

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DES SCIENCES
DE LA MER ET DE L'AMÉNAGEMENT DU LITTORAL



MEMOIRE de MAGISTER

Option: **Pollution Marine et Ecotoxicologie**

Réalisé par : **BELHOUCHE Nassima**

Thème :

CONTRIBUTION A L'ÉLIMINATION DE L'AMMONIAC IONIQUE EN PISCICULTURE

Proposé est dirigé par : **Pr. HAMDY Boualem**

Soutenu le **14 juillet 2010** devant le jury composé de :

Pr	D.E Akretche	USTHB	Président
M.C.A	S. Hamdi	ENSSMAL	Examinatrice
Pr	R. Boussahel	ENSSMAL	Examineur
M.C.A	O. Bouras	USDB	Examineur
M.C.B	K. Belhasnat	ENSSMAL	Invité



A mes très chers parents

A ma très chère grand-mère

A Mes frères et sœurs surtout mon petit frère Sofiane

A toute la famille Belhouchet

A mes Amies

A toute la promotion « pollution marine et Ecotoxicologie »



Remerciements

Tout d'abord, j'adresse mes respectueux et vives remerciements à mon promoteur Professeur Hamdi Boualem de m'avoir proposé ce travail, et d'avoir consacré une grande partie de son temps à la direction de ce travail et pour les précieuses explications et conseils qui m'a donné et qui m'ont été très bénéfiques ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée pendant la réalisation de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Mme Hamdi pour ces encouragements, et tous les conseils et les remarques objectives qu'elle m'a apportés.

J'adresse aussi mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail. Plus particulièrement ma reconnaissance à ceux qui se sont déplacés de loin pour participer à ce jury. Mes remerciements vont à Mr Akretche Djamel Eddine d'avoir accepté de présider le jury, à Mme Hamdi Safia, Mr Boussahel Rachdi, Mr Bouras Omar d'avoir accepté d'examiner ce travail, et aussi à Mr Belhasnet d'avoir accepté notre invitation pour faire partie au jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance et remerciements à Monsieur Kessaissia, directeur du laboratoire LPCMAE de l'USTHB, qui m'a accueilli dans son laboratoire, et qui a mis tout le matériel à ma disposition. Je tiens à remercier aussi tous les membres de ce laboratoire et très spécialement Mlle Ait Hamoudi Souhila pour toutes les analyses, j'associe à mes remerciements Mlle Boudriche et Mr Touati pour leur collaboration et leur bonne humeur.

Mes remerciements s'adressent également au Professeure Brendlé Jocelyne du laboratoire des Matériaux à Porosité contrôlée de l'ENSC Mulhouse, France pour son aide matérielle dans le cadre de la coopération scientifique avec le Laboratoire LPCMAE de l'USTHB.

Mes vifs remerciements vont aussi à Mme Idalia Nabila, Ingénieur du laboratoire de chimie marine à L'ENSSMAL pour son aide dans le dosage de l'ammoniac. J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier, l'ensemble du personnel de laboratoire de chimie à L'ENNSMAL, tous les techniciens et Ingénieurs surtout : Fariza, Mekki, Youcef, Boudjelal, Djamel et tout le personnel avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

En fin ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail.

Nomenclature et abréviations

C_0 : Concentration initiale en ammoniac ionisé en (mg/l)

CAGC : Charbon actif en grain commercialisé.

CAGL : Charbon actif en grain locale.

C_e : Concentration de l'ammonium adsorbée à l'équilibre (mg/g).

CEC : Capacité d'Echange Cationique (meq/g).

d_{hkl} : Distance entre 2 plans.

K_1 : Constante du pseudo premier ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g/mg}\cdot\text{min}^{-1}$).

K_d : Constante d'équilibre.

K_f : Constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Freundlich (l/mg).

$1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant.

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

M : Masse du substrat (mg).

MES : Matières en suspension.

NH_3 : Ammoniac moléculaire.

NH_4^+ : Ammoniac ionique ou (ion ammonium)

NH_4OH : Ammoniaque.

OTV : Omnium Traitement Valorisation.

Q_e : Quantité d'ammoniac adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_m : Quantité maximale d'ammoniac adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité d'adsorbat adsorbée au temps t (mg/g) ;

R : Constante des gaz parfait (J/mol.K).

R_L : Facteur de séparation de Langmuir.

T : Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

t : Temps de contact (minute).

V : Volume de la solution (ml).

v_e : Coefficient d'activité dans la phase aqueuse.

v_s : Coefficient d'activité dans la phase solide.

σ : Densité de charge spécifique (meq/m²).

ΔH_a^o : Enthalpie d'adsorption dans les conditions standards (KJ/mol).

ΔS_a^o : Entropie d'adsorption dans les conditions standards (J/K.mol).

ΔG_a^o : Enthalpie libre d'adsorption (kJ/mol).

S : Surface spécifique (m²/g).

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement (Å).

V_1 : Volume d'une cellule vide.

V_2 : Volume d'une cellule contenant un échantillon de masse m .

V_p : Volume poreux total.

ρ_{Hg} : Densité vrai ou réelle.

ρ_{He} : Densité apparente.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Facteurs déterminant la qualité de l'eau pour l'élevage de poissons (Fekraoui, 2006).....	7
Tableau 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Sun <i>et al.</i> , 2007).....	19
Tableau 3 : Caractéristiques des argiles (Wakim, 2007).....	27
Tableau 4 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption	28
Tableau 5. Composition chimique des substrats alumino-silicatés.....	49
Tableau 6 : Capacité d'échange cationique (CEC) des substrats utilisés.....	51
Tableau 7 : Paramètres physico-chimiques des substrats utilisés	52
Tableau 8 : Composition minéralogique de la montmorillonite obtenue par le MEB	55
Tableau 9 : Temps d'équilibre de certains systèmes cationiques/alumino-silicatés tirés de la littérature.....	61
Tableau 10 : Résultats obtenus pour la modélisation selon le pseudo premier ordre	63
Tableau 11 : Valeurs des constantes K_2 et Q_e	65
Tableau 12 : Valeurs de K_p selon le modèle de diffusion intraparticulaire	66
Tableau 13: Effet du pH sur le taux d'élimination des métaux lourds et de l'ammoniac ionique par des matériaux aluminosilicatés.	71
Tableau 14 : Valeurs des constantes Langmuir et Freundlich des différents systèmes étudiés.....	78
Tableau 15 : Calcul des R_L pour chaque substrat et pour les trois températures.....	79
Tableau 16: Equation de Langmuir et Freundlich pour les quatre matériaux	80
Tableau 17: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionisé par la bentonite	85
Tableau 18 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionisé par le géocomposite.....	85
Tableau 19 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionisé par le CAGL.....	85
Tableau 20 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionisé par le CAGC.....	86
Tableau 21 : Liste des réactifs utilisés pour le dosage de l'ammonium	

Liste des figures

Figure 1 : Type d'élevage en aquaculture.....	4
Figure 2 : Limite de tolérance des truites au pH de l'eau (Morin, 2006).....	6
Figure 3 : Rejets directs des poissons sous forme particulaire et dissoute (d'Orbcastel 2008).....	8
Figure 4: Molécule d'ammoniac, a) pyramide à base triangulaire b) tétraèdre (www.chimix.com).....	9
Figure 5 : Diagramme de Woker présentant la répartition des formes NH_3 et NH_4^+ en fonction du pH et de la température (Trintignac, 2004).....	11
Figure 6 : Procédé de traitement des eaux en fonction de la taille du polluant (Gilles, 2003).....	13
Figure 7: Procédé de traitement des eaux à boues activée (Gilles, 2003).....	14
Figure 8 : Les biofiltres a) biofiltre à contre courant, b) biofiltre à co-courant (Boeglin, 2003).....	16
Figure 9 : A gauche une série de Biofiltres utilisés en pisciculture à droite un bassin d'élevage (http://www.dfo-mpo.gc.ca).....	17
Figure 10: Billes de polystyrène expansé et éléments de plastique comme supports de biofilm utilisés dans les biofiltres (Joss <i>et al.</i> , 2006).....	17
Figure 11 : Porosité des adsorbants (Mouchet, 2003).....	18
Figure 12 : Micrographie de charbon actif, et Une feuille de graphène (Manole Creanga 2007).....	20
Figure 13: Structure des minéraux argileux (Jasmund <i>et al.</i> , 1992, Samake 2008).....	23
Figure 14 : Constitution des feuillets élémentaires des argiles montmorillonitiques (la bentonite) (Tertre, 2005).....	24
Figure 15 : Schéma de la structure multi-échelle des argiles. a) pour une particule d'argile. b) pour un grain d'argile (Rotenberg, 2007).....	24
Figure 16 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale (Ayari <i>et al.</i> , 2006).....	25
Figure 17 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	30
Figure 18 : Procédé de purification des bentonites utilisées.....	32
Figure 19 : Organigramme montrant les différentes étapes la formation de la montmorillonite sodique.....	33
Figure 20 : Organigramme illustrant la préparation du géocomposite.....	34
Figure 21: Schéma montrant le taux approximatif de chaque constituant dans la matrice composite et une illustration des composantes du géocomposite.....	35

Figure 22 : Préparation du charbon actif.....	36
Figure 23: Matériaux préparés	37
Figure 24 : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$ (Krobb 2008)	38
Figure 25: Appareil utilisé dans la réalisation des réactions en batch (le bain thermostaté)	43
Figure 26: Procédure expérimentale	45
Figure 27 : Diffractogramme de la bentonite brute.....	46
Figure 28 : Diffractogramme de la bentonite traitée.....	47
Figure 29: Structure cristalline des silicates de montmorillonite (Gautier, 2008)	47
Figure 30: Diffractogramme du géocomposite	48
Figure 31 : Structure en graphite du charbon actif (Manole Creanga, 2007).....	48
Figure 32 : Spectre infra rouge de la bentonite en transmission	50
Figure 33: Spectre infra rouge du géocomposite en transmission	51
Figure 34 : Spectre de la bentonite à l'état initial	55
Figure 35 : Images MEB de la bentonite purifiée	54
Figure 36: Images MEB du géocomposite.....	57
Figure 37 : Cinétique d'adsorption des ions ammonium sur les substrats utilisés.....	58
Figure 38 : Illustration de la saturation progressive des pores d'un adsorbant (charbon active).....	59
Figure 39: Mécanisme d'élimination des ions ammonium par échange cationique	60
Figure 40 : Pourcentage d'élimination de NH_4^+ par chaque adsorbant.....	62
Figure 41: Modélisation selon le modèle de pseudo premier ordre pour les quatre substrats	63
Figure 42 : Modélisation selon le pseudo second ordre pour les quatre substrats	64
Figure 43 : Application du modèle intraparticulaire pour les quatre substrats.	66
Figure 44 : Illustration du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain : 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion de surface ; 3– diffusion interne (dans les pores)	67
Figure 45: Influence du pH sur l'adsorption de l' NH_4^+ par les quatre.....	68
Figure 46 : Illustration de compétition des ions NH_4^+ et H^+ dans le milieu interfoliaire de la bentonite.....	69
Figure 47 : Isotherme d'adsorption de l'ammoniac ionique pour les quatre substrats	71

Figure 48: Mécanisme de formation de l'isotherme d'adsorption de type L (Langmuir)...	74
Figure 49 : isothermes d'adsorptions modélisées selon Langmuir pour les trois températures. a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL et d) le CAGC.	79
Figure 50 : Isothermes d'adsorptions modélisées selon Langmuir pour les trois températures. a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL et d) le CAGC.	77
Figure 51 : Représentation graphique des trois modèles théoriques de Freundlich et de Langmuir, a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL et d) le CAGC	81
Figure 52 : Représentation graphique des trois modèles : modèle théorique, modèle de Freundlich et modèle de Langmuir, a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL et d) le CAGC	81
Figure 53 : Représentation graphique des trois modèles : modèle théorique, modèle de Freundlich et modèle de Langmuir, a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL et d) le CAGC	82
Figure 54 : Influence de la température sur l'adsorption de l'ammoniac ionisé par les quatre matériaux ; a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL, d) le CAGC	83
Figure 55: Evolution de l'enthalpie libre de la réaction en fonction de la concentration initiale de la solution pour les quatre substrats.	87
Figure 56 : Evolution de l'entropie en fonction de la concentration initiale de l'ammoniac en solution.....	87
Figure 57: Variations des ΔG en fonction des concentrations initiales pour chaque substrat. a) la bentonite, b) le géocomposite, c) le CAGL, d) le CAGC	88
Figure 58: Quantité d'ammoniac adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de chaque substrat...89	

Annexe I

Figure 59: Pics donnés par le «SAN PLUS » les concentrations de l'ammoniac sont données par l'hauteur du pic

Figure 60 : Courbe d'étalonnage établie pour tous les échantillons dosés

Figure 61 : L'auto-analyseur «SAN PLUS » de marque SKALAR, (5) l'échantillonneur, (6) San plus, (7) l'ordinateur relié au San plus, (8) le détecteur

Annexe II

Figure 62 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=2\text{mg/l}$.

Figure 63 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=6\text{mg/l}$

Figure 64 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=8\text{mg/l}$.

Figure 65 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=10\text{mg/l}$

Figure 66 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=15\text{mg/l}$

Figure 67 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=20\text{mg/l}$

Figure 68 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=30\text{mg/l}$

Figure 69 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats $C_0=50\text{mg/l}$

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Synthèse bibliographique

I. Aquaculture	4
I.1 Définition de l'aquaculture	4
I.1.1 Définition de la pisciculture	4
I.1.2 La pisciculture en système fermé	5
I.2 Composantes d'élevage en système fermé	5
I.3 Facteurs et paramètres influençant la croissance et l'excrétion métabolique des poissons	6
I.3.1 La température	6
I.3.2 Le pH du milieu	6
I.3.2.1 Toxicité du pH	7
I.3.3 L'oxygène (O ₂)	7
I.3.4 Le dioxyde de carbone (CO ₂)	7
I.4 Qualité des rejets piscicoles	8
I.4.1 Solides en suspension (MES)	8
I.4.2 Toxicité des MES	8
I.4.3 La pollution ammoniacale	9
I.4.3.1 Nature et provenance de l'ammoniac	9
I.4.3.2 Oxydation de l'ammoniac	10
I.4.3.3 Toxicité de l'ammoniac	10
I.4.3.4 Limites de tolérance des poissons à l'ammoniac	11
I.4.3.5 Moyens de contrôle de l'ammoniac	11
I.5 Impact environnemental des rejets piscicoles	11
II. Procédés de traitement des eaux	12
II.1 Généralité sur les traitements des eaux	12
II.1.1 Filtration sur matériau granulaire	12
II.1.2 Décantation	13
II.1.3 Floculation-clarification	13
II.1.4 Procédés biologiques pour le traitement des eaux	13
II.1.5 Osmose inverse	13
II.1.6 Désinfection UV	13
II.2 Élimination de l'ammonium	14
II.2.1 Procédés physicochimiques	14
II.2.1.1 La précipitation de l'ammonium	14
II.2.1.2 L'échange d'ions	14
II.2.1.3 L'élimination biologique de l'ammonium (nitrification)	15
II.2.2 Procédés de traitement des eaux en pisciculture	15
II.3 Généralité sur les biofiltres	15
II.3.1 Principe du fonctionnement d'un biofiltre	16
II.3.2 Biofiltre à flux d'eau et d'air ascendant	16
II.3.3 Biofiltre à flux d'eau descendant	17
II.4 Matériaux utilisés dans les biofiltres	17

III. Les solides adsorbants	18
III.1 Caractéristiques des adsorbants	18
III.1.1 Porosité des adsorbants	18
III.1.2 La surface spécifique des adsorbants.....	19
III.2 Les adsorbants usuels	19
III.2.1 Les zéolites	19
III.2.2 Les gels de silice	20
III.2.3 Les alumines activées	20
III.2.4 Les adsorbants à base de polymères	20
III.3 Les charbons actifs.....	20
III.3.1 Définition	20
III.3.2 Dimensions des pores des charbons actifs	21
III.3.3 Différentes utilisations des charbons actifs	21
III.3.4 Les fonctions de surfaces.....	21
III.4 Préparation du charbon actif.....	21
III.4.1 Carbonisation	22
III.4.2 Activation.....	21
III.5 Les différentes formes du charbon actif	21
III.6 La régénération d'un charbon actif.....	22
III.7 Généralité sur les argiles.....	22
III.7.1 Définition	22
III.7.2 Classification des minéraux argileux.....	22
III.7.3 Origine de la bentonite.....	23
III.7.4 Définition de la bentonite	23
III.7.5 Porosité des argiles	24
III.7.6 Sites de rétention dans les montmorillonites	25
III.7.7 La charge des surfaces argileuses	25
III.7.8 Influence du pH du milieu sur l'échange cationique	25
III.7.9 Les principales caractéristiques des minéraux argileux.....	26
III.7.9.1 La densité de charge spécifique	26
III.7.9.2 La capacité d'échange cationique	26
III.7.9.3 La surface spécifique	27
IV. L'adsorption en phase liquide.....	27
IV.1 Définition.....	27
IV.2 L'adsorption physique	27
IV.3 L'adsorption chimique.....	28
IV.4 Applications de ce phénomène dans les différents processus industriels	28
IV.5 Adsorption statique de soluté en phase aqueuse	29
IV.5.1 Isotherme d'adsorption	29
IV.5.2 Classification des isothermes d'adsorption	29
IV.5.2.1 Classe(S)	29
IV.5.2.2 Classe (L).....	29
IV.5.2.3 Classe (H)	29
IV.5.2.4 Classe (C)	30
IV.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	30
IV.6.1 Isotherme de type I : modèle de Langmuir.....	31
IV.6.2 Isotherme de type II : modèle de Freundlich.....	31

Matériel et Méthodes

V.1 Préparation des adsorbants.....	32
V.1.1 La bentonite	32
V.1.1.1 Purification de la bentonite par sédimentation.....	32
V.1.1.2 Homoionisation de la montmorillonite	32
V.1.2 Le géocomposite	33
V.1.2.1 Préparation du géocomposite.....	33
V.1.3 Le charbon actif local.....	35
V.2 Caractérisation des adsorbants préparés	37
V.2.1 Organisation structurale et composition minéralogique	37
V.2.1.1 Diffraction des rayons X.....	37
V.2.1.2 Composition chimique par Fluorescence X.....	38
V.2.1.3 Capacité d'Echange Cationique (C.E.C).....	39
V.2.1.4 Densités	39
V.2.1.4.1 Densité vraie ou réelle	39
V.2.1.4.2 Densité apparente ou de contour.....	40
V.2.1.5 Mesure de pH.....	40
V.2.1.6 Surface spécifique (BET) et porosité	40
V.2.1.7 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.....	41
V.2.1.8 Microscopie électronique à Balayage	41
V.2.1.8.1 Principe général	42
V.3 Protocole expérimental d'adsorption de l'ammoniac ionisé par les différents adsorbants utilisés	42
V.3.1 Expériences en batch.....	42
V.3.1.1 Cinétique d'adsorption.....	43
V.3.1.2 Influence du pH	43
V.3.1.3 Influence de la température.....	44
V.3.1.4 Isotherme d'adsorption	44
V.3.1.5 Influence de la masse	44
V.3.2 Dosage de l'ammonium	44

Résultats et Interprétations

VI.1 Caractérisation des substrats utilisés	46
VI.1.1 Organisation structurale et composition minéralogique	46
VI.1.1.1 La bentonite	46
VI.1.1.2 Le géocomposite.....	47
VI.1.1.3 Les charbons actifs	48
VI.1.2 Composition chimique.....	48
VI.1.3 Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier	50
VI.1.3.1 Bentonite.....	50
VI.1.3.2 Géocomposite	50
VI.1.4. La Capacité d'Echange Cationique le CEC	51
VI.1.5 Paramètres physico-chimiques	52
VI.1.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	52
VI.1.6.1 La bentonite	52
VI.1.6.2 Le géocomposite	56
VI.2 Etude de la rétention en régime statique des ions ammonium sur les substrats aluminosilicatés et carbonés.	58
VI.2.1 Cinétique d'adsorption	57

VI.2.1.1 La phase rapide	59
VI.2.1.2 La phase lente	59
VI.2.2 Modélisation de la cinétique d'élimination de l'ammoniac ionisée	62
VI.2.2.1 Modèle du Pseudo premier ordre (PPO).....	62
VI.2.2.2 Modèle du Pseudo-second ordre (PSO).....	64
VI.2.2.3 Modèle intraparticulaire	65
VI.3 Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'ammoniac	68
VI.3.1 Interprétation des résultats.....	69
VI.3.1.1 Matériau argileux.....	69
VI.3.1.2 Matériaux carbonés	70
VI.4 Influence de la concentration initiale de NH_4^+ sur le rendement d'élimination par les quatre matériaux.....	72
VI.4.1 Système NH_4^+ / matériaux aluminosilicatés	74
VI.4.2 Système NH_4^+ /matériaux carbonés.....	74
VI. 5 Modélisation des isothermes	75
VI.5.1 Modèle de Langmuir	75
VI.5.2 Modèle de Freundlich.....	76
VI.6 Représentation graphique des modèles de Langmuir, Freundlich et expérimentale .	81
VI.6.1 Pour la température de 10°C	81
VI.6.2 Pour la température de 20°C.....	82
VI.6.3 Pour la température de 30°C.....	82
VI.7 Influence de la température sur la rétention de l'ammonium	82
VI.8 Thermodynamique d'adsorption.....	84
VI.8.1 Calcul des constantes thermodynamiques	84
VI.8.2 Enthalpie et entropie d'adsorption.....	84
VI.9 Influence de la masse de l'adsorbant sur la rétention de l'ammoniac	89
Conclusion	90
Bibliographie	93
Annexe I	
Annexe II	



Introduction

Générale

Introduction Générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles, et par l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur, auquel le monde entier, à tout stade de développement qu'il soit, attache aujourd'hui une très grande importance.

La pisciculture en système fermé, grande utilisatrice d'eau, est une technique aquacole nouvelle, basée sur des traitements mécaniques, biologiques et physico-chimiques de l'eau d'élevage de façon à pouvoir la réutiliser plusieurs fois, ce qui permet de réduire les apports d'eau. Le bassin d'élevage est un environnement confiné où les déchets (excréments, excès de nourriture, vitamines, urine...) sont constamment libérés dans le système : ces produits qui sont généralement azotés sont rapidement dégradés et transformés en ammoniac ionique (NH_4^+) soluble dans l'eau et est très toxique pour les poissons surtout sous sa forme moléculaire (NH_3) (Fauré, 1976 cité par Morin, 2006).

Une mauvaise qualité de l'eau d'élevage est une source de problèmes et une perte de revenus pour la pisciculture. En effet, de fortes concentrations en ammoniac, nitrites, une accumulation des déchets organiques, de faibles teneurs en oxygène augmentent le risque de maladies des poissons et diminuent ainsi leur taux de croissance et de conversion alimentaire.

Donc, la durabilité des élevages piscicoles est aujourd'hui confrontée à une contrainte réglementaire de protection de l'environnement et à un contexte socio-économique de limitation des consommations en eau et en énergie. Les nouvelles techniques d'épurations font l'objet de plusieurs recherches. Parmi ces techniques, citons la biofiltration qui est de plus en plus répandue dans le domaine industriel et qui est très utilisée en pisciculture. Il s'agit d'une méthode radicale et toujours techniquement efficace pour des polluants azotés et carbonés qui se trouvent dans les rejets piscicoles. Ce qui permet de réutiliser plusieurs fois l'eau d'élevage. Les apports en eau sont ainsi réduits de 30 à 50 fois par rapport à un élevage traditionnel (Blancheton *et al*, 2000). Ce procédé permet selon la configuration d'éliminer la pollution carbonée et/ou azotée par Nitrification-Dénitrification.

Les biofiltres mettent en jeu trois phases :

- Une phase solide constituée d'un matériau granulaire qui assure, non seulement, la rétention des matières en suspension par filtration, mais aussi, la fixation d'une biomasse épuratoire.
- Une phase liquide renouvelée par l'apport d'eau à épurer.
- Une phase gazeuse générée par l'insufflation de bulles d'air dans la masse filtrante.

La cellule de biofiltration est constituée d'un matériau filtrant, de faible granulométrie, immergé et aéré ou non selon le type de réacteur. Le matériau filtrant doit être microporeux, de grande surface spécifique, résistant à l'abrasion (Rüdiger, 2003).

Actuellement, les matériaux utilisés dans les biofiltres sont brevetés et leurs propriétés sont peu connues. En conséquence, la recherche de nouveaux matériaux divisés dotés de propriétés physico-chimiques, texturales et mécaniques en mesure de retenir qualitativement et quantitativement les produits azotés et carbonés en milieu aqueux est une des préoccupations de beaucoup d'équipes de recherche tant nationales qu'internationales.

Notre travail s'inscrit dans cette problématique. Il a comme objectif d'étudier la possibilité d'utiliser des matériaux divisés « locaux » comme moyen d'élimination de l'ammoniac ionique en milieu aqueux.

Cette étude a comme centre d'intérêt l'élaboration de nouveaux matériaux carbonés et aluminosilicatés à grand pouvoir adsorbant caractérisé par une porosité contrôlée et des propriétés chimiques et physico-chimiques répondant aux spécifications des substrats utilisés dans les biofiltres.

D'autre part, nous pouvons nous permettre d'avancer l'hypothèse que ces matériaux « locaux » non seulement, sont économiquement moins chers que les substrats commerciaux mais aussi ont la possibilité d'envisager des abattements importants des polluants azotés et carbonés.

Pour étudier les capacités sorptionnelles de l'ammoniac, nous avons choisi la méthode d'adsorption binaire liquide solide en régime statique appelée « la méthode en batch ».

Les propriétés de rétention de ces adsorbants à l'égard de ce polluant ont été appréciées par le tracé des isothermes d'adsorption dans des conditions d'équilibre d'adsorption.

Les paramètres influençant la rétention de ce polluant : durée de contact, pH du milieu, température, concentration du polluant et la masse des adsorbants ont été développés afin d'optimiser les conditions d'adsorption.

Pour exposer les résultats de notre mémoire, nous avons adopté le plan suivant :

Partie I : Synthèse bibliographique

- Pollution par l'ammoniac dans les bassins piscicoles.
- Procédés de traitement de la pollution ammoniacale.
- Généralités sur les adsorbants d'origine carbonée et alumino-silicatée.
- Généralités sur l'adsorption.

Partie II : Matériel et méthodes

- Protocoles d'élaboration des matériaux.
- Méthodes de caractérisation.
- Protocole expérimentale d'adsorption de l'ammoniac ionique.

Partie III: Résultats et interprétations

- Caractérisation des matériaux utilisés.
- Adsorption statique de l'ammoniac ionique sur les substrats utilisés.

Conclusion

Références bibliographiques

Annexe I

Annexe II



Synthèse

Bibliographique

I. Aquaculture

I.1 Définition de l'aquaculture

Le terme aquaculture est défini comme « l'art de multiplier et d'élever les animaux et les plantes aquatiques » ; il recouvre les activités ayant pour objet principal la production d'espèces aquatiques sous des conditions contrôlées ou semi-contrôlées par l'homme, qu'il s'agisse de plantes ou d'animaux d'eau douce, saumâtre ou salée (Barnabé, 1991)

L'un des objets de l'aquaculture est de produire le maximum de poisson ou d'autres espèces commercialisables à partir d'un volume d'eau donnée, dans le temps le plus court et au plus bas cout possible. La figure 1 montre les types d'élevage en aquaculture.

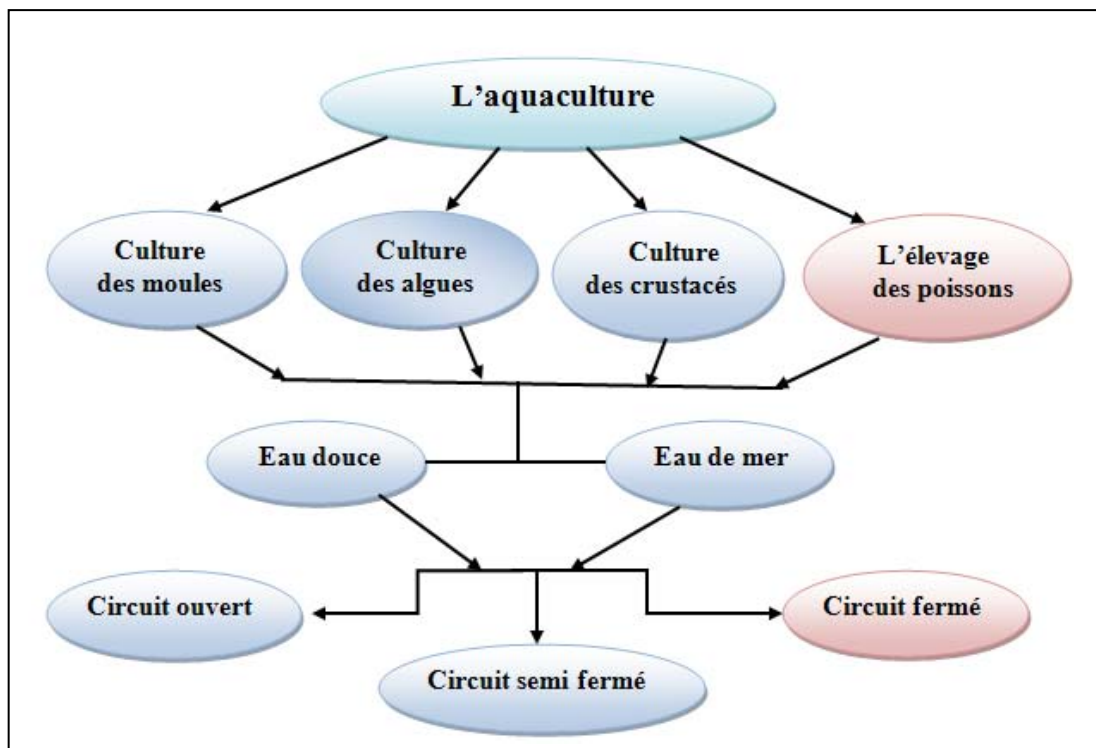


Figure 1 : Type d'élevage en aquaculture.

Dans notre cas, on s'intéressera à la qualité de l'eau utilisée dans l'élevage en pisciculture et plus précisément à la pisciculture en circuit fermé.

I.1.1 Définition de la pisciculture

Le mot « pisciculture » vient du latin piscis, poisson et cultura, culture ou « d'élevage piscicole » pour désigner le lieu d'élevage des poissons.

La pisciculture est destinée principalement à :

- La consommation de poisson (frais, fumé ou séché...) et de produits transformés (plats préparés, rillettes, tarama, œufs...) pour l'homme.
- La pêche de loisir (pêche à la ligne en rivière, lac ou étang, parfois activité touristique autour des bassins piscicoles) et le repeuplement des rivières (qui participe à l'équilibre de l'écosystème).

- Réservoir génétique et préservation des espèces : l'élevage d'espèces désignées permet de préserver, de sauvegarder ces espèces, et de favoriser la biodiversité (repeuplements).
- L'élevage de poissons d'ornement pour l'aquariophilie.... (Douet, 2008).

I.1.2 La pisciculture en système fermé

La pisciculture en système recirculé (ou circuit fermé) est une technique aquacole nouvelle, basée sur des traitements mécaniques, biologiques et physico-chimiques de l'eau d'élevage de façon à pouvoir la réutiliser plusieurs fois, ce qui permet de réduire les apports d'eau (Leonard, 2000). Cette technique nécessite des renouvellements d'eau très importants et donc des installations de pompage présentant à la fois les inconvénients d'un investissement élevé, d'un encombrement du littoral très visible, de la nécessité de se situer immédiatement en bord de mer et d'organiser le rejet des eaux d'élevage en mer.

I.2 Composantes d'élevage en système fermé

Les besoins en eau neuve de ces systèmes d'élevage peuvent être réduits d'un facteur 100 par rapport aux circuits ouverts en équipant les bassins d'un système de traitement de l'eau. Ces systèmes permettent également de diminuer par le même facteur les quantités d'eau rejetées facilitant ainsi leur traitement (Blancheton, 2000 ; Léonard, 2000). Chaque station d'élevage doit être équipée de :

- Les bassins d'élevage

Sont généralement soit des raceways, soit des bacs circulaires ou sub-carrés. Le volume des bassins est établi en fonction des charges maximales autorisées et de la biomasse souhaitée en fin d'élevage dans chaque unité de production (Barnabé, 1991).

- Systèmes d'aération

Les procédés d'oxygénation sont largement répandus. Les techniques nouvelles utilisant l'oxygène liquide (Jatteau et *al.*, 1994). C'est un réservoir qui permet de stocker l'oxygène liquide qui est évaporé avant distribution aux plates-formes à jets. L'eau suroxygénée est distribuée par tuyaux et injectée dans les bassins directement sous la surface afin d'en limiter les pertes par contact à l'air. L'eau subit aussi un traitement pour rééquilibrer les gaz dissous (azote et dioxyde de carbone).

- Système de distribution de l'aliment

- Système d'enlèvement du CO₂

- Système de désinfection Qui peut être soit par une désinfection ozone (O₃) qui est efficace mais dangereux pour les poissons et les utilisateurs, ou bien par une Irradiation ultraviolette.

- Système de contrôle du pH

- Système d'enlèvement des solides grossiers et fins

- Système d'épuration des rejets (biofiltration).

Canaux d'arrivée et de sortie d'eau (Deviller, 2003 ; Garidou, 1994).

I.3 Facteurs et paramètres influençant la croissance et l'excrétion métabolique des poissons

I.3.1 La température

La température de l'eau joue un rôle prédominant sur le métabolisme des poissons et ainsi sur la croissance. Elle a une influence sur le poisson et sur d'autres paramètres physico-chimiques de l'eau :

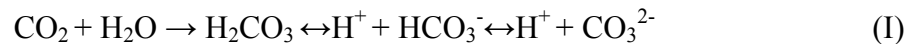
- La température influe sur le pH du milieu par l'effet qu'elle exerce sur la dissolution des acides et la solubilité du CO₂ et les autres gaz comme l'oxygène (l'élévation de la température diminue la solubilité de l'oxygène dans l'eau) ce qui peut entraîner un stress aux poissons.
- L'élévation de la température triple le pourcentage de l'ammoniac qui se trouve sous la forme toxique (NH₃).

Les entreprises piscicoles doivent donc essayer de maintenir la température de l'eau d'élevage dans les gradients thermiques optimums pour l'espèce élevée (Piper *et al.*, 1982 cité par Morin 2006).

I.3.2 Le pH du milieu

Dans les eaux piscicoles, les principaux éléments qui peuvent influencer le pH de l'eau sont :

- 1- La libération de CO₂ par la respiration des poissons qui favorise une baisse du pH par la libération d'ions H⁺ :



- 2- La libération de l'ammoniac suite à la digestion des protéines par les poissons, laquelle favorise une augmentation du pH par la libération d'ions OH⁻.

- 3- La nitrification de l'ammoniac favorise une baisse de pH par la libération d'ions H⁺ :

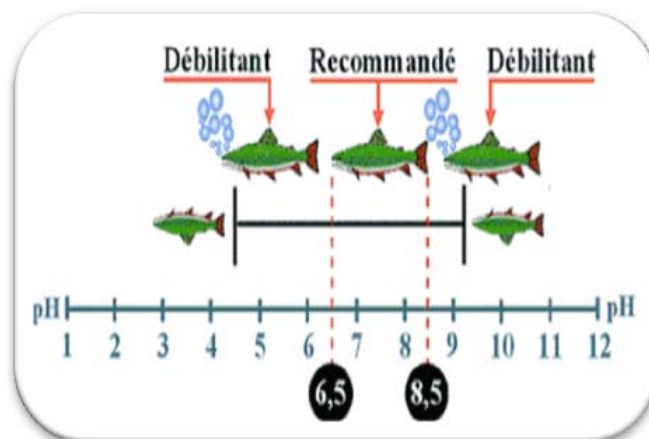
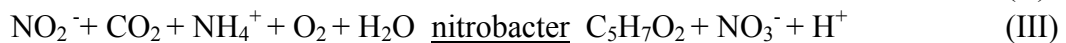
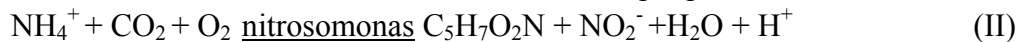


Figure 2 : Limite de tolérance des truites au pH de l'eau (Morin, 2006).

I.3.2.1 Toxicité du pH

La stabilité du pH en pisciculture est un facteur prédominant. Les poissons d'élevage sont adaptés à une valeur moyenne de pH et supportent mal de fortes et brusques variations de celui-ci (Huet 1970 cité par Morin 2006). Si le pH <5, les poissons ne survivent pas. Entre 5 et 6 les poissons ne se reproduisent pas (Valdeyron, 1993). L'effet toxique du pH de l'eau peut se manifester à deux niveaux chez les poissons, d'une part, par un effet direct sur le pH du sang du poisson et, d'autre part, en augmentant la toxicité de certaines substances présentes dans l'eau d'élevage. Le poisson serait plus sensible à une baisse brutale du pH qu'à une hausse (Huet 1970 cité par Morin, 2006).

I.3.3 L'Oxygène (O₂)

Par rapport à l'air, l'eau est pauvre en oxygène. Une concentration insuffisante en oxygène dans l'eau présente un effet adverse pour le poisson qui aura une difficulté à respirer (Belaud, 1996).

I.3.4 Le Dioxyde de carbone (CO₂)

La respiration des poissons et des autres organismes vivants, tels que les bactéries, sont des producteurs importants de CO₂ dans l'eau d'élevage. La production de CO₂ peut être calculée exactement par la consommation d'oxygène, sachant que 32 g d'oxygène consommé entraîne l'apparition de 44 g de CO₂ (Barnabé, 1986). Dans le tableau 1, quelques valeurs des paramètres et facteurs déterminant la qualité des eaux d'élevage de poissons.

Tableau 1 : Facteurs déterminant la qualité de l'eau pour l'élevage de poissons
(Fekraoui et al., 2006).

Le paramètre	Limité admissible	Méthode d'analyse
Température	Dépend de l'espèce	Thermomètre
Oxygène dissous	>4-5 mg/l pour majorité espèce	Colorimétrie
Ammoniac	<0,02 mg/l	Colorimétrie
Nitrite	1mg/l	Colorimétrie
pH	6-9	pH-mètrie
Alcalinité	50-300 mg CaCO ₃	Titrimétrie
CO ₂	<10 mg/l	Titrimétrie
Salinité	Dépend de l'espèce considérée	Conductimètre, Titrimétrie
H ₂ S	Niveau non détectable	Colorimétrie

I.4 qualité des rejets piscicoles

Un système d'élevage de poissons peut être considéré comme un réacteur dans lequel sont introduits : des alevins, de l'aliment, de l'eau, du gaz et qui produit des poissons et des déchets sous forme particulaire et dissoute. Les flux sortant des piscicultures dépendent essentiellement de l'espèce choisie, de la technique d'élevage appliquée et de la qualité de l'aliment utilisé.

L'activité métabolique des poissons, la respiration et l'excrétion soluble et solide, ainsi que les déchets d'aliment non ingérés sont à l'origine des effluents produits par l'élevage. On doit distinguer les rejets directs émis par les poissons et les rejets liés à l'ensemble du système d'élevage. La figure 3, montre les différents types de rejets qu'on peut rencontrer dans un rejet d'élevage.

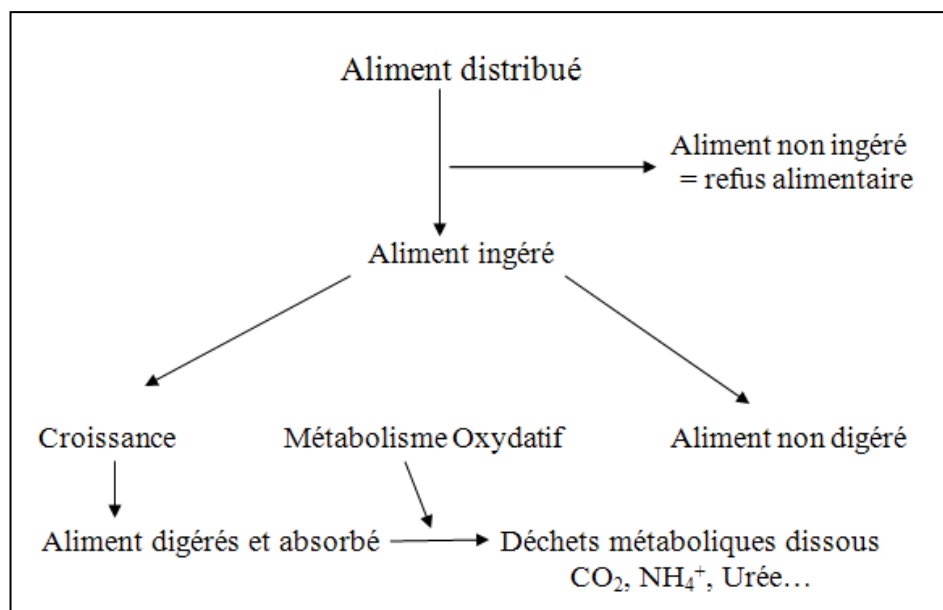


Figure 3 : Rejets directs des poissons sous forme particulaire et dissoute (Roque d'Orbcastel, 2008).

I.4.1 Solides en suspension (MES)

Dans l'élevage, l'excrétion des fèces par les poissons et les restes d'aliments non consommés (10 % à 15 %) constituent une source constante de MES. Une partie des solides peut se solubiliser en proportion variable dépendant principalement du temps de séjour dans l'eau. La masse produite des MES représente environ 200 à 400 g/kg de nourriture fournie (Ontario Environment 1990 cité par Morin, 2006). Comparativement à l'ammoniac qui se retrouve en totalité dans l'effluent piscicole, une partie des MES est sédimentée tout au long de son parcours dans les bassins d'élevage et ne se retrouve plus dans ce dernier.

