

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement
Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي
و البحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

**Département Génie De l'Environnement
Laboratoire des biotechnologies**

Projet de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

SUJET

**Dénitrification d'une eau chargée en nitrates par
couplage de l'électrodialyse et d'un traitement biologique.**

Proposé et dirigé par :

**M^{me} N. ABDI
M^{lle} A. CHEIKH**

Présenté par :

SADES Louisa

Soutenu devant le jury composé de :

**Mr. N. MAMERI
Mr. H.GRIB
Mme. N. ABDI
Mlle. A. CHEIKH**

**Président de jury (Pr ENP)
Examineur (MC ENP)
Promotrice (MC ENP)
Co-Promotrice (MA UMATO)**

Résumé

Les eaux algériennes s'étant détériorées ces dernières décennies, il est devenu nécessaire de les traiter avant leur distribution vers les différents points d'utilisations. Dans ce document nous nous sommes intéressés à la pollution azotée sous toutes ses formes et principalement à la pollution par les nitrates.

Nous avons étudié la dénitrification des eaux chargées en nitrates en utilisant le couplage entre deux procédés, à savoir le procédé électromembranaire qui est l'électrodialyse et le procédé biologique. Il nous a également été nécessaire d'étudier l'influence des sulfates et des chlorures sur ces deux procédés du fait de leur présence en concentrations relativement élevées dans nos eaux algériennes.

Abstract

Algerian waters have deteriorated in recent decades, it is now necessary to process them before distributing to various points of use. In this paper, we are interested in the pollution by nitrogen, especially to pollution by nitrates.

We have studied denitrification of nitrate-laden waters using two processes at a time, namely the electro-membrane process which is electrodialysis, and the biological process. It is also necessary to study the impact of sulfates and chlorides on these two processes because of their presence in relatively high concentrations in Algerian waters.

المخلص:

تدهورت المياه الجزائرية في العقود الأخيرة، فقد بات من الضروري لمعالجتها قبل توزيعها على مختلف وجهات الاستعمال. في هذه المذكرة ، ونحن مهتمون بالتلوث بواسطة النتروجين ، وخصوصا التلوث بالنترات.

لقد درسنا كيفية إزالة النترات من المياه باستخدام عمليتين في وقت واحد ، وهما عملية الفصل الكهربائي للأغشية أي التحليل الكهربائي ، وكذا العملية البيولوجية. ومن الضروري أيضا دراسة تأثير الكبريتات و الكلوريدات على هاتين العمليتين بسبب وجودهم في تراكيزات عالية نسبيا في المياه الجزائرية.

Mots clés : pollution azotée, nitrates, dénitrification, électrodialyse, procédé biologique, sulfates, chlorures.

REMERCIEMENTS

Je remercie infiniment ma promotrice Mme ABDI ainsi que ma co-promotrice Mlle CHEIKH, qui ont su rester patientes et sans qui rien n'aurait pu être réalisé.

Je tiens aussi à remercier Mr GRIB pour son aide si précieuse, ainsi que Mr MAMMERI et Mr LOUNICI pour leurs judicieux conseils et bien entendu toute l'équipe de biotechnologie.

DEDICACES

Durant ces nombreuses années d'études le soutien de ma famille m'a été très précieux,
et plus particulièrement lors de la réalisation de ce projet.

Mon père et ma mère ont fait preuve d'une patience sans pareil, je tien à les remercier
d'avoir su me guider dans mes choix.

Je tien également à remercier mes deux frères Redha et Nazym ainsi que ma sœur
adorée meriem qui ont toujours été présents pour moi.

Et à mes amis pour leur aide et leur présence et plus particulièrement Yasmine Betrouni,
Maya Kechekoul, Soussou Fentazi et Nazim Mezouar.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION

II. GENERALITES SUR LES NITRATES

II.1-LES NITRATES

II.2-ORIGINES DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES

II.2-1-Sources de pollution naturelle

II.2-2- Sources de pollution anthropique

- a- Pollution d'origine agricole
- b- Pollution d'origine domestique
- c- Pollution d'origine industrielle

II.3-IMPACT DES NITRATES SUR LA SANTE ET SUR L'ENVIRONNEMENT

- a. Sur l'organisme
- b. Sur l'environnement

II.4-LES NITRATES EN ALGERIE

II.5-LES PROCEDES DE DENITRIFICATION

a. Procédés physico-chimiques

- L'hydrogénation catalytique
- L'échange d'ions

b. Procédés physiques et électromembranaires

- L'osmose inverse
- La nanofiltration
- La réduction électrochimique
- L'électrodialyse

c. Procédés biologiques

- Dénitrification autotrophique

- Dénitrification hétérotrophique

III.L'ELECTRODIALYSE

III.1-Définition :

III.2- MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE

III.2-1MEMBRANES CHARGEES

III.2-2 MEMBRANES IONIQUES

- Membranes monopolaires.
- Membranes pluripolaires

III.2-3MEMBRANES NEUTRES

III.3-RENDEMENT FARADIQUE :

III.4-PHENOMENES PRINCIPAUX LIES A L'ELECTRODIALYSE ET LIMITATIONS DE LA TECHNIQUE

- Polarisation
 - a) Polarisation primaire
 - b) Polarisation secondaire
 - Empoisonnement
 - Formation de dépôt
 - Colmatage
 - Formation d'un biofilm

III.5-PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ELECTRODIALYSE

IV.LA DENITRIFICATION BIOLOGIQUE

1. Source d'énergie
2. Source de carbone
3. Source d'azote
4. Source de soufre
5. Source de phosphore
6. Source d'oligo-éléments

IV.1-MECANISME DE LA DENITRIFICATION :

1. Dénitrification autotrophique

2. Dénitrification hétérotrophique

2.1. Réduction hétérotrophique assimilative :

2.2. Réduction hétérotrophique disassimilative :

IV.2-LES PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT LA DENITRIFICATION SONT :

IV.3-TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES:

1. Systèmes à boues activées

2. Systèmes à bactéries fixées

V .PARTIE EXPERIMENTALE

V.1MATERIELS ET METHODES :

A. Partie biologique :

Dispositif expérimental

Système discontinu

Système continu

Système à bactéries fixées

Réacteur biologique discontinu

Réacteur à bactéries fixées

B.Partie électromembranaire

Dispositif expérimental

Le système de couplage

V.2-Résultats et discussions

A. partie électromembranaire

Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur :

1- Courbe de polarisation

2- L'influence de l'intensité du courant sur la dénitrification

L'étude de la dénitrification par électrodialyse pour différentes concentration en nitrates

Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse

Influence de la teneur en ions sulfates

B. Partie biologique

Influence des chlorures dans la dénitrification biologique

Influence des sulfates sur la dénitrification biologique

C. Le système de couplage

VI. CONCLUSION

Liste des figures

Partie théorique :

Figure 1: marée verte (lieu : Saint Briec France).

Figure 2 : schéma du procédé d'osmose inverse (source : Ratel)

Figure3 : les membranes de la nanofiltration.

Figure 4 : principe de l'électrodialyse.

Figure 5 : Courbe intensité/Potentiel. Illustration du phénomène de polarisation primaire.

Figure 6 : schéma de la culture en continu.

Figure 7 : système à bactéries fixées.

Figure 8 : Vue éclatée du module utilisé en laboratoire.

Figure 9 : principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse.

Figure 10 : système de couplage.

Partie expérimentale :

Figure1 :L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel.

Figure2 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment diluât à différentes densités de courant.

Figure3 : Evolution de la concentration des nitrates dans le compartiment du concentrât à différentes densités de courant.

Figure4 : Bilan de masse pour un courant de 20mA.

Figure5 : Bilan de masse pour un courant de 50mA

Figure6 :Bilan de masse pour un courant de 70mA

Figure7 : Bilan de masse pour un courant de 100mA.

Figure8 : Les rendements de récupération pour les différentes intensités de courant.

Figure9 : Les rendements d'extraction pour les différentes intensités de courant.

Figure10 : Evolution de la conductivité dans le compartiment concentrât à différentes intensité de courant.

Figure 11 : évolution des concentrations en fonction des densités de courant.

Figure 12 : Evolution de la teneur en nitrates dans le concentrât pour différentes concentrations initiales.

Figure 13 : Evolution de la concentration en nitrates dans le diluât pour les différentes concentrations.

Figure 14 : Evolution du rendement de récupération pour différentes concentration en nitrates.

Figure 15 : Evolution du rendement d'extraction pour différentes concentrations en nitrates.

- Figure 16 : Evolution de la teneur en nitrates dans le diluât en présence de différentes
- Figure 17 : Evolution de la concentration en chlorures dans le diluât.
- Figure 18 : Evolution des rendements d'extraction des nitrates et chlorures dans le diluât avec une concentration en chlorures de 50mg/l.
- Figure 19 : Evolution des rendements d'extraction des nitrates et chlorures dans le diluât avec une concentration en chlorures de 150mg/l.
- Figure 20 : Evolution des nitrates dans le concentrât en présence de différentes concentration en chlorures.
- Figure 21 : Evolution des chlorures dans le concentrât.
- Figure 22 : Evolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât pour une concentration en chlorures de 150mg/l.
- Figure 23 : Evolution de la concentration des nitrates dans le compartiment diluât en présence de sulfates.
- Figure 24 : Evolution des sulfates dans le compartiment diluât.
- Figure 25 : Evolution des nitrates dans le concentrât pour différentes concentrations en sulfates.
- Figure 26 : Evolution des sulfates dans le concentrât.
- Figure 27 : Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât pour une concentration de 200mg/l en sulfates.
- Figure 28 : Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât pour une concentration de 400mg/l en sulfates.
- Figure 29 : Bilan de masse pour les nitrates et sulfates avec les sulfates à 200mg/l.
- Figure 30 : Bilan de masse pour les nitrates et sulfates avec les sulfates à 400mg/l.
- Figure 31 : Bilan de masse des nitrates pour différentes concentrations en sulfates.
- Figure 32 : Bilan de masse des sulfates pour les différentes concentrations de sulfates utilisées.
- Figure 33 : L'évolution des nitrates pour différentes concentrations en chlorures.
- Figure 34 : L'évolution des nitrates en fonction du temps.
- Figure 35 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 200 et 400mg/l de Cl⁻.
- Figure 36 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 700 et 1200mg/l de Cl⁻.
- Figure 37 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 2500 et 4500mg/l de Cl⁻.
- Figure 38 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 6000 et 8000mg/l de Cl⁻.
- Figure 39 : Evolution des chlorures dans le système discontinu.
- Figure 40 : Evolution des nitrates pour différentes concentrations en sulfates.
- Figure 41 : Evolution des nitrates et des nitrites pour 800, 1000 et 3000mg/l de sulfates.
- Figure 42 : Evolution des nitrates et des nitrites pour 3500, 5000 et 6500mg/l de sulfates.
- Figure 43 : Evolution des nitrates et nitrites pour 5000mg/l de sulfates.
- Figure 44 : Evolution des nitrates et nitrites avec présence de chlorures et sulfates.

Figure 45 : Evolution des sulfates dans le système discontinu.

Figure 46 : Evolution de la teneur en nitrates dans les deux compartiments pour une concentration initiale de 50mg/l en nitrates.

Figure 47 : Evolution de la teneur en nitrates dans les deux compartiments pour une concentration initiale de 100mg/l de nitrates.

Figure 48: évolution de la concentration en nitrites à la sortie pour une concentration initiale de 50mg/l de nitrates.

Figure 49 : évolution de la concentration des nitrites à la sortie pour une concentration initiale de 100mg/l de nitrate

Liste des tableaux

Tableau 1 : résume les teneurs en azote dans certains rejets industriels.

Tableau 2 : quelques résultats d'analyse sur des eaux de certains puits de nos régions.

Tableau 3 : les principaux constituants de l'électrodialyseur utilisé ainsi que les différents appareils reliés à ce dernier.

Tableau 4 : les teneurs et concentrations des solutions contenu dans les compartiments de l'électrodialyseur.

INTRODUCTION

Ces dernières décennies nos ressources en eaux potables se font de plus en plus rares et la qualité des eaux se fait de moins en moins bonne, ceci dû aux activités humaines, qu'elles soient industrielles (chimie, papeterie, industrie agroalimentaire, etc.), urbaines (usages domestiques, commerce, entretien des rues), ou agricoles (utilisation d'engrais et de pesticides), ce qui produit quantités considérables de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollutions: organiques (essentiellement d'origine animale), chimiques (fertilisants, pesticides, métaux, détergents...), biologiques (bactéries, virus et autres champignons), radioactives ou acides.

Dans ce document nous allons nous intéresser à la pollution azotée dans les eaux (nitrates, nitrites, ammoniac... etc.) et principalement à la pollution aux nitrates due en majeure partie à l'activité agricole (engrais azotés et lisier).

