^- , avec un même pH initial ($\text{pH} = 6.0 \pm 0.2$), auxquelles sont ajoutés une masse de 30 g de CAG ou alumine activée. Ces béchers sont placés dans le jar test et agités à une vitesse de 160 tr/min pendant 3 heures à une température ambiante.

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers d'échantillons durant 3 heures à l'aide des seringues de volume de 10 ml. Les échantillons prélevés ont été ensuite analysés pour déterminer les concentrations résiduelles des nitrates dans le milieu étudié. Pour le tracé de l'isotherme d'adsorption, nous avons procédé à des prélèvements après 24h, une fois les états d'équilibres atteints.

5.2. Influence de la teneur d'adsorbant :

Nous avons fixé la concentration des solutions à 100mg/L et varié la masse d'adsorbant introduite (soit CAG ou l'alumine activée). Le pH de la solution étant 6.0 ± 0.2 , l'expérience s'est déroulée à températures ambiante.

5.3. Effet de la concentration initiale :

L'effet de charge est l'un des paramètres usuels les plus étudiés dans le cas de l'étude de la rétention d'un polluant par un adsorbant, souvent le comportement de l'adsorbant vis-à-vis du polluant diffère dans le cas de faible charge comparativement à des moyennes charges ou à des charges élevées.

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions nitrate a été réalisée en variant les concentrations de 100 à 1000 mg/l, avec un même pH, auxquelles sont ajoutés une masse fixe d'adsorbant à température ambiante sous agitation de 160 tr/min pendant 120 min.

5.4. Influence du pH :

Afin de mettre en évidence l'influence du pH sur l'adsorption des nitrates, nous avons effectué des essais en ajustant la solution synthétique NaNO_3^- avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 0.1N) pour obtenir des solutions acides, et avec une solution de soude (NaOH 0.1N) pour les solutions alcalines, le pH intermédiaire est obtenu sans ajout de soude ou d'acide, il correspond au pH de la solution. Nous maintenons constantes, la concentration initiale des nitrates (100 mg.L^{-1}), la masse de l'adsorbant (60g/L) et la vitesse d'agitation (160 tr/min).

6. METHODE D'ANALYSE DES NITRATES :

La détermination de la concentration résiduelle des nitrates a été faite en utilisant la méthode d'électrode sélective, nous avons choisi celle-ci car elle est rapide et précise. Le dispositif d'analyse comporte :

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

Les échantillons prélevés sont analysés de la manière suivante :

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

La solution ISISA a pour rôle d'ajuster la force ionique et le pH mais aussi d'éliminer toutes les interférences des autres ions qui peuvent erroné la mesure. La méthode de préparation de la solution ISISA et les conseils de mesure sont détaillés dans l'annexe 1.



Figure 4.2 : Dispositif d'analyse des échantillons de nitrates.

7. DETERMINATION DE LA COURBE D'ETALONNAGE :

La courbe d'étalonnage est établie avant chaque série d'analyse en déterminant le potentiel électrique des solutions étalons dont les concentrations sont connues : 50, 100, 200 et 250 mg/L en NO_3^- , ces solutions sont préparées après une série de dilutions de la solution mère de concentration 1000mg/L de NO_3^- . La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Log de la concentration des échantillons :

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

Les différentes courbes obtenues sont illustrées en annexe 2.

Chapitre 5 :
Résultats et discussions

1. ISOTHERME D'ADSORPTION :

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en nitrates. Ces courbes représentent la quantité adsorbée (q) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e). L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Les modélisations mathématiques des isothermes les plus connues (classiques) sont celles de Freundlich, de Langmuir, de BET (Brunauer, Emmett et Teller) et de Temkin. Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre ceux de BET et Temkin sont mieux adaptés à l'adsorption en multicouches.

Les courbes présentées sur les figures 5.1 et 5.2 sont obtenues en faisant varier les concentrations des solutions en nitrates pour une masse fixe d'adsorbant (CAG et L'alumine activée) de 60 g/l, et en suivant la concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps.

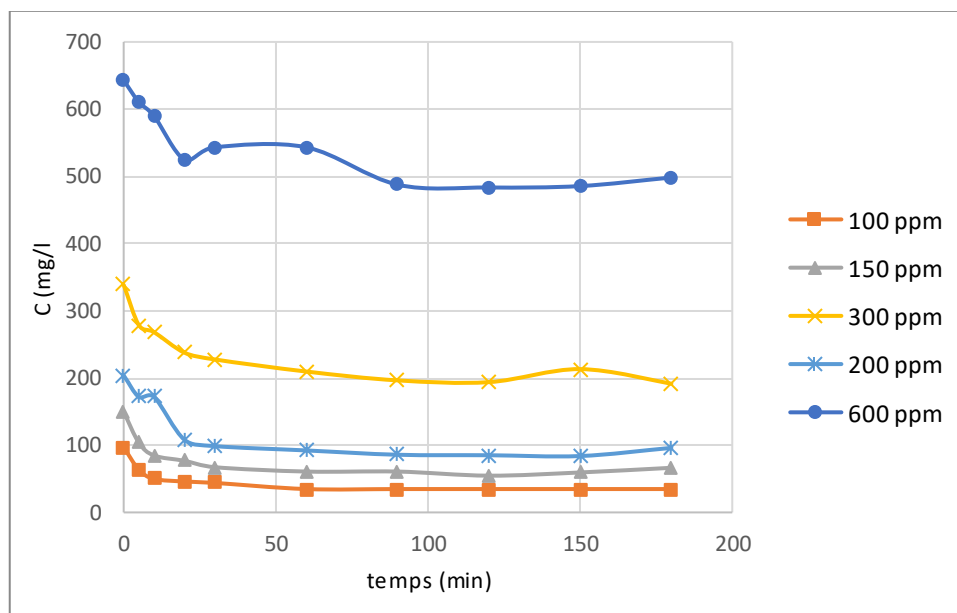


Figure 5.1 : La concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps pour les cinétiques d'élimination des nitrates sur le CAG (m CAG =30g, V = 500 ml, Agitation = 160 tr/min, $pH=6.0 \pm 0.2$).

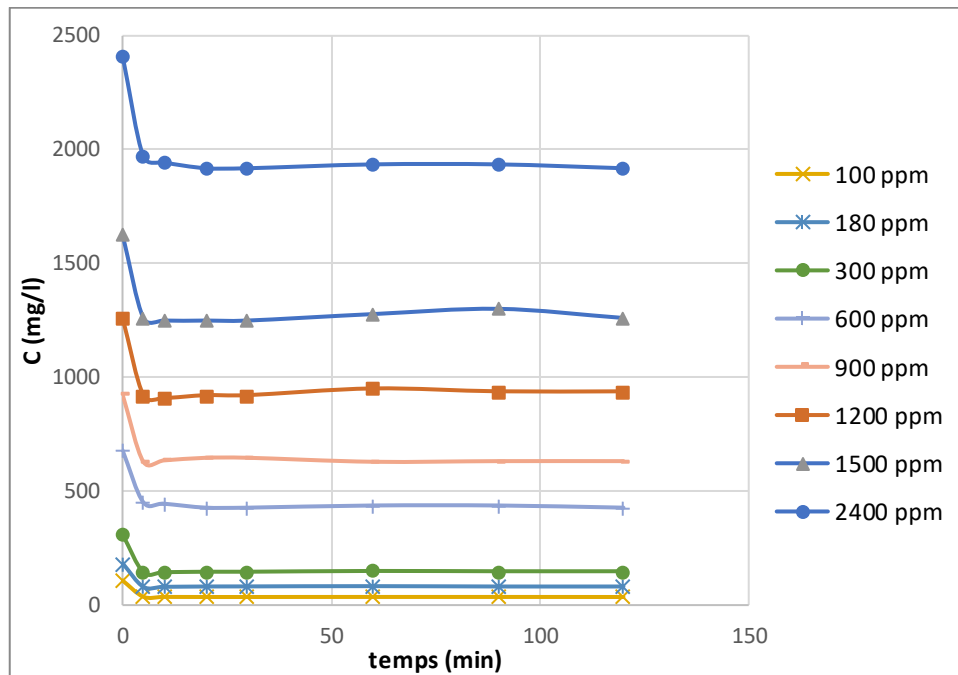


Figure 5.2 : La concentration résiduelle des nitrates en fonction du temps pour les cinétiques d'élimination des nitrates sur l'alumine activée (m AA =30g, V = 500 ml, Agitation = 160 tr/min, pH=6.0 ± 0.2).

D'après les graphes de la concentration résiduelle en fonction du temps, on remarque que cette concentration résiduelle diminue de façon conséquente puis devient stagnante à partir de t=60 min pour le CAG et t=5 min pour l'alumine activée, qui correspond au temps d'équilibre et qui est expliqué par la saturation des sites du CAG et de l'alumine activée.

A partir de ces courbes on trace les isothermes d'adsorption, en suivant l'évolution de la quantité adsorbée des nitrates pendant 2h. Les figure 5.3 et 5.4 représente la variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre :

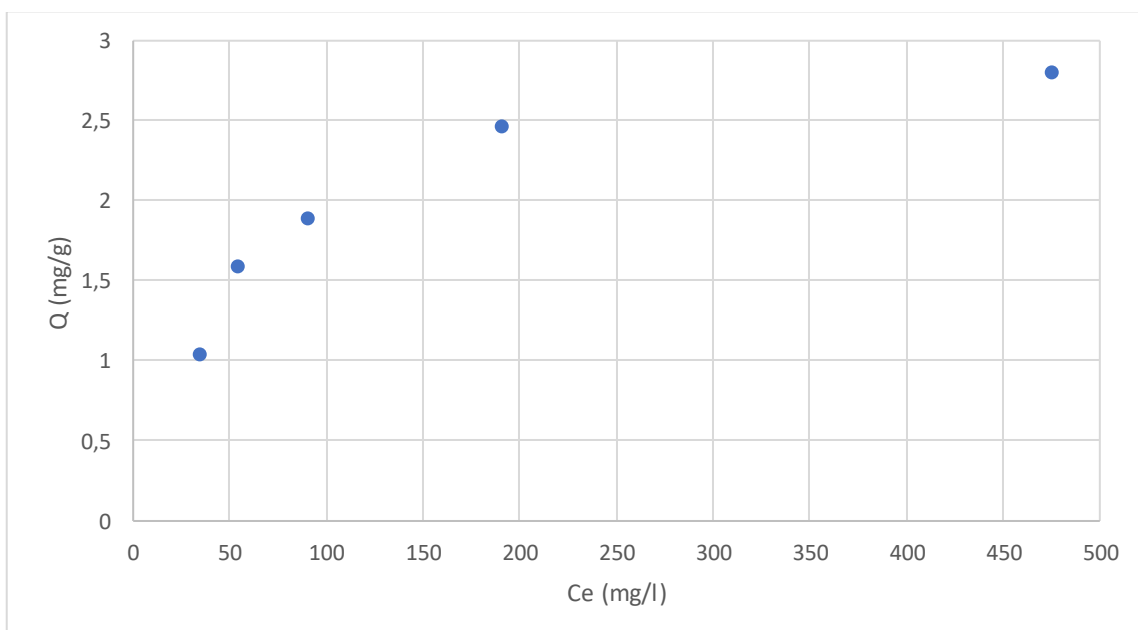


Figure 5.3 : Isotherme d'adsorption des nitrates sur CAG.