I.4.2 Toxicité des MES

Les pertes d'aliments non consommés par les poissons et le manque d'entretien des bassins contribuent grandement à la détérioration de la qualité de l'eau. L'accumulation importante de particules solides sur les œufs peut entraîner leur suffocation (asphyxie).

Les MES peuvent également servir de substrat pour la croissance d'organismes nuisibles. Les structures fines des branchies de petits poissons sont plus sensibles à la contamination et au colmatage par les solides en suspension.

Les gros poissons, par contre, peuvent mieux supporter la présence de ces particules (Roque d'Orbcastel, 2008).

Les pratiques piscicoles relatives à la distribution des aliments et à l'entretien des bassins sont également d'une grande importance pour diminuer la présence des MES dans l'eau d'élevage.

I.4.3 La pollution ammoniacal

L'ammoniac est un gaz incolore à odeur piquante, plus léger que l'air, stable à température ambiante (décomposition thermique à 450-550 °C) (Tissot *et al.*, 2003). L'ammoniac se présente sous deux formes dans l'eau, soit l'ammoniac gazeux non ionisé (NH₃) et l'ion ammonium (NH₄⁺). La forme NH₃ est un gaz incolore qui possède une odeur piquante bien distincte (Franco Nava, 2003). La production d'ammoniac est directement dépendante de la quantité d'aliment servie aux poissons. Elle est d'environ 25 à 38 g/kg d'aliment (Ontario Environment 1990 cité par Morin 2006). L'ammoniac est très soluble dans l'eau, où la forme non ionisée (NH₃) est en équilibre avec l'ion ammonium (NH₄⁺) suivant l'équation :



Les espèces soulignées sont les formes ammoniacales toxiques pour le poisson. Le terme « ammoniac total » désigne la somme des espèces ionisées et non ionisées. Les proportions de ces deux formes de l'ammoniac dans l'eau sont fonction du pH et de la température de l'eau (Francisco *et al.*, 1999).

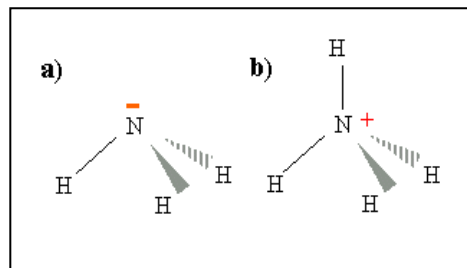


Figure 4: molécule d'ammoniac, a) pyramide à base triangulaire, b) tétraèdre
(www.chimix.com)

I.4.3.1 Nature et provenance de l'ammoniac

Les poissons tirent une grande partie de leur énergie des protéines et les principaux produits d'excrétion sont des composés azotés : azote ammoniacal, urée, acides aminés, créatine, créatinine, acide urique et bases puriques. Les poissons sont ammoniotéliques (excrétion préférentielle de l'azote sous forme ammoniacale), contrairement aux mammifères qui sont uréotéliques (excrétion d'urée) et aux oiseaux qui sont uricotéliques (excrétion d'acide urique).

Ceci rend la pollution ammoniacale la contrainte la plus grave en pisciculture.

Le lieu principal de l'excrétion azoté est la branchie qui favorise la diffusion des molécules de faible poids moléculaire telles que l'azote ammoniacal, l'urée, les amines et leurs dérivés. Par contre, l'excrétion des molécules plus complexes (acide urique) est assurée par la fonction rénale; cette excrétion urinaire, bien qu'existante, est faible. Dans les 2 voies, l'ammoniac (NH_3 et NH_4^+) est le principal produit excrété (80 à 85 % de l'azote total excrété) avec 15 à 20% l'urée (Garidou, 1994).

I.4.3.2 Oxydation de l'ammoniac

Les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-) sont des formes oxydées de l'azote ammoniacal. Ils sont produits par des bactéries aérobies qui oxydent l'ammoniac dissout dans l'eau. Les bactéries nitrosomonas transforment d'abord l'ion ammonium (NH_4^+) en nitrites (NO_2^-), ensuite les bactéries nitrobacter transforment à leur tour les nitrites (NO_2^-) en nitrates (NO_3^-) (équations (2) et (3)) (Francisco *et al.*, 1999).

I.4.3.3 Toxicité de l'ammoniac

La toxicité de l'ammoniac provient de la partie non ionisée du produit qui est sous la forme NH_3 notamment pour les valeurs supérieures à 0,02 mg/l. Le poisson est d'autant plus sensible qu'il a des besoins respiratoires élevés. Les alevins sont plus sensibles que les gros poissons (Person-Le Ruyet et Bœuf, 1998).

Les conditions du milieu ont une grande influence, les températures élevées et les concentrations en oxygène faibles augmentent la sensibilité des poissons (Fauré 1976 cité par Morin, 2006).

La concentration d'azote ammoniacal dans le milieu influe sur l'activité métabolique des poissons. Toute variation de cette concentration entraînera des modifications de l'activité métabolique, qui pourront se manifester de la manière suivante :

- L'ammoniac provoque l'irritation et la solidification des lamelles branchiales (Fauré 1973 cité par Morin, 2006). Cela emmène une diminution de la surface d'absorption des branchies, ce qui crée des problèmes respiratoires aux poissons.
- Pour les pH supérieurs à 9, il existe un gradient de diffusion de l'ammoniac important vers le poisson ce qui provoque une diminution du pH sanguin, attaque le système nerveux, diminue le nombre des globules rouges et altère ou bloque les fonctions rénales (Schmidt, 1981).
- Les fortes concentrations de l'ammoniac provoquent aussi une diminution du transport d'oxygène dans le sang et une augmentation de la demande en oxygène; (Schmidt, 1981)
- Le milieu ammoniacal est favorable au développement des myxobactéries de la maladie des branchies et l'irritation des branchies crée un terrain favorable à l'implantation de ces bactéries.

Contrairement à l'ammoniac, les alevins semblent plus résistants que les plus gros poissons aux nitrites. Les nitrites agissent en oxydant l'hémoglobine en méthémoglobine qui ne peut transporter l'oxygène. Le poisson a des troubles respiratoires qui entraînent la mort.

Lors de cette oxydation, le sang vire à la couleur brun chocolat, ce qui rend aisé le diagnostic de cette toxicité. La toxicité des nitrites est en fonction de la durée d'exposition des poissons et de leur taille (Fauré 1976 cité par Morin, 2006).

I.4.3.4 Limites de tolérance des poissons à l'ammoniac :

L'augmentation du pH va modifier la forme d'azote ammoniacale de la forme ionisée non toxique (NH_4^+) vers la forme non ionisée (NH_3) toxique (figure 5) notamment pour des valeurs inférieures à 0,02mg/l même si plusieurs espèces peuvent résister à des valeurs plus élevées comme la truite arc en ciel *Oncorhynchus mykiss* (0,13 mg/l), la perche *Perca fluviatilis* (0,35 mg/l) le gardon *Rutilus* (0,42 mg/l) et la carpe *Cyprinus carpio* (0,6mg/l) (Trintignac et Kerleo, 2004).

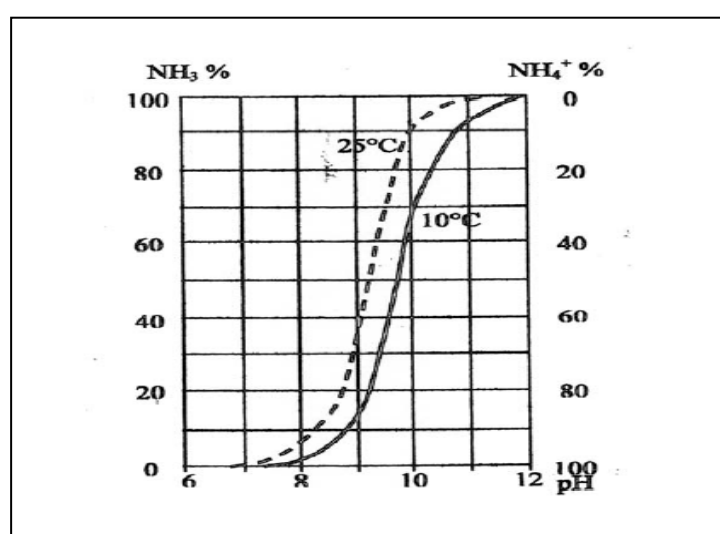


Figure 5 : Diagramme de Woker présentant la répartition des formes NH_3 et NH_4^+ en fonction du pH et de la température (Trintignac et Kerleo, 2004).

I.4.3.5 Moyens de contrôle de l'ammoniac

Un bon taux de renouvellement de l'eau et la propreté dans les bassins contribuent à diminuer les risques associés à l'ammoniac. La recirculation de l'eau recommande d'être particulièrement vigilant pour ce contaminant. Une bonne oxygénation assure que les nitrites (NO_2^-) se transforment rapidement en nitrate non toxiques (NO_3^-) (Marie 1983 cité par Morin, 2006).

I. 5 Impact environnemental des rejets piscicoles

Les rejets piscicoles sont considérés comme une source de pollution. Les interactions étroites entre le milieu d'élevage et l'écosystème où est implanté l'élevage confèrent des caractères particuliers à cette pollution. Les formes de pollution par l'aquaculture sont variées : pollutions organique, chimique, bactériologique, génétique etc (Petit, 1991). L'impact de ces rejets sur l'environnement est très variable selon les méthodes d'élevage utilisées. Il se traduit de différentes manières :

- L'épuisement des ressources en eaux.
 - L'accumulation de sédiments provenant de la concentration animale et des excédents de farine, conduisant à l'enrichissement en éléments nutritifs et organiques des eaux réceptrices et des risques d'eutrophisation des lacs ou des zones côtières (prolifération d'algues, chute de l'oxygène disponible...) (www.cnrs.fr)
 - L'aquaculture intensive (en circuit fermé) produit 110 kg d'azote et 12 kg de phosphore par tonne de poissons (Blancheton *et al.*, 2004).
 - La contamination de l'environnement et des espèces sauvages par les médicaments et substances chimiques employés dans l'élevage (antibiotiques, hormones, pigments, vitamines).
 - La transmission d'agents pathogènes aux espèces sauvages par les espèces introduites.
 - La contribution aux émissions de gaz à effet de serre, 450 kg de carbone par tonne de poissons produits.
 - La diminution de l'oxygène présent dans l'eau (l'oxydation de 1 mg NH_4^+ nécessite 4,57 mg d' O_2) et la toxicité de l'ammoniac vis-à-vis de certains poissons,
- Tous ces facteurs peuvent menacer la biodiversité ainsi que les communautés benthiques, et les animaux qui vivent au fond de l'eau. Ainsi, les rejets piscicoles riches en azote et phosphore inorganique sont susceptibles de provoquer l'eutrophisation des milieux aquatiques récepteurs si la capacité de dilution de ces derniers n'est pas suffisante.

En conclusion, on pourra dire que la pollution ammoniacale est la contrainte la plus grave en pisciculture et plus particulièrement pour les eaux à pH élevé. C'est le problème de l'ammoniac qui impose de forts renouvellements de l'eau en pisciculture (Belaud, 1996). Le système d'épuration des eaux en pisciculture permet de réduire les coûts de production, d'améliorer le contrôle des paramètres d'élevage et de réduire les rejets dans l'environnement.

II. Procédés de traitement des eaux issus de l'élevage piscicole

La finalité du traitement des eaux usées est essentiellement la protection du milieu naturel ou pour la réutilisation de l'eau traitée. Selon la nature ou l'importance de la pollution, différents procédés peuvent être mis en œuvre pour l'épuration des rejets industriels ou autres en fonction des caractéristiques spécifiques de ces derniers et du degré d'épuration désiré.

II.1 Généralité sur les traitements des eaux

II.1.1 Filtration sur matériau granulaire

Elle consiste à filtrer l'eau sur un équipement de pouvoir de coupure défini. Les particules de taille granulométrique supérieure à ce pouvoir de coupure sont retenues par l'équipement, celles de taille inférieure restent dans l'effluent traité.

Selon le pouvoir de coupure, on parle de filtration sur sable, de microfiltration, de nanofiltration ou d'osmose inverse.

II.1.2 Décantation

L'étape de décantation est généralement en traitement primaire permettra une certaine rétention de la pollution particulaire. La décantation permet une récupération plus rapide des MES (Gilles, 2003).

II.1.3 Floculation-clarification

Elles agissent sur les pollutions colloïdales et particulaires résiduelles qui se trouvent agglomérées dans un floc hydroxyde métallique décantable généré par addition d'un sel métallique (généralement de fer ou d'aluminium) (Gilles, 2003).

II.1.4 Procédés biologiques pour le traitement des eaux

L'épuration par boues activées consiste à mettre en contact les eaux usées avec un mélange riche en bactéries par brassage pour dégrader la matière organique en suspension ou dissoute. Il y a une aération importante pour permettre l'activité des bactéries et la dégradation de ces matières, suivie d'une décantation à partir de laquelle on renvoie les boues riches en bactéries vers le bassin d'aération (figure 6) (Gilles, 2003).

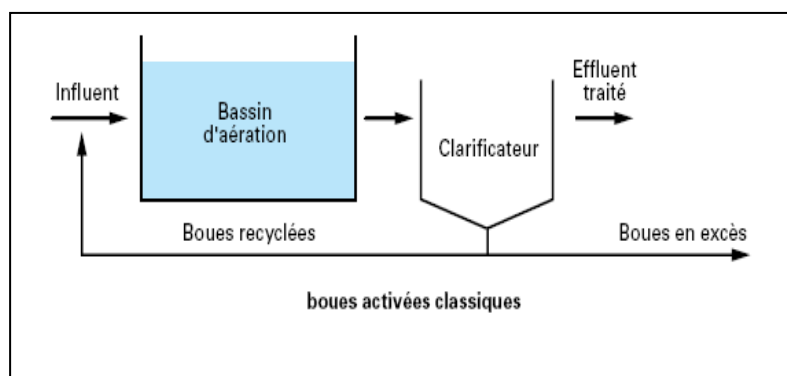


Figure 6: Procédé de traitement des eaux à boue activée (Gilles, 2003).

II.1.5 Osmose inverse

L'osmose inverse fait partie des techniques membranaires. C'est une technique de concentration qui condense dans un « rétentat » ou « concentrât » les substances initialement solubilisées (molécules organiques de faible masse molaire, sels dissous) et restitue dans le « perméat » un effluent traité en grande partie débarrassé de ces substances dissoutes. Le pouvoir de coupure se situe entre 0,0001 et 0,001 μm (Gilles, 2003).

II.1.6 Désinfection UV

Le rayonnement ultraviolet (UV), situé entre le visible et les rayons X, fait partie du spectre électromagnétique. Il possède un effet bactéricide utilisé en désinfection des eaux propres ou résiduaires. Son pouvoir bactéricide est maximal pour les longueurs d'onde comprises entre 250 et 280 nm (Gilles, 2003).

La destruction des micro-organismes tels que les bactéries et les virus s'effectue principalement par désactivation et dénaturation de leur ADN, bloquant la division des cellules et donc leur capacité de reproduction (Gilles, 2003).

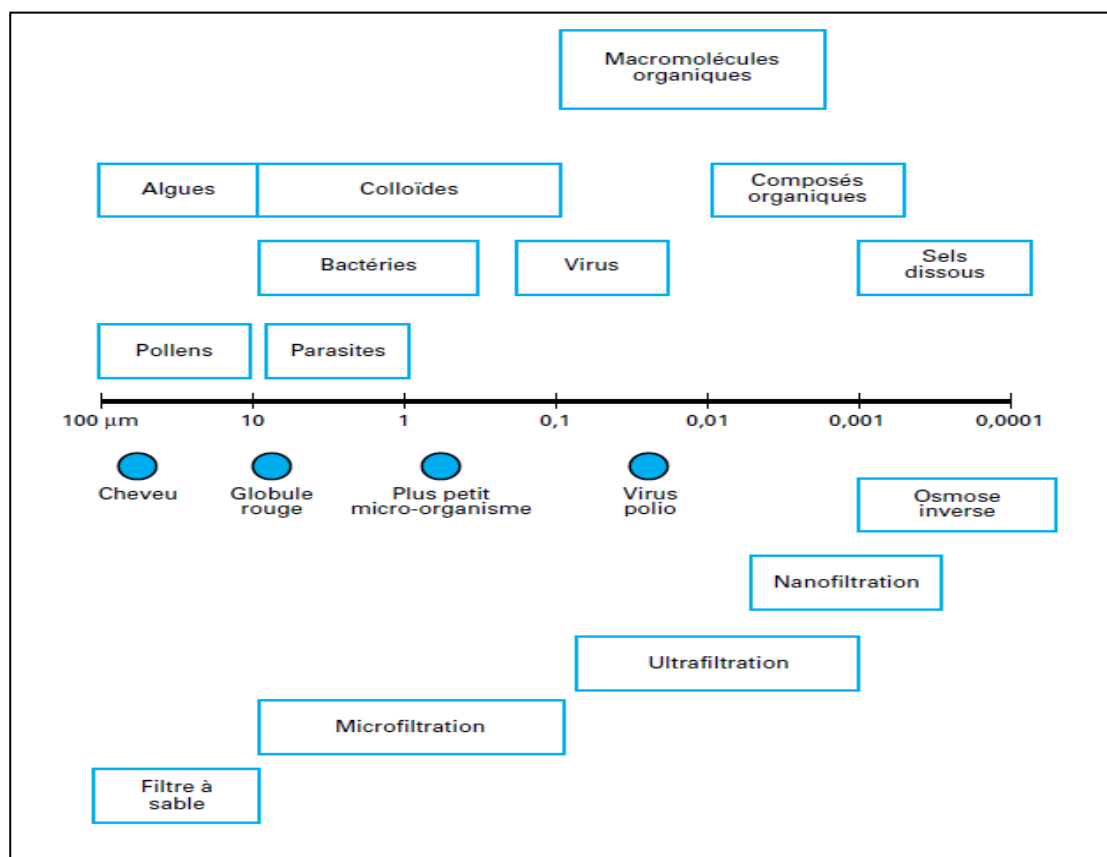


Figure 7 : Procédé de traitement des eaux en fonction de la taille du polluant (Gilles, 2003).

II.2 Elimination de l'ammonium

On peut éliminer l'ammonium présent dans les eaux par des procédés physicochimiques ou biologiques.

II.2.1 Procédés physicochimiques

II.2.1.1 La précipitation de l'ammonium

Par action du chlore sur l'ammonium, qui est éliminé lorsque la dose du chlore utilisée est importante. Dans ces conditions apparaissent souvent des sous produits (organochlorés) dont la présence est indésirable. Les autres oxydants (ozone, ClO_2 , chloramine, KMnO_4) sont inefficaces pour éliminer l'ammonium (Mémento technique de l'eau, 2005).

II.2.1.2 L'échange d'ions

La Clinoptilolite (Zéolite naturelle) est employée pour l'élimination du NH_4^+ , mais son utilisation demeure coûteuse (Zhang *et al.*, 2009).

II.2.1.3 L'élimination biologique de l'ammonium (nitrification)

Les filtres biologiques sont typiquement utilisés en aquaculture pour contrôler les teneurs en ammoniac et en nitrites. Trois principaux facteurs affectent les filtres biologiques : la communauté biologique, la physico-chimie de l'eau et la conception physique du système (www.aqualog-international.com).

L'épuration se fait en principe dans les filtres (à culture fixée), soit en choisissant un matériau granulaire favorable à l'accrochage des bactéries (comme la biolite et le charbon actif). Et pour avoir une bonne élimination de l'ammonium, il faut aussi :

- Une quantité suffisante d'oxygène ;
- Un apport (ou la présence) de phosphore pour assurer la croissance des bactéries ;
- Une concentration suffisante en hydrogénocarbonates : les bactéries sont autotrophes et en tire le carbone nécessaire à leur développement ;
- Un pH bien adapté (pH>7,5) ;
- Une température suffisamment élevée : en dessous de 8 à 10°C, le métabolisme des bactéries décroît rapidement et l'oxydation de l'ammonium est très ralentie (avec production de nitrites), voire complètement inhibée en dessous de 4 à 5°C.
- L'absence de tout désinfectant résiduel.

En outre, il faut prévoir un temps d'ensemencement naturel de 1 à 3 mois pour que le procédé atteigne sa pleine efficacité (Mémento technique de l'eau, 2005).

II.2.2 Procédés de traitement des eaux en pisciculture

L'eau d'élevage est collectée à la sortie des bassins, filtrée physiquement pour l'élimination des déchets grossiers (restes d'aliment, fèces), stérilisée ou non aux U.V, traitée biologiquement par filtre bactérien, mélangée à l'eau neuve, puis d'une part en partie dégazée sur colonne à anneaux pour l'élimination du CO₂ et de l'azote et la restauration en O₂ et enfin redistribuée dans les bassins.

Parmi les procédés utilisés en pisciculture pour l'épuration des eaux, on a les biofiltres. Le principe d'épuration consiste à extraire de l'eau des polluants résiduels solubles en utilisant les propriétés adsorbantes de certains composés (charbons actifs, alumine activée) (Blancheton *et al.*, 2004).

II.3 Généralité sur les biofiltres

Les techniques par biofiltration granulaire sont d'un développement récent essentiellement sous forme de lits fixes. Une cellule de biofiltration est constituée d'un bassin garni d'un matériau filtrant, de faible granulométrie, immergé et aéré ou non selon le type de réacteur. Le processus se fait à flux ascendant ou à flux descendant dans des filtres ouverts gravitaires ou des filtres fermés sous pression. Plusieurs phénomènes régissent l'épuration, parmi ces phénomènes on cite le phénomène d'adsorption qui permet de retenir des pollutions organiques et inorganiques solubles et des métaux lourds (Jaillet *et al.*, 2003).

II.3.1 Principe du fonctionnement d'un biofiltre

Les biofiltres mettent en jeu trois phases :

- **Une phase solide** constituée d'un matériau granulaire qui assure, non seulement, la rétention des matières en suspension par filtration, mais aussi, l'abattement de la pollution dissoute.
- **Une phase liquide** l'eau à épurer.
- **Une phase gazeuse** générée par l'insufflation de bulles d'air dans la masse filtrante. Le matériau filtrant doit être : microporeux, de grande surface spécifique, résistant à l'abrasion et doit permettre une rétention des matières en suspension, il doit aussi avoir un diamètre compris entre 1 et 4 mm et une masse volumique située entre 1,4 et 1,8 g/cm³. La hauteur du lit filtrant est généralement de 4 à 5 m.

L'alimentation en eau résiduaire peut être réalisée par le haut (flux descendant) ou par le bas (flux ascendant) (Rüdiger, 2003). Le matériau granulaire se colmate progressivement par développement du biofilm et rétention des matières en suspension. Il faut alors retirer l'excès de biomasse pour maintenir les capacités hydrauliques et épuratoires du biofiltre. Le lavage s'effectue par injection en flux ascendant d'eau épurée et d'air puis d'eau seule pour le rinçage. Les cycles de lavages nécessitent l'interruption du traitement des effluents (Jaillet *et al.*, 2003).

II.3.2 Biofiltre à flux d'eau et d'air ascendant

Le flux d'air, injecté dans le biofiltre peut être ascendant ou descendant. On dit que l'alimentation est co-courant lorsque les flux d'eau et d'air sont dirigés dans le même sens. Ce type d'alimentation est utilisé notamment par les procédés : Biofor, Biostyr et Nitrazur DN (Boeglin, 2003).

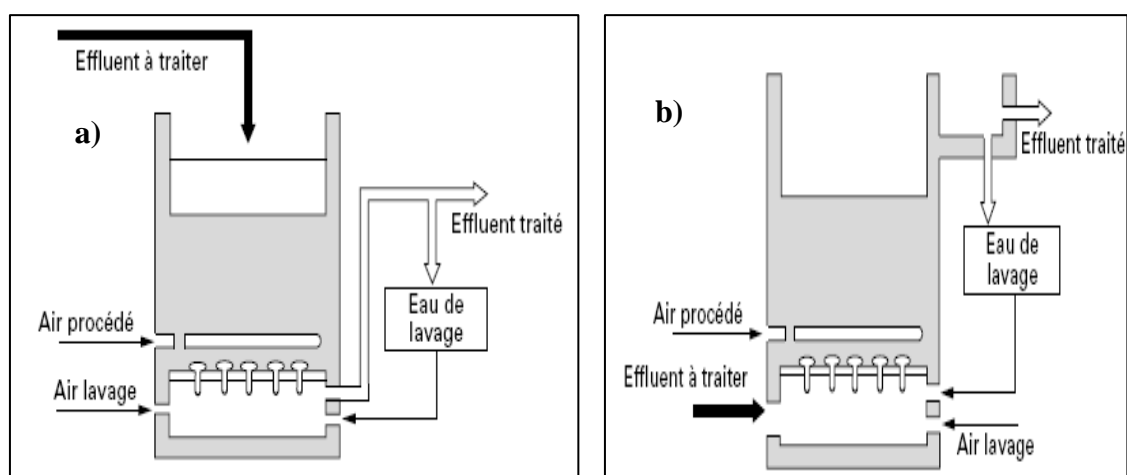


Figure 8 : Les biofiltres : a) biofiltre à contre courant, b) biofiltre à co-courant (Boeglin, 2003).

II.3.3 Biofiltre à flux d'eau descendant

Dans le cas d'un flux d'eau descendant, on peut distinguer :

- Les biofiltres à alimentation co-courant (flux d'air descendant) Ex : Biodrof et Nitrazur N.
- Les biofiltres à alimentation contre-courant (flux d'air ascendant) Ex : Biocarbone et Biofiltre STEREAU (Boeglin, 2003).



Figure 9 : A gauche une série de Biofiltres utilisés en pisciculture à droite un bassin d'élevage (www.dfo-mpo.gc.ca).

II.4 Matériaux utilisés dans les biofiltres

Les matériaux filtrants ont des propriétés communes ; ils développent une grande surface spécifique, possèdent une microporosité importante, une densité apparente faible et présentent une résistance élevée à l'usure mécanique. Les granulométries proposées varient de 1 à 4 mm selon les matériaux.

Les matériaux les plus utilisés dans les biofiltres sont :

- les charbons actifs (le Biocarbone : procédé breveté par la société OTV) ;
- des matériaux naturels expansés, cuits à haute température :
 - a) du type argile (Biolite granulé mis au point et utilisé par Degremont, Biodamine argile dopée en oligoéléments) ;
 - b) du type schiste (Biodagène breveté par la société OTV) ;
 - c) des matières synthétiques : billes de polystyrène expansée (procédé Biostyr breveté OTV) (Boeglin, 2003).



Figure 10: Billes de polystyrène expansé et éléments de plastique comme supports de biofilm utilisés dans les biofiltres (Joss et Maurer, 2006).

Dans la partie suivante, on décrira quelques propriétés physiques et chimiques fondamentales de quelques matériaux de type argile et charbon actif qui font l'objet de notre étude expérimentale.

Ces matériaux qui sont choisis en fonction de leurs natures, leurs surfaces spécifiques et leurs capacités de rétention des polluants dans l'eau et qui présentent aussi l'avantage d'être économiquement bon marché ce qui diminue les coûts d'investissement dans ce sens.

Avant d'utiliser un matériau il est nécessaire en premier de caractériser au mieux ses propriétés pour pouvoir prédire son comportement en présence d'un environnement pollué.

III. Les solides adsorbants

III.1 Caractéristique des adsorbants

III.1.1 Porosité des adsorbants

La classification des pores proposée par (Dubinin, 1960) est adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant carboné: Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Ils représentent 90 à 95% de la surface spécifique de l'adsorbant). Les macropores constituent les voies de passage vers les micropores (Ils n'ont pas un rôle important dans l'adsorption), en fin les mésopores présentent 5% de la surface totale, et jouent un rôle négligeable dans l'adsorption (Slasli, 2002).

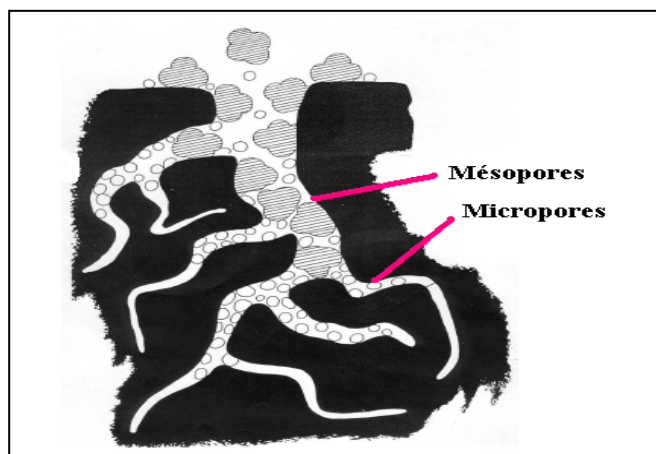


Figure 11 : Porosité des adsorbants (Mouchet, 2003).

III.1.2 La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant.

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Manole Creanga, 2007). Le tableau 2 donne les principales caractéristiques de quelques adsorbants.

Tableau 2 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants
(Sun et Meunier, 2007).

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m^3)
Charbons Actifs	400 à 2000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,4	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

III.2 Les adsorbants usuels

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées.

III.2.1 Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicatés cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de taille moléculaire, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer (Sun et Meunier, 2007). Les principales propriétés physiques des zéolites sont données dans le tableau 2.

III.2.2 Les gels de silice

Les gels de silice peuvent être obtenus par précipitation de silice avec un acide minéral. 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. Les principales propriétés physiques des alumines activées sont données dans le tableau 2 (Sun et Meunier, 2007).

III.2.3 Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage (Sun et Meunier, 2007).

Les principales propriétés physiques des alumines activées sont données dans le tableau 2.

III.2.4 Les 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 (Sun et Meunier, 2007). Ce sont généralement des matériaux mésoporeux, leurs principales caractéristiques physiques sont données dans le tableau 2.

III.3 Les charbons actifs

III.3.1 Définition

Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de produits adsorbants carbonés qui possèdent une structure interne extrêmement poreuse et une très grande surface par gramme (de 700 à 1600 m²/g). Ce sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation bien contrôlés.

Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire (Sun et Meunier, 2007).



Figure 12 : Micrographie de charbon actif, et une feuille de graphène (Manole Creanga, 2007).

III.3.2 Dimensions des pores des charbons actifs

Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses. Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm tandis que ceux utilisés en phase gazeuse ont des tailles de pores inférieures (Sun et Meunier, 2007).

III.3.3 Différentes utilisations des charbons actifs

Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur, purifications des gaz, masque à gaz, filtre à cigarette, traitement de l'eau potable (mauvais goût provenant de la décomposition de matériel organiques et de développements bactériens), liquides à purifier ou décolorer (huiles de tables, eaux polluées, aquarium).

III.3.4 Les fonctions superficielles du charbon actif

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupement cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés (Dabrowski *et al.*, 2005).

III.4 Préparation du charbon actif

III. 4.1 Carbonisation

Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation (Moreno-Castilla, 2004).

III.4.2 Activation

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, ou une combinaison des deux.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...).

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape (Moreno-Castilla, 2004).

III.5 Les différentes formes du charbon actif

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

- **Les charbons actifs en poudre** présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés surtout pour l'adsorption de solutions en batch.
- **La forme granulaire** du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Ces charbons sont utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs et surtout dans le traitement des eaux.
- **Les fibres de charbon** suscitent un intérêt grandissant, Depuis quelques années, car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

III.6 La régénération d'un charbon actif

Le charbon actif est l'un des matériaux adsorbants les plus utilisés pour le traitement d'effluents liquides ou gazeux. Cependant, bien que doté d'une forte capacité d'adsorption, sa saturation par adsorption d'un polluant en limitant sa durée de vie. Son coût de revient élevé a justifié le développement de divers procédés de régénération. La régénération consiste en deux étapes successives : la désorption des matières fixées sur le charbon et la réactivation qui restaure, autant que possible la surface interne et la structure poreuse du charbon (Jallut, 1993 cité par Boudouh 2009).

III.7 Généralité sur les argiles

III.7.1 Définition

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates. L'élément de base constituant la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes (Gates, 2007 ; Gautier, 2008).

III.7.2 Classification des minéraux argileux

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (Si-O) et octaèdres (Al/Mg-O-OH) (Bouras, 2003). Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes les plus rencontrés dans la nature sont : la famille de Kaolinite T-O, la famille d'Illite et des Smectites T-O-T et la famille des chlorites T-O-T-O (figure 13).

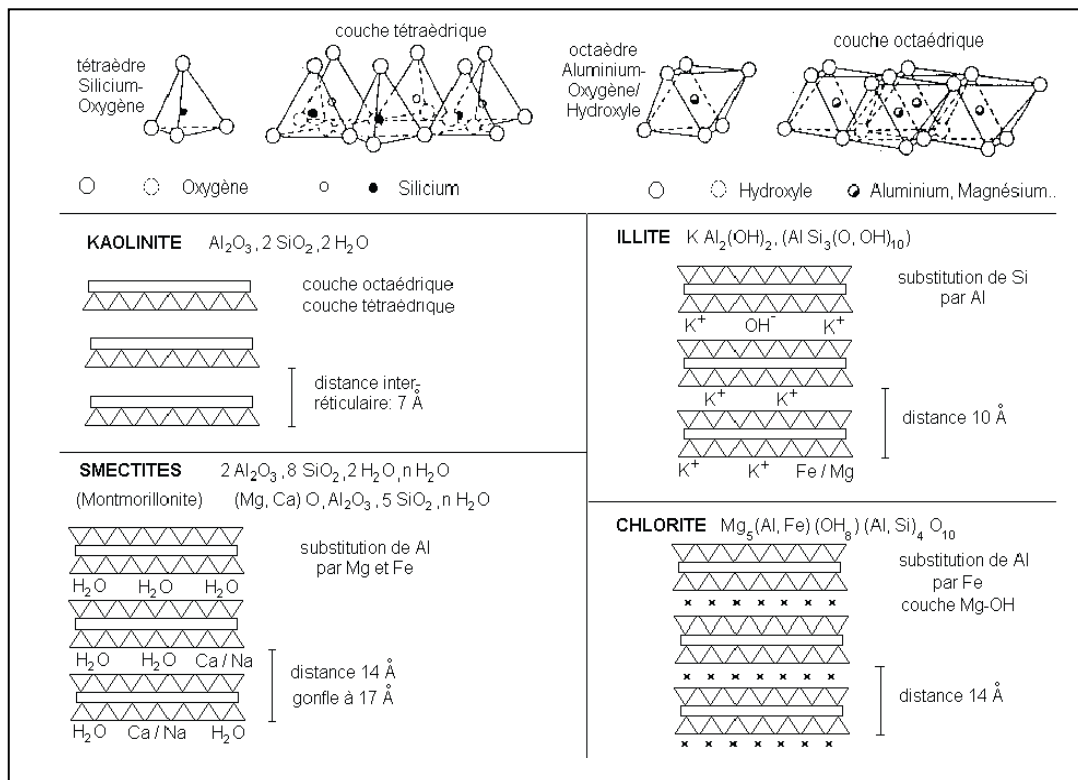


Figure 13: Structure des minéraux argileux (Jasmund *et al.*, 1992 cité par Samake, 2008).

III. 7.3 Origine de la bentonite

Les roches argileuses portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 80 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) (Leroy, 2005). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (Msila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab *et al.*, 1988 cité par Bouras 2003).

III.7.4 Définition de la bentonite

Le terme de bentonite recouvre un certain nombre d'argiles constituées essentiellement de montmorillonite, minéral d'origine volcanique. Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Wakim, 2005). Ces argiles sont surtout utilisées dans l'industrie pétrolière comme constituants des boues de forage (Blondeau, 2003). Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.) (Abdelouhab *et al.*, 1988 cité par Bouras, 2003).

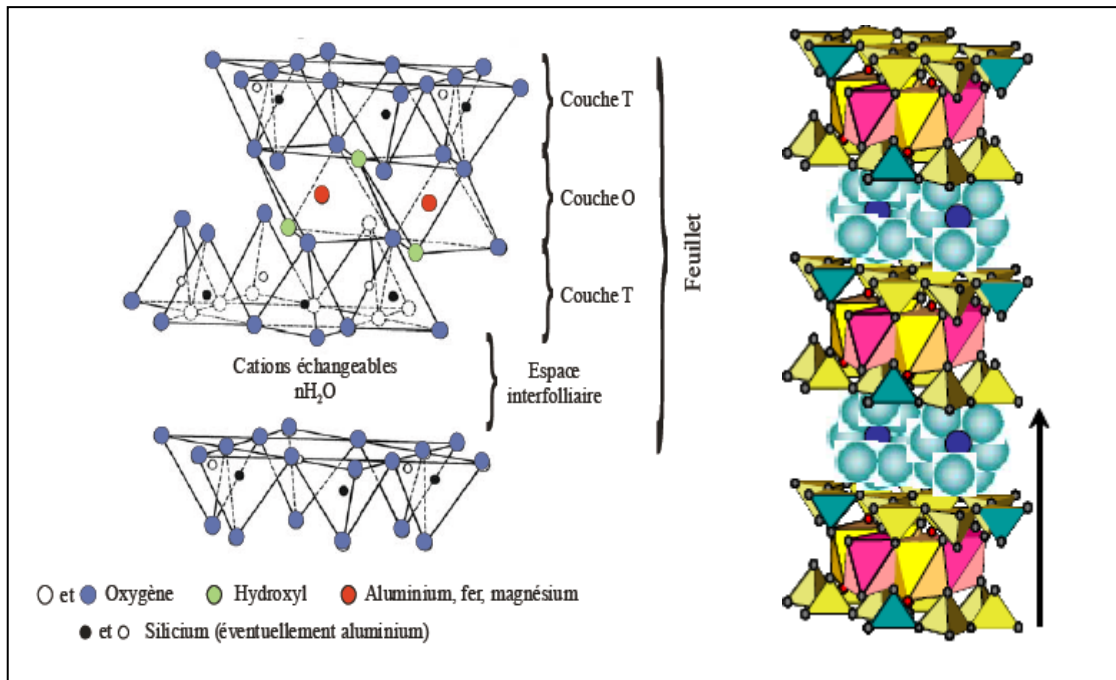


Figure 14 : Constitution des feuillets élémentaires des argiles montmorillonitique (Tertre, 2005 ; Gates, 2007).

III.7.5 Porosité des argiles

Les différentes porosités sont classées en fonction de leurs tailles. On distingue le classement suivant :

- L'espace interfoliaire, ou nano porosité ($d_{int} \approx 1$ nm)
- La microporosité (diamètre entre 2 et 10 nm), associée à la porosité interparticulaire, La mésoporosité (diamètre entre 10 et 50 nm), associée aux porosités interparticulaire et intergranulaire. La macroporosité dont le diamètre supérieur à 50 nm, associée à la porosité intergranulaire (Rotenberg, 2007). La figure 15 illustre bien ce classement.

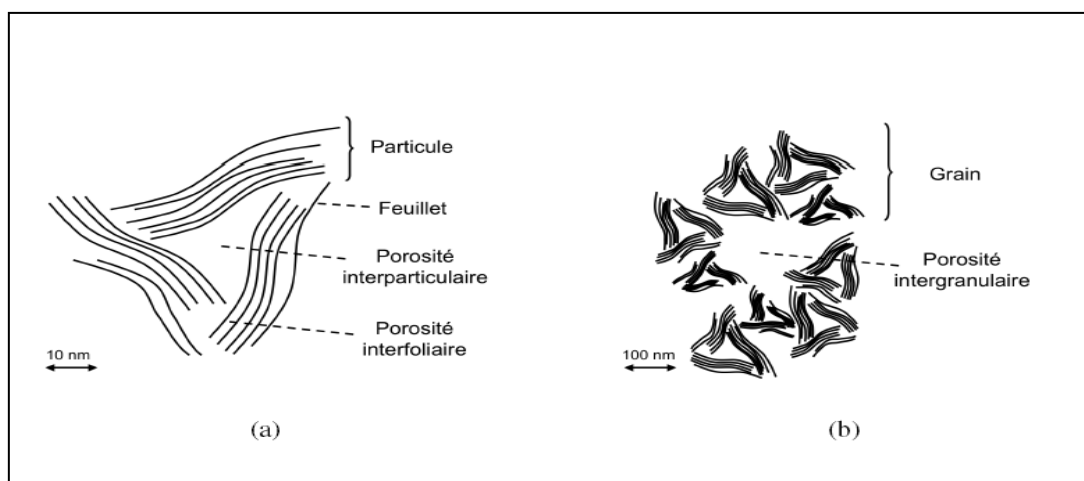


Figure 15 : Schéma de la structure multi-échelle des argiles. a) pour une particule d'argile, b) pour un grain d'argile (Rotenberg, 2007).

III.7.6 Sites de rétention dans la montmorillonite

Les argiles présentent deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les cations présents en solution :

→ Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales, (80 à 120 meq/100g pour la montmorillonite).

→ Le second type de sites est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) et aluminols ($\equiv\text{Al-OH}$). Pour la montmorillonite, la densité de sites de bordure est généralement comprise entre 2 et 5 sites/nm² (Huertas *et al.*, 1998 cité par Tertre, 2005). Sachons que pour la montmorillonite, les densités de sites de bordure sont environ 10 à 20 fois inférieures à celles des sites d'échange. La figure 16, montre les sites de rétention des polluants sur une surface argileuse montmorillonitique.

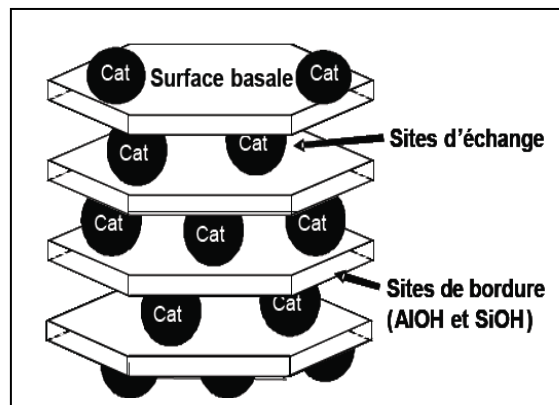


Figure 16 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale (Ayari *et al.*, 2007).