La concentration « naturelle » en nitrates des eaux souterraines en l'absence de fertilisation ne dépasse pas les 10 mg/l (NO_3) [1]. Mais la source majeure provient de l'apport d'engrais azotés. Cet apport peut se faire soit directement sous forme de nitrates, soit sous forme d'ammoniac, ou d'urée, lesquels se transforment dans le sol en nitrates. Certains engrais associent les deux formes, comme le nitrate d'ammonium, qui dans les sols libère immédiatement des nitrates, avant de générer plus lentement des nitrates issus de l'oxydation de l'ammoniac.

Il est bien connu que les nitrates sont nécessaires à la croissance des végétaux, toute fois leur présence en abondance dans les sols conduit à la contamination des sources d'alimentation en eau et peut soulever des préoccupations pour la santé humaine et animale.

Les nitrates sont peu retenus par les sols ; leur apport en trop grande quantité, conduit à leur lessivage et donc leur perte pour les plantes [2]. De cette façon ils enrichissent les eaux de surface et souterraines pouvant ainsi provoquer des risques d'eutrophisation des milieux aquatiques dans les lacs et les étangs sans oublier les risques pour la santé de par leur présence dans les eaux destinées à la distribution. Nous pouvons réduire un tel risque de transfert par un épandage consciencieux d'engrais commerciaux et de déjections animales à des taux correspondant aux besoins végétaux, cependant les nitrates se déplaçant relativement lentement dans le sol et les eaux souterraines ; il y a donc un temps de latence d'approximativement 20 ans entre l'activité de pollution et la détection du polluant en eaux souterraines[3]. Pour cette raison, on prévoit que les activités courantes de pollution continueront à affecter les concentrations en nitrates pendant encore plusieurs décennies même si l'on arrêterait toute fertilisation des sols. Par contre si la pression dans la couche aquifère est élevée, le transport peut être très rapide dans la zone de saturation.

GENERALITES SUR LES NITRATES

LES NITRATES :

Les nitrates sont des composés chimiques naturellement présents dans l'environnement. Ils proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition de matière organique par des microorganismes. On les trouve ainsi, à l'état naturel, à de faibles concentrations dans les sols et dans les eaux superficielles et souterraines. Indispensables à la croissance des végétaux, ils sont également fabriqués de manière industrielle sous forme d'engrais et peuvent constituer des apports non négligeables dans certaines régions. Ces dernières décennies, les nitrates ont été observés à des concentrations croissantes dans les sols et les nappes d'eau. La contamination résulte principalement des activités humaines : [4]

Pollutions diffuses agricoles dues au développement de pratiques intensives, aux nouveaux modes de culture et d'élevage avec épandage massif d'effluents et d'engrais, rejets urbains et rejets industriels.

Les excès sont lessivés par les pluies pour être entraînés vers les nappes et rivières contribuant à la pollution des eaux.

Les nitrates sont très solubles dans l'eau, et donc ne sont pas retenus par le sol et migrent vers les eaux superficielles et souterraines. Ils sont ainsi présents dans les eaux de boisson et dans l'alimentation.[5]

Substances présentes aussi à l'état naturel dans le milieu, les sources d'apport sont naturelles et intensifiées par l'usage anthropique.

ORIGINES DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES :

En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates. Par conséquent, toutes les sources d'azote [6](notamment l'azote organique, l'ammoniacque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. Les sources de nitrates dans l'eau (en particulier les eaux souterraines) comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, le fumier, les eaux usées domestiques et les formations géologiques contenant des composés azotés solubles.

Sources de pollution naturelle :

En l'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines.

Quand la plante a fini son cycle saisonnier, la matière organique azotée est décomposée peu à peu par les bactéries nitrifiantes du sol, il en résulte donc leur transformation en nitrates. Ces nitrates sont à leur tour utilisés par les autres espèces végétales pour leur propre croissance.

Si la majorité des nitrates est consommée par la végétation en place, une légère fraction est cependant toujours lessivée par l'infiltration de l'eau de pluie, et se retrouve dans les nappes en profondeur.[7]

Il existe une deuxième source naturelle qui est l'élevage intensif, car une trop grande concentration de ce dernier peut provoquer la saturation de la capacité d'autoépuration du sol, qui ne peut assimiler tous les nitrates apportés par les déjections animales produites et épandues.[8]

Sources de pollution anthropique :

a- Pollution d'origine agricole :

Les engrais assurent un apport continu de nutriments indispensables à la fertilisation du sol, cependant un apport massif de ces engrais conduit à une concentration excessive en nitrates et autres composés azotés dans les sols et par conséquent dans les eaux souterraines et de surface. [9]

Les engrais se trouvent sous deux formes :

- Engrais artificiels à base d'azote :

Les quantités d'azote présentes naturellement dans le sol sont trop faibles pour alimenter les plantes dans le cas de cultures intensives. Ces dernières requièrent l'emploi d'engrais contenant de l'azote sous forme de nitrates, d'ammonium ou d'urée. Quelle que soit l'origine de l'azote apporté, l'ion nitrate est le produit final des transformations dans le sol. Un emploi trop massif d'engrais azotés par rapport aux besoins des plantes constitue alors une cause de pollution des nappes par les nitrates. [9]

- Engrais naturels :

Nous retrouvons deux types d'engrais naturels à savoir le fumier et le lisier.

1. Le fumier :

Etant des matériaux végétaux (principalement de la paille) utilisés comme litière pour les animaux mélangés à leurs matières fécales et leurs urines, Une tonne de fumier contient 4,5 à 5 Kg d'azote. [10]

2. Le lisier :

Se composant principalement de déjections animales, d'urines et d'eau, le lisier est donc un engrais organique liquide qui augmente la teneur en eau du sol modifiant ainsi le processus d'infiltration et par conséquent augmentant aussi la perte de certains éléments tels que les nitrates, les phosphates... ce qui constitue donc une pollution pour les eaux.

b- Pollution d'origine domestique :

Cette pollution azotée provient d'une part des eaux résiduaires, notamment des rejets d'urines qui contiennent de l'ammoniac et de l'urée, qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans

les sols, et d'autre part, du dépôt d'ordures ménagères qui entraîne une pollution des eaux souterraines directement si les versements sont réalisés dans un affleurement de la nappe, ou indirectement par lessivage de dépôt par les pluies. [11]

c- Pollution d'origine industrielle :

Lorsque les rejets des stations sont effectués en rivières, canaux et fossés, on peut espérer que les nitrates qu'ils contiennent soient absorbés par les racines des végétaux qui poussent dans l'eau ou sur les bords. Mais si les rejets sont infiltrés, il en est tout autrement, d'abord l'azote NKT ne peut plus se transformer en nitrates car dans le sol, il n'y a plus d'oxygène, et donc les différentes formes d'azote vont nécessairement gagner la nappe, nappe qui nous fournit en eau d'alimentation.

Le tableau 1 résume les teneurs en azote dans certains rejets industriels. [12]

Provenance des eaux résiduelles industrielles	N (mg/l)	Forme d'azote
Eaux de lavage de sucreries	21-70	N- organique
Eaux de lavage de literies	80	N- organique
Eaux de lavage d'abattoirs	145	N- organique, N-NH ₄ ⁺
Fabrication de pattes à papier	5-20	N- organique
Cokerie	500-3500	N-NH ₄ ⁺
Fabrication d'engrais	1500-5000	N-NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻
Eaux de lavage de brasserie	156,4	N- organique

IMPACT DES NITRATES SUR LA SANTE ET SUR L'ENVIRONNEMENT :

Les expériences actuelles cherchent à montrer ou à réfuter le danger des nitrates plutôt que leurs bienfaits. Ceci est compréhensible étant donné que s'ils sont susceptibles d'entraîner certaines maladies voir la mort cela est plus important que les effets bénéfiques qu'ils pourraient avoir. Nous verrons donc les dangers et risques encourus par une présence anormalement élevée de nitrates dans l'organisme ainsi que l'effet sur l'environnement et les écosystèmes.

a) Sur l'organisme :

Les nitrates ne sont pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, ils ont une toxicité indirecte. Le danger vient de leur transformation en nitrites et autres composés qui eux ont une toxicité directe.

1) Méthémoglobinémie :

Le risque étant plus élevé chez le nourrisson que chez l'adulte du fait de son alimentation à base d'eau et de légumes lui apportant un taux considérable de nitrates ainsi que de la faible acidité de son estomac favorisant la prolifération de certaines bactéries pouvant transformer les nitrates en nitrites, ce qui conduit à un manque d'oxygène car ces derniers oxydent le fer ferreux (Fe^{2+}) de l'hémoglobine des globules rouges en fer ferrique (Fe^{3+}). La méthémoglobine qui en résulte est incapable de fixer l'oxygène.

La méthémoglobinémie se trouve être une accumulation de méthémoglobine, cette dernière se trouve à un taux normale d'environ 0,8% dans le corps humain, mais au-delà de 10% les premiers symptômes de la cyanose apparaissent, lorsqu'elle atteint les 20%, des signes plus sérieux se font jour, tel que des maux de tête, vertiges, tachycardie, asthénie...

Au-delà de 60% des troubles de la conscience et des signes neurologiques suivent et enfin à partir de 70% l'intoxication peut-être carrément mortelle. [13]

Ces effets ne sont pas observés lorsque l'exposition est inférieure à une dose seuil, ce qui justifie la limite de 50 mg dans les eaux de boisson préconisée par l'organisation mondiale de la Santé (OMS).

Notons aussi qu'il existe une enzyme qui régénère l'hémoglobine empêchant l'accumulation de méthémoglobine inactive, elle est appelée méthémoglobine-réductase ou NADH-cytochrome b5 réductase, cependant chez le nourrisson, cette enzyme est inactive d'où sa forte sensibilité. [14]

2) Les nitrosamines :

Les nitrates ne sont pas directement cancérigènes alors que les nitrites, de forme transitoire et instable, seraient associés à certaines formes de cancers, notamment des cancers digestifs, de l'estomac et de l'œsophage, en effet dans un milieu acide, l'estomac par exemple, l'ion nitrite donne naissance à de l'acide nitreux qui génère du dioxyde d'azote. Le dioxyde d'azote est capable de réagir avec des substances azotées qu'on appelle amines pour former des nitrosamines.[15]

Les nitrosamines endommagent les gènes et provoquent des cancers dans toutes les espèces animales.

Plus on consomme de nitrates dans l'eau, plus on fabrique de nitrosamines. Les populations qui affichent des taux élevés de cancers de l'œsophage et de l'estomac sont aussi celles chez lesquelles on retrouve des taux élevés d'une nitrosamine, la N-nitrosoproline.

3) Possible pouvoir mutagène:

Le nitrate n'est pas mutagène pour les bactéries et les cellules de mammifères in vitro.[16] On n'a pas constaté d'association entre la contamination de l'eau potable par le nitrate et la fréquence d'échange de chromatides sœurs dans les lymphocytes périphériques chez l'humain. Des aberrations chromosomiques ont été observées dans la moelle osseuse de rats après l'ingestion de

nitrate, mais elles pourraient provenir de la formation exogène de composés N-nitrosés[16]. Selon certaines indications, le nitrite ou le produit des réactions de nitrosation seraient mutagènes. Le nitrite de sodium a induit des lésions cytogénétiques in vivo chez le rat, la souris et le lapin, et in vitro dans des cellules BSC-1 et HeLa[17]. Des sécrétions gastriques d'un adulte normal à jeun, additionnées de nitrite à un taux presque 30 fois supérieur à celui que l'on peut obtenir après un repas riche en nitrite, ont provoqué des mutations de la souche TA1537 de Salmonella typhimurium. Il a également été constaté lors d'expériences sur des cellules d'embryons de hamsters dorés de Syrie que le nitrite était un mutagène transplacentaire. [18]

4) Effets sur la reproduction et tératogénéicité :

Les résultats d'une récente étude australienne sur 218 paires cas-témoins semblaient indiquer la possibilité d'une association entre la concentration estimée de nitrate dans l'eau consommée pendant la grossesse et les malformations congénitales. Il a été mentionné que le risque d'avoir un enfant atteint de malformation était trois fois plus élevé pour les femmes buvant de l'eau contenant de 5 à 15 mg/L de nitrate; ce risque passait à quatre fois lorsque la concentration dépassait 15 mg/L[19]. On ne peut cependant pas être sûr de l'exactitude des estimations de la concentration de l'eau en nitrate qui ont été faites pour cette étude.[20]

5) D'autres effets possibles sur la santé :

Les résultats d'études préliminaires indiquent que des effets comportementaux pourraient être associés à l'ingestion de nitrate dans l'eau potable; l'étude de cet aspect mérite d'être plus poussée. Les résultats d'une étude limitée, effectuée par l'ancienne Union soviétique sur un nombre limité de sujets, indiquent que les réflexes moteurs conditionnés de 39 enfants, dont l'eau consommée contenait environ 105 mg/L de nitrate, étaient significativement plus lents que ceux de 20 enfants ayant consommé de l'eau moins riche en nitrate (environ 8 mg/L)[21]. On a observé de faibles modifications de la vigilance perceptive chez 20 femmes adultes ayant reçu une dose sublinguale de nitrate de sodium (0,1 mL contenant 22 500 ppm).[22]

On a signalé une réduction significative de l'activité motrice globale chez des souris ayant reçu de l'eau qui contenait 1 500 ou 2 000 mg/L de nitrite de sodium, ainsi que des changements électriques irréversibles dans le cerveau de rats après une exposition chronique à 100 mg/L de nitrate de sodium.[23]

b) Sur l'environnement :

L'un des effets majeur des nitrates tient à son rôle, à côté du phosphore, dans l'eutrophisation des eaux douces de surface et dans le développement d'algues vertes et de phytoplancton.

