

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

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**Ecole doctorale ingénierie et environnement**  
**Option : Biotechnologie et environnement**  
**Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés**  
**(BIOGEP)**



**MEMOIRE DE MAGISTER**

Thème :

**TRAITEMENT DES REJETS AQUACOLES PAR  
ELECTROCOAGULATION**

Etudié par :

Mr yughurthen BENATMANE  
Ingénieur en Génie Biologie (USTHB)

Président du jury :	<b>E.BENYOUSSEF</b>	Professeur	<b>E.N.P</b>
Directeurs de mémoire :	<b>L.ADOUR</b>	Maître de conférences	<b>U.M.M.T-O</b>
	<b>M.DROUCHE</b>	Maître de conférences	<b>E.N.P</b>
Examineurs :	<b>H.LOUNICI</b>	Professeur	<b>U.M.M.T-O</b>
	<b>D.ABDESSEMED</b>	Professeur	<b>U.S.T.H.B</b>
	<b>R.BOUARAB</b>	Professeur	<b>E.N.P</b>

Année Universitaire 2009 – 2010

## *Remerciements*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur Hakim LOUNICI, Directeur du Laboratoire des Biotechnologies Environnementales BIOGEP de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et à Monsieur le Professeur Nabil MAMERI, pour leur accueil au sein du laboratoire.*

*Je remercie mes deux directeurs de mémoire, Madame Lydia ADOUR Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou et à Monsieur Madani DROUCHE Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique pour leurs suivi durant la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur le professeur BENYOUSSEF pour sa présidence de mon jury.*

*Je suis honoré également de compter parmi les membres du jury Monsieur le professeur Djamel ABDESSEMED de l'université de Bab-ezzouar, Monsieur Rabah BOUARAB professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et Monsieur Hakim LOUNICI, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.*

*Enfin, je suis heureux de remercier mes camarades du laboratoire des biotechnologies, pour leur aide et leur soutien moral.*

# SOMMAIRE

## Introduction

## Etude Bibliographique

### Chapitre I- L'Aquaculture

I-1- Introduction .....	3
I-2-L'aquaculture en Algérie .....	3
I-3- Description générale des techniques d'élevage de poisson .....	3
I-4- Les rejets piscicoles .....	6
I.4.1. Cas des matières en suspension .....	6
I.4.1.a. Pertes d'origine digestive.....	6
I.4.1.b. Pertes d'aliments non consommés.....	8
I.4.2.Cas de l'azote.....	8
I.4.2.1.Utilisation métabolique de l'azote.....	9
I.4.2.2. Excrétions azotées.....	9
I.4.2.3. Facteurs susceptibles de faire varier l'excrétion azotée .....	10
I.4.3.Cas du phosphore.....	11
I.4.3.1.Utilisation métabolique du phosphore.....	11
I.4.3.1.a.Répartition du Phosphore.....	11
I.4.3.1.b.Besoin des poissons en phosphore.....	11
I.4.3.2.Origine du phosphore.....	12
I.4.3.3.Les rejets de phosphore.....	12

### Chapitre II- Les Nitrates et procédés de traitement

II.1. Introduction .....	13
II.2. Généralités sur les nitrates.....	13
II.2.1. Cycle de l'azote.....	13
II.2.2. Nitrates et risques sanitaires.....	14
II.2.3. Origine des nitrates dans les eaux.....	15
II.2.4. Réglementation sur les nitrates.....	16

II.3. Traitements des nitrates.....	16
II.3.1. Introduction.....	16
II.3.2. Traitements biologiques.....	16
II.3.2.1. Dénitrification hétérotrophe.....	17
II.3.2.2. Dénitrification autotrophe.....	17
II.3.2.2.1. Dénitrification autotrophe à l'Hydrogène.....	17
II.3.2.2.2. Dénitrification autotrophe au Soufre.....	18
II.3.2.2.3. Dénitrification autotrophe au Fer.....	18
II.3.3. Traitements physico-chimiques.....	18
II.3.3.1. Echange d'ions.....	18
II.3.3.2. Procédés membranaires.....	19
II.3.3.2.1. Osmose inverse.....	19
II.3.3.2.2. Electrodialyse.....	20
II.3.3.3. Coagulation et électrocoagulation.....	20

## **Chapitre III-coagulation et electrocoagulation**

III.1. Coagulation-floculation.....	21
III.1.1.Théorie de la double couche .....	21
III.1.2. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation .....	22
III.1.3. Les étapes de l'agrégation.....	23
III.2. Le procédé d'électrocoagulation (EC) .....	24
III.2.1. Historique du procédé.....	24
III.2.2. Principes de l'électrocoagulation .....	24
III.3. Principales lois de l'électrolyse.....	27
III.4. Les différents types d'électrodes et de connexions électriques .....	28
III.5. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation.....	29
III.6.Chimie de l'aluminium et du fer .....	30
III.6.1. L'aluminium.....	30
III.6.2.Le fer .....	32

## **Etude Expérimentale**

### **Chapitre IV- Matériel et méthodes**

IV.1. Description du montage .....	36
IV.1.1. Le réacteur électrochimique.....	36
IV.1.2. Le réacteur agité.....	36
IV.1.3 L'alimentation stabilisée .....	36
IV.2. Description des moyens analytiques.....	37
IV.2.1. Mesure du pH .....	37
IV.2.2. Dosage des Nitrates .....	37
IV.2.3. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) .....	38
IV.2.4. Dosages du phosphore minéral dissous.....	38
IV.2.5. Dosage des MES .....	38
IV.3. Effluents piscicoles et leurs caractéristiques.....	39
IV.4. Traitement par électrocoagulation .....	40

### **Chapitre V- Résultats et Discussion**

V.I- ETUDE DE L'ELECTROCOAGULATION DES REJETS PISCICOLES PAR MODE MONOPOLAIRE (ECM).....	42
V.I.1- Influence du pH initial.....	42
V.I.2. Influence de l'intensité du courant .....	48
V.I.2.a. Mécanismes réactionnels aux électrodes .....	52
V.I.2.b. Efficacité du courant .....	54
V.I.3. Influence de la conductivité du milieu.....	57
V.II. ETUDE DE L'ELECTROCOAGULATION DES REJETS PISCICOLES PAR MODE BIPOLAIRE (ECB) .....	61
V.II.1. Influence de la distance inter-électrodes.....	61
V.II.2. Influence du nombre d'électrodes.....	63
V.II.3 Etude de l'efficacité d'enlèvement de divers polluants dans les eaux de rejet.....	66
V.II.3.1. Demande chimique en oxygène (DCO).....	67
V.II.3.2. Le phosphore.....	67
V.II.3.3. La matière en suspension (MES).....	68

V.II.3.4. Les paramètres bactériologiques.....	69
V.II.4 Consommation d'énergie.....	70
<b>Conclusion</b> .....	71
<b>Références Bibliographiques</b> .....	72
<b>Annexes</b>	

## **Liste des abréviations :**

Al : Aluminium

cm : centimètre

d : Distance inter-électrodes

DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg O<sub>2</sub>/l)

EC : Electrocoagulation

ECB : Electrocoagulation bipolaire

ECM : Electrocoagulation monopolaire

E% : Pourcentage d'élimination

Fe : Fer

g : Gramme

hab : Habitant

I : intensité du courant imposé (A).

Kg : kilogramme

KHP : Solution acide de phtalate de potassium

l : Litre

m<sup>3</sup> : Mètre cube

mS : Milli Siemens

MES : Matières En Suspensions (mg/l)

pHi : pH initial.

T : Température

TAC : Titre alcoométrique complet.

TDS : Taux de Solides Dissous.

U : Tension électrique (volts)

## Listes des photos, tableaux et figures

<b>Photo I.1 :</b> Poisson Tilapia espèce <i>Oreochromis niloticus</i> .....	4
<b>Photo I.2 :</b> Raceways .....	5
<b>Photo I.3 :</b> Bassin en dur.....	5
<b>Photo V.1:</b> Electrodes anodiques en Al (a) et Fe (b) avant et après traitement.....	50
<b>Photo V.2:</b> Effluent avant et après électrocoagulation bipolaire.....	62
<b>Tableau I.1:</b> Composition de l'aliment complet pour poissons géniteurs.....	5
<b>Tableau II.1 :</b> Principales origines des $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$ dans l'environnement .....	15
<b>Tableau II.2 :</b> Techniques d'élimination des nitrates.....	16
<b>Tableau III.1:</b> Réactions de réduction de $\text{Al}^{3+}$ .....	31
<b>Tableau IV. 2 :</b> Analyses bactériologiques des eaux de rejet d'élevage du poisson d'espèce Tilapia (été 2009).....	33
<b>Tableau IV.1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques des eaux de rejet d'élevage du poisson d'espèce Tilapia (été 2009).....	34
<b>Tableau V.1 :</b> Efficacité du courant pour la dissolution anodique de l'aluminium au cours des traitements d'électrocoagulation monopolaire des eaux de rejets piscicoles.....	49
<b>Figure I.1 :</b> Représentation schématique de l'utilisation de l'azote ingéré chez le poisson....	8
<b>Figure I.2 :</b> Cycle de l'azote dans le milieu aquatique.....	9
<b>Figure II.1 :</b> Le cycle de l'azote.....	14
<b>Figure II.2 :</b> Schéma du procédé d'osmose inverse.....	19
<b>Figure III.1:</b> Potentiel électrique de particules colloïdales.....	22
<b>Figure III.2:</b> Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'électrocoagulation (simple cellule d'électrocoagulation).....	25
<b>Figure III-3:</b> Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Bensadok et <i>al</i> , 2007).....	32



<b>Figure III.4:</b> Diagramme de Pourbaix du fer montrant la région de l'EC (Moreno et al, 2007).....	35
<b>Figure IV.1 :</b> Schéma du réacteur d'électrocoagulation (en batch).....	31
<b>Fig.V.1:</b> Evolution des concentrations résiduelles en nitrates en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial .....	38
<b>Fig.V.2:</b> Rendement d'élimination des nitrates en fonction du pH initial au bout de 200mn de traitement sur électrodes en Fe en mode monopolaire.....	39
<b>Fig.V.3:</b> Répartition molaire du fer II en fonction du pH (Neff, 2003).....	40
<b>Fig.V.4:</b> Répartition molaire du fer III en fonction du pH (Neff, 2003).....	40
<b>Fig.V.5:</b> Diagramme donnant la variation du pH du milieu avant et à la fin du traitement d'électrocoagulation monopolaire pour différentes valeurs du pH initial (Cas des électrodes en Fer).....	41
<b>Fig.V.6:</b> Distribution des espèces hydroxylées de l'Al en fonction du pH dans une solution simple d'aluminium à 25°C, [Al] total =0,7g/.....	42
<b>Fig.V.7:</b> Evolution des concentrations des nitrates en fonction du temps à différentes intensités de courant .....	44
<b>Fig.V.8:</b> Evolution des concentrations résiduelles des nitrates en fonction du temps à différentes salinité du milieu.....	50
<b>Fig.V.9:</b> Evolution du taux d'élimination des nitrates en fonction de la teneur en sel. Cas des électrodes en Fe, temps d'électrocaogulation monopolaire= 200mn.....	51
<b>Fig.V.10:</b> Evolution du taux d'élimination des nitrates en fonction de la teneur en sel. Cas des électrodes en Al, temps d'électrocoagulation monopolaire=140mn.....	52
<b>Fig.V.11:</b> Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes distances inter-électrodes.....	54
<b>Fig.V.12:</b> Evolution des concentrations résiduelles en nitrates en fonction du temps à différents nombre d'électrodes placés en mode bipolaire.....	56
<b>Fig.V.13:</b> Effet du nombre d'électrodes sur l'abattement des nitrates.....	58
<b>Fig.V.14:</b> La DCO des échantillons d'eaux de rejets prélevés à l'entrée et à la sortie de l'unité d'électrocoagulation bipolaire avec électrodes en Fe et en Al.....	60
<b>Fig.V.16:</b> La concentration en MES dans les échantillons d'eaux de rejets prélevés à l'entrée et à la sortie de l'unité d'électrocoagulation bipolaire avec électrodes en Fe et en Al.....	61

# ***INTRODUCTION***

## **INTRODUCTION GENERALE**

L'aquaculture constitue une activité récente dans le Maghreb qui puise, néanmoins, ses racines il y a près d'un siècle dans cette région. Restreinte au début, dans le domaine continental, l'activité s'est étendue par la suite dans les milieux saumâtres et marins. Bien que, les acquis soient sensiblement différents d'un pays à un autre, en raison des conditions hydro-biologiques locales difficilement comparables, à l'exception d'une baisse de la pluviométrie qui a touché l'ensemble du bassin sud méditerranéen, la dynamique aquacole provient d'une même motivation : la compensation de la baisse de capture des produits de la pêche.

L'aquaculture intensive est considérée comme une source de pollution. Les formes de pollution sont variées : organique (aliment non consommé), chimique (ammoniac), bactériologique (germes pathogènes), etc.... Les flux polluants peuvent être importants, localement et géographiquement. Surtout que, le volume de ces effluents est en progression continue, en raison de l'augmentation du prix des viandes et des poissons sauvages, la demande en poisson d'élevage ne cesse d'augmenter d'où une production qui croît d'année en année.

Plusieurs méthodes de traitement des effluents issus de l'aquaculture telles que : les traitements physiques (filtration), chimiques (coagulation-floculation) ou biologiques (fermentations hétérotrophes et autotrophes) ont été étudiées et ont été mises en oeuvre. Ces techniques semblent être intéressantes cependant limitées, de part, le caractère très dilué des polluants et les grands volumes d'eau à traiter. La coagulation étant un traitement tertiaire dit de polissage.

Ce travail s'est porté sur l'étude du procédé d'électrocoagulation appliqué dans le traitement des eaux piscicoles, principalement, chargées en nitrates. L'intérêt de ce procédé réside dans l'efficacité du couplage de la coagulation chimique et d'un courant électrique dans l'élimination de diverses formes de polluants particulaires, colloïdales et solubles. L'objectif fixé est de réduire au maximum et dans un délai très court les effets négatifs et indésirables de ces effluents en vue de la réutilisation des eaux traitées pour la culture des poissons ou de leur rejet dans le milieu aquatique sans causer un déséquilibre de son écosystème.

Ce mémoire de magister comporte plusieurs chapitres de I à V :

Le chapitre I traite de l'aquaculture, en général, et de son état des lieux en Algérie plus particulièrement, de ces méthodes d'élevages ainsi que de la nature de ses effluents.

Le chapitre II étudie les nitrates qui représentent les principaux polluants de notre effluent ainsi que ses différents procédés de traitement physique, chimique et biologique.

Le chapitre III présente, en détail, le traitement qui a été choisi, dans ce travail, pour effectuer l'épuration de notre effluent piscicole : l'électrocoagulation-floculation.

Le chapitre IV décrit les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques de l'effluent étudié, le dispositif expérimental mis au point, ainsi que, les analyses effectuées sur les prélèvements périodiques.

Le chapitre V présente l'ensemble des résultats obtenus sur les différents essais établis. Il détaille l'influence des paramètres de l'électrocoagulation sur la cinétique de traitement de dépollution azotée : - pH initial

- intensité de courant
- conductivité du milieu
- nombre d'électrodes en mode bipolaire.

Et enfin, une conclusion et des perspectives générales viendront clore ce mémoire.

***ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE***

***CHAPITRE I***  
***L'AQUACULTURE***

### **I.1. Introduction**

L'aquaculture, qui est l'élevage d'organismes aquatiques : poissons, mollusques, crustacés et plantes aquatiques inclus, n'a cessé de se développer au cours de ces dernières années, partout dans le monde.

En effet, les poissons d'élevage ne devraient pas tarder à supplanter les espèces sauvages dans l'alimentation humaine. Près de la moitié des 110 millions de tonnes de poissons, de coquillages et de mollusques consommés chaque année, proviennent d'élevages, selon les données de l'Organisation des Nations Unies pour l'agriculture et l'alimentation (FAO).

La part de l'aquaculture ne peut que croître : de nombreuses espèces sauvages sont surexploitées. Les océans ne pourront pas fournir les 30 millions de tonnes de poissons supplémentaires nécessaires pour maintenir la consommation moyenne à l'horizon 2050.

### **I.2. Aquaculture en Algérie**

L'Algérie se distingue, parmi les pays méditerranéens, par sa très faible production : en 2002, elle a atteint seulement 476 tonnes. Cette production ne peut compenser le déficit en produits de la pêche. Bien que le ratio alimentaire est passé de 3,02 kg/hab/an (en 1999) à 5,12 kg/hab/an (en 2003), cela reste bien en dessous de celui des pays maghrébins voisins: le Maroc 8,5 kg/hab/an (en 1996) et la Tunisie 10,5 kg/hab/an (en 1996). Quand à la moyenne mondiale, elle est de 13,4 kg/hab/an (en 1996). Il est à noter que le ratio de consommation de poisson minimale à atteindre selon l'OMS est de 6,2 kg/hab/an (en 2001).

La couverture de ce déficit en poisson en Algérie ne peut être assurée par la pêche maritime, du fait de l'étroitesse de son plateau continental et par l'escarpement de sa côte. Donc, l'Algérie devra favoriser le développement de l'aquaculture, et il est impératif de doter cette activité d'une politique nationale globale à travers des programmes d'action à court terme, à moyen terme et à long terme.

### **I.3. Description générale des techniques d'élevage de poissons**

Pour la valorisation de l'aquaculture continentale et principalement saharienne, le CNRDPA (Centre National de Recherche et Développement pour la Pêche et l'Aquaculture) a effectué des opérations de reproduction naturelle du poisson Tilapia appartenant à l'espèce *Oreochromis niloticus* (Photo I.1) en milieu contrôlé depuis fin 2002. Le poisson Tilapia s'adapte bien aux températures élevées régnant dans les pays chauds (allant jusqu'à 42°C).



*Photo I.1* : Poisson Tilapia espèce *Oreochromis niloticus*

### Caractéristiques de l'espèce

**Origines** : l'Afrique, le bassin du Nil et les grands fleuves (Niger, Volta, Sénégal,...etc).

### Systématique :

- **Règne** : animal
- **Embranchement** : métazoaires
- **Super classe** : gnatostomes
- **Classe** : poissons
- **Sous classe** : téléostéens
- **Ordre** : perciformes
- **Super famille** : percoides
- **Famille** : cichlidae
- **Genre** : *Oreochromis*
- **Espèce** : *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758)

Au niveau des infrastructures du CNRDPA, le travail est basé sur la réalisation des opérations de production d'alevins de Tilapia en utilisant des géniteurs avec un sex ratio de 7 femelles pour 3 mâles adultes correspondant à un poids moyen de 500g.

Les géniteurs sont placés dans des raceways (sorte de bassin sur pied) et des bassins en dur (béton) destinés à la reproduction et ce après leur lavage et leur désinfection. Les structures d'élevage utilisées sont :

- 09 raceways en PVC de dimensions 0,8m x 4,2m (*Photo I.2*)
- 01 bassin en dur de dimension 7,5m x 4m (*Photo I.3*).





**Photo 1.2 :** Raceways



**Photo 1.3 :** Bassin en dur

Le nourrissage des poissons est de l'ordre de 20g de granulés (*Tableau 1.1*) par poisson deux fois par jour. Le renouvellement partiel (1/3 du volume) de l'eau douce des raceways et bassins se fait tous les 2 jours par trop-plein, en plus, de la vidange totale de l'eau chaque mois nécessaire pour éliminer les substances décantables et indésirables, ces volumes peuvent représenter des dizaines de m<sup>3</sup>/mois. Les débits évacués peuvent être beaucoup plus grands dans les stations d'élevage intensif telle que la station de Ouargla.

<b>Ingrédients</b>	<b>Teneurs</b>
Protéines brutes	58%
Matières grasses	12%
Cendres brutes	10,5%
Cellulose brute	0,5%
Phosphore total	1,6%
Sulfate cuivrique II Pentahydrate/cuivre	5 mg/kg
Vitamine E	200 mg/kg
Vitamine D3	3000 UI/kg
Vitamine A	22500 UI/Kg
Vitamine C	300 mg/kg

**Tableau 1.1:** Composition de l'aliment complet pour poissons géniteurs (d'après JAUNCEY et ROSS, 1982).

#### **I.4. Les rejets en pisciculture**

L'impact des piscicultures sur le milieu aquatique et par conséquent sur l'environnement est essentiellement d'origine nutritionnelle. Il résulte, directement, de l'alimentation des poissons qui entraîne la production de déchets (dits déchets piscicoles) classés en deux grands types :

- ↳ les matières en suspension
- ↳ les substances dissoutes (principalement azotées et phosphorées)

##### **I.4.1. Cas des matières en suspension**

Les problèmes liés aux matières en suspension provenant des aliments non-ingérés et non-digérés sont considérables. La réduction de ces rejets repose, d'une part, sur la bonne gestion de l'alimentation en établissant des bases nutritionnelles et comportementales et d'autre part, sur l'évaluation de l'utilisation digestive des aliments. L'objectif étant d'obtenir un aliment le plus digeste possible.

Les matières en suspension sont issues :

- ↳ des déchets d'origine fécale constituant les aliments non ou partiellement digérés.
- ↳ des particules alimentaires non consommées par les poissons

##### **I.4.1.a. Pertes d'origine digestive**

La digestibilité d'un aliment, conditionnant les rejets de matières fécales, représente la proportion de la matière sèche ingérée par le poisson qui subit l'action des enzymes digestives et fournit à l'organisme les éléments nutritifs (acides aminés, sucres, acides gras) qui passent à travers la barrière intestinale.

##### **↳ digestibilité des protéines**

D'une manière générale, les protéines alimentaires sont très bien digérées par les poissons (digestibilité >80%) puisque chez la plupart des téléostéens (classe regroupant la majorité des poissons actuels), tout l'équipement enzymatique nécessaire à la dégradation des protéines alimentaires est présent dès les stades précoces. La digestibilité des protéines est, cependant, fonction de facteurs directement liés à la qualité des matières premières comme :

➤ La présence éventuelle de facteurs anti-nutritionnels : les poissons sont extrêmement sensibles aux facteurs anti-trypsiques (facteurs gênants la digestion) présents dans les matières premières d'origine végétale comme dans le cas du soja. Le recours à des traitements

hydrothermiques comme l'extrusion des matières premières ou des aliments permet d'améliorer l'utilisation digestive de tels apports alimentaires.

- La sur-cuisson des matières premières qui provoque une dénaturation des protéines
- La trop grande taille des particules : la granulométrie des matières premières est à surveiller du fait qu'elle conditionne la disponibilité des nutriments de ces dernières.

↳ **digestibilité des matières grasses**

Les lipides à bas point de fusion, qu'ils soient d'origine végétale ou animale sont généralement très bien digérés (>90%) par les poissons. La température peut affecter, toutefois, cette digestibilité. Lorsque la température diminue, les lipides contenant de fortes proportions d'acides gras saturés à chaînes moyennes comme le suif (au point de fusion élevé) ont une digestibilité qui diminue.

↳ **digestibilité glucidique**

Ce sont les glucides et en particulier l'amidon qui contribuent le plus aux pertes fécales. La faible digestibilité de l'amidon est liée à la faible activité amylasique des poissons en général, mis à part certaines espèces comme la carpe herbivore ou encore le Tilapia. La digestibilité est fonction de :

- la nature de l'amidon
  - Les proportions relatives d'amylose et d'amylopectine jouent sur la digestibilité de l'amidon (elle diminue quand l'amylose augmente).
  - La taille et l'intégrité des grains d'amidon : la digestibilité diminue quand la taille des grains d'amidon augmente. Le traitement thermique ou l'extrusion, en altérant la structure du grain augmente la digestibilité de l'amidon (gélatinisation).
- la température

Par conséquent, la présence de matière première d'origine végétale contenant de grandes quantités d'amidon, contribuera à l'augmentation des déchets fécaux. Un traitement hydrothermique préalable des matières premières (cuisson-extrusion, floconage, toasting) est ainsi nécessaire pour améliorer la digestibilité et augmenter l'apport en énergie digestible des aliments. Aussi, un taux de gélatinisation supérieur à 70% est nécessaire pour améliorer la digestibilité des glucides.