III.7.7 La charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

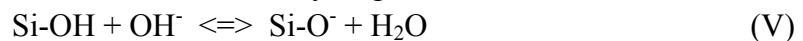
- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche Tétraédrique (T), Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique (O)), de signe négatif;
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption d'éléments de signe + ou - (Wakim, 2005; Azzouz, 2006). Les cations échangeables se fixent à la surface des feuillets et assurent la liaison entre eux. L'intensité de ces liaisons dépend de la valence de ces cations.

III.7. 8 Influence du pH du milieu sur l'échange cationique

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons (Caillère *et al*, 1982 cité par Lenoble, 2003).

Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront donc directement liés au pH. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

- En couche tétraédrique : libération d'un ion hydrogène

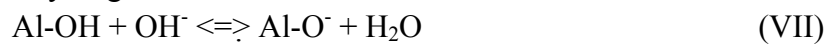


- En couche octaédrique :

- Capture d'un ion hydrogène



- Libération d'un ion hydrogène



De plus en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation

III.7. 9 Principales caractéristiques des minéraux argileux

III.7.9.1 Densité de charge spécifique

La densité spécifique est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse (Leplupart, 2002).

La densité de charge est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{\text{CEC}}{S} \quad (1)$$

Où :

σ : Densité de charge spécifique (meq/m²).

CEC : Capacité d'Echange Cationique (meq/100g).

S : Surface spécifique m²/g.

III.7.9.2 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique est une quantité qui se mesure par saturation d'argile par un premier type de cations, ensuite on la met en présence d'autres cations qui vont prendre la place des premiers. Selon le nombre des cations récupérés, on estime la valeur de CEC qui s'exprime en milli équivalents par 100 g d'argile (meq/100 g. d'argile) (Holtz et Covacs, 1996).

III.7.9.3 Surface spécifique

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. Les caractéristiques des argiles sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Caractéristiques des argiles (Wakim, 2005).

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (μm)	Epaisseur d'une particule (μm)	Surface spécifique en m^2/g	CEC (meq/100g)
Kaolinite	1 : 1	100-200	0,1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 : 1	1-10	0,1-1	0,003-0,01	65-100	10-40
Smectite	2 : 1	1	0,1	0,001	700-840	80-150
Chlorite	2 : 1:1	1	0,1	0,005	800	10-40

Le chapitre suivant examinera le phénomène d'adsorption comme moyen de traitement des eaux polluées.

IV. L'adsorption en phase liquide

Les surfaces des minéraux naturels sont les interfaces avec le monde qui nous entoure. La connaissance des phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention entre les minéraux et leur milieu ambiant est de plus en plus nécessaire pour la compréhension des mécanismes d'adsorption.

IV.1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

IV.2 L'Adsorption physique

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals, correspondant à une énergie faible, généralement de l'ordre de (4 à 50 kJ/mol) (Popoff, 2007). L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées)

L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution. En outre, elle est facilement mise en évidence aux très basses températures, car elle se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément (Deschamps *et al.*, 2006).

IV.3 L'Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible (Sun *et al.*, 2007).

Les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que les chaleurs des réactions (de 50 à 400 kJ/mol). Cette grande valeur de l'enthalpie d'adsorption montre que les molécules chimisorbées sont dans un état énergétique très différent de celui des molécules libres, ce qui entraîne une modification souvent profonde de la structure des molécules.

Dans le tableau 4, nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau 4 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption (Boudouh, 2009)

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison	Van Der Waals	ionique, covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Difficile
Energie d'activation	Adsorption rapide sans activation	Activation nécessaire
Réversibilité	Presque toujours réversible	Irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	Pour déterminer la surface des centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface

IV.4 Applications de ce phénomène dans les différents processus industriels

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat.

De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

IV.5 Adsorption statique de soluté en phase aqueuse

IV.5.1 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat s'obtient à partir d'expériences en batch ou l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types quand l'adsorbat est un gaz, et selon quatre types quand l'adsorbat est liquide (figure 17).

IV.5.2 Classification des isothermes d'adsorption

Giles *et al* en 1960 ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations en quatre classes.

IV.5.2.1 Classe(S)

Sont obtenues lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Les différentes classes sont représentées sur la figure 17.

IV.5.2.2 Classe (L)

Celles de Langmuir sont les plus fréquentes. Elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

IV.5.2.3 Classe (H)

Se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

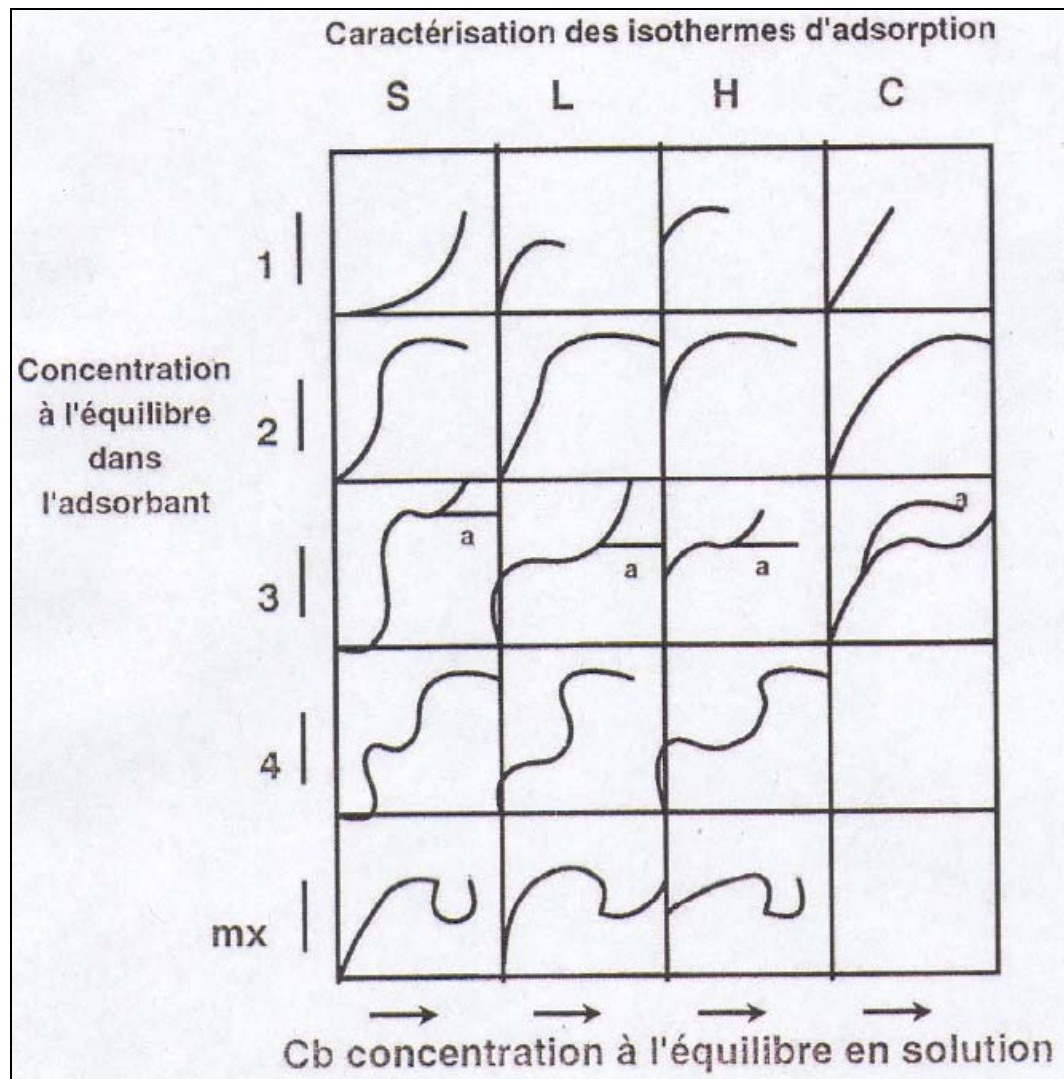


Figure 17 : La classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.*, 1960.

VI.5.2.4 Classe (C)

Elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

VI.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions « adsorbant-adsorbat ». Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

VI.6.1 Isotherme de type I : modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918 Cité par Reungoat, 2007) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules de gaz sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, elles sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se mettent en place.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Existence de sites définis d'adsorption.
- Une seule molécule adsorbée par site.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- L'absence d'interaction entre les molécules des sites adjacents.

VI.6.2 Isotherme de type II : modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich, présentée en 1926 cité par Reungoat, 2007) est strictement empirique qui contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

Reungoat



Matériel

Et

Méthodes

V. Matériel et Méthodes

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- Préparation des adsorbants (substrats filtrants)
- Caractérisation des adsorbants préparés
- Protocoles expérimentaux d'adsorption en batch des ions ammonium.

V.1 Préparation des adsorbants

V.1.1 La bentonite

V.1.1.1 Purification de la bentonite par sédimentation

C'est une étape lente, basée sur l'élimination des phases cristallines de la bentonite comme le quartz, le calcaire, les carbonates alcalins et les carbonates d'alcalino-terreux. L'organigramme indiqué sur la figure 18 montre les différentes étapes utilisées pour la purification de l'argile bentonitique (Hamdi *et al*, 2004). Notons que toutes ces expériences ont été réalisées à température ambiante et à l'air libre.

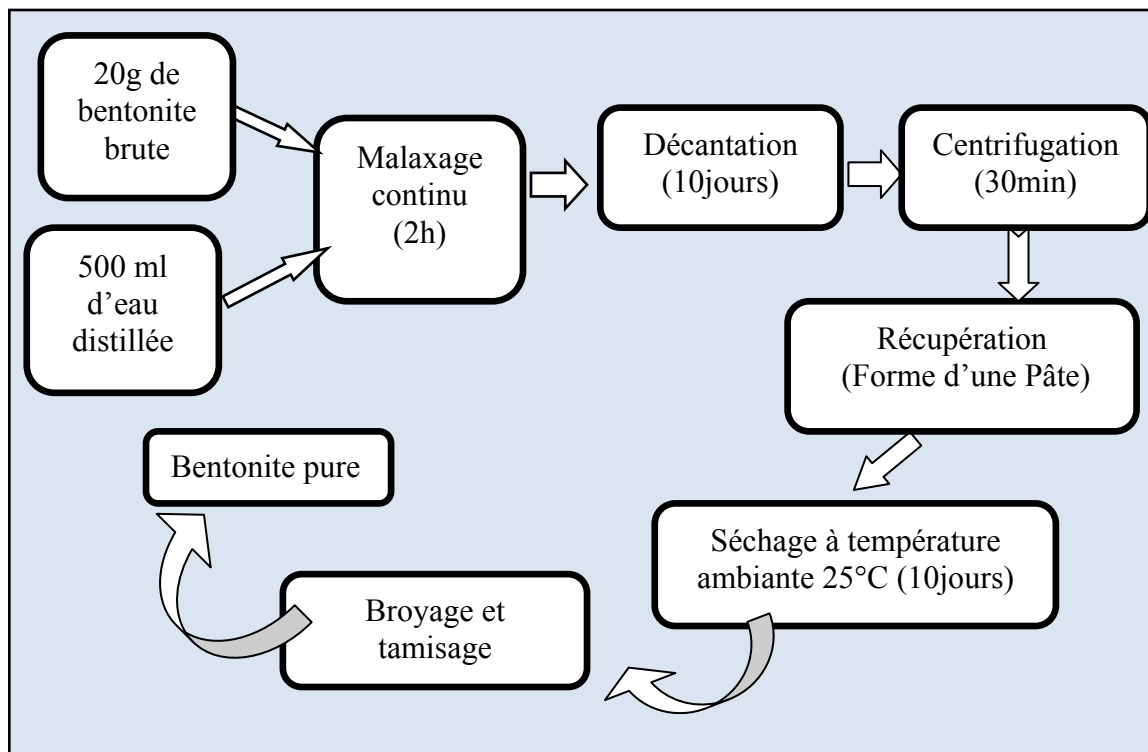


Figure 18 : Procédé de purification de la bentonite utilisée.

V.1.1.2 Homoionisation de la montmorillonite

La bentonite est caractérisée par sa capacité d'échange de cation. Dans le but d'extraire l'ensemble des cations Mg^{2+} , Ca^{2+} , nous avons mené une étude expérimentale permettant d'échanger tous cations se trouvant dans la structure de la montmorillonite par les cations de type Na^+ . Cette étape nous a permis de préparer le matériau argileux : Na^+ -Montmorillonite (Hamdi *et al.*, 1999).

L'organigramme de la figure indiquée ci dessous dresse en détail les différentes étapes utilisées dans cette partie pour l'obtention de Na^+ -Montmorillonite.

Notons que cette expérience a été répétée trois fois, pour s'assurer que la totalité des cations sont échangés.

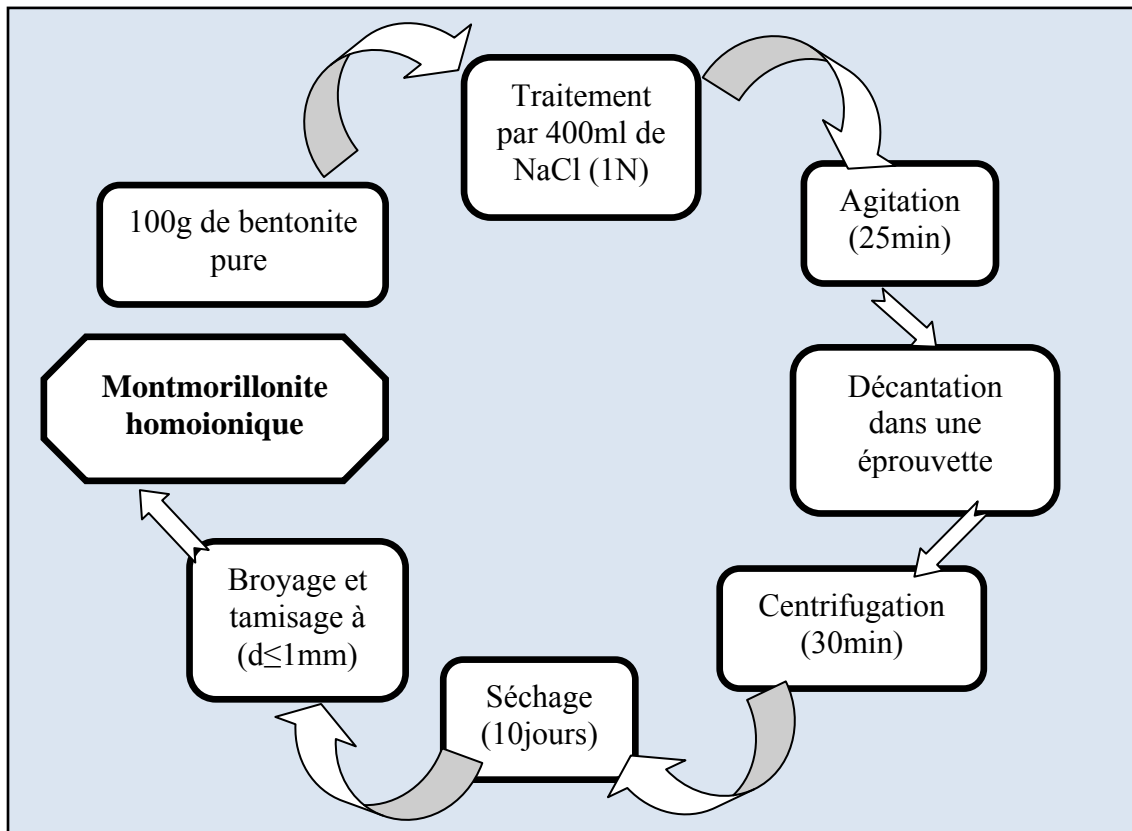


Figure 19 : Organigramme montrant les différentes étapes de la formation de la montmorillonite sodique.

V.1.2 Le géocomposite

V.1.2.1 Préparation du géocomposite

Une fois la bentonite est purifiée, nous avons rassemblé l'ensemble des constituants servant à la préparation du géomatériau :

La bentonite purifiée, le charbon actif en poudre local (préparé à la base des noyaux d'olives), le ciment CPA, la silice pigmentaire, le polymère hydrosoluble et l'eau distillée. L'organigramme de la figure ci dessous explique les étapes utilisées pour l'élaboration du géocomposite argileux (Hamdi et *al.*, 2004). Il est à noter que le malaxage des constituants du géocomposite a duré 72 heures sous une agitation modérée. Après mélange, le géocomposite obtenu est séché à l'air libre pendant plusieurs jours puis broyé et tamisé.

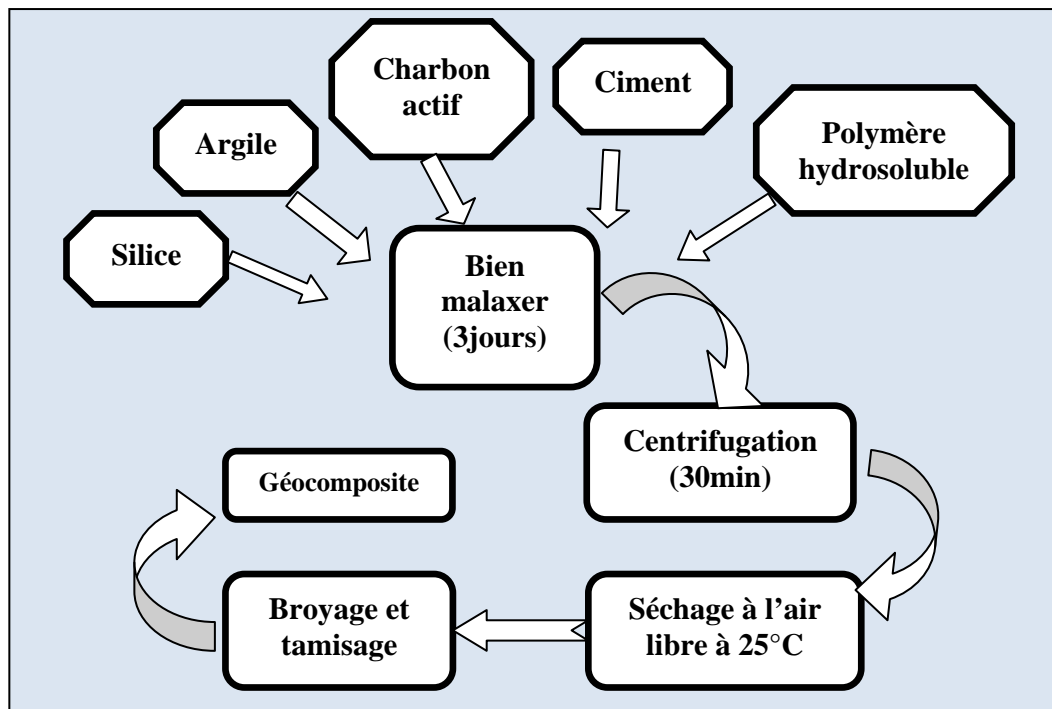


Figure 20 : Organigramme illustrant la préparation du géocomposite.

Dans la préparation de ce géocomposite, nous avons utilisé par assemblage une argile de la région de Maghnia, du ciment de type portland de la cimenterie de Chlef, un charbon actif extrêmement divisé (préparé à la base des noyaux d'olives), une silice pigmentaire et un polymère hydrosoluble de type polyvinylacrylate dans différentes conditions opératoires.

Le choix de ces constituants vise un double objectif: la solidité mécanique due au noyau silicique et le ciment et les propriétés de rétention apportées par le charbon actif et l'argile. Les caractéristiques majeures qui expliquent l'intérêt de ce composite comme substrat filtrant dans le biofiltre :

- Une bonne résistance mécanique
- Une grande surface spécifique
- Une microporosité élevée

La figure 21 donne un pourcentage approximatif de la composition massique des différents constituants du géocomposite.

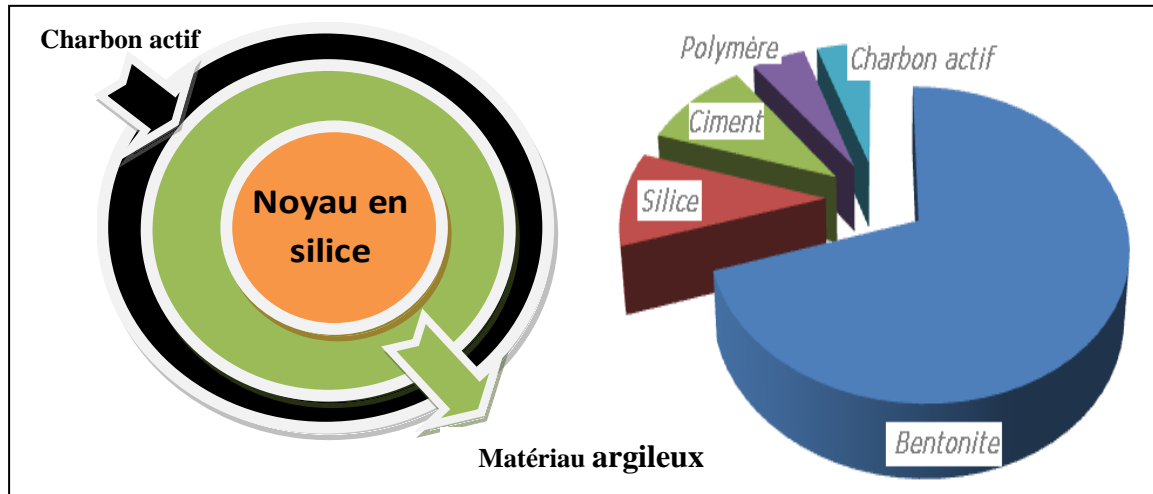


Figure 21: Schéma montrant le taux approximatif de chaque constituant dans la matrice composite et une illustration des composantes du géocomposite.

V.1.3 Charbon actif en grain local

La préparation du charbon actif en grain à base de noyaux d'olives a nécessité les étapes suivantes (résumé dans la figure 22 (Ferlandez, 2002)).

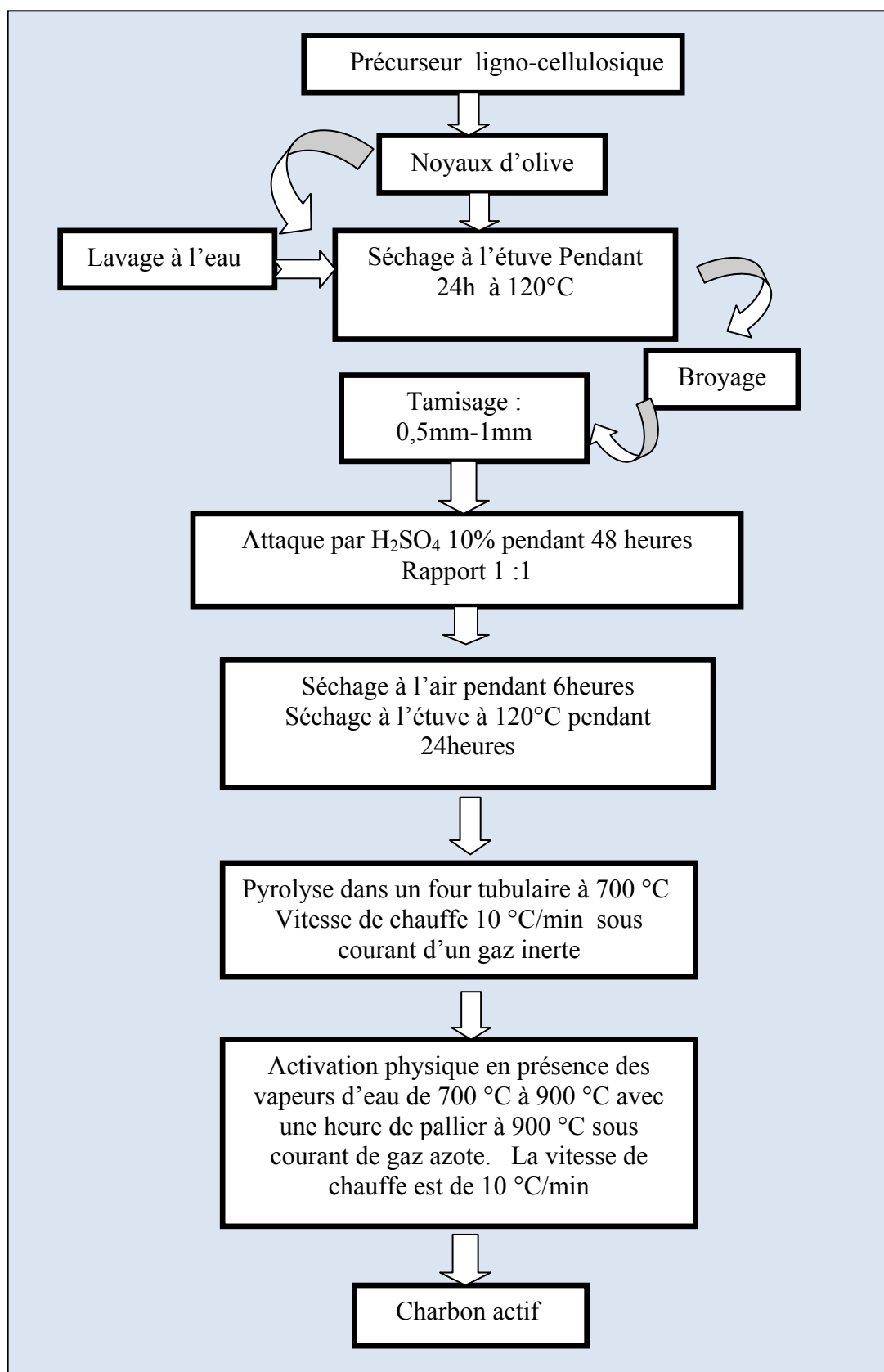


Figure 22 : Procédé de préparation du charbon actif



Figure 23: Les matériaux préparés.

V.2 Caractérisation des adsorbants préparés

L'étude du comportement de l'ammoniac ionique en surface des substrats filtrants passe obligatoirement par la détermination des propriétés chimiques, physico-chimiques, structurales, texturales et même morphologiques des adsorbants utilisés.

En effet, la connaissance des caractéristiques des surfaces de ces substrats solides comme la composition chimique et minéralogique, la porosité, les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la densité, est nécessaire pour comprendre et prédire leurs comportements lorsque ces solides divisés se trouvent en contact d'un polluant de type azoté et/ou carboné.

Cette partie est consacrée à la caractérisation des substrats adsorbants par l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales telles que : la fluorescence X, la diffractométrie des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la porosimétrie par adsorption de gaz et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

V.2.1 Organisation structurale et composition minéralogique

V.2.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité (Delineau, 1994 ; Broll, 2003).

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux (Guinier, 1964 ; Brindley et Brown, 1980 cité par Samake, 2008). Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

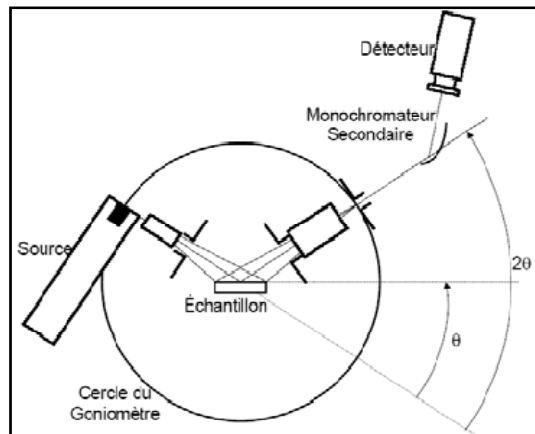


Figure 24 : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$.
(Krobb, 2008).

Cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser. La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

Où :

d_{hkl} : Distance entre 2 plans

θ : Angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du rayonnement \AA .

n : l'ordre de réflexion.

Le schéma de principe du diffractomètre est donné par la figure 24. L'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD theta/2theta (Philips) (détecteur X'Celerator, chambre en température Anton Paar HTK12 de 20°C à 1200°C (sous atmosphère contrôlée), monochromateur avant Ge, anticathodes Cu. K_{α} , Cr du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France.

V.2.1.2 Composition chimique par Fluorescence X

La Fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qualitative et quantitative non-destructive de l'échantillon. Elle est appliquée à l'analyse de la composition chimique de tout matériau conducteur ou non (céramiques, verres, glaçures, pierres,...etc).

L'appareil utilisé pour l'analyse de la composition chimique des solides est de type Philips Magic Pro équipé du module PW2540 "VRC sample changer du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSC Mulhouse, France.

La technique d'analyse se base sur la présence d'une "source d'excitation" qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet, et d'un "détecteur" et un "analyseur de rayonnement" qui identifient les raies composant le spectre.

Avant chaque analyse, l'échantillon a subi une homogénéisation par broyage. La sensibilité de l'appareil dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé.

V.2.1.3 Capacité d'échange cationique (C.E.C)

La capacité d'échange représente la quantité maximale d'ions susceptible d'être échangée sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution. Cela correspond en fait à la charge nécessaire pour atteindre l'électro-neutralité du solide. Cette capacité d'échange peut être soit cationique (C.E.C), soit anionique (C.E.A), selon que la surface du milieu est chargée positivement ou négativement.

La détermination de la CEC consiste à mesurer un paramètre caractérisant un état d'équilibre du sédiment et un environnement expérimental donné. Les valeurs obtenues sont fonction du milieu (cation saturant, pH...) ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange. La méthode la plus utilisée pour cette mesure est la méthode Metson normalisée NF X 31-130 (Metson, 1956 cité par Hamdi et *al.*, 1998).

En général, la méthode Metson donne une valeur plus élevée que la CEC effective pour les sols et les sédiments acides et moins élevée pour les solides basiques. En résumé, la détermination de la CEC selon la méthode de Metson comprend trois étapes. L'échantillon est d'abord saturé en ions ammonium (NH_4^+) par percolations successives d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) à 1 mol/l. Le pouvoir tampon de cette dernière permet de ramener le pH du milieu aux environs de 7, ce qui constitue une des caractéristiques essentielles de la méthode.

Après avoir éliminé l'excès d'ions ammonium par percolations d'alcool éthylique, on procède ensuite à leur échange par une solution de chlorure de sodium à 1 mol/l. Les ions ammonium déplacés sont dosés par spectrophotométrie sur la solution précédente, une fois filtrée, les concentrations trouvées sont converties meq/100g.

V.2.1.4 Densités

V.2.1.4.1 Densité vraie ou réelle

Afin de déterminer la densité pycnométrique se rapprochant le plus de la densité vraie d'un corps poreux, on utilise un fluide pycnométrique, l'hélium. Son diamètre moléculaire est très faible ($d = 0,26 \text{ nm}$) (Hamdi et *al.*, 1998) et ses constantes

physiques à 298K sont telles que son adsorption est très souvent négligeable. A une même pression et à une même température, la méthode revient à jauger successivement les volumes V_1 d'une cellule vide puis V_2 de cette même cellule contenant un échantillon de masse m .

La densité est donné par :

$$\rho_{He} = \frac{1}{V_1 - V_2} \quad (3)$$

Les mesures de densités ont été déterminées par un appareil de type Micromeritics. Avant chaque mesure l'échantillon est préalablement chauffé et dégazé.

V.2.1.4.2 Densité apparente ou de contour

La densité apparente est déterminée à l'aide d'un fluide pycnométrique qui ne mouille pas l'échantillon. C'est le mercure qui convient le mieux. De plus, nous savons que, sous la pression atmosphérique, le mercure remplit tous les pores dont les rayons sont supérieurs à $7,5\mu\text{m}$.

Le solide de masse connue est introduit dans un pycnomètre de volume 20 cm^3 ce dernier est relié à un ensemble de tuyauterie en verre qui débouche vers le liquide pycnométrique et une pompe à vide. Evidemment, le solide subi un dégazage poussé de 3 à 5 heures suivi d'un chauffage avant chaque immersion du liquide pycnométrique.

Connaissant les densités apparentes et réelles on peut accéder au volume poreux total, calculé à partir de l'équation suivante:

$$V_p = \frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \quad (4)$$

V.2.1.5 Mesure de pH

Les mesures de pH d'un matériau en suspension dans l'eau dé-ionisée sont réalisées en suivant un rapport de masse eau matériau de 10:1 . Ces essais sont effectués en incorporant 1g de matériau sec à 10 ml d'eau dé-ionisée dans un erlenmeyer de 125 ml. Les solutions sont agitées par un agitateur ajusté à une vitesse de 250 (rpm). Les mesures du pH sont recueillies après 1 heure et 24 heures d'agitation.

V.2.1.6 Surface spécifique (BET) et porosité

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique, présente une grande importance en physico-chimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation de phases gazeuses ou liquides. L'aire massique S définit, en général, la surface totale par unité de masse du produit, qui est accessible aux atomes ou aux molécules. On emploie également l'expression aire volumique S_v , qui représente la surface totale ramenée à l'unité de volume du matériau massif.

Dans notre étude, la surface spécifique et le volume des pores ont été déterminés en utilisant un appareil volumétrique de type Micromeritics ASAP2010. Les mesures ont été réalisées au laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'USTHB.

Expérimentalement, la détermination de la surface spécifique implique de laisser entrer un gaz absorbant extrêmement pur (azote) dans un échantillon de solide divisé de poids connu qui a été au préalable séché, pesé et débarrassé de gaz absorbés et de vapeurs ramassées dans l'atmosphère ceci par chauffage et mise sous vide.

Le gaz est admis par quantité croissante dans un système de tuyauterie de distribution. L'adsorption de l'azote de pureté N60 (99,9999%) est effectuée à la température de l'azote liquide à -195°C (77K). Une masse connue d'échantillon est placée dans une cellule et raccordée à l'appareil. L'échantillon est dégazé pendant 12 heures au moyen d'une pompe à l'huile et à diffusion. Un vide de l'ordre de 10^{-6} mm Hg est créé. Une fois l'échantillon est dégazé, la température de la cellule est menée à 77K au moyen d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le gaz est introduit dans l'échantillon par programmation automatique. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller, 1938 cité par Wakim, 2005).

V.2.1.7 Analyse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La méthode spectrométrique d'absorption infrarouge est fondée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées au laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSC Mulhouse, France grâce à un spectromètre Nicolet Magna-IR 760 à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Le rayonnement infrarouge est fourni par un filament de SiC de type Globar.

Deux configurations du spectromètre sont possibles : analyse de l'échantillon sous la forme d'une pastille (quelques mg d'échantillon dans du KBr) ou étude sous microscope (échantillon déposé sur une fenêtre de NaCl). Un balayage d'air sec permet de maintenir une surpression dans l'enceinte du microscope et du spectromètre afin de minimiser les perturbations liées à la présence du CO_2 et de la vapeur d'eau atmosphériques.

Les échantillons sont broyés et la poudre est placée sur la fenêtre de NaCl sous le microscope. La taille des grains analysés est d'environ $30\ \mu\text{m}$ d'épaisseur pour un faisceau de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre. L'acquisition des spectres se fait par accumulation de 200 scans d'une seconde, avec une résolution nominale de $2\ \text{cm}^{-1}$ sur une plage de longueur d'onde de 400 à $4000\ \text{cm}^{-1}$.

V.2.1.8 Microscopie électronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 nanomètre et 20 nanomètres.

V.2.1.8.1 Principe général

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes.

Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

En combinant au microscope électronique à balayage un détecteur spécifique, on obtient des renseignements supplémentaires sur le matériau analysé. Actuellement, la quasi-totalité des microscopes électroniques à balayage est équipée en version de base d'un détecteur de rayons X car cet ensemble permet de compléter une imagerie électronique par une composition élémentaire.

Les solides divisés utilisés sont dispersés dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon pour séchage. L'acétone est préférée à l'eau pour faciliter justement le séchage. L'ensemble est métallisé par une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage (Philips XL30 FEG) muni d'une sonde aux RX de type SiLi Oxford ISIS Energy (Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, France).

V.3 Protocole expérimental d'adsorption de l'ammoniac ionisé par les différents adsorbants utilisés

V.3.1 Expériences en batch

Les expériences en batch sont largement utilisées dans le domaine de la réactivité des solides adsorbants. Elles sont utilisées pour étudier le comportement des polluants (organiques et inorganiques à l'interface solide liquide afin de déterminer les facteurs (température, pH, composition et granulométrie du sédiment...etc.) qui contrôlent les équilibres de leur fixation. Le principe des expériences en batch est la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un dispositif où les particules solides sont complètement dispersées dans la solution, ceci sous agitation et pendant un temps de contact suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température du système est souvent suivie et considérée constante (Hamdi et *al.*, 2007).

Les isothermes d'adsorption et la cinétique des mécanismes de rétention de l'ammoniac ionique par les différents substrats sont évaluées par des essais en réacteurs fermés, parfaitement agités par un mécanisme de va et vient, en l'absence d'écoulement et à température constante.

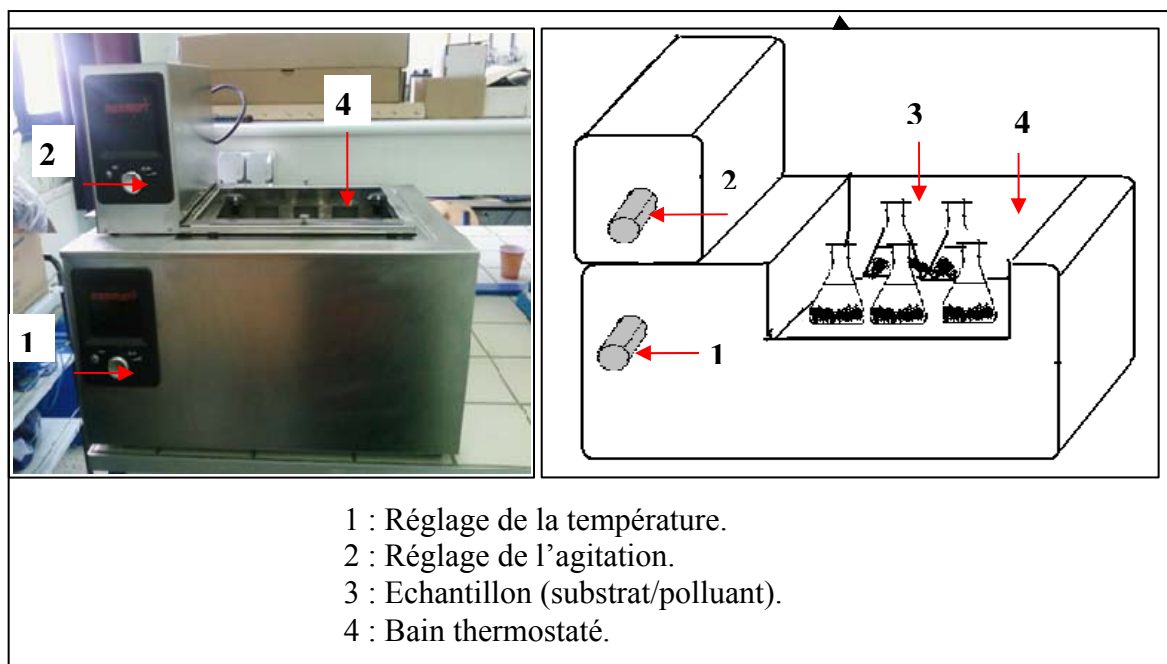


Figure 25: Appareil utilisé dans la réalisation des réactions en batch (Le bain thermostaté).

V.3.1.1 Cinétique d'adsorption de l'ammoniac ionique

Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants, sont réalisées en mettant en contact deux phases solide et liquide, par une agitation en continue dans un bain thermostaté, durant 24h d'agitation. Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants testés ont été réalisées dans des réacteurs fermés (des erlenmeyers de capacité de 100ml) immergés dans un bain thermostaté et agité (figure 25), à une température de (20 °C), et un pH de 6.5.

Dans notre cas, nous avons étudié l'élimination de l'ammoniac ionique par quatre substrats en contact dans une solution de 50 ml de volume et d'environ 20 mg/l d' NH_4Cl . La masse de chaque solide est fixée à 50 mg, le rapport V/M étant de 1 (50ml/50mg) avec une agitation modérée de 160 tr/min.

Lorsque l'état stationnaire (l'équilibre) est atteint, le solide et la solution sont séparés à la température de l'expérience avec centrifugation à 2000tr/mn pendant 15mn. Le dosage de l'ammoniac ionique restant dans la solution finale permet alors, par différence avec la concentration initiale, de déterminer la quantité adsorbée.

Il est à noter que la solution mère de l'ammoniac est préparée à raison de 1 g/l de chlorure d'ammonium NH_4Cl à 99 % de pureté dans un litre d'eau distillée. Cette solution a été utilisée pour des dilutions successives pour la préparation des solutions filles d' NH_4^+ .

V.3.1.2 le pH

La gamme de pH explorée s'étend de 3 à 11, le pH étant fixé par l'ajout de quelques gouttes de HCl ou NaOH. La durée de la réaction (mise en contact solide/polluant) a été fixée à 2 h. Ce temps de contact a été déterminé par des études cinétiques réalisées, à 20 °C pour les quatre substrats.

V.3.1.3 Influence de la température sur la rétention de l'ammoniac ionique

Nous avons également étudié l'influence de la température sur la rétention de l'ammoniac en travaillant soit à $T=10^{\circ}$, 20° et 30°C . Le volume est toujours 50ml de solution de NH_4Cl mais à plusieurs concentrations (2, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 50) mg/l.

V.3.1.4 Isothermes d'adsorption sur la rétention de l'ammoniac ionique

L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et pH donnés. Donc, elle consiste à mettre en contact pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique, dans différents erlenmeyers, des concentrations croissantes de la solution de l'ammonium dans un volume constant, avec une masse constante du matériau.