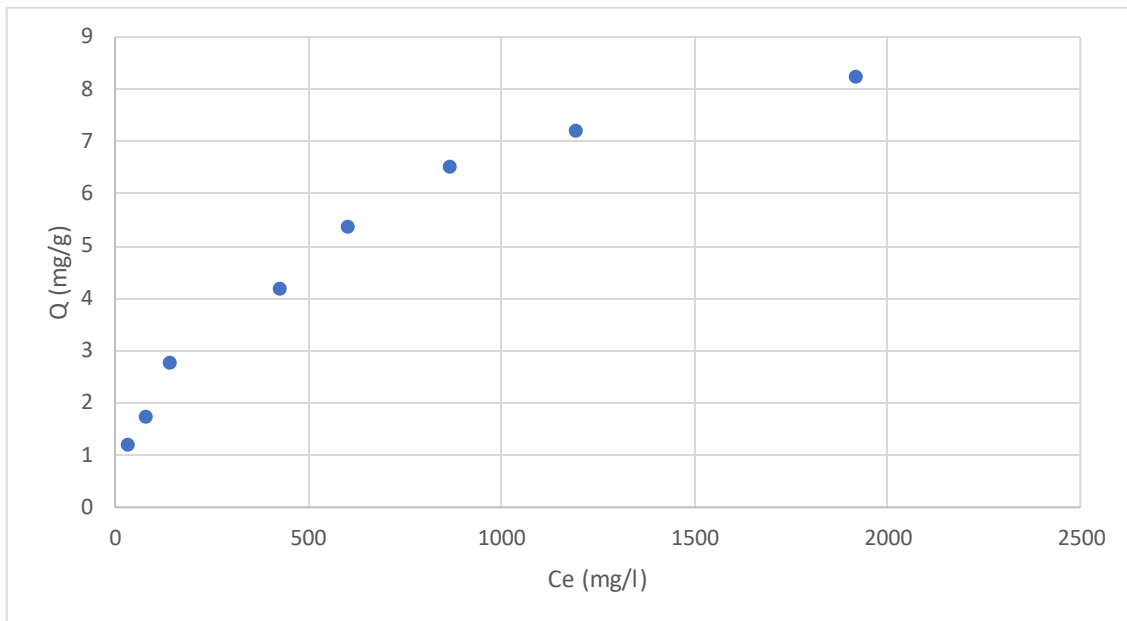


Figure 5.4 : Isotherme d'adsorption des nitrates sur l'alumine activée.

On remarque que la quantité adsorbée des nitrates augmente jusqu'à l'apparition d'un palier, donc en se référant à la classification de (Giles et al. 1960), l'allure de ces isothermes indique que l'isotherme de l'adsorption du nitrate sur le CAG et sur l'alumine activée est du type L. Dans ce type d'isothermes, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbat et le plateau signifie la formation d'une monocouche. La courbure initiale indique qu'une grande quantité de nitrates est adsorbée à des concentrations faibles au moment où les sites actifs des adsorbants sont disponibles. Quand la concentration augmente, il devient de plus en plus difficile aux nitrates de trouver des sites vacants et la formation de la monocouche intervient alors.

2. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

Nous avons utilisé les résultats obtenus lors de la variation de la concentration des solutions synthétiques de nitrates selon les formes linéarisées des modèles de Langmuir et de Freundlich.

2.1. Modèle de Langmuir :

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation (10) :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{k_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (10)$$

La représentation graphique de cette forme est donnée sur les figures V.5 et V.6.

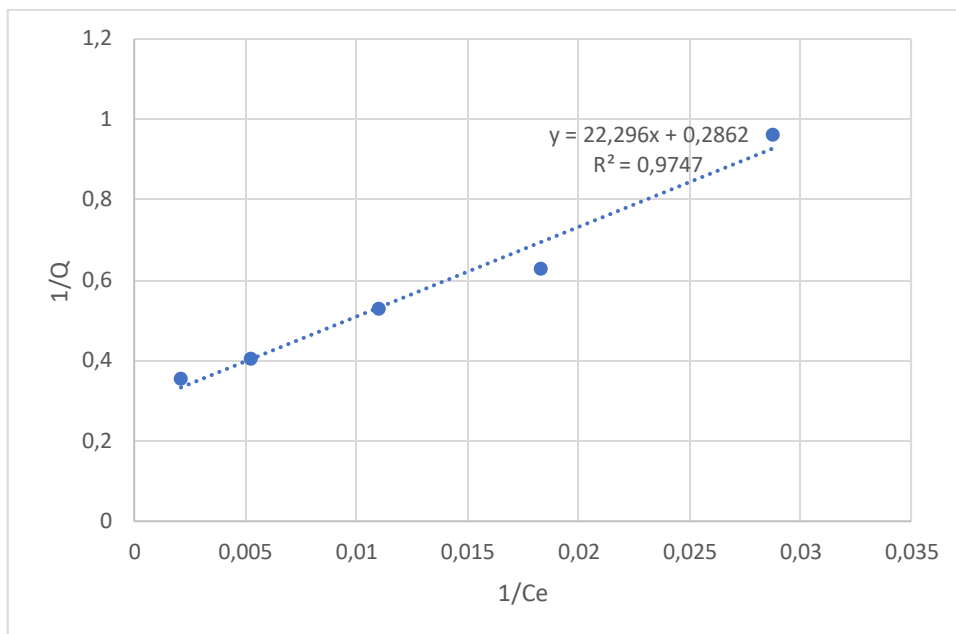


Figure 5.5 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur CAG.

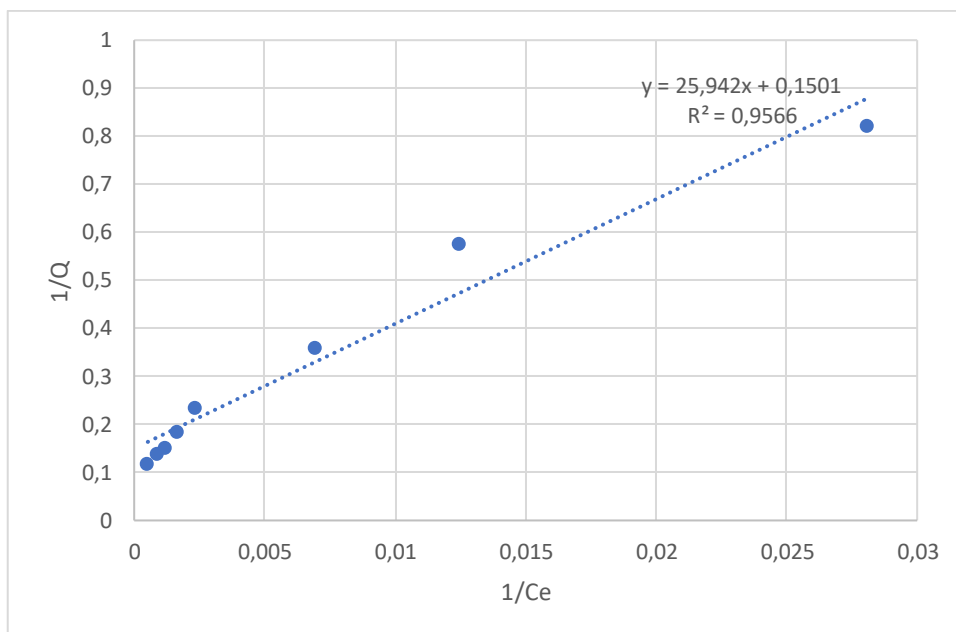


Figure 5.6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir des nitrates sur l'alumine activée.

Les paramètres calculés d'après ces isothermes sont présentés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Paramètres du modèle de Langmuir.

	Q_m (mg. g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2
CAG	3,49	0,0128	0,9747
Alumine activée	6,66	0,0057	0,9566

2.2. Modèle de Freundlich :

La forme linéaire de modèle de Langmuir est donnée par l'équation (12) :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

La représentation graphique de cette forme est donnée sur les figures 5.7 et 5.8.

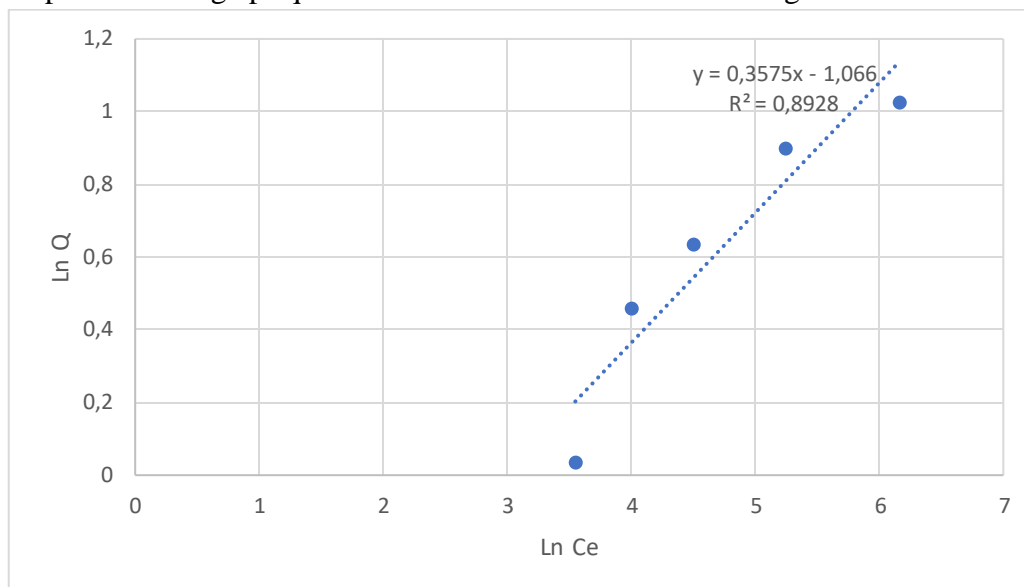


Figure 5.7: Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur CAG.

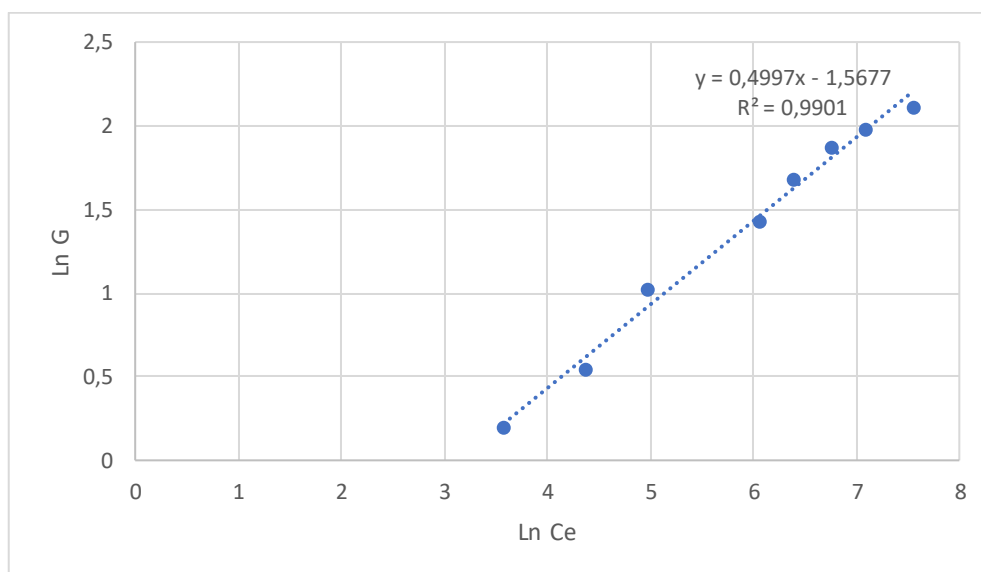


Figure 5.8: Isotherme d'adsorption de Freundlich des nitrates sur l'alumine activée.