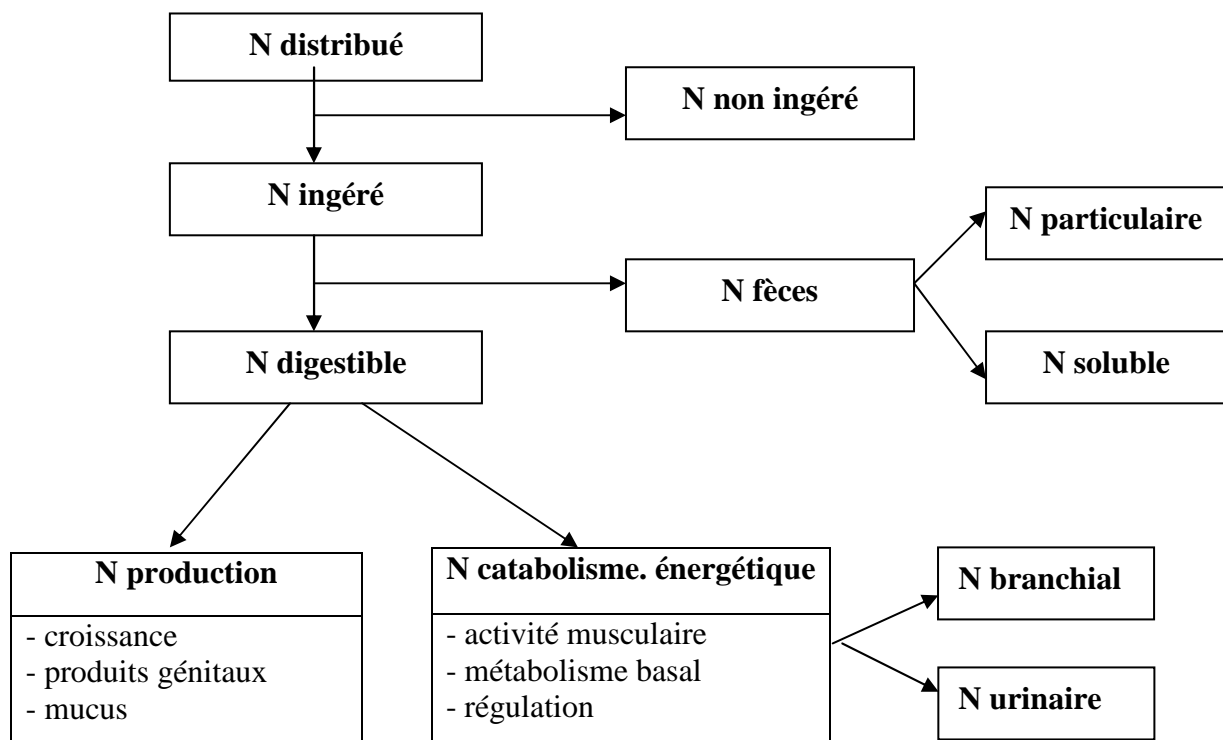
**I.4.1.b. Pertes d'aliments non consommés**

Les causes de perte d'aliments sont multiples. Parmi celles-ci, nous pouvons citer trois exemples représentatifs :

- ↳ En élevage, une bonne gestion de l'alimentation passe par une adéquation entre la quantité d'aliments distribuée et la quantité d'aliments ingérée. Cet objectif n'est pas facilement atteint et bien souvent, la quantité d'aliments distribuée dépasse les besoins, d'où une pollution de l'eau.
- ↳ Toute modification de la nature de l'aliment (qualité des matières premières, appétence, quantité d'énergie digestible, rapport protéine/énergie) risque d'altérer le comportement alimentaire des poissons et entraîner une non consommation de l'aliment.
- ↳ Qualité physique des aliments : la présence de fines particules et de poussières est imputable tant à un défaut de fabrication d'aliment qu'au stockage et à la manutention de celui-ci. Si lors des distributions manuelles, il est aisé d'éliminer ces fines particules, cela devient difficile dans des conditions d'alimentation mécanique plus ou moins automatisée.

**I.4.2. Cas de l'azote**

En priorité, il est nécessaire de garder en mémoire le schéma d'utilisation de l'azote ingéré par le poisson (*Fig I.1*).



**Figure I.1** : Représentation schématique de l'utilisation de l'azote ingéré chez le poisson

(SOURCE : A. DOSDAT)

### **I.4.2.1. Utilisation métabolique de l'azote**

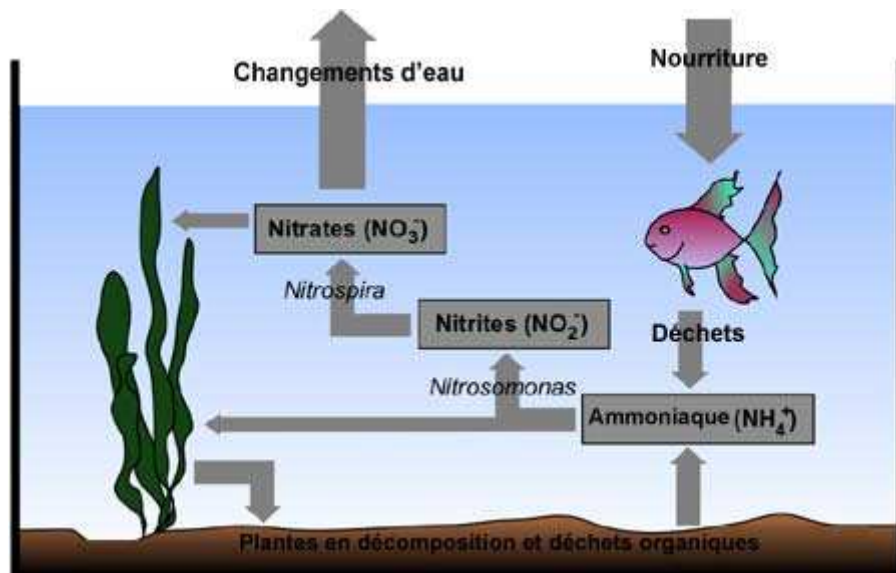
Les protéines interviennent à deux niveaux dans le métabolisme des poissons:

- ↳ Intervention dans la synthèse des molécules protidiques (anabolisme) à partir des acides aminés constitutifs.
- ↳ Intervention dans le catabolisme, les poissons possédant une capacité remarquable à dégrader les protéines alimentaires pour couvrir leurs besoins énergétiques.

### **I.4.2.2. Excrétions azotées**

Les poissons sont des animaux ammoniotéliques (excrétion préférentielle de l'azote sous forme ammoniacale) et sont à même de tirer davantage d'énergie nette des nutriments protéiques puisqu'ils poursuivent la dégradation de ces derniers jusqu'à l'ammoniac, plus "économique" à produire que, par exemple, l'urée chez les vertébrés supérieurs (uréotéliques), ou l'acide urique chez les oiseaux (uricotéliques).

Cette particularité et le mode de vie aquatique permettent à certaines espèces téléostéens de se débarrasser de façon efficace des déchets du métabolisme azoté, sans avoir à recourir à la conversion de l'ammoniaque (toxique) en urée (*Fig I.2*).



*Figure I.2 : Cycle de l'azote dans le milieu aquatique*

Des molécules plus complexes sont également excrétées par les poissons téléostéens, mais à un niveau beaucoup plus faible :

- Acides aminés
- Créatine
- Acide urique
- Oxyde de triméthylamine (TMAO)

La proportion d'azote excrétée sous forme ammoniacale peut représenter, selon les espèces et les conditions d'environnement, jusqu'à 90% de l'azote total excrété. De même, l'excrétion sous forme uréique peut atteindre 25 à 40% chez certaines espèces de téléostéens.

#### **I.4.2.3. Facteurs susceptibles de faire varier l'excrétion azotée**

Les facteurs susceptibles de faire varier l'excrétion azotée sont multiples :

↳ Le principal facteur de variation est la quantité d'aliment ingéré (elle-même fonction de nombreux facteurs comme la concentration de l'aliment en énergie) et la concentration de la ration en azote.

↳ Le ratio « protéines/énergie digestible » conditionne les rejets en azote. Une diminution de ce rapport par augmentation du taux de lipides ou de glucides digestibles permet d'épargner des protéines pour la fourniture d'énergie et de diminuer ainsi l'excrétion d'ammoniac. C'est le niveau d'énergie non protéique du régime qui est déterminant. Sur ce principe sont apparus les aliments '*peu polluants*'.

↳ L'excrétion azotée varie quantitativement avec les conditions de milieu (température, salinité, densité, stress).

↳ Une augmentation des teneurs en ammoniac dans l'eau entraîne une baisse de son excrétion par les poissons suite à l'augmentation du taux d'ammoniac sanguin.

↳ Pour une espèce donnée, l'excrétion soluble d'azote total et d'azote ammoniacal diminue avec le poids individuel de l'animal (1000 poissons de 1g excréteront plus qu'un poisson de 1kg).

↳ La qualité des matières premières et l'équilibre en acides aminés de la ration:

Toute carence du régime en un acide aminé indispensable entraîne une augmentation des rejets azotés. Aussi, le profil en acides aminés de l'ensemble des matières premières incorporées dans un aliment doit refléter les besoins du poisson.

↳ L'excrétion azotée varie en qualité et en quantité selon les espèces.

### **I.4.3.Cas du phosphore**

Compte tenu du rôle du phosphore dans les phénomènes d'eutrophisation, il est indispensable de tenir compte de l'émission de ce dernier dans les milieux aquatiques. En effet, l'augmentation de la production primaire (végétaux photosynthétiques), premier maillon du phénomène d'eutrophisation, est sous l'influence du rapport nitrate/phosphore (rapport de Redfield). C'est généralement le phosphore qui est limitant en eau douce et l'azote en eau de mer. (Kaushik S.J., 1990).

#### **I.4.3.1.Utilisation métabolique du phosphore**

##### **I.4.3.1.a.Répartition du Phosphore**

- Le phosphore est présent en grande quantité dans les tissus osseux (85 à 90% du phosphore total).
- Il est présent dans les molécules du support de l'information génétique (les acides nucléiques, ADN, ARN), et dans celles du métabolisme énergétique qui stockent et redistribuent l'énergie (les phosphates énergétiques ATP, ADP, phosphocréatine). Aussi, nous retrouverons du phosphore dans toutes les cellules de l'organisme.

Chez les poissons, le phosphore sanguin d'origine alimentaire, le plus souvent inorganique, est "assimilé" en tout premier lieu au niveau du foie. Ce dernier l'incorpore dans les molécules organiques qui seront ensuite distribuées aux autres organes. Le phosphore absorbé va donc s'accumuler dans un premier temps dans les tissus mous (foie, rein, muscles, sang,...) avant d'être fixé dans les os.

Au final, nous trouvons des teneurs en phosphore de 6 à 7% dans les os et de 0,2 à 0,8% dans les muscles.

##### **I.4.3.1.b.Besoin des poissons en phosphore**

Le phosphore joue un rôle primordial dans le métabolisme azoté, lipidique, glucidique et énergétique en plus de son rôle de constituant cellulaire et membranaire.

Les conséquences les plus visibles d'une carence en phosphore sont :

- Un ralentissement de croissance squelettique et massale accompagnant la perte de l'appétit.
- Des déformations osseuses (crâne, squelette) liées à une mauvaise calcification.
- Des taux de phosphore alimentaire anormalement bas entraînent la diminution de la rétention de l'eau par le poisson et l'augmentation des dépôts lipidiques (synthèse des acides gras à partir des acides aminés, inhibition de l'oxydation des graisses et/ou inhibition de leur utilisation énergétique) (Lupatsch I., Kissil GW.,1998).

Le besoin en phosphore des poissons se situe entre 0,4 et 0,9% de l'aliment distribué mais il semble plus judicieux aujourd'hui d'exprimer ce besoin en quantité nécessaire par unité de gain de biomasse pour s'affranchir des variations d'apports en fonction des indices de conversion alimentaire.

#### **I.4.3.2.Origine du phosphore**

Même si l'absorption du phosphore d'origine environnementale est possible, du fait des faibles concentrations de phosphate dans les eaux douces ou marines, la voie alimentaire représente la principale source d'approvisionnement.

La disponibilité du phosphore est extrêmement variable en fonction des espèces (tendance herbivore ou carnivore) mais également des matières premières :

- ↳ Les farines de poissons, principales sources de protéines des aliments pour poissons, comportent de l'ordre de 2% à 3,5% d'un phosphore disponible à 60–80%.
- ↳ Les sels mono et dicalciques, apportés comme suppléments alimentaires en alimentation animale, sont plus digestibles que les sels tricalciques. En effet, plus le sel est soluble, meilleure est sa disponibilité.
- ↳ Le phosphore d'origine végétale, en grande partie sous forme d'acide phytique est très peu utilisable par les poissons comportant un estomac, du fait de l'absence de l'enzyme phytase spécifique. De plus, l'acide phytique peut conduire à la formation de sels insolubles dans le tractus digestif et diminuer la digestibilité des protéines chez certains poissons. Il est cependant possible d'améliorer la disponibilité du phosphore phytique grâce à l'ajout de phytases dans l'aliment.

#### **I.4.3.3.Les rejets de phosphore**

Nous avons deux formes de rejets :

- ↳ Les pertes solides ou particulières, résultant de la partie non digestible du phosphore, dépendent de la forme de phosphore incorporée dans l'aliment, de l'espèce mais également des performances zootechniques de l'aliment (indice de conversion).
- ↳ L'excrétion soluble des phosphates : suite à l'absorption des différentes sources de phosphore, le phosphate inorganique, résultant des mécanismes enzymatiques (hydrolyse au niveau des entérocytes, lipases... etc) est utilisé et excrété au niveau du rein. Seul cet organe joue un rôle significatif dans l'excrétion des phosphates, contrairement à ce que nous avons vu dans l'excrétion azotée.



***CHAPITRE II***  
***LES NITRATES ET PROCÉDES DE***  
***TRAITEMENT***

## **II.1. Introduction**

La teneur en nitrates dans les effluents issus de l'aquaculture est en augmentation continue ces dernières années. Des mesures préventives de lutte contre la pollution azotée ont été mises en place, en particulier en matière de pollution diffuse agricole. Toutefois, la limitation des apports en surface n'aura un effet sur les teneurs dans les nappes qu'avec un retard correspondant au temps de transfert des nitrates, or celui-ci est souvent long. Des solutions curatives doivent donc être proposées aux populations concernées : en 1995, 1 400 000 habitants recevaient une eau à concentration moyenne supérieure à 50mg/l.

## **II.2. Généralités sur les nitrates**

### **II.2.1. Cycle de l'azote**

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78% de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates ( $NO_3^-$ ), nitrites ( $NO_2^-$ ), azote ammoniacal ( $NH_4^+$ ), azote organique (acides aminés, peptides, protéines, urée,...).

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (*Fig II.1*):

- **La fixation** correspond au passage de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ) en azote combiné sous l'action de certains organismes (plantes, algues).
- **L'assimilation** est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.
- **La nitrification** est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- **La dénitrification** est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes.

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

- Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau.
  - La pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration serait environ de 1m par an.
- La teneur en nitrate dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert.

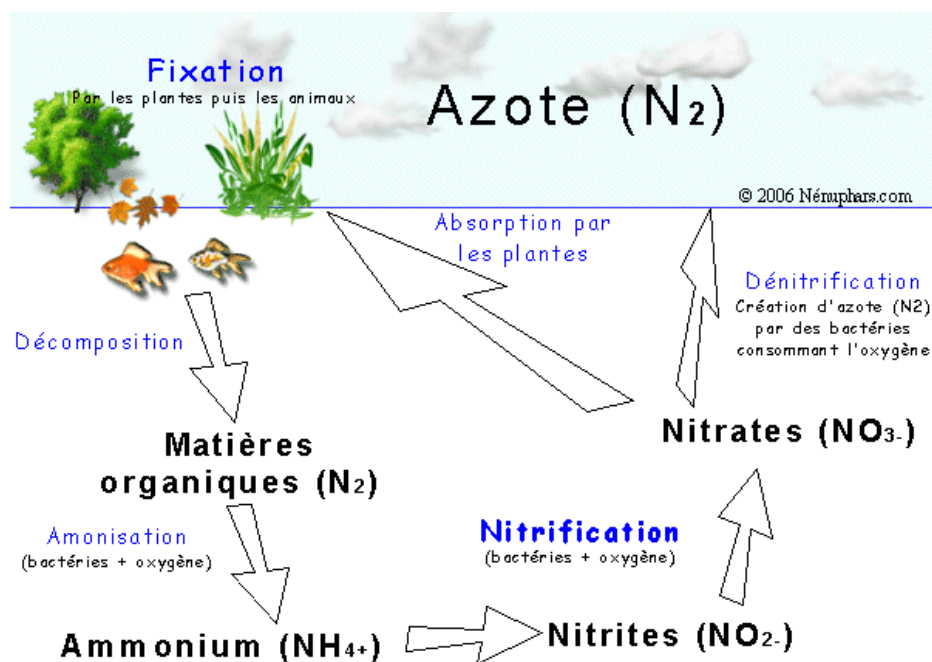


Figure II.1 : Le cycle de l'azote

### II.2.2. Nitrates et risques sanitaires

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux-mêmes. C'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés (nitrosamines et nitrosamides) qui peut provoquer des troubles caractéristiques (Walker, 1990 ; WHO, 2003). Un rapport de l'OMS en 1985 et en 1993 fait le point sur les risques sanitaires liés aux nitrates dans l'eau de boisson.

L'alimentation et la boisson sont les principales sources de nitrates et nitrites pour l'homme. Les légumes (carottes, épinards, betteraves, radis, courgettes, pommes de terre, ...) et les charcuteries présentent des concentrations importantes en nitrates (références). En fait, l'eau du robinet entre 7 pour 20 % de (pas clair) apports journaliers, sauf chez l'enfant où elle peut représenter jusqu'à la moitié de la dose ingérée. Lorsque la teneur en  $NO_3^-$  de l'eau atteint 25mg/l, la part de l'eau dans l'apport global peut devenir prépondérante. Cet apport est encore plus significatif pour le nourrisson en raison de la quantité d'eau ingérée par rapport au poids.

L'OMS a fixé la dose de nitrates journalière admissible en fonction des risques mesurés ou supposés, DJA=3,65mg/kg de poids corporel. La limite maximale autorisée **50mg de nitrates par litre** dans les adductions d'eau potable a été précisée en fonction des recommandations suivantes:

- le seuil d'ingestion de nitrates par l'homme est fixé à 3,65mg/kg de poids corporel (dose journalière admissible), soit un seuil de 250mg/jour pour un poids moyen de 70kg.

- la quantité moyenne de nitrates ingérée est évaluée dans une alimentation de type occidental à 175mg/jour
- la consommation quotidienne moyenne en eau est estimée à 1,5litres, ce qui permet alors de préciser la norme suivante: 75mg de nitrates pour 1,5litres d'eau soit 50mg/l.

### **II.2.3. Origine des nitrates dans les eaux**

Les teneurs en nitrates sont en augmentation ces dernières années. La progression dans les eaux souterraines est couramment de 0,5 à 1mg/l/an et peut atteindre 2mg/l voire plus. Une situation voisine se rencontre dans les eaux superficielles.

L'augmentation des teneurs en composés azotés se traduit par la pollution de la ressource liée aux activités humaines (*Tableau II.1*) et, en particulier, aux activités de surfaces.

<b>Origines des eaux</b>	<b>Composés azotés</b>	<b>Types de pollution</b>	<b>Sources de pollution</b>
Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs et étangs	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ammonium</li> <li>▪ Ammoniaque dissous</li> <li>▪ Azote organique</li> </ul>	Ponctuelle	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rejets industriels et domestiques</li> <li>▪ Rejets d'effluents d'élevage</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Nitrates</li> <li>▪ Nitrites</li> </ul>	Ponctuelle et diffuse	Alimentation des eaux superficielles par des nappes polluées
Eaux souterraines	▪ Nitrates	Diffuse	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ « Fuites » des zones industrielles et habitées</li> <li>▪ Activités agricoles</li> </ul>
	▪ Nitrates	Macroponctuelle ou Macrodiffuse	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Rejets industriels et domestiques</li> <li>▪ Agriculture et élevages</li> </ul>

*Tableau II.1 : Principales origines des  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_4^+$  dans l'environnement (Ratel, 1992)*

#### **II.2.4. Réglementation sur les nitrates**

Le journal officiel Algérien, fixe les normes de qualité auxquelles doivent répondre ces eaux. Les nitrates apparaissent dans la catégorie des « substances indésirables » avec un niveau guide de 25mg/l et une concentration maximale admissible (CMA) de 50mg/l. La recommandation de l’OMS est de 44mg/l.

### **II.3. Traitements des nitrates**

#### **II.3.1. Introduction**

En ce qui concerne le traitement de dénitrification, le *Tableau II.2* résume l'ensemble des techniques utilisables en général.

VOIES UTILISEES	PROCEDES
BIOLOGIQUES	<ul style="list-style-type: none"> <li>● hétérotrophes</li> <li>● autotrophes :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- avec soufre</li> <li>- avec hydrogène</li> </ul> </li> </ul>
PHYSICO-CHIMIQUES	<ul style="list-style-type: none"> <li>● échanges d’ions :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- cycle chlorure</li> <li>- cycle bicarbonate</li> <li>- gaz carbonique</li> </ul> </li> <li>● osmose inverse</li> <li>● électrodialyse</li> <li>● coagulation-floculation</li> <li>● electrocoagulation</li> </ul>

*Tableau II.2 : Techniques d’élimination des nitrates (Debrieu, 2000)*

#### **II.3.2. Traitements biologiques**

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates.

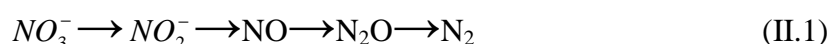
La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux. Lors de la dénitrification au sens strict (respiration des nitrates dite aussi réduction véritable), le nitrate joue le rôle d'accepteur d'électrons dans l'oxydation de

composés oxydables sous des conditions anaérobies. Le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux.

Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie un substrat carboné organique. Alors que les bactéries autotrophes utilisent une source de carbone minérale (CO<sub>2</sub>) et tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat inorganique, hydrogène ou soufre.

### **II.3.2.1. Dénitrification hétérotrophe**

La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en oeuvre à l'échelle industrielle. La réaction peut se schématiser ainsi :



Il existe une vingtaine d'espèces de bactéries strictement dénitrifiantes. Généralement non sporulées, à Gram négatif et anaérobies facultatives, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas* (*P. denitrificans*, *P. Stutzeri*, *B. Licheniformis*). Ces bactéries peuvent oxyder un grand nombre de substrats carbonés. Le substrat carboné fournit à la fois l'énergie et le carbone nécessaire au métabolisme et aux synthèses cellulaires. Pour un même nombre d'atomes de carbone, plus le substrat sera réduit, plus grand sera le nombre d'électrons libérés, et plus la chaîne sera courte, plus rapide sera sa dégradation. Lors de la dénitrification des eaux potables, le substrat doit bien sûr ne présenter aucune toxicité.

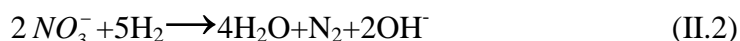
### **II.3.2.2. Dénitrification autotrophe**

Ces procédés mettent en oeuvre la réaction de dénitrification autotrophe avec oxydation d'un substrat inorganique : Hydrogène, Soufre ou Fer.

En effet, les bactéries impliquées ont une cinétique très lente. Les temps de contact élevés et les vitesses de percolation utilisables faibles (0,5 à 1m/h) rendent donc ces techniques plus difficilement applicables à l'échelle industrielle.

#### **II.3.2.2.1. Dénitrification autotrophe à l'Hydrogène**

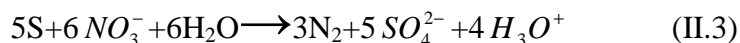
Les bactéries réalisent la réaction suivante :



L'oxydation de l'hydrogène fournit aux bactéries l'énergie suffisante à la réduction des nitrates en azote gazeux. Le pH de l'eau augmente au cours de la réaction. En pratique, 9g d'H<sub>2</sub> sont nécessaires pour éliminer 100g de nitrates.

### **II.3.2.2.2. Dénitrification autotrophe au Soufre**

La réaction peut être schématisée comme suite :



Les bactéries impliquées sont du genre *Thiobacillus denitrificans*. Elles sont Gram-, sporulées de forme bacillaire. Elles oxydent en sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) diverses formes de soufre: S,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ .

### **II.3.2.2.3. Dénitrification autotrophe au Fer**

Le principe de ce procédé se base sur la dénitrification autotrophe, avec comme accepteur d'électrons le Fer métallique. Les différents processus rédox pouvant se produire en milieu naturel montrent que la dénitrification des eaux pauvres en matières organiques est également possible en présence de fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ).

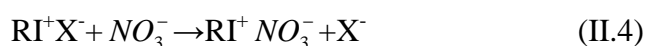
## **II.3.3. Traitements physico-chimiques**

### **II.3.3.1. Echange d'ions**

Le traitement des eaux par échange d'ions est un procédé ancien et largement répandu dans le monde. Aux Etats-Unis, la première réalisation industrielle de dénitrification de l'eau potable par cette voie a été mise en route en 1974. En Grande-Bretagne, deux stations réalisées par l'Anglian Water Authority ont démarré en 1976 et 1978.

L'échange ionique consiste à transférer des ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble, appelé échangeur d'ions, qui les capte et libère en contrepartie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante. L'échangeur d'ions possède une capacité limite de stockage sur son support (capacité d'échange) et doit être régulièrement régénéré, par une solution fortement concentrée d'ions choisis.

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0,4 et 0,8mm. Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique. Si on désigne par  $RI^+$ , les groupements structuraux et fixes de la résine, la réaction peut se résumer de la façon suivante:



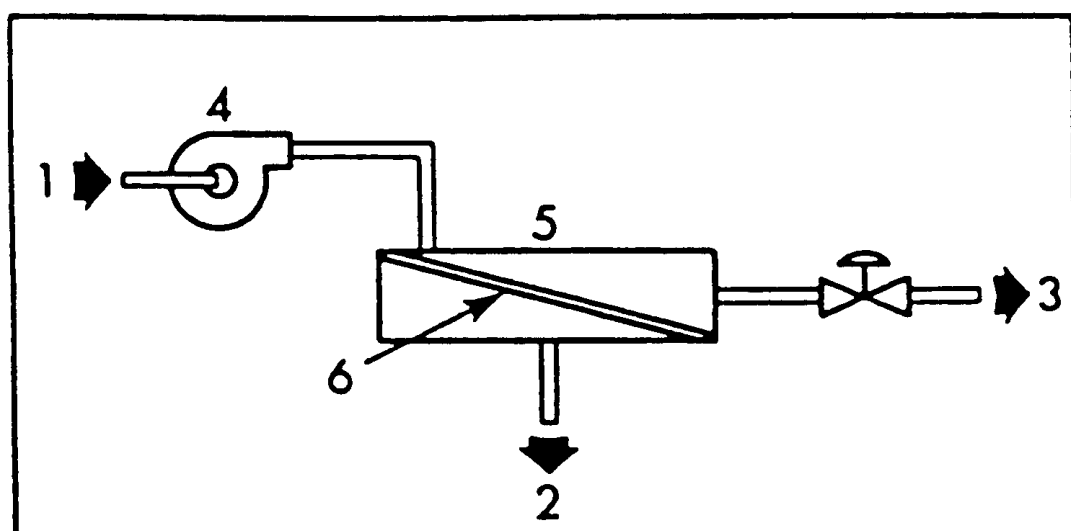
L'ion échangeable  $X^-$  peut être  $Cl^-$  ou  $HCO_3^-$ .