Dans les eaux côtières, le rôle majeur est tenu par les nitrates qui suivent naturellement l'écoulement de l'eau du bassin versant jusqu'à la mer. Les apports excessifs d'azote en mer favorisent la prolifération d'algues vertes connue sous le nom de marée verte.

a. L'eutrophisation :

L'eutrophisation se décrit comme étant la dégradation particulière de la qualité des eaux calmes tels les lacs, ce processus naturel est très lent : il peut s'étaler sur des siècles ou des millénaires, et parfois sur de plus longues périodes encore, cependant le processus peut être fortement accéléré par l'apport d'effluents domestiques, industriels et/ou agricoles et conduire donc à la mort de l'écosystème aquatique en quelques décennies voire même quelques années. Dans ce cas là nous parlerons d'hyper eutrophisation ou encore de dystrophisation.

L'eutrophisation est caractérisée par la prolifération de végétaux aquatiques due à un apport massif de nutriments (nitrates, phosphates). La mort progressive des algues en suspension augmente la turbidité du milieu aquatique et entraîne donc le développement de certaines bactéries d'où une importante consommation en oxygène dissous et donc appauvrissement du milieu provoquant par la suite le développement de bactéries anaérobies libérant des produits tel que le méthane et le sulfure d'hydrogène. [24]

Sans oublier que la turbidité du milieu accentue de façon considérable l'appauvrissement en oxygène en empêchant la photosynthèse de s'effectuer, et provoquant ainsi l'asphyxie de la faune et la flore aquatique.

b. marée verte :

C'est un type particulier d'eutrophisation marine côtière provoqué par un enrichissement excessif des eaux en nutriments. Il s'agit de la prolifération massive d'algues vertes généralement du genre *Ulve*. Ces algues s'accumulent ainsi sur l'estran en quantité très importante. Ce phénomène a les mêmes conséquences que pour l'eutrophisation en plus de répercussions sur le tourisme car les nuisances sont tout d'abord d'ordre visuel et olfactif, mais la putréfaction des tonnes d'ulves dégage de l'hydrogène sulfureux, non seulement nauséabond mais aussi néfaste pour les espèces vivantes du milieu incitant les touristes à fuir les plages touchées par la marée verte.



Figure 1: marée verte (lieu : Saint Brieuc France).

LES NITRATES EN ALGERIE :

L'Algérie compte 17 bassins-versants. Les ressources en eau proviennent des eaux de surface et des eaux souterraines renouvelables et non renouvelables. Il est à noter que ces ressources sont très variables notamment celles qui proviennent des nappes tributaires des aléas climatiques. L'exploitation de ces ressources est très intense avec les besoins grandissants. Mais malheureusement ces dernières décennies la qualité de l'eau ne cesse de se détériorer et le besoin en eau potable ne cesse d'augmenter.

Il ya encore quelques années, la qualité chimique des eaux d'Algérie du nord fut appréciée par les teneurs en nitrates et en chlorures des aquifères côtiers, cependant le développement économique et social conduit à une dégradation rapide de cette qualité des eaux, voici donc quelques résultats d'analyses d'eaux dans certaines de nos régions appuyant le fait que l'on doive s'intéresser de plus près à la pollution azotée dans notre pays :

Tableau2 : quelques résultats d'analyse sur des eaux de certains puits de nos régions.

Région	NO ₃ ⁻ (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl (mg/l)	Na (mg/l)	Date de prélèvement t	Utilisation
O.ElNador	205	390	51	275	1000	439	29/05/2007	AEP
	110	216	24	174	197	97	03/06/2008	AEP+IRRIG
	165	258	39	145	346	142	19/10/2008	AEP+IRRIG
	450	222	23	111	281	257	20/10/2008	AEP
	110	150	25	172	179	115	20/05/2009	AEP+IRRIG
Mitidja	820	423	44	364	206	165	30/04/2006	Non déterminée
	235,7	233	80	259	263	168	06/05/2006	
	600	364	40	435	198	155	17/07/2006	
	291,1	249	55	342	211	155	23/05/2009	
Cheliff	320	482	136	348	1010	205	21/05/2007	Non déterminée
	200	305	54	283	460	167	20/05/2007	
	245	327	108	550	1300	610	18/05/2009	
	385	301	37	166	350	150	20/05/2009	

Nous pouvons donc remarquer que ces quelques analyses d'eaux dont les prélèvements ont été effectués dans des puits en majeure partie dépassent de loin la norme autorisée par l'OMS qui est de 50mg/l, cela étant probablement dû à l'agriculture intensive et l'épandage massif d'engrais. On peut également noter que certaines de ces eaux sont utilisées à des fins domestiques en tant qu'eau potable.

LES PROCÉDES DE
DENITRIFICATION

LES PROCÉDES DE DENITRIFICATION :

De nos jours le traitement de l'eau est devenu une nécessité en vue d'une amélioration de sa qualité avant sa distribution vers les différents points d'utilisations, il existe donc une multitude de méthodes visant à éliminer toute sorte de pollutions.

Dans ce document nous allons nous intéresser à l'élimination des nitrates et de toutes les pollutions azotées et pour cela nous allons citer les différents procédés utilisés jusqu'à ce jour.

Pour la dénitrification des eaux il existe deux sortes de méthodes, la méthode physico-chimique et la méthode biologique.

Procédés physico-chimiques :

1-L'hydrogénation catalytique :

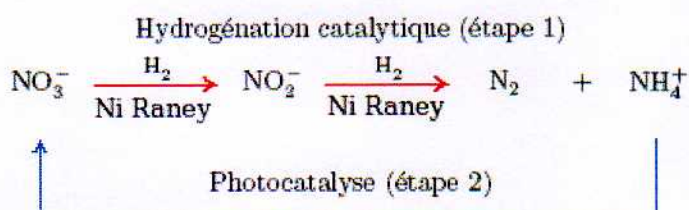
L'élimination des nitrates par hydrogénation catalytique a fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années. Les catalyseurs utilisés sont à base de Pd et les plus performants sont constitués par le système catalytique Pd-Cu. Une sélectivité en azote insuffisante et donc la formation d'ions ammonium lors de la réduction des nitrates demeure le principal obstacle au développement d'un procédé d'élimination des nitrates basé sur l'hydrogénation catalytique.

C'est pourquoi le LGPC (laboratoire de génie des procédés catalytiques) propose une approche prenant en compte cette limitation au moyen d'un procédé combinant deux étapes. [25]

L'hydrogénation catalytique permet de réduire les nitrates avec formation pour partie d'azote et pour partie d'ion ammonium (étape 1).

Le traitement photo catalytique de l'ion ammonium conduit à la formation d'ion nitrate (étape2).

L'application des deux techniques dans un procédé à recyclage des effluents devrait permettre d'abaisser suffisamment la teneur en nitrate à la sortie par élimination partielle de l'azote sous forme gazeuse à chaque passe. [25]



Toutefois, l'oxydation photo catalytique de l'ion ammonium ne peut être réalisée avec une vitesse suffisante qu'en milieu basique. C'est pourquoi il est nécessaire de montrer la possibilité d'utiliser des catalyseurs fonctionnant en milieu basique comme les Nickels de Raney.

Au cours du travail réalisé au LGPC, il a été montré :

- L'efficacité de Nickel de Raney standard pour l'hydrogénation catalytique de nitrates.
- Une activité supérieure à 5000mg/(L.min.g) pour certains Ni Raney, très supérieure à celle des catalyseurs Pd-Cu, pour une sélectivité voisine de 70% en azote.
- Une légère désactivation au cours de recharges successives très chargées en nitrates.
- L'effet que peuvent avoir certains dopants sur l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs.

2-L'échange d'ions :

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.

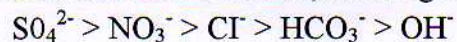
Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0,4 et 0,8 mm, Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés 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 CO_3H^- .

Les anions nitrates ne sont pas les seuls retenus. Il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique. Des plus retenus aux moins retenus, l'ordre généralement cité est :



Ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans l'élimination des nitrates, la résine fixant préférentiellement les sulfates.

Lorsque les concentrations des éluats se modifient, que celle des nitrates augmente, on considère que la « fuite en nitrate » est significative de la saturation de l'échangeur. Il est nécessaire de le régénérer. La fixation sur le support est réversible. Si l'on fait percoler une saumure très concentrée en ions chlorures ou bicarbonates, ceux-ci se refixeront sur la résine qui libérera les nitrates.

Ce procédé d'échange d'ions a épuré l'eau des nitrates qu'elle contenait, mais le problème des éluats de régénération sera à étudier dans chaque cas.

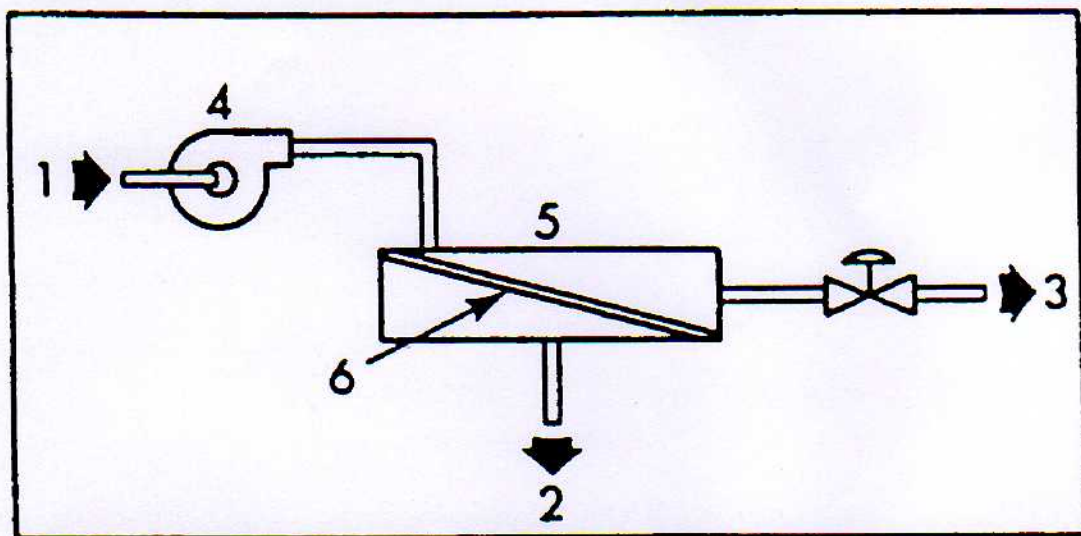
Procédés physiques et électromembranaires :

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.

1-L'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, un rejet concentré est évacué devant cette dernière. La figure 1 schématise la mise en œuvre d'une installation. [25]

Figure 2 : schéma du procédé d'osmose inverse (source : Ratel)



1 _ Eau Brute
2 _ Eau Traitée
3 _ Concentrat

4 _ Pompe haute pression
5 _ Module d'Osmose inverse
6 _ Membrane semi-perméable

Les membranes (planes ou fibres creuses) sont assemblées en modules.

Le rendement dépend de la pression appliquée, de la concentration du soluté, du flux demandé en eau traitée. Il peut varier de 85 à 95 % (pression 30 à 60 bars).

Les limites d'utilisation du procédé sont les suivantes :

- Le traitement n'est pas spécifique ; il modifie la qualité initiale de l'eau et pourrait provoquer à dire d'experts certains troubles intestinaux plus ou moins graves.
- Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes.
- Il y a présence de rejets concentrés.

Les avantages sont liés à l'absence de régénération. 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.