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers contenant 50 ml de la solution avec des concentrations qui sont respectivement de 2, 6, 8, 10, 15, 10, 30, et 50 mg/l, avec une masse de 50mg d'adsorbant pour les quatre adsorbants utilisés.

V.3.1.5 Influence de la masse de l'adsorbant sur la rétention de l'ammoniac ionique

C'est le même principe expérimental, en faisant varier cette fois la masse de l'adsorbant de 50 à 1000 mg et en fixant les autres paramètres ; $\text{pH} = 6$, $T=20^{\circ}\text{C}$, et le temps d'agitation à 2h.

V. 3.2 Dosage de l'ammonium

Le fonctionnement de l'appareil repose sur un principe dynamique simple, celui de l'analyse liquide en flux continu : Le dosage de l'ammonium (NH_4^+) est réalisé suivant la méthode de Koroleff (1969) in (Aminot et Chaussepied, 1983).

En milieu alcalin ($8 < \text{pH} < 11,5$), l'ammonium dissous réagit sur l'hypochlorite pour former une monochloramine. Ce composé, en présence de phénol et d'un excès d'hypochlorite (milieu oxydant) donne lieu à la formation d'un bleu d'indophénol.

La réaction est catalysée par le nitroprussiate de sodium. Le maximum d'absorption se fait à une longueur d'onde de 630 nm. Avant chaque dosage, tous les échantillons doivent être dilués. Les détails de cette technique sont développés en annexe I.

Enfin, nous avons rassemblé dans la figure 26 les différentes étapes effectuées dans les expériences effectuées en batch.

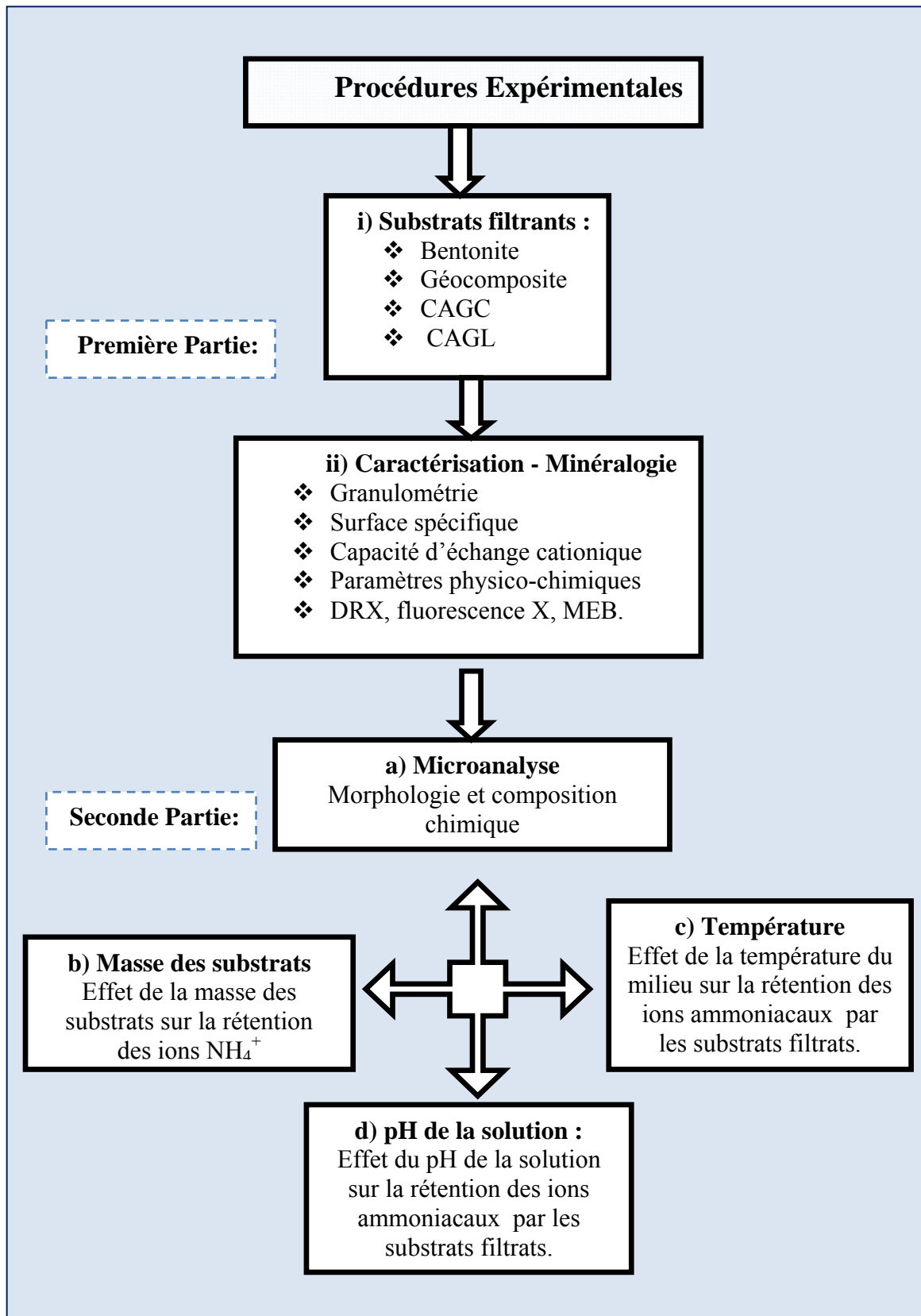
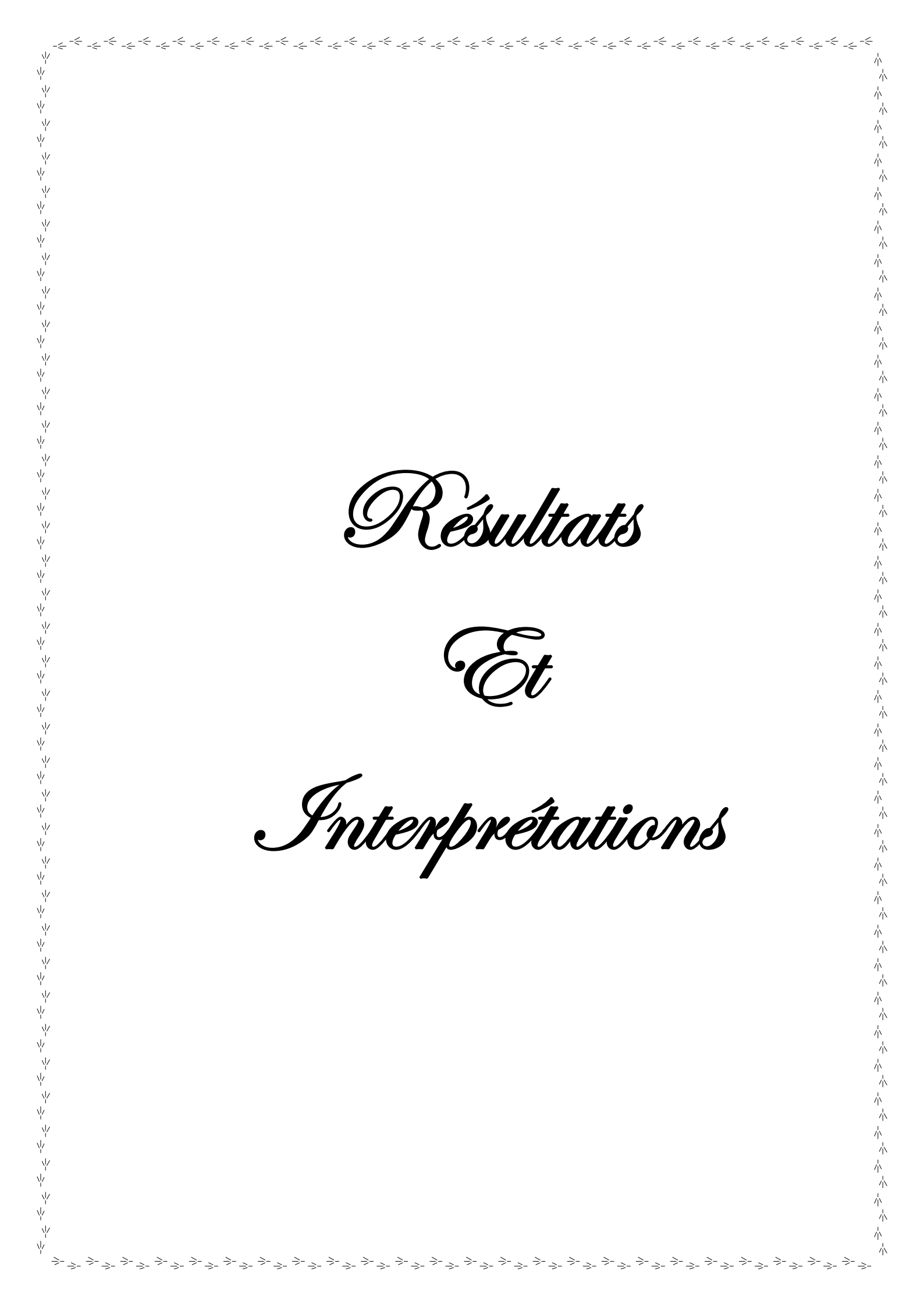


Figure 26: Procédure expérimentale



Résultats

Et

Interprétations

VI. Résultats et interprétations

VI.1 Caractérisation des substrats utilisés

VI.1.1 Organisation structurale et composition minéralogique

VI.1.1.1 La bentonite

Les analyses en diffraction des Rayons X permettent de caractériser la nature des phases minérales cristallisées présentes dans l'argile bentonitique avant et après traitement de purification. Nous constatons sur la figure 27 que la bentonite brute contient des quantités importantes de quartz libre, de la calcite, de la dolomite de l'illite et de la montmorillonite

Après traitement par sédimentation et purification, nous remarquons une différence notable entre les deux diffractogrammes (figure 27 et figure 28). En effet, la bentonite est représentée par une seule phase majoritaire argileuse qui est le minérale montmorillonite. La montmorillonite présente une distance interfoliaire ($d_{001} = 12,35 \text{ \AA}$) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction $[hkl = 001]$. Pour un silicate anhydre, la distance interfoliaire vaut $9,6 \text{ \AA}$. Nous en déduisons donc que la montmorillonite renferme une couche d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire.

Par contre, le pic de corrélation pour la montmorillonite est beaucoup moins intense. Les cations sodium sont les principaux cations présents dans l'espace entre les feuillets de la montmorillonite et sont ensuite échangeables. Le quartz est aussi mis en évidence sur ce diffractogramme ($2\theta = 25,20^\circ$) et une fraction de l'illite ($9,70^\circ$) mais à l'état de traces. Enfin, les principaux pics ($5,79^\circ$; $19,67^\circ$) présents sur le diffractogramme de la montmorillonite (figure 28) sont caractéristiques de la montmorillonite.

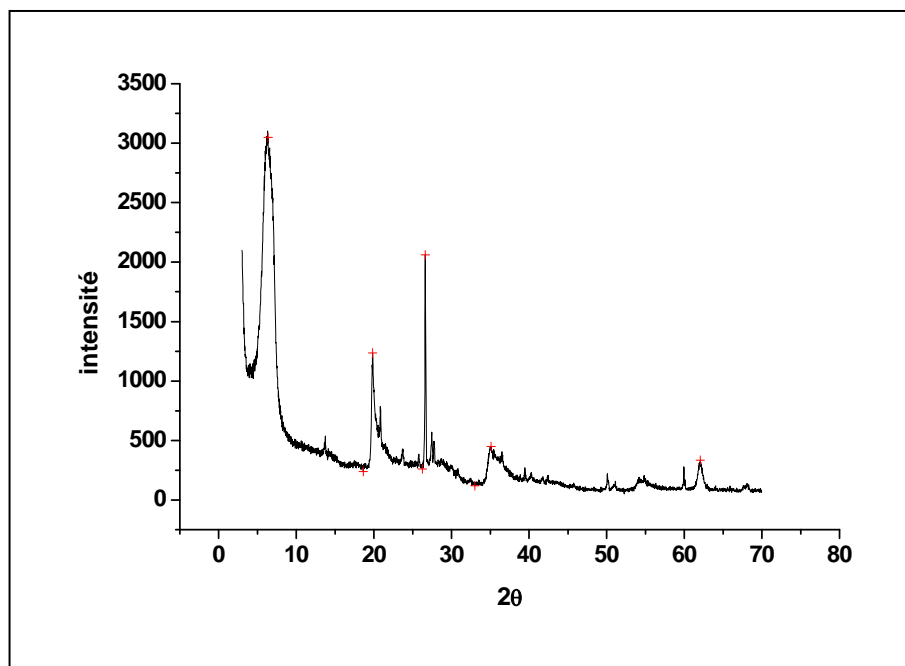


Figure 27 : Diffractogramme de la bentonite brute.

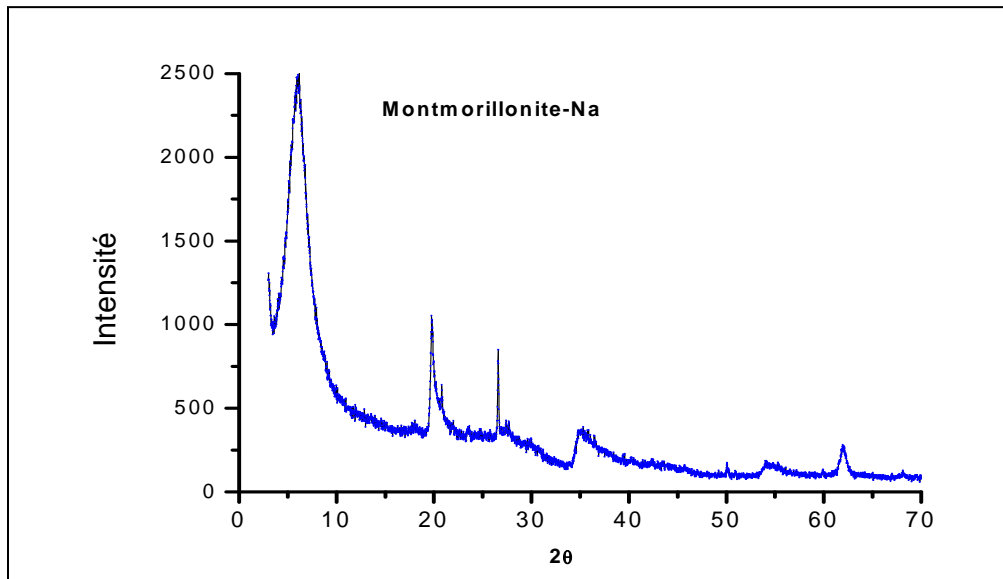


Figure 28 : Diffractogramme de la bentonite traitée.

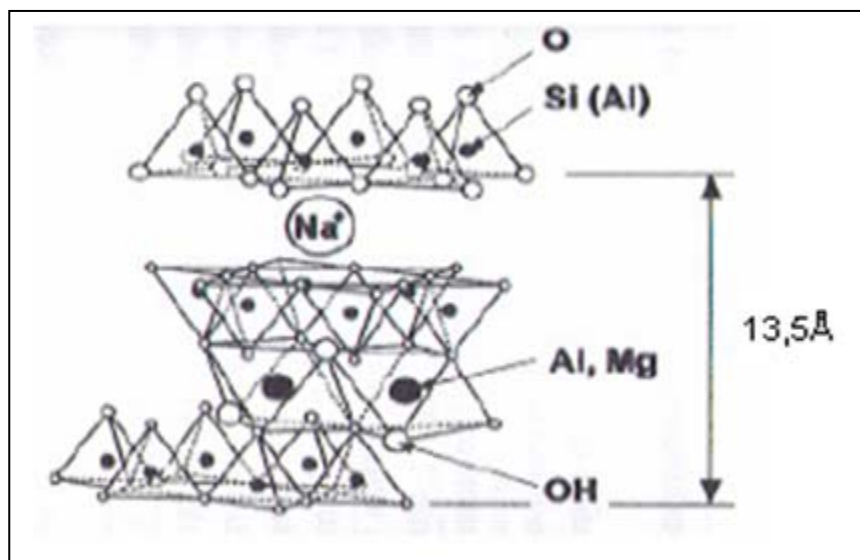


Figure 29: Structure cristalline de la montmorillonite (Gautier, 2008).

VI.1.1.2 Le géocomposite

Sur la figure 30, nous avons représenté le diffractogramme du géocomposite. Nous constatons qu'il renferme plusieurs phases caractéristiques des constituants de base du géocomposite. En plus des phases cristallines de l'argile bentonitique représentée par la montmorillonite, nous avons caractérisé les phases du clinker (ciment) représenté par l'alite (Ca_3SiO_5), la belite (Ca_2SiO_4) et la celite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$).

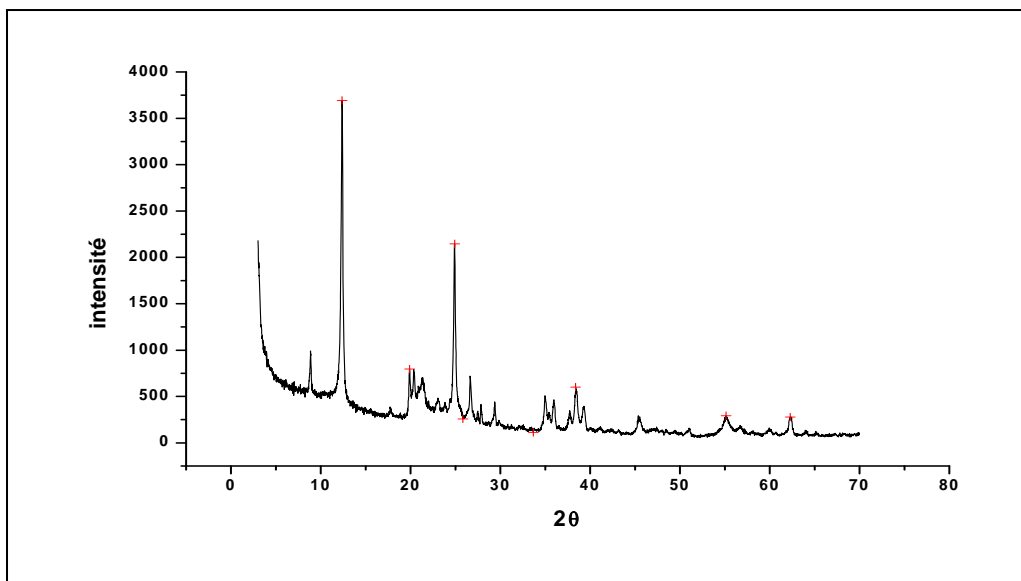


Figure 30 : Diffractogramme du géocomposite.

VI.1.1.3 Les charbons actifs

La structure des charbons actifs est en graphite (figure 31). Elle est constituée de feuillets hexagonaux non compacts, nommés graphène, séparés d'environ 0,336 nm le long de la direction de leur normale. Dans chaque feuillet, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type sp^2 , tandis que les liaisons entre les feuillets sont faibles, de type π , ce qui explique la faible dureté.

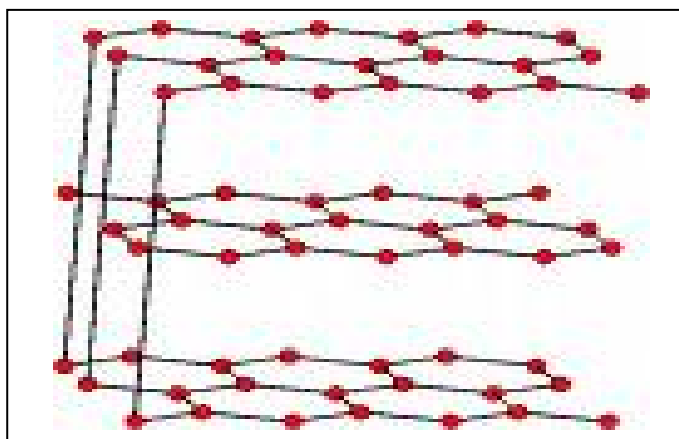


Figure 31 : Structure en graphite du charbon actif (Manole Creanga, 2007).

VI.1.2 Composition chimique

La composition chimique de la bentonite et du géocomposite est rassemblée dans le tableau 5.

Tableau 5. Composition chimique des substrats aluminosilicatés.

Elément	Bentonite brute %	Bentonite purifiée %	Géocomposite %
C	-	-	27,228
Na ₂ O	02,892	02,347	00,142
MgO	02,963	05,060	00,368
Al ₂ O ₃	14,132	21,623	28,016
SiO ₂	70,250	66,662	36,788
P ₂ O ₅	-	-	00,154
SO ₃	00,082	00,079	00,078
K ₂ O	02,793	01,138	01,873
CaO	03,334	00,652	03,628
TiO ₂	00,167	00,035	00,472
Fe ₂ O ₃	02,724	02,012	01,176
MnO	00,087	-	-
ZnO	00,012	00,016	00,012
Ga ₂ O ₃	-	00,017	-
Rb ₂ O	00,010	00,014	00,016
SrO	00,038	00,055	00,023
Nb ₂ O ₃	00,003	00,013	-
Cl	00,186	00,277	-
ZrO	-	-	00,011

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons ce qui suit :

- Les substrats sont formés en grande partie des aluminosilicatés SiO₂, Al₂O₃. Rappelons que ces deux oxydes forment la charpente tridimensionnelle de la silice et de la montmorillonite. Ces résultats confirment l'étude minéralogique réalisée par DRX ;
- Il est à noter que les composés ne renferment pas des éléments métalliques nocifs tels que le plomb, le cadmium. Le taux du zinc n'est pas inquiétant compte tenu sa concentration très faible et sa toxicité.
- Le pourcentage élevé en carbone enregistré chez le géocomposite est due à la présence du charbon actif, le ciment et le polymère.
- La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans tous les échantillons. Les rapports massiques SiO₂/Al₂O₃ sont de 3,08 pour la bentonite purifiée et 1,31 pour le géocomposite au lieu de 4,97 environ pour la bentonite brute. Cet écart suggère la présence de silice libre (quartz) dans la bentonite brute. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), donc une teneur en silice très importante (supérieure à 50%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égal à 3,08.

Dans les argiles 2/1, du fait des nombreuses substitutions, les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont généralement comprises entre 2 et 4 (Konan, 2006).

VI.1.3 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

VI.1.3.1 La bentonite

La spectroscopie infrarouge décèle la présence des groupements OH, est précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence de groupements hydroxyles structuraux et de molécules d'eau adsorbées.

Ces éléments sont difficilement mis en évidence par les études de la diffraction des RX. Les spectres infrarouges de la montmorillonite (figure 32) montrent la présence des bandes d'absorption situées aux environs de 3400 cm^{-1} et de 1630 cm^{-1} qui caractérisent l'état hydraté de la bentonite. Les bandes situées à 820 cm^{-1} et 750 cm^{-1} caractérisent les liaisons Al-O et Si-O responsables de la charpente du réseau tridimensionnel de la montmorillonite (Rodriguez-Iznaga *et al.*, 2002).

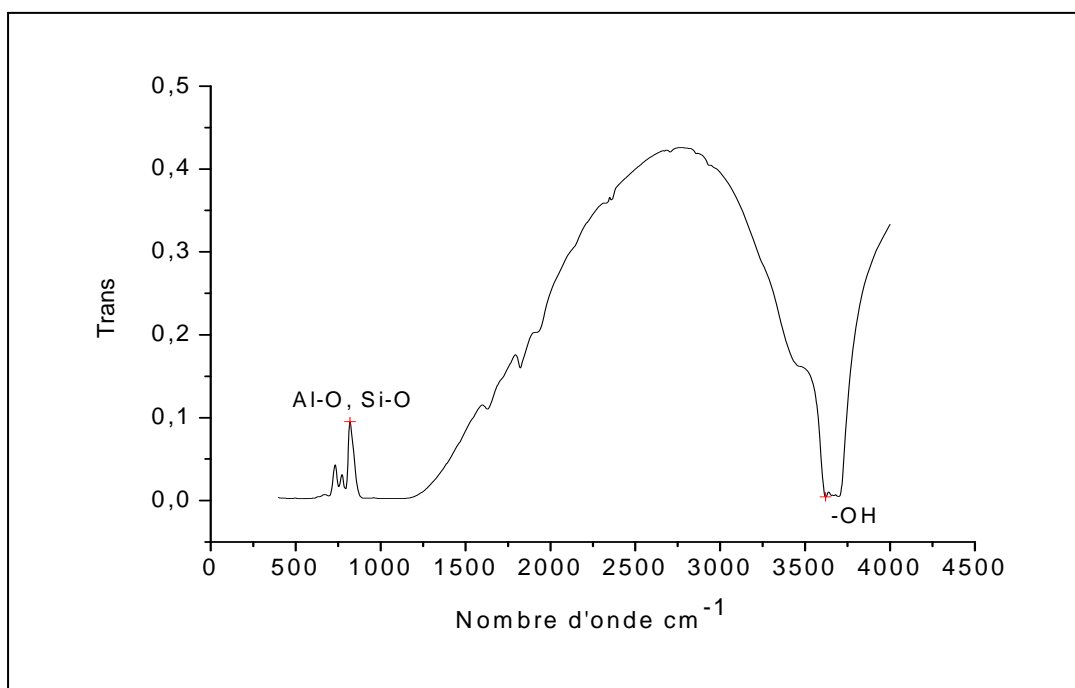


Figure 32 : Spectre infra rouge de la bentonite en transmission

VI.1.3.2 Le géocomposite

Le spectre infra rouge du géocomposite est plus complexe que celui de la bentonite. En effet, le spectre IRTF de ce composite renferme les liaisons entre le ciment, l'argile, la silice, le polymère et le charbon actif. Après examen du spectre en transmission (figure 33), nous avons identifié les groupements fonctionnels suivants :

- Hydroxyles OH⁻ large bande $3623, 3449\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison Al-OH à 913 et $793,1\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison Si-O à $1117, 1099, 1034, 463\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison Si-O-Al^{IV} à $794, 752\text{ cm}^{-1}$ (pics moins intenses).
- Liaison Si-O-Al^{VI} à 520 cm^{-1} (Kiselev *et al.*, 1972).
- H₂O à 1639 cm^{-1} .
- Liaisons -COOH à 1720 cm^{-1} (Xu *et al.*, 2008).

- Liaisons --CH à $2987,69 \text{ cm}^{-1}$ (Jiang *et al.*, 2009).
- Une large bande à $3620,33 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux liaisons -OH dans H_2O (Xu *et al.*, 2008 ; Jiang *et al.*, 2009).

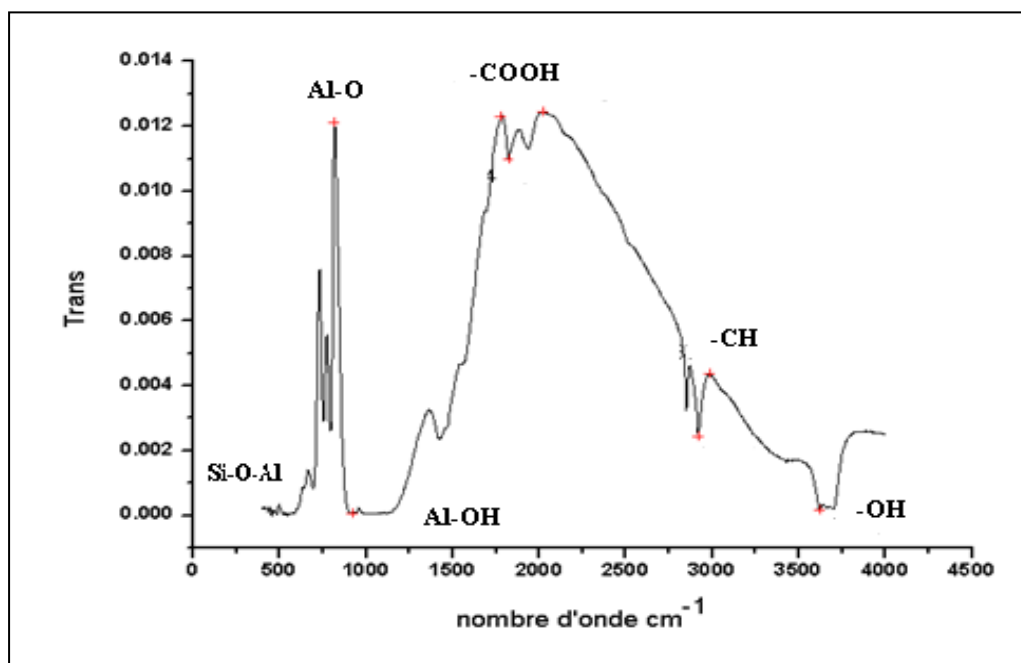


Figure 33 : spectre infra rouge du géocomposite en transmission.

VI.1.4 La capacité d'échange cationique la CEC

Nous avons mesuré la CEC des cinq matériaux. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6. Capacité d'échange cationique (CEC) des substrats utilisés

Substrats	CEC meq/100g
Bentonite brute	65
Bentonite purifiée	92
Géocomposite	71
CAGC	-
CAGL	-

Nous constatons que la bentonite est caractérisée par une forte capacité d'échange cationique. Toutefois, le géocomposite est un substrat échangeur de cation compte tenu de sa CEC qui est de l'ordre de 71 meq/100g.

En revanche, les charbons actifs sont des substrats non échangeurs de cations ni d'anions car leurs surfaces ne contiennent pas de charges permanentes négatives ou positives. C'est des substrats considérés comme apolaires.

VI.1.5 Paramètres physico-chimiques

Les paramètres analysés sont la surface spécifique, la densité apparente, la densité réelle, et le pH. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres physico-chimiques des substrats utilisés

Paramètre	Bentonite purifiée	Géocomposite	CAGC	CAGL
Granulométrie, mm	$1,5 < \phi < 2,5$	$0,5 < \phi < 1,5$	$3 < \phi < 6$	$1 < \phi < 3$
Densité apparente, g/cm ³	2,22	2,05	0,71	0,80
Densité réelle, g/cm ³	1,45	1,39	1,67	1,77
Porosité, %	34,00	32,00	57,00	54,00
Surface spécifique, m ² /g	88,45	176,78	623	914
Volume des pores, cm ³ /g	0,23	0,111	0,80	0,68
Volume micropores, cm ³ /g	0,098	0,078	0,37	0,38
pH	6,11	7,80	6,71	6,45

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que les matériaux utilisés sont poreux notamment les charbons actifs avec une surface spécifique dépassant 900m²/g. Les pH des substrats se situent dans la zone de neutralité. Notons que le géocomposite est plutôt de surface légèrement basique en raison de la présence de la chaux dans la matrice cimentaire du géocomposite. En revanche, la bentonite est légèrement acide liée à sa capacité d'échange cationique qui s'effectue avec les ions H₃O⁺ de l'eau pour acquérir un caractère acide. Nous observons, par ailleurs, que les densités sont, dans les normes requises pour les substrats filtrants utilisés dans les biofiltres (Rüdiger, 2003).

VI.1.6 Microscopie électronique à Balayage

VI.1.6.1 La bentonite

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses et du géocomposite. Les images, obtenues pour la matrice argileuse étudiée sont présentées sur la figure 34.

Sous sa forme initiale, la montmorillonite sodique sèche s'apparente à une poudre fine. L'examen de la photographie montre que la surface d'une particule de la montmorillonite sous la forme d'un agrégat de feuillets liés les uns aux autres.

Les feuillets à la surface sont orientés face contre face et semblent très rapprochés. Leurs formes sont irrégulières et elles n'ont pas de limites définies.

Il est difficile de définir un intervalle caractéristique de la grandeur de ces feuillets. L'agrégat de feuillets analysé possède quant à lui un diamètre de plus de dix microns.

Les plaquettes de la montmorillonite présentent une morphologie assez régulière, ordonnée avec des formes particulières, dont la taille est de l'ordre du micromètre mais ne permettent pas de les distinguer des plaquettes élémentaires.

De plus, elles sont empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile.

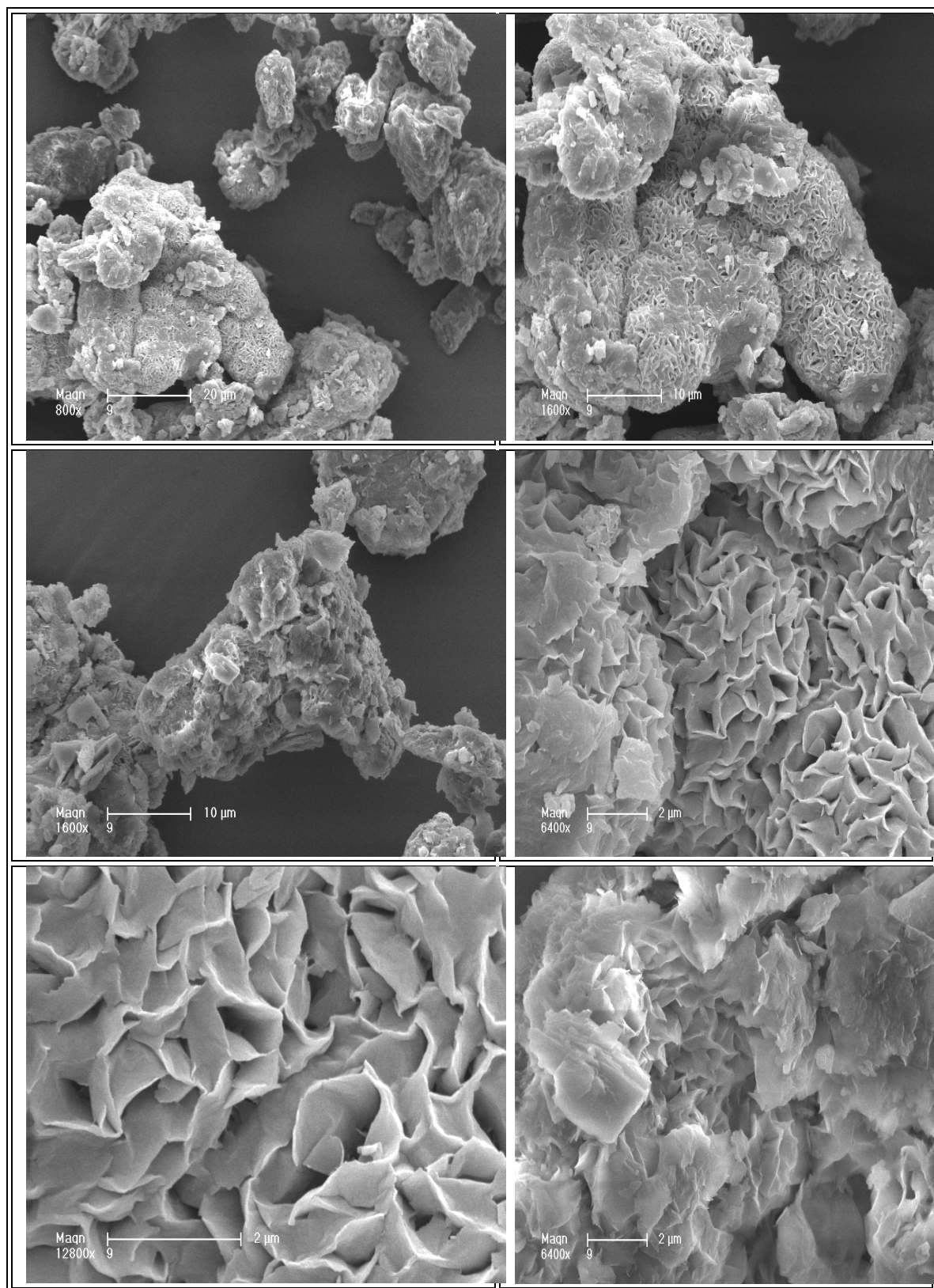


Figure 34 : Images MEB de la Bentonite purifiée.

L'analyse de la composition minéralogique est illustrée dans le tableau 8.

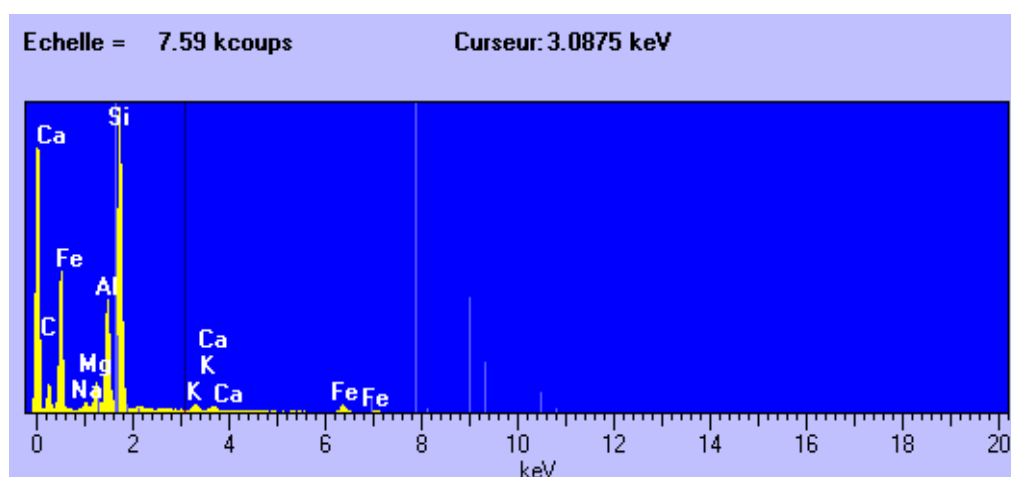


Figure 35 : Spectre de la bentonite à l'état initial.

Tableau 8 : Composition minéralogique de la montmorillonite obtenue par la MEB.

Elément	Elément %	Atomique %	Composé	%	Nbre. d' ions
C	8,18	12,51	CO ₂	29,97	6,21
Na	1,11	0,89	Na ₂ O	1,50	0,44
Mg	2,05	1,55	MgO	3,39	0,77
Al	7,51	5,11	Al ₂ O ₃	14,18	2,54
Si	21,69	14,19	SiO ₂	46,40	7,04
K	0,71	0,33	K ₂ O	0,85	0,16
Ca	0,45	0,21	CaO	0,63	0,10
Fe	2,16	0,71	Fe ₂ O ₃	3,09	0,35
O	56,16	64,50			-
Total	100,00	100,00		100,00	-
Somme cations					17,6

La montmorillonite est composée de silicium, d'aluminium, de magnésium, de sodium, de fer et de manganèse, comme le montre le spectre semi quantitatif de la figure 34. Celui-ci représente, en effet, l'argile avant sa homoionisation.

Sur cette figure, l'intensité de la diffraction (hauteur du pic) définissant chaque élément est proportionnel à la quantité de ce dernier.

De façon semi-quantitative, il est possible de déterminer dans quelle proportion un élément est présent à l'intérieur de la matrice analysée. Ceci est vrai pour chaque spectre présenté dans cette section. Le fer est présent en faible quantité sous la forme d'hydroxydes amorphes (tableau 8).

En effet, la composition minéralogique présentée dans le tableau 8 montre que les pourcentages massiques de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et K_2O sont respectivement de 46,4 ; 14,18 ; 3,09 ; et 0,85%. Mis à part les oxydes de calcium et de magnésium qui présentent un grand écart entre les études minéralogiques, ces valeurs sont en bon accord avec ceux de la DRX.

VI.1.6.2 Le géocomposite

Les images MEB du géocomposite indiquent l'hétérogénéité de sa structure. En effet, nous constatons un assemblage de plusieurs constituants carbonés, silicatés et aluminosilicatés. La présence des feuillets argileux sur le géocomposite est très marquée sur l'ensemble des images MEB de la figure 36.

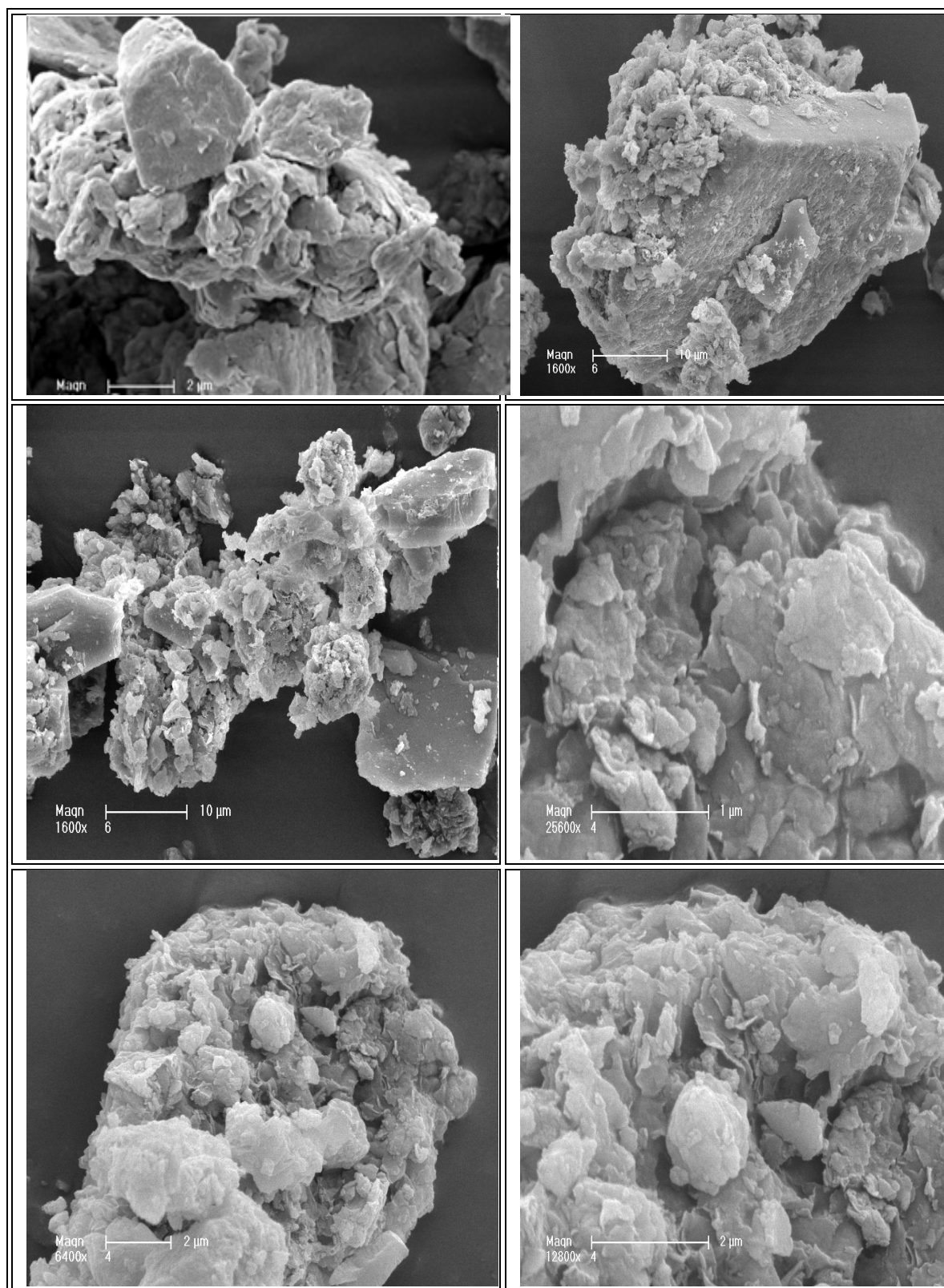


Figure 36: Images MEB du géocomposite.