### II.3.3.2. Procédés membranaires

On utilise les propriétés des membranes spécifiques afin de séparer une solution et un solvant sous l'effet d'une force extérieure, pour l'osmose inverse : c'est la mise en pression de l'effluent à traiter, pour l'électrodialyse : un champ électrique.

#### II.3.3.2.1. Osmose inverse

L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau à traiter, riche en nitrates, permet d'obtenir une eau déminéralisée après traversée d'une membrane sélective. Un rejet concentré est évacué devant la membrane. La *Figure II.2* schématise la mise en oeuvre d'une installation.



- |                        |                                    |
|------------------------|------------------------------------|
| <b>1 _ Eau Brute</b>   | <b>4 _ Pompe haute pression</b>    |
| <b>2 _ Eau Traitée</b> | <b>5 _ Module d'Osmose inverse</b> |
| <b>3 _ Concentrat</b>  | <b>6 _ Membrane semi-perméable</b> |

*Figure II.2 : Schéma du procédé d'osmose inverse (Ratel, 1992)*

Les avantages sont liés à l'absence de la régénération de la membrane. Par ailleurs, ce procédé pourra peut-être se développer avec l'introduction de nouvelles membranes plus spécifiques.

Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation. Pour information, les teneurs obtenues en nitrates sont inférieures à 10mg/l.



#### **II.3.3.2.2. Electrodialyse**

Le principe de l'électrodialyse est l'application d'un courant continu entre les électrodes d'une cellule, constituée par un empilage de membranes semi-perméables et alimentée en eau riche en nitrates.

On obtient dans certains compartiments un rejet concentré en nitrates et dans d'autre de l'eau déminéralisée. La mise en oeuvre nécessite l'utilisation de membranes sélectives (à base de benzyl-4-pyridinium) qui permettent de retenir les nitrates. Les rendements obtenus pour l'élimination des nitrates peuvent atteindre 40 à 60%. Ils dépendent de la teneur en sulfate. Les limites d'utilisation et les avantages sont les mêmes que pour l'osmose inverse.

#### **II.3.3.3. Coagulation et électrocoagulation**

Ces deux procédés ont fait l'objet du chapitre III.

***CHAPITRE III***  
***COAGULATION***  
***ET***  
***ELECTROCOAGULATION***

### **III.1. Coagulation-floculation**

La coagulation-floculation facilite l'élimination des MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables de matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales.

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10mm et une surface spécifique de  $600\text{m}^2.\text{m}^{-3}$  à 20 ans pour du colloïde de  $102\mu\text{m}$  ayant une surface spécifique de  $6.10^8 \text{m}^2.\text{m}^{-3}$  (**Degrémont, 2005**). Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à  $100\mu\text{m}$ . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables.

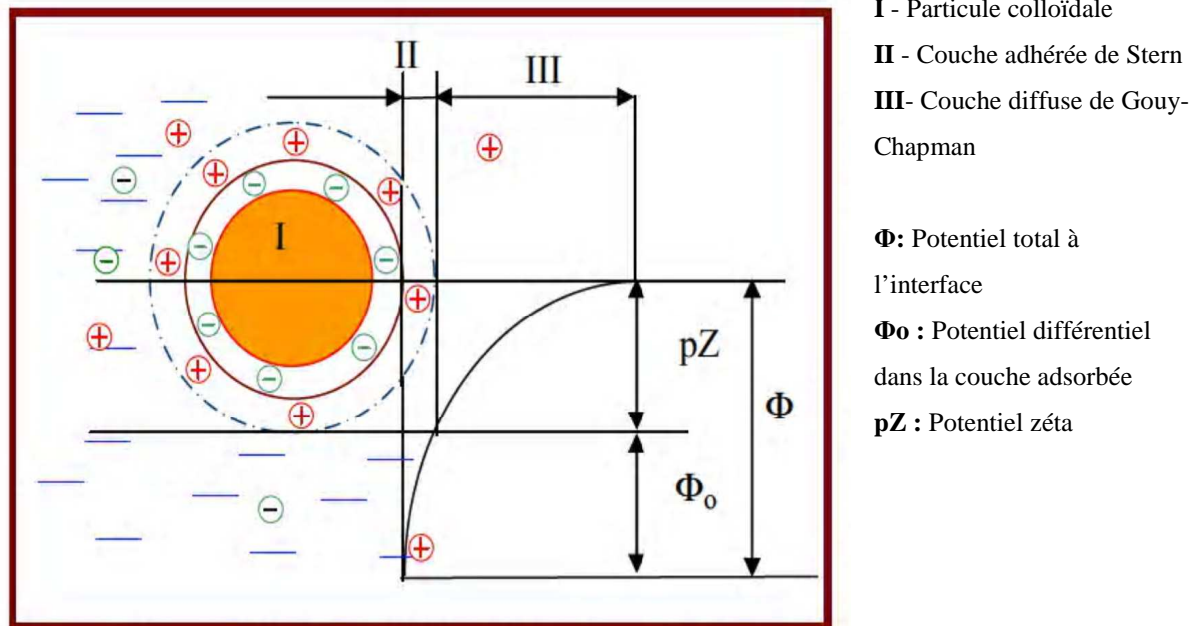
La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

#### **III.1.1. Théorie de la double couche**

Les colloïdes sont généralement chargés négativement. Afin de neutraliser cette charge négative de surface, des ions positifs présents dans l'eau brute ou ajoutés sont attirés et forment une couche autour du colloïde. Diverses théories expliquent le phénomène (**Bensadok, 2007**).

- **Théorie de Helmholtz** : selon cette théorie, la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électroneutralité.
- **Théorie de Gouy-Chapman** : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde; la neutralité s'obtient à plus grande distance.
- **Théorie de Stern** : elle combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

La *Figure III.1* montre les différentes couches et le potentiel électrique des particules colloïdales.



*Figure III.1: Potentiel électrique de particules colloïdales (Bensadok, 2007)*

Un colloïde se caractérise par deux potentiels:

- Potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst;
- Potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.

Le potentiel thermodynamique est présent à la surface même du colloïde mais est malheureusement non mesurable par des méthodes simples.

Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse.

### **III.1.2. Mécanismes de déstabilisation des suspensions colloïdales par la coagulation**

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force qui conditionnent la stabilité de la suspension : les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules.

Dans le cas des eaux naturelles, les colloïdes sont majoritairement chargés négativement, la force de répulsion des colloïdes est supérieure à la force d'attraction créant ainsi un système colloïdal stable.

### **III.1.3. Les étapes de l'agrégation**

Le rôle du coagulant est donc de déstabiliser la suspension colloïdale en pénétrant la double couche pour s'adsorber spécifiquement dans la couche de Stern (*Fig III.1*). Le coagulant cationique, en s'adsorbant spécifiquement augmente le potentiel zêta des particules (initialement négatif) pour le faire tendre vers la valeur zéro et augmente en parallèle la force ionique du milieu, favorisant la compression de la double couche. Par conséquent, la barrière énergétique de répulsion est abaissée et les chances de rencontre entre les particules colloïdales augmentent permettant l'agrégation des colloïdes, c'est-à-dire leur coagulation. Dans la théorie de la double couche, une coagulation optimale est définie comme étant l'ajout de réactif permettant l'annulation du potentiel zêta de la particule colloïdale.

L'agrégation se fait à travers trois phénomènes successifs : l'hydrolyse traduite par la formation des radicaux hydroxydes métalliques, la coagulation et la floculation.

Quand les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par partage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules de polyélectrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus volumineux et décantent. Il arrive qu'un adjuvant de floculation soit ajouté. La coagulation se produit de façon rapide en quelques secondes alors que la floculation requiert plus de temps (20mn et plus).

Selon la théorie de Schulze-Hardy, l'efficacité de la coagulation est proportionnelle à la valence du cation. C'est ce qui justifie l'utilisation courante des sels de fer et d'aluminium qui sont trivalents.

Au cours du traitement par coagulation, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau telles que le pH, le Titre Alcalimétrique Complet (TAC) et la conductivité sont modifiées. L'efficacité du traitement dépend du pH. Le pH optimal constitue un compromis entre le pH nécessaire à la coagulation des colloïdes (leur nature et leur point isoélectrique) et le pH nécessaire à la floculation (correspondant au minimum de solubilité du métal).

## **III.2. Le procédé d'électrocoagulation (EC)**

### **III.2.1. Historique du procédé**

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20<sup>ème</sup> siècle. Un pilote a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse.

Une demande de licence a été déposée par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures.

En 1909, J.T. Harries (**Debillemont, 1996**) reçut une licence des USA pour le traitement des eaux usées par des électrodes de fer et d'aluminium.

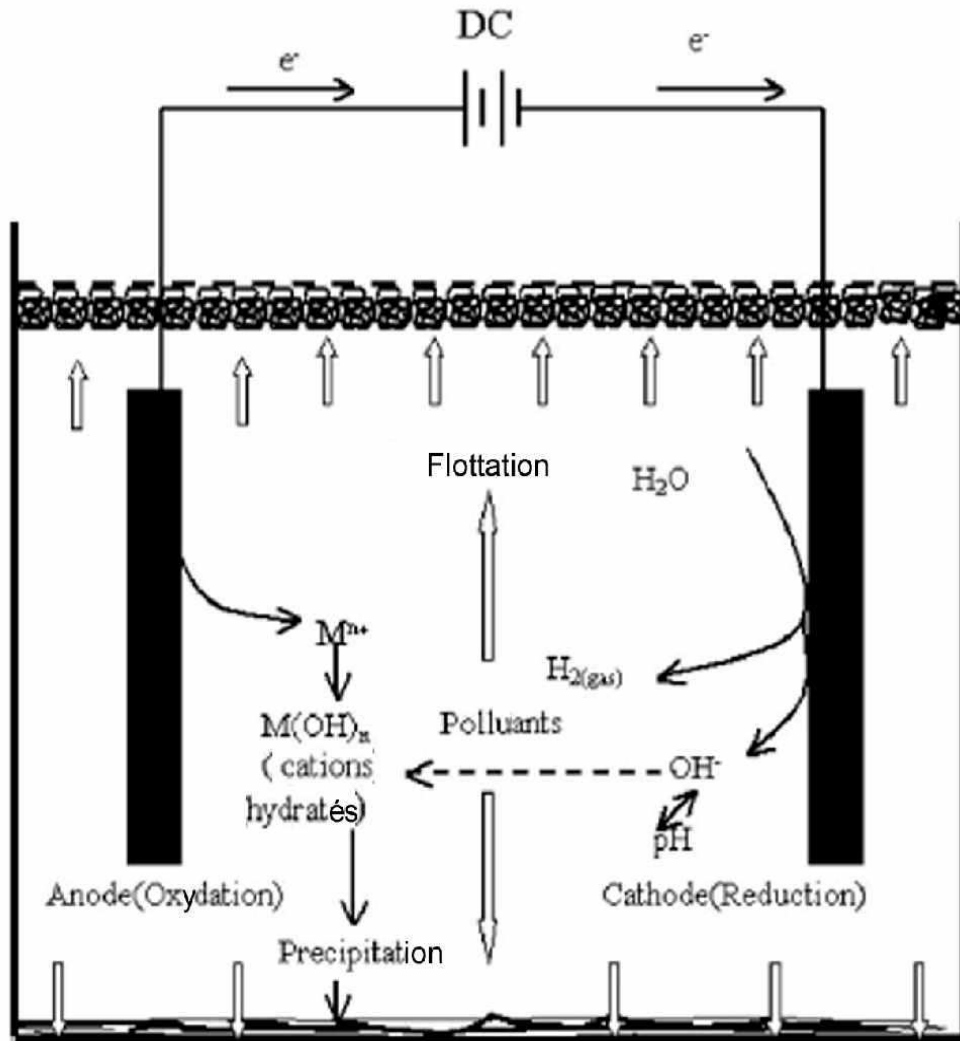
En 1940, Matteson et ses collaborateurs (**Moreno et al., 2007**) décrivait un «coagulateur électronique» qui consistait à faire dissoudre une anode en aluminium pour ensuite former avec les hydroxydes produits à la cathode, des hydroxydes d'aluminium qui flocculent en entraînant les matières en suspensions et purifient l'eau.

Un procédé similaire a été développé en Grande Bretagne pour traiter les eaux de rivière par des électrodes de fer.

L'EC a été utilisée pendant toutes ces années sans véritablement connaître un succès et sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée sur divers polluants. Il est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr et As; les métaux tels que Mn, Cu, Zn, Ni, Al, Fe, Sn, Mg, Se, Mo, Ca et Pt; également des anions tels que  $\text{CN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$ ; les non métaux tels que le phosphore et des composés organiques, Hydrocarbures Totales de Pétrole (TPH), Toluène, Benzène et Xylène (TBX), Methyl tert-butyl ether (MTBE), DBO, MES, minéraux, colorants organiques, huiles et graisses tous des effluents industriels variés (**Moreno et al. 2007**).

### **III.2.2. Principes de l'électrocoagulation**

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. En effet, l'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques pour entraîner l'abattement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans le milieu aqueux, tel que présenté à la *Figure III.2*.



**Figure III.2:** Représentation schématique du mécanisme réactionnel de l'électrocoagulation (simple cellule d'électrocoagulation) (Mollah et al., 2004).

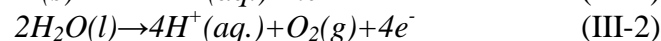
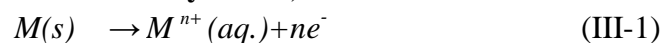
Contrairement au processus de coagulation classique qui libère en solution des ions métalliques par ajout externe de sels métalliques, les anodes implantées dans la cellule d'électrocoagulation, généralement constituées d'Aluminium ou de Fer, libèrent par processus d'oxydation des cations métalliques *in situ* (dite électrodissolution anodique) (HoIt et al., 2004). L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation (Rovel, 1947). En effet le champ électrique permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre (Debillemont, 1996) et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de flocs de taille suffisante.

Tel qu'il est possible de le constater, l'électrocoagulation s'apparente fortement à la coagulation classique sans toutefois composer avec certains de ses désavantages de conception et d'opération, ce qui ravive l'intérêt manifesté par nombre de chercheurs envers cette technologie. En effet, les procédés électrochimiques se distinguent par leur versatilité épuratrice, leur faible coût, leur facilité d'automatisation et leur compatibilité environnementale (**Rajeshwar et al., 1994**). D'autres avantages sont cités dans la littérature dont la rapidité de réaction, la compacité des équipements, la simplicité d'opération et d'entretien d'une cellule d'électrocoagulation et la plus grande siccité des boues produites (**Vik et al., 1984; Pouet & Grasmick, 1995; Mollah et al., 2001.; Mollah et al., 2004; Lin et al., 2005**).

L'électrocoagulation a fait l'objet de recherches pour le traitement d'un nombre varié d'effluents pollués dont des eaux usées domestiques (**Pouet & Grasmick, 1995; Yu et al., 2005; Yu et al., 2006**), des eaux usées de restaurants (**Chen et al., 2000**), des eaux de lavage (**Ge et al., 2004**), des eaux résiduelles de papeterie (**Ugurlyu, 2004**), des eaux brutes pour la production d'eau de consommation (**Nikolaev et al., 1982; Vik et al., 1984; Holt et al., 2004; V Lin et al., 2005**) ainsi que des eaux usées contenant des composés fluorés (**Mameri et al., 2001**), des colorants textiles (**Gurses et al., 2001; Kobya et al., 2003**), des particules de latex (**Larue et al., 2003**), des huiles (**Biswas & Lazarescu, 1991**), des nitrates (**Koparal & Ogutveren, 2002**), du phosphore (**Dobolyi, 1978; Groterud & Smoczynski, 1986; Sakakibara & Nakajima, 2002; Bektas et al., 2004; Yu et al., 2005; Irmedez et al., 2006a,b; Yu et al., 2006**).

Les réactions électrochimiques avec un métal M comme anode peuvent être résumées comme suit:

\* à l'anode (**réactions d'oxydation**):



\* à la cathode (**réactions de réduction**):



Les gaz (O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) produits aux électrodes peuvent entraîner la flottation des matières coagulées (**Szpyrkowicz, 2005**). Pour la dépollution des eaux usées, on utilise généralement des électrodes en Aluminium ou en Fer.



### **III.3. Principales lois de l'électrolyse**

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (**Vik *et al.*, 1984 ; Prétorius *et al.*, 1991 ; Rubach & Saur, 1997 ; Parga *et al.*, 2005**). Les auteurs **Ottewill et Walsh (1995)** expriment la seconde loi de Faraday relative à une électrode comme :

$$m_{theo.} = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (III-5)$$

- $m_{théo.}$  : masse théoriquement dissoute par oxydation anodique (g)  
M : masse molaire de l'ion considéré ( $g \cdot mol^{-1}$ )  
n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée  
I : intensité imposée aux bornes des électrodes (A)  
t : durée d'électrolyse (s)  
F : constante de Faraday= $96485,3C \cdot mol^{-1}$

Selon les auteurs (**Dobolyi, 1978; Berset *et al.*, 1979; Groterud & Smoczynski, 1986; Prétorius *et al.*, 1991**), le rendement Faradique (noté RF) défini comme étant le rapport de la quantité de métal réellement dissous sur la quantité de métal qui devrait être dissous par la loi de Faraday (*équation III.3.1*), est de 100% pour des électrodes en Fer. En revanche, **Lewandowski (1977) et Cañizares *et al.* (2005)** avancent qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement avec des électrodes en aluminium est supérieur à 100%. La masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de 1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday (**Chen *et al.*, 2000a et b**). L'auteur **Picard (2000)** confirme ce rendement qui est d'environ 120%.

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion. Selon **Papp (1994)**, il existe plusieurs modes de connexion : le mode monopolaire en série, le mode monopolaire en parallèle et le mode bipolaire en série. Les auteurs **Brett & Brett (1993)** conseillent d'utiliser le mode bipolaire série car il ne nécessite que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Ce mode de connexion permet de travailler à de faibles densités de courant et de générer de manière plus efficace et plus rapide les espèces coagulantes (**Mameri *et al.*, 1998; Kobya *et al.*, 2003; Parga *et al.*, 2005**).

**Ghosh et al. (2008)** étudient l'influence du mode de connexion des électrodes sur l'élimination du fluorure. Ils optent pour un mode de connexion bipolaire série permettant d'améliorer l'élimination pour une durée de traitement plus faible.

Dans ces conditions, la masse de métal dissous à l'anode est donnée par la relation suivante:

$$m_{theo.} = \frac{M \times I \times t \times (p-1)}{n \times F} \quad (III-6)$$

Avec : p ( nombre d'électrodes).

Dans le cas d'électrodes en Fer avec un rendement Faradique anodique unitaire, la masse de Fe dissous à l'anode est donc :

$$m_{exp} = 1,042 \times I \times t \times (p-1) \quad (III-7)$$

Dans le cas d'un réacteur continu avec un débit imposé constant, la concentration en Fe dissous (en g.l<sup>-1</sup>) s'écrit donc:

$$\frac{m_{theo.}}{V} = \frac{1,042 \times I \times (p-1)}{Q_e} \quad (III-8)$$

Q<sub>e</sub> : débit d'alimentation du réacteur (l/h)

V : volume du réacteur (l)

Comme au cours du procédé de coagulation floculation, la dose de coagulant introduite peut donc être fixée. Il suffit pour cela de choisir le nombre d'électrodes p, le volume du réacteur V et l'intensité imposée I.

#### **III.4. Les différents types d'électrodes et de connexions électriques**

Plusieurs technologies d'électrocoagulation existent. Les cellules électrochimiques peuvent être montées en série ou en parallèle seules ou associées à d'autres types de procédés tels que les méthodes biologiques, des décanteurs ou d'autres méthodes physiques de traitement.

Au laboratoire ou en industrie, on trouve diverses géométries de plaques telles que les plaques planes, cylindriques, des lits fixes de billes sphériques, et des électrodes rotatives. Les électrodes planes offrent un montage et un nettoyage faciles des plaques surtout lorsque la dimension du réacteur atteint une certaine taille.

On distingue trois modes de connexion électrique: le mode monopolaire en série, le mode bipolaire série et le mode monopolaire en parallèle. La différence entre les trois modes se trouve dans la connexion entre les électrodes qui entraîne une différence des expressions des tensions et des intensités de courant dans les cellules.

- La connexion monopolaire en série montre que l'utilisation de  $n$  électrodes présente  $n/2$  résistances (chacune définie par l'ensemble anode, électrolyte et cathode) en série. Si le générateur fournit une tension  $U$  et une intensité  $I$ , chaque résistance est traversée par un courant  $I$  et soumise à une tension  $U/2n$ .

- La connexion bipolaire série présente des caractéristiques qui se rapprochent de la précédente connexion. Le même courant  $I$  passe à travers les résistances qui sont soumises à la tension  $U/n-1$ . On remarque toutefois une différence dans le nombre de résistances. Pour  $n$  électrodes, il y a  $(n-1)$  résistances.

- Pour le mode de connexion monopolaire parallèle, on a  $n$  électrodes qui donnent  $(n-1)$  résistances montées en parallèles. Dans le cas où le générateur fournit une tension  $U$  et une intensité  $I$ , les cellules sont soumises à la même tension  $U$ . L'intensité qui passe à travers chaque résistance vaut  $1/(n-1)$ .

### **III.5. Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation**

Les avantages de l'électrocoagulation sont :

- l'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuels (**Mollah., 2001**).
- l'électrocoagulation permet une réduction remarquable de métaux, de MES et une réduction notable de DCO (**Laforest, 1999; Jiang et al ., 2002**).
- l'électrocoagulation produit un volume de boues réduit et qui peut être facilement éliminé (**Kim et al., 2002**).
- l'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval (**Tong., 1999**).
- le coût de fonctionnement souvent plus faible que les stations classiques qui nécessitent l'ajout périodique de réactif (**Tsouris et al ., 2001**).

Les inconvénients de l'électrocoagulation sont :

- l'effluent à traiter contient de grosses particules, nécessitant un traitement préalable (**Laforest, 1999**).
- l'effluent doit avoir une conductivité élevée (**Laforest, 1999**)
- un film imperméable d'oxyde métallique sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation (**Mollah et al., 2001**).
- lorsque des électrodes sacrificielles sont utilisées, celles-ci sont dissoutes par suite d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes (**Mollah et al., 2001**).

### **III.6.Chimie de l'aluminium et du fer :**

Les métaux les plus couramment utilisés en électrocoagulation, puisqu'ils possèdent des formes ioniques trivalentes, sont l'aluminium et le fer. Afin de maîtriser le procédé d'électrocoagulation, il est nécessaire de mieux connaître le comportement et les caractéristiques chimiques et électrochimiques de ces deux métaux que nous avons utilisés dans nos travaux.

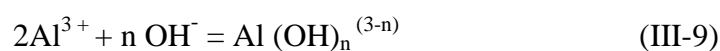
#### **III.6.1. L'aluminium :**

L'aluminium est utilisé le plus souvent sous forme d'alliage dont les propriétés et les caractéristiques dépendent globalement des éléments ajoutés. Selon l'élément ajouté, on trouve sept familles d'alliages d'aluminium.

L'aluminium réagit avec l'air pour former un oxyde  $Al_2O_3$  protecteur. L'aluminium pur ne réagit pas avec l'eau mais les alliages pourraient réagir avec l'eau si l'oxyde d'aluminium protecteur ne se formait pas.

L'aluminium peut être attaqué par les acides minéraux. Plus l'acide est concentré, plus la dissolution est rapide. Il se dissout aussi dans la soude 0.5N.

Dans l'eau l'ion trivalent  $Al^{3+}$  se présente sous la forme hydratée  $Al(H_2O)_6^{3+}$  mais on l'écrit  $Al^{3+}$  pour simplifier l'écriture. L'ion  $Al^{3+}$  réagit avec l'eau en attirant les ions  $OH^-$  pour former des complexes anioniques, cationiques ou neutres selon la réaction suivante :



Les ions hydroxyles proviennent de l'électrolyse de l'eau ou de l'ajout d'une solution basique à l'effluent. En ne considérant que les espèces mononucléaires, les réactions de l' $Al^{3+}$  sont résumées dans le tableau suivant:

Réactions	pKi	Equation
$Al^{3+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)^{2+} + H^+$	5,03	(III-10)
$Al(OH)^{2+} + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_2^+ + H^+$	3,7	(III-11)
$Al(OH)_2^+ + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + H^+$	6,5	
$Al(OH)_3 + H_2O \leftrightarrow Al(OH)_4^- + H^+$	8,1	(III-12)

**Tableau III.1:** Réactions de réduction de  $Al^{3+}$ .

En considérant ces réactions, on peut établir la prédominance des espèces d'aluminium en fonction du pH.

Pourbaix (1963) a établi les diagrammes potentiel-pH de nombreux métaux en déterminant leur réactivité en fonction du pH et du potentiel E pour les réactions électrochimiques à l'équilibre thermodynamique. Le diagramme potentiel-pH représente les relations entre deux espèces en solution, une espèce en solution et une espèce dissoute ou bien deux espèces solides. Pour l'aluminium, les espèces solides Al,  $Al_2O_3$  hydraté,  $Al_2O_3$  anhydre et  $Al(OH)_3$ ; les espèces ioniques  $Al^{3+}$  et  $AlO_2^-$  ainsi que les réactions d'oxydation d'aluminium pour établir le diagramme d'équilibre potentiel-pH. Ce diagramme est valable en absence des espèces formant avec l'aluminium des complexes solubles ou des sels insolubles.