Le tableau 5.2 renferme les paramètres du modèle :

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle de Freundlich.

	1/n	n	R²
CAG	0,36	2,7972	0,8928
Alumine activée	0,49	2,0012	0,9901

Les résultats de modélisation de Langmuir et Freundlich pour les deux adsorbants permettent de conclure que pour :

1. Le CAG :

Le coefficient de corrélation de Langmuir est supérieur de celui du modèle de Freundlich ($R^2 = 0,9747 > R^2 = 0,8928$), donc on peut conclure que l'isotherme d'adsorption des nitrates sur le CAG est mieux décrite par le modèle de Langmuir que par le modèle de Freundlich.

La valeur du rapport $1/n$ est inférieure à 1, ce qui indique une adsorption favorable du nitrate sur le charbon actif utilisé. De plus, cette valeur est conforme avec la théorie ($1/n < 1$ qui correspond à l'isotherme convexe de type L).

2. L'alumine activée :

Selon les valeurs obtenues de coefficient de corrélation R^2 qui sont supérieures à 0,95, les deux modèles décrivent le processus d'adsorption du nitrate sur alumine activée. Mais, le modèle de Freundlich le décrit sensiblement mieux, parce que R^2 est supérieure à 0,99 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Freundlich. (Djilani C et al, 2012), ont trouvé après la modélisation des résultats expérimentaux une bonne concordance avec le modèle de Freundlich, ce qui est similaire à nos résultats.

D'après le tableau 5.2, les valeurs du facteur d'hétérogénéité ($1/n$) trouvées sont inférieures à l'unité, donc l'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration en nitrate, c'est-à-dire que l'adsorption est plus importante pour les faibles concentrations. Ainsi, cette valeur indique que le nitrate est favorablement adsorbé par l'alumine activée.

D'autre part, à partir du modèle de Langmuir nous notons un écart important entre la capacité maximale d'adsorption Q_m (Q_m alumine activée = 6.66 mg/g > Q_m CAG = 3.49 mg/g), donc on peut conclure que les nitrates s'adsorbent mieux par l'alumine activée que par le CAG.

3. INFLUENCE ET OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES :

3.1. L'effet de la quantité de l'adsorbant sur l'adsorption des nitrates :

Afin d'optimiser la quantité d'adsorbant (CAG ou alumine activée) requise pour une fixation maximale des nitrates, nous avons étudié l'influence du rapport adsorbant-adsorbât (masse de l'adsorbant / volume de la solution synthétique des nitrates) sur la capacité d'adsorption des nitrates pour déterminer le rapport optimal pour une meilleure élimination.

3.1.1. Effet de la quantité de CAG :

Au cours de cette étape, on a fait suivre l'évolution du rendement d'élimination de nitrates pour une teneur initiale constante en nitrates de 100 mg/l et pour des quantités variables de CAG pendant 120 minutes.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.9 :

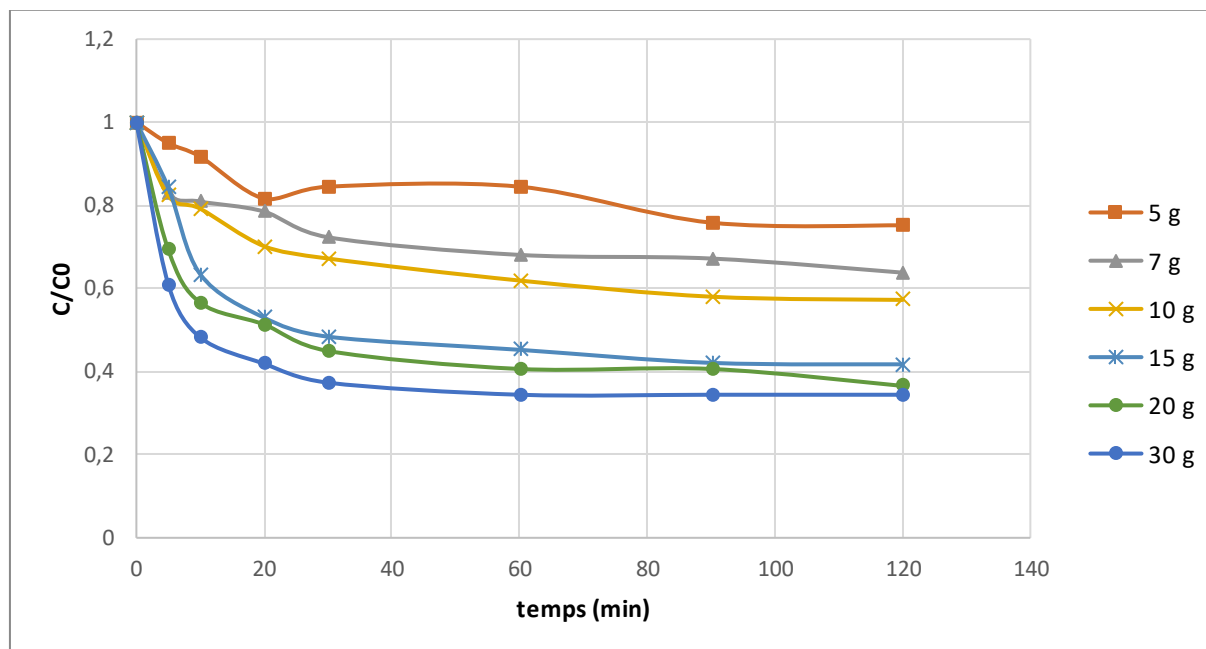


Figure 5.9 : Influence de la masse de CAG sur l'élimination des nitrates. ($V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100$ mg/l, $pH = 6.0 \pm 0.2$).

On observe une adsorption rapide dans les 30 premières minutes, au-delà on remarque une légère diminution jusqu'à l'apparition d'un palier au bout de 60 minutes qui correspond au temps d'équilibre et qui est expliqué par la saturation des sites du CAG. Aussi, on remarque que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la charge en adsorbant et plus le rapport R [teneur en NO_3^- (mg/l) /masse de CAG (g/l)] est petit plus on a un meilleur rendement. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la charge en adsorbant, on augmente le nombre de sites actifs d'adsorption, c'est alors la disponibilité des sites d'adsorption qui augmente la capacité d'adsorption. (Youcef L et al, 2013), ont analysé l'effet de la dose de CAG sur l'adsorption du NO_3^- et ont trouvé que les rendements d'élimination des nitrates augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, ce qui est similaire à nos résultats.

La figure 5.9 montre que les rendements d'adsorption varient de 25 à 65% et le meilleur rendement d'adsorption correspondant à 65% est observé pour une masse de CAG de 60g/l et un rapport $R = 1.66$, donc nous avons choisi de poursuivre nos expériences avec une masse de 60g de CAG.

3.1.2. Effet de la quantité de l'alumine activée :

L'effet de la charge en adsorbant a été investigué pour une concentration initiale en NO_3^- de 100 mg/L sous agitation à 160 tr/min pendant 120 min pour des quantités variable de l'alumine activée.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.10 :

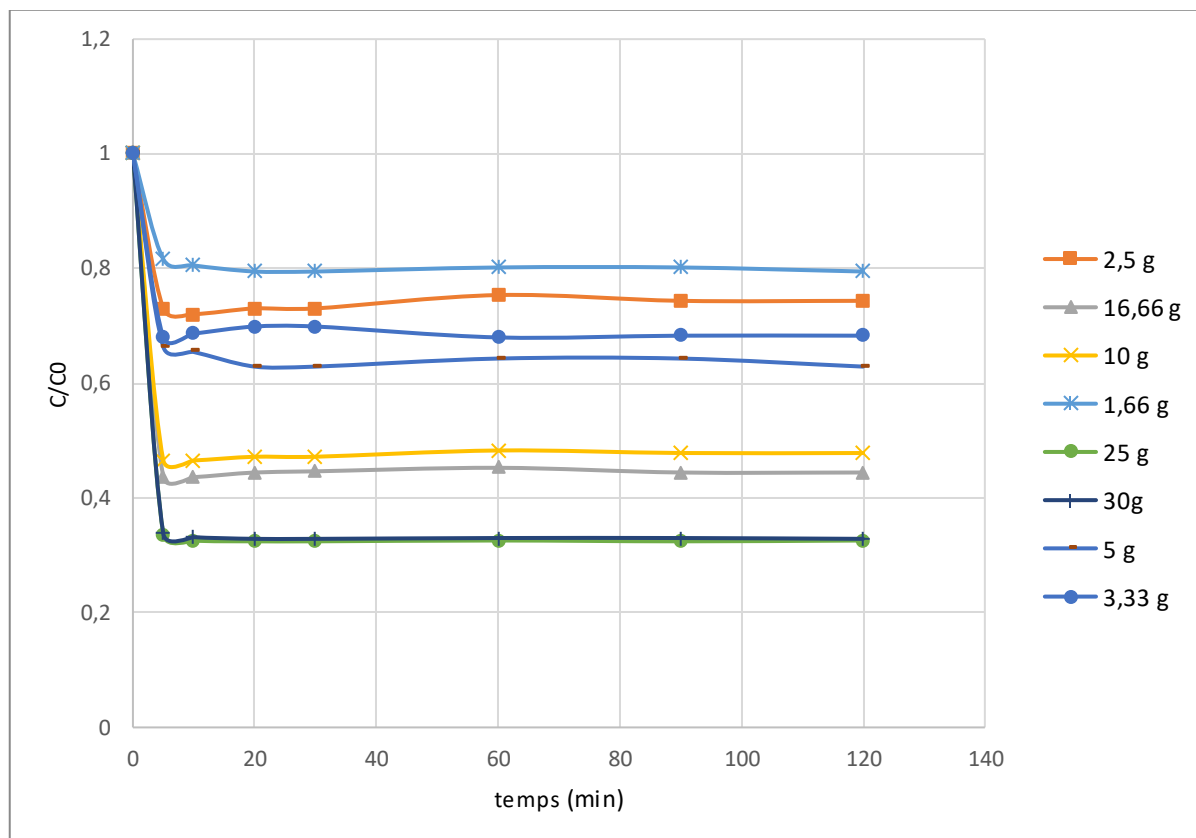


Figure 5.10 : Influence de la masse de l'alumine activée sur l'élimination des nitrates. ($V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100$ mg/l, $\text{pH}=6.0 \pm 0.3$).