2-La nanofiltration :

La nanofiltration est une technique de filtration membranaire qui se situe entre l'ultrafiltration (membranes de clarification) et l'osmose inverse (membranes de dessalement). Elle fait appel à des membranes semi-perméables, minérales ou organiques. Ces dernières sont principalement utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. [26]

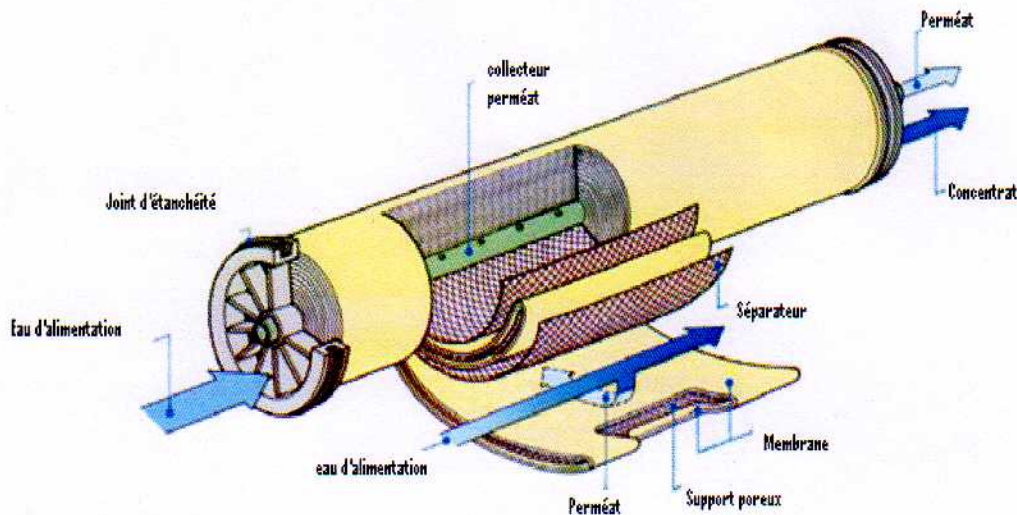


Figure3 : les membranes de la nanofiltration.

Les membranes NF se caractérisent par :

- un bon arrêt des ions bivalents : sulfates, calcium et magnésium, ces deux derniers formant la dureté de l'eau.
- un passage important des ions monovalents qui contribuent le plus à la pression osmotique, ce qui entraîne une faible demande énergétique.
- une purification vis-à-vis des polluants organiques et notamment la plupart des pesticides.

Pour la nanofiltration, le taux d'abattement des nitrates est d'environ 45% ce qui correspond à un taux relativement faible comparé à certaines méthodes.

La nanofiltration constitue donc bien la solution pour traiter des eaux difficiles, malgré certains inconvénients, à savoir :

- nécessité de reminéraliser le perméat par injection de réactifs chimiques et/ou par mitigeage avec de l'eau non traitée.
- dépenses énergétiques non négligeables.
- investissements importants s'il ne s'agit que de corriger un seul paramètre. [26]

3- La réduction électrochimique :

Ce procédé consiste en la réduction des ions nitrates sur cathode de cuivre à potentiel contrôlé et à pH constant. Cette méthode a pour avantage une très forte réduction des ions nitrates en ammonium en milieu acide mais présente un inconvénient étant l'apparition des nitrites en milieu alcalin. [12]

4- L'électrodialyse :

L'électrodialyse est une technique électromembranaire. Elle met en œuvre des membranes échangeuses d'ions permettant la séparation uniforme ou sélective d'espèces ioniques minérales ou organiques contenues dans une solution, sous l'action d'un champ électrique.

Avantages de la méthode :

- Recyclage immédiat des matières récupérées.
- Limitation du nombre de rinçage.
- Diminution de la consommation en eau.
- Amélioration de la qualité des traitements.
- Meilleur respect de la réglementation des eaux de rejet.
- Economie sur le traitement anti-pollution des rinçages.
- Un rendement de 95 à 97%.

Inconvénients :

- Procédé non sélectif.

- Membranes sensibles aux variations de débits ainsi qu'aux MES (matières en suspension)
- Demande en énergie relativement importante pour l'extraction d'ions contenus dans une solution dont la concentration est faible.

Pour la dénitrification par électrodialyse nous obtenons une eau de très bonne qualité voir même excellente cependant nous récupérons aussi une eau très chargée dans le concentrât d'où la nécessité de l'associer à une autre méthode qui est la dénitrification biologique.

Procédés biologiques :

La dénitrification biologique fait appel à des micro-organismes susceptibles de réduire les nitrates. Ce procédé est communément utilisé pour le traitement des effluents industriels. Néanmoins, l'expérience et l'évolution de la technologie ont indiqué la possibilité de l'appliquer à l'eau potable.

- Dénitrification autotrophique :

L'utilisation de bactéries autotrophes telles que *thiobacillus dénitrificans* peut permettre la réduction des nitrates en azote gazeux. [27]

- Dénitrification hétérotrophique :

La réduction biologique des nitrates se fait selon deux voies :

- Réduction assimilative : Les nitrates sont réduits par les bactéries en NH_4^+ ou au niveau amine avec la formation de constituants cellulaires azotés. [28]
- Réduction dis-assimilative : La réduction des nitrates en nitrites par respiration des nitrates avec réduction successive des nitrites en azote gazeux, est effectuée par des bactéries à anaérobie facultative.

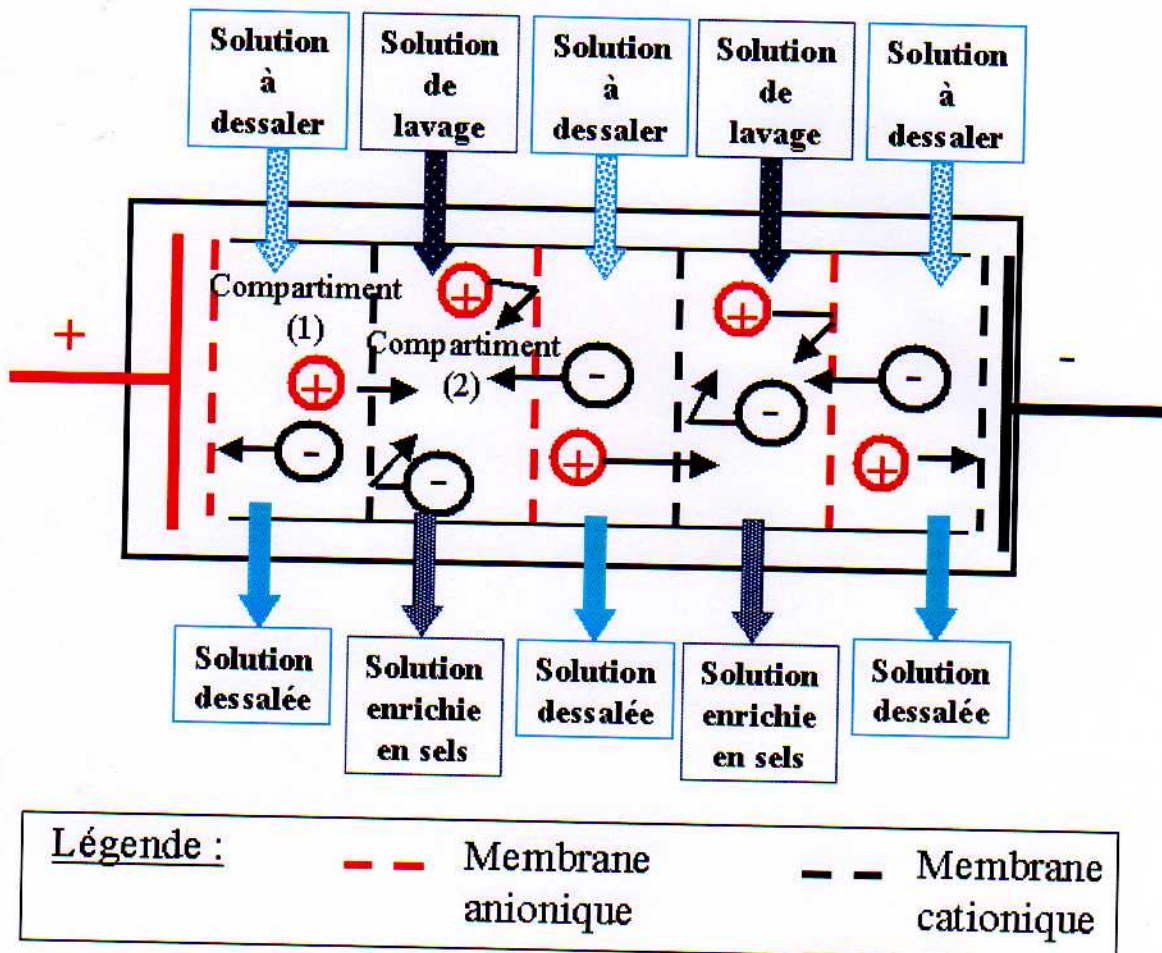
L'ELECTRODIALYSE

DEFINITION :

On sait que lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre lesquelles on applique une différence de potentiel, les cations et les anions migrent respectivement vers les électrodes positives et négatives où ils se déchargent : il y a donc électrolyse.

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes permselectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, dans le même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique).

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres. Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse.



Principe de l'électrodialyse.[29]

L'électrodialyse fait appel à un champ électrique mais aussi à deux types de membranes, des membranes sélectives aux anions (MEA) et d'autres aux cations (MEC) ; celles-ci sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique i , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée «diluât») tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentrât).

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le diluât. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-pressé.

MEMBRANES D'ELECTRODIALYSE: [30]

- MEMBRANES CHARGÉES

Les membranes chargées sont essentiellement formées avec des matériaux organiques, bien que des essais de confection avec des matériaux inorganiques soient en cours. Ces membranes ioniques sont aussi qualifiées d'ionophores pour indiquer qu'elles transportent les ions.

Le terme de membranes échangeuses d'ions sert à rappeler que la sélectivité de la membrane aux ions peut être obtenue avec des matériaux analogues à ceux qui existent dans les résines échangeuses d'ions.

Caractéristiques des membranes :

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

-La résistance électrique de la membrane contribue à la consommation énergétique. Cependant, dans la pratique, cette contribution est négligeable.

-La capacité d'échange, exprimée en équivalents par gramme de matériau échangeur, est directement liée au nombre de sites échangeurs (groupements fonctionnels).

-La sélectivité est exprimée par le nombre de transport t_i , qui représente la fraction du courant transporté par une espèce i , (t_i), ou par une famille d'espèces, les cations par exemple.

- MEMBRANES IONIQUES :

Membranes monopolaires :

Selon leur mode de préparation, on peut distinguer:

- les membranes hétérogènes : provenant du calandrage à chaud d'une poudre de résine échangeuse d'ions et d'un liant, la plupart du temps sur une trame en tissu synthétique : elles forment la première génération de membranes industrielles.
- les membranes homogènes : ce sont des gels préparés par polycondensation ou par polyaddition.
- les films greffés : il s'agit de minces feuilles de produits hydrophiles ou hydrophobes sur lesquels sont greffés des groupements chargés ; ce mode de préparation tend à se généraliser.
- les membranes co-polymérisées : obtenues en dissolvant un polymère et un polyélectrolyte dans un même solvant.
- les films sélectifs : obtenus en adsorbant un polyélectrolyte sur une matrice.

En plus de ces membranes isotropes du point de vue des charges électriques, il existe des membranes anisotropes qui comportent à la fois des groupements fixés acide fort sur un côté et acide faible sur l'autre [sulfonique et carboxylique], ce qui permet d'adapter la membrane aux solutions qu'elle sépare, afin d'améliorer sa tenue dans le temps.

Membranes pluripolaires :[31]

À côté des membranes où tous les groupements sont de même polarité, il existe des membranes qui possèdent des groupements de polarités opposées. Ces membranes sont classées selon la position relative des sites.

- Les membranes amphotères : ce sont des membranes comportant les deux types de groupements répartis dans la masse, comme, par exemple, l'acide méthacrylique et une amine secondaire. Au point isoélectrique, elles comportent autant de charges négatives que de charges positives. Ce type de membrane se rapproche des membranes biologiques et, selon que le pH de la solution qui la baigne est supérieur ou inférieur au point isoélectrique, elle se comporte comme une membrane cationique ou anionique
- Les membranes bipolaires : Elles résultent de la juxtaposition d'une membrane anionique et d'une membrane cationique. Ces membranes permettent la dissociation des molécules d'eau en H^+ et OH^- .
- Les membranes mosaïques : Elles sont constituées de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations.
- Les membranes mono-divalentes: ce sont des membranes monopolaires dont une face a été revêtue d'une fine pellicule portant une charge fixée de polarité opposée. Par suite, elles laissent

surtout passer les contre-ions monovalents et arrêtent une grande partie des contre-ions divalents de la membrane monopolaire initiale.

- MEMBRANES NEUTRES :

Les membranes neutres sont retenues uniquement à cause de leurs propriétés filtrantes, puisque, théoriquement, leur charge électrique est nulle. La grandeur des pores va de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Elles sont généralement utilisées pour des milieux biologiques. Ce sont les mêmes membranes que celles utilisées en dialyse ou en ultrafiltration. On rencontre donc les diverses variétés de membranes intervenant dans les phénomènes de diffusion : collodion, acétate de cellulose, nitrate de cellulose, cellulose régénérée, polyamides, polycarbonates, polysulfones, polyfluorés, cellophane, fibres de verre.