Le domaine de stabilité de l'aluminium est situé en dessous de celui de l'eau (zone comprise entre les courbes a et b).

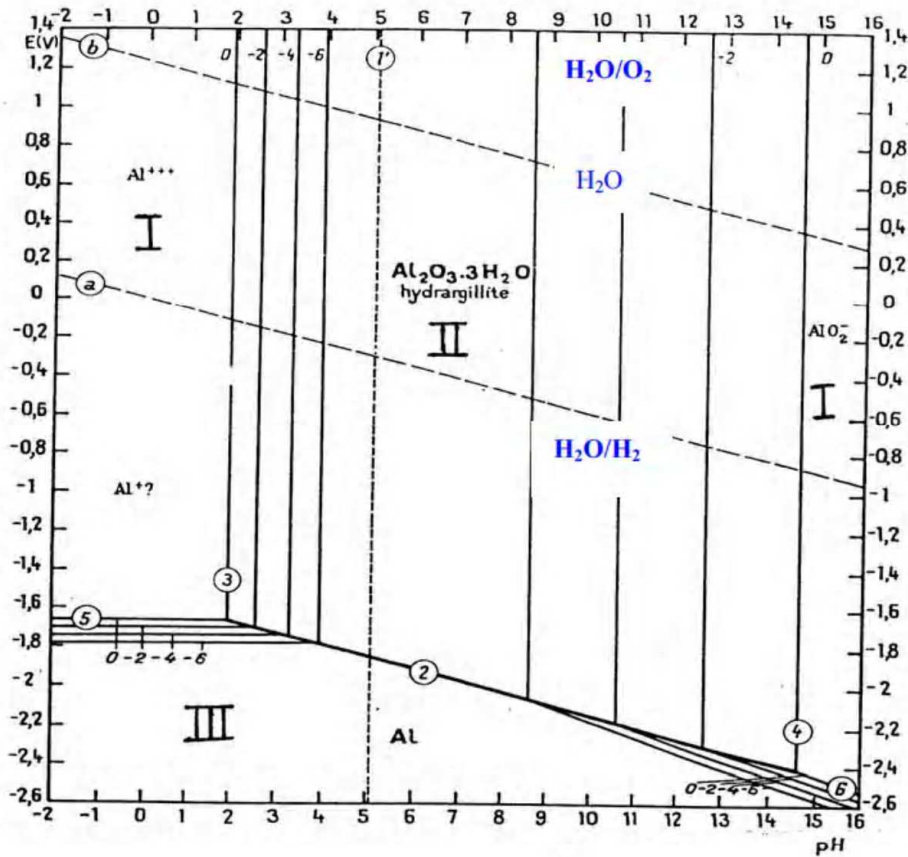


Figure III-3: Diagramme de Pourbaix de l'aluminium (Bensadok et al, 2007)

### III.6.2. Le fer :

Tout comme l'aluminium la plupart des formes de fer utilisées sont des alliages de fer obtenus par coulage ou trempe, ce qui leur confèrent une dureté conséquente par la présence d'une certaine quantité de carbone.

Selon les différents stades d'oxydation, le fer présente des couleurs différentes (Moreno et al. 2007):

- l'oxyde ferreux hydraté ou l'hydroxyde ferreux

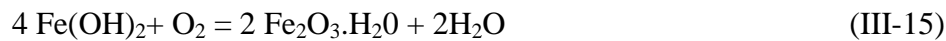
Ce composé consiste en une oxydation de fer en présence d'eau pour former dans un premier temps l'hydroxyde ferreux puis ensuite la réaction se poursuit en présence d'eau toujours pour donner l'oxyde ferreux hydraté. Les réactions sont les suivantes:



Les sels ferreux ont une couleur verte mais du fait de la présence de l'oxygène, l'oxyde prend une couleur verte très sombre.

- l'oxyde ferrique hydraté ou l'hydroxyde ferrique

A la surface extérieure soumise aussi à la corrosion, l'exposition à l'air par la présence d'oxygène convertit l'oxyde ferreux en oxyde ferrique selon la réaction suivante:



Cet oxyde est de couleur orange à tendance rouge-brune pouvant être très sombre. Il existe plusieurs formes d'oxydes ferriques, non magnétique  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou magnétique  $\delta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La forme  $\alpha$  - possède une énergie libre de formation négative.

- L'oxyde magnétique hydraté ferreux-ferrique (magnétite)

La magnétite de fer est une forme intermédiaire des oxydes ferreux et ferrique qui forme une couche protectrice de couleur noire. La réaction est la suivante :



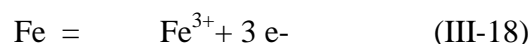
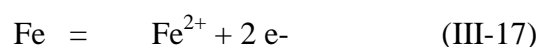
Nous avons ainsi les trois phases d'autoprotection du fer face à la corrosion. On imagine bien que certaines de ces réactions se déroulent pendant l'électrocoagulation. La conversion du fer en ses différents oxydes dépend du pH, de la composition de la solution en présence, de l'oxydant, du taux d'oxydation et du degré et de son niveau d'hydratation.

On a remarqué une certaine similarité entre les réactions devant se dérouler et les polluants à éliminer entre la rouille verte (qui est un mélange d'oxydes de fer) et l'électrocoagulation. Un des facteurs conduisant à l'élimination des polluants par le fer est la formation de la rouille verte.

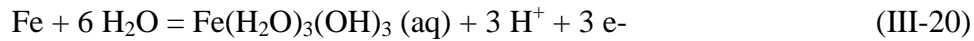
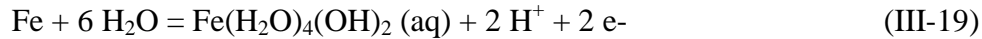
En électrocoagulation nous avons les réactions suivantes :

- Génération des ions métalliques

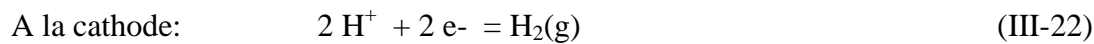
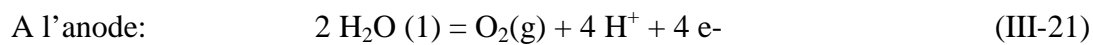
A l'anode:



- Hydrolyse des ions métalliques et générations des hydroxydes métalliques et des polyhydroxydes. Cela a été souvent étudié et expliqué dans la coagulation dans le traitement des eaux. Les réactions sont les suivantes:



- Electrolyse de l'eau: l'électrolyse de l'eau se déroule en parallèle à l'anode et à la cathode, ce qui est à l'origine de la flottation des polluants par les bulles de gaz.

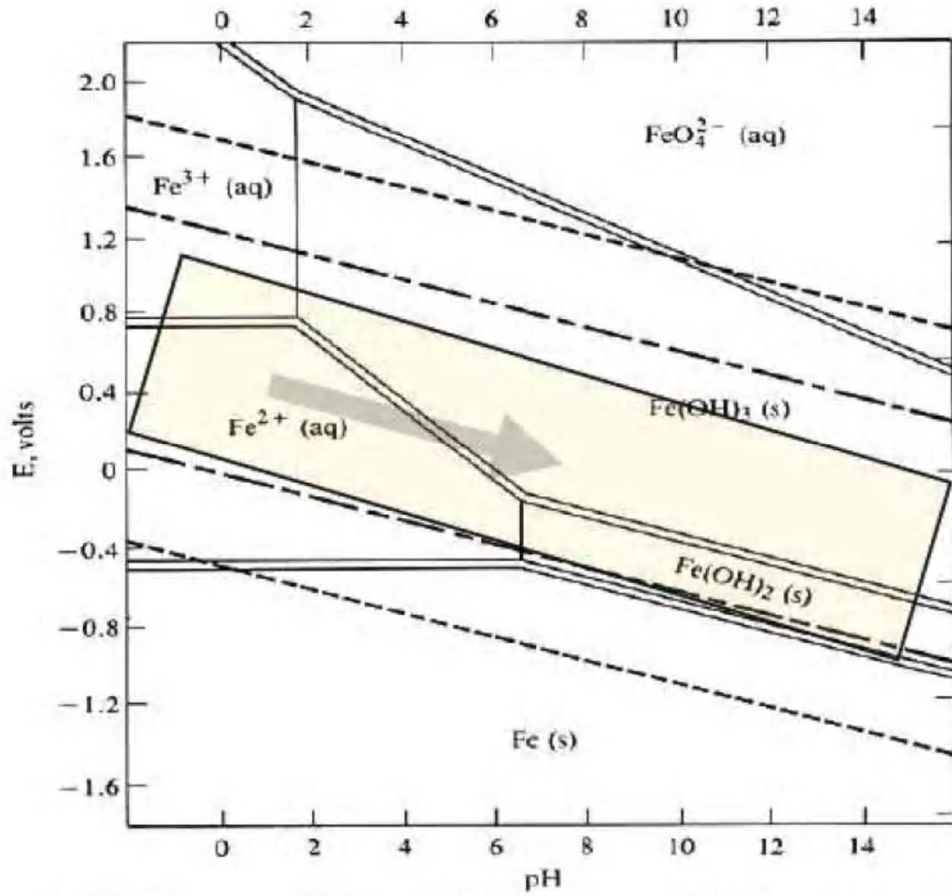


On pourrait penser que le dégagement d'oxygène à l'anode est responsable de l'oxydation du fer en magnétite et magnémite. Cette supposition est erronée. La formation de ces oxydes provient de la déshydratation des hydroxydes de fer et la formation de la rouille se passe à la surface de la boue en flottation. La formation de l'oxygène n'a pas été clairement mise en évidence durant l'électrocoagulation.

- Déstabilisation et agrégation: c'est la déstabilisation des polluants, en particulier les suspensions, les émulsions et la déstabilisation des phases pour former les floccs par la compression de la double couche et de la neutralisation des espèces ioniques présentes. Ainsi, les matières en suspension et les colloïdes sont éliminés par électrocoagulation.
- Les réactions physico-chimiques: les réactions physico-chimiques se produisant pendant l'électrocoagulation sont: la réaction chimique et la précipitation des hydroxydes métalliques avec les polluants, la réduction cathodique des impuretés ou des ions présents, la migration électrophorétique des ions, parfois l'oxydation des polluants en des espèces que l'on espère moins toxiques et d'autres réactions électrochimiques et processus chimiques.



La figure I-10 donne les réactions possibles en fonction du pH par le diagramme de Pourbaix.



*Figure III.4: Diagramme de Pourbaix du fer montrant la région de l'EC (Moreno et al, 2007).*

***CHAPITRE IV***  
***MATERIELS ET METHODES***

Ce chapitre décrit le montage expérimental mis en oeuvre au cours de cette étude, les méthodes analytiques, ainsi que la composition des effluents étudiés.

#### **IV.1. Description du montage**

Le dispositif de traitement d'électrocoagulation des effluents en discontinu tel qu'il a été illustré en *Figure IV.1* est un assemblage des éléments suivants :

##### **IV.1.1. Le réacteur électrochimique**

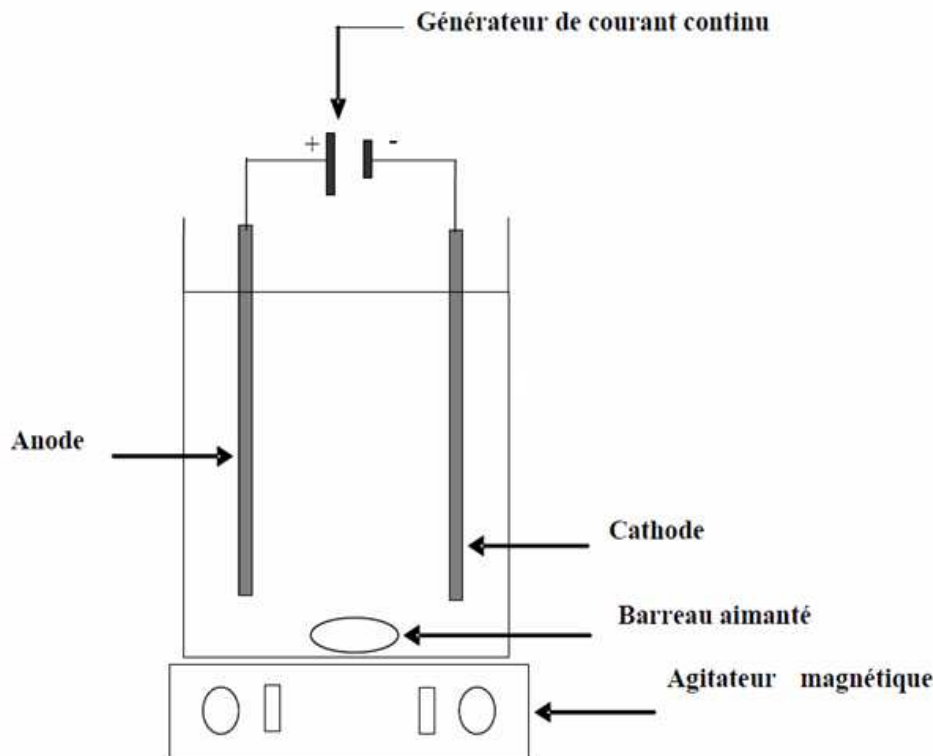
C'est l'enceinte dans laquelle se déroulent les réactions électrochimiques concourant au traitement. Deux électrodes ou plus, planes et parallèles en aluminium ou en fer y sont placées entre lesquelles circule l'effluent à traiter. Les électrodes sont toutes de dimensions égales avec une longueur de 50mm et une largeur de 50mm (forme carrée) donnant une surface de travail de 25cm<sup>2</sup>. L'épaisseur des plaques de Fe ou Al est de 1,2mm lesquelles sont placées dans un support en plexiglas.

##### **IV.1.2. Le réacteur agité**

Un bécher de capacité 500ml fait office de réacteur posé sur un agitateur STUART (SB162). La vitesse d'agitation, constante d'environ 200tours/mn, a été choisie de sorte à ne pas détruire les floccs mais suffisante pour avoir un mélange homogène en utilisant un barreau magnétique de 3cm de long. L'agitation dans ce réacteur permet aussi de séparer les gaz de l'effluent et aussi de limiter la formation de mousse qui entrave la bonne marche de l'électrocoagulation.

##### **IV.1.3 L'alimentation stabilisée**

L'alimentation stabilisée du générateur P.FONTAINE (MC3030C) permet de transformer le courant alternatif du réseau en courant continu avec intensité et tension de capacités maximales de 3A et de 30V, respectivement. Cette alimentation a été utilisée à courant imposé pour tous les essais.



*Figure IV.1 : Schéma du réacteur d'électrocoagulation en mode batch.*

## **IV.2. Description des moyens analytiques**

### **IV.2.1. Mesure du pH**

La mesure de ce paramètre est réalisée à l'aide d'un pH-mètre (de marque HANNA) en plongeant l'électrode spécifique dans la solution étudiée, parfaitement homogénéisée et à température ambiante.

### **IV.2.2. Dosage des nitrates**

Cette méthode colorimétrique repose sur la formation, à partir du phénol ordinaire, de dérivés nitrés, dont les sels ammoniacaux sont fortement colorés en jaune (G.Perrier et L.Farcy, livre chimie analytique).

Une lecture de la densité optique à 440 nm permet de déterminer la concentration des nitrates en se référant à une courbe étalon dressée à partir d'une série de solutions standard de KHP (phtalate de potassium). Une courbe étalon est nécessaire pour déterminer la concentration en nitrates, celle-ci est réalisée à partir d'une série de solutions standard de  $\text{NaNO}_3$ . La méthode utilisée est la méthode au réactif sulfophénolique selon la norme AFNOR.

#### **IV.2.3. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)**

La demande chimique en oxygène est la concentration d'oxygène équivalente à la quantité d'un oxydant (dichromate) consommée par les matières oxydables dans un échantillon d'eau. La matière est oxydée, en milieu acide ( $H_2SO_4$ ) et en présence d'un catalyseur (sulfate d'argent), par le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) introduit en excès. Une lecture de la densité optique à 600nm permet de déterminer la DCO en se référant à une courbe étalon dressée à partir d'une série de solutions standard de KHP (phtalate de potassium). La méthode utilisée est la méthode à reflux préconisée par l'APHA (1985).

#### **IV.2.4. Dosages du phosphore minéral dissous**

Le dosage des phosphates (forme Ortho) est réalisé par colorimétrie suivant la méthode de l'acide ascorbique. En milieu acide, le phosphate se complexe au molybdate d'ammonium et au tartrate double d'antimoine. Ce complexe est réduit par l'acide ascorbique en un composé coloré en bleu, présentant deux valeurs maximales d'adsorption, l'une vers 700nm, l'autre plus importante à 880nm. La méthode utilisée est la méthode ISO N° 6878. Une courbe étalon est nécessaire pour déterminer la concentration en phosphates, celle-ci est réalisée à partir d'une série de solutions standard de  $KH_2PO_4$ .

#### **IV.2.5. Dosage des MES**

Les MES sont déterminées par séchage de l'échantillon à 105°C pendant une heure de temps et sont exprimées en mg/l (APHA, 1985). La relation qui exprime la concentrations des MES est la suivante :

$$MES = \frac{M_2 - M_1}{V} \times 1000 \quad (IV.1)$$

$V$  : Volume de la prise d'essai (ml).

$M_1$  : Masse de la capsule vide (mg).

$M_2$  : Masse de la capsule et de son contenu après séchage à 105°C pendant une heure (mg).

### **IV.3. Effluents piscicoles et leurs caractéristiques**

Les eaux d'élevage aquacoles sont particulières par la présence d'une forte concentration en nitrates associée à une charge organique relativement faible, et donc pas très adaptées au traitement biologique conventionnel. L'efficacité de l'électrocoagulation est donc d'aboutir à éliminer ces nitrates de ces eaux pauvres en matière organique.

Les tableaux IV.1 et IV.2 donnent, respectivement, les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques des effluents piscicoles utilisés lors des essais envisagés.

<b>Paramètres</b>	<b>Mesures</b>
<b>Ammoniaque</b>	<b>0,20 mg/l</b>
<b>Nitrites</b>	<b>2,70 mg/l</b>
<b>Nitrates</b>	<b><u>200</u> mg/l</b>
<b>Ortho-phosphates</b>	<b>1,36 mg/l</b>
<b>Phosphate total</b>	<b>1,40 mg/l</b>
<b>Azote Kjeldhal (NTK)</b>	<b>2,3 mg/l</b>
<b>Matière en suspension</b>	<b>20 mg/l</b>
<b>DCO</b>	<b>93 mgO<sub>2</sub>/l</b>
<b>TDS</b>	<b>2,96 mg/l</b>
<b>Salinité</b>	<b>2,44 mg/l</b>
<b>% O<sub>2</sub> dissous</b>	<b>2,99</b>
<b>Conductivité</b>	<b>4,159 mS/cm à T=25°C</b>
<b>pH</b>	<b>7,35 à T=25°C</b>

**Tableau IV.1** : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de rejet d'élevage du poisson d'espèce *Tilapia* (été 2009).

<b>Germes</b>	<b>Dénombrement</b>
<b>Coliformes totaux</b>	<b>02 germes/100 ml</b>
<b>Coliformes fécaux</b>	<b>02 germes/100 ml</b>
<b>Escherichia coli</b>	<b>02 germes/100 ml</b>
<b>Streptocoques fécaux</b>	<b>Absence</b>
<b>Clostridium sulfito-réducteurs</b>	<b>Absence</b>

**Tableau IV. 2 :** *Analyses bactériologiques des eaux de rejet d'élevage du poisson d'espèce Tilapia (été 2009).*

#### **IV.4. Traitements par électrocoagulation**

Le but de cette étude est de débarrasser notre eau de rejet de ces concentrations élevées, principalement, en nitrates, en optimisant les paramètres opératoires suivants :

- le type d'électrode : deux matériaux différents ont été étudiés, le fer et l'aluminium.
- le pH du milieu : 4 valeurs de pH ont été testées : 2 milieux acides 3 et 5 et 2 milieux basiques 7.5 et 9. L'ajustement des solutions a été réalisé avec de la soude (0,5N) et de l'acide chlorhydrique (0,5N). Pour le pH 7.5, nous avons travaillé avec l'effluent brut sans ajustement de pH.
- la concentration en électrolytes (NaCl) : différentes concentration en NaCl ont été étudiées, ces concentrations sont 0,5 ; 1 ; 1.5 et 2g/l.
- la densité de courant : 4 valeurs d'intensités ont été étudiées (0.5 ; 1 ; 1.5 et 2A) pour les 2 types d'électrode Fer et Al.
- la surface spécifique : la surface spécifique a été étudiée en variant le nombre d'électrodes : 2, 3, 4 et 5.

Des échantillons ont été prélevés en fonction du temps, filtrés puis analysés.

***CHAPITRE V***  
***RESULTATS & DISCUSSION***



Le mémoire de magister rentre dans le cadre d'étude de faisabilité de traitement de la pollution azotée par couplage du procédé électrochimique au procédé physico-chimique appelé: électrocoagulation-floculation. Ce procédé appelé aussi procédé d'électrolyse à électrodes solubles génère des intermédiaires polychargés positifs qui déstabilisent les particules chargées négativement et provoquent, en plus de la coagulation des colloïdes, l'élimination des composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent (**Ge et al., 2004**).

L'intérêt porté dans ce travail consiste à l'élimination des nitrates contenus dans les rejets issus des eaux d'élevages piscicoles provenant de la région de Bou-Ismaïl située dans la wilaya de Tipaza. Il est noté que ces effluents ne sont pas fortement chargés en pollution (*Tableau IV.1*) ainsi qu'en germes fécaux (*Tableau IV.2*), sauf qu'il est constaté une concentration élevée en  $\text{NO}_3^-$  dans le rejet brut pouvant varier entre 200 et 280 mg/l. Afin de réduire leur effet négatif dans les milieux aquatiques (eutrophisation du milieu, toxicité envers les invertébrés marins) en vue de la protection de l'environnement, il a été choisi de tester deux natures différentes d'électrodes de dissolution dites électrodes sacrificielles à savoir : le fer (Fe) et l'aluminium (Al), puisqu'ils possèdent des formes ioniques trivalentes. Pour chacune d'elles, il a été étudié deux modes d'installation des électrodes : en premier, le mode monopolaire composé de deux électrodes, en second, le mode bipolaire composé de trois électrodes ou plus. Les paramètres principaux régissant l'électrocoagulation ont été étudiés afin d'examiner leur influence sur la réduction des nitrates :

- le pH initial de l'effluent : il existe un pH optimal de l'électrocoagulation étroitement lié à la stabilité des coagulants d'hydroxydes métalliques capables d'adsorber différents polluants;
- l'intensité du courant : l'augmentation de la tension aux bornes des électrodes favorise le transport ionique et accélère l'électrocoagulation par la production des ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  ;
- la conductivité de l'effluent : la présence des ions dans le milieu favorise le transport électrique et de ce fait accélère la cinétique de l'électrocoagulation;
- la distance inter-électrodes dans le cas du mode bipolaire : en effet, plus la distance est grande plus la résistance du milieu est grande. Dans le cas où la tension entre électrodes

est maintenue constante, l'intensité du courant diminue réduisant par conséquent la quantité d'ions  $Al^{3+}$  et  $OH^-$  nécessaires pour former une quantité suffisante d'hydroxydes métalliques.

- le nombre d'électrodes dans le cas du mode bipolaire : l'augmentation des électrodes cathodiques qui conduit au dégagement des bulles d'hydrogène contribue à l'agitation de l'effluent à traiter et empêche les dépôts de flocs sur les parois du récipient

## **V.I-ETUDE DE L'ELECTROCOAGULATION DES REJETS PISCICOLES PAR MODE MONOPOLAIRE (ECM)**

### **V.I.1-Influence du pH initial**

Au cours de l'électrolyse de l'eau au voisinage des électrodes cathodiques en Fe ou en Al, le pH du milieu joue un rôle important dans la formation et la stabilité des hydroxydes de fer  $[Fe(OH)_3]$  et des hydroxydes d'aluminium  $[Al(OH)_3]$ . En effet, les coagulants formés présentent successivement les deux formes actives coagulantes et floculantes. Le maintien de cette dernière dépend du pH du milieu. Des travaux cités dans la bibliographie ont montré que des zones optimales de coagulation-floculation existent : pour l'utilisation du sulfate d'alumine, il s'agit de la fourchette 5,8 à 7,2 et pour l'utilisation du chlorure ferrique, la fourchette est plus large comprise entre 5,5 et 8,3 (Cardot, 1999).