On observe une diminution importante dans les 5 premières minutes, au-delà un palier est observé dénotant que la saturation des sites d'adsorption de l'alumine activée en ions nitrates ait lieu. Ces résultats montrent que le temps d'équilibre peut être estimé à 5 minutes. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption de nitrate et donc au minimum des teneurs en nitrates résiduels. On peut constater que les rendements d'élimination des nitrates augmentent avec l'augmentation de la quantité de l'alumine activée et avec la diminution de rapport R [teneur en NO_3^- (mg/l) /masse de l'alumine activée (g/l)]. Le meilleur résultat est obtenu pour une masse de 60 g/l d'alumine activée et avec un rapport $R=1.66$, le rendement est de 68%. Donc, nous avons choisi de poursuivre nos expériences avec une masse de 60g de l'alumine activée.

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

Afin de déterminer l'effet de la concentration initiale des nitrates sur l'efficacité de l'élimination par adsorption, nous avons varié les concentrations initiales des solutions synthétiques en nitrates et en fixant la masse de l'alumine activée et CAG a 60g/l. Les résultats obtenus sont présentés sur les deux figures 5.11 et 5.12 :

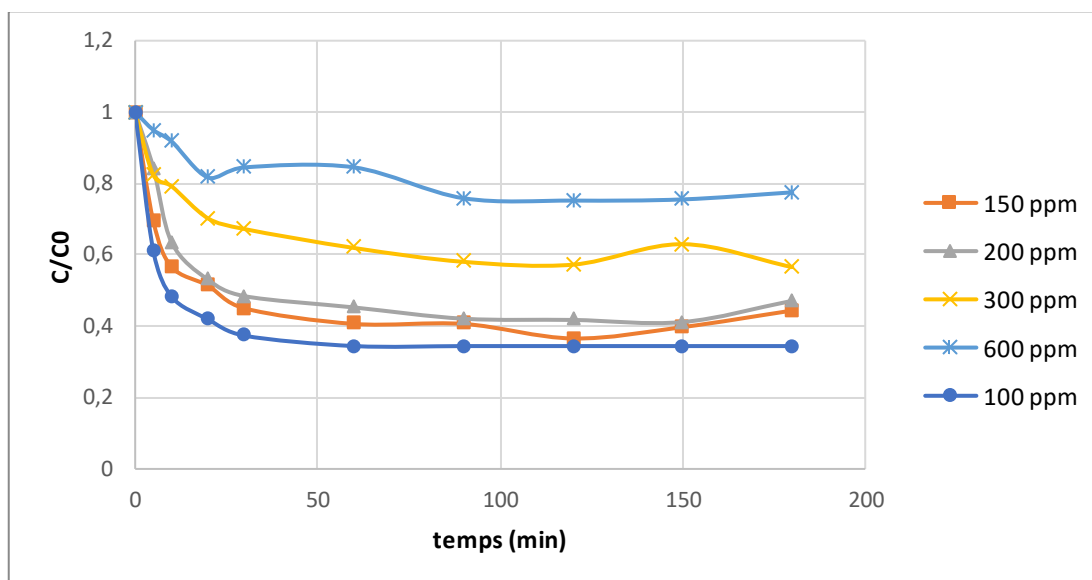


Figure 5.11 : Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur le CAG. ($m_{CAG} = 30g$, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH = 6.0 \pm 0.2$).

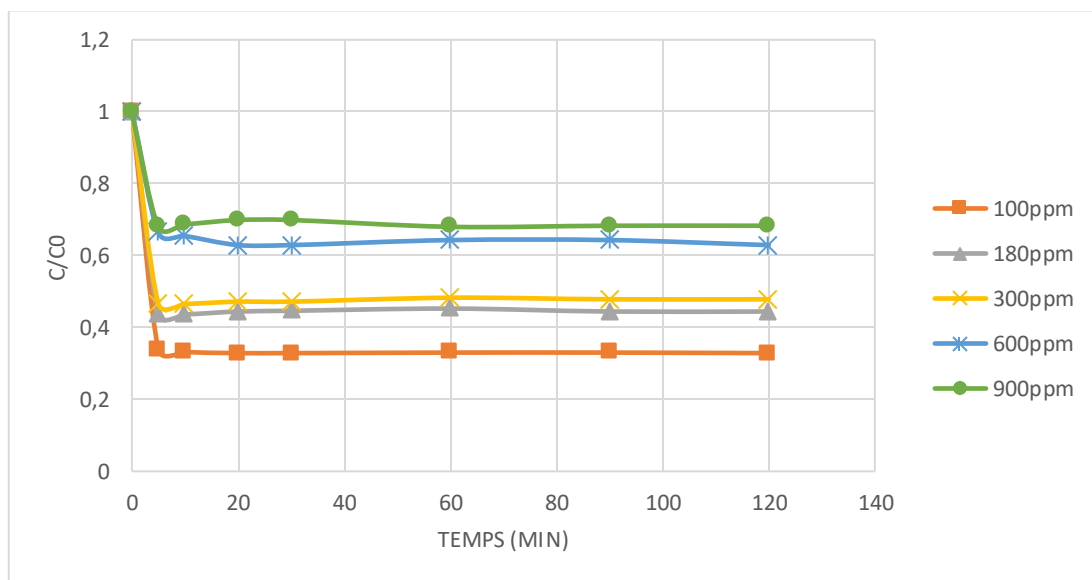


Figure 5.12 : Influence de la concentration initiale des nitrates sur la cinétique d'élimination des nitrates sur l'alumine activée. ($m_{AA} = 30g$, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $pH = 6.0 \pm 0.2$).

Sur la figure 5.11 et 5.12, nous avons apporté le rapport C/C_0 d'adsorption de nitrates en fonction du temps, les profils obtenus nous montrent que les meilleurs taux d'élimination sont

obtenus pour les concentrations initiales NO_3^- les plus basses. En effet, le rendement d'adsorption des ions nitrates le plus élevé est observé pour une concentration initiale en NO_3^- dans la solution égale à 100 mg/L avec un rapport R [teneur en NO_3^- (mg/l) /masse d'adsorbant (g/l)] de 1.66. Selon ses résultats nous pouvons constater que l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale des nitrates. Pour cela, nous avons choisi pour la suite de notre étude d'adsorption de nitrates sur le CAG et sur l'alumine activée, la teneur initiale de 100mg/L.

L'allure de ces courbes indique des cinétiques d'adsorption pouvant être décomposées en deux étapes. La première étape (I) est relativement rapide (au bout de 30 min pour le CAG et 5 min pour l'alumine activée), de fortes proportions de nitrates sont retenues. Cette étape correspond à l'adsorption des nitrates sur les sites les plus accessibles.

Au cours de la deuxième étape (II), l'adsorption de nitrates se poursuit mais plus lentement. Cette limitation de la vitesse d'adsorption pendant la deuxième étape est souvent attribuée à la diffusion moléculaire des nitrates vers des sites moins accessibles.

A l'issue de ces deux étapes (I et II), les quantités retenues de nitrates cessent d'évoluer et la présence d'un palier sur la cinétique indique que l'équilibre d'adsorption est atteint.

3.3.Influence du pH :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Pour cela, chaque couple adsorbant –adsorbât possède un intervalle de pH optimal. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH.

Pour étudier l'effet du pH sur l'élimination des nitrates par adsorption, nous avons représenté sur les **figures 5.13 et 5.14** les variations des pourcentages d'élimination des nitrates en fonction du temps à différent pH du milieu, à partir d'une concentration initiale en nitrates de 100 mg/l et une quantité d'adsorbant (CAG ou alumine activée) de 60 g/l.

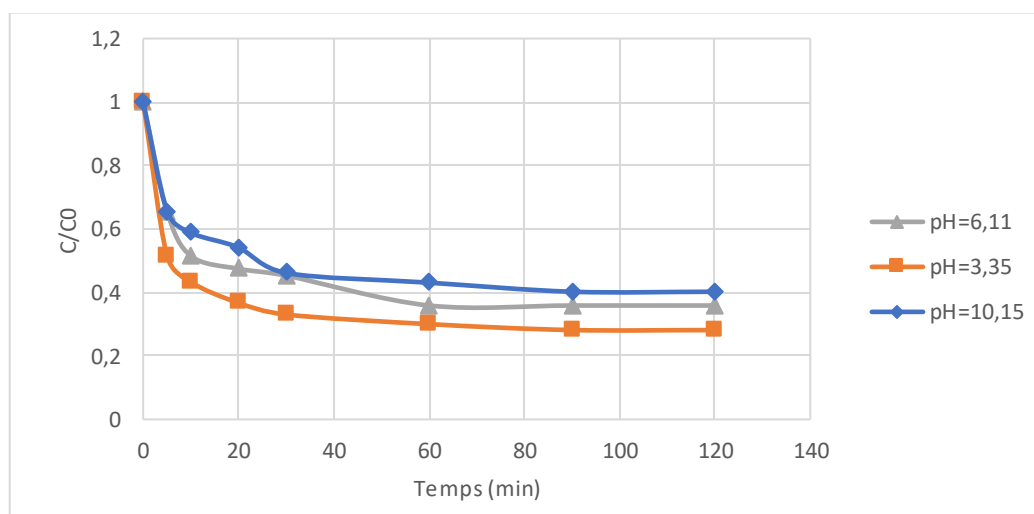


Figure 5.13 : Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur CAG. ($m_{\text{CAG}}=30\text{g}$, $V = 500 \text{ ml}$, Agitation = 160 tr/min, $C_0=100\text{mg/l}$)

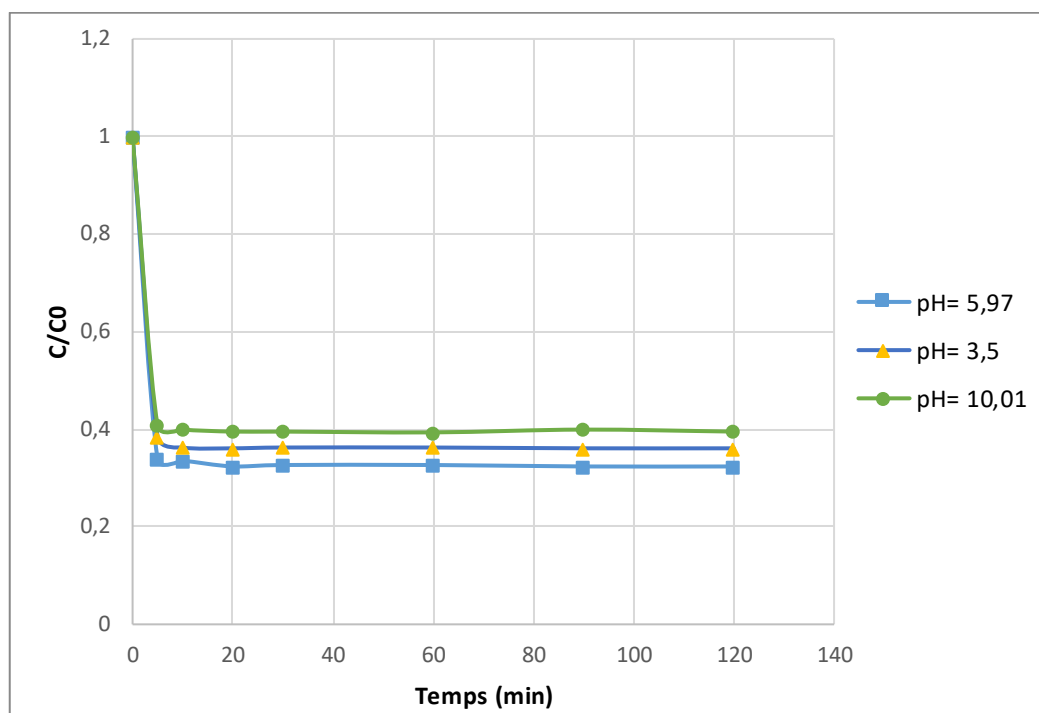


Figure 5.14 : Influence du pH initial sur l'élimination des nitrates sur l'alumine activée. ($m_{AA} = 30$ g, $V = 500$ ml, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100$ mg/l)

Nous remarquons bien qu'il y a une nette élimination du nitrate pour toutes les valeurs du pH appliquées, résultants de l'adsorption sur le CAG et sur l'alumine activée.