Certaines de ces membranes, dites cependant membranes neutres, sont en fait légèrement chargées. Leur capacité d'échange est environ 10 fois plus faible que celle d'une membrane échangeuse d'ions normale. Dans le cas des membranes utilisées pour les milieux biologiques, la charge fixée est surtout négative (groupement sulfonique), pour éviter la fixation des protéines.

RENDEMENT FARADIQUE :

Le rendement faradique d'un électrodialyseur est défini comme étant le rapport du courant électrique théoriquement nécessaire, à la quantité réellement dépensée pour transmettre une quantité donnée d'espèces chargées.

Pour les ions monovalents, le rendement faradique est donné par la relation suivante :

$$R_F = (C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F / I \cdot t \cdot n$$

C_i, C_f : concentrations initiales et finales en mol/l

V_i, V_f : volume initial et final en l

F : nombre de Faraday

t : temps en seconde

n : nombre de cellules

LES RENDEMENTS D'EXTRACTION ET DE RECUPERATION :

R_{ex} étant défini par l'équation : $R_{ex} = (C_i - C_f) / C_i$ qui est le rendement avec lequel l'extraction des ions se fait du compartiment diluât.

R_{rec} est défini par l'équation : $R_{rec} = (C_f - C_i) / C_f$ et c'est donc le rendement avec lequel nous récupérons les ions dans le compartiment du concentrât.

PHENOMENES PRINCIPAUX LIES A L'ELECTRODIALYSE ET LIMITATIONS DE LA TECHNIQUE

La capacité de séparation de certains ions d'un mélange ions/molécules neutres est non seulement déterminée par les propriétés des membranes échangeuses d'ions mais aussi par des paramètres opératoires directement liés au module membranaire : ce sont la densité de courant et la densité de courant limite. Une définition de ces paramètres permet d'expliquer les phénomènes auquel tout procédé membranaire est confronté : la polarisation de concentration et le colmatage. Dans le cas de l'électrodialyse, la polarisation de concentration est déterminée essentiellement par la densité de courant et les vitesses d'écoulement des flux du dilué et du concentré. Le colmatage, difficile à contrôler et aux conséquences quasi irréversibles est souvent dû à l'adsorption de polyélectrolytes ioniques souvent contenus dans les solutions à traiter : ces composés pénètrent partiellement ou totalement dans la membrane entraînant une baisse définitive de la perméabilité sélective par occupation des sites échangeurs d'ions.

Polarisation : [12]

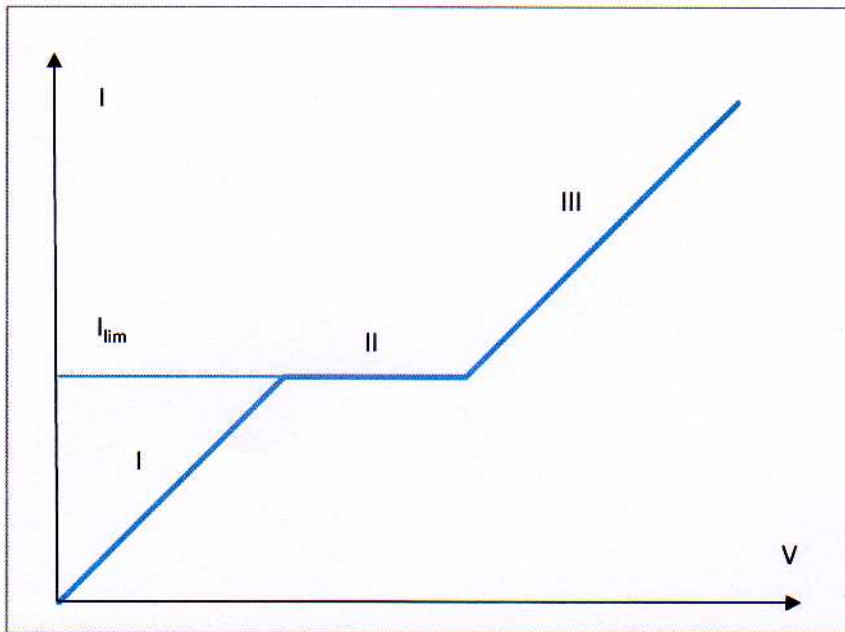
Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière sélectif à travers une interface. Dans le cas de l'électrodialyse, il provient de la différence de mobilité des ions au sein de la solution électrolytique et dans la membrane échangeuse d'ions.

Polarisation primaire :

La polarisation de concentration est dite totale lorsque la concentration à l'interface solution-membrane devient nulle. L'intensité correspondant à cet état de polarisation est appelée courant limite (I_{lim}).

$$I_{lim} = (K.F.t.C_0) / (t_s - t_m)$$

Où K est le coefficient de transfert de matière, F est la constante de Faraday, C_0 est la concentration initiale, t_s est le nombre de transport dans la solution et t_m est le nombre de transport dans la membrane.



Courbe intensité/Potentiel. Illustration du phénomène de polarisation primaire.

La région (II) correspond à un palier qui représente la polarisation totale de la cellule de l'électrodialyseur, le flux ionique traversant la membrane atteint sa valeur max, et la densité de courant reste constante quand la tension augmente, et égale au I_{lim} .

Dans la troisième région (III) où l'on constate une croissance au-delà du palier, ce phénomène correspond au transfert des ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension. Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette région réduit considérablement la durée de vie de la membrane.

Nous devons donc travailler avec des densités de courants inférieures à celle de la densité limite.

Polarisation secondaire :

Les membranes se trouvent dénaturées par suite d'utilisation de produits chimiques.

La vitesse de cette dénaturation dépend des produits en présence et de la densité du courant électrique qui les traverse. Le phénomène est la conséquence de quatre causes différentes.

Empoisonnement :

Il s'agit de réactions chimiques entre la membrane et les ions présents dans la solution (ions de fer, du manganèse,... etc.) qui entraînent soit la neutralisation des sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

Formation de dépôt :

L'existence de zones appauvries en ions du soluté au voisinage des membranes contenant le diluât peut provoquer une augmentation locale de la concentration soit en ions OH^- ou en ions H^+ .

Ces variations de pH conduisent alors à la formation de précipités et notamment à des dépôts d'hydroxydes sur les membranes.

Colmatage :

Parfois de grosses molécules, telles que les protéines, peuvent rester fixées, par suite de l'existence de forces électrolytiques ou de phénomènes d'absorption, ce qui va engendrer la formation d'une couche colmatante augmentant la résistance électrique du système et diminuant les propriétés d'échange des membranes.

Formation d'un biofilm :

Les solutions de l'électrodialyseur représentent dans certains cas, un milieu de culture favorable au développement de certains micro-organismes qui, par suite de leur fixation sur une face d'une membrane, constituent un écran isolant au passage des ions et donc du courant électrique.

PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ELECTRODIALYSE :[32]

Dans le domaine du traitement de l'eau et des effluents :

- Production d'eau potable à partir d'eau de mer (et production de sel).
- Élimination des nitrates contenus dans les ressources en eau.
- Traitement d'effluents d'industries papetières.
- Effluents d'industries de traitement de surface.

Dans le domaine de l'agroalimentaire :

- Déminéralisation de lactosérum en vue de la valorisation des protéines.
- Déminéralisation de jus sucrés.
- Désacidification de jus de fruits.
- Production d'acides organiques.

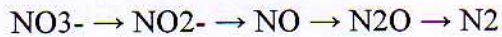
Dans le domaine de la chimie fine et pharmaceutique :

- Extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal.
- Régénération d'amines dans la purification de fumées d'incinération.
- Purification et recyclage de phénylacétate lors de la production de pénicilline.
- Préparation de solutions isotoniques.
- Purification d'acides aminés.

LA DENITRIFICATION
BIOLOGIQUE

LA DENITRIFICATION BIOLOGIQUE

La dénitrification biologique consiste en la transformation des nitrates en azote gazeux par des bactéries nitro-réductrices. La chaîne de décomposition des nitrates peut être simplifiée selon les réactions suivantes :



Ce procédé est communément utilisé depuis plusieurs années pour le traitement des effluents industriels et agricoles. Toutefois, la raréfaction de l'eau et la découverte de nouvelles souches bactériennes dénitrifiantes ont suggéré l'extrapolation de cette technique à l'eau potable.

Certaines expériences [33] ont prouvé la possibilité de l'application des procédés de dénitrification biologique aux eaux potables d'un point de vue technique. Les freins à cette application étant hygiéno-économiques.

En effet, la charge bactérienne dans les dispositifs d'épuration est telle que le risque de contamination de l'eau à la sortie de la station demeure élevé. La quantité de matière organique est elle aussi à prendre en compte car l'activité bactérienne cause des résidus importants qui augmentent considérablement la demande en chlore de l'eau.

D'autre part le coût de pareilles installations est élevé comparé aux méthodes d'approvisionnement en eau potable traditionnelles.

L'application de la dénitrification biologique au traitement des eaux a été retrouvée dans les travaux de Bouwer et coll 1988, Rittmann et coll 1989 puis revue par Gayle et coll (1989) et Mateju et coll (1992).

Les micro-organismes utilisés nécessitent la présence dans le milieu de sources énergétiques et de composés chimiques indispensables à leur activité et à la synthèse de leurs constituants cellulaires.

1. Source d'énergie [9]

Le type d'énergie utilisé classe les bactéries en deux catégories :

a. Bactéries phototrophes :

Le rayonnement solaire constitue leur source d'énergie ;

b. Bactéries chimiotrophes :

Elles utilisent l'énergie des composés chimiques comme source initiale d'énergie à partir des

réactions d'oxydation.

2. Source de carbone [9]

C'est l'élément constitutif essentiel de la cellule qui est à la base de son métabolisme.

D'après cette source, on en distingue deux catégories :

a. Bactérie autotrophe :

Bactérie à qui suffit le CO₂ comme source de carbone et qui peut donc croître et se multiplier en milieu inorganique.

b. Bactérie hétérotrophe :

Bactérie qui utilise un substrat organique (méthanol, éthanol, acide acétique, lactose...) qui est à la fois source de carbone et d'énergie.

3. Source d'azote [9]

Les bactéries ont besoin de substances azotées pour synthétiser leurs protéines qui représentent environ 10% de leur poids sec.

4. Source de soufre [9]

Les bactéries ont également besoin de synthétiser des acides aminés soufrés, pour ce faire le milieu doit contenir des groupements thiols (-SH) qui sont incorporés sous forme de sulfate ou, composé soufré organique.

5. Source de phosphore[9]

Le phosphore est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique, il est ainsi utilisé pour la synthèse des acides nucléiques et d'autres composés cellulaires.

Le besoin en phosphate pour la dénitrification peut être calculé par la formule établit par Rogalla et coll 1990:

$$P(\text{mg/l}) = (\Delta\text{-NO}_3^-) \cdot 2.26 \cdot 10^{-3}$$

Où ($\Delta\text{-NO}_3^-$) = nitrates éliminés (mg/l).

6. Source d'oligo-éléments [9]

Les oligo-éléments (Manganèse, Calcium, Cobalt, Cuivre...) sont des constituants d'enzymes ou de coenzymes intrinsèques bactériennes ou des catalyseurs de réaction extrinsèques. Ils doivent être présents dans le milieu pour garantir la croissance des bactéries. Leurs concentrations sont en général inférieures à 1 µg/l.

MECANISME DE LA DENITRIFICATION :

Selon le type de bactéries, on distingue :[34]

1. Dénitrification autotrophique :

Thiobacillus dénitrificans est un bacille autotrophe qui réduit les nitrates en azote (Hiscock et al 1991),

Dans la dénitrification autotrophique l'hydrogène et les composés soufrés servent comme substrats et le dioxyde de carbone ou le bicarbonate sont utilisés comme source de carbone pour la synthèse des constituants cellulaires.

2. Dénitrification hétérotrophique :

2.1. Réduction hétérotrophique assimilative :

Lors de cette réaction la bactérie absorbe l'azote. La réduction aboutit à la formation d'amines, d'acides nucléiques et d'autres composés cellulaires azotés.

2.2. Réduction hétérotrophique dissimilative :

C'est ce mécanisme qui nous intéresse plus particulièrement et que l'on appelle abusivement « la respiration des nitrates », car ces derniers jouent, en anoxie, le rôle tenu par l'oxygène en aérobie. Même si beaucoup de bactéries sont dénitrifiantes, les plus actives dans ce procédé sont essentiellement les *Pseudomonas* et les thiobacilles (aérobies facultatives).

Il s'opère une réduction successive des nitrates en nitrites puis en azote gazeux.

La dénitrification s'effectue en condition anoxique (hors oxygène gazeux) sous l'action de bactéries hétérotrophes qui utilisent l'oxygène des nitrates pour oxyder un substrat carboné organique.

L'oxydation du carbone fournit l'énergie et des électrons. Ces derniers sont transférés le long d'une chaîne du type respiratoire jusqu'à l'accepteur final qui est l'oxygène des nitrates. L'énergie libérée est utilisée par une enzyme, la nitrate-réductase, par l'intermédiaire d'une phosphorylation : il s'agit donc d'un couplage, classique en biologie, oxydation/phosphorylation.