VI.2 Etude de la rétention en régime statique des ions ammonium sur les substrats aluminosilicatés et carbonés

VI.2.1 La cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat.

Par ailleurs, l'étude de la cinétique d'adsorption est importante du point de vue d'efficacité du processus et permet de choisir les conditions de fonctionnement optimales particulièrement dans les réacteurs fonctionnant en dynamique.

Cette partie a été menée de manière à déterminer les quantités fixées des ions ammoniac ioniques depuis sa mise en contact jusqu'à 24 heures d'agitation.

Le tracé de la quantité de NH_4^+ fixée par chaque matériau (Q_e) exprimée en mg/g en fonction du temps de contact est représenté sur la figure 37.

Notons que la quantité adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) \times V/M \quad (5)$$

Q_e : Quantité de NH_4^+ fixée par g de sorbant (mg/g).

C_0 : Concentration de NH_4^+ initiale (mg/l).

C_e : Concentration de NH_4^+ en solution à l'équilibre (mg/l).

V : Volume de la solution (ml).

M : Masse de l'adsorbant (g).

Les mesures ont été réalisées à température fixe de 20 °C, à une concentration initiale de 20 mg/l et à pH de la solution (6,5).

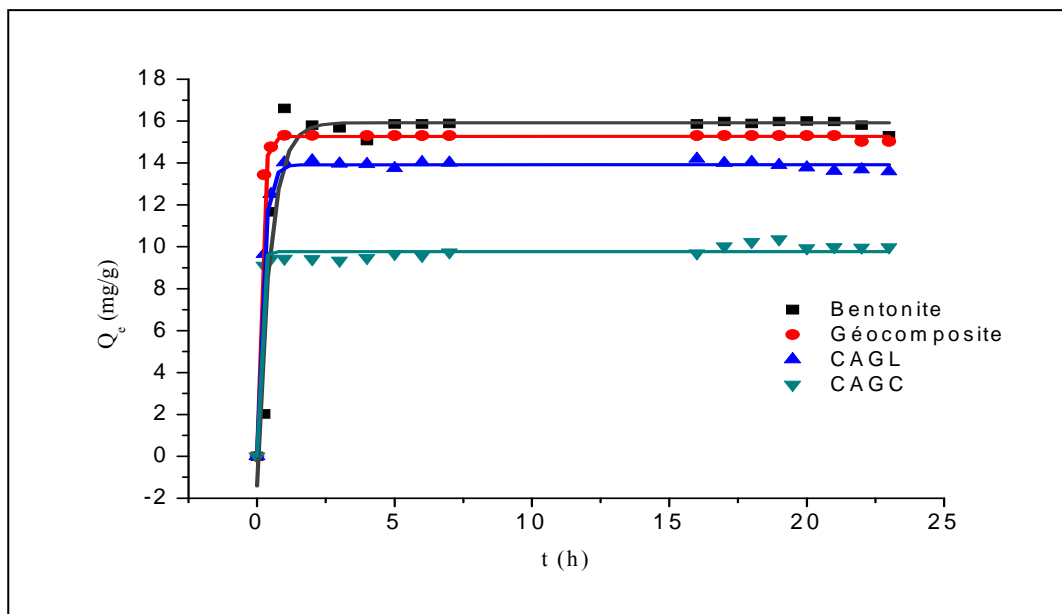


Figure 37 : Cinétiques d'adsorption des ions ammonium sur les substrats utilisés
 $C_0(\text{NH}_4^+) = 20 \text{ mg/l}$; $\text{pH}=6,4$; $M_0=50\text{mg}$.

Les courbes de cinétiques d'adsorption, pour les quatre substrats obtenues sur la figure 37 ont la même forme hyperbolique du type courbe de saturation, caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact (solution NH_4^+ (adsorbat)/ adsorbant). L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux phases:

- **Une phase rapide**

La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide dans les premières minutes de réactions, avec des taux d'adsorption de l'ordre de 84 ; 78 ; 71 ; et 50% respectivement pour la bentonite, le géocomposite, le CAGL et le CAGC. Ceci peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de chaque matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certain temps de contact et les ions ammonium NH_4^+ peuvent être facilement échangés par les cations interfoliaires de la bentonite, et de pénétrer progressivement dans les micropores des charbons actifs utilisés. Cette vitesse d'adsorption diminue au cours du temps jusqu'à la saturation des sites de rétention qui est traduit par l'équilibre thermodynamique (Du *et al.*, 2005 ;Yusof *et al.*, 2010). L'équilibre est rapidement atteint pour les quatre substrats, au bout de 2 heures pour la bentonite, 1h pour le géocomposite et le CAGL et de 30 mn pour le CAGC.

- **Une phase lente**

La deuxième partie se présente sous forme d'un plateau (ou un palier) où l'adsorption de l'ammoniac ionique est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. Ceci est attribué à la saturation des sites d'adsorption en ions ammonium. La répartition de l'adsorbat sur le réseau du CAG poreux est schématisée sur la figure (38).

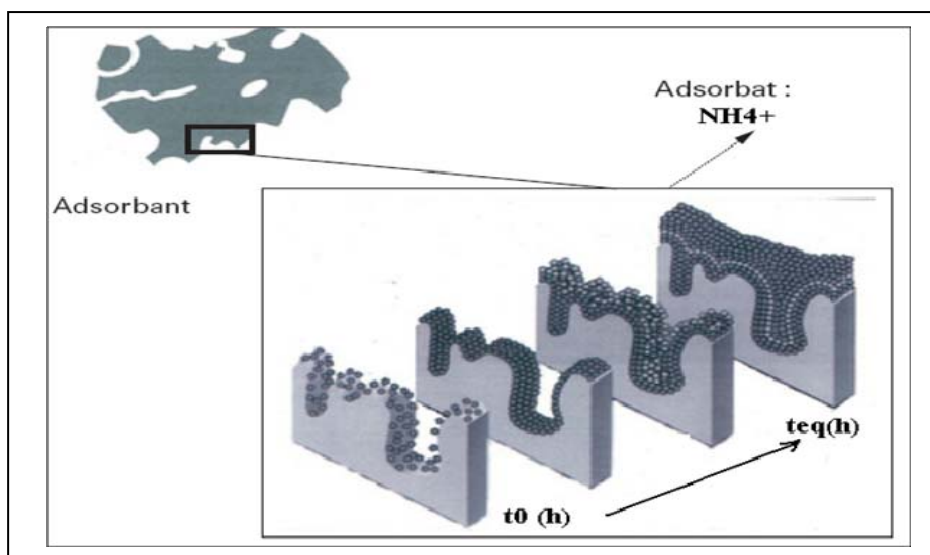


Figure 38: illustration de la saturation progressive des pores d'un adsorbant (charbon actif) (Saleh et Guigon, 2003).

Selon (Lei *et al.*, 2008), la capacité d'échange cationique dans les zéolites (matériau aluminosilicaté) a tendance à augmenter avec l'augmentation du contenu relatif de cations alcalins de faible valence dans les zéolites. Particulièrement quand le matériau est saturé en ion sodium Na^+ ceci favorise l'échange avec le NH_4^+ par rapport à d'autres cations interfoliaires comme le Ca^{2+} , (CEC de NH_4^+ à plus d'affinité avec zéolite sodique et la montmorillonite sodique par exemple) (Sprynshyy *et al.*, 2005 ; Praus *et al.*, 2008, Calvo *et al.*, 2009).

Dans notre cas, la purification de la bentonite par l'élimination des ses phases cristallines comme le quartz, calcite, et la homoionisation avec le cation monovalent Na^+ ont permis l'amélioration de la CEC qui a été confirmée par les résultats qu'on a exposé dans le chapitre précédent (rappelons que la CEC est passée de 65 meq/100g pour la bentonite brute à 92 meq/100g pour la bentonite purifiée homoionisée) . Egalement, ces résultats sont conformes avec les résultats obtenus par Marañón *et al.*, 2006.

Selon Du *et al.*, 2005, la diminution du taux d'élimination de NH_4^+ , particulièrement à la fin de l'expérience, indique la possibilité de la formation d'une monocouche d'ions ammonium sur la surface extérieure des aluminosilicates (bentonite, géocomposite) et de la diffusion à l'intérieur des pores sur la surface de la particule d'adsorbant favorisée par l'agitation continue pendant l'expérience. Le mécanisme d'échange cationique peut être illustré selon le schéma de la figure 39 :

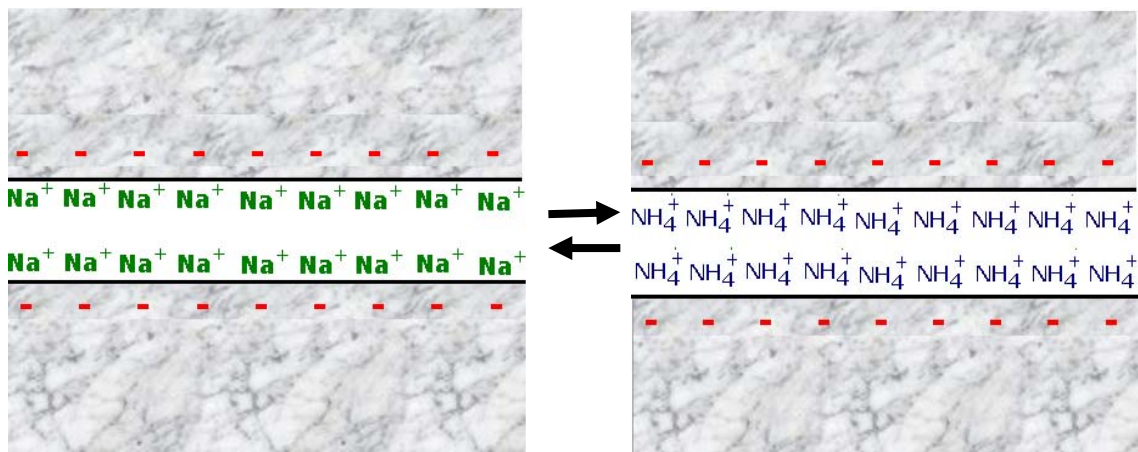
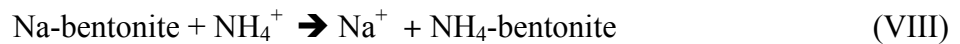
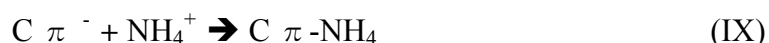


Figure 39: Mécanisme d'élimination des ions ammonium par échange cationique.

Par ailleurs, la rétention de l'ammoniac ionique par les charbons actifs, est régie par un autre mécanisme. Selon Long *et al.*, 2008, les couches de graphène dans les charbons actifs, agissent comme base de Lewis et formant des complexes électroniques donneur-accepteur d'où la formation des liaisons entre le cation en solution et le nuage d'électrons π des anneaux aromatiques du charbon actif. Cette même explication est donnée aussi par Vassileva *et al.*, 2008.

Ces sites fondamentaux sont localisés aux régions riches en l'électron π dans les plans basales de carbones cristallites.



Le géocomposite vient après la bentonite avec un taux de rétention de 77.85%, la capacité est légèrement inférieure à celle de la bentonite mais supérieure à celle du CAG. Ceci est due à la nature de ce composite. Une étude faite par Seredych *et al.*, 2008, sur la rétention du NH_4^+ par le graphène et par un géocomposite préparé par un mélange de (graphène/bentonite) a montré une augmentation de 50% dans la capacité de rétention du NH_4^+ quand la bentonite est mélangée avec le graphène. Ceci indique que l'utilisation du mélange graphite/bentonite améliore les capacités de rétention du NH_4^+ par le graphite.

En comparaison avec d'autres études sur l'élimination de l'ammoniac ionique et d'autres polluants cationiques, nous résumons dans le tableau 9, les temps d'équilibres d'adsorption obtenus par plusieurs auteurs.

Tableau 9 : Temps d'équilibre de certains systèmes cationiques/aluminosilicatés tirés de la littérature.

Temps d'équilibre (t_{eq})	Ions en solution (adsorbat)	Adsorbant	Référence
120mn	NH_4^+	Zéolite	Liang <i>et al.</i> , 2008
60mn	Pb^{2+}	Bentonite	Ayari <i>et al.</i> , 2007
40mn	NH_4^+	Zéolite	Karadag <i>et al.</i> , 2006
60mn	Cu^{2+}	Montmorillonite-Fe	Wu <i>et al.</i> , 2009
60mn	NH_4^+	Zéolite	Jha <i>et Hayashi</i> , 2009
30mn	NH_4^+	Zéolite	Saltali <i>et al.</i> , 2007
60mn	Pb^{2+}	Kaolinite	Jiang <i>et al.</i> , 2009
240mn	NH_4^+	Zéolite	Lei <i>et al.</i> , 2008

Pour plus d'illustration, nous avons représenté sur la figure 40 l'efficacité d'élimination de NH_4^+ par les quatre substrats utilisés :

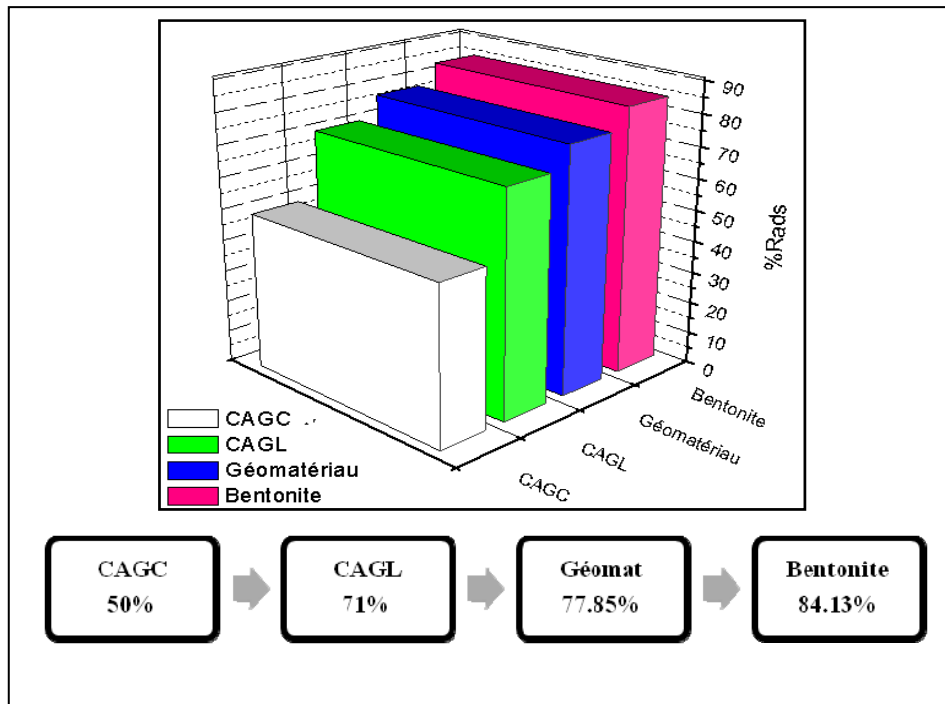


Figure 40 : Pourcentage d'élimination de NH_4^+ par chaque adsorbant.

VI.2.2 Modélisation de la cinétique d'élimination de l'ammoniac ionique

Pour étudier les mécanismes de rétention d'ammonium sur les quatre substrats, deux modèles cinétiques ont été utilisés, en incluant le modèle de diffusion intraparticulaire. Un certain nombre de modèles de cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique de l'élimination de l'ammoniac.

Une première application connue de l'équation de la cinétique de Lagergren à l'adsorption a été faite par Trivedi *et al.*, 1973, pour l'adsorption de triacétate du chloroforme de la cellulose sur le silicate de calcium.

Dans la plupart des cas selon la littérature, l'équation "du pseudo premier ordre" de Lagergren ne correspond pas au domaine du temps de contact choisi ; elle est généralement applicable dans l'intervalle de temps compris entre 20 et 30mn (Wu *et al.*, 2009).

VI.2.2.1 Modèle de Pseudo premier ordre « PPO »

L'équation de Lagergren et Svenska 1998 cité par Jha et Hayashi, 2009 est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (6)$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

K_1 : Constante du pseudo premier ordre (min)

t : Temps de contact (minute).

L'intégration de l'équation (6) en fixant les conditions initiales, $Q_t = 0$ à $t=0$ mène à l'équation (7) :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (7)$$

Le tracé des courbes $\log(Q_e - Q_t) = f(t)$ nous permet d'obtenir les valeurs des quantités adsorbés à l'équilibre Q_e et les constantes du pseudo premier ordre K_1 .

Q_e et K_1 de chaque droite sont respectivement l'ordonné à l'origine et la pente de chaque droite (figure 41).

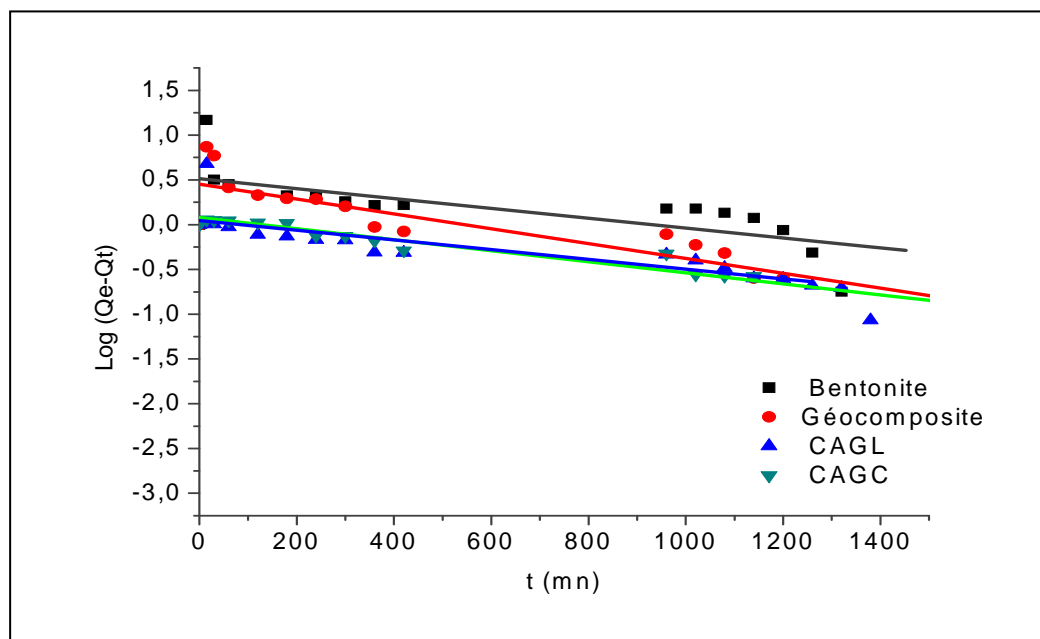


Figure 41: Modélisation selon le modèle de pseudo premier ordre pour les quatre substrats.

Tableau 10 : Résultats obtenus pour la modélisation selon le pseudo premier ordre

Substrat	R^2	Equation	$K_1 \times 10^{-4}$ (mn)	Q_e (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)
Bentonite	0,7035	$Y = 0,511 - (5,50 \times 10^{-4}) X$	12,66	3,25	16,82
Géocomposite	0,4880	$Y = 0,449 - (8,28 \times 10^{-4}) X$	19,06	2,81	15,57
CAGL	0,8621	$Y = 0,077 - (6,15 \times 10^{-4}) X$	14,16	1,19	14,20
CAGC	0,9665	$Y = 0,047 - (5,43 \times 10^{-4}) X$	12,50	1,11	10,00

Les valeurs des coefficients de corrélation des différents systèmes étudiés montrent clairement que ce modèle n'ajuste pas très bien la cinétique d'adsorption des ions ammonium sur les quatre substrats. Egalement, les valeurs des Q_e obtenus sont très faibles par rapport aux valeurs des Q_{exp} obtenues dans la première partie expérimentale de l'étude cinétique.

VI.2.2.2. Modèle de Pseudo-second ordre « PSO »

En 1995, Ho et McKay ont développé l'expression du Modèle de Pseudo-second ordre. L'équation de pseudo-deuxième ordre est basée sur la capacité d'adsorption de la phase solide (Günay *et al* 2007). Les données expérimentales ont été également testées par ce modèle qui est donné par la formule suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)^2 \tag{8}$$

Après l'intégration, et en appliquant les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t=0$ et à $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'Equation (8) devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{9}$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse du second ordre (g/ (min.mg)).

Q_t : Quantité adsorbée à temps t (min) en (mg/g).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg / g).

La figure 42 montre les tracés linéaires de t/Q_t en fonction de t du modèle pseudo-second ordre de l'adsorption de l'ammoniac ionique sur les substrats utilisés.

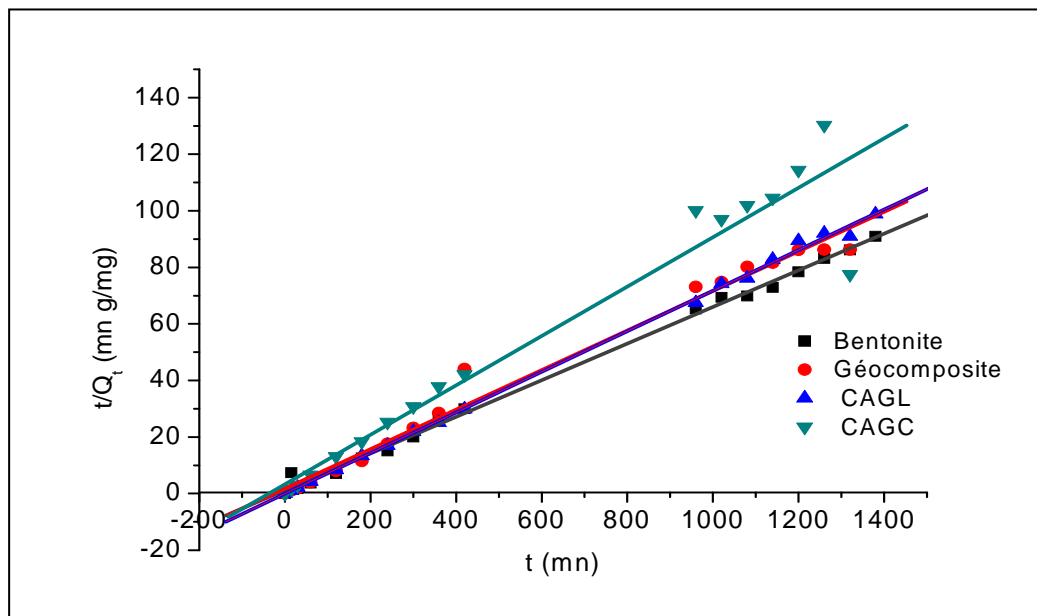


Figure 42 : Modélisation selon le pseudo second ordre pour les quatre substrats.

Les constantes des vitesses, les coefficients de corrélation et les valeurs Q_e théoriques et expérimentales sont également exposés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Valeurs des constantes K_2 et Q_e .

Substrats	R^2	Equation	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/ (min.mg))	Q_e (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)
Bentonite	0,998	$Y= 0,064 X +1,255$	03,26	15,62	16,82
Géocomposite	0,992	$Y= 0,069 X + 1,748$	02,79	14,30	15,57
CAGL	0,999	$Y= 0,071 X - 0,032$	16,12	13,92	14,20
CAGC	0,995	$Y= 0,094 X+ 1,498$	05,89	10,63	10,00

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation des différents systèmes étudiés avec le modèle pseudo second ordre montrent clairement que ce dernier ajuste très bien la cinétique d'adsorption des ions ammonium sur les quatre substrats. Egalement, les valeurs de Q_e obtenus confirment l'évolution de l'efficacité des substrats obtenue dans la première partie expérimentale de l'étude cinétique.

$$Q_e (\text{CAGC}) < Q_e (\text{CAGL}) < Q_e (\text{Géocomposite}) < Q_e (\text{Bentonite}).$$

Par ailleurs, il est à noter que le modèle " pseudo deuxième ordre " ne peut pas caractériser le mécanisme de diffusion pendant le processus d'adsorption. Donc, les données cinétiques expérimentales ont été évaluées par le modèle de diffusion intraparticulaire.

VI.2.2.3 Modèle intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante :

$$Q_t = \left(K_p \times t^{\frac{1}{2}} \right) + C \quad (10)$$

Où :

K_p : Constante du taux de diffusion intraparticulaire (mg /min.g) ;

Q_t : Quantité d'ammonium adsorbé au temps t (mg/g) ;

C : Ordonné à l'origine.

Le tracé des courbes Q_t en fonction du $t^{1/2}$, est représenté sur la figure 43.

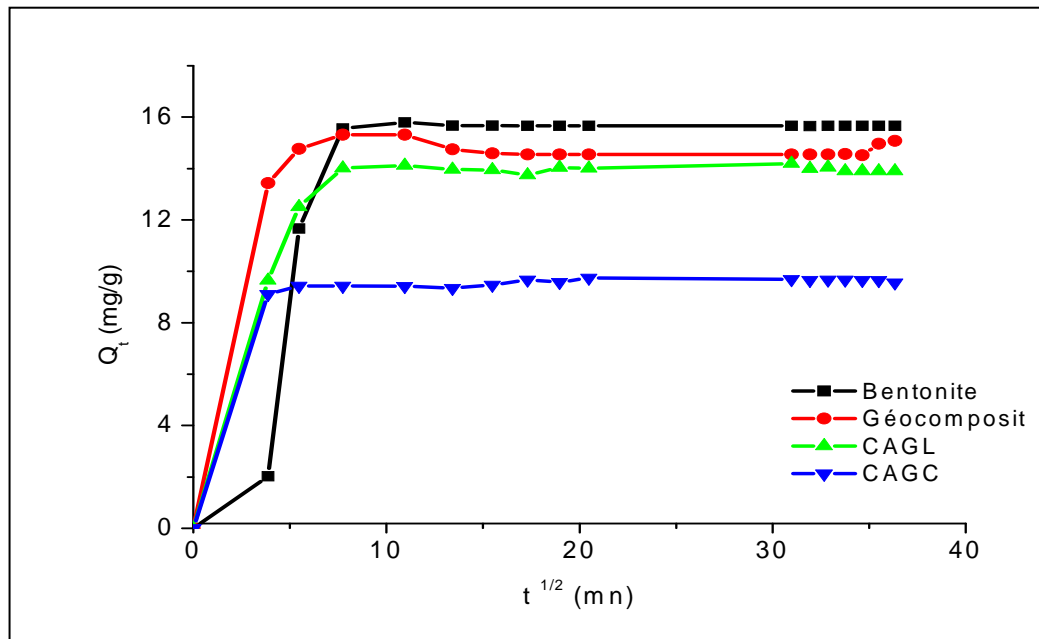


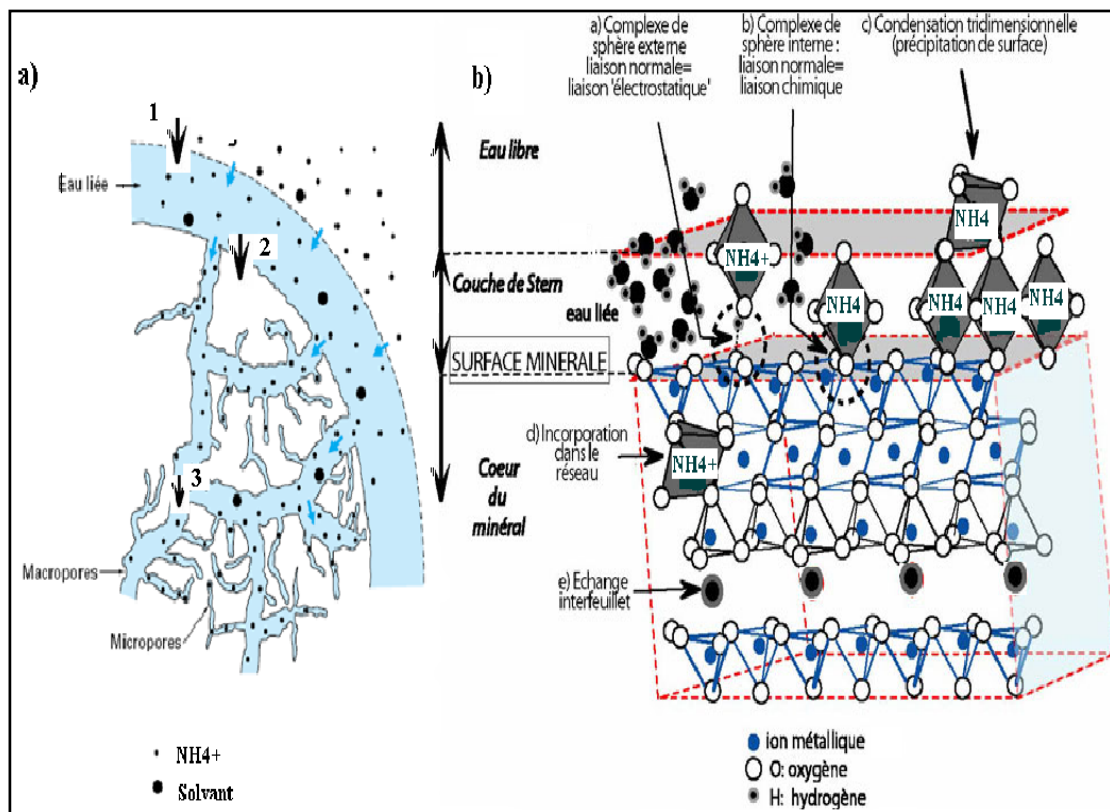
Figure 43 : Application du modèle intraparticulaire pour les quatre substrats

Il est bien noté que les tracés de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ devraient être des lignes droites avec des pentes K_p quand le mécanisme d'adsorption suit le processus de diffusion intraparticulaire. L'allure graphique obtenue est du type hyperbolique ce qui signifie que plusieurs différents mécanismes sont impliqués et le processus peut être décomposé en trois parties. Par ailleurs, les résultats de la modélisation selon le modèle intraparticulaire sont donnés par le tableau 12.

Tableau 12 : Résultats obtenus pour la modélisation des résultats selon le modèle de diffusion intraparticulaire

Substrat	K_p mg/ (min. g)	R^2
Bentonite	3,37	0.889
Géocomposite	0,471	0.891
CAGL	1,097	0.926
CAGC	0,003	1

La figure 44 illustre bien le mécanisme d'adsorption et le transport de la particule NH_4^+ de la solution vers l'adsorbant (charbon actif et argile).



- Figure 44 : Illustration du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain adsorbant : a) charbon actif ; b) matériau aluminosilicaté.
- 1 – diffusion externe ; 2 – diffusion de surface ; 3– diffusion interne (dans les pores)
- (Mouchet, 2003 ; www.cerege.fr).
- La première partie correspond au transfert de masse externe : cette partie est très rapide, correspond à l'adsorption en surface externe de chaque solide. Le transfert de matière externe se fait par diffusion moléculaire au travers de la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
 - La diffusion est provoquée par un gradient linéaire de concentration entre la phase fluide et la surface de l'adsorbant : la concentration de l'ammoniac ionique dans le liquide à la surface du grain, en équilibre avec la quantité adsorbée, est inférieure à la concentration au sein du liquide. L'épaisseur de la couche limite dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide autour du grain d'adsorbant.
 - La deuxième partie correspond au transfert de masse interne (diffusion intraparticulaire (la zone hachurée sur la figure 43)) : est peut être considérée comme linéaire, les résultats sont classés dans le tableau 12. Elle est liée à l'adsorption progressive du NH_4^+ à l'intérieur du substrat (Dal Bosco *et al.*, 2005, Huang *et al.*, 2010). Les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide suivie du transfert de masse internes microporeux.

- La troisième partie correspond à l'équilibre final, où la diffusion intraparticulaire commence à ralentir en raison de la concentration du soluté en solution qui est extrêmement basse. (Huang *et al.*, 2010)

Les résultats indiquent que la diffusion intraparticulaire a contrôlé le taux limitant d'adsorption d'ammonium sur les quatre substrats déjà décrit par le modèle pseudo-second ordre. Ces résultats confirment ce qu'on a déjà trouvé dans la première partie de l'étude de la cinétique de rétention de l'ammonium (le temps d'équilibre de chaque matériau). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par (Booker *et al.*, 1999 cité par Zhang *et al.*, 2007) et qui a étudié l'adsorption d'ammonium sur une zéolite naturelle australienne.

Pour le reste de nos manipulations, un temps de contact de 2 heures a été fixé correspondant au temps au bout duquel le pseudo-équilibre est supposé largement atteint.

VII.3 Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption de l'ammoniac

L'effet du pH sur l'élimination de l'ammoniac a été étudié dans la gamme de pH entre [3-11]. Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes de quantité fixée par chaque adsorbant en fonction du pH de la solution Q_e (mg/g) = f (pH) figure 45.

Dans le processus d'adsorption, le pH de la solution est un paramètre important à cause du rôle qu'il joue dans la solubilisation des espèces en solution, des groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant et le taux d'ionisation de l'adsorbat pendant la réaction.

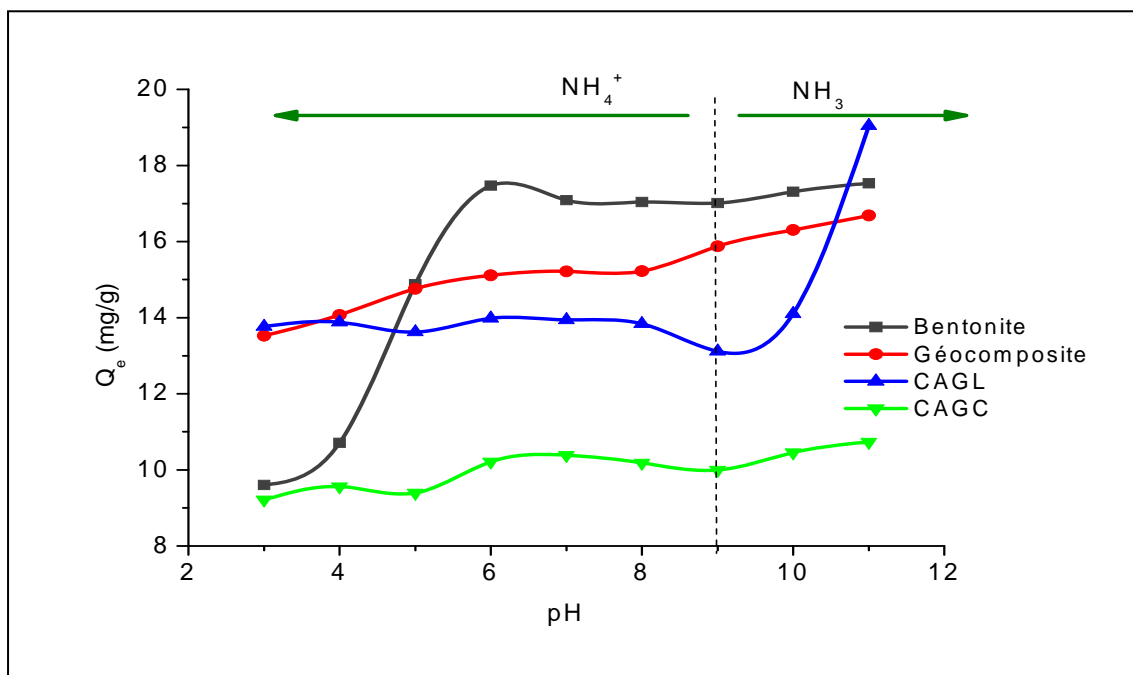


Figure 45: Influence du pH sur l'adsorption de l'ion NH_4^+ par les quatre substrats. $C_0(NH_4^+) = 20$ mg/l, $M_0 = 50$ mg, $T = 20$ °C.

VI.3.1 Interprétation des résultats

Nous pouvons constater sur la figure 45 que la rétention de l'ammoniac ionique pour les quatre adsorbants dépend fortement du pH. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît ou se rapproche de la neutralité.

Nous remarquons clairement que la quantité de NH_4^+ adsorbée est faible dans le domaine de pH inférieur à 6 (pH acide). La rétention de l'ammonium par les quatre adsorbants s'améliore au fur et à mesure que le pH de la solution augmente.

En effet, nous constatons que le pH optimal pour la bentonite est de l'ordre de 6, correspondant à un taux d'élimination supérieur à 80%. Dans ces conditions, le taux de rétention optimal pour le géocomposite avoisine 76 % et 70% pour le CAGL. à l'opposé, le pH optimal pour le CAGC se situe dans la zone de neutralité avec un taux d'élimination en NH_4^+ de l'ordre de 50%.

VI.3.1.1 Matériau argileux

La faible quantité éliminée en ammoniac ionique par les aluminosilicatés à base de montmorillonite au milieu acide est liée à la forte compétition entre les ions H^+ et NH_4^+ dans le système interfoliaire de l'argile (Ayari *et al.*, 2004, Huang *et al.*, 2010).

A pH acide avoisinant 3, les populations ioniques en H_3O^+ et NH_4^+ se trouvent dans un rapport proche de 1 :

$$N_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3,01 \cdot 10^{19}$$

$$N_{\text{NH}_4^+} = 3,33 \cdot 10^{19}$$

Dans ces conditions, le phénomène d'échange cationique entre les ions monovalents Na^+ et les cations H^+ et NH_4^+ dépendra de l'énergie libre de la réaction d'échange.

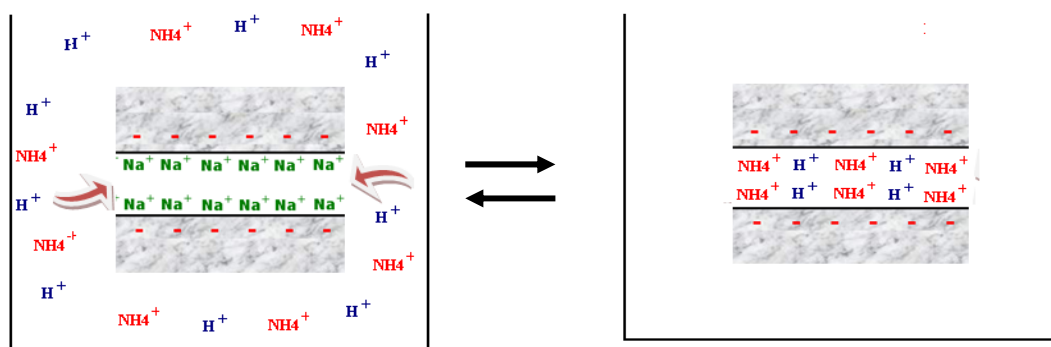
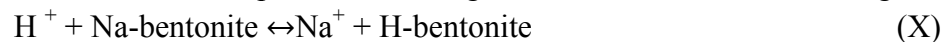


Figure 46: Illustration de compétition des ions NH_4^+ et H^+ dans le milieu interfoliaire de la bentonite.

L'augmentation du pH de la solution, engendrera un accroissement du nombre des sites négativement chargés sur les faces des adsorbants des minéraux d'argile (équations V, VI et VII p26).

Les travaux de (Diaz Pinthier 1999 cité par Gautier 2008) ont mis en évidence le fait que l'ion NH_4^+ peut établir des liaisons hydrogène avec les oxygènes de surface et que cette configuration particulière permet de multiplier les interactions avec le feuillet.

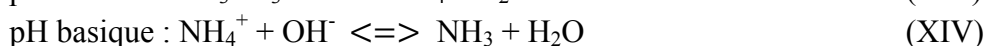
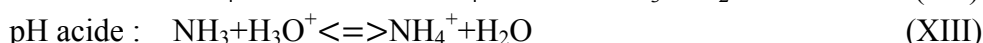
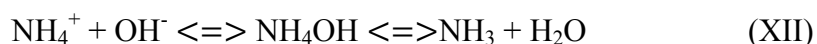
D'autres part, dans la zone de neutralité (pH= 7), la charge portée par les faces latérales de la l'argile est principalement responsable de la CEC. Les sites silanols sont responsables de 64 % de la CEC et les sites aluminols de 36 % (Cases *et al.*, 2000). Dans cette zone, la compétition entre les ions H^+ et NH_4^+ devient négligeable ce qui favorisera l'élimination des ions NH_4^+ en grande proportion.