- **Pour le CAG :**

Comme nous pouvons constater, pour le pH= 6.11 le rendement d'élimination est de 65 %. Cependant, à pH fortement acide (pH=3.35) on assiste à une amélioration d'élimination de nitrates le rendement atteint 72%. En revanche, à des pH basiques on remarque une diminution dans le rendement d'élimination (59%). Donc le pH optimal pour l'élimination des nitrates par adsorption sur CAG est pH= 3.35.

(Nassar H et Nassar I. 2012) et (Kheliel O et al, 2015), ont analysé l'effet du pH sur l'adsorption du NO_3^- et ont trouvé que le pH acide (pH= 2 et pH= 4 respectivement) donne un meilleur pourcentage d'élimination des nitrates par adsorption sur CAG. Ces résultats sont similaires à nos résultats.

- **Pour l'alumine activée :**

L'effet du pH de la solution sur l'adsorption de l'ion nitrate montre qu'à pH peu acide (pH=5.97) la fixation du nitrate sur l'alumine activée est la plus favorable avec un rendement maximal de 68 %. Cependant, à des pH très acides (pH= 3.5) ou basique (pH= 10.01) le rendement d'élimination a diminué et atteint 64% et 60% respectivement.

(Abbas N et al, 2014), ont trouvé que l'alumine activée a donné une élimination optimale des nitrates à pH (5,5 à 6,5), ce qui est similaire à nos résultats.

L'effet de pH sur l'adsorption des nitrates observée peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre ces adsorbants et les molécules de nitrates (Bhatnagar et al. 2010) :

- **En milieu basique :**

Lorsque le milieu est basique, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution. La surface sera donc chargée négativement et devient donc susceptible de repousser les anions NO_3^- .

- **En milieu acide :**

Lorsque le milieu est acide, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions (H^+) de la surface des adsorbants et la forme anionique de nitrate (NO_3^-). Ce qui par conséquent favorise l'adsorption de nitrates.

En conséquence, nous avons pu montrer que l'efficacité d'adsorption sur charbon actif et sur alumine activée est effectivement liée au pH du milieu et que le pH optimal qui permet d'obtenir un pourcentage d'adsorption élevé est $\text{pH} = 3.35$ pour le CAG et $\text{pH} = 5.97$ pour l'alumine activée.

4. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES DIFFERENTS ADSORBANTS :

On a testé un autre adsorbant qui est le CAG (2) et qui possède des caractéristiques différentes de CAG (1), mais il n'a pas donné de résultats, cela peut s'expliquer par le fait que les sites actifs de ce CAG sont probablement chargés négativement ce qui repousse les anions NO_3^- ou que la surface extérieure est couverte de graisse qui empêche l'adsorption des nitrates, ceci est dû au contact de l'air pendant plusieurs années.

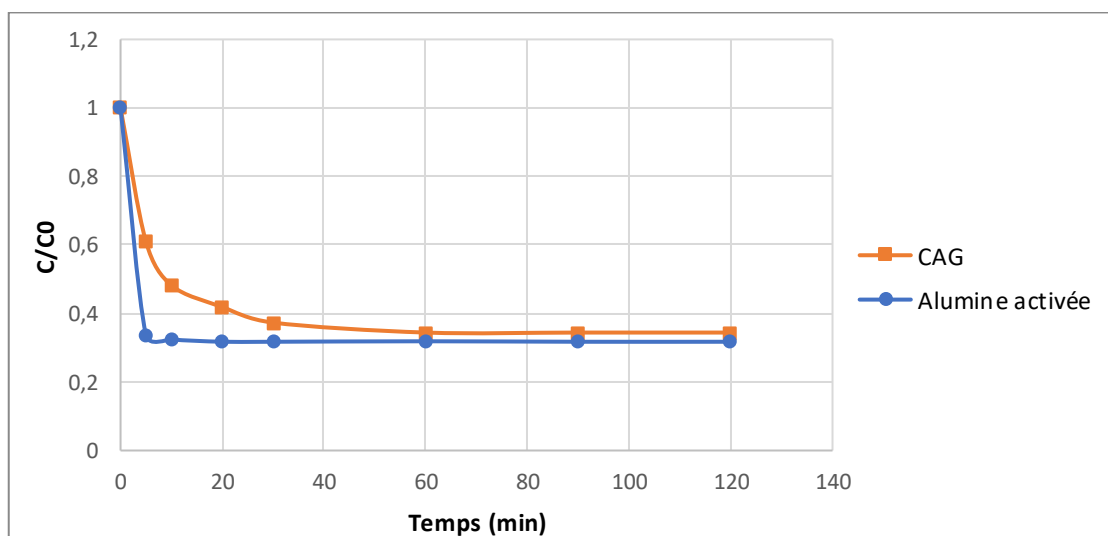


Figure 5.15 : comparaison de cinétique d'adsorption sur le CAG et sur l'alumine activée ($m_{\text{adsorbant}} = 30\text{g}$, $V = 500\text{ ml}$, Agitation = 160 tr/min, $C_0 = 100\text{mg/l}$).

Selon la représentation graphique du rendement d'élimination des nitrates en fonction du temps, on remarque pour chacune des courbes la présence de deux zones : Dans la première zone on assiste à une chute brutale de la concentration en nitrates, quant à la seconde, la concentration stagne et forme un palier à partir de $t=60$ min pour le CAG et $t=5$ min pour l'alumine activée, cette stagnation correspond au temps d'équilibre et qui s'explique par la saturation des sites de l'adsorbant. On peut constater que les cinétiques d'adsorption sur l'alumine activée sont plus rapides que sur le CAG.

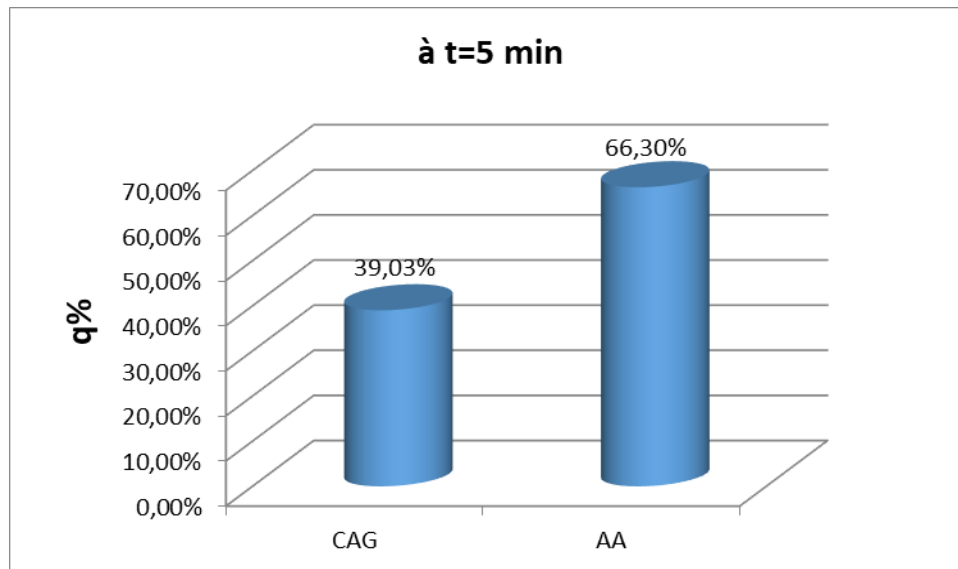


Figure 5.16 : Le rendement d'élimination à $t=5$ min.

A $t=5$ min, l'équilibre est atteint dans le cas de l'alumine activée et la quantité des nitrates adsorbés est nettement supérieure à celle du CAG.

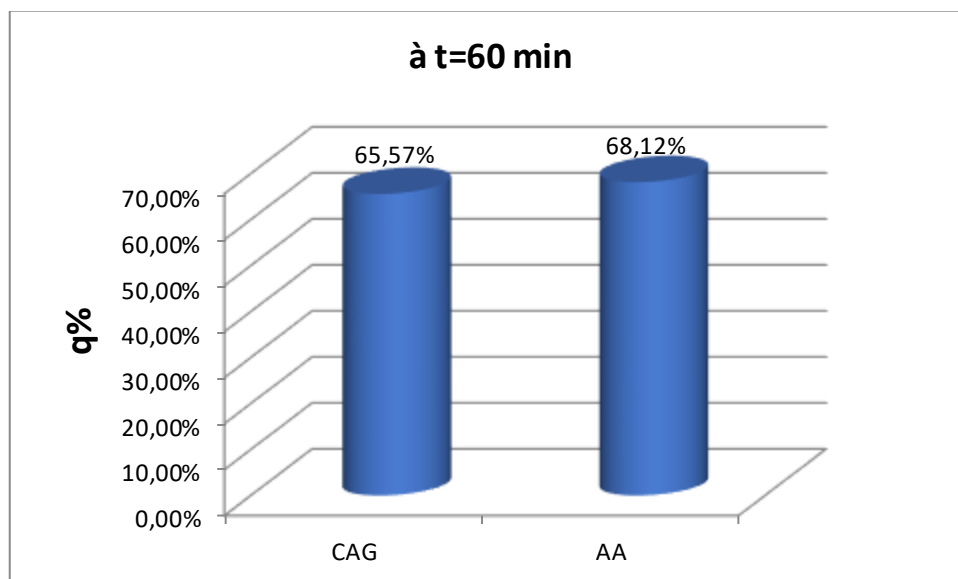


Figure 5.17 : Le rendement d'élimination à $t=60$ min.

A $t=60$ min, l'équilibre est atteint pour les deux cas : pour l'alumine activée on remarque qu'une légère augmentation du rendement d'élimination (de 66% à 68%), en revanche pour le CAG le rendement augmente de façon remarquable et atteint 65,57%. Vu que la quantité des nitrates adsorbé pour l'alumine activée est supérieure à celui du CAG ($68.12\% > 65.57\%$), on peut conclure que les nitrates sont mieux adsorbés par l'alumine activée.