LES PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT LA DENITRIFICATION SONT :

- le substrat : la concentration en carbone est un facteur limitant dans la mesure où un apport insuffisant entraîne une dénitrification incomplète. En outre, la qualité de l'apport carboné est primordiale car il s'est avéré que les composés à un seul carbone constituent les substrats idéaux. En termes de quantité, le procédé est ralenti si le rapport DBO_5/N_2 à dénitrifier devient inférieur à 2 ; l'USEPA (agence environnementale américaine) préconise même une valeur minimale de 3. Idéalement, ce rapport est de 10 ;

- la concentration en oxygène dissous : de façon générale, l'oxygène inhibe la synthèse des enzymes nécessaires à la dénitrification. Il faut donc une absence totale d'oxygène.

- la température : l'optimum se situe dans la gamme 25 à 30°C, mais le processus peut avoir lieu entre 5 et 50 °C. Si une baisse de température ne constitue pas un frein à la cinétique de la réaction, une augmentation de température active la dénitrification de façon très nette ;

- le pH : l'efficacité de la dénitrification diminue fortement en dehors de la gamme 6,0 à 8,0, avec un optimum se situant aux alentours de 7,0 – 7,5. En outre, on observe une augmentation de l'alcalinité, qui ne compense cependant pas celle de l'acidité lors de la nitrification ; l'évolution du pH durant la dénitrification dépend alors du pouvoir tampon des eaux à traiter.

L'apparition de conditions légèrement aérobies ne remet pas en cause la dénitrification.

Les bactéries dénitrifiantes peuvent utiliser un grand nombre de substrats carbonés. La plupart des résultats obtenus à l'heure actuelle font référence à l'utilisation de l'éthanol, mais l'on peut également utiliser l'acide acétique, l'acétate d'éthyle, le lactate, le glucose, etc. Pour un même nombre d'atomes de carbone, plus le substrat sera réduit, plus grand sera le nombre d'électrons libérés ; de même, plus la chaîne carbonée sera courte, plus rapide sera sa dégradation.

Dans le cas de dénitrification des eaux potables, il est évident que le substrat carboné ne devra présenter aucune toxicité, cette considération conduit généralement à utiliser l'éthanol ou l'acide acétique et ne pas utiliser le méthanol.

Actuellement au niveau industriel, l'éthanol (alcool éthylique) s'est imposé.

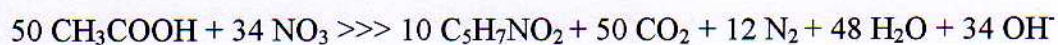
Mécanisme biochimiques :[35]

Équations avec l'acide acétique:

Voie énergétique (dégradation du substrat - transfert d'électrons) :



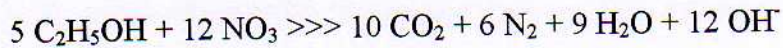
Voie synthétique (élaboration de cellules bactériennes) :



(C₅H₇NO₂ exprime la formule globale de la cellule bactérienne).

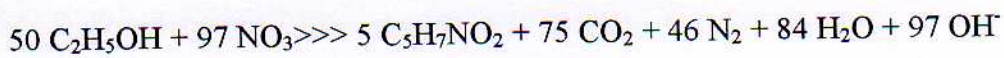
Équations avec l'éthanol:

Voie énergétique :



Nota : rapport C/N.NO₃ (poids) = 0,71

Voie synthétique :



Note : rapport C/ N.NO₃ (poids) = 0,88

Nous négligerons une troisième voie, la voie endogène, où ce sont les cellules elles-mêmes qui servent de substrat carboné.

Si l'on compare les rapports stœchiométriques obtenus avec l'acide acétique et avec l'éthanol, on constate une meilleure utilisation du substrat alcool que du substrat acide, ce qui était prévisible puisque l'alcool est sous une forme plus réduite que l'acide.

A noter la production totale d'azote gazeux est d'environ 0,35 litres N₂/ g NO₃ éliminé.
(Conditions normales de température et de pression)

TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES:[36]

Il existe des techniques couplées permettant de garantir parallèlement la nitrification et la dénitrification des eaux chargées en azote. Celles réservées exclusivement à la dénitrification sont :

1. Systèmes à boues activées :

Il s'agit d'un réacteur contenant de la boue qui est une suspension dans laquelle baignent les bactéries dénitrifiantes, et qui apporte les nutriments nécessaires à leur activité.

Il est généralement couvert pour maintenir les conditions d'anoxie et diminuer le taux d'oxygène dissout. Cependant, il doit garantir des orifices pour l'évacuation des gaz formés

(azote gazeux et dioxyde de carbone résultant des réactions chimiques).

Cette boue doit être régulièrement brassée pour obtenir un mélange homogène entre les bactéries, les nitrates et les nutriments. Elle doit avoir un renouvellement constant d'une source de carbone organique et son apport en phosphore doit être surveillé.

Malgré leur simplicité et leur fiabilité, les systèmes à boues activées présentent certains inconvénients à savoir :

- Une mauvaise tolérance pour les variations brusques de débit et de Concentration ;
- La nécessité de grandes surfaces.
- Le risque d'une mauvaise décantation des boues, par conséquent une mauvaise épuration.
- Une durée de vie limitée car leur efficacité diminue au bout d'un certain temps d'utilisation.

2. Systèmes à bactéries fixées :

Il s'agit d'un système où des colonies de bactéries sont adsorbées sur un support solide choisit tandis que d'autres sont piégées dans les interstices. L'eau passe à travers ce garnissage pour être filtrée.

A. Mécanisme de fixation :

L'hétérogénéité de la surface, les charges électriques et le pouvoir adsorbant du substrat déterminent la fixation des bactéries sur le système.

La granulométrie du substrat conditionne la surface de contact et la quantité de micro organismes fixée, et par conséquent le rendement.

B. les matériaux choisis :

Les argiles et le charbon actif sont les matériaux les plus utilisés. Cependant notre étude a été faite sur un support totalement différent qui est en plastique, le PEBD (polyéthylène basse densité)

Mais on peut aussi citer des supports plus écologiques tels que le composte, les écorces de pin ou encore les tiges de dates concassées.

Les pores et les irrégularités de ces matériaux en font des supports de choix pour l'accrochage bactérien.

PARTIE EXPERIMENTALE

MATERIELS ET METHODES :

Partie biologique :

Il est nécessaire d'effectuer une sélection des bactéries dans le but d'un développement intensif de la culture bactérienne dénitrifiante à partir d'une boue activée prélevée dans une station d'épuration.

Dispositif expérimental :

Il a été nécessaire de passer par deux étapes pour pouvoir procéder à la sélection des bactéries dénitrifiantes, en système discontinu puis en système continu, les deux systèmes nécessitant deux installations différentes sont représentés comme suit :

Systeme discontinu :

Dans un réacteur d'un volume de 5 litres on introduit une boue issue d'une station d'épuration que l'on soumet à une agitation dans le but d'homogénéiser le milieu qui est alimenté par une solution d'alimentation.

Systeme continu :

Ce système fonctionnant en continu permet de développer la souche bactérienne préalablement sélectionnée dans le système discontinu.

Le dispositif est constitué d'une alimentation continue, un agitateur mécanique et puis un décanteur relié à une pompe péristaltique permettant ainsi la recirculation de la boue contenant les bactéries dénitrifiantes.

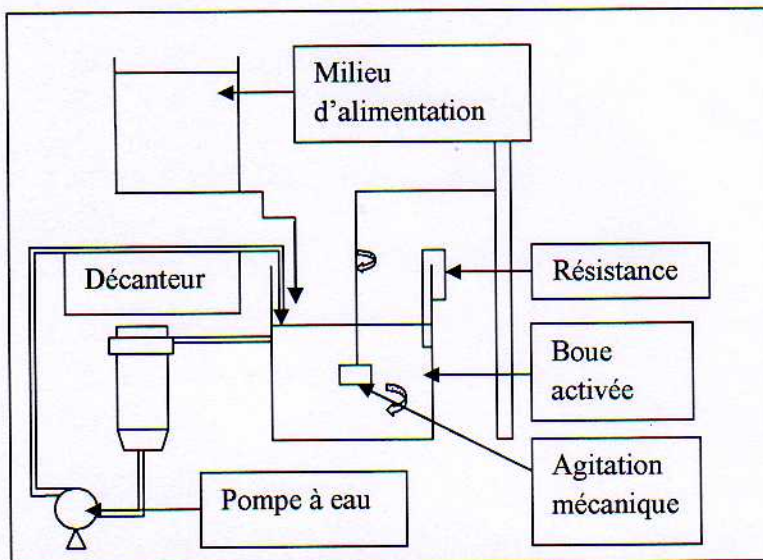
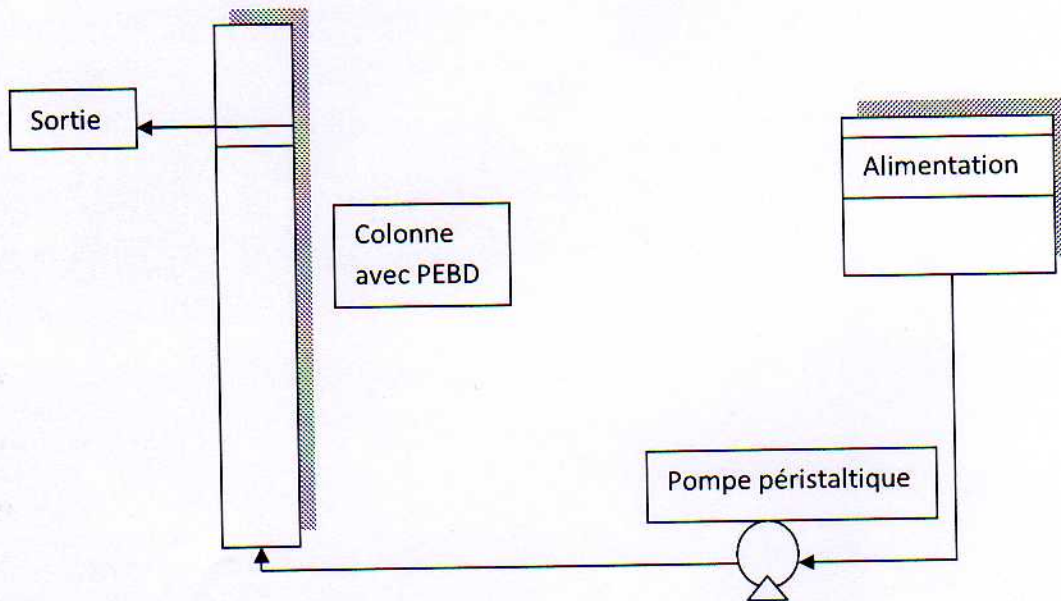


Figure représentant le schéma de la culture en continu.

Système à bactéries fixées :

Une fois les bactéries prêtes, nous avons effectué un système continu de bactéries dénitrifiantes fixées sur un support en PEBD (polyéthylène basse densité) introduit dans une colonne en verre d'1m de hauteur et de 1,5cm de diamètre. Reliée à une pompe péristaltique assurant le cheminement de l'alimentation en continu 24h/24 avec une vitesse de 3,39m/h, soit un débit de 10ml/min



Réacteur biologique discontinu :

Les bactéries nécessitent d'être dans un milieu favorisant leur développement, nous avons pour but d'amener les bactéries dénitrifiantes à se développer et pour cela nous avons alimenté le réacteur en un milieu concentré en nitrates. Nous avons également alimenté le milieu en source de carbone qui est le méthanol ainsi qu'en phosphates et bien évidemment d'autres éléments nécessaire au bon développement des bactéries.

Composition du milieu	Les quantités utilisées
KNO_3	2g soit l'équivalent de 1,2g de nitrates
Méthanol (CH_3OH)	2ml de méthanol.
K_2HPO_4	0,01g.

Le milieu d'alimentation est renouvelé de façon continue jusqu'à ce que l'on obtienne une entité de bactéries dénitrifiantes jugée suffisantes pour passer à leur fixation sur le support contenu

dans la colonne et donc au système continu.

Réacteur à bactéries fixées :

La solution d'alimentation circule dans la colonne de façon ascendante à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 3,39m/h.