Dans cette étude, il s'agit d'évaluer l'influence de ce paramètre sur l'élimination des nitrates par procédé d'électrocoagulation. Différentes valeurs de pH ont été prises : 3, 5, 7.5 correspondant à l'effluent brut et le pH 9. Les ajustements ont été effectués soit par ajout d'un acide : HCl à 0,5N, soit par ajout d'une base : NaOH à 0,5N. Dans chaque cas, il a été maintenu constant tous les autres paramètres opératoires à savoir :

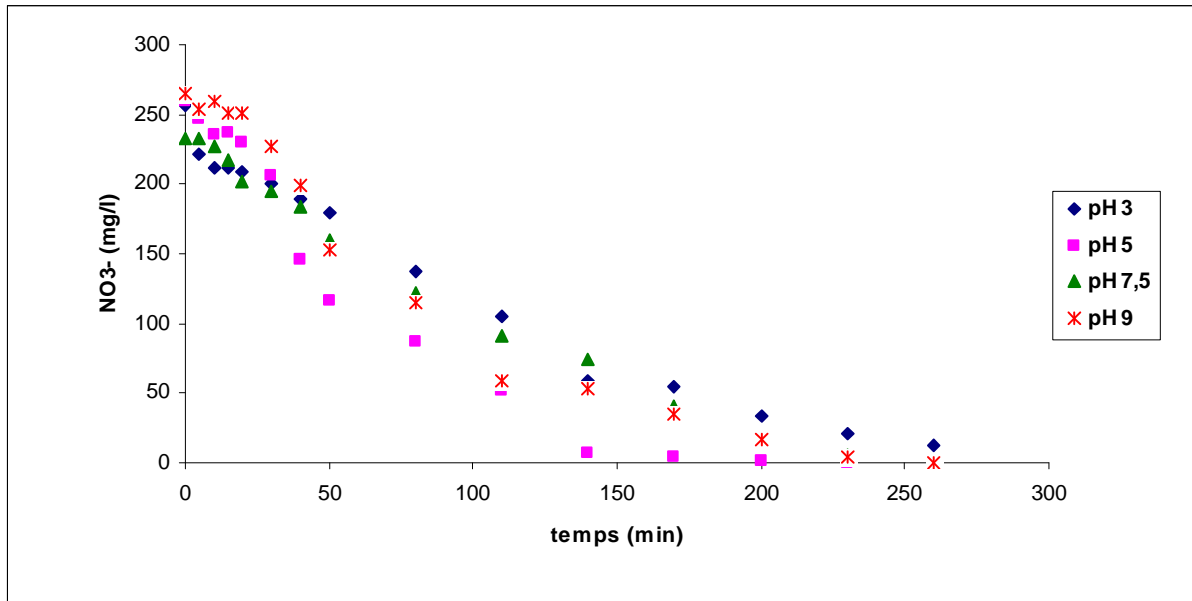
- le nombre d'électrodes : ce nombre est de 2, ils sont placés en mode monopolaire.
- la distance inter-électrodes : cette distance est de 2cm, elle est, généralement, recommandée par divers auteurs (Mameri et al., (1998), Daneshvar et al., (2003), Muruganathan et al., (2004)).

▪ l'intensité de courant : 1,5 Ampère (A) dans le cas des électrodes en Al et Fe.

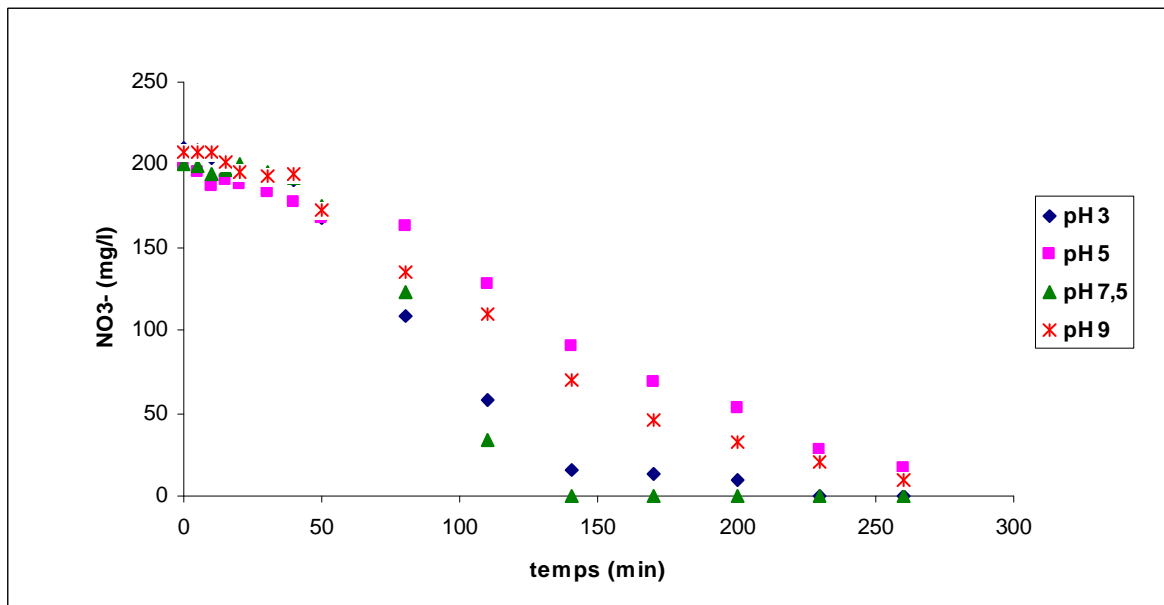
▪ la concentration de 1g/l en NaCl est ajoutée, seulement, dans le cas des électrodes en Al en raison de la faible conductivité du milieu (4,16 mS/cm à T =25°C).

Pour chacune des électrodes métalliques, l'électrocoagulation a été étudiée à température ambiante variable entre 20°C et 25°C avec un volume de 0,5 l d'effluent contenu dans un bécher en verre. Des échantillons de 10ml ont été prélevés à différents temps, et l'analyse des filtrats par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 444 nm a été effectuée. La représentation des concentrations résiduelles des ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps a été établie pour les électrodes en Fe (a) et pour les électrodes en Al (b) à différentes valeurs du pH initial (*Figs. V.I.a et V.I.b*).

(a)

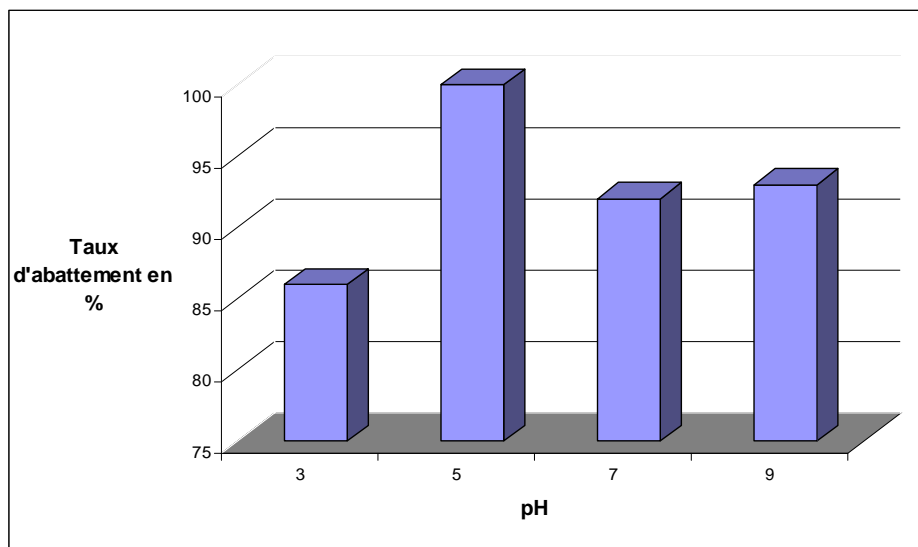


(b)



**Fig.V.1:** Evolution des concentrations résiduelles en nitrates en fonction du temps à différentes valeurs de pH initial :  $I=1,5A$  ;(a) électrodes en Fe ; (b) électrodes en Al ( $NaCl=1g/l$ ).

Les essais d'électrocoagulation des eaux d'élevage piscicole ont permis d'atteindre un abattement total des nitrates pour toutes les valeurs de pH initial du milieu et sur les deux électrodes monopolaires (Figs. V.1.a et V.1.b). Cependant, la durée du traitement de dépollution diffère en fonction du pH initial et de la nature de l'électrode. En effet, avec l'électrode en Fe, l'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  du rejet est plus rapide avec les valeurs de pH allant de 5 à 9 contrairement au pH du rejet fortement acide (pH 3). Il est à noter l'existence d'un optimum de pH situé aux environs de la valeur 5 accompagné d'un abattement de 100% aux alentours de 200mn (Fig.V.2), alors que ce temps correspond seulement à 86% d'abattement à pH 3 (Fig.V.2).



*Fig.V.2: Rendement d'élimination des nitrates en fonction du pH initial au bout de 200mn de traitement sur électrodes en Fe en mode monopolaire*

De ces essais, il est possible de conclure que l'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  par électrocoagulation sur électrodes en Fe, reste envisageable dans l'intervalle de pH allant de 5 à 9, ces résultats sont en accord avec les travaux des chercheurs (Mollah et al., 2004). En effet, en présence d'un courant électrique, il se forme dans le milieu des complexes de fer (Figs.V.3 et V.4), principalement, d'ions ferriques, dont la majorité de forme hydroxylée à pH initial au-delà de la valeur 2 (Neff, 2003).

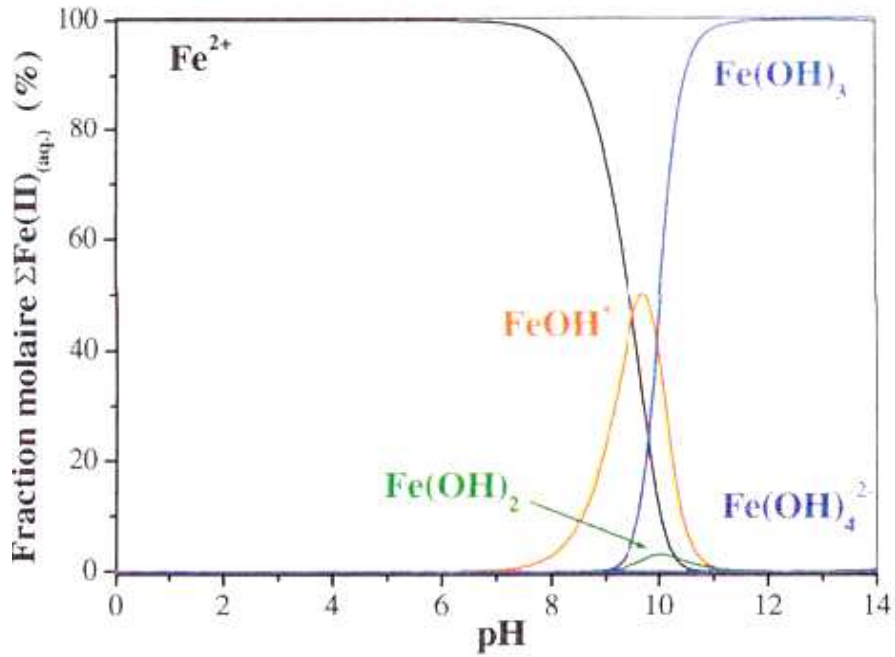


Fig.V.3: Répartition molaire du fer II en fonction du pH (Neff, 2003)

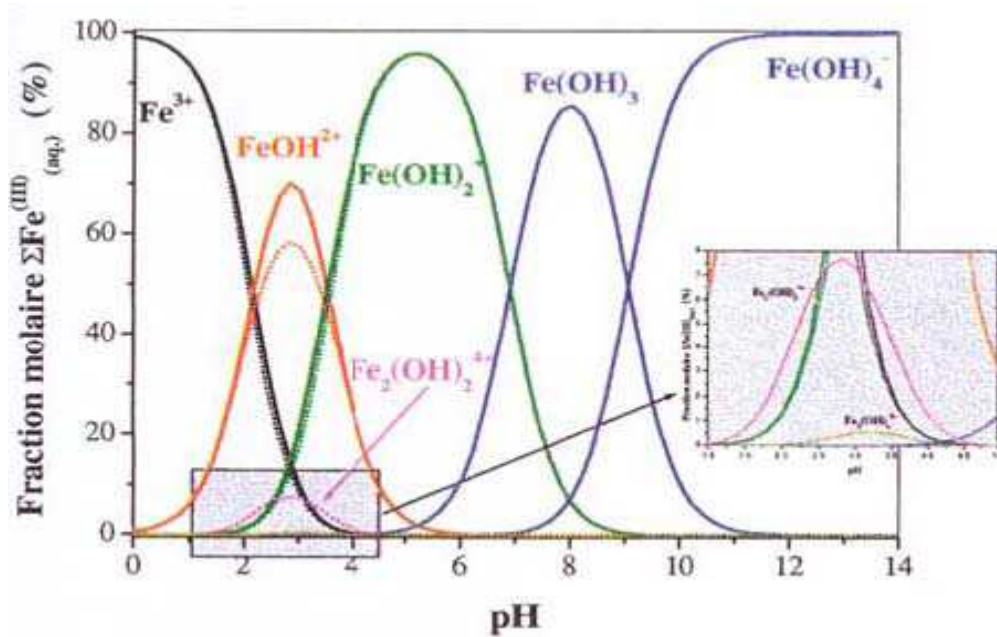
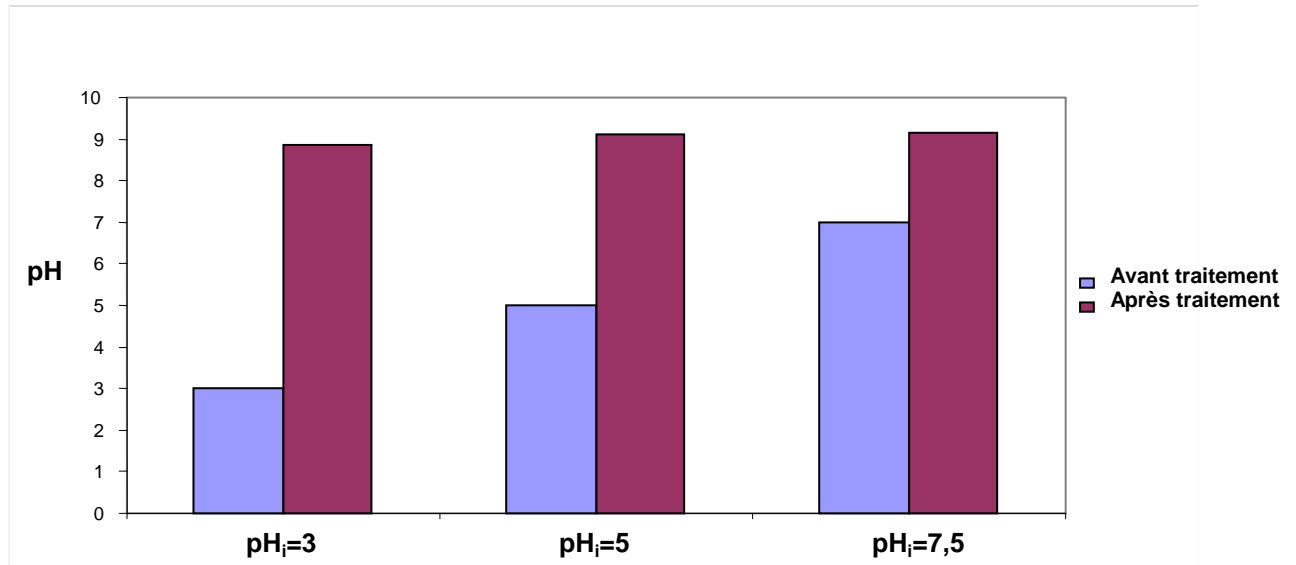


Fig.V.4: Répartition molaire du fer III en fonction du pH (Neff, 2003)

Durant l'électrocoagulation, il est important de signaler que le pH du milieu varie au cours du temps de traitement, comme il a été mentionné dans les travaux de nombreux chercheurs (Chen et al., 2004 ; Daneshvar et al., 2006 ; Kobya et al., 2006 ; Bayramoglu et al., 2007).

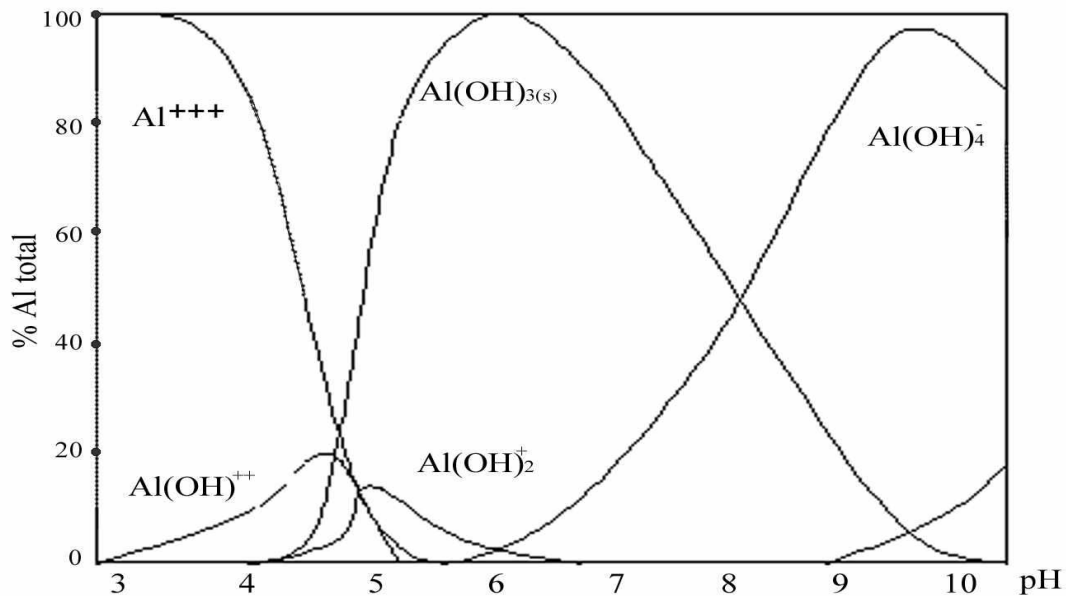
En effet, on observe une augmentation du pH dans les eaux traitées à la fin du traitement atteignant une valeur égale à 9 identique pour toutes les valeurs du pH initial (3, 5 et 7,5), justifiant le caractère alcalin du milieu (Fig.V.5). La production dans le milieu des ions  $\text{OH}^-$  libérés lors de l'électrolyse de l'eau au niveau de la cathode semble, probablement, favoriser l'introduction de nouvelles charges négatives  $\text{NO}_3^-$  dans la structure des floccs de fer.



**Fig.V.5:** Diagramme donnant la variation du pH du milieu avant et à la fin du traitement d'électrocoagulation monopolaire pour différentes valeurs du pH initial (Cas des électrodes en Fe)

Avec les électrodes en Al, la durée minimale de traitement de dépollution, avec un abattement des ions  $\text{NO}_3^-$  de 100%, est obtenue avec l'effluent brut sans ajustement de pH (légèrement basique 7,5) au bout de 140mn (Fig.V.1.b). Ces essais montrent, d'une part, le gain de temps lorsqu'on utilise des électrodes en Al comparativement aux électrodes en Fe, et d'autre part, les pH alcalins semblent être défavorables à l'électrocoagulation des nitrates sur des électrodes en Al (Fig.V.1.b).

Les ions d'aluminium générés électro-chimiquement (Lekhlif et al., 2005) peuvent former des complexes hydroxo-monomériques, selon le pH du milieu (Fig.V.6) (Labanowsky, 2004). Ces complexes ont tendance à se polymériser entre le pH 4 et 7 (Gurses et al., 2002), favorisant ainsi l'élimination par piégeage des ions  $\text{NO}_3^-$  dans la structure du précipité.



**Fig.V.6:** Distribution des espèces hydroxylées de l'Al en fonction du pH dans une solution simple d'aluminium à 25°C, [Al] total =0,7g/. (Labanowsky, 2004)

Il est tiré de cette étude, que l'optimum de pH correspondant à l'abattement maximal des nitrates est totalement différent avec les électrodes en Fe et en Al, il est de 5 et de 7.5, respectivement. L'utilisation des électrodes en Al devrait être plus intéressante que celles en Fe puisque l'ajustement du pH initial du rejet brut n'est pas nécessaire pour le traitement des ions  $\text{NO}_3^-$  par électrocoagulation sur ces électrodes placées en mode monopolaire.

### V.I.2. Influence de l'intensité du courant

L'effet de la densité de courant sur l'enlèvement des nitrates des rejets piscicoles a été évalué en faisant varier différentes valeurs d'intensités de courant, pour chaque électrode en Fe et en Al, de surface  $25\text{cm}^2$ . Les valeurs d'intensité de courant appliquées, lors de nos essais, varient entre 0,5A et 2A, les autres paramètres restent identiques à ceux fixés par l'étude de l'influence du pH initial.

L'augmentation de la densité de courant et par conséquent l'augmentation de la tension aux bornes des électrodes favorise le transport électrique et par la suite les réactions correspondantes à la réduction de l'eau à la cathode et la dissolution du métal (Fe et Al) à l'anode. Ainsi, les ions libérés par électrocoagulation ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$ ) devraient se



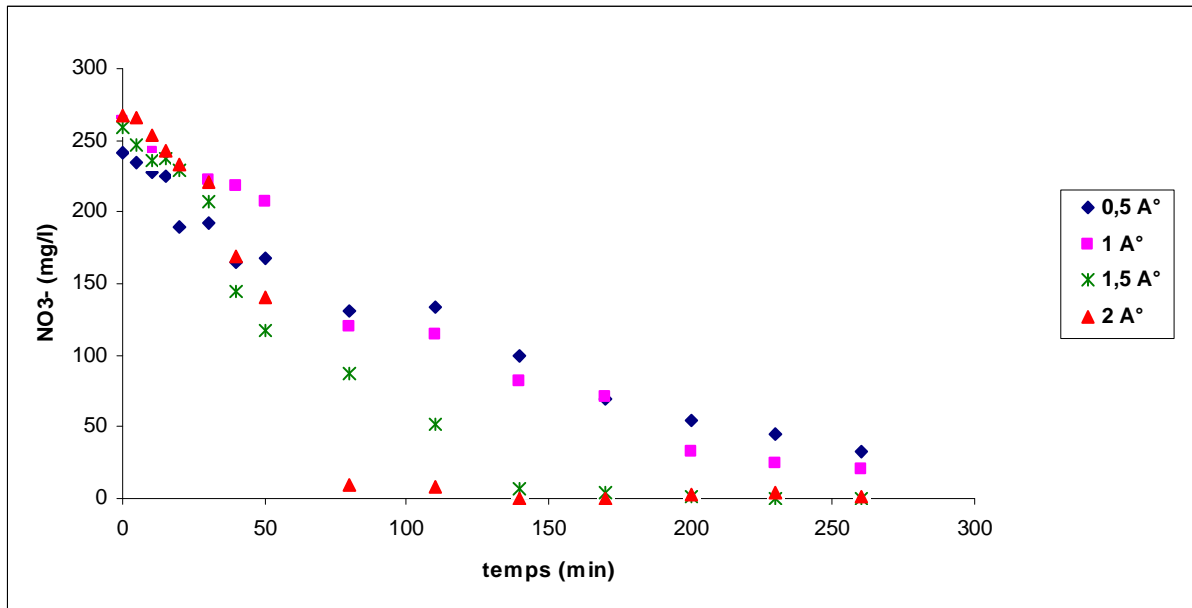
combiner pour former des hydroxydes métalliques en quantité importante ce qui peut conduire à adsorber complètement le polluant ou les polluants présents dans le milieu.

Ces essais permettent de prouver que l'enlèvement des nitrates est plus rapide et plus important à forte densité de courant.

Il est signalé, qu'en plus de l'augmentation de la production de bulles de gaz d'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau au niveau de la cathode (**Mollah et al.,2004**), leurs tailles diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui peut être bénéfique pour atteindre une performance d'élimination du polluant par flottation à l'hydrogène (**Adhoum et al., 2004**).

L'analyse des échantillons prélevés au cours du traitement par électrocoagulation en mode monopolaire a permis d'exprimer les concentrations résiduelles en  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps à différentes intensités du courant et pour les deux types d'électrodes en Fe (*Fig.V.7.a*) et en Al (*Fig.V.7.b*).

(a)



(b)

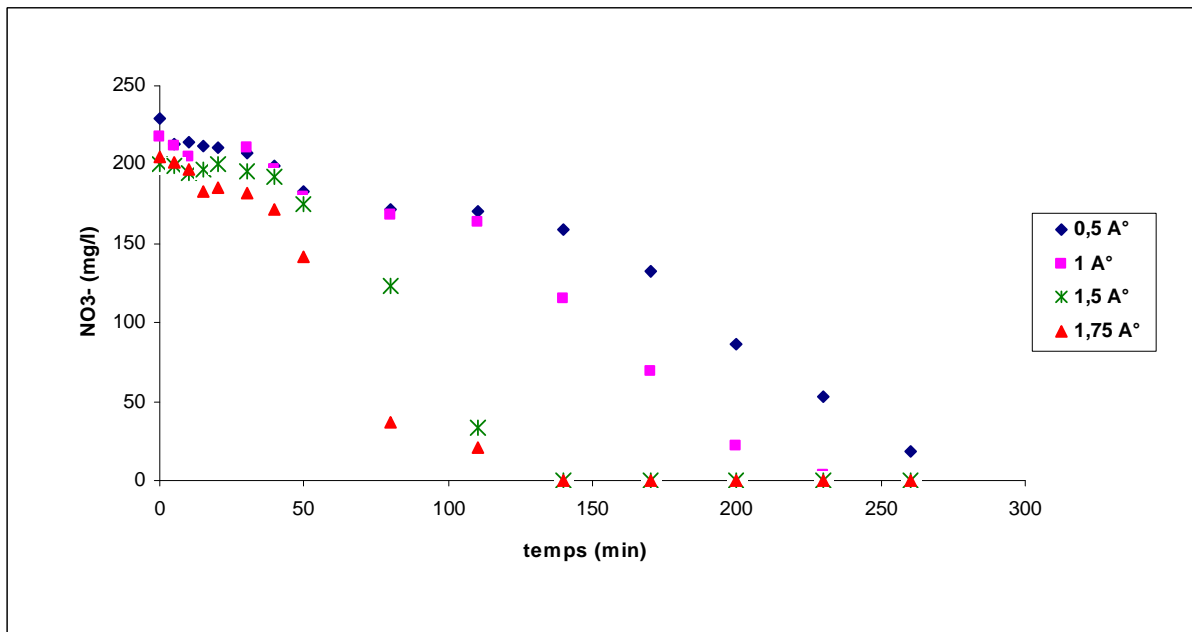


Fig.V.7: Evolution des concentrations des nitrates en fonction du temps à différentes intensités de courant : (a) électrodes en Fe, pH=5; (b) électrodes en Al, pH=7.5, NaCl=1g/l.