Par ailleurs, malgré le fait qu'elle possède une surface spécifique quatre fois inférieure à celle du charbon actif, l'alumine activée a des capacités d'adsorption des nitrates plus importantes, cela peut s'expliquer par le fait que l'alumine activée a une affinité plus grande vis-à-vis des nitrates.

Le temps d'équilibre pour le CAG est douze fois supérieur à celui de l'alumine activée, et de ce pas, la consommation d'énergie et aussi douze fois plus grande. Idem pour le coût, le prix du CAG est plus cher que celui de l'alumine activée. Donc l'utilisation de l'alumine activée est plus rentable économiquement lors de l'adsorption des nitrates.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif de notre travail était d'éliminer les nitrates des rejets des industries photovoltaïques par adsorption vue que les teneurs des nitrates dans ces rejets sont très élevées. Pour cela, on a testé trois adsorbants qui sont le CAG (1), CAG (2) et l'alumine activée afin d'étudier et comparer leurs performances vis-à-vis des nitrates.

Les essais d'adsorption sur le CAG (2) ont donné de très faibles voire pas d'efficacité ce qui nous a amené à continuer nos expériences avec l'alumine activée et le CAG (1).

On remarque d'après l'étude des isothermes d'adsorption, en se référant à la classification de Giles, que ces dernières sont de type L.

L'étude de l'équilibre de l'adsorption via les deux modèles les plus courants, Langmuir et Freundlich, nous a permis de conclure que l'isotherme d'adsorption des nitrates sur le CAG est mieux décrite par le modèle de Langmuir, cependant l'alumine activée a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec le modèle de Freundlich.

Nous avons étudié l'influence de certains paramètres à savoir : la quantité de l'adsorbant, la concentration initiale en nitrate et le pH initial. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que :

Le temps d'équilibre pour l'alumine activée est atteint après un temps de contact très court: au bout de 5 minutes d'agitation, par contre le temps d'équilibre est de 90 minutes pour le charbon actif. Donc les cinétiques d'adsorption sur l'alumine activée sont plus rapides que sur le CAG.

L'efficacité de l'élimination du nitrate augmente avec l'augmentation de la charge en adsorbant à la suite d'une augmentation des sites spécifiques d'adsorption. De plus, on a obtenu un maximum d'adsorption pour une quantité de 60g/l d'adsorbant (soit l'alumine activée ou le CAG). Le rendement d'élimination dépasse 68% pour l'alumine activée. Toutefois, il n'atteint que 65 % pour le CAG.

Le rendement d'élimination des nitrates diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrate à cause de l'encombrement des sites d'adsorption, l'adsorption était maximale pour une concentration initiale en nitrate de 100 mg/l.

L'adsorption du nitrate est influencée par le pH pour les deux adsorbants. Ainsi, les meilleurs rendements ont été obtenus dans les milieux acide (pH=5.97 pour l'alumine activée et pH=3.35 pour le charbon actif).

L'alumine activée s'est avérée plus efficace que le charbon actif vis-à-vis de la rétention de nitrates et cela, indépendamment de la variation des paramètres réactionnels (dose de l'adsorbant, teneur initiale en nitrate et pH de traitement). Aussi l'utilisation de l'alumine activée est plus rentable économiquement vue que l'adsorption par CAG est énergivore et le prix de CAG est plus cher que celui de l'alumine activée.

En perspective, cette étude mérite d'être approfondie en déterminant l'influence d'autres paramètres tels que la température, la vitesse d'agitation et les autres modes d'activation de charbon actif, ainsi que la possibilité de tester d'autres adsorbants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbas N., Deeba F., Irfan M., Khan R.A. 2014. Treatability Study of Arsenic, Fluoride and Nitrate from Drinking Water by Adsorption Process. *J. Chem. Soc. Pak.* 2014, 37.

Abou Taleb M.F., Mahmoud G.A., Elsigeny S.M., Hegazy E.S.A. 2008. Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N,N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer, *J. Hazard. Mater.*, Vol.159, p.372-379.

Aktas O., Cecen F., 2007. Bioregeneration of activated carbon: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, vol.59, n°4, p.257-272.

Alioua C., Boucherit L., 2017. Dénitrification biologique d'une eau chargée en nitrates en utilisant les coques d'arachide comme source de carbone. Mémoire master II, Département de chimie, Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Algérie

Amouroux J., Morvan D., 2007. "Le silicium photovoltaïque : enjeux techniques et financiers", Colloque National Electricité Solaire Photovoltaïque, Aix-les-Bains.

Amy De La Breteque E., 2006. Etude du comportement thermique de modules photovoltaïques en vue de la prédiction de leur production électrique sur site. Thèse Doctorat, Physique, Modélisation et Sciences pour l'Ingénieur, L'UNIVERSITE DE PROVENCE Institut des Systèmes Thermiques Industriels UMR 6595.

Anthony G., Collins William W., Clarkson and Marcia Vrona. 1988. Fixed-Film Biological Nitrification of a Strong Industrial Waste, *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 60, No. 4 pp. 499-504.

Archna., Sharma S.K., Sobti R. C. 2012. Nitrate removal from ground water: A review. *E-Journal of chemistry*, 9(4), 1667-1675.

Baali F., Rouabhia A., Kherici A., Djabri L., Bouchaou L., Hani A. 2007. Qualité des eaux souterraines et risqué de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérie). *Estudios Geologicos*, 63(2) julio-diciembre 2007, pp 127-133.

Bachagha T. 2010. Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique. Mémoire de Magistère, Ecole De Technologie Supérieure QUEBEC.

Balducchi F. 1994. « Le traitement des nitrates dans l'eau potable » Bilan technico-économique. INRA R&A, Grenoble, 31 p.

Bannoud H. 2001. Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination* . 137(1-3): p. 133-139

Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli., 1988, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 482 p.

Bouguerra W., Ben Sik Ali M., Hamrouni B., Dhahbi M. 2007. *Desalination.*, 206 (2007) 141 - 146.

Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. 2010. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. *Chem. Eng. J.* 2010, 163, 317–323.

Bhatnagar A., Sillanpää M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical engineering journal*, 168(2), 493-504.

- Belle N., Tabet I.** 2012. Etude, réalisation et simulation numérique D'un distillateur solaire à cascade. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa* : 49 – 57
- Bernini R., Picconi F., Iacovacci V., Abballe F.** 2001. Analisi di salumimediante cromatografia ionica - II: Nitrito e Nitrato. *Industria Alimentari*, XL, 741–746.
- Berouidjel Z.** 2011. Dispositif de Réalisation de Couches Antireflets à Base de TiO₂ sur le Silicium monocristallin. Mémoire de MASTER En physique énergétique et matériaux. Université de Tlemcen.
- Bhatnagar A., Sillanpää K.** 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. 2011, *Chemical Engineering Journal* 168 pp 493 - 504.
- Boquillet C., Lany Y., You M.** 2007. Le nitrate et traitement des eaux. U.C.O. Bretagne nord.
- Bordjiba O., Bekhouche F., Hassine A., Djenidi R.** 2009. Impact de la pollution par les hydrocarbures sur la qualité des eaux usées dans la région de Skikda (Nord-Est Algérien). *European Journal of Scientific Research* ISSN 1450-216X Vol.26 No.1 (2009). p 87-97.
- Bohdziewicz, J., Bodzek M., Wasik E.** 1999. The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrate from groundwater, *Desalination*, Vol.121, p. 139-147.
- Bougherara H.**, 2010, “ La dénitrification par l'utilisation d'une culture mixte”, mémoire de doctorat, Département de chimie, Université Mentouri Constantine, Algérie.
- Boumediene M., Achour D.** 2004. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. *Desalination* 168: p 187-194.
- Burtica G., Radulescu H., Micu D.**, 2005, Food as a potential source of consumer's nitric stress, *Cent. Eur. J. Occup. Environ. Med.* 11(2): 87–92.
- Burton C., Jaouen V., Martinez J.** 2006. Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations : Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants. Editions Quae.
- Cantor K.P.** 1997, Drinking water and cancer. *Cancer Cause Control* 8, 292-308.
- Capblancq J., Decamps H.** 2002. L'eutrophisation des eaux continentales : questions à propos d'un processus complexe. *Natures Sciences Sociétés*. 10: 6-17.
- Cardot C.** 2010. Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques: Cours et problèmes résolus. **2e édition**, Paris : Ellipses Marketing : 302 p
- CEAEQ (Centre D'expertise En Analyse Environnementale Du Québec).** 2014. 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.
- Cécile M.** 2009. « SYSTEMES PHOTOVOLTAIQUES : FABRICATION ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL ». HESPUL ENERGIES Renouvelables et Efficacité Énergétique.
- Cengeloglu, Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G.** 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and purification technology*, 51(3), 374-378.

- Chabour N.** 2004. La surexploitation des eaux souterraines dans les plaines littorales : nappe de Telezza dans la région de Collo (Nord-Est-Algérien). *Science & technologie B-N°22*. Décembre 2004. pp 127-132.
- Chakravorti R., Weber T.W.** 1974. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *American Institution. Chemical Engineering. Journal*, Volume 20, Issue 2 ; P 228–238.
- Chaplin B.P., Roundy E., Guy K.A., Shapley J.R., Werth C.J.** 2006. Effects of Natural Water Ions and Humic Acid on Catalytic Nitrate Reduction Kinetics Using an Alumina Supported Pd-Cu Catalyst, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, p.3075-3081.
- Cheikh A., Grib H., Nadjib D., Nadia A., Hakim L., Nabil M.** 2013. Water denitrification by a hybrid process combining a new bioreactor and conventional electro dialysis. *Chemical Engineering and Processing* 63: p 1–6
- Chitour S.E.** 1992. *Physico-chimie des surfaces*. Volume II. Ed. OPU, Alger.
- Claverie A.** 2007. “Electricité solaire photovoltaïque - Etat de l’art - Principes, applications, développements et programmes de promotion”, Ademe, Session Photon Réseau.
- Coulson J.M.** 1979. Richardson. J.F. *Chemical Engineering*, vol 3 2nd Edition.
- Crittenden J.C., Weber W.G.**, 1978. A predictive model for design of fixed bed adsorbers, parameter estimation and model development. *Journal of environmental engineering. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 104, pp. 185-195
- CSEB (Conseil Scientifique de l'Environnement de Bretagne)** 2009. Communiqué sur les marées vertes.
- Cyplik P., Czaczyk, K., Piotrowska-Cyplik A., Marecik R., Grajek W.** 2008. The influence of resin regeneration on nitrates removal effectivity from drinking water. *Nauka Przyroda Technology* 2 (1) pp 1 – 11.
- Dehghani M., Binaee Haghighi A., Zamanian Z.** 2010. The efficiency of the Amberjet 4200 resin in removing nitrate in the presence of competitive anions from Shiraz drinking water. *Pakistan Journal of Biological Sciences* 13 (11) pp 551 – 555.
- Degremont S.A.** 1989 *Mémento technique de l’eau*. 9th éd Edition du cinquantenaire. Paris : Rueil-Malmaison : Degremont.
- Desjardins E.** 1988. *Le traitement des eaux*, Edition Lavoisier
- Dewes, T.** 1995. Nitrogen losses from manure heaps, *Nitrogen Leaching in Ecological Agriculture*, p.309-317.
- Djilani C., Zaghdoudi R., Djazi F., Bouhekima B.** 2012. Adsorption des composés organiques volatils chlorés par l’alumine et le charbon actif. *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 15 N°3 (2012) 407 – 415
- Doudrick K., Yang T., Hristovski K., Westerhoff P.** 2013. Photocatalytic nitrate reduction in water: Managing the hole scavenger and reaction by-product selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 136 - 137 pp 40 - 47.