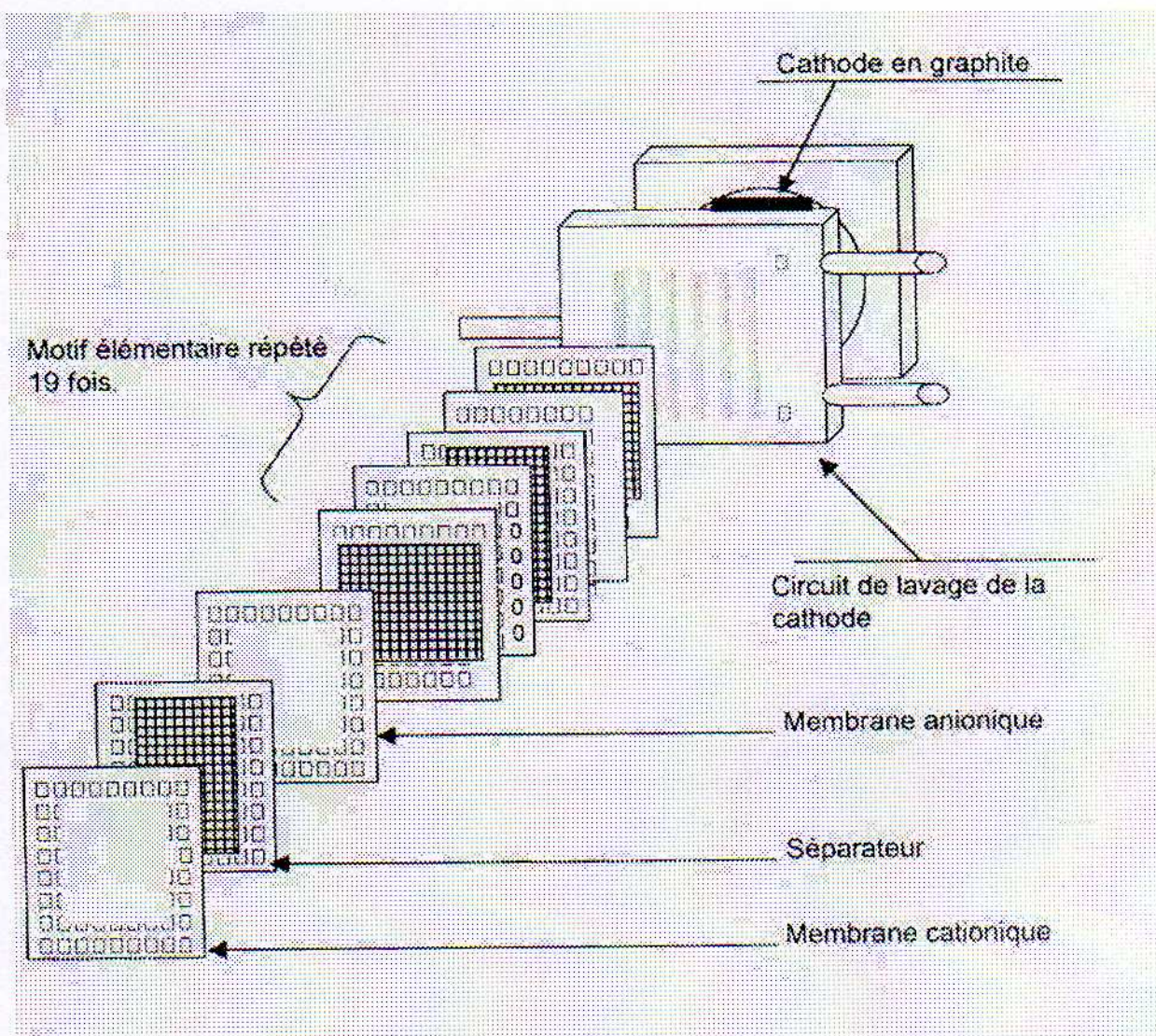
Partie électromembranaire :

Nous avons effectué des essais de dénitrification par électrodialyse sur un pilote de laboratoire à deux compartiments reliés à différents appareils de mesure que nous présentons ci-dessous :

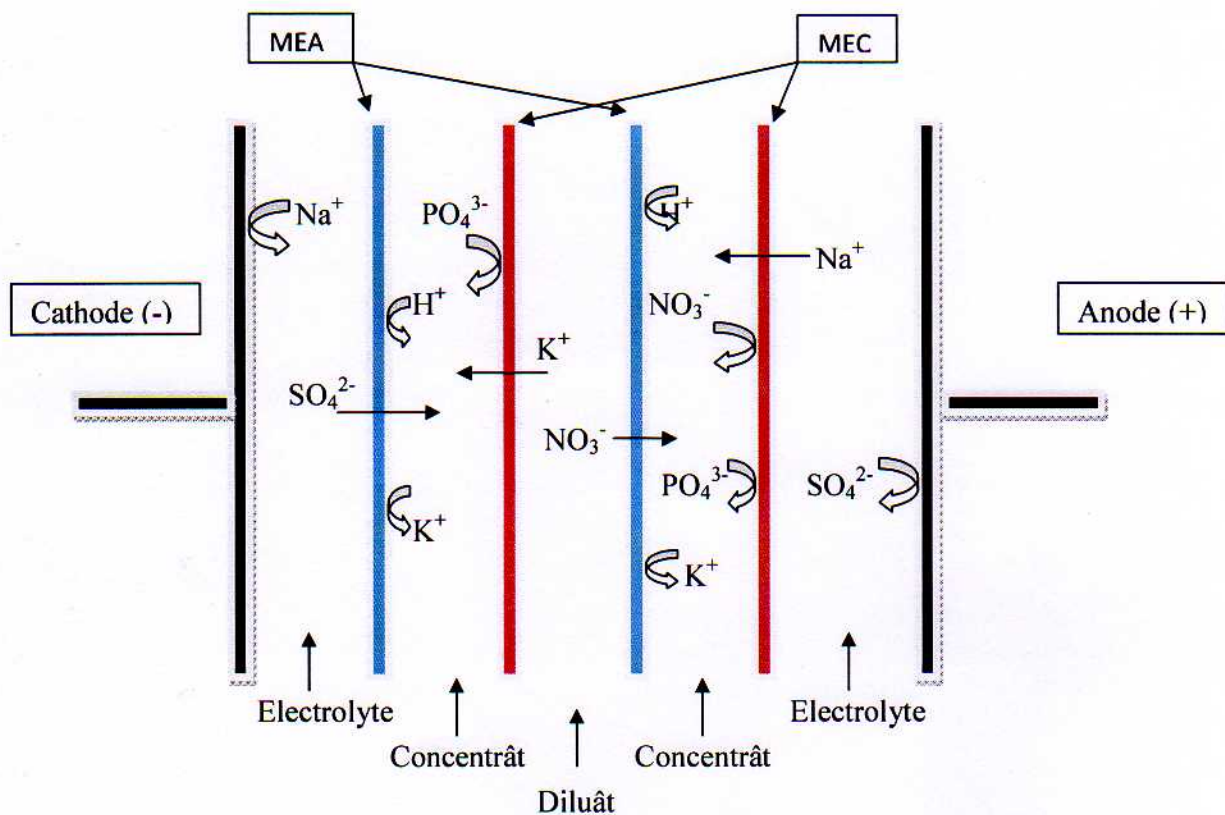
Dispositif expérimental :

Lors de nos expériences, l'électrodialyseur utilisé est de type P1 modèle Aqualyseur de la société CORNING. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (AMV) et de 20 membranes cationiques (CMV) ; La surface utile de chaque membrane est de 69 cm². Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage.

La circulation des solutions est assurée en permanence par des pompes péristaltiques de marque Seibec 38600 Fontaine M15 à deux têtes qui délivrent un débit de 50 l/h par l'intermédiaire de tuyaux souples.



Vue éclatée du module utilisé en laboratoire.



La figure le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse, qui est constituée de 3 circuits hydrauliques dans lesquels circulent les électrolytes, séparées par des membranes anioniques et cationiques.

Lorsqu'une différence de potentiel continue est établie, les anions de la solution à traiter se dirigent par migration vers l'anode et les cations vers la cathode. En traversant respectivement les membranes anioniques MEA et cationique MEC. La solution contenue dans le compartiment de dilution s'appauvrit en ions : c'est le diluât (ou dialysat), tandis que les deux compartiments contigus, ou compartiments de concentration, voient augmenter la teneur en ions de leur solution (le concentrât).

Le tableau suivant résume les principaux constituants de cet électrodialyseur ainsi que les différents appareils reliés à ce dernier.

Membrane échangeuse de cations	CMV
Membrane échangeuse d'anions	AMV
Electrodes	Plaque en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M 15
Générateur de courant	P. Fontaine
pH-mètre	HANNA pH211
Conductimètre	HANNA EC214
Ampèremètre	P. Fontaine

La dénitrification par électrodialyse que nous avons effectuée à été réalisée à température ambiante et avec prélèvement d'un volume de 10ml de chacun des compartiments diluât et concentrât.

Pour les trois compartiments à savoir concentrât, diluât et électrode nous avons dû utiliser des solutions de K_2HPO_4 , KNO_3 et Na_2SO_4 ou $NaHSO_4$ respectivement.

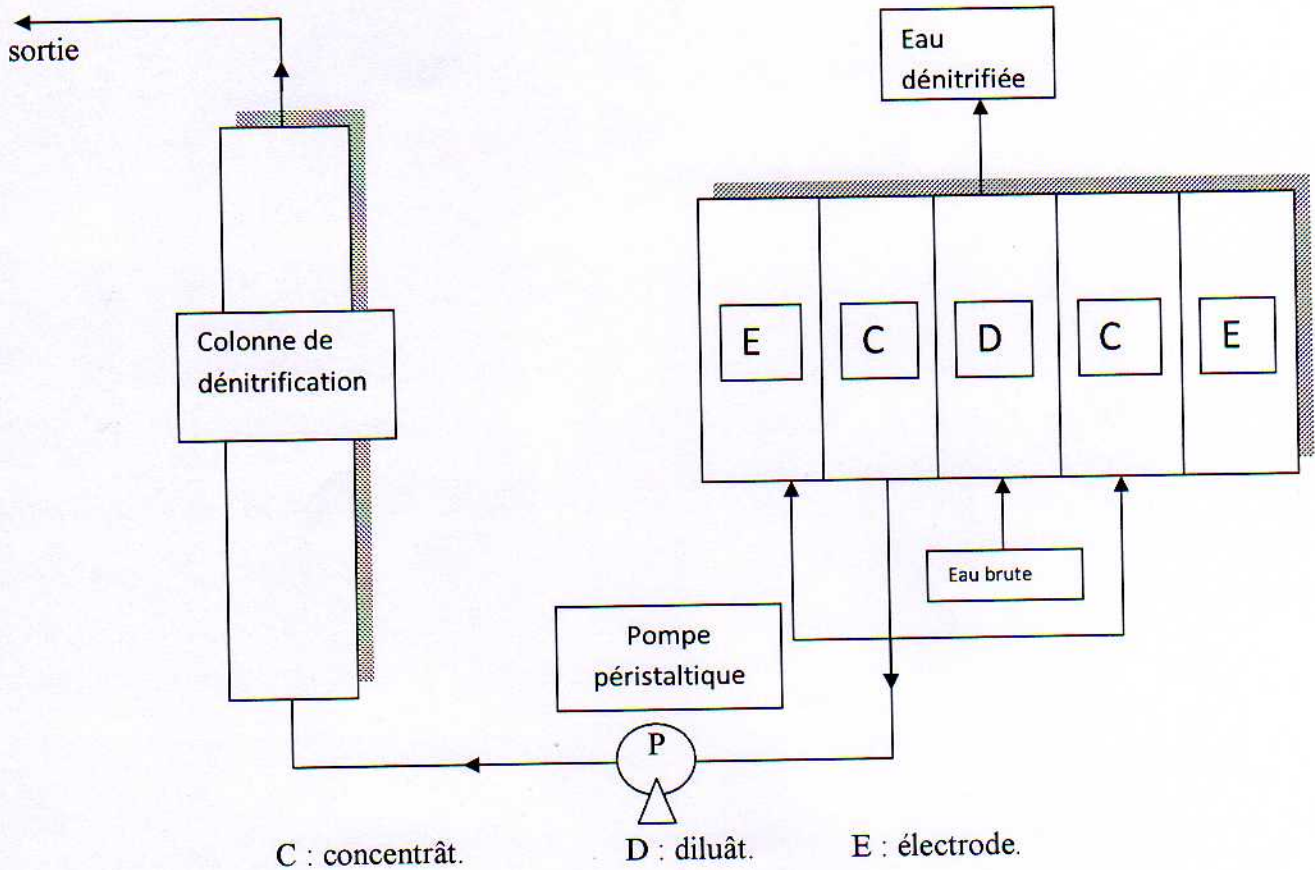
Le tableau suivant résume les teneurs et concentrations des solutions contenu dans les compartiments de l'électrodialyseur.

Compartiment	Solution	Concentration(M)	Volume (l)
Concentrât	K_2HPO_4	0,1M	1,5
Diluât	KNO_3	/	/
Electrode	Na_2SO_4 ou $NaHSO_4$	0,1M	1,5

Le système de couplage :

La dénitrification par procédé électromembranaire et plus particulièrement par électrodialyse est très efficace, cependant en plus d'obtenir une eau de très bonne qualité dans un compartiment nous obtenons une eau fortement chargée en nitrates et autres ions dans l'autre compartiment, d'où la nécessité de coupler ce procédé à une colonne à bactéries dénitrifiantes fixées. Le compartiment concentrât sera relié à la colonne pour permettre aux ions nitrates de passer par un flux ascendant ce qui amorcera la dénitrification biologique.