Les résultats des essais effectués ont permis de constater que l'élévation de la densité de courant possède un effet positif sur l'abatement des ions  $\text{NO}_3^-$  issus des rejets piscicoles par électrocoagulation. En effet, l'augmentation de la densité de courant dans le milieu, entraîne des améliorations dans la cinétique d'élimination des nitrates avec les deux électrodes en Fe et en Al. Cette observation a été constatée de nombreuses fois pour différents types d'effluents et de polluants. Nous citerons par exemple les effluents textiles traités avec des électrodes en fer (**Daneshvar et al., 2003**) ou en aluminium (**Kobyta et al., 2007**) et des effluents de tannerie traités avec des électrodes en fer (**Babu et al., 2007**).

Dans le cas du Fe, on observe une élimination totale des nitrates (100% d'abatement) au bout de 200mn avec la valeur d'intensité 1,5A (*Fig.V.7.a*) alors qu'avec cette durée de traitement, on atteint seulement 77% et 87% d'abatement avec les intensités de 0,5A et 1A, respectivement (*Fig.V.7.a*).

Il a été observé, pendant la pratique, que l'intensité de 2A appliquée aux électrodes en Fe produit une élévation importante de la température pendant l'électrocoagulation causant la déformation du dispositif en plexiglas suite à la forte chaleur dégagée lors du traitement.

**Mollah et ses collaborateurs (2004)** ont expliqué que les courants électriques élevés génèrent un taux significatif d'ions Fe qui, à leur tour (après leur hydrolyse) vont piéger les polluants ce qui accélère leur élimination. Les résultats obtenus par (**Koparal et Ogutveren, 2002**) viennent confirmer cette théorie.

Dans le cas des électrodes en Al, l'influence du courant électrique sur la cinétique d'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  est plus significative qu'avec celle des électrodes en Fe. La cinétique d'élimination des nitrates est lente (conduisant à un rendement moins important), à faibles intensités (0,5A et 1A), ce qui rend le procédé inefficace dans ces conditions. Cependant, avec l'élévation de l'intensité du courant (1,5A et 1,75A), il est constaté une rapidité dans la cinétique d'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  (conduisant à un rendement plus important). En 140mn de traitement, un taux de 100% d'élimination est atteint avec une intensité de 1,5A (*Fig.V.7.b*). Ce même taux est obtenu avec l'intensité de 1,75A mais au bout d'un temps non suffisamment éloigné de 140mn (économie d'énergie).

Alors qu'à cette durée de traitement, il est obtenu seulement 30% et 47% d'élimination avec les intensités de 0,5A et 1A, respectivement. Ces résultats permettent de conclure que l'intensité optimale pour le traitement des rejets piscicoles avec les électrodes en Al peut être estimée à 1,5A tout comme pour les électrodes en fer.

Comme, il a été rapporté par **Koby et ses collaborateurs (2006)**, qu'à des densités de courant élevées, la dissolution anodique de l'aluminium augmente, ce qui entraîne un taux plus important de précipités nécessaires pour l'élimination des polluants.

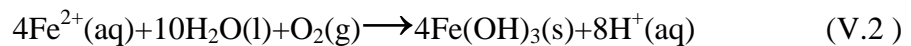
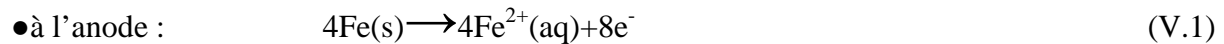
### **V.I.2.a.Mécanismes réactionnels aux électrodes :**

Les mécanismes intervenant dans la formation de ces coagulants lors du traitement par électrocoagulation sont décrits comme suit :

#### **Avec les électrodes en Fe**

Le métal Fe, après oxydation dans un système électrolytique, produit de l'hydroxyde de fer  $Fe(OH)_n$ , avec  $n=2$  ou  $3$ ; ainsi deux mécanismes ont été proposés (**Daneshvar et al., 2003**) :

#### *Mécanisme 1 :*



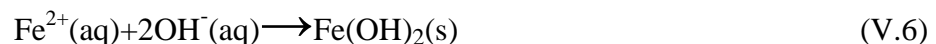
Dans ce mécanisme, l'hydroxyde d'ions ferriques  $Fe(OH)_3(s)$ , agent de coagulation, est produit dans les conditions de présence d'une teneur en  $O_2$  dissout



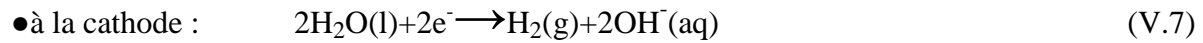
#### Réaction globale:



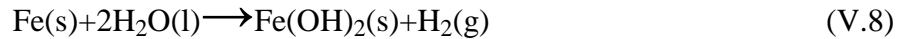
#### *Mécanisme 2:*



Contrairement au 1er mécanisme, l'agent coagulant produit est l'hydroxyde d'ions ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  favorable dans les conditions de forte alcalinité du milieu.



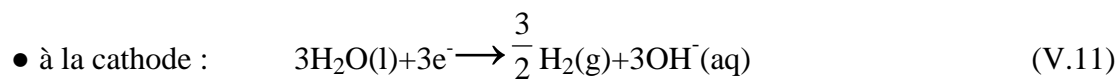
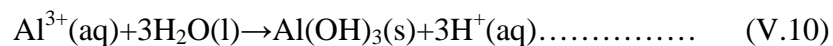
Réaction globale:



Durant l'électrocoagulation avec l'électrode Fe, différentes espèces peuvent aussi se former, telles que:  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ , qui se transforment finalement en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (**Petsriprasit et al., 2009**). Les espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  formées (par les 2 mécanismes) restent dans la phase aqueuse sous forme de suspension gélatineuse qui peut alors débarrasser les polluants de l'eau, soit par complexation, soit par attraction électrostatique suivie de coagulation et flottation (**Zaroual et al., 2006**).

**Avec les électrodes en Al**

Les réactions d'oxydo-réduction se produisant lors du passage du courant électrique donnent :



Les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{OH}^-$  générés par les réactions (V.9) et (V.11) vont réagir pour former des espèces monomériques variées telles que :  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , et des espèces polymériques telles que :  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ ,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ , qui se transforment enfin en espèce, plus stable,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  suivant des cinétiques de précipitation (**Can et al., 2003**).

Il est mentionné dans la littérature que les floccs amorphes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dits « *sweep floccs* » fraîchement formés présentent de grandes surfaces qui sont bénéfiques pour une adsorption rapide des composés organiques solubles et difficilement biodégradables et le piégeage des particules colloïdales (**Bayramoglu, 2004**).

Il est important de signaler que le traitement par électrocoagulation ne se fait pas sans une production de boues nécessaire à l'enlèvement des nitrates. Ces boues sont constituées d'un mélange de précipités de différentes structures : des hydroxydes d'aluminium ou de fer et des composés à base d'hydroxydes d'aluminium ou de fer et des ions nitrates. Ce phénomène est connu sous le nom de « sweep flocculation » ou « balayage par flocculation ».

Le mécanisme de la «sweep flocculation» est d'autant plus nécessaire lorsque l'affluent contient une faible quantité de particules en suspension, comme c'est le cas des rejets piscicoles étudiés dans ce travail. La concentration en MES étant trop faible (20mg/l) pour que les particules se rencontrent et s'agglomèrent sur une courte période de temps, par la seule entremise du mécanisme de neutralisation des charges (**Metcalf and Eddy, 2003**). En effet, la formation de floccs d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou d'hydroxyde de fer ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ou ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (appelés coagulants), créent de nouveaux sites d'adsorption sur lesquels peuvent s'agglomérer, entre autres, les nitrates.

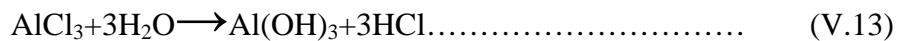
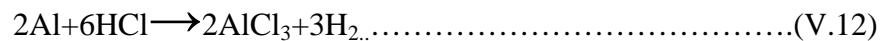
Les boues générées par électrocoagulation, malgré qu'elles nécessitent une étape d'évacuation et d'entreposage, sont beaucoup moins volumineuses que celles produites par le processus classique de coagulation (**Vik et al., 1982 ; Barkley et al. , 1993; Mollah et al. , 2001; Koparal and Ogutveren, 2002**).

#### **V.I.2.b.Efficacité du courant :**

L'efficacité du courant appliqué pour la dissolution des électrodes métalliques a été évaluée à partir de 5 essais d'électrocoagulation en mode monopolaire avec des électrodes en Al. Pour chaque essai, la masse de l'électrode anodique a été mesurée, avant et après traitement, et la différence obtenue (caractérise la masse expérimentale du métal dissous) a été comparée à celle calculée selon l'équation déjà présentée (III.3.1). Les résultats des masses (expérimentales et théoriques) sont présentés dans le *Tableau V.1*.

Avec les différents traitements appliqués correspondant à T1, T2, T3, T4 et T5, il est obtenu que les efficacités du courant calculées  $[(m_{mesuréel} / m_{theo}) \times 100]$  sont supérieures à 100%.

Ces résultats démontrent que la différence de masses des électrodes avant et après traitement est supérieure à la masse prédite par l'équation théorique dans les conditions expérimentales (intensité du courant, temps de traitement,.....). Ce phénomène a aussi été observé par d'autres chercheurs utilisant des électrodes en Al (**Dobolyi, 1978 ; Bozin & Mikhailov, 1990 ; Mameri et al, 1998 ; Chen, 2000**). En effet, la corrosion chimique du métal sous l'action des ions chlorures présents dans le milieu est alors citée comme responsable. Le phénomène peut être expliqué selon le mécanisme (**Mameri et al, 1998**) suivant :



Ce mécanisme peut donc conduire à une production plus importante d'hydroxyde d'aluminium et de bulles d'hydrogène comparée à la quantité que devrait produire la réaction principale réalisée au voisinage des électrodes :

<b>Traitement</b>	<b>Efficacité du courant (%)</b>
T1 (pHi 7,5 - 0,5A° - Nacl=1 g/l)	130
T2 (pHi 7,5 - 1A° - Nacl=1 g/l)	155
T3 (pHi 7,5 - 1A° - Nacl=1 g/l)	140
T4 (pHi 7,5 - 1,5A° - Nacl=2 g/l)	158
T5 (pHi 5 - 1,5A° - Nacl=2 g/l)	124

**Tableau V.1** : Efficacité du courant pour la dissolution anodique de l'aluminium au cours des traitements d'électrocoagulation monopolaire des eaux de rejets piscicoles.

Pour les électrodes sacrificielles (anodes) des deux métaux usités Fe et Al, on remarque des piqûres à la surface des plaques à la fin du traitement, signe d'une dissolution. [photos V.I (a) et V.I (b)]

(a)



(b)



*Photo V.1 : Electrodes anodiques en Al (a) et Fe (b) avant et après traitement*

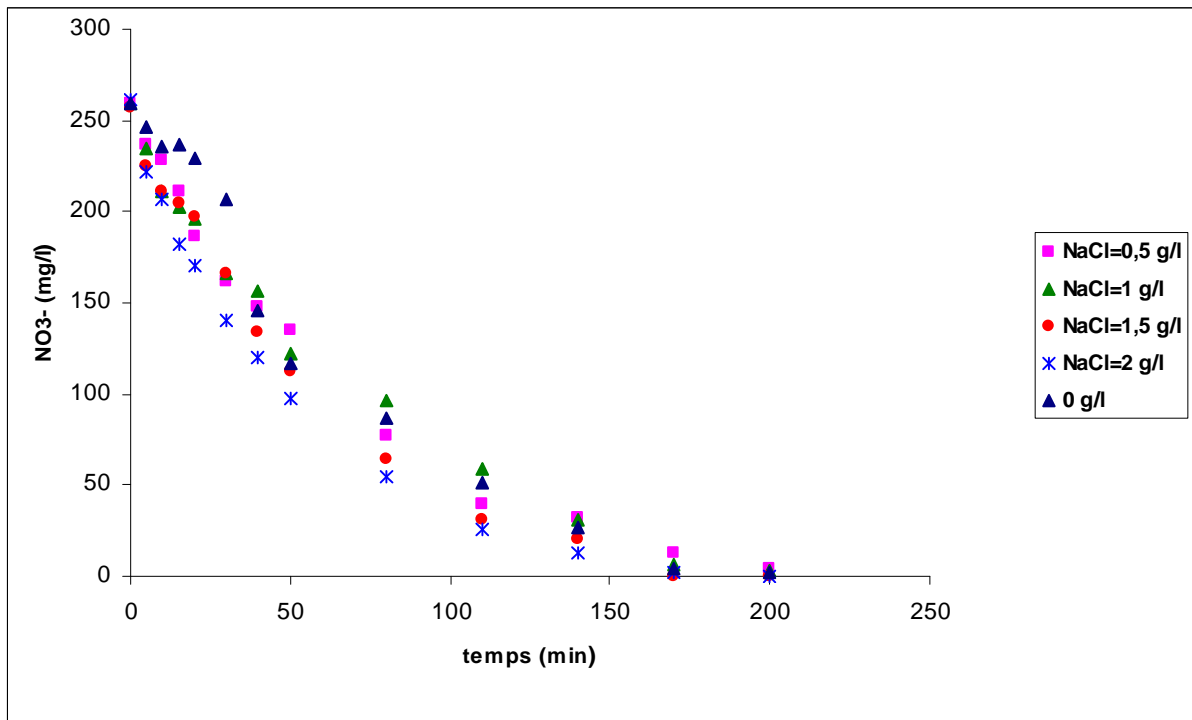


### **V.I.3. Influence de la conductivité du milieu**

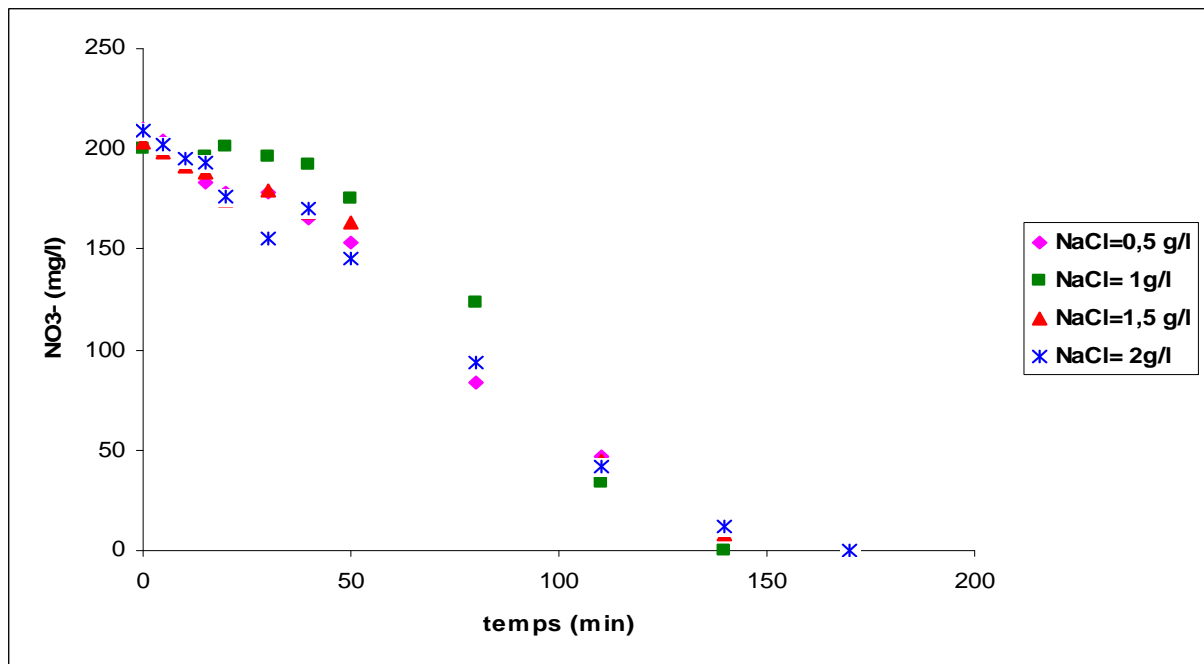
L'augmentation de la conductivité du milieu, par ajout de sel NaCl, est connue par sa capacité à réduire la tension appliquée aux bornes des électrodes (1<sup>ère</sup> raison), à densité de courant constante. Ainsi, la résistance de l'eau polluée se voit diminuer (**Bayramoglu et al., 2004 ; Daneshvar et al., 2006 ; Koby et al., 2006**). La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes, devrait donc diminuer. La 2<sup>ème</sup> raison du choix d'ajout de sel découle, du fait que, les ions chlorures réduisent de manière significative les effets indésirables d'autres anions tels que :  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , par exemple, en évitant la précipitation du carbonate de calcium contenu dans une eau calcaire, qui pourrait former une couche d'isolant sur la surface des électrodes et augmenter ainsi la résistance de la cellule électrochimique (**Chen et al., 2002 ; Daneshvar et al., 2006**).

Différentes concentrations en sels ont été choisies : 0,5 ; 1 ; 1,5 et 2g/l en NaCl. Des graphes donnant la concentration résiduelle en ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps ont été représentés (*Figs V.8.a et V.8.b*). Ces essais ont été réalisés sur les deux électrodes Fe (*Fig.V.8.a*) et Al (*Fig.V.8.b*) placées en mode monopolaire.

(a)

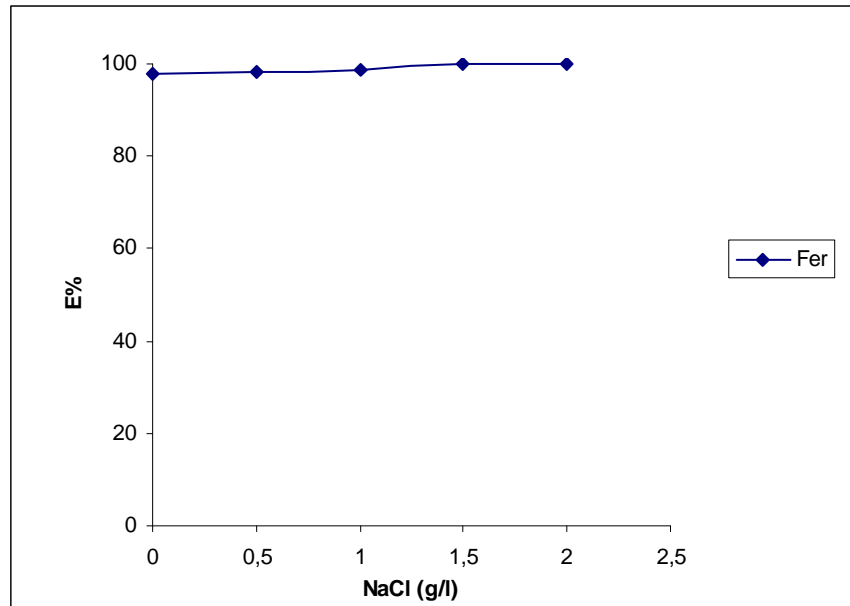


(b)

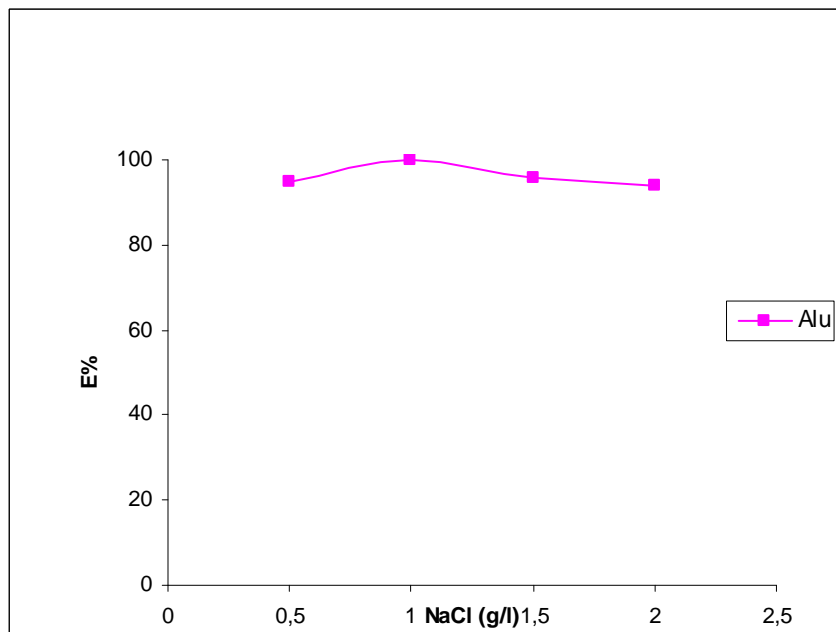


**Fig.V.8:** Evolution des concentrations résiduelles des nitrates en fonction du temps à différentes salinité du milieu; (a) électrodes en Fe,  $I=1,5A$ ,  $pH5$ ; (b) électrodes en Al,  $I=1,5A$ ,  $pH 7,5$ ,  $NaCl=1g/l$ .

Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration en sel et donc de la conductivité du milieu, il a été représenté les graphes donnant le taux d'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  enregistré aux instants 200mn et 140mn pour les électrodes en Fe (Fig.V.9) et les électrodes en Al (Fig.V.10), respectivement.



**Fig.V.9:** Evolution du taux d'élimination des nitrates en fonction de la teneur en sel.  
Cas des électrodes en Fe, temps d'électrocoagulation monopolaire= 200mn.



**Fig.V.10:** Evolution du taux d'élimination des nitrates en fonction de la teneur en sel.  
Cas des électrodes en Al, temps d'électrocoagulation monopolaire= 140mn.

Nous pouvons constater que les profils des courbes représentant les taux d'élimination des nitrates par électrocoagulation en fonction de la salinité du milieu ne sont pas les mêmes pour les deux types d'électrodes employées, qui sont Fe et Al.

Dans le cas des électrodes en Fe, nous pouvons remarqué que l'augmentation des concentration en NaCl n'améliore pas de manière significative l'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  (Fig.V.9). En effet, l'ajout de 1,5 g/l de NaCl n'améliore le traitement que de 1,5 % comparativement au traitement sans ajout de NaCl et dans les mêmes conditions. Pour les électrodes en Fe donc, l'addition de sel n'est pas indispensable au bon fonctionnement de l'électrocoagulation.

Par contre, lors du traitement avec des électrodes en Al, il est remarqué que la concentration en NaCl de 1g/l est nécessaire et suffisante pour améliorer le taux d'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  (Fig.V.10). Cependant, une concentration en NaCl supérieure à 1g/l aurait un impact négatif sur l'efficacité du traitement. Une concentration excessive de NaCl dans l'eau polluée à traiter, induit une consommation importante des électrodes d'aluminium par corrosion. (Calvo *et al.*, 2003).

## **V.II. ETUDE DE L'ELECTROCOAGULATION DES REJETS PISCICOLES PAR MODE BIPOLAIRE (ECB)**

Après l'optimisation des paramètres les plus importants influant le bon fonctionnement de l'électrocoagulation monopolaire ECM (pH initial du milieu à traiter, l'intensité du courant électrique appliqué et la conductivité du milieu à traiter), nous avons retenu les paramètres optimums correspondant à l'élimination maximal des ions  $\text{NO}_3^-$  ( $pHi=5$  et  $7.5$ ;  $I=1,5A$  ; ajout  $\text{NaCl}=0g/l$  et  $1g/l$  avec les électrodes en Fe et les électrodes en Al, respectivement) dans le but d'étudier un autre mode de connexion des électrodes. Il s'agit du branchement bipolaire en mode série. L'intérêt d'utiliser ce type de mode réside :

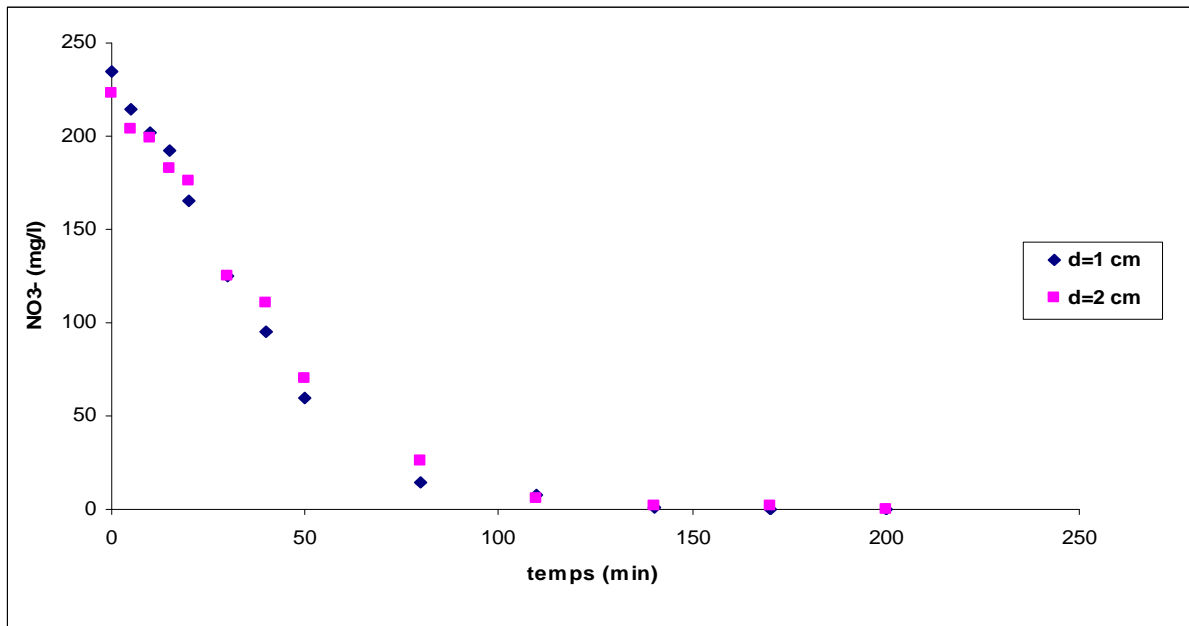
- 1-dans la facilité d'intégrer un maximum d'électrodes dans le dispositif.
- 2-dans le branchement au générateur que de 2 connexions, quel que soit le nombre d'électrodes.
- 3-dans l'application des intensités de courant relativement faible avec le mode série comparativement au mode parallèle.
- 4-dans l'augmentation de la surface des électrodes de dissolution pouvant diminuer la durée de traitement.