D'après (Cousin 1980 cité par Achour et Youcef, 2003 ; Youcef et Achour 2005), les groupements hydroxyles (OH^-) présents en solution pourraient créer des liaisons avec les atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ce qui engendre l'augmentation de la densité de charges négatives de ces sites. Aussi une partie des OH^- en solution vont neutraliser la population des protons H^+ qui sont en solution. Cet état aura pour conséquences d'accroître le nombre de charges négatives en surface ce qui favorisera la fixation de NH_4^+ par la bentonite et le géocomposite (donc l'activation du phénomène d'échange cationique par la libération de Na^+ et rétention des cations NH_4^+ en absence de la compétition des ions H^+).

En revanche, à pH fortement basique (pH> 9), la concentration en ions NH_4^+ en solution diminue ce qui est accompagnée d'une augmentation en NH_3 (Emmerson *et al.*, 1975 cité par Burgess *et al.*, 2004 ; Marañón *et al.*, 2006 ; Du *et al.*, 2005 ; Huang *et al.*, 2010 ; Yusof *et al.*, 2010).

Rappelons que l'azote ammoniacale peut être présent dans l'eau sous une forme ionisée (NH_4^+) et non-ionisé (NH_3) en fonction du pH de la solution.

Au delà d'un pH de 9, la forme dominante est l'ammoniac non ionisée NH_3 (Du *et al.*, 2005, Marañón *et al.*, 2006; Thornton *et al.*, 2007; Yoon *et al.*, 2008 ; Guo *et al.*, 2008 ; Yusof *et al.*, 2010).



Dans ces conditions, l'échange cationique est défavorable pour la bentonite et le géocomposite qui sont des matériaux échangeurs de cations par excellence. D'autre part, On peut s'attendre à une dissolution partielle du système aluminosilicaté notamment les zéolites à pH fortement basique selon (Huang *et al.*, 2010).

VI.3.1.2 Matériaux carbonés

À pH<6, l'élimination de NH_4^+ est défavorable notamment aux faibles valeurs de pH. Ce phénomène peut être attribué à la perturbation des protons H^+ ou H_3O^+ au voisinage des sites actifs du charbon actif, par répulsion électrostatique des charges positives des deux cations (Zaini *et al.*, 2009).

Il est important de rappeler que les fonctions chimiques superficielles des charbons actifs sont de types carboxyliques, cétone et aldéhyde donneurs et accepteurs d'électrons et en mesure de produire des interaction de type acido-basique (Hamdi *et al.*, 1999).

Cette fonctionnalité superficielle est très sensible à la présence des ions de même nature qui peut facilement inhiber le taux d'élimination du polluant ciblé.

Aussi, selon les auteurs (Park et Kim, 2005 ; Xu *et al.*, 2008 ; Huang *et al.*, 2008) la présence des groupements oxygène sur la surface du charbon actif joue un rôle important dans la rétention d'ammoniac. La présence des groupements polaires comme C-F, C-O, C=O, et O-C=O améliore la rétention de l'ammoniac par le charbon actif, ce qui se traduit par l'adsorption physique de l'ammoniac sur les sites actifs du réseau poreux du charbon actif.

Dans la zone de neutralité, la population des ions H⁺ qui est faible devant les ions NH₄⁺ va sans aucun doute favoriser ces derniers à une bonne diffusion intra et intergranulaire donnant lieu à une adsorption dans le réseau poreux du charbon actif.

Dans le milieu fortement basique, la forme moléculaire de l'ammoniac est favorisée. Le taux d'élimination de l'ammoniac ionisé n'est pas lié à l'adsorption par les charbons actifs mais plutôt à sa transformation chimique selon la réaction (XIII) p70.

A titre comparatif, nous présentons dans le tableau 13 des résultats obtenus par certains auteurs de l'effet du pH sur l'élimination de l'ammoniac ionisé et de cations métalliques par des matériaux aluminosilicatés.

Tableau 13: Effet du pH sur le taux d'élimination des métaux lourds et de l'ammoniac ionisé par des matériaux aluminosilicatés.

pH optimale	Adsorbat	Adsorbant	Référence
pH∈ [4-7]	Pb ²⁺	bentonite	Ayari <i>et al.</i> , 2007
pH∈ [6-8]	Cu ²⁺	Montmorillonite-Fe	Wu <i>et al.</i> , 2009
pH∈ [6-7]	Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Zéolite	Purna <i>et al.</i> , 2006
pH∈ [7-8]	NH ₄ ⁺	Zéolite	Saltali <i>et al.</i> , 2007
pH=6	NH ₄ ⁺	Zéolite	Ji <i>et al.</i> , 2007
pH=6	NH ₄ ⁺	Zéolite	Du <i>et al.</i> , 2005

En conclusion, la rétention des ions ammonium est essentiellement affectée par la charge superficielle du matériau adsorbant (bentonite et géocomposite). À pH faible (acide) les sites d'adsorption ont tendance à fixer les protons H⁺ au détriment des cations NH₄⁺ ce qui défavorise l'élimination des ions NH₄⁺. A pH fortement basique on n'a pas d'échange cationique, la forme NH₃ non ionisée prédomine.

Globalement, la zone de neutralité présente les conditions optimales d'élimination de l'ammoniac ionisé pour les quatre substrats. En tenant compte de ces résultats, on pourra donc établir l'ordre suivant (à pH =6, C₀=20 mg/l, M₀=50mg).

$$Q_e (\text{CAGC}) 50\% > Q_e (\text{CAGL}) 70\% > Q_e (\text{Géocomposite}) > Q_e (\text{Bentonite}).$$

VI.4 Influence de la concentration initiale NH_4^+ sur le rendement d'élimination par les quatre matériaux

La connaissance de l'isotherme d'équilibre est fondamentale pour évaluer la possibilité d'appliquer l'adsorption comme opération unitaire.

On appelle isotherme d'adsorption à l'interface solide liquide la courbe représentant la quantité de soluté adsorbée à l'interface en fonction de sa fraction molaire dans la phase liquide en équilibre pour une température fixée.

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption relient, pour une température donnée, le nombre de molécules d'un composé situées dans la région de l'interface, en fonction d'une grandeur caractéristique de leur population dans la phase solide.

Les facteurs influençant l'isotherme d'adsorption sont nombreux, nous citons en particulier (Hamdi, 2007) :

- pH de la solution
- température d'adsorption.
- nature chimique et physico-chimique de la surface du solide adsorbant.
- Morphologie ou granulométrie du solide
- La masse du solide
- Nature du solvant
- Agitation mécanique de la solution
- Nature chimique et géométrique du polluant
- Concentration du polluant
- La masse moléculaire du soluté.

Pour tracer les isothermes d'adsorption de l'ammoniac ionique en solution sur quatre substrats utilisés à pH de la solution, nous avons fait varier la concentration initiale pour une masse de solide fixe.

Les isothermes d'adsorption de NH_4^+ à 20 °C sur l'argile bentonitique, le géocomposite et les charbons actifs sont représentées sur la figure 47.

Comme le montre la figure 47, les isothermes obtenues, pour les quatre systèmes étudiés, présentent deux allures différentes :

- Une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en NH_4^+
- Aux fortes concentrations, un état quasi stationnaire.

Aussi, nous pouvons affirmer que ces isothermes expérimentales sont compatibles avec l'isotherme de type L (Langmuir normal) selon la classification de Giles (Giles *et al.*, 1960). Notons que ces types d'isothermes sont les plus fréquentes dans la littérature qui présentent un pseudo-plateau de saturation. Elles sont obtenues fréquemment lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant.

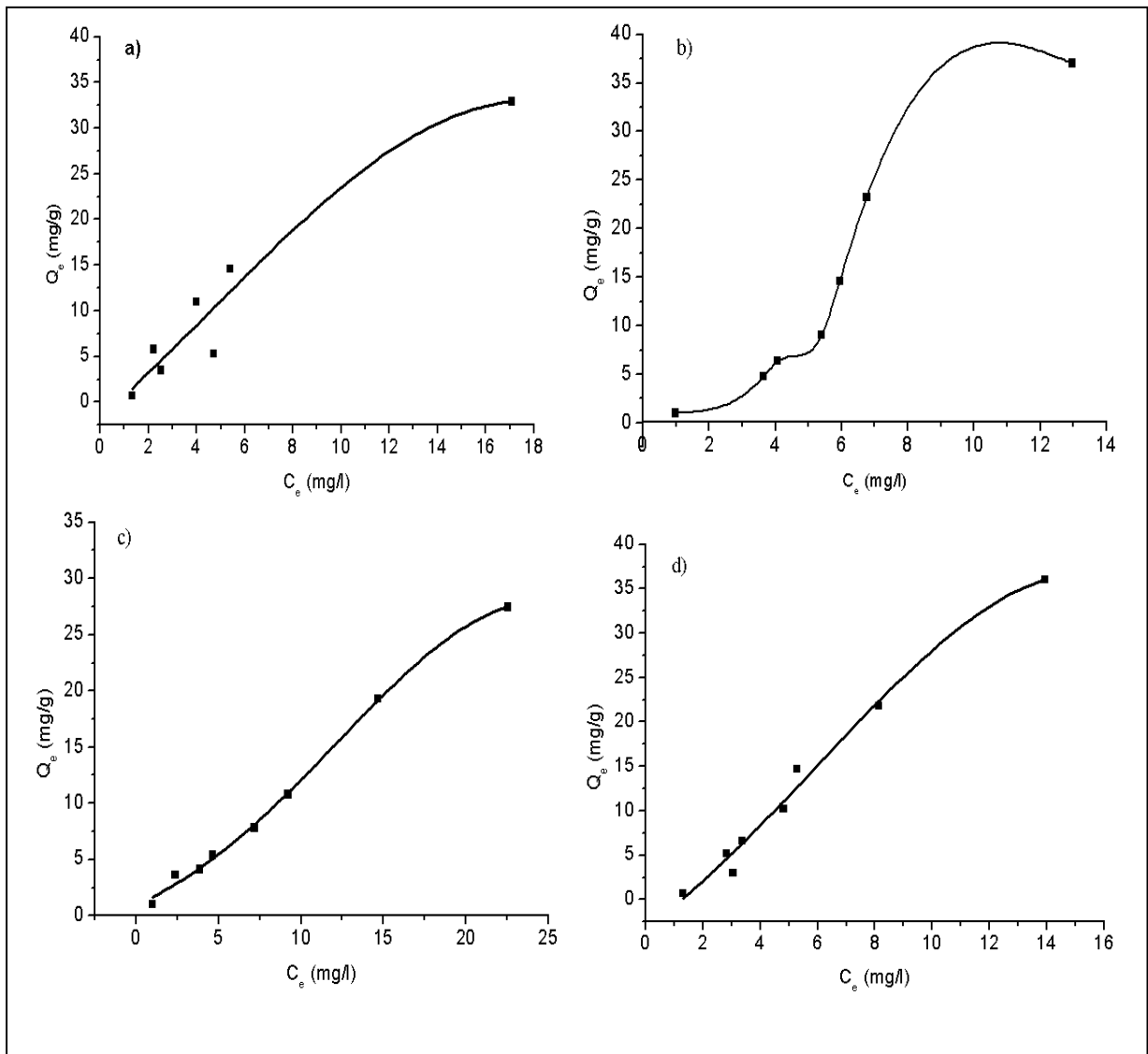


Figure 47 : isothermes d'adsorption de NH_4^+ sur les différents adsorbants utilisés ;
 a) bentonite, b) géocomposite, c) CAGL, et d) CAGC.
 Avec : $C_0 (\text{NH}_4^+) = 20 \text{ mg/l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $M_0 = 50 \text{ mg}$.

Globalement, l'allure des isothermes d'adsorption peut être décomposée en 3 parties (figure 48) :

- **Domaine A :**

Lorsque le polluant est mis en contact avec l'adsorbant préalablement nettoyé, l'adsorption se produit en premier lieu aux faibles concentrations, sur les «centres les plus actifs» de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont le plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbat.

- **Domaine B :**

L'adsorption est à la moitié de la monocouche, il y a remplissage d'une partie de la surface constituée de sites de plus hautes énergies.

- **Domaine C :**

Est celui de l'adsorption mono-moléculaire : A la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées.

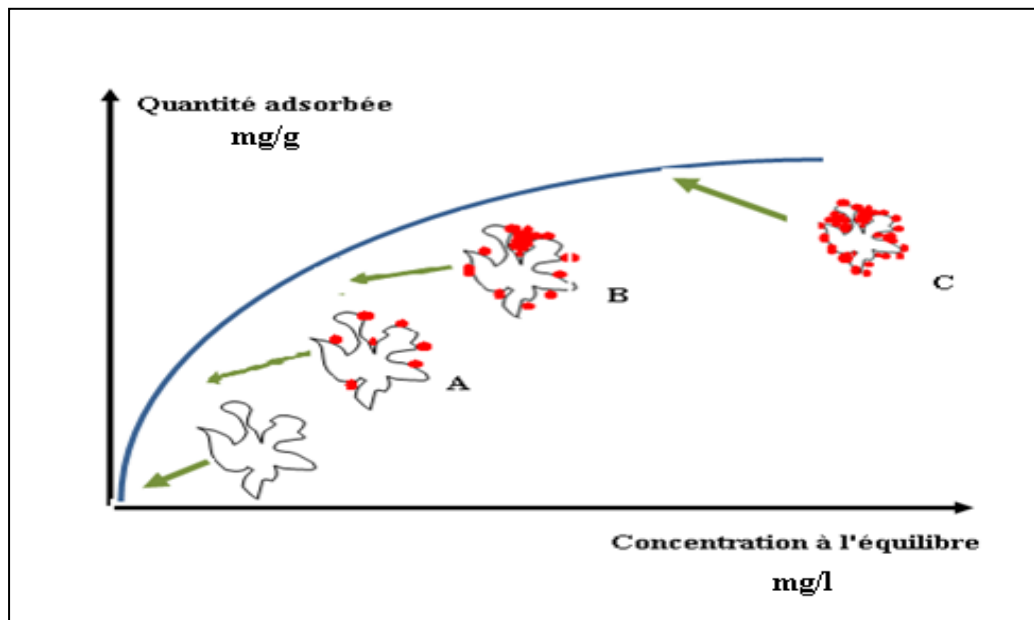


Figure 48: mécanisme de formation de l'isotherme d'adsorption de type L (Langmuir).

Sur le plan mécanisme d'adsorption, nous tentons d'expliquer l'allure de ces isothermes par catégorie de système :

VI.4.1 Système NH_4^+ / aluminosilicatés

Les ions d'ammonium sont éliminés dans la solution aqueuse par la bentonite par le phénomène d'échange cationique en majorité. Toutefois, une adsorption dans les mésopores de la bentonite n'est pas à écarter. Dans la bentonite, la rétention d'ammonium se produit par phénomène d'échange d'ion d'ammonium avec le sodium, du système interfoliaire de la montmorillonite. L'augmentation de l'ammonium en solution favorise l'échange cationique qui augmente avec l'augmentation de la concentration de NH_4^+ en solution (Rozic *et al.*, 2000; Sarioglu, 2005 ; Wang *et al.*, 2007).

VI.4.2 NH_4^+ /matériaux carbonés

Selon (Long *et al.*, 2008) l'explication peut être exprimée par le fait que l'augmentation de la concentration va engendrer la diffusivité et le transfert de masse entre la phase liquide riche en NH_4^+ et la surface du charbon actif.

Ceci peut être interprété par le fait que l'adsorption des ions moléculaires (NH_4^+) est gouvernée par les interactions moléculaires de type donneur-accepteur ou le matériau carboné (charbon actif) joue le rôle de donneur d'électrons et l'adsorbat (NH_4^+) le rôle d'accepteur (Kessoum, 2009).

VI. 5 Modélisation des isothermes

L'équilibre d'adsorption est habituellement décrit par une équation d'isotherme dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité des adsorbants avec le polluant. Les isothermes d'adsorption peuvent être basées sur de nombreux modèles théoriques où le modèle de Langmuir et Freundlich sont le plus utilisés. Le modèle de Langmuir suppose que la fixation d'ions se produit sur une surface homogène par l'adsorption de monocouche sans aucune interaction entre les ions adsorbés. L'équation de Freundlich est une équation empirique basée sur l'adsorption sur une surface hétérogène.

VI.5.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de l'ammoniac sur l'argile est décrite suivant le modèle de Langmuir selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad (11)$$

Avec

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par gramme de l'adsorbant (mg/g).

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : constante d'équilibre.

C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/l).

La linéarisation de l'équation (11) conduit à la forme suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_m \times K_L} \times \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_m} \quad (12)$$

Le tracé des courbes $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ nous permet de tirer les valeurs de la capacité maximale d'adsorption ainsi que la valeur de la constante d'équilibre (figure 49).

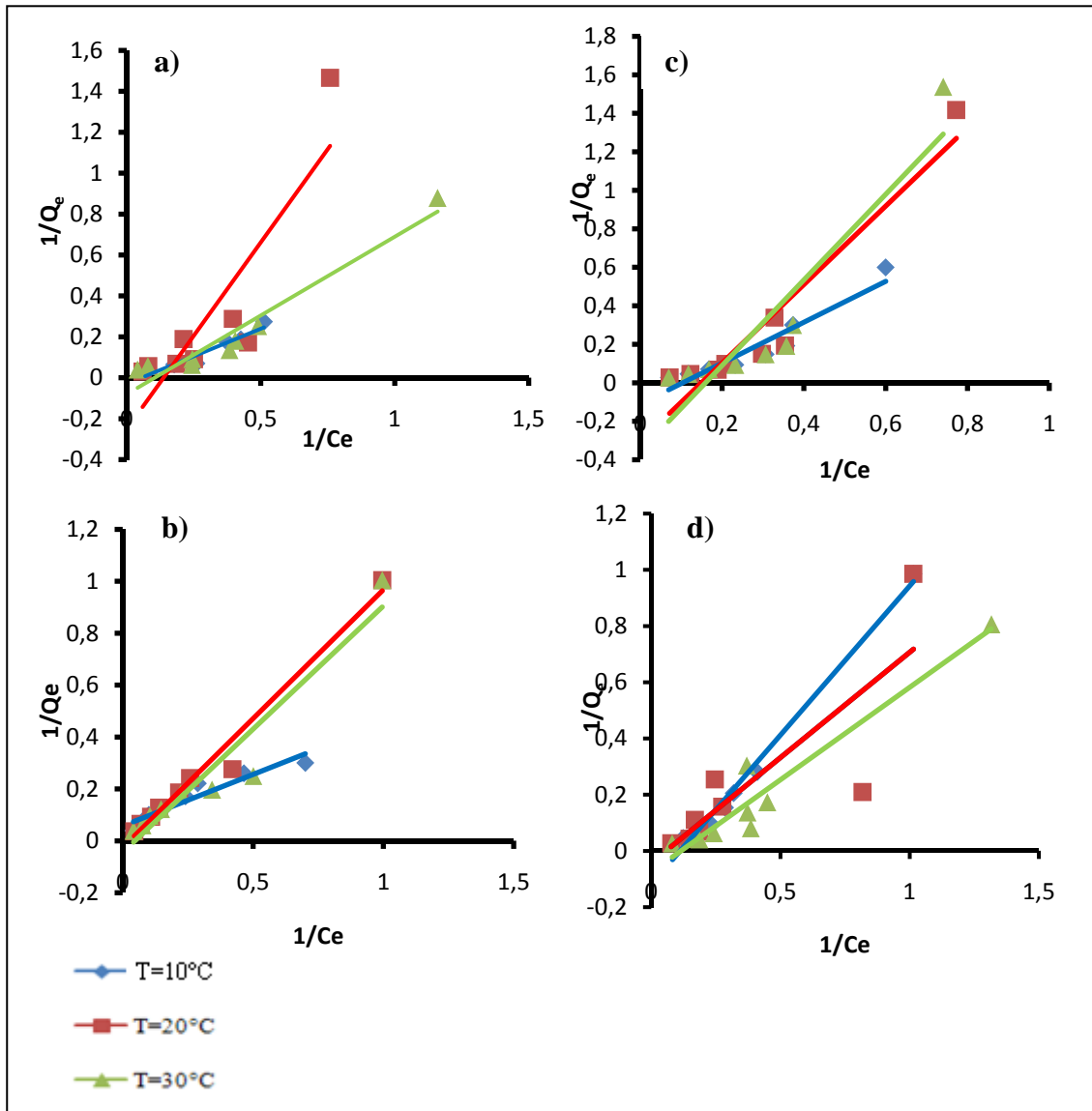


Figure 49 : Isothermes d’adsorption modélisées selon Langmuir pour les trois températures. a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL et d) CAGC.

VI.5.2 Modèle de Freundlich

L’isotherme de Freundlich est décrite par l’équation :

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (13)$$

Avec :

Q_e : Quantité d’ NH_4^+ adsorbée par gramme d’adsorbant (mg/g).

C_e : Concentration d’ NH_4^+ dans le surnageant à l’équilibre (mg/l).

K_f (l/g) et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l’efficacité d’un adsorbant (Sekrifa *et al.*, 2005).

La forme logarithmique de l'équation (13) donne la forme suivante :

$$\log Q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n} \times \log C_e\right) \quad (14)$$

L'isotherme de Freundlich est employée pour décrire la distribution d'ammonium entre la phase de l'adsorbant et la solution (Wang *et al.*, 2006). Ce modèle décrit un rapport logarithmique entre les concentrations ou la quantité d'adsorbant mise en jeu et les concentrations d'adsorbant en solution.

Le tracé de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, est donné sur la figure 50. Les courbes nous ont permis de déduire les constantes de Freundlich, ou $1/n$ représente la pente de l'isotherme et $\log(K_f)$ l'ordonnée à l'origine.

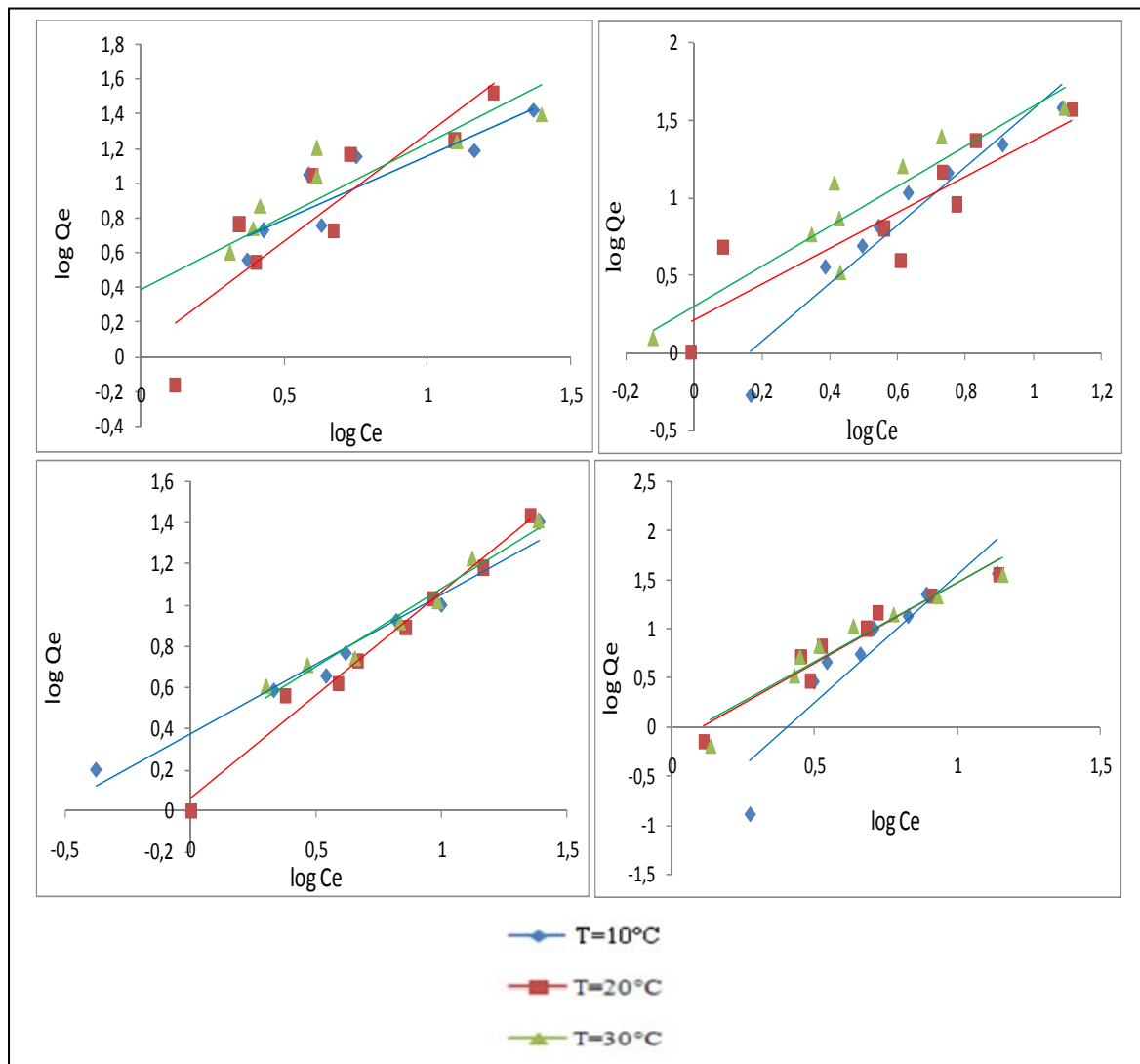


Figure 50 : Isothermes d'adsorption modélisées selon Freundlich pour les trois températures. a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL et d) CAGC.

Les isothermes théoriques linéaires de Langmuir et de Freundlich permettent de déterminer les valeurs des constantes (K_L , Q_m , K_f et $1/n$). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich des différents systèmes étudiés.

Substrat	Langmuir				Freundlich			
	Q_m	K_L	R^2	Equation	$1/n$	K_f	R^2	Equation
BENT(10 °C)	143,26	0,013	0,900	$Y=0,536X+0,006$	1,51	0,431	0,668	$Y=1,510X-0,365$
BENT(20 °C)	4,00	0,137	0,875	$Y=1,822X-0,249$	1,24	1,11	0,895	$Y=1,240X+0,046$
BENT(30 °C)	12,45	0,104	0,970	$Y=0,769X-0,080$	0,84	2,44	0,904	$Y=0,844X+0,387$
GEOC(10 °C)	16,94	0,075	0,978	$Y=0,788X-0,059$	1,886	0,488	0,963	$Y=1,886X-0,310$
GEOC(20 °C)	23,51	0,057	0,828	$Y=0,749X-0,042$	1,150	1,630	0,887	$Y=1,156X+0,212$
GEOC(30 °C)	13,18	0,115	0,963	$Y=0,657X-0,075$	1,300	0,500	0,924	$Y=1,289X-0,302$
CAGL(10 °C)	15,6	0,065	0,972	$Y=0,236X+0,090$	2,61	0,087	0,986	$Y=0,676X+0,376$
CAGL(20 °C)	2,85	0,172	0,988	$Y=0,992X-0,025$	1,66	0,66	0,991	$Y=1,002X+0,058$
CAGL(30 °C)	21,24	0,063	0,958	$Y=0,447X+0,04$	1,62	0,7	0,982	$Y=0,760X+0,320$
CAGC(10 °C)	11,00	0,383	0,955	$Y=0,986X-0,064$	0,676	2,38	0,919	$Y=2,613X-1,060$
CAGC(20 °C)	39,21	0,025	0,952	$Y=2,038X-0,351$	1,00	1,14	0,965	$Y=1,660X-0,178$
CAGC(30 °C)	23,00	0,097	0,921	$Y=0,745X-0,047$	0,760	2,09	0,958	$Y=1,620X-0,150$

L'équation de Langmuir est basée sur un modèle théorique et suppose que l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée avec les molécules d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant caractérisé par une surface énergiquement homogène. Par contre, l'isotherme de Freundlich suppose que la rétention d'adsorbant se produit sur une surface hétérogène par l'adsorption de multicouche et que la quantité d'adsorbant fixée augmente infiniment avec une augmentation de la concentration du soluté dans la solution.

L'examen des constantes Langmuir et Freundlich résumées dans le tableau 14 révèle des différences notables dans le comportement des ions ammonium sur les quatre substrats. En effet, la capacité ultime d'adsorption (Q_m) de la bentonite présente une très forte valeur estimée à 143 mg/g à 10 °C par rapport aux autres matériaux utilisés dans les mêmes conditions :

Q_m (Géocomposite) = 16,94 mg/g, Q_m (CAGL) = 15 mg/g et Q_m (CAGC) = 11 mg/g.

Cette différence peut être attribuée à la prédominance du phénomène d'échange cationique par rapport au phénomène d'adsorption.

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles sont applicables et les rendements d'élimination de l'ammoniac par chaque adsorbant varient dans le même sens pour les deux modèles.

Concernant le modèle de Freundlich, les coefficients K_f traduisent le pouvoir adsorbant de chaque solide. Les valeurs de K_f montrent que la fixation de NH_4^+ sur les matériaux utilisés est importante et traduisent une bonne affinité entre l'ammoniac les matériaux tant aluminosilicatés que carbonés.

Les valeurs de $1/n$ varient généralement de 0 à 1 ce qui traduit une mesure d'intensité d'adsorption (Marañón *et al.*, 2006 ; Saltali *et al.*, 2007). Il est à noter que lorsque les valeurs du coefficient ($1/n > 1$), les liaisons moléculaires dans ce cas sont fragiles et l'adsorption est de type physique.

On peut conclure que les quatre adsorbants utilisés ont une forte affinité et une bonne sélectivité pour les ions ammonium.

Pour déterminer si l'adsorption est favorable ou pas, un facteur de séparation adimensionnel est défini comme suit (Gunay *et al.*, 2007 ;Yusof *et al.*, 2010) :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (15)$$

Où :

K_L : est la constante Langmuir

C_0 : Concentration initiale en NH_4^+

Sachant que si :

$R_L = 1 \Rightarrow$ l'adsorption est linéaire ;

$0 < R_L < 1 \Rightarrow$ l'adsorption favorable ;

$R_L = 0 \Rightarrow$ l'adsorption est irréversible.

Les résultats sont donnés dans le tableau 15:

Tableau 15 : Calcule des R_L pour chaque substrat et pour les trois températures.

Matériau	T (°C)	K_L	R_L
Bentonite	10	0,013	0,793
	20	0,137	0,267
	30	0,104	0,324
Géocomposite	10	0,075	0,400
	20	0,057	0,467
	30	0,115	0,303
CAGL	10	0,065	0,434
	20	0,172	0,225
	30	0,063	0,442
CAGC	10	0,383	0,115
	20	0,025	0,660
	30	0,097	0,339

Les valeurs de R_L obtenus pour les quatre adsorbants sont inférieure à 1 donc l'adsorption est favorable.

Pour déduire le modèle le plus adéquat qui décrit mieux les isothermes d'adsorption obtenues, On superpose les isothermes expérimentales et théoriques des différents systèmes étudiés.

Pour cela, nous avons rassemblé dans le tableau 16 les équations linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich à différentes températures.

Tableau 16: Equation de Langmuir et de Freundlich pour les quatre matériaux.

Le matériau	T (°C)	Equation de Langmuir	Equation de Freundlich
Bentonite	10	$Q_e = 1,86 C_e / (1 + 0.013 C_e)$	$Q_e = 0,431 C_e^{1.51}$
	20	$Q_e = 0,548 C_e / (1 + 0.137 C_e)$	$Q_e = 1,11 C_e^{1.24}$
	30	$Q_e = 1,294 C_e / (1 + 0.104 C_e)$	$Q_e = 2,44 C_e^{0.84}$
Géocomposite	10	$Q_e = 1,71 C_e / (1 + 0.075 C_e)$	$Q_e = 0,488 C_e^{1.88}$
	20	$Q_e = 1,34 C_e / (1 + 0.057 C_e)$	$Q_e = 1,63 C_e^{1.15}$
	30	$Q_e = 1,51 C_e / (1 + 0.115 C_e)$	$Q_e = 0,5 C_e^{1.3}$
CAGL	10	$Q_e = 0,104 C_e / (1 + 0.065 C_e)$	$Q_e = 0,087 C_e^{2.61}$
	20	$Q_e = 0,49 C_e / (1 + 0.172 C_e)$	$Q_e = 0,66 C_e^{1.66}$
	30	$Q_e = 1,43 C_e / (1 + 0.0631 C_e)$	$Q_e = 0,7 C_e^{1.62}$
CAGC	10	$Q_e = 4,22 C_e / (1 + 0.3837 C_e)$	$Q_e = 2,38 C_e^{0.676}$
	20	$Q_e = 1,0077 C_e / (1 + 0.0257 C_e)$	$Q_e = 1,14 C_e^1$
	30	$Q_e = 2,23 C_e / (1 + 0.09713 C_e)$	$Q_e = 2,09 C_e^{0.76}$

A partir de ces équations, nous avons pu tracer les isothermes théoriques et expérimentales des systèmes étudiés. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 51, 52, 53.

VI.6 Représentations graphiques des modèle de Langmuir, Freundlich et théorique

VI.6.1 Température de 10 °C

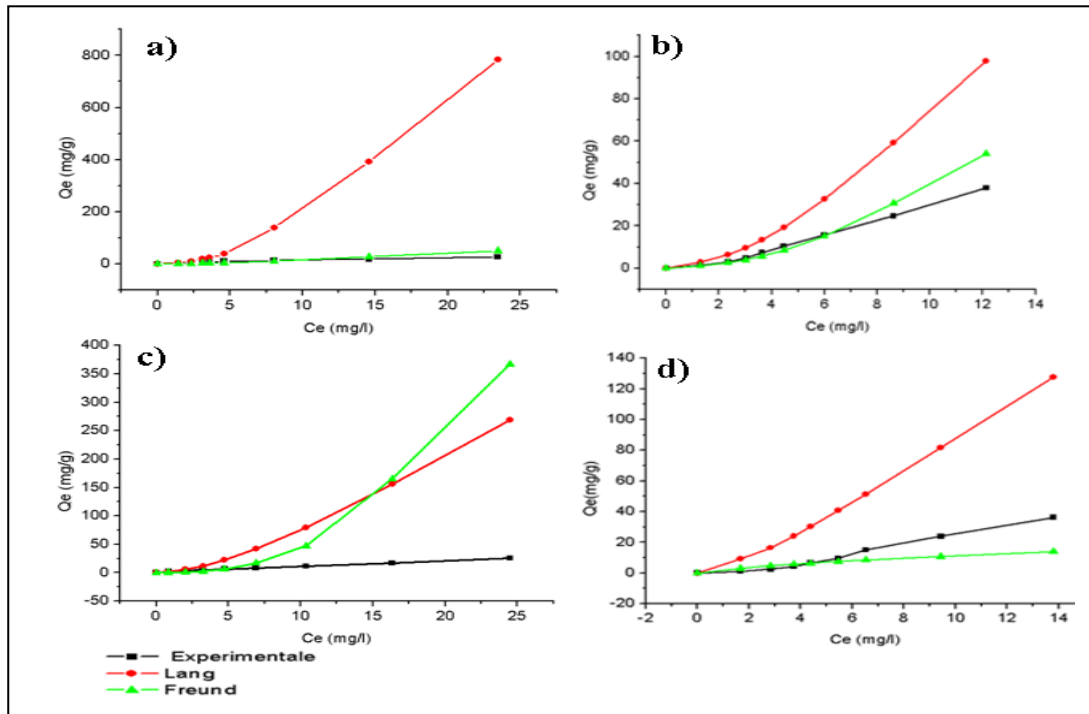


Figure 51 : Représentation graphique des trois modèles (expérimental de Freundlich et Langmuir), a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL et d) CAGC

VI.6.2 Température de 20 °C

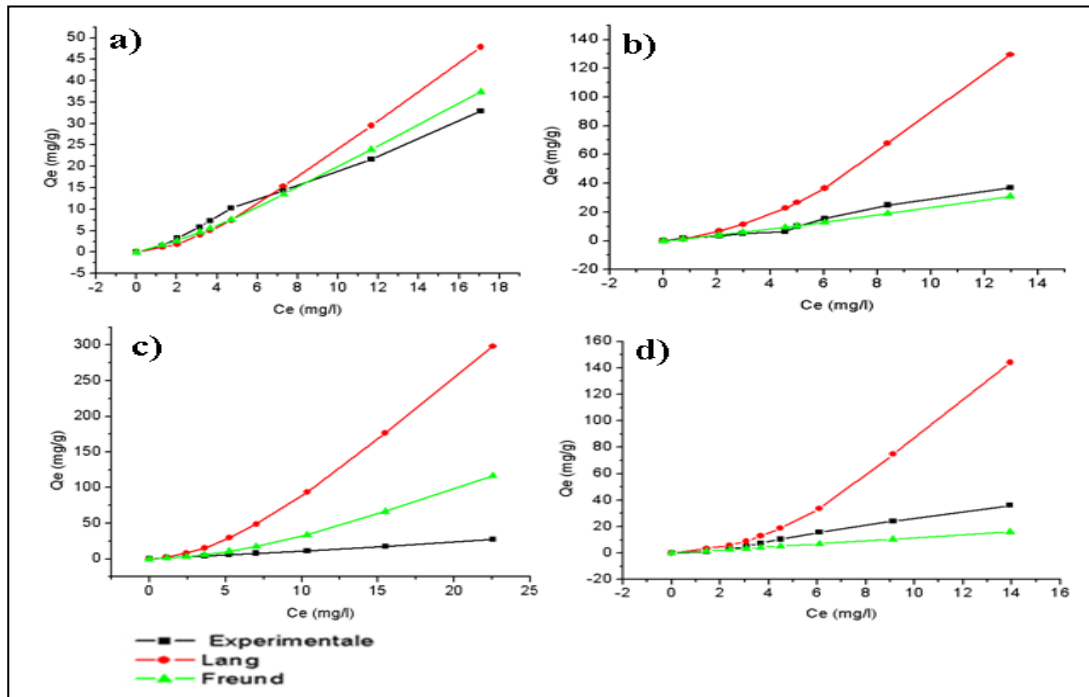


Figure 52 : Représentation graphique des trois modèles (expérimentaux, Freundlich et Langmuir), a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL et d) CAGC

VI.6.3 Température de 30 °C

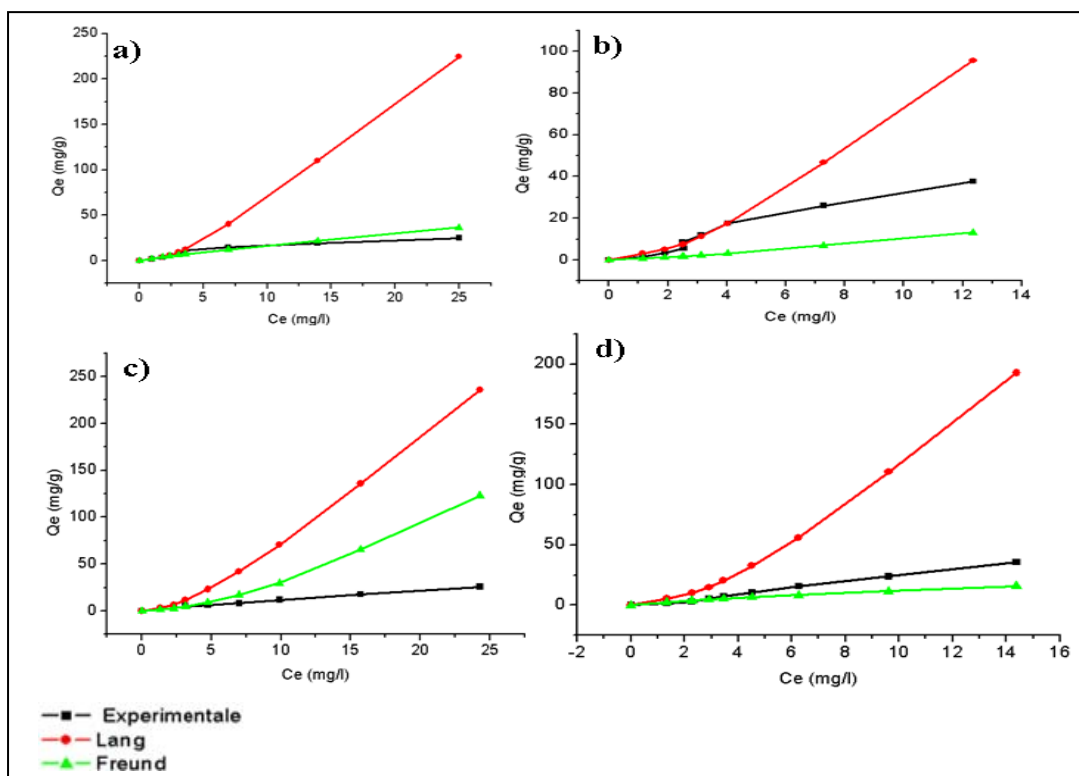


Figure 53 : Représentation graphique des trois modèles (expérimental, Freundlich et Langmuir), a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL et d) CAGC

D'après les graphiques obtenus, il convient de conclure :

→ À faibles concentrations d'ammoniac (0 à 5 mg/l NH_4^+) les trois modèles (expérimental, Langmuir et Freundlich) peuvent être utilisés pour décrire l'adsorption d'ammoniac ionique par les quatre matériaux.

Ce comportement s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations en polluant les sites actifs sont facilement accessibles ce qui favorise la rétention de l'ammoniac ionique.

→ Cependant aux fortes concentrations (10 à 50 mg/l NH_4^+) le modèle de Freundlich est mieux adapté pour décrire les isothermes d'adsorption.

VI.7 Influence de la température sur la rétention d'ions ammonium

La température du milieu est un paramètre fondamental pour l'étude de la rétention d'un polluant sur un substrat solide divisé car il peut contrôler le mécanisme d'interaction moléculaire entre le polluant et la surface du solide adsorbant.

Les isothermes d'adsorption de NH_4^+ à différentes températures sur les quatre adsorbants sont représentées sur la figure 54.