- Drouiche N., Hecini M., Maallem A.** 2006. Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites. *Revue des Energies Renouvelables.*, Vol. 9 N°1 : 107 – 112.
- Drouiche N., Djouadi-Belkada F., Tarik Ouslimane T, Kefaifi A., Fathi J., Ahmetovic E,** 2013. Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment, DOI:10.1080/19443994.2012.763217.
- Duveau J., Pasquinelli M., Tholomier M.** 2017. Électronique IUT 1re année. 2e édition, DUNOD.
- Edeline F.** 1992. L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Édition. Liège Cebedoc Paris Lavoisier Tec & Doc.
- Edeline M. F.,** 1998. L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie. 4ème édition, Liège.
- European Community.** 1980. Council directive of 15th July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption, Official J. Eur. Community, Brussels, Belgium, Vol.23, Iss.229, p. 11-23.
- Frederic J.** 2016. Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium. Thèse de Doctorat. Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes.
- Fripat J., Chaussion J.** 1971. Chimie physique des phénomènes de surface : application aux oxydes et aux silicates. France: Edition MASSON.
- Giles C.H., McEwan., T.H., Nakhwa S.N., Smith D.** 1960. Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *Journal of Chemical Society*, 3972-3993.
- Golden P.J., Weinstein R.** 1998. Treatment of high-risk, refractory acquired methemoglobinemia with automated red blood cell exchange, *J. Clin. Apher.*, Vol.13, Iss.1, p.28-31.
- Goss M J., Barry D A J.** 1995. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8(1), 52-64.
- Goudot S., Tap J.** 2003. Les nitrates. IUP SIAL: 8 p.
- Gulis G., Czompolyova M., Cerhanw J.R.** 2001. An Ecologic Study of Nitrate in Municipal Drinking Water and Cancer: Incidence in Trnava District, Slovakia. *Environ. Res. Section A*, 88, 182-187.
- Hamaidi M.S., Hamaidi F., Zoubiri A., Bouaklil F., Dhan Y.** 2009. Etude de la dynamique des Populations Phytoplanctonique et Résultats Préliminaires sur les Blooms Toxiques à Cyanobactéries dans le Barrage de Ghrib (Ain Defla- Algérie). *European Journal of Scientific Research* ISSN 1450-216X Vol. 32 No. 3(2009). pp 369-380.

- Hasni C**, 2014. Comparaison par simulation numérique entre une cellule solaire n/p et une cellule solaire p/n en silicium cristallin par SCAPS. Mémoire de Master. Spécialité Physique photovoltaïque. Université Med Khider Biskra.
- Hemsass S.**, 2008. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Étude dynamique. Thèse de Magister : Génie de L'environnement : Université M'HAMED BOUGARA.
- Hill M. J.**, 1991, Nitrates and nitrites in food and water. Ellis Horwood, London, 196 pp.
- Ho, Y. et Mckay, G.**, 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum mosspeat, s.l.: *Water Research* , v. 34, (3), 2000, p. 735-742
- Hopkins W. G.** 2003. Physiologie végétale, 1re éd. Bruxelles : De Boeck,xvii : p 99-102
- Horold S., Tacke T., Vorlop K.D.** 1993. Catalytic removal of nitrate and nitrite from drinking water: Screening for hydrogénation catalysts and influence of réaction conditions on activity and selectivity, *Environ. Technol.*, Vol.14, p.931-939.
- Howarth R., Swaney D., Billen G., Garnier J., Hong B.**, 2012. Nitrogen fluxes from the landscape are controlled by net anthropogenic nitrogen inputs and by climate. *Front Ecol, Environ*, vol.10, pp.37-43.
- Huang, Y.H., Zhang, T.C.** 2004. Effect of low pH on nitrate reduction by iron powder, *Water Res.*, Vol.38, p.2631-2642.
- Jäger-Waldau A**, 2017. Snapshot of Photovoltaics. *Sustainability* 9, 783 ; doi:10.3390/su9050783
- JesúsGarcía-Fernández M., Mercedes M., Pastor-Blas., Sepúlveda-Escribano F.E.A.** 2018. Proposed mechanisms for the removal of nitrate from water by platinum catalysts supported on polyaniline and polypyrrole. *Applied Catalysis B: Environmental*. Volume 225, Pages 162-171.
- Julien F., Baudu M., Mazet M.** 1998. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. *Water Res.* 32, (1998), 3414–3424.
- Kang M., Jeong Tae-Kyung., Hwang In-Ho.** 2009. Nitrate by Nanofiltrations in Very Small Drinking Water Systems. *World Applied Sciences Journal* 5 (Special Issue for Environment): 41-45
- Kaouah F.**, 2001. Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local. Thèse de doctorat : Génie de procédés : USTHB, Alger.
- Karimi M., Entezari M. H., Chamsaz M.** 2010. Sorption studies of nitrate ion by a modified beet residue in the presence and absence of ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(4), 711-717.
- Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R.M.**, 2005. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, vol.124, p.192-199.

- Kasprzyk-Hordern B.** 2004. *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, 110 (2004) 19 - 48.
- Kern W.** 1993. 'Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology', Noyes Publications, Westwood, New Jersey.
- Khan F A., Ansari A.** 2005. Eutrophication: An Ecological Vision, *Botanical Review*, Vol. 71, No. 4 pp. 449-482,
- Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S.** 2015. Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°21, Mars 2015, pp. 191-200
- KHIRAT M.** 1984. Propriétés d'adsorption d'une alumine activée vis-à-vis de divers solvant organiques. Thèse de doctorat. Chimie physique. Université Houari Boumediene d'Alger.
- Kim J., Benjamin M.M,** 2004. Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal. *Water Research* 38 pp 2053–2062.
- Kioussis D., Wheaton F., Kofinas P.** 2000. Reactive nitrogen and phosphorus removal from aquaculture wastewater effluents using polymer hydrogels, *Aquat. Eng.*, Vol.23, p.315-332.
- Kumar M., Chakraborty S.** 2006. Chemical dénitration of water by zero-valent magnesium powder, *J. Hazard. Mater.*, Vol.B135, p.l 12-121.
- Lagergren S.**, 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl*, Band 24, No. 4, 1898, pp. 1–39.
- Le Cloirec P.** 2003. Adsorption en traitement de l'air. *Technique d'ingénieur*, G1770.1-G1771.13.
- Lenkeit B., Russel R., De Wild-Scholten M.J,** 2006 "Evaluation of High-Efficiency mc-Si Cell Processing Technologies Regarding Environmental Impact and Industrial Applicability", 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany.
- Leon y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V., Radovic L.R** 1992, *Carbon* 30, (1992), 5, 797-811.
- Levallois P., Theriault M., Rouffignat J., Tessier S., Landry R, Ayotte P., Girard M., Gingras S., Gauvin D., Chiasson C.** 1998. « Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Quebec ». *Science of the Total Environment*, The, vol. 217, no 1-2, p. 91-101.
- Limousin G., Gaudet J.P., Charlet I., Szenknet S, Barthèse V., Krimissa M.** 2007. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp.294-275.
- Ljubisa R., Radovic., Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla,** 2000. *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; Marcel Dekker, Inc.; New York*, (2000), 27(4), 227-405.
- Lopez F.J., Gimenez E., Hernandez F,** 1993. Analytical study on the determination of boron in environmental water samples. *Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 962-963

- Luk G.K., Au-Yeung W.C.**, 2002. Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, *Advances in Environmental Research* Vol.6, p. 441-453.
- Lynch J.** 2001. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation . Institut français du pétrole. Technip ; Paris, 2001 ; 313 p
- Magee P.N., Barnes J. M.** 1956, The production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. *Brit. J. Cancer*, 10, 114-120.
- Magee P.N., Barnes J. M.** 1967, Carcinogenic nitroso compounds, *Adv. Cancer Res.*, 10, 163-169.
- Mahuzier., G., Hamon M.** 1986. " Abrégé de chimie analytique" Tome 2, Méthodes de séparation, 2e édition, New York.
- Mahvi A.H., Malakootian M., Fatehizadeh A., Ehrampoush M.H.**, 2011. Nitrate removal from aqueous solutions by nanofiltration. *Desalination and Water Treatment*, 29(1-3): 326-330.
- Mammeri L**, 2007. Etude de la réaction de dénitrification par l'utilisation succinate de sodium comme source de carbone. Mémoire de magister, Département de chimie, Université Mentouri Constantine, Algérie.
- Marija N., Dragana M., Mirna H.S.** 2017. Nitrate removal from water by ion exchange. *Croat. J. Food Sci. Technol.* 9 (2) : 182 – 186
- Martin G.** 1979. Le problème de l'azote dans les eaux. Technique et Documentation, Paris, 279p.
- Matteo D., Marc T.M. Koper**, 2012. *Energy Environ. Sci.* 5, 9726-9742.
- Maurel A**, 2006. Osmose inverse et ultrafiltration, considérations théoriques. *Techniques de l'ingénieur.* J 2 790 : p. 1-19.
- Mazet M., Farkhani B., Baudu M.** 1994, Influence of Heat or Chemical Treatment of Activated Carbon onto Adsorption of Organic Compounds, *Water Research*, 28(7), 1609-1617.
- Mekarzia A.**, 2000. Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux. Thèse de Magister : Génie de l'environnement : École Nationale Polytechnique d'Alger : 2000.
- Melquiot P.** 2003. 1001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. 1^{re} éd. Lyon : De Recyconsult, : p128.
- Ménesguen A.** 2003. Les "marées vertes" en Bretagne, la responsabilité du nitrate, Ifremer, direction de l'environnement et de l'aménagement littoral, centre de Brest, 12p.
- Messinga T.T., Speijers G.J.A., Meulenbelt J.** 2003, Health implications of exposure to environmental nitrogenous compounds. *Toxicol. Rev.*, 22, 41-51.
- Metcalf E.** 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse.* 4th Edition McGraw-Hill, New-York. p. 823
- Meybeck M.** 1982. Carbon, nitrogen and phosphorus transport by World Rivers. *Amer. J. Sci.*, 282 : 401-450.