Deux paramètres ont été étudiés pour l'élimination des nitrates par électrocoagulation bipolaire (ECB) : la distance inter-électrodes et le nombre d'électrodes sacrificielles. L'objectif essentiel est de réduire le temps de traitement appliqué et par conséquent réduire la consommation énergétique.

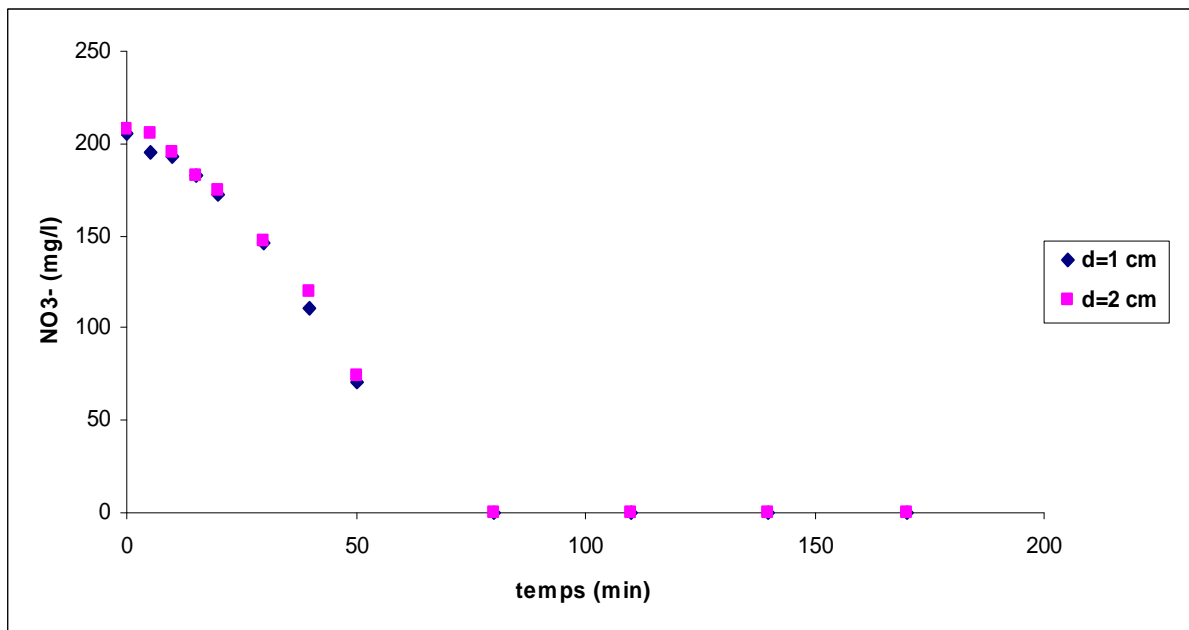
### **V.II.1. Influence de la distance inter-électrodes**

Afin de déterminer la meilleure distance inter-électrodes lors du traitement des ions  $\text{NO}_3^-$  par électrocoagulation par mode bipolaire à 3 électrodes. Deux essais ont été entrepris avec des distances de 1cm et 2cm pour chaque type d'électrodes en Fe et en Al. Les graphes donnant la concentration résiduelle en nitrates en fonction du temps ont été tracés (*Figs.V.II.a et V.II.b*) dans les conditions suivantes :  $\text{NaCl}=0g/l$ ,  $I=1,5A$ ,  $pHi=5$  avec électrodes en Fe et  $\text{NaCl}=1g/l$ ,  $I=1,5A$ ,  $pHi=7,5$  avec électrodes en Al.

(a)



(b)



**Fig.V.11:** Evolution de la concentration des nitrates en fonction du temps à différentes distances inter-électrodes; (a) électrodes en Fe, pH5,  $I=1.5A$ ,  $NaCl=0g/l$ ; (b) électrodes en Al, pH7.5,  $I=1.5A$ ,  $NaCl=1g/l$ ; placés en mode bipolaire avec 3 électrodes.

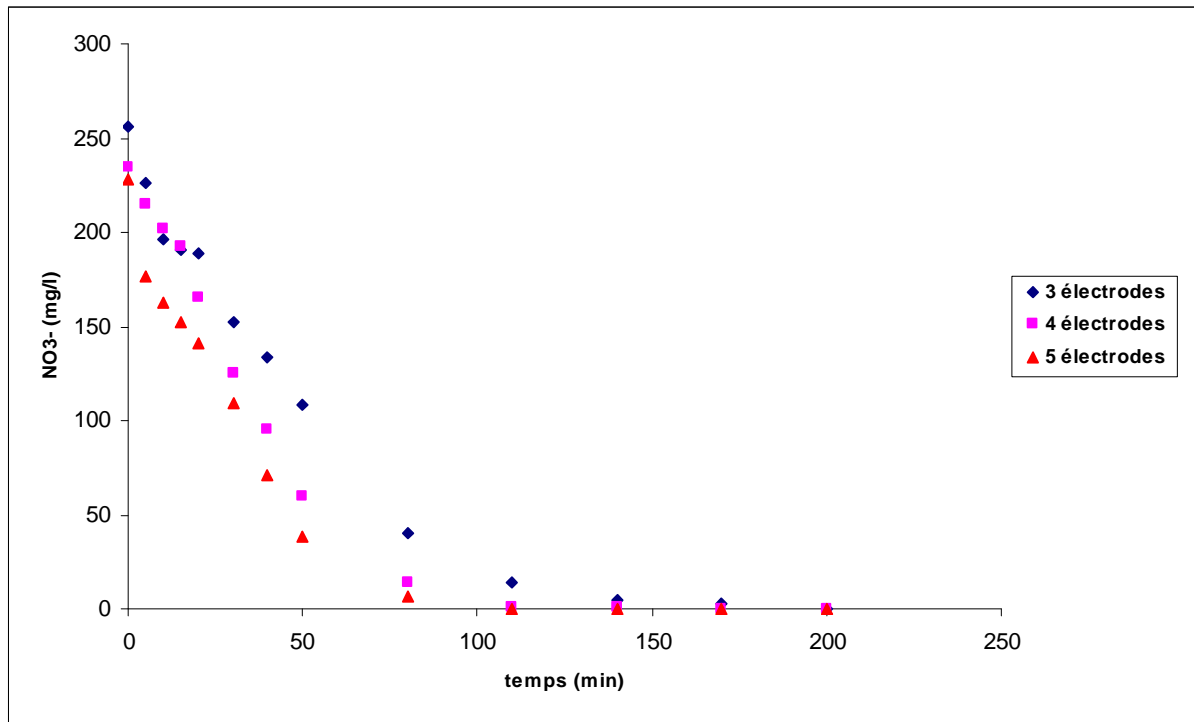
Les courbes tracées montrent, qu'avec les deux distances inter-électrodes, les cinétiques d'élimination des ions  $\text{NO}_3^-$  sont identiques et ce pour les deux types d'électrodes (Fe et Al) placées en mode bipolaire avec 3 électrodes. Il est donc conseillé de prendre 1cm comme distance optimale. Cette dernière, bien que faible, ne risque pas de causer de court-circuit étant donné que les électrodes sont placées en mode bipolaire. Il est constaté que, la durée de traitement correspondant à 100% d'abattement en nitrates est plus courte avec les électrodes en Al (80mn environ) (*Fig.V.11.a*) comparativement aux électrodes en Fe (140mn) (*Fig.V.11.b*). Ce résultat vient confirmer ce qui a été obtenu dans le cas des électrodes placées en mode monopolaire (*Figs.V.1.a et V.1.b*).

### **V.II.2. Influence du nombre d'électrodes**

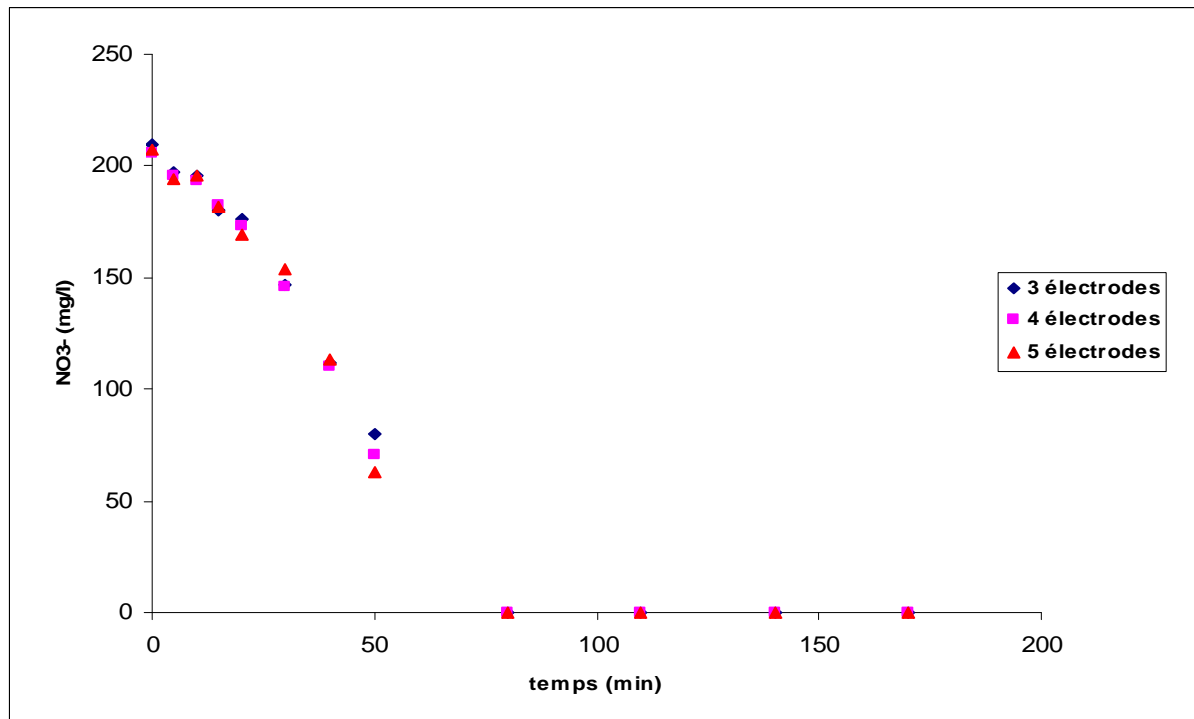
Pour chaque type d'électrodes utilisées (Fe ou Al), différents nombres d'électrodes bipolaires ont été testés : 3, 4 et 5 en prenant la distance inter-électrodes de 1cm. Dans le montage, les électrodes sacrificielles supplémentaires sont placées entre les deux électrodes monopolaires qui se trouvent être les seules connectées à la source de courant.

Des graphes donnant l'évolution des concentrations résiduelles en ions  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps ont été représentés et ce pour les deux électrodes Fe (*Fig.V.12.a*) et Al (*Fig.V.12.b*).

(a)



(b)

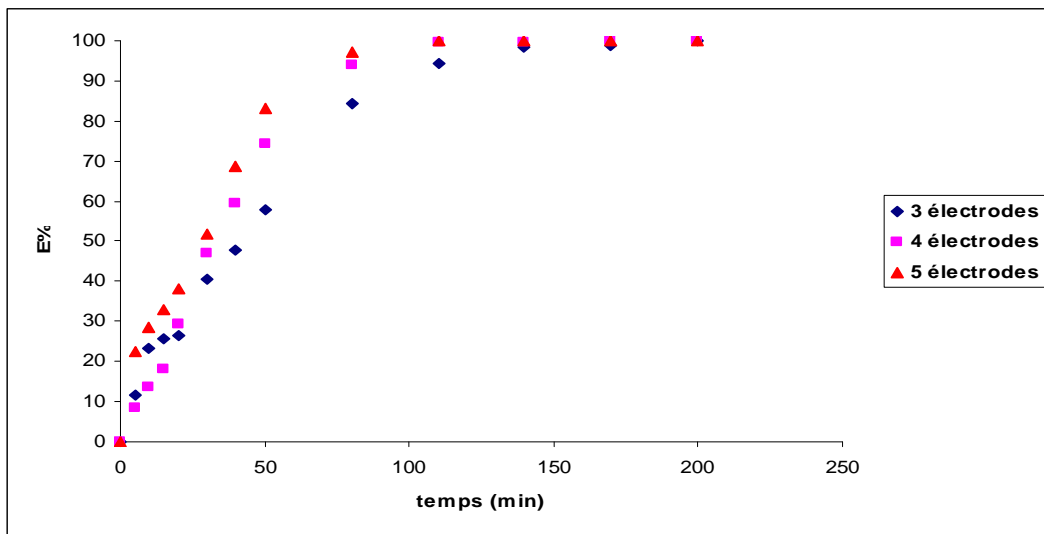


**Fig.V.12:** Evolution des concentrations résiduelles en nitrates en fonction du temps à différents nombre d'électrodes placés en mode bipolaire. (a) électrodes en Fe, pH5, I=1.5A, NaCl=0g/l; (b) électrodes en Al, pH7.5, I=1.5A, NaCl=1g/l



Il est observé des graphes tracés (Fig.V.12), une amélioration de la cinétique d'élimination des nitrates lorsque le nombre d'électrodes sacrificielles est augmenté surtout dans le cas des électrodes métalliques en Fe. En effet, il est obtenu un gain de temps de traitement d'une demi-heure en utilisant 5 plaques en Fe, en comparaison avec 3 plaques et ce dans les conditions opératoires identiques (Fig.V.12.a). Afin de mieux élucider l'effet du nombre des électrodes sur la réduction des nitrates, il a été porté le graphe donnant le taux d'abattement (noté E%) des nitrates en fonction du temps à différents nombres d'électrodes (Fig.V.13).

(a)



(b)

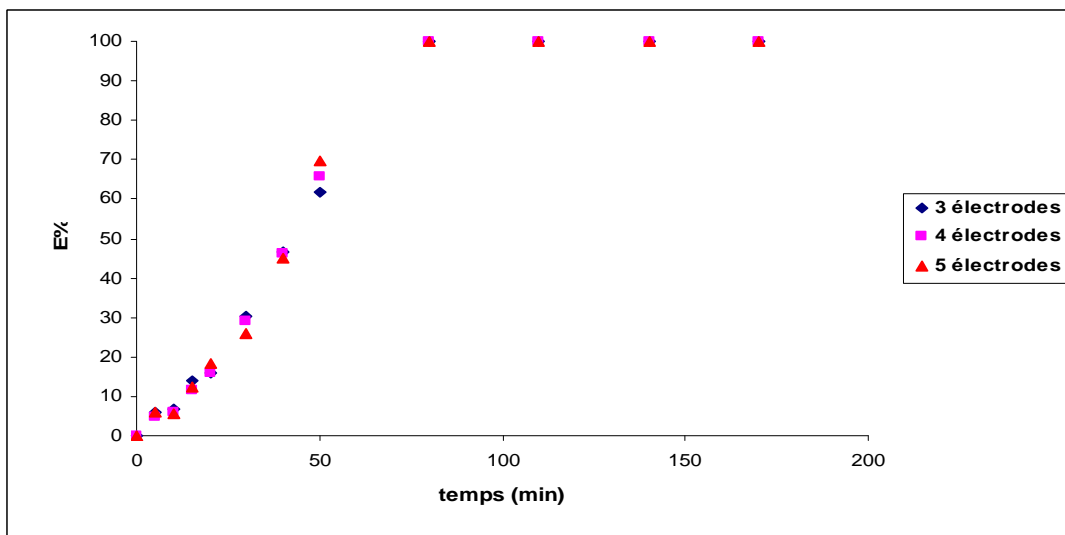


Fig.V.13: Effet du nombre d'électrodes sur l'abattement des nitrates. (a) électrodes en Fe, pH5, I=1.5A, NaCl=0g/l; (b) électrodes en Al, pH7.5, I=1.5A, NaCl=1g/l.

L'abattement rapide en nitrates résulte de l'augmentation de la surface des électrodes de dissolution lorsque le nombre d'électrodes en Fe augmente (*Fig.V.13.a*). L'utilisation de plusieurs électrodes en Fe placées en mode bipolaire permet une distribution efficace des agents coagulants dans le milieu pollué et par conséquent une réduction de la durée de l'électrocoagulation (**Daneshvar et al, 2004**).

Pour les électrodes en Al, la réduction de la durée de l'électrocoagulation est suffisante avec l'utilisation seulement de 3 plaques comparativement à l'ECM. L'augmentation par la suite du nombre d'électrodes n'a pas d'influence sur l'élimination des nitrates (*Fig.V.13.b*). Il est ainsi conclu qu'il existe un nombre optimal d'électrodes à utiliser : il correspond à 5 électrodes pour le cas du Fer et à 3 électrodes pour le cas de l'Aluminium. Le comportement des deux électrodes métalliques en mode bipolaire est totalement différent : ceci est dû probablement à la cinétique d'élimination des nitrates avec les électrodes en Fe plus lente qu'avec celles en Al.

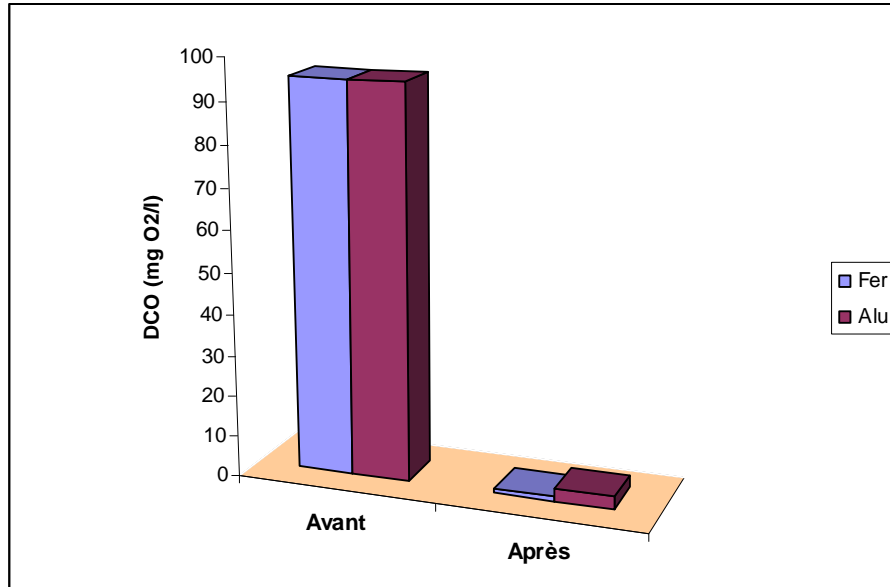
### **V.II.3 Etude de l'efficacité d'enlèvement de divers polluants dans les eaux de rejet**

L'électrocoagulation n'étant pas un traitement spécifique, les nitrates ne sont pas les seuls polluants éliminés des rejets lors de l'électrocoagulation. D'autres polluants peuvent être réduits (**Jiang et al, 2002; Ge et al, 2004**) (colloïdes, MES, pesticides, métaux lourds,...). Les analyses effectuées sur l'eau brute et les eaux traitées et récupérées à la fin du traitement ont permis d'évaluer leurs concentrations en DCO, en phosphore et en MES, respectives sur les électrodes en Fe et en Al. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :  $I=1,5A$ ,  $pHi=5$ ,  $NaCl=0g/l$ , nombre d'électrodes= 5 et distance inter-électrodes=1cm avec électrodes en Fe et  $I=1,5A$ ,  $pHi=7.5$ ,  $NaCl=1g/l$ , nombre d'électrodes= 3 et distance inter-électrodes=1cm avec électrodes en Al. Les essais sont effectués à température ambiante.

#### **V.II.3.1.Demande chimique en oxygène (DCO)**

Sur les deux électrodes en Fe et en Al, l'élimination totale de la matière organique ou de colloïdes (caractérisée par la mesure de la DCO) à la fin du traitement d'électrocoagulation (*Fig.V.14*) est évidente puisque la charge organique initiale est faible ( $93mgO_2/l$ ). L'efficacité du procédé d'électrocoagulation dans l'élimination des ions  $NO_3^-$  est atteinte dans le cas d'un rejet faiblement chargé en pollution organique.

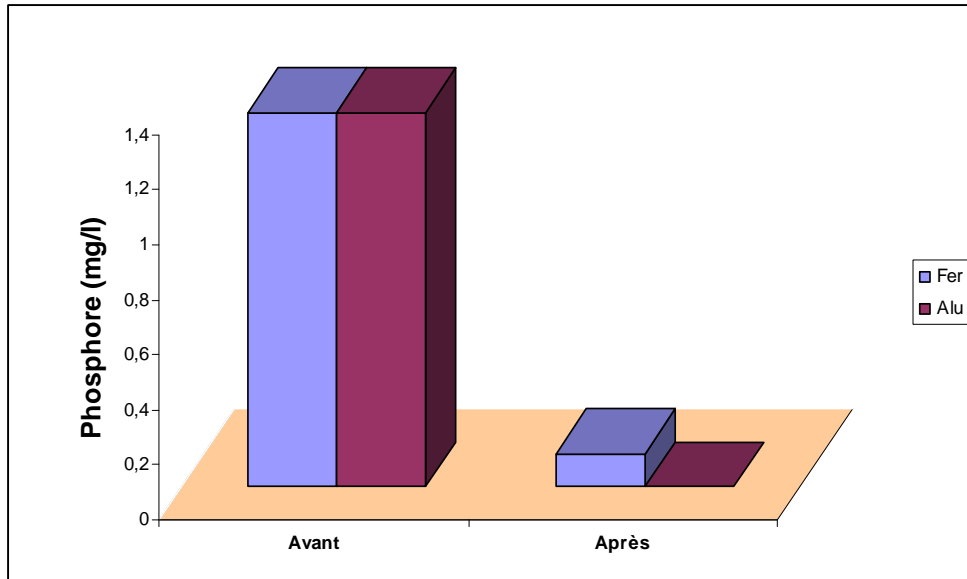
La quantité de floccs d'hydroxydes métalliques semble être suffisante pour éliminer simultanément les deux formes de pollution (organique et minérale). Les colloïdes non décantables et les nitrates ont probablement été adsorbés à l'intérieur de la même structure ou chacun dans une structure.



**Fig.V.14:** La DCO des échantillons d'eaux de rejets prélevés à l'entrée et à la sortie de l'unité d'électrocoagulation bipolaire avec électrodes en Fe et en Al.

### V.II.3.2. Le phosphore

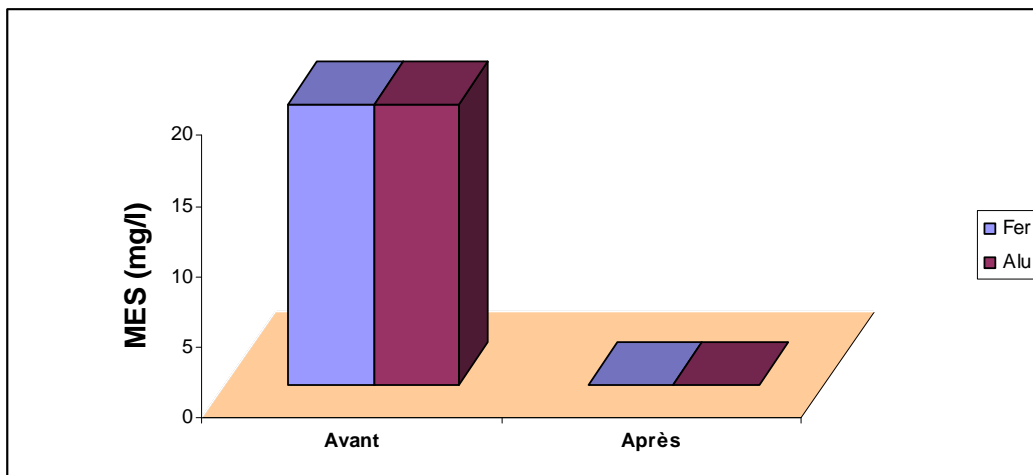
Comme pour la DCO de l'effluent, la concentration en phosphore (sous forme d'orthophosphates) de 1,36mg/l dans les eaux de rejets aquacoles a chuté, considérablement, après leur passage dans la cellule d'électrocoagulation (*Fig.V.15*). L'efficacité épuratoire atteint des taux de 100% dans le cas des électrodes en Al et 90% dans le cas des électrodes en Fe. Des rendements épuratoires en phosphore supérieurs à 90% ont, également, été obtenus dans la littérature avec des unités d'électrocoagulation distinctes (**Groterud et al., 1985 ; Bektas et al., 2004 ; Ge et al., 2004 ; Yu et al., 2005**). Les orthophosphates sont précipitables par les coagulants utilisés ( $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$ ), en formant probablement des composés tels que :  $AlPO_4$  ou  $FePO_4$  (**Cardot, 1999**).