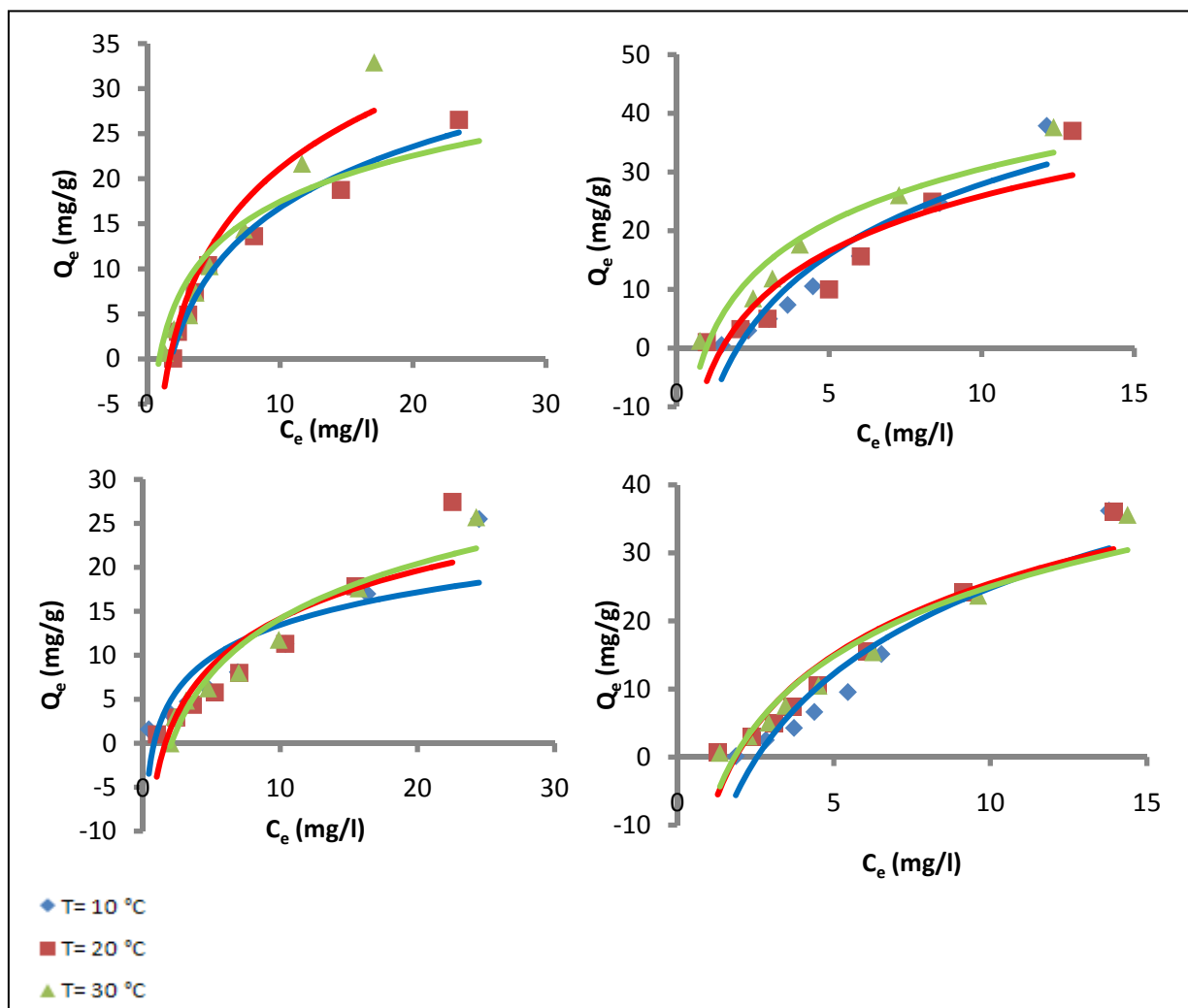


Figure 54 : Influence de la température sur l'adsorption de l'ammoniac ionisé par les quatre matériaux ; a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL, d) CAGC.

Nous pouvons constater que la variation de la température de 10 °C à 30 °C a une légère influence sur la rétention de l'ammoniac ionique par les quatre matériaux. Toutefois, il est très difficile de distinguer une nette variation de ce paramètre sur la quantité fixée par les substrats filtrants utilisés

Malgré cette difficulté, la quantité de NH_4^+ adsorbée sur le géocomposite et la bentonite est légèrement favorisée par les températures basses. A l'opposé, l'augmentation de la température favorise l'élimination de l'ammoniac ionisé par les matériaux carbonés. Cette tendance est liée probablement à un phénomène énergétique.

En effet, (Karadag et al., 2006) ont interprété la diminution de la capacité d'échange d'ammonium avec l'augmentation de la température par le processus exothermique des échanges entre NH_4^+ et l'adsorbant.

Aussi, en se basant sur l'étude de (Long *et al.*, 2008), l'augmentation de la capacité d'adsorption des ions ammonium dans un intervalle de concentration donnée peut être attribuée à l'apparition de certaines fonctions oxygénées à la surface du charbon actif qui vont contribuer à accroître la quantité adsorbée en NH_4^+ .

VI. 8 Thermodynamique d'adsorption

VI.8.1 Calcul des constantes Thermodynamiques

La constante d'équilibre peut être déterminée à partir de la relation suivante (Li *et al.*, 2005) :

$$K_d = \frac{V_s \cdot Q_e}{v_e \cdot C_e} \quad (16)$$

Où

v_s : Coefficient d'activité dans la phase solide.

v_e : Coefficient d'activité dans la phase aqueuse.

Q_e : Quantité adsorbée exprimée en mg/g .

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre.

Aux concentrations très diluée, les coefficients d'activité tendent vers 1.

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (17)$$

L'énergie libre de Gibbs est liée à la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln(K_d) \quad (18)$$

Où :

R : Constante des gaz parfait, $R=8,314 \text{ J/ (mol K)}$.

T : Température de mesure ($^{\circ}\text{K}$).

K_d : Constante d'équilibre (l/g).

VI.8.2 Enthalpie et entropie d'adsorption

L'enthalpie libre est une combinaison d'enthalpie et d'entropie selon la relation suivante :

$$\Delta G_a^0 = \Delta H_a^0 - T\Delta S_a^0 \quad (19)$$

Où :

ΔH_a^0 : L'enthalpie d'adsorption dans les conditions standards.

ΔS_a^0 : L'entropie d'adsorption dans les conditions standards.

T : Température d'adsorption

La relation entre la constante d'équilibre est ΔH_a^0 et ΔS_a^0 est donnée par la relation de suivante.

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S_a^0}{R} - \frac{\left(\frac{\Delta H_a^0}{R}\right)}{T} \quad (20)$$

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ donne une droite linéaire dont la pente est égale à $(-\Delta H_a^0/R)$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $(\frac{\Delta S_a^0}{R})$. (Les tracés de $\ln(K_d)=f(1/T)$

sont illustrés en annexe II).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques des différents systèmes sont rassemblées dans les tableaux 17, 18, 19 et 20.

Tableau 17: paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionique par la bentonite

C ₀ (mg/l)	ΔH_{α}^0 (kJ/mol)	ΔS_{α}^0 (J/K/mol)	ΔG_{α}^0 (kJ/mol)		
			10 °C	20 °C	30 °C
2	165,434	-551,449	321,495	327,009	332,524
6	10,366	-39,220	21,466	21,858	22,250
8	3,901	-20,101	9,589	9,790	9,991
10	33,488	-117,977	66,875	68,055	69,235
15	-3,401	3,095	-4,277	-4,308	-4,339
20	18,445	-71,876	38,786	39,505	40,224
30	10,075	-36,250	20,334	20,696	21,059
50	-12,172	41,525	-23,923	-24,339	-24,754

Tableau 18 : paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionique par le géocomposite.

C ₀ (mg/l)	ΔH_{α}^0 (kJ/mol)	ΔS_{α}^0 (J/K/mol)	ΔG_{α}^0 (kJ/mol)		
			10 °C	20 °C	30 °C
2	62,483	-211,244	122,265	124,377	126,490
6	-18,212	060,528	-35,341	-35,947	-36,552
8	50,993	-181,958	102,487	104,307	106,126
10	17,139	-64,371	35,356	36,000	36,643
15	30,492	-111,820	62,138	63,256	64,374
20	17,704	-69,355	37,332	38,026	38,719
30	22,330	-86,361	46,771	47,634	48,498
50	-02,397	-01,081	-02,091	-02,080	-02,070

Tableau 19 : paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionique par le CAGL.

C ₀ (mg/l)	$\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\alpha}^{\circ}$ (J/K/mol)	$\Delta G_{\alpha}^{\circ}$ (kJ/mol)		
			10 °C	20 °C	30 °C
2	-52,707	175,718	-102,435	-104,192	-105,94
6	05,724	-24,194	12,572	12,813	13,055
8	13,628	-48,855	27,454	27,942	28,431
10	05,454	16,648	00,7431	00,576	00,410
15	-01,943	05,200	-03,415	-03,467	-03,519
20	02,369	-08,719	04,837	04,924	05,011
30	07,943	-27,955	15,854	16,133	16,413
50	00,674	-02,695	01,437	01,464	01,491

Tableau 20 : paramètres thermodynamiques d'adsorption de l'ammoniac ionique par le CAGC

C ₀ (mg/l)	$\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\alpha}^{\circ}$ (J/K/mol)	$\Delta G_{\alpha}^{\circ}$ (kJ/mol)		
			10°C	20°C	30°C
2	76,435	248,851	6,010	3,522	74,365
6	13,203	45,210	0,409	-0,042	12,827
8	14,476	53,389	-0,632	-1,166	14,032
10	22,156	79,564	-0,360	-1,156	21,494
15	10,275	41,425	-1,448	-1,86	09,930
20	06,225	28,304	-1,784	-2,067	05,990
30	-05,143	-09,285	-2,515	-2,422	-05,066
50	-02,514	-00,673	-2,323	-2,316	-02,508

Ci-dessous, on a tracé les graphes présentant les variations de chaque paramètre thermodynamique ($\Delta H_{\alpha}^{\circ}$, $\Delta S_{\alpha}^{\circ}$ et $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$) en fonction de la concentration initiale en NH_4^+ .

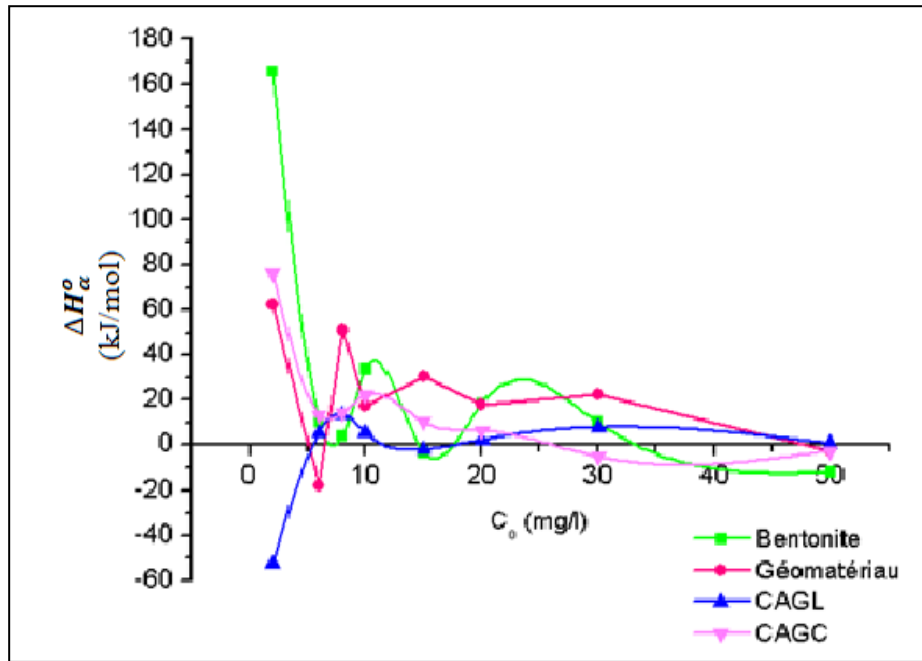


Figure 55: Evolution de l'enthalpie libre de la réaction en fonction de la concentration initiale de la solution pour les quatre substrats.

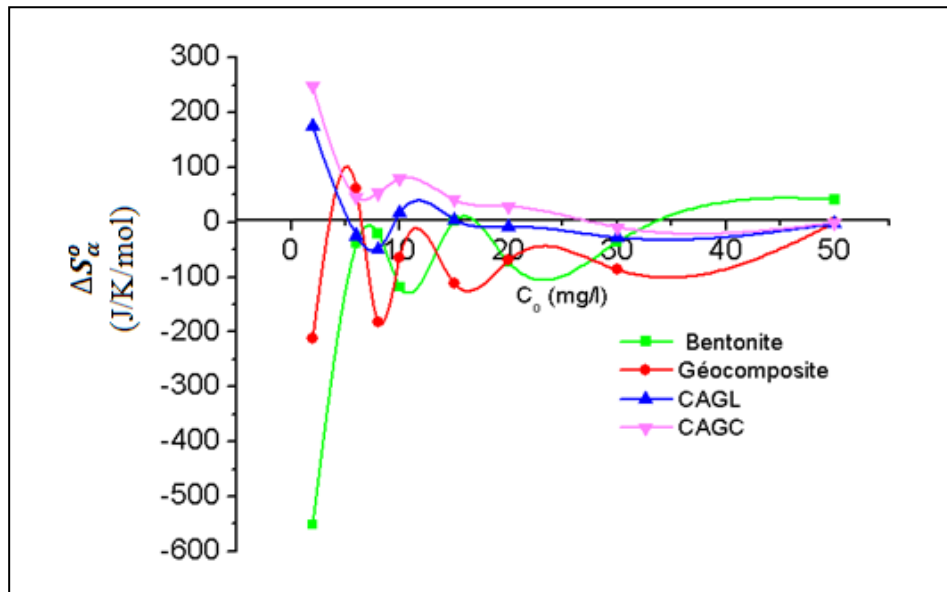


Figure 56 : Evolution de l'entropie d'adsorption en fonction de la concentration initiale de l'ammoniac ionique en solution.

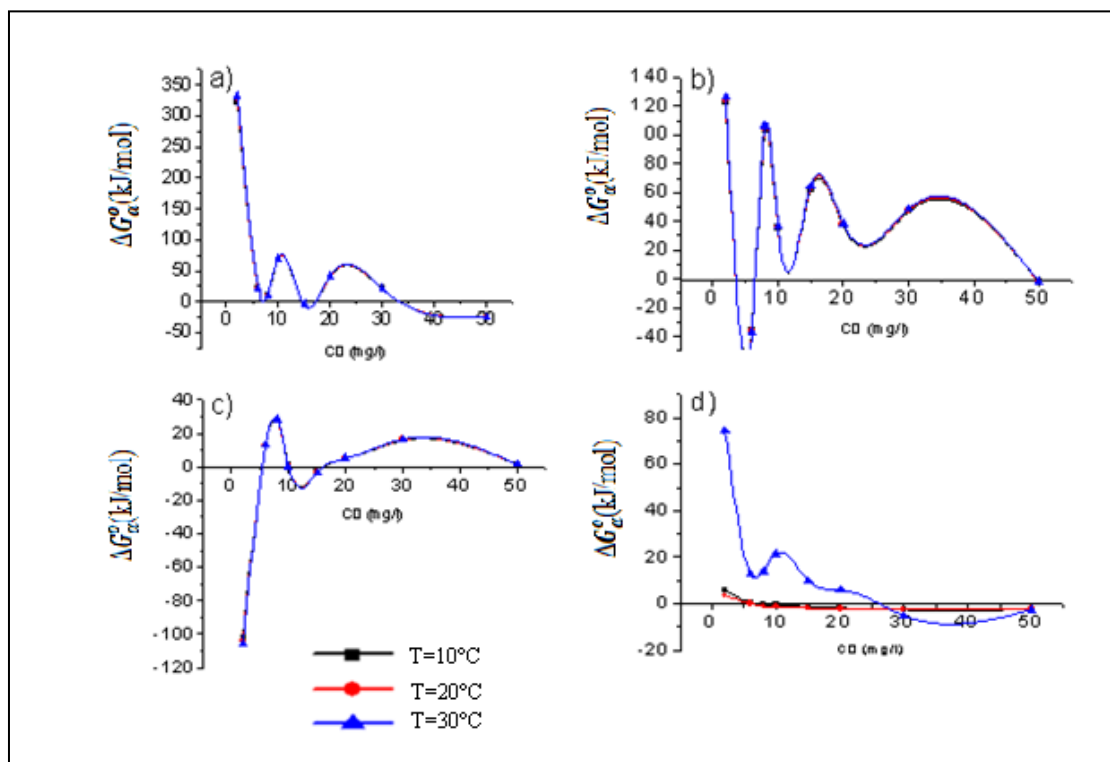


Figure 57: les variations des $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$ en fonction des concentrations initiales pour chaque substrat. a) Bentonite, b) Géocomposite, c) CAGL, d) CAGC.

A la lumière des résultats obtenus, les valeurs positives de $\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ montrent que les réactions sont endothermiques. A l'inverse les valeurs négatives indiquent que la réaction est exothermique.

La majorité des valeurs obtenues pour $\Delta H_{\alpha}^{\circ}$ pour les quatre matériaux sont inférieures à 100 kJ/mole ce qui confirme la physisorption de l'ammoniac ionisé. Les valeurs négatives de $\Delta S_{\alpha}^{\circ}$ indiquent que les molécules NH_4^+ en solution se trouvent dans une distribution beaucoup plus désordonnée par rapport à l'état relativement ordonné de la phase solide (la surface d'adsorbant). En effet, la diminution de l'entropie $\Delta S_{\alpha}^{\circ} < 0$ est un indicateur d'une diminution du désordre : l'adsorption de NH_4^+ passe d'un état aléatoire (en solution) à un état ordonné (sur la surface de l'adsorbant). Ces résultats sont semblables à ceux trouvés par (Long *et al.*, 2008 ; Jiang *et al.*, 2009).

Concernant, les valeurs négatives de l'enthalpie libre de $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$, elles sont indicatrices de l'adsorption spontanée des ions ammonium sur les quatre substrats ; autrement dit, le système NH_4^+ /substrat est thermodynamiquement réalisable et faisable (Nour El Dien *et al.*, 1997 ; Günay *et al.*, 2007 ; Saltali *et al.*, 2007 ; Long *et al.*, 2008) ; Cependant, les valeurs positives de $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$ sont attribuées à l'hétérogénéité des matériaux utilisés. Cette caractéristique peut engendrer des phases de fortes énergies ($\Delta G_{\alpha}^{\circ} > 0$) défavorables aux interactions moléculaires.

Enfin, la diminution de l'enthalpie libre d'adsorption des hautes températures aux basses températures montre que l'adsorption des ions ammonium est favorable aux basses températures.

VI.9 Influence de la masse des sorbants sur la rétention de l'ammoniac ionique

L'étude de l'effet de masse des substrats sur la rétention de l'ammoniac ionique est représentée sur la figure 58.

On remarque que la quantité de l'ammoniac ionique adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse des substrats. L'efficacité d'élimination de NH_4^+ croît avec l'augmentation de la masse de la bentonite et du géocomposite. Toutefois, une diminution est observée pour une masse supérieure à 900 mg pour la bentonite avec un taux d'élimination de 95% et à une masse de 300 mg pour le géocomposite avec un rendement maximale de 80 %.

Cette anomalie peut être attribuée à la formation des agrégats au plus haut rapport solide/liquide ou à la précipitation de particules absorbantes qui empêche un accès normal, ordonné et optimal du contaminant à tous les sites d'adsorption (Saltali *et al.*, 2006 ; Huang *et al.*, 2010).

Par ailleurs, nous constatons sur la figure 58 que l'augmentation de la masse du CAGL et le CAGC n'influe pas beaucoup sur la quantité de NH_4^+ fixée. Le CAGL atteint rapidement la saturation pour une masse optimale de 200 mg, avec un rendement d'élimination de 80%, et 71% pour le CAGC. Le pallier de saturation, est lié au nombre réel de sites actifs ou de sites d'adsorption par gramme d'adsorbant (Long *et al.*, 2008). En conclusion, nous pouvons affirmer que le phénomène d'échanges cationiques caractéristiques des matériaux argileux est prédominant par rapport au phénomène d'adsorption caractéristique des charbons actifs.

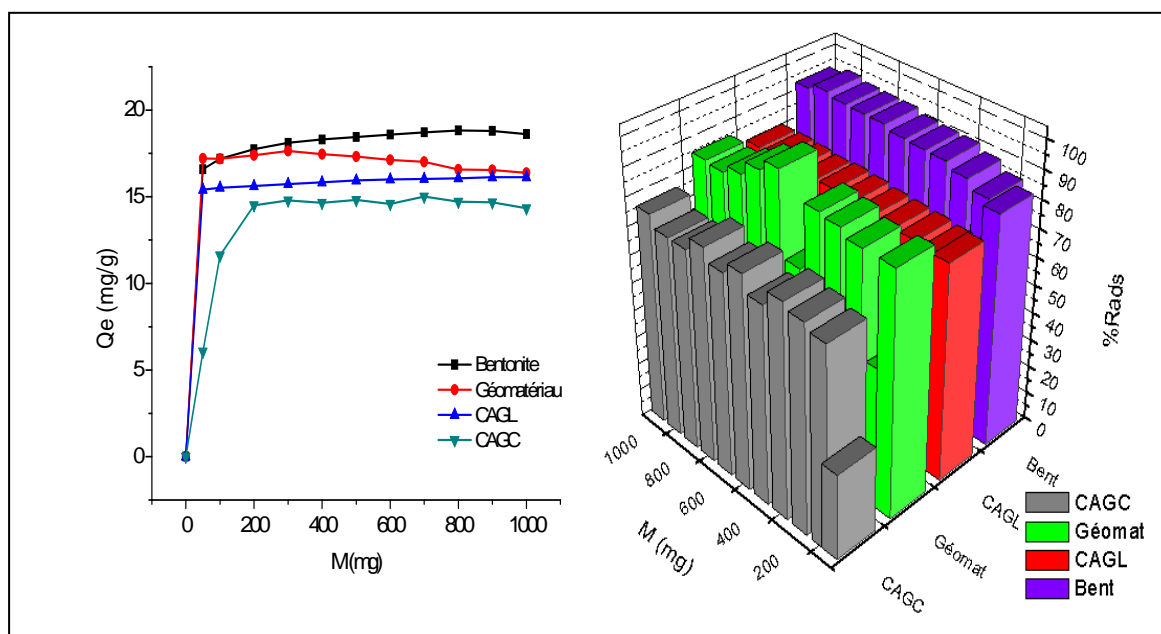


Figure 58: Quantité d'ammoniac adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de chaque substrat.



Conclusion

Générale

Conclusion

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation, la caractérisation et l'application de matériaux carbonés et aluminosilicatés comme substrat filtrant dans l'élimination de l'ammoniac ionique en solution aqueuse issu des bassins piscicoles.

Pour réaliser cette étude, nous avons développé une méthode expérimentale d'élaboration des matériaux filtrants à partir des matières premières de bases argileuses et carbonés dont les majorités très abondantes dans notre pays :

- Un Géocomposite a été préparé à partir d'une argile bentonitique, d'un ciment, d'un charbon actif, d'une silice et d'un polymère hydrosoluble.
- Un charbon actif granulé préparé à partir d'un déchet végétal (noyaux d'olives).

Une fois, les matériaux préparés, nous avons utilisé une batterie de techniques expérimentales : DRX, fluorescence X, microscopie MEB, porosimétrie, densimétrie, IRTF pour caractériser les propriétés chimique, physico-chimique, texturale et structurale des matériaux préparés. Les résultats obtenus ont montré qu'il y a une différence notable entre les deux catégories de matériaux préparés (carbonés et aluminosilicatés) tant sur plan chimique, physico-chimique que structural.

En effet, les charbons actifs sont caractérisés par une surface microporeuse, très développée, une surface spécifique interne élevée, une surface chimique hydrophobe, une structure cristalline amorphe (désordonnée) et une capacité d'échange cationique nulle. A l'opposé, le géocomposite composé essentiellement d'argile bentonitique est caractérisé par une surface mésoporeuse, une surface chimique hydrophile, une surface spécifique relativement modérée et une grande capacité d'échange cationique. La différence importante de leurs propriétés a eu de sérieuses conséquences du comportement des deux types de matériaux quand ils se trouvent dans un milieu riche en ammoniac ionique.

En effet, les matériaux de type aluminosilicatés chargés négativement à l'intérieur de leurs systèmes interfoliaires et ayant des cations monoioniques disposés en permanence à être échangés avec leur milieu environnant exercent des interactions de type électrostatiques et favorise le phénomène d'échange cationique. A l'opposé, la structure hydrophobe de la surface des charbons actifs à laquelle s'ajoute la présence d'un grand réseau microporeux favorisent plutôt l'adsorption par l'intermédiaire des interactions intermoléculaires. Les deux phénomènes : échange cationique et adsorption ont été mis en évidence dans l'étude de la rétention de l'ammoniac ionique sur les substrats utilisés.

L'étude systématique de l'adsorption en régime statique de l'ammoniac ionique sur les quatre substrats a permis de tirer les conclusions suivantes :

L'étude des cinétiques d'adsorption sur les quatre substrats en grains a montré que la vitesse d'adsorption est rapide. Le temps d'équilibre est de 2h pour la bentonite, 1h pour le géocomposite et le CAGL et 30mn pour le CAGC. Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales de la cinétique avec le modèle pseudo deuxième ordre.

L'étude de l'influence du pH de la solution sur la rétention de l'ammoniac ionique a montré que la zone de neutralité présente les conditions optimales d'élimination de l'ammoniac ionisé.

Les isothermes d'équilibre d'adsorption de l'ammoniac sur les quatre substrats sont de type Langmuir. Les capacités d'adsorption Q_{max} et les constantes d'adsorption (K_f , $1/n$) pour les molécules étudiées ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques. La capacité d'adsorption Q_m , de l'ordre de 143 mg.l^{-1} à 10°C pour la bentonite et $16,94 \text{ mg/g}$ pour le géocomposite par rapport aux autres matériaux utilisés dans les mêmes conditions Q_m (CAGL) = 15 mg/g et Q_m (CAGC) = 11 mg/g . Cette différence peut être attribuée à la prédominance du phénomène d'échange cationique par rapport au phénomène d'adsorption. Les valeurs de K_f montrent que la fixation de NH_4^+ sur les matériaux utilisés est importante et traduisent une bonne affinité entre l'ammoniac et les matériaux tant aluminosilicatés que carbonés. Les valeurs du coefficient ($1/n > 1$), ceci indique que les liaisons moléculaires dans ce cas sont fragiles et l'adsorption est de type physique.

La température par contre n'influe pas beaucoup sur la rétention de l'ammonium. La quantité de NH_4^+ adsorbée sur le géocomposite et la bentonite est légèrement favorisée par les températures basses. A l'opposé, l'augmentation de température favorise l'élimination de l'ammoniac ionisé par les matériaux carbonés. Cette tendance est liée probablement à un phénomène énergétique.

Pour l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de l'ammoniac ionique, on remarque que la quantité de l'ammoniac ionisé adsorbée augmente avec l'augmentation de la masse des substrats. Toutefois, une diminution est observée pour une masse supérieure à 800 mg pour la bentonite et 300 mg pour le géocomposite. On a attribué cette anomalie à la formation des agrégats au plus haut rapport solide/liquide ou à la précipitation de particules absorbantes.

Les valeurs positives de ΔH_a° montrent que les réactions d'échange et d'adsorption sont endothermiques. A l'inverse, dans certains cas, les valeurs négatives indiquent que la réaction est exothermique.

La majorité des valeurs obtenues pour ΔH_a° pour les quatre matériaux sont inférieurs à 100 kJ/mole ce qui confirme la physisorption de l'ammoniac ionisé. Les valeurs négatives de ΔS_a° indiquent que les molécules NH_4^+ en solution se trouvent dans une distribution beaucoup plus désordonnée par rapport à l'état relativement ordonné de la phase solide (la surface d'adsorbant). Les valeurs négatives de l'enthalpie libre de ΔG_a° , sont indicatrices de l'adsorption spontanée des ions ammonium sur les quatre substrats ; autrement dit, le système NH_4^+ /substrat est thermodynamiquement réalisable et faisable.

En conclusion, cette étude préliminaire a donné des résultats prometteurs et encourageants pour traiter une eau chargée en ammoniac ionique et ce grâce à l'utilisation des matériaux locaux de type carbonés et aluminosilicatés.

Pour se prononcer sur l'utilisation de ces matériaux comme matériaux filtrants dans le processus de biofiltration, il est impératif de compléter cette étude par plusieurs actions notamment :

- Etude de la granulation des matériaux préparés
- Etude la résistance mécanique des matériaux
- Etude dynamique de la rétention des polluants azotés et carbonés
- Etude de l'élimination des polluants dans un contexte réel en présence des acides humiques, des matières en suspension, ...



Bibliographie

Bibliographie

A

Achour S., Youcef L., 2003. Elimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique. *Larhyss Journal*, **02**, 68-81.

Aminot A., Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin,. BNDO documentation, *CNEXO*. 107-116.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M., 2004. Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *Journal de Physique IV*, **122**, 229-234.

Ayari F., Srasra E., Trabelsi-ayadi M., 2007. Retention of lead from aqueous solution by use of bentonite as an adsorbent for reducing leaching from industrial effluents, *Desalination*, **206**, 207-278.

Azzouz F.Z., 2006. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen, *Mémoire de magistère*. Université Abou Bakr Belkaid. Tlemcen. Algérie.

B

Barnabé G., 1986. Aquaculture, Volume 1. *Technique et documentation*. Edition Lavoisier, 521.

Barnabé G., 1991. Bases biologiques et écologiques de l'aquaculture. *Technique et documentation*, Edition Lavoisier, 1-273-477.

Belaud A., 1996. Oxygénation de l'eau en aquaculture intensive. *Cépaduès-Éditions*, collection POLYTECH de l'INP de Toulouse, France, 207.

Blancheton J.P., 2000. Developement in recirculation systems for Mediterranean fish species. *Aquacultural Engineering*, **22**,17-31.

Blancheton J.P., Dosdat A., Deslous Paoli J.M., 2004. Minimisation des rejets biologiques issus d'élevages de poissons. *Aquaculture et environnement*, *INRA*, **26**, 68-79.

Blondeau J., 2003. Minerais et fondants. *Technique de L'ingénieur*, M7040.

Boeglin J.C., 2003. Traitements biologiques des eaux résiduaires, document de *Techniques de l'ingénieur*, J3942.

Boudouh I., 2009. Elimination des polluants organiques en solution aqueuse par un charbon actif d'origine végétale. *Mémoire de fin d'étude*, USTHB. Algérie.

Bouras O., 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèses et caractérisation. *Thèse de doctorat* de l'université de Limoges. France.

Broll N., 2003. Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X. document de *Techniques de l'ingénieur*, PE 1080.

Burgess R. M., Perron M. M., Cantwell M. G., Ho K. T., Serbst J. R., Pelletier M. C., 2004. Use of Zeolite for Removing Ammonia and Ammonia-Caused Toxicity in Marine Toxicity Identification Evaluations. *Journal Environmental Contamination and Toxicology*, **47**, 440–447.

C

Calvo B., Canoira L., Morante F., Martinez-Bedia J.M.M., Vinagre C., Garcia-Gonzalez J.E., Jan Elsen J., Alcantara R., 2009. Continuous elimination of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , H^+ and NH_4^+ from acidic waters by ionic exchange on natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 619–627.

Cases J.M., Villieras F., Michot L., 2000. Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide–solution aqueuse. Éditions scientifiques et médicales. *Elsevier.*, **331**, 763–773.

D

Dabrowski A., Podkosierny P., Hubicki Z., Barczak M., 2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, *Chemosphere*, **58**, 1049-1070.

Dal Bosco S.M., Jimenez R.S., Wagner Alves Carvalho W.A., 2005. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 424–431.

Delineau T., 1994. Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, *Thèse de Doctorat INPL*. France.

Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T., Mbonimpa M., 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et Des déchets industriels. *Vertigo : Revue en sciences de l'environnement*, **7**, 1-11.

Deviller G., 2003. Traitement par lagunage à haut rendement algale (LHRA) des effluents piscicole marins recyclés : Evaluation chimique et ecotoxicologique, *Thèse de doctorat de l'université Montpellier I*, France.

Douet D.G., 2008. L'utilisation de l'eau dans la pisciculture : L'eau et la pisciculture en 10 questions. Interview GDSAA à Mont-de-Marsan, France.

Du Q., Liu S., Cao Z., Wang Y., 2005. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, **44**, 229–234.

Dubin M.M., 1960. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem. Rev*, **60**, 235.

F

Fekraoui A., Belhamel M, Kedaïd F.Z., Rezig M., 2006. Projet d'Aquaculture Géothermale, *Bulletin des Energies Renouvelables*, **2**, 14-15.

Ferlandez E., 2002, Etude de la carbonisation et de l'activation d'un précurseur végétal. *Thèse Doctorat*, Université de Mulhouse, France.

Francisco P., Escorihuela D., Tourenq J.N., Tourenq J.N., Parent J.P., 1999. Ammoniac et poissons lors de la vidange d'une retenue, TOM 1/2, **11**, 153-163.

Franco-Nava M.A., 2003. Origine, devenir et contrôle de la matière particulaire dans les élevages de poissons marins en système recyclé. *Thèse de doctorat* de L'Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes. France.

G

Garidou C., 1994. Quantification des rejets d'une ferme piscicole de Loup (*Dicentrarchus labrax*L) Bilans de masse : N, P et C, *Mémoire de fin d'étude*, GIE Recherche Aquacole Station Ifremer.

Gates W.P., 2007. Geosynthetic clay liner technology: Understanding bentonite. *SmecTech Research Consulting*.

Gautier M., 2008. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. *Thèse de Doctorat* de l'université d'Orléans. France.

Giles C.H., Ewan 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.

Gilles P., 2003. Lutte contre la pollution des eaux Finitions à haute performance, documentation technique, document de *Techniques de l'Ingénieur*, G1330.

Guinier A., 1964. Théorie et technique de la radiocristallographie, 3^{ème} édition. Dunod, Paris.

Gunay A., Arslankaya E., Tosun I., 2007. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 362–371.

Guo X., Zeng L.L., Li X., Park H.S., 2008. Ammonium and potassium removal for anaerobically digested wastewater using natural clinoptilolite followed by membrane pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, **151**, 125–133.

H

Hamdi B., Hadjar H., Kessaissia Z., 2004. Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica. *Desalination Journal*, **167**, 165-174.

Hamdi B., Ait Hamoudi S., Houari M., Kessaissia Z., 2004, Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials, *Desalination Journal*, **166**, pp 449-445.

Hamdi B., Houari M., Brendle J., Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M., 2007. Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylène from water using geomaterial-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 738-745

Hamdi B., Kessaissia Z., Donnet J.B., Wang T.K., 1999. Variation de l'énergie superficielle d'une Bentonite par Traitement Chimique et Thermique. B *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, **24**, 63-74.

Hamdi B., Kessaissia Z., Donnet J.B., Wang T.K., 1998. Analytical Study of Physico-Chemical, Textural and Structural of Kieselguhr., *Analisis Journal*, **26**, 8-12 .

Ho S., McKay G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans. IChemE* ,**76**, 332–340.

Holtz R.D., Covacs W.D., 1996. Introduction à la géotechnique, Edition de l'école polytechnique de Montréal, France.

Huang C.C., Li H.S., Chen C.H ., 2008. Effect of surface acidic oxides of activated carbon on adsorption of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, **159**, 523–527.

Huang H., Xiao X., Yan B., Yang L., 2010. Ammonium Removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 247–252.

J

Jaillet C., Lézaud F., Marzin C., 2003, la biofiltration et les principaux biofiltres brevetés en France, Documentation technique, Université Montpellier II. France. 1-29.

Jatteau P., Petit J., Duret J., 1994. Impact de l'aquaculture sur l'environnement prévention et contrôle. *Aquaculture et Environnement* , Editions de l'Ifremer, **16**, 69-86.

Jha V.K., Hayashi S., 2009. Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, **9727**, 1-7.

Ji Z.Y., Yuan J.S., Li X.G., 2007. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 483–488.

Jiang M.q., Wang Q.p., Jin X.y., Chen Z.l., 2009. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, **9916**, 1-8.

Joss A., Maurer M., 2006. Les biofiltres au banc d'essai, *Eawag News*. 24-27.

K

Karadag D., Koc Y., Turan M., Armaganc B., 2006. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite, *Journal of Hazardous Material*, **136**, 604–609.

Kessoum M., Caqueret V., Chedeville O., Cagnon B., Bostyn S., Porte C., 2009. Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif. 12^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), Marseille. France.

Kiselev A.V., Iygin V.I., 1972. Infrared Spectra of Surface Compounds, edition and distribution John Wiley and Sons INC, New York, USA.

Konan K.L., 2006. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. *Thèse de doctorat* de l'université de Limoges, France.

Krobba A., 2008. Mise en évidence de la réactivité de surface des matériaux microporeux par méthode potentiométrique. *Mémoire de magister*, USTHB, Algérie.

L

Lei L., Li X., Zhang X., 2008. Ammonium Removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and Purification Technology*, **58**, 359–366.

Lenoble V., 2003. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. *Thèse de doctorat* de l'université de Limoges. France.

Leonard N., 2000. Recherche et élimination des facteurs inhibiteurs de croissance dans les élevages piscicoles en circuit fermé. *Thèse de doctorat* De L'Université de Montpellier II. France.

Leroy P., 2005. Transport ionique dans les argiles. Influence de la microstructure et des effets d'interfaces. Application aux argilites du site de Bure (Mesure/haute marne). *Thèse de Doctorat* de l'Université de Droit d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III. France.

Li Y.H., Di Z.C., Ding J., Wu D.H., Luan Z.K., Zhu Y.Q., 2005. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes, *Water Research journal*, **39**, 605–609.

Liang Z., Ni J., 2008. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 52–60.

Long X.L., Cheng H., Xin Z.L., Xiao W.D., Li W., Yuan W.K., 2008. Adsorption of Ammonia on Activated Carbon from Aqueous Solutions. *Environmental Progress*, **27**, 225-233.

M

Manole Creangă C., 2007, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de doctorat de L'INP de TOULOUSE. France

Marañón E., M. Ulmanu M., Y. Fernandez Y., Anger I., L. Castrillon L., 2006. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1402–1409.

Mémento Technique de L'eau. 2005. *Dégrément*, **2**, 1510-1513.

Moreno-Castilla C., (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon*, **42**, 83-94.

Morin R., 2006, Qualité de l'eau requise pour l'élevage des salmonidés, Document d'information. STPED-14, Québec.

Mouchet P., 2003. Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes, document de Techniques de l'ingénieur G1171.

N

Nour El Dien F.A., Ali M.M., Zayed M.A., 1997. Thermodynamic study for the (NH_4^+ , K^+) exchange on K-saturated clinoptilolite. *Thermochimica Acta*, **307**, 65-75.

P

Park S.J., Kim B J., 2005. Ammonia removal of activated carbon fibers produced by oxyfluorination. *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 597–599.

Person-Le Ruyet J., Bœuf G., 1998. L'azote ammoniacal, un toxique potentiel en élevage de poissons : le cas du turbot, **350-351**, 393-412.

Petit J., 1991. L'aquaculture : Un problème pour l'environnement ? *INRA productions animales*, **1**, 67-80.

Popoff A., 2007. Importance des interactions faibles dans l'adsorption de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces atomiquement planes : approche expérimentale et théorique. *Thèse de doctorat* de l'université Paris 6. France.

Praus P., Turicová M., Marta Valášková M., 2008. Study of Silver Adsorption on Montmorillonite. *J. Braz. Chem. Soc.*, **19**, 549-556.

Purna Chandra Rao G., Satyavenia S., Ramesha A., Seshaiaha K., Murthyb K.S.N., Choudary N.V., 2006. Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite, *Journal of Environmental Management*, **81**, 265–272.

R

Reungoat J., 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, *Thèse de doctorat* de L'INP de Toulouse, France.

Roque D'Orbcastel E., 2008. Optimisation de deux systèmes de production piscicole : biotransformation des nutriments et gestion des rejets, *Thèse de doctorat* de L'INP de Toulouse. France.

Rotenberg B., 2007. Modélisation multiéchelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. *Thèse de Doctorat* de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6, France.

Rodriguez-Iznaga I., Gomez A., Rodriguez-Fuentes G, Benitez-Aguilar A , Serrano-Ballan J., 2002. Natural clinoptilolite as an exchanger of Ni²⁺ and NH₄⁺ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration. *Microporous and Mesoporous Materials Journal* ,**53**, 71–80.

Rozic M., Cerjan-stefanovic S., Kurajica S., vancina V., Hodzic E., 2000. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. *Wat. Res.*, **34**, 3675-3681.

Rüdiger A., 2003. La biofiltration à lavage segmenté : une solution efficace et rentable pour l'épuration des eaux usées. Publication *Aqua-Biotec*. 1-8.

S

Saleh K., Guigon P., 2003. Caractérisation et analyse des poudres Propriétés physiques des solides divisés, document de *Techniques de l'ingénieur*. J2251.

Saltalı K., Sarı A., Aydın M., 2007. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 258–263

Samake D., 2008. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. *Thèse de Doctorat* de L'université Joseph Fourier de Grenoble et de L'Université de Bamako, 167.

Sarioglu M., 2005. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and Purification Technology*, **41**, 1–11.

Schmidt G., 1981. L'utilisation des eaux usées organiques en pisciculture : synthèse bibliographique.. *Bull. Fr. Pisci*, **282**, 30-39.

Sekirifa M.L., Hadj- Mohammed M., 2005. Etude comparative de la capacité absorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif. *Sciences and Technologie* , **23**, 55-59.