- Michael H.G.** 2002. Wastewater Microbiology "Nitrification and Denitrification in the activated sludge process". New York : Wiley-Interscience, c2002. xii, 193 p
- Ministère de l'Énergie.** 2016. Les énergies renouvelables en Algérie. [en ligne]. [Consulté le 29 mars 2018]. Disponible sur <https://www.german-energysolutions.de/GES/Redaktion/DE/Publikationen/Praesentationen/2016/160216-iv-algerien-10crecreg.pdf?__blob=publicationFile&v=7>
- Miquel G., Revol H., Birraux C.** 2003. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Assemblée nationale n°705, Sénat n° 215, tome 1, 195p.
- Mogheir Y., Albahnasawi A,** 2014. Use of Nanofiltration for Nitrate Removal from Gaza Strip Groundwater. JOURNAL OF ENGINEERING RESEARCH AND TECHNOLOGY, VOLUME 1, ISSUE 1.
- Monteagudo L., Moreno J.L., Picazo F.** 2012. River eutrophication: Irrigated vs. non-irrigated agriculture through different spatial scales. Water Research, 46(8), 2759-2771.
- Moreau S., Soyer H.** L'adsorption et l'environnement EDUSCOL, 2003.
- Nassar H., Nassar I.** 2012. Nitrate and Nitrite Ion Removal from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Olive Stones. An-Najah National University, Faculty of Graduate Studies.
- Newbould P.** 1989. The use of nitrogen fertilizer in agriculture. Where do we go practically and ecologically?. Plant and Soil 115, 297-311.
- Omlin J., Chesaux L.,** 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- OMS (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.
- Onal Y., Akmil-Basar C., Sarici-Ozdemir C.,** 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 146: 194-203.
- Ouakouk A.K., Youcef L., Achour S,** 2013. Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre, Courrier Du Savoir N°17,pp.93,97,.
- Pintar A., Batista J.** 1999. Catalytic hydrogenation of aqueous nitrate solutions in fixed-bed reactors, Catalysis Today, Vol.53, p.35-50.
- Pontius F.W.** 1993. Nitrate and cancer: is there a link, J. Am. Water Works Assoc, Vol.85, Iss.4,p.12-14.
- Prusse U., Vorlop K.** 2001. Supported bimetallic palladium catalysts for water-phase nitrate reduction, J. Mol. Catalysis A: Chem., Vol.173, p.313-328.

- Rautenbach R., Kopp W., Van Opbergen G., Hellekes R.** 1987. Nitrate reduction of well water by reverse-osmosis and electro dialysis. studies on plant performance and costs, *Desalination*, Vol.65, Iss.1-3, p.241-258.
- Reddy K.J., Lin, J.** 1999. Nitrate removal from groundwater using catalytic reduction, *Water Res. J.*, Vol.34, Iss.3, p.995-1001.
- Rezaee A., Godini H., Dehestani S., Khavanin A.** 2008. Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Iranian journal of environmental health science and engineering*, 5(2), 125-130.
- Richidi Y.**, 2010. Élimination des nitrates par adsorption sur l'ambrilite IRA 410. Thèse de Magister : USTHB, Alger.
- Robel L.**1989. Opération unitaire (Adsorption). *Technique d'ingénieur ; J2. J2730.*
- Robert, M., Stengel P.** 1999. Sols et agriculture : ressource en sol, qualité et processus de dégradation. *Cahiers Agri cultures*, 8 : 301 – 308.
- Roque-Malherbe R. M.** 2007. Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Taylor & Francis. CRC Press; 288 p.
- Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K ., Llewellyn P.L., Guillaume M.** 2013. Adsorption by Powders and Porous Solids - Principles, Methodology and Applications. London: Academic Press, 2st edition. ; 647 p.
- Sahli M.A.M., Annouar S., Mountadar M., Soufiane A., Elmidaoui A.** 2008. Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electro dialysis, *Desalination*, Vol.227, p.327-333.
- Sapek A.** 1997. The effects of agriculture on water quality: A Polish perspective, *Baltic Basin Agriculture and Environment Series*, Ames: Center for Agricultural and Rural Development, Report 97-BB, Vol. 6, p. 1-22.
- Salem Z.**, 2007. Lebig H., Cherafa W.K & Allia K. Volarisation of olive pits using denitrification. *Desalination* 204 (2007). pp 72-78.
- Santafé-Moros A., Gozálvez-Zafrilla, J. M., Lora-Garc, J.** 2007. Nitrate removal from ternary ionic solutions by a tight nonafiltration membrane. *Desalination* ,204(1-3), 63-71.
- Santé Canada.** 1992. « Le nitrate et le nitrite » ; Recommandations pour la qualité de l'eau potable ; document technique.
- Santé Canada.** 2013. Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada : Nitrate et nitrite dans l'eau potable. Document de consultation publique préparé par le Comité fédéral provincial territorial sur l'eau potable. Bureau de l'eau, de l'air et des changements climatiques. Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario).
- Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y.**, 2002. Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research*, 36, 3371-3377.

- Shahveh H., Majid Mohammadi M., Sedighi M.**, 2014. Nitrate Removal from Water Using Combined Biological and Physical method. Conference: The 3th International Conference on New Research Achievements in Chemistry & Chemical Engineering At: Tehran, Iran.
- Shukla A., Pande J.V., Bansiwala A., Osiceanu P., Biniwale R.B.** 2009. Catalytic Hydrogénation of Aqueous Phase Nitrate Over Fe/C Catalysts, *Catalysis Letters*, 131(3),451-457.
- Slasli M.A.** 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat : Chimie-Physique : Université de Neuchâtel.
- Slasli A.M., JORGE M., STOECKLI F., SEATON N.A.** 2004. Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of micro porous structure and oxygen content, *Carbon* 42, 1947 –1952.
- Socias-Viciano M.M., Urena-Amate, M.D., Gonzalez-Pradas E., Garcia-Cortes M. J., Lopez-Teruel C.** 2008. Nitrate removal by calcined hydrotalcite-type compounds. *Clays and clay minerals*, 56(1), 2-9.
- Song H., Zhou Y., Li A., Mueller S.** 2012. Selective removal of nitrate from water by a macroporous strong basic anion exchange resin. *Desalination* 296 pp 53–60.
- Sontheimer H., Crittenden J.C., Summer R.S.**, 1988. Activated carbon for water treatment, 2nd edition. DVGW-Forschungsstelle.
- Sowmya A., S. Meenakshi.** 2014. “Photocatalytic Reduction of Nitrate over Ag TiO₂ in the Presence of Oxalic Acid.” *Journal of Water Process Engineering* 4–11.
- SMEWW (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)**, 1975. 14th Edition, p 427, Method 419D,
- Sun D., Yang W, Zhou L, Sun W., Li Q., Shang J.K.** 2016. “The Selective Deposition of Silver Nanoparticles onto {101} Facets of TiO₂ Nanocrystals with Co-Exposed {001}/{101} Facets, and Their Enhanced Photocatalytic Reduction of Aqueous Nitrate under Simulated Solar Illumination.” *Applied Catalysis B: Environmental* 182:85–93.
- Taureau J.C.**1987. Estimation comparative des risques d'enrichissement en nitrates des eaux sous divers systèmes agricoles. Paris : ANPP/INA,: 281-99.
- Till B.A., Weathers L.J., Alvarez, P.J.J.** 1998. Fe(0)-supported autotrophic dénitrification, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, p.634-639.
- Trifi I M.** 2012. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Genie chimie. Université Paris-Est.
- Twigg M. V.** 1989. *Catalyst Handbook*, 2nd ed. London : Wolfe Publishing Ltd. 608p.
- U.S. EPA.** 1993. Methods for determination of inorganic substances in environmental samples. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio (EPA 600/R-93/100).

- Van der Braggen B., Vandecasselle C.** 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: Overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental Pollution*, 122(3), 435-445.
- Waggott A.** 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentration in rivers and watercourses. *Water Res.*, 3: 749.
- Wang D.X., Su M., Yu Z.Y., Wang X.L., Ando.M., Shintani T,** 2005. Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions. *Desalination*, 2005. 175(2): p. 219-225.
- Wang Z., Jiang Y.H., Awasthi M.K., Wang J., Yang X.G., Amjad A., Wang Q., Lahori A.H., Zhang Z.Q.** 2018. Nitrate removal by combined heterotrophic and autotrophic denitrification processes: Impact of coexistent ions. *Bioresource Technology* .Volume 250, 2018, P 838-845.
- Wang Y., Gao B., Yue W., Yue Q.** 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 308, p. 1-5.
- Weber W.J.** 1972, Adsorption in physical process for water quality control, Ed. By Metacalf
- Weber W.J.** 1984, Evolution of a Technology, *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917.
- Weber W.J.** 1985. Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker: New York; pp1-36.
- Wehbe N., Jaafar M., Guillard, C., Herrmann J.M., Miachon S., Puzenat E., Guilhaume N.** 2009. Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water. *Applied Catalysis A: General* 368 pp 1 - 8.
- WHO,** 1995, Concern for Europe's Tomorrow, Health and the environment in the WHO European region. World Health Organization (WHO), Rapport WHO European Centre for Environment and Health, Stuttgart, 537 pp.
- Wu F.C, Tseng R.L., Juang R.S,** 2001. Kinetics of colour removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental Technology*, 22(6), 721-729.
- Wu, Y.** 2006. Molecular Interactions in Facilitated Membrane Transport, Ph.D. Dissertation, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati, Ohio, p.102-119.
- Xua, X., Gaoa, B., Zhaoa, Y., Chena, S., Tana, X., Yua, Q., Linb, J., Wang, Y,** 2012. Nitrate removal from aqueous solution by *Arundo donax* L. reed based anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials* 203–204 pp 86 – 92.
- Xu D, Xiao E, Peng Xu P, Lin L, Zhou Q , Xu D , Wu Z,** 2017. Bacterial community and nitrate removal by simultaneous heterotrophic and autotrophic denitrification in a bioelectrochemically-assisted constructed wetland. *Bioresource Technology* .Volume 245, Part A, Pages 993-999.

Xu Z., Chen, L., Shao Y., Yin D., Zheng S. 2009. Catalytic Hydrogénation of Aqueous Nitrate over Pd-Cu/ZrO₂ Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.48, Iss.16.

Youcef L., Ouakouak A., Achour S. 2013. Dénitrification Des Eaux Par Adsorption Sur Charbon Actif. The 4th International Congress Water, Waste & Environment (EDE4) Agadir, Morocco, December 18-20, 2013.

Zaporozec A. 1983. Nitrate concentrations under irrigated agriculture, *Environ. Geol* 5, 35- 38.

Zhou Y., Dong Shuang C., Zhou, Q., Cheng Zhang M., Hui Li P., Min Li A. Preparation and application of a novel magnetic anion exchange resin for selective nitrate removal. 2012 *Chinese Chemical Letters* 23 pp 813–816.

Zinck F. 1990. Les nitrates, c'est bon pour la santé. *Science & Vie* N°876, page 72.

Zmirou D., Bard D., Dab W. 2000. Quels risques pour notre santé ? Syros, 335p.

ANNEXES

ANNEXE 1 : 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'imbez dans la solution étalon pendant environ 5 minutes.

Condition de l'échantillon :

- Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.
- La température des solutions étalons et des solutions témoin doivent être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.
- Les échantillons doivent être collectés dans flacons en verres ou en polyéthylène.
- La gamme de pH pour l'électrode d'ion de nitrate est 2.5 - 11. Neutralisez les échantillons en dehors de cette gamme avec du NaOH ou le HCl pour les apporter dans la gamme.

ANNEXE 2 : LES COURBES D'ETALONNAGE