*Fig.V.15: La concentration en phosphore dans les échantillons d'eaux de rejets prélevés à l'entrée et à la sortie de l'unité d'électrocoagulation bipolaire avec électrodes en Fe et en Al*

### V.II.3.3. La matière en suspension (MES)

Puisque la pollution carbonée dans l'effluent étudié peut être quantifiée aussi bien par la DCO que par la MES, il est évident d'observer une diminution de la concentration en MES dans les eaux de rejet, à la fin du traitement d'électrocoagulation bipolaire atteignant un abattement de 100% pour les deux types d'électrodes Fe et Al (Fig.V.16). En effet, il est obtenu à la sortie de l'unité une eau claire et incolore (Photo V.1).



*Fig.V.16: La concentration en MES dans les échantillons d'eaux de rejets prélevés à l'entrée et à la sortie de l'unité d'électrocoagulation bipolaire avec électrodes en Fe et en Al*



*Photo V.2: Effluent avant et après électrocoagulation bipolaire.*

#### **V.II.3.4. Les paramètres bactériologiques**

Il est constaté que le processus d'électrocoagulation favorise non seulement l'abattement des substances polluantes mais il contribue aussi à la désinfection de l'effluent. Bien que l'effluent étudié ne présente pas une forte teneur en germes pathogènes (02 bactéries *Escherichia.Coli*/100ml de rejet), leur absence a été constatée après traitement par électrocoagulation bipolaire. Cette désinfection des effluents s'expliquerait soit par l'emprisonnement des germes à l'intérieur des floes lors de la coagulation, soit par leur altération par l'effet du champ électrique appliqué entre l'anode et la cathode (Mills, 2000). Ce pouvoir de désinfection pourrait s'avérer être intéressant dans le cas du recyclage des eaux de rejets aquacoles après dépollution.

#### **V.II.4 Consommation d'énergie :**

Différentes approches existent pour le calcul de l'énergie électrique spécifique consommée (EESC) dans le traitement par électrocoagulation. Pour notre étude nous allons appliquer la méthode qui prend en compte le volume d'effluent à traiter (**Arslan-Alaton et al, 2009**) :

$$EESC = U.I.t / Vr \quad (V-1)$$

Avec :

*I* : intensité du courant imposé (A).

*U* : Tension électrique (volts)

*t* : Temps de traitement

*Vr* : Volume réactionnel

La relation (V-1) englobe l'énergie de dissolution de l'anode et l'énergie de dégagement de gaz et même d'autres réactions à l'électrode. Nous avons appliqué cette relation pour les valeurs optimales d'intensité de courant (I) et de temps de traitement (t), et cela pour les deux types d'électrodes Fe et Al.

Pour les électrodes en Al : EESC= 99,75 Kwh/m<sup>3</sup>.

Pour les électrodes en Fe : EESC= 137,25 Kwh/ m<sup>3</sup>.

Ces résultats confirment l'avantage de l'utilisation des électrodes en Al par rapport aux électrodes de Fe.

## ***CONCLUSION***

### **Conclusion et perspectives**

Si l'on trouve des centaines d'articles étudiant le traitement d'un effluent par des électrodes en aluminium ou en fer, paradoxalement peu d'études se sont attardées à comparer l'efficacité respective et les mécanismes d'abattement de la pollution pour un même effluent et les deux types d'électrode (**Canizares et al., 2007 ; Arslan-Alaton et al., 2008**). Nous avons donc systématiquement testé les deux électrodes pour notre effluent et dans chaque condition opératoire.

Le processus d'électrocoagulation est un procédé de dénitrification pour le moins attrayant, il peut donc être avantageux, à plusieurs égards, d'employer cette technologie. De très bons rendements épuratoires en nitrates ont été enregistrés (100% d'abattement) en des temps raisonnables avec des paramètres opératoires de: Pour le Fe (pHi=5, intensité de courant=1,5A et nombre d'électrodes en bipolaire=5); pour l'Al (pHi=7.5, intensité de courant=1,5A, [NaCl]=1g/l et nombre d'électrodes en bipolaire=3). Des concentrations de divers autres polluants ont aussi diminuées (phosphore, DCO, MES) reflétant ainsi la non spécificité de ce procédé.

Après avoir optimiser les principaux paramètres régissant l'électrocoagulation en connexion monopolaire (ECM), nous avons amélioré d'avantage l'efficacité du procédé par augmentation du nombre d'électrodes sacrificielles et leur connexion en mode bipolaire. L'électrocoagulation bipolaire (ECB), nous a permis d'augmenter la surface dissoute des électrodes sacrificielles pour une meilleure cinétique d'élimination des nitrates (80mn avec les électrodes en aluminium et 110mn avec les électrodes en fer) et une réduction de la densité de courant appliqué et par conséquent de la consommation énergétique, surtout, pour les électrodes en fer. Les électrodes en aluminium présentent donc un net avantage par rapport aux électrodes en fer (pHi de l'effluent, et nombre d'électrodes bipolaire égale à 3).

Il est important de mentionner que le processus d'électrocoagulation induit inévitablement, des variations physico-chimiques dans l'effluent telles que l'augmentation du pH et la production de quantités non négligeables de boues. Il est cependant possible d'y remédier, par exemple, par abaissement du pH après traitement pour qu'il réponde aux normes de rejets (pH entre 6,5-8,5) Concernant les boues, elles sont inévitables, elles restent tout de même beaucoup moins importantes que lors de coagulation classique.



Afin de mieux élucider le mécanisme d'élimination des ions  $NO_3^-$  des eaux piscicoles par électrocoagulation, il sera intéressant de compléter cette étude par :

- un approfondissement de la compréhension du traitement des nitrates avec les électrodes d'aluminium et fer (adsorption, électroréduction,...).
- une étude de la possibilité de valorisation des boues d'électrocoagulation. Il est proposé d'effectuer une séparation des métaux du floc par une dissolution acide de l'ensemble suivi d'une filtration. Il est quand même nécessaire d'étudier d'autres possibilités de valorisation en fonction des métaux impliqués. Par exemple, un épandage de boues contenant uniquement du fer n'est pas néfaste comparé aux autres métaux.
- le dosage de quelques paramètres à différents temps de traitement: les ions  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ , pH, la conductivité du milieu, les ions  $Cl^-$ , la DCO ainsi que le reste des espèces azotées (ammoniac, nitrites,...). Toutes ces données permettront de confirmer la formation des précipités d'hydroxydes métalliques responsables de l'adsorption et du piégeage des substances polluantes à l'intérieur des floes formés.
- l'étude de l'influence de la concentration initiale en nitrates sur l'électrocoagulation afin de voir les limites de fonctionnement du procédé de dénitrification électrochimique.
- l'étude de l'influence de la DCO initiale en concentrant l'effluent par ajout d'un colloïde organique afin de confirmer le rôle de l'électrocoagulation dans la réduction des matières non décantables et dissoutes.
- l'étude de la possibilité de recyclage de l'eau d'élevage aquacole, éventuellement après filtration des déchets grossiers par des tamis puis stérilisation aux UV suivi d'une électrocoagulation (élimination des déchets minéraux et organiques).
- l'optimisation et minimisation des déperditions d'énergie lors des traitements en jouant sur la dimension des électrodes (rectangulaires, circulaires,...) et la densité de courant (réduction des intensités de courant afin d'empêcher l'électroréduction des nitrates en nitrites).

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- ADHOUM N., MONSER L., BELLAKHAL N., BELGAIED J.E. Treatment of electropolating wastewater containing Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 207-213.
- BAYRAMOGLU M., KOBYA M., CAN O T., SOZBIR M., 2004. operating cost of electrocoagulation of textile dye wastewater, 2007.
- BENSADOK K.,BELKACEM M., NEZZAL G. Treatment of cutting oil/water by coupling coagulation and dissolved air flotation, 2006.
- BRETT, M. C. –M. C. F. OLIVIER BRETT, J. L. C. PEREIRA, C. REBELO. *Journal of applied electrochemistry*, 23, 332. (1993).
- Chen G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Engineering Chemistry Research*, 2003, 3391-3396.
- CAPAR G., YETIS U., YILMAZ L. Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 423- 430.
- CHALABI A., 1999. Stratégie nationale et plan d'action pour la protection, la conservation et l'utilisation durable de la diversité biologique algérienne. Faune marine. ProjetALG/97/G31. DPBEN/FEM/PNUD: 80 pages + annexes.
- CHEN G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 2004, 11-41.
- DANESHVAR.N, OLADEGARAGOZE.A, DJAFARZADEH.N, Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.*,129, 116–122 (2006).
- DOSDAT A., 1992. L'excrétion chez les poissons téléostéens. *PISC.FRANC*,108, 25-40.
- FAO, 1996. Precautionary approach to capture fisheries and species introductions. *FAO Technical Guidelines for Responsive Fisheries*, 2: 64 p.
- GE J., QU J., LEI P. & LIU H. (2004). New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 36(1), 33-39.
- GURSES A., YALCIN M., DOGAN C. (2002). Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Manage.*, 22(5),
- HOLT P.K., BARTON G.W., WARK M. & MITCHELL C.A. (2002). A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation.

- HUANG Y.H., TSAI S.T., HUANG Y.F., CHEN C.Y. Degradation of commercial azo dye reactive black 13 in photo/ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 382- 388.
- IRDEMEZ S., DEMIRCI OGLU N., YILDIZ Y.S. The effects of pH on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with iron plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 1231-1235.
- JATTEAU.P, 1994. Impact de l'aquaculture sur l'environnement, prévention et contrôle, *Aquaculture et environnement*, Nantes octobre 1993.
- JIANG J.Q. & COOPER C. (2003). The removal of humic substance with modified clay adsorbents. *Environ. Eng. Sci.*, 20(6), 581-586.
- Kaushik S.J., 1990. Nutrition et alimentation des poissons et contrôle des déchets piscicoles. *PISC. FRANC.*,101, 14-23.
- KHOUFI S., FEKI F., SAYADI S. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 58-67.
- KIM T.H, PARK C., SHIN E.B, KIM S. Decolourization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 2002, 165- 175.
- KOBYA M., HIZ H., SENTURK E., AYDINER C., DEMIRBAS E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, 2006,
- KOLLER E . *Traitement des pollutions industrielles*. Edition Dunod, Paris, 2004.
- KOPARAL, A.S., OGUTVEREN, U.B., 2002. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 89 (1).
- LARUE, E. VOROBIEV, *Electrocoagulation of wastewaters*, *Inter. j. min. proc.*, 71, 1 (2003).
- LEKHLIF Fatiha ZIDANE, L. OUDRHIRI ,P.DROIGUI, J-F.BLAIS, 2005. Etude de l'épuration par electrocoagulation des rejets liquides d'une industrie de traitement de surface a casablanca
- LIN, S.H., WU, C.L., 1996. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Water Research* 30 (3), 715–721.
- Lupatsch I., Kissil GW.,1998. Predicting aquaculture waste from gilthead seabream (*Sparus aurata*) culture using a nutritional approach. *Aquat. Living. Resour.* 11 (4) 265-268.

- MAMERI N., YEDDOU A.R., LOUNICI H., BELHOCINE D., GRIB H., BARIOU B . Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water research*, 1998, 1604-1612.
- MATHUR N., BHATNAGAR P., BAKRE P. Assessing mutagenicity of textile dyes from Pali (Rajasthan) using ames bioassay. *Applied Ecology and environmental Research*, 2005, 111-118.
- MILLS, D., 2000. A new process for electrocoagulation. *American Water Works Association Journal* 92 (6), 34–43.
- MOLLAH M.Y.A., MORKOVSKY P., GOMES J.A.G., KESMEZ M., PARGA J., COCKE D . L . Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 199-210.
- MOLLAH MY.A., PATHAK S.R., PATIL P.K., VAYUVEGULA M., AGRAWAL T.S., GOMES J.A., KESMEZ M., COCKE D.L. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 165-171.
- MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.R., COCKE D.L. . Electrocoagulation (EC)- science and applications. *Journal of Hazardous Materials*,2001, 29-41.
- MULTINATIONAL INVESTMENT GUARANTEE AGENCY (MIGA) . Environmental Guidelines for Textiles Industry. *Pollution Prevention and Abatement*, 1996, 505-509.
- MURUGANANTHAN M., BHASKAR R., PRABHAKAR S. Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. *Separation and Purification Technology*, 2004, 69- 75.
- OLIVEIRA L.C.A., RIOS R.V., FABRICS J.D., SAPAG K., GARG V., LAGO R.M. Clay- iron oxide magnetic composite for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Sciences*, 2002, 1-9.
- OLIVEIRA L.C.A., GONCALVES M., OLIVEIRA D.Q.L., GUERREIRO M.C., GUILHERME L.R.G., DALLAGO R.M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous- medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 344- 347.
- ONG S.T., LEE C.K., ZAINAL Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*, 2007, 2792- 2799.

- PAJOT H.F., DEFIGUEROA L.I.C., FARINA J.I. Dye decolorizing in isolated yeast from the ecoregion of Las Yungas (Tucuman- Argentina). *Enzyme and Microbial Technology*, 2007, 1503- 1511.
- PAPP R. (1994). Réacteurs électrochimiques : cellules d'électrolyse. *Technique de l'ingénieur*, J4800,1-20.
- PERRIN R., SCHARFF J.P . *Chimie Industrielle*. Tome 2.Edition Masson, Paris, 1995.
- PETSRI PRASIT.C, Application of the electrocoagulation technique for treating heavy metals containing wastewater from the pickling process of a billet plant (2009).
- PICARD.T, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, *thèse de doctorat*, universités de Limoges (2000).
- PRETORIUS .W.A., JOHANNES W. G, LEMPERT G.G, Water S.A. 1991, Vol. 17, N°2, 133. *Prétorius et coll.*, (1991).
- RAJESWHAR K. & IBANEZ J. (1997). In: *Environmental electrochemistry : Fundamentals and applications in pollution abatement*. Academic Press., 776 p.
- SAVAS KOPARAL A., OGUTVEREN U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 83-94.
- WHO, World Health Organization : guidelines for drinking water quality, 2004, accessed on 3 April 2005.
- UGURLU, M., 2004. The removal of some inorganic compounds from paper mill effluents by the electrocoagulation method. *G.U. Journal of Science* 17 (3), 85–99.
- ZAROUAL Z., AZZI M., SAIB N., CHAINET E. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 73-78.
- ZHOU H., SMITH D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Engineering Sciences*, 2002, NRC, Canada, 247-264.

***ANNEXE***

## **1. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :**

### **1.1. Réactifs :**

#### **a. Solution de digestion :**

- Dissoudre 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$ , dans 500 ml d'eau distillée (solution A).
- Ajouter 167 ml de  $H_2SO_4$  concentré à 33,3 g de  $HgSO_4$ , dissoudre à température ambiante (Solution B).
- Mélanger les solution A et B, compléter à 1000 ml.

#### **b. Réactif d'acide sulfurique :**

- Dissoudre 5.5 g de  $Ag_2SO_4$  dans 1 Kg de  $H_2SO_4$

### **1.2. Protocole :**

- Préparation du blanc : introduction de 2 mL d'eau distillée dans un tube contenant les réactifs préparés (2 ml de la solution de digestion et 1 ml de la solution d'acide sulfurique en présence de sulfate d'argent).
- Introduire 2 ml d'échantillon à doser dans un tube contenant au préalable les réactifs (2 ml de la solution de digestion et 1 ml de la solution d'acide sulfurique en présence de sulfate d'argent).
- Bien agiter les tubes.
- Mettre les tubes ensuite à chauffer à 148 °C pendant 2 heures, dans un DCOmètre.
- Laisser refroidir ensuite pendant environ 20 minutes.
- Lire au spectrophotomètre la valeur de l'absorbance de l'échantillon après avoir fait le zéro avec le blanc (gamme de concentration de 30 mg/L à 1500 mg/L) à la longueur d'onde de 600 nm.

Le résultat est exprimé en mg d'oxygène par litre.

## **2. Dosage de l'azote par Kjeldahl :**

### **2.1. Protocole :**

- Prélever à l'aide d'une pipette 5 mL de l'échantillon et les introduire dans le matras.
- Ajouter 7,5 g du catalyseur ( $CuSO_4 + K_2SO_4$ ).
- Ajouter 10 mL de  $H_2SO_4$ .
- Ajouter 10 mL d'eau oxygénée 30% ( $H_2O_2$ ); utilisé comme anti-moussant.
- Ajouter quelques billes de verres (anti-choc).



- Disposer le tube sur le bloc de minéralisation.
- Mettre la coiffe et ouvrir le robinet d'eau.
- Chauffer avec modération pour éviter que la mousse monte dans le tube.
- Continuer à chauffer doucement jusqu'à disparition de la mousse et carbonisation de la masse.
- Chauffer plus fort jusqu'à ébullition régulière du liquide (420°C) et obtention d'un liquide clair et limpide.
- Poursuivre le chauffage encore 30 minutes.
- Laisser refroidir.
- Régler sur l'appareil de distillation automatique le volume de soude 35% (50 mL), le volume d'eau distillée (50 mL) et le temps nécessaire pour la distillation (5 min).
- Brancher le tube sur l'appareil.
- Le distillat est récupéré dans une fiole d'erenmeyer contenant environ 25 mL de la solution d'acide borique 4% et quelques gouttes de l'indicateur coloré Tashiro (2 V de rouge de méthyle 0,2 % + 1 V bleu de méthylène 0,2 %).
- Titrer rapidement l'ammoniac recueilli dans la solution d'acide borique par la solution d'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à changement de la coloration (virage au violet). L'azote est exprimé par :

$$\% \text{N}_2 (\text{g}) = (V_1 \times 0.014 \times 100 \times N) / V_0 \text{ OÙ}$$

N : Normalité de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour l'échantillon = 0,1N.

V<sub>0</sub> : Le volume en mL, de l'échantillon = 5 mL.

V<sub>1</sub> : Le volume en mL, de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour l'échantillon.

### **3. Dosages des ortho-phosphates :**

#### **3.1 Réactifs :**

##### **a. Réactif mixte :**

- Dissoudre 13 g d'heptamolybdate d'ammonium dans 100 ml d'eau distillée (Solution A).
- Dissoudre 0,35 g de tartrate d'antimoine dans 100 ml d'eau distillée (Solution B).
- Mélanger 150 ml d'acide sulfurique pur dans 150 ml d'eau distillée (Solution B).
- Mélanger les solution A et B, puis C. Compléter à 500 ml avec de l'eau distillée.

#### **b. Réactif d'acide ascorbique à 10 % :**

- Dissoudre 10 g d'acide ascorbique dans 100 ml d'eau distillée.

#### **3.2. Protocole :**

- Mélanger respectivement :
  - 40 ml d'échantillon à analyser
  - 1 ml d'acide ascorbique.
  - 2 ml du réactif mixte (Heptamolybdate d'ammonium, tartrate double d'antimoine, acide sulfurique)
- Attendre 10 minutes, le temps du développement de la couleur bleue
- Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm.
- Déduire de la courbe d'étalonnage, dont la gamme des concentrations est de 0 à 0,7340 mg/l en phosphate, la teneur en phosphate.

#### **4. Dosage des nitrates :**

##### **Méthode au réactif sulfophénique(Norme AFNOR NF 90 012)**

Le dosage des nitrates se fait par colorimétrie dans le visible.

##### **4.1. Réactifs :**

- Acide sulfurique(36 N)
- Ammoniac
- Phénol

Préparation du réactif sulfophénique :

Dissoudre 12 grammes de phénol dans 144 ml d'acide sulfurique dans un bain marie.

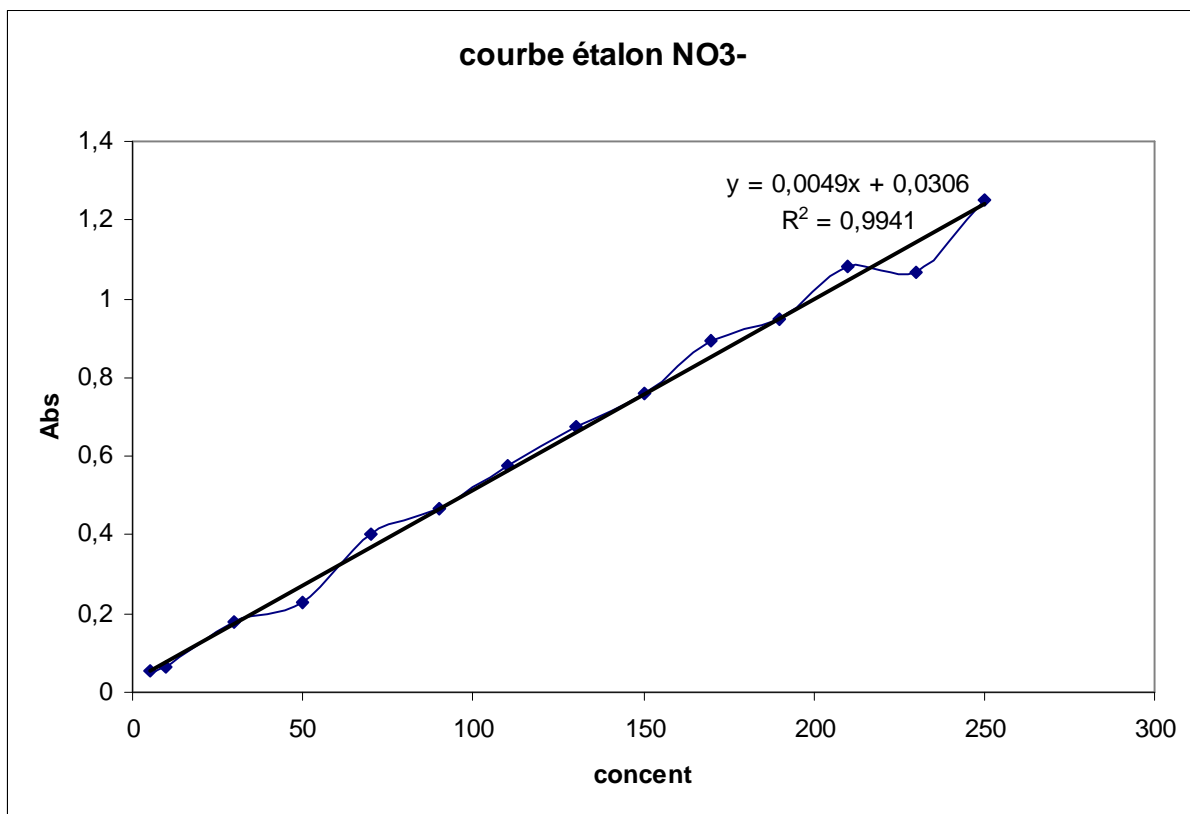
##### **4.2. Appareillage :**

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 444 nm.

##### **4.3. Mode opératoire :**

1. Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
2. Laisser refroidir et ajouter 2 ml du réactif sulfophénique.

- attendre 10min, puis ajouter 15 ml d'eau distillé et 15 ml d'ammoniac qui developpe la couleur jaune.
- Compléter à 50 ml avec de l'eau distillée.
- effectuer la lecture sur le photomètre à  $\lambda=444$  nm.
- La teneur en nitrates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage figure (1).



**Figure(1) : Courbe d'étalonnage des nitrates**

ملخص:

كان الهدف العام من هذا البحث هو إنشاء وحدة تخثر كهربائي، قادرة على التقليل من تراكيز النترات في مياه مزارع تربية الأسماك. تمت دراسة تأثير الظروف التجريبية مثل شدة التيار الكهربائي، توتر الهيدروجين وتركيز الملح، ونوعية الأقطاب الكهربائية (حديد و ألمنيوم) على مدى فعالية التخثر الكهربائي أحادي القطب؛ و بعد ضبط الظروف المثلى تم تطبيقها على التخثر الكهربائي ثنائي القطب. أظهرت النتائج أن التخثر الكهربائي ثنائي و أحادي القطب يقومان بالقضاء كلية على النترات (100%) مع تخفيض في شدة التيار الكهربائي ومدة المعالجة في حالة الثنائي القطب.

الكلمات المفتاحية: التخثر الكهربائي، النترات، الأقطاب الكهربائية، حديد، ألمنيوم، تطهير.

### Résumé :

La présente recherche avait pour objectif général, la mise en place d'une unité d'électrocoagulation qui puisse réduire les charges en nitrates des effluents provenant des élevages de poisson. L'effet des paramètres opérationnels tels que : densité de courant, pH initial et concentration en sel, a été étudié dans le cas de l'électrocoagulation monopolaire, puis bipolaire après optimisation, et ce pour deux types d'électrodes : Fer et Aluminium. Les résultats ont montré que l'électrocoagulation bipolaire a permis l'élimination totale des nitrates (100%) tout comme l'EC monopolaire mais avec une réduction de la densité de courant appliqué et un temps réactionnel plus court.

Mots clés : électrocoagulation, nitrates, électrodes, fer, aluminium, élimination.

### Abstract:

This research was overall objective, the establishment of an electrocoagulation unit that can reduce nitrate loads of effluent from fish farms. The effect of operational parameters such as current density, initial pH and salt concentration was investigated in the case of monopolar electrocoagulation and bipolar after optimization, for two types of electrodes: Iron and Aluminium. The results showed that the bipolar electrocoagulation gives total elimination of nitrates (100%) like the monopolar's one but with a reduction of the applied current density and a shorter reaction time.

Key words: electrocoagulation, nitrates, electrodes, iron, aluminium, elimination.