Seredych M., Tamashauskyy A.V., Bandosz T.J., 2008. Surface features of exfoliated graphite/bentonite composites and their importance for ammonia adsorption. *Journal of Carbon*, **46**, 1241-1252.

Slasli M.A., 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. *Thèse de doctorat* de l'université de NEUCHÂTEL. France

Sprynskyy M., Lebedynets M., Terzyk A.P., Kowalczyk P., Namieśnik J., Bogusław Buszewski B., 2005. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **284**, 408–415.

Sun L.M., Meunier F., 2007. L'adsorption aspects théoriques, document *Techniques de l'ingénieur* J2730.

T

Tertre E., 2005. Adsorption de Cs^+ , Ni^{2+} et des Lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : Etude expérimentale et modélisation, *Thèse de doctorat* de l'Université de Toulouse III. France.

Thornton A., Pearce P., Parsons S.A., 2007. Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 883–889.

Tissot S., Pichard A., 2003. Seuils de toxicité aigue ammoniac (NH₃). Rapport Final.. *INERIS-DRC-03-47021-ETSC- STi*.

Trintignac P., Kerleo V., 2004. Impact des étangs à gestion piscicole sur l'environnement. Etude bibliographique. *SMIDAP*.

Trivedi H.C., Patel V.M., Patel R.D., 1973. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate, *Eur. Polym. Journal*, **9**, 525–531.

V

Valdeyron A., 1993. L'apport des amendements calcique. *Aqua revue*, **50**, 12-17.

Vassileva P., Tzvetkova P., Nickolov R., 2008. Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation. *Journal of Fuel*, **88**, 387–390.

Y

Yoon H., Lim J.H., Chung H.K., 2008. Ammonia Removal Model Based on the Equilibrium and Mass Transfer Principles. *Bull. Korean Chem. Soc*, **29**, 555.

Youcef L., Achour S., 2005. Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. *Larhyss Journal*, **4**, 129-140.

Yusof A M., Keat L. K., Ibrahim Z., Zaiton Abdul Majid Z.A., Nizam N.A., 2010. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 380–385.

W

Wakim J., 2005. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. *Thèse doctorat* de l'école nationale supérieure des mines de Paris. France.

Wang Y., Liu S., Xu Z., Han T., Chuan S., Zhu T., 2006. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 735–740.

Wang Y., Kmiya Y., Okuhara T., 2007. Removal of low-concentration ammonia in water by ion-exchange using Na-mordenite. *Journal of Water Research*, **41**, 269 – 276.

Wu P., Wu W., Li S., Xing N., Zhu N., Li P., Wu J., Yang C., Dang Z., 2009. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **169**, 824–830.

X

Xu T., Liu X., 2008. Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb^{2+} from Aqueous Solution. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, (3) 401-406.

Z

Zhang B., Wu D., Wang C., He S., Zhang Z., Kong H., 2007. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 540–545.

Zhang T., Ding L., Ren H., 2009. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation . *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 911–915.

Zaini M. A. A., Okayama R., Machida M., 2009. Adsorption of aqueous metal ions on cattle-manure-compost based activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 1119–1124.

Site internet

www.aqualog-international.com

www.dfo-mpo.gc.ca

www.cnrs.fr

www.chimix.com

www.cerege.fr



Annexe I

Méthode d'analyse de l'ammoniac ionisé « Méthode automatisée »
Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau bidistillée par la méthode
colorimétrique automatisée avec le salicylate de sodium.

1. Domaine d'application

Cette méthode est utilisée pour la détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau potable, l'eau de mer, les eaux usées et souterraines, les eaux de surface et les eaux de précipitation.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 2,00 mg/l . Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées (dans notre cas le coefficient de dilution est compris entre 40 et 100).

2. Principe de dosage de l'ammonium (NH₄⁺)

Le dosage est réalisé suivant la méthode de Koroleff (1969) *in* (Aminot et Chaussepied, 1983). En milieu alcalin ($8 < \text{pH} < 11,5$), l'ammonium dissous réagit sur l'hypochlorite pour former une monochloramine. Ce composé, en présence de phénol et d'un excès d'hypochlorite (milieu oxydant) donne lieu à la formation d'un bleu d'indophénol. La réaction est catalysée par le nitroprussiate de sodium. Le maximum d'absorption se fait à une longueur d'onde de 630 nm.

3. Sensibilité

La sensibilité du dosage de l'azote ammoniacal avec l'appareil Skalar est donnée par les constantes a , b et c de l'équation quadratique $y = a x^2 + b x + c$, qui établit la relation entre le signal de l'appareil y (exprimant la hauteur du pic) et la concentration représentée par x . Les données numériques d'une courbe prise au hasard indiquent que ces constantes sont de l'ordre de $a = - 340$, $b = 1 610$, et $c = 82$ unités/mg l⁻¹ P.

Le terme b représente donc une variation de l'ordre de 1 600 unités de hauteur de pic par unité de changement de concentration.

4. Réactifs et étalons

La liste des réactifs utilisés sont classés dans le tableau ci-dessous pour un volume de 500ml. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau bidistillée.

Tableau 21 : liste des réactifs utilisés pour le dosage de l'ammonium

Réactif	Formule chimique	Marque	Pureté et Masse molaire (mg/mol)	Masse (mg)
Tartrate de potassium et de sodium	$C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$	Fluka	99%, M=282,23	16,5
Tri sodium citrate di hydraté	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	MERK	99%	12
Acide sulfurique	H_2SO_4		98%	5ml
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	Fluka	99%, M=53,49	0,3819
phénol	C_6H_5OH		99,5%, M=94,11	41,5
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Fluka	97%	20
Hypochlorite de sodium	$NaClO$			100ml
Sodium nitroprusside	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	Fluka	M=297,95	0,25

5. La préparation des réactifs :

A. Les réactifs :

- ✓ **solution tampon de tartrate de potassium et de sodium et de citrate de sodium (pour un volume de 500ml)**

On dissout 16,5 g de tartrate de potassium et de sodium et 12 g de citrate de sodium dans environ 400 ml d'eau. On ajoute environ 5 ml de HCl ou H_2SO_4 concentré afin que le pH de la solution atteigne $5 \approx 5,2$. En suite on ajoute environ 1 ml de Brij-35® (solution mousseuse). En fin on complète à 500 ml avec de l'eau bidistillée.

Ce réactif est stable pour 1 semaine. Il doit être conservé au frais et filtré si un dépôt se forme.

- ✓ **Solution de nitroprussiate de sodium**

On dissout 0,25 g de nitroprussiate de sodium dans environ 400 ml d'eau bidistillée et on complète à 500 ml avec de l'eau bidistillée.

Ce réactif doit être gardé dans une bouteille ambrée et n'est stable que pour 1 semaine.

- ✓ **Solution de phénol**

On Dissout 41,5g de phénol dans environ 300ml d'eau bidistillé, après agitation on ajoute 20 g de NaOH, on agite bien le mélange jusqu'à la disparition des pastilles puis on complète à 500 ml avec de l'eau bidistillée.

On conserve le réactif au frais, la solution n'est stable que pour une semaine.

B. Les solutions étalons et les standards

- Solution étalon mère d'azote ammoniacal de 7139.65 µmole/l

On dissout 0,3819g de NH_4Cl , dans environ 800 ml d'eau bidistillée, et on complète à 1 000 ml avec de l'eau bidistillée. Cette solution est stable pour 1 an.

- Solution étalon fille d'azote ammoniacal de 713.965µmol/l

Dans une fiole jaugée de 1 00 ml, on introduit à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon mère d'azote ammoniacal, dans environ 50 ml d'eau bidistillée, et compléter au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

- Solutions étalons d'azote ammoniacal

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau bidistillée, on introduit à l'aide de micropipettes 70, 140, 210, 350, 700 et 1400 µl de la solution étalon fille d'azote ammoniacal et on complète au trait de jauge avec de l'eau bidistillée.

Ces solutions sont refaites à chaque utilisation.

6. procédure expérimentale :

La procédure expérimentale est donnée par les différentes étapes suivantes :

- Assemblage le système à réaction.
- Démarrage les différents modules dans l'ordre suivant : l'échantillonneur, la pompe, le bain-marie, le détecteur, l'enregistreur, l'interface, l'ordinateur, l'écran et l'imprimante.
- Circulation des réactifs dans le système.
- Ajustement des conditions de dosage sur l'ordinateur en suivant les instructions du programme de l'appareil.
- Insertion des échantillons, les blancs, les étalons et les échantillons de contrôle sur l'échantillonneur (vérifier à ce que l'ordre et les positions des godets respectent les conditions du programme de l'appareil).
- Le dosage est effectué selon les instructions du programme de l'appareil.

Lorsque les dosages sont terminés, on arrête l'appareil en suivant les conditions du programme de l'appareil.

7. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d'analyse. Les résultats sont exprimés en µmol/l d'azote ammoniacal à l'aide de l'équation suivante. $C = A \cdot F$

Où :

C : concentration de l'azote ammoniacal dans l'échantillon (µmol/l);

A : concentration de l'azote ammoniacal dans la solution dosée (µmol/l);

F : facteur de dilution entre [40-100]

Pour avoir les concentrations massiques toutes les valeurs obtenues doivent être multiplié par 0.018mg/mole.

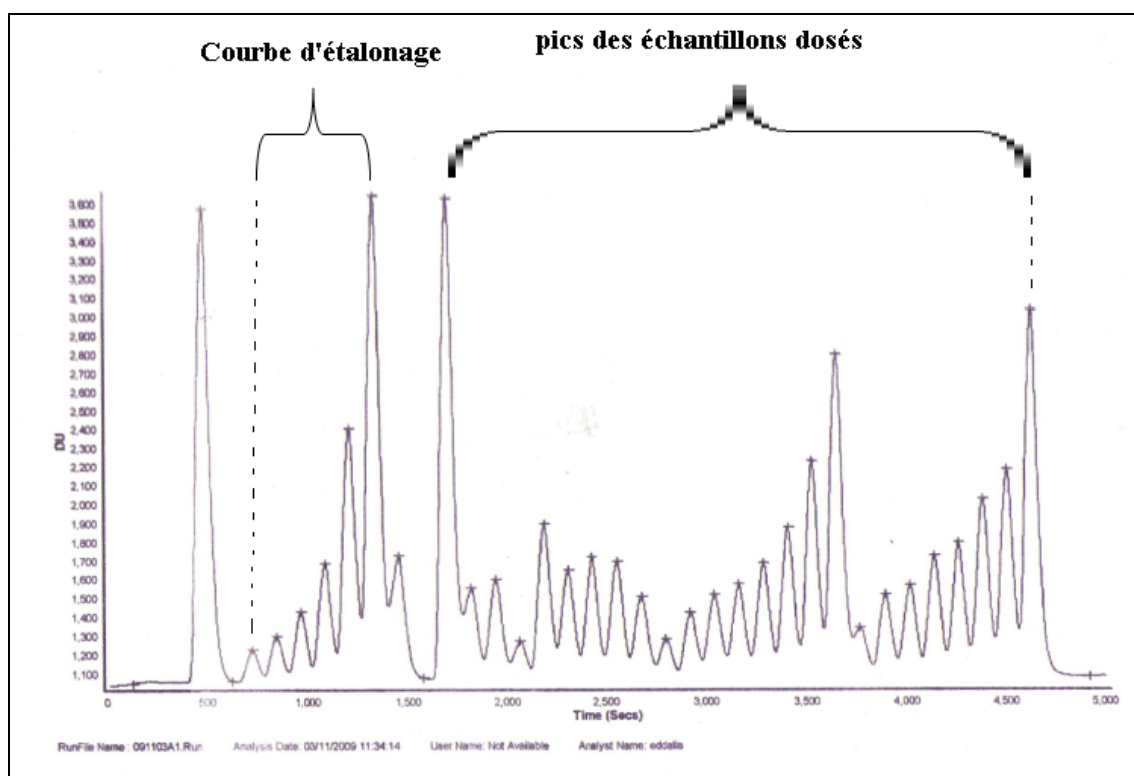


Figure 59: Les pics donnés par le «SAN PLUS » les concentrations de l'ammoniac sont données par l'hauteur du pic.

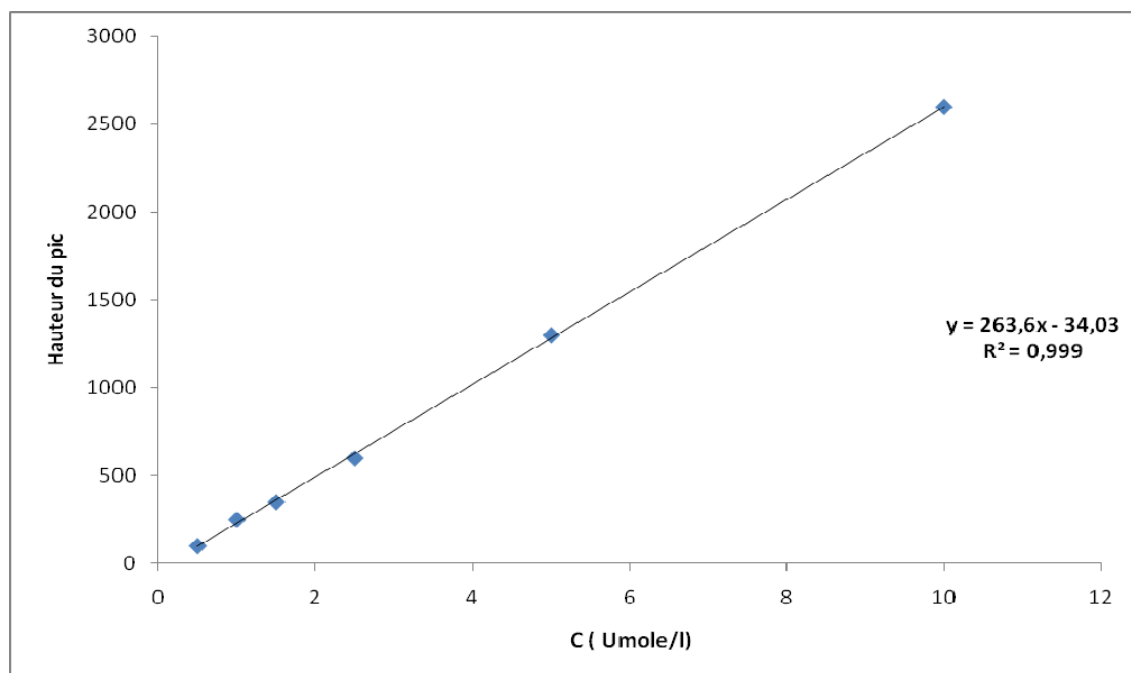


Figure 60 : la courbe d'étalonnage établie pour tous les échantillons dosés

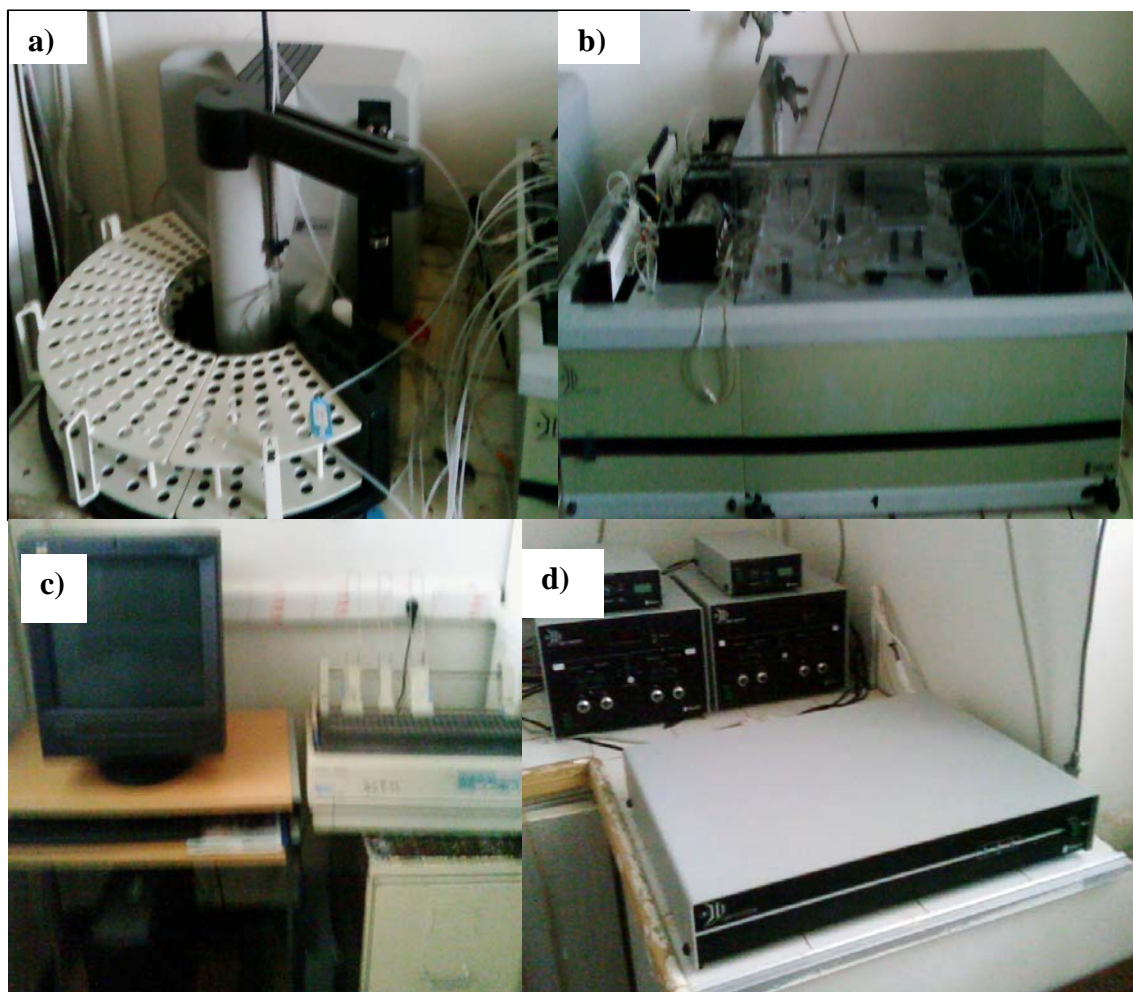


Figure 61 : le «SAN PLUS » de marque SKALAR, (a) l'échantillonneur, (b) San plus, (c) l'ordinateur relié au San plus, (d) le détecteur



Annexe II

Pour l'estimation des paramètres thermodynamique ($\Delta H_{\alpha}^{\circ}$, $\Delta S_{\alpha}^{\circ}$ et $\Delta G_{\alpha}^{\circ}$) des quatre substrats et sur toute la gamme des concentrations allant de 2 à 50 mg/l, ci-dessous nous représentons les tracés des courbes $\ln(K_d) = f(1/T)$:

1) Concentration de 2mg/l de NH_4^+

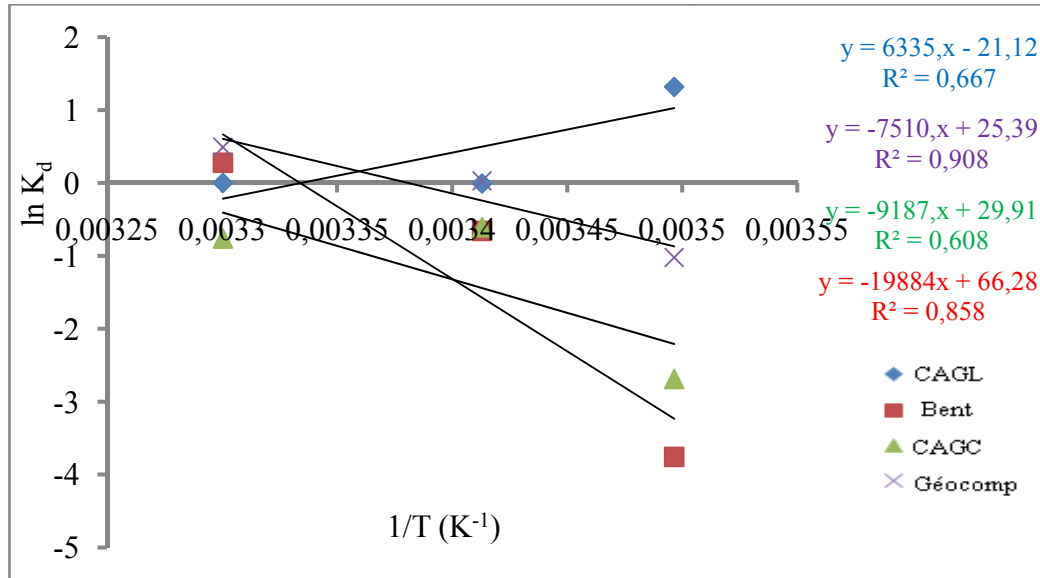


Figure 62 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=2\text{mg/l}$.

2) Concentration de 6 mg/l de NH_4^+

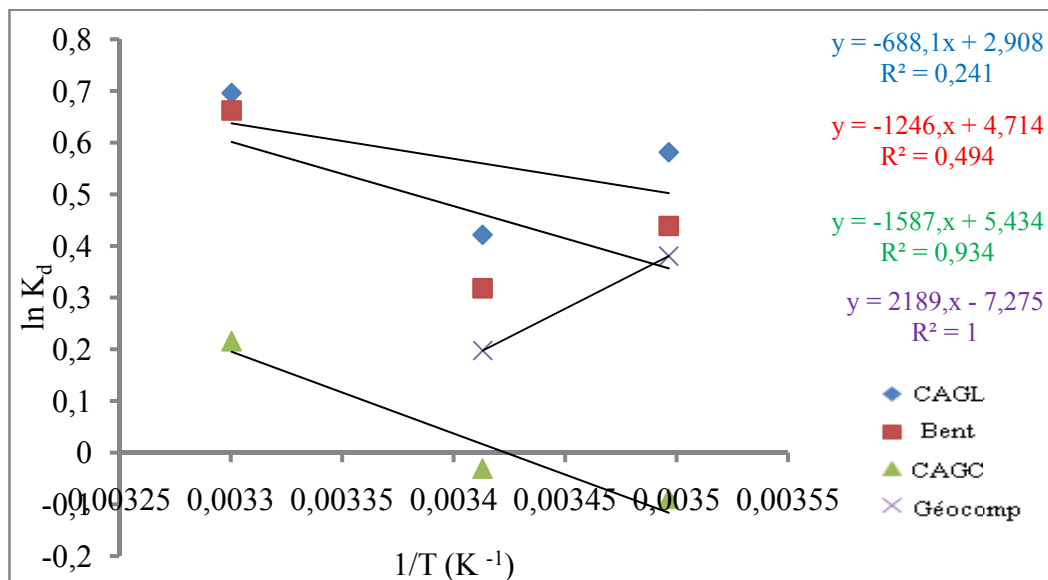
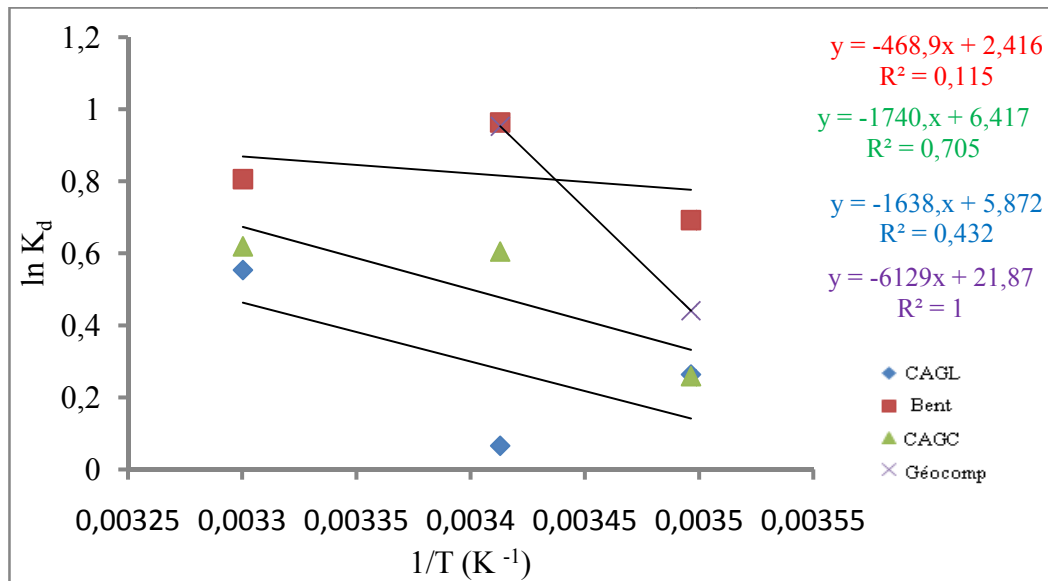
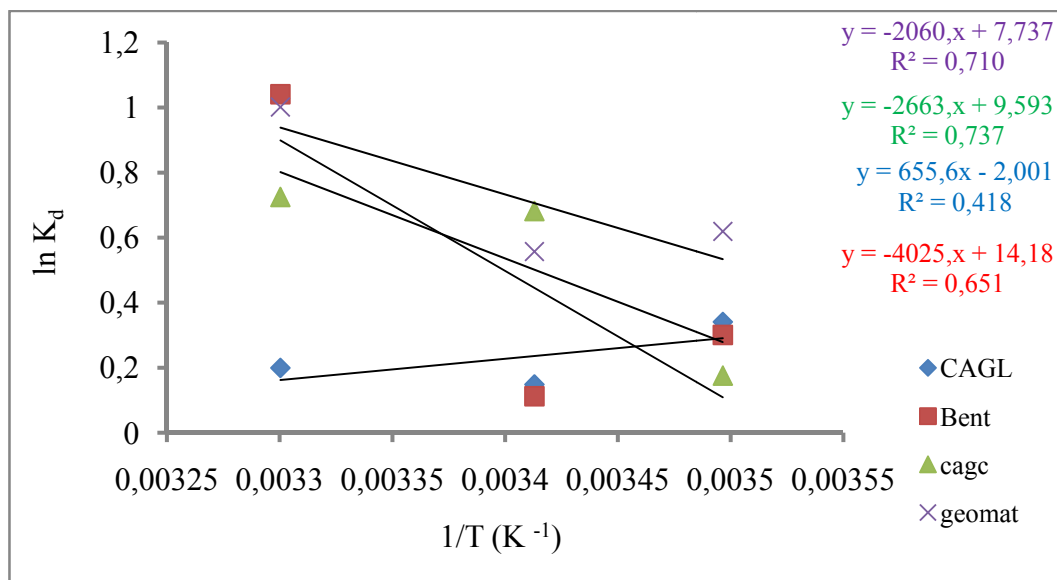
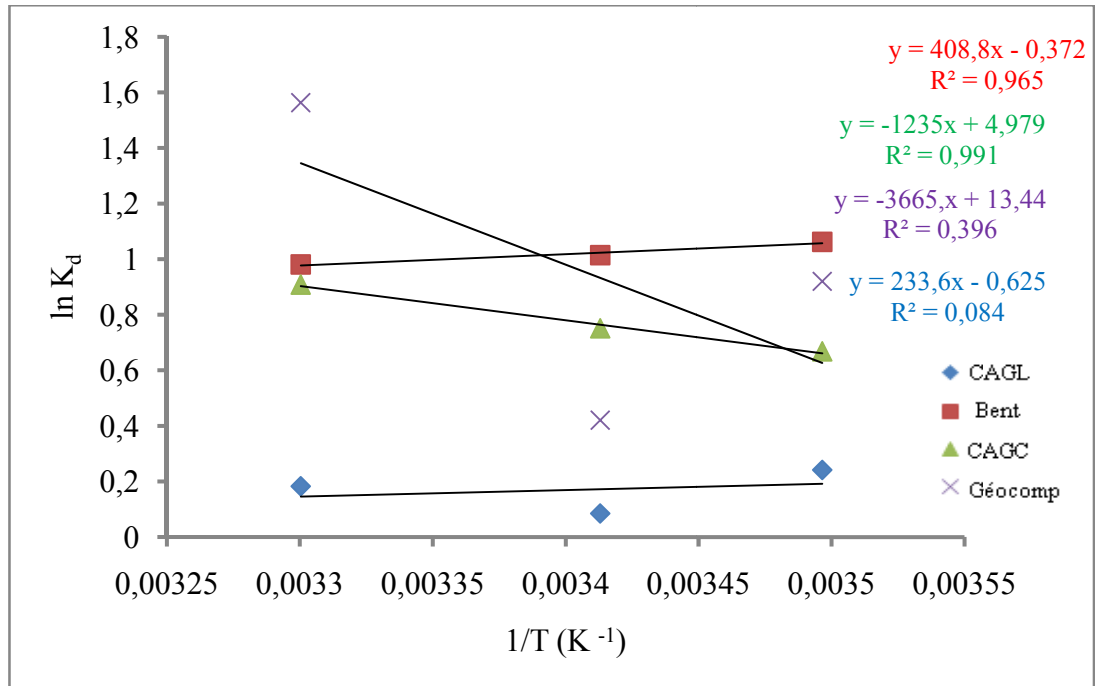
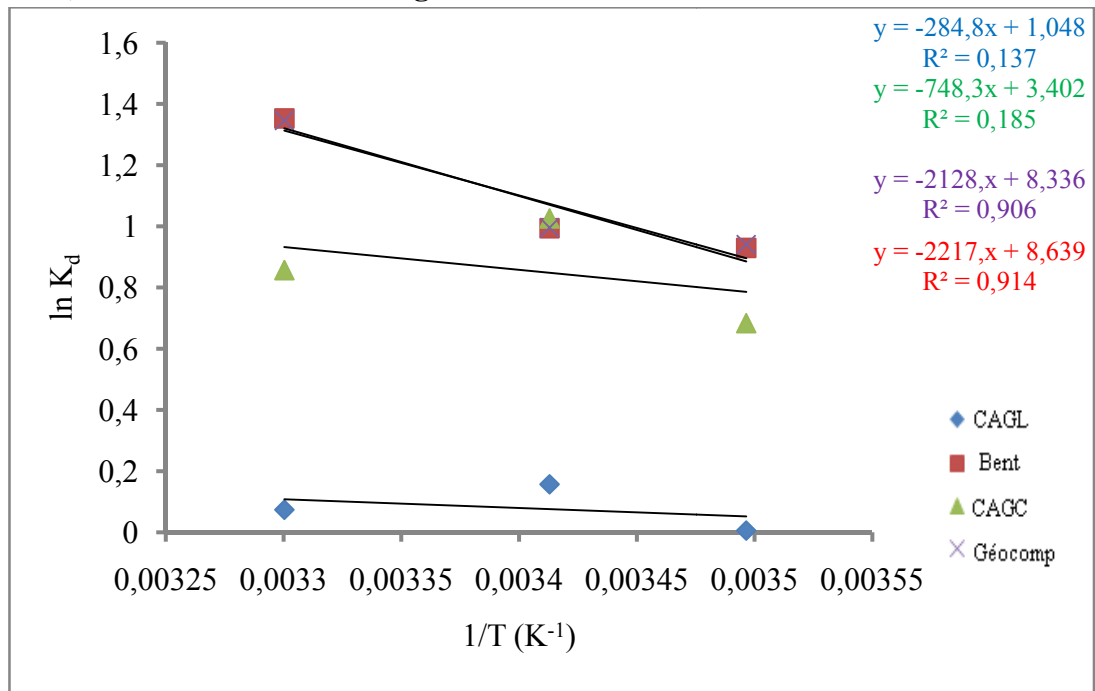
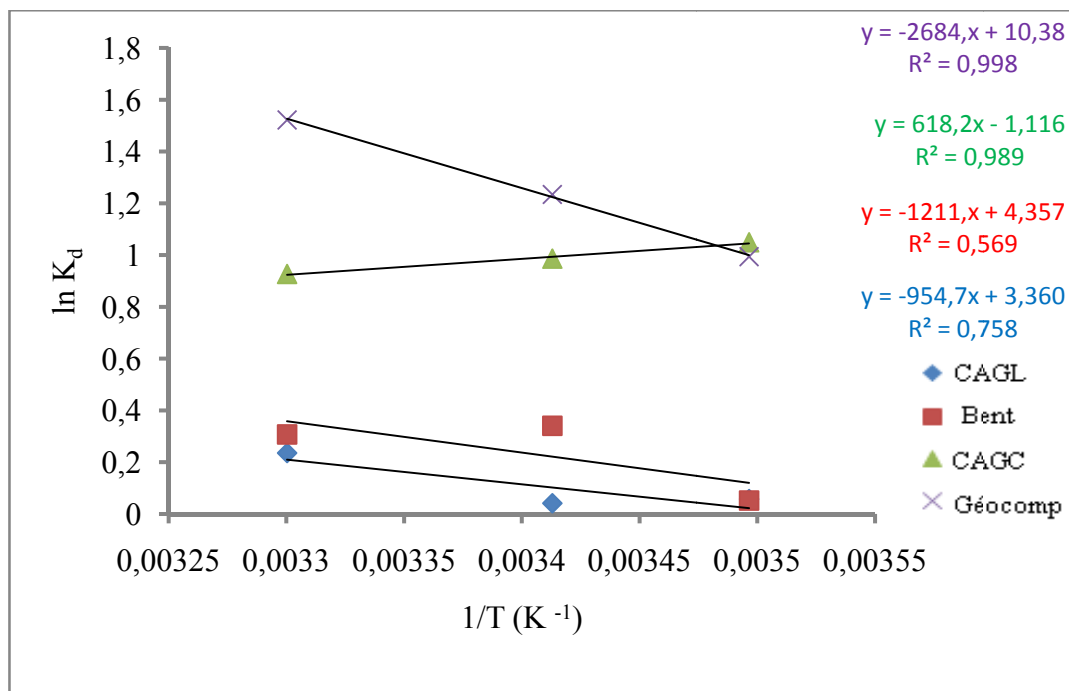
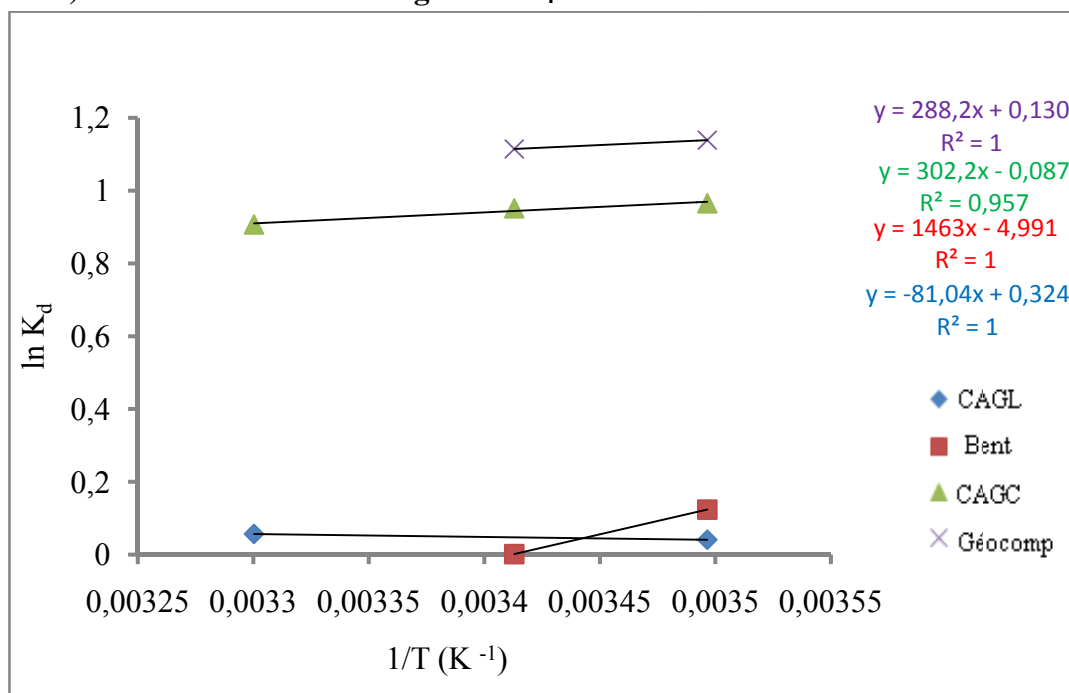


Figure 63 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=6\text{mg/l}$.

3) Concentration de 8mg/l de NH_4^+ Figure 64 : tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=8\text{mg/l}$.4) Concentration de 10 mg/l de NH_4^+ Figure 65 : tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=10\text{mg/l}$.

5) Concentration de 15 mg/l de NH_4^+ Figure 66 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=15\text{mg/l}$.6) Concentration de 20 mg/l de NH_4^+ Figure 67 : tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=20\text{mg/l}$

7) Concentration de 30 mg/l de NH_4^+ Figure 68 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats, $C_0=30\text{mg/l}$.8) Concentration de 50 mg/l de NH_4^+ Figure 69 : Tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour les quatre substrats. $C_0=50\text{mg/l}$.

الملخص

في إطار تطهير المياه الصادرة من محطات تربية الأسماك في الوسط المغلق وتجريدها من النشادر الموجودة فيها نجحنا في تحضير نوعان من المواد التي استعملناها في ترشيح المياه الملوثة بشوارد النشادر. النوع الأول عبارة عن "فحم حبيبي منشط" أما النوع الثاني فكان عبارة عن "جيو مركب غضاري" والتي تم تحضيرها عن طريق مواد أولية جد متوفرة في بلادنا. إن دراسة خصائص هذه المواد مكنتنا من التأكد من وجود اختلافات كبيرة بين النوعين سواء في الخصائص الكيميائية الفيزيوكيميائية والبنوي. الفحوم المنشطة تمتاز بوجود مساحة معتبرة للمساحات المجهرية، بنية بلورية غير منتظمة و قدرة تبادل للشوارد معدومة. عكس هذا بالنسبة للجيو مركب المكون أساسا من غضار (البنتونيت)، فهو يمتاز بمساحة ميزومسامية، خاصية كيميائية محبة للماء و خاصية تبادل للشوارد جد مرتفعة. كل هذه الخصائص الأساسية تتحكم في الخاصية الفيزيائية لنزع النشادر من الماء. تعرف هذه الظاهرة بالادمصاص بالنسبة للفحوم المنشطة وبالتبادل الأيوني أو تبادل للشوارد بالنسبة للجيو مركب الغضاري. إن دراسة تصرف كل هذه المواد تجاه شوارد النشادر تم عن طريق رسم ايزوترمات الادمصاص في كل من الدرجات الحرارية التالية 10° 20° 30° م وهذا بتغيير التركيز الابتدائي للمحاليل المحضرة و بتغيير درجات الحموضة (pH) أيضا. النتائج التي حصلنا عليها تبين كميات شوارد النشادر المحتجزة، وارتباطها بالخصائص الباطنية والجوهرية لهذه المواد و أيضا بشروط الحركة الحرارية للوسط المتفاعل. في النهاية إن استعمال هذه المواد في التصفية الحيوية على ارض الواقع تمر أساسا عبر تحسين الشروط العملية.

Résumé :

Dans le but d'éliminer l'ammoniac issu de l'élevage de poisson en milieu fermé, nous avons réussi à préparer des matériaux divisés filtrants de type carbonés (charbon actif en grain) et alumino-silicatés (géocomposite argileux) à partir des matières premières très abondantes dans notre pays. La caractérisation de ces substrats a permis de constater qu'il y a une différence importante entre les deux catégories de matériaux préparés tant sur plan chimique, physico-chimique que structural. En effet, les charbons actifs sont caractérisés par une surface microporeuse très développée, une surface spécifique interne élevée, une surface chimique hydrophobe, une structure cristalline amorphe (désordonnée) et une capacité d'échange cationique nulle. A l'opposé, le géocomposite formé essentiellement d'argiles bentonitiques est caractérisé par une surface mésoporeuse, une surface chimique hydrophile, une surface spécifique relativement modérée et une grande capacité d'échange cationique. Ces caractéristiques fondamentales conditionnent le phénomène physique d'élimination de l'ammoniac ionique dans l'eau : adsorption pour les charbons actifs et échanges cationiques pour les matériaux alumono-silicatés. L'étude du comportement de ces matériaux divisés à l'égard de l'ammoniac ionique a été appréciée par le tracé des isothermes d'adsorption en régime statique à 10° C, 20° C et 30° C, à différentes concentration et à différents pH. Les résultats obtenus montrent que le taux de rétention de l'ammoniac ionique dépend des caractéristiques intrinsèques des substrats mais aussi des conditions thermodynamiques du milieu réactionnel. Enfin, l'utilisation de ces matériaux dans le process de biofiltration et dans un contexte réel passe obligatoirement par l'optimisation des conditions opératoires.

Abstrat :

With the intention of elimination of ammonia coming from the animal husbandry of fish in closed middle, we succeeded in preparing filterable divided carbon materials of type (activated carbone in grain) and alumino-silicates (géocomposite loamy) from very abundant raw materials in our country. The characterisation of these substrates allowed to note that there is an important difference between both categories of materials prepared, both on plan chemical, physicochemical and structural. Indeed, activate carbone are characterised by a very developed microporous surface, a high internal specific surface, a chemical hydrophobe surface, an (incoherent) formeless crystal lattice and without capacity of cationique exchange. In the comparing, the géocomposite formed principally by loam bentonitiques is characterised by a mesoporous surface, an absorbent chemical surface, a relatively softened specific surface and a big capacity of cationique exchange. These fundamental characteristics condition the physical phenomenon of elimination of the ionic ammonia in the water: adsorption for active coals and exchanges cationiques for alumono-silicates materials. The study of the behaviour of these materials divided regarding the ionic ammonia was appreciated by the drawn of the isotherms of adsorption in static regim in 10° C, 20° C and 30° C, in different concentration and in different pH. Got results show that the rate of retention of the ionic ammonia depends on intrinsic characteristics of substrates but also conditions thermodynamics of réactionnel middle. Finally, the use of these materials in the process of biofiltering and in a real context passes inevitably by the optimisation of surgical conditions.