Le schéma suivant représente le dispositif de couplage :



Résultats et discussions :

Nous avons tout d'abord exposé les différents résultats obtenus pour le procédé de dénitrification électrochimique choisi à savoir l'électrodialyse. Nous avons effectué les études sur ce procédé en faisant varier la concentration en nitrates en premier lieu puis en fixant celle-ci et en introduisant des concentrations différentes en chlorures et en sulfates afin d'étudier l'influence qu'il pourraient avoir sur la dénitrification.

Optimisation des paramètres de l'électrodialyseur :

1- Courbe de polarisation :

Il existe un courant limite au dessus du quel il est préférable de ne jamais faire fonctionner l'électrodialyseur, celui-ci est déterminé par la courbe intensité-potentiel dite aussi « courbe de polarisation ».

Nous avons donc effectué une variation de l'intensité du courant et avons prélevé la valeur de tension correspondant à chaque intensité.

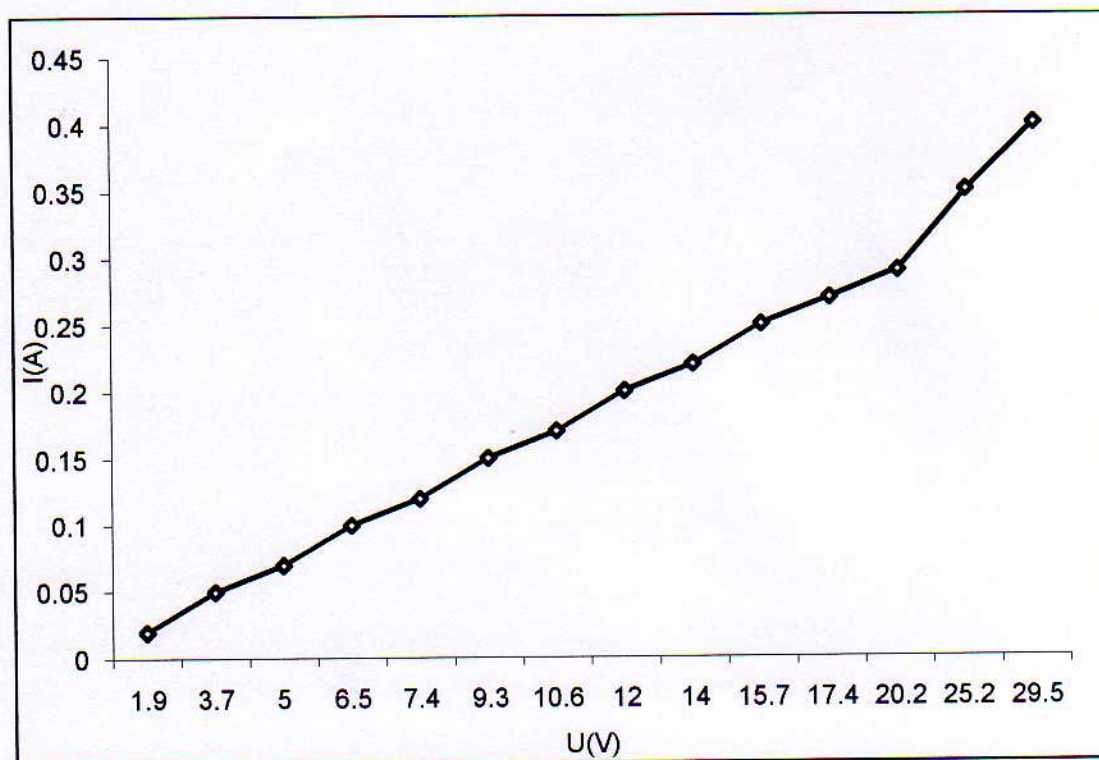


Figure1 :L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel.

D'après les résultats illustrés sur la figure1, nous pouvons qualifier le comportement tenu par l'électrodialyseur de quasi ohmique ; nous remarquons l'augmentation du potentiel avec

l'augmentation de l'intensité ce qui est tout à fait normal, mais nous remarquons aussi que le potentiel limite est quasiment atteint pour une valeur de l'intensité correspondant à 400mA avant même d'avoir atteint le palier par conséquent nous avons la possibilité de travailler avec les valeurs d'intensités situées dans l'intervalle [0, 400mA] sans risquer d'endommager l'électrolyseur et son bon fonctionnement.

2- L'influence de l'intensité du courant sur la dénitrification :

Etudier l'influence de l'intensité du courant sur la dénitrification permet de voir et de prévoir dans les mêmes conditions opératoires le comportement des ions. Cela nous permet aussi de déterminer un courant optimal avec lequel nous allons poursuivre tous nos essais.

Nous allons procéder à la dénitrification d'une eau synthétique avec une concentration en nitrates de 100mg/l en utilisant 4 intensités de courant différentes à savoir 20, 50,70 et 100mA correspondants aux densités de courant respectives 2,8 ; 7,2 ; 10,1 ; 14,5 A/cm²

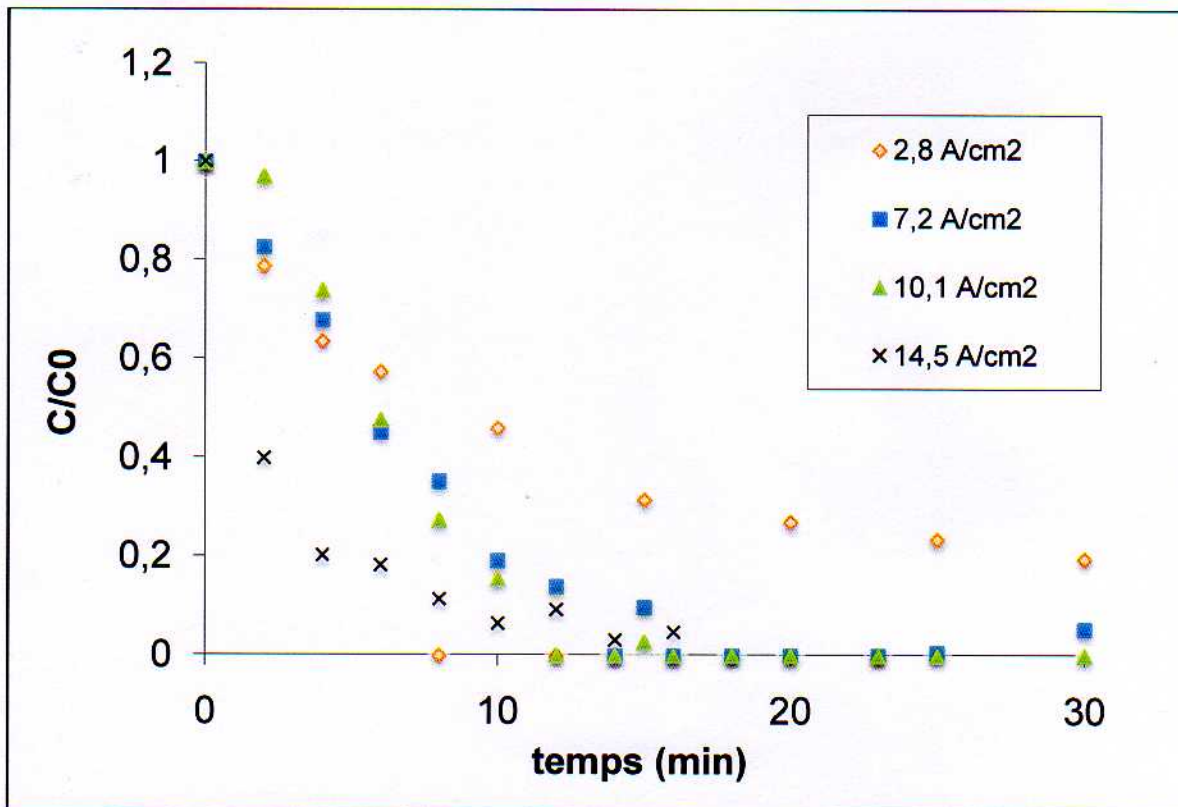


Figure2 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment diluât à différentes densités de courant.

Comme nous pouvons le voir il y a dénitrification complète ou quasi complète pour toutes les valeurs de courants, toute fois il est clair que pour les valeurs d'intensité de courant correspondant à 70 et 100mA les deux pentes se confondent, tant dis que pour les deux autres intensités (50 et 20mA) un décalage apparaît et les pentes sont bien loin de se confondre.

Nous remarquons aussi la rapidité avec la quelle la dénitrification a eu lieu pour les deux intensités (70 et 100mA) car cette dénitrification s'est faite en moins de 10min, par contre pour l'intensité correspondant à 20mA la dénitrification fût nettement plus lente et a pris un peu plus de 50min ce qui ne peut absolument pas nous arranger car nous allons effectuer des essais avec des concentrations en nitrates beaucoup plus élevées et qui prendront donc encore plus de temps. Mais nous pouvons également voir que la dénitrification pour une intensité de courant correspondant à 50mA se fait en un temps beaucoup plus réduit que celui correspondant à 20mA mais juste assez long pour nous permettre de suivre l'évolution des nitrates dans le compartiment.

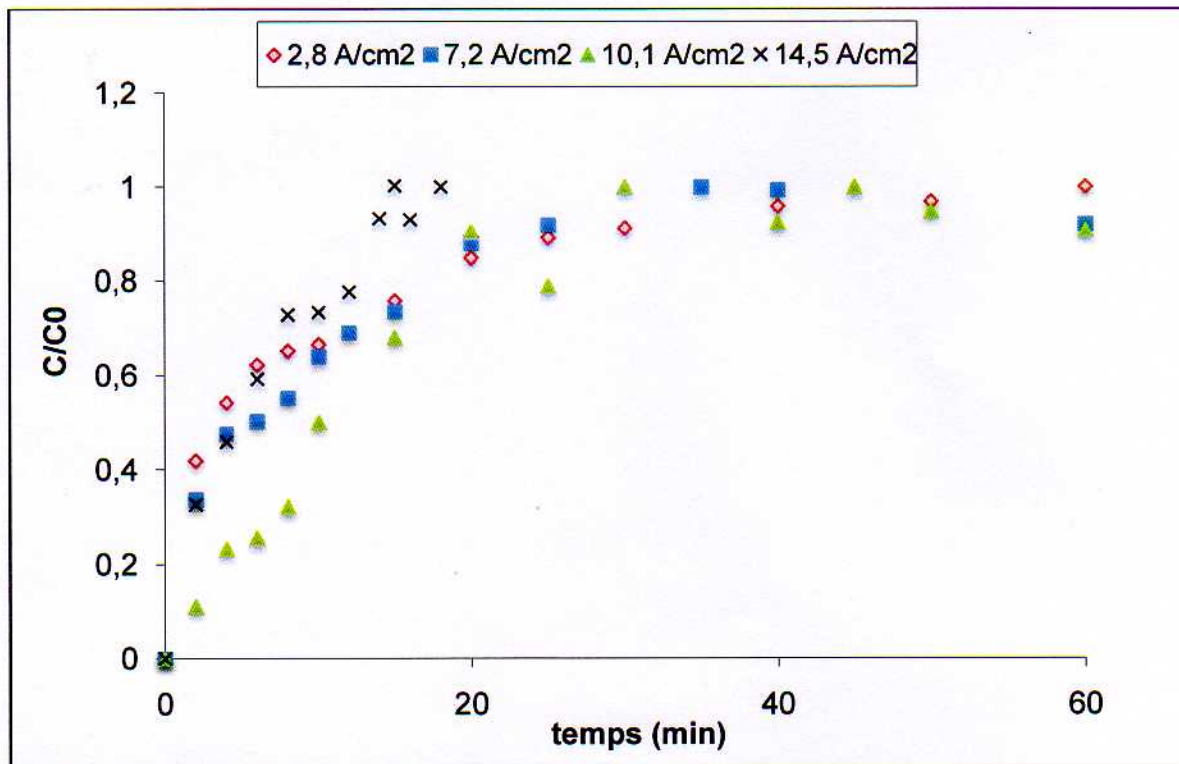


Figure3 : Evolution de la concentration des nitrates dans le compartiment du concentrât à différentes densités de courant.

Le passage des ions nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrât se fait de façon rapide, notamment pour les intensités les plus élevées puisqu'elles atteignent le palier au bout de 20min de temps par contre en ce qui concerne les intensités les plus faible le temps pris

pour atteindre le palier est légèrement plus important puisqu'il est de 25min ce qui est un temps que l'on estime parfait pour suivre l'évolution des nitrates dans les deux compartiments.

Voici les bilans de masses calculés pour les différentes intensités de courant c'est-à-dire 20, 50, 70 et 100mA correspondants aux densités respectives de courant 2,8 ; 7,2 ; 10,1 ; 14,5 A/cm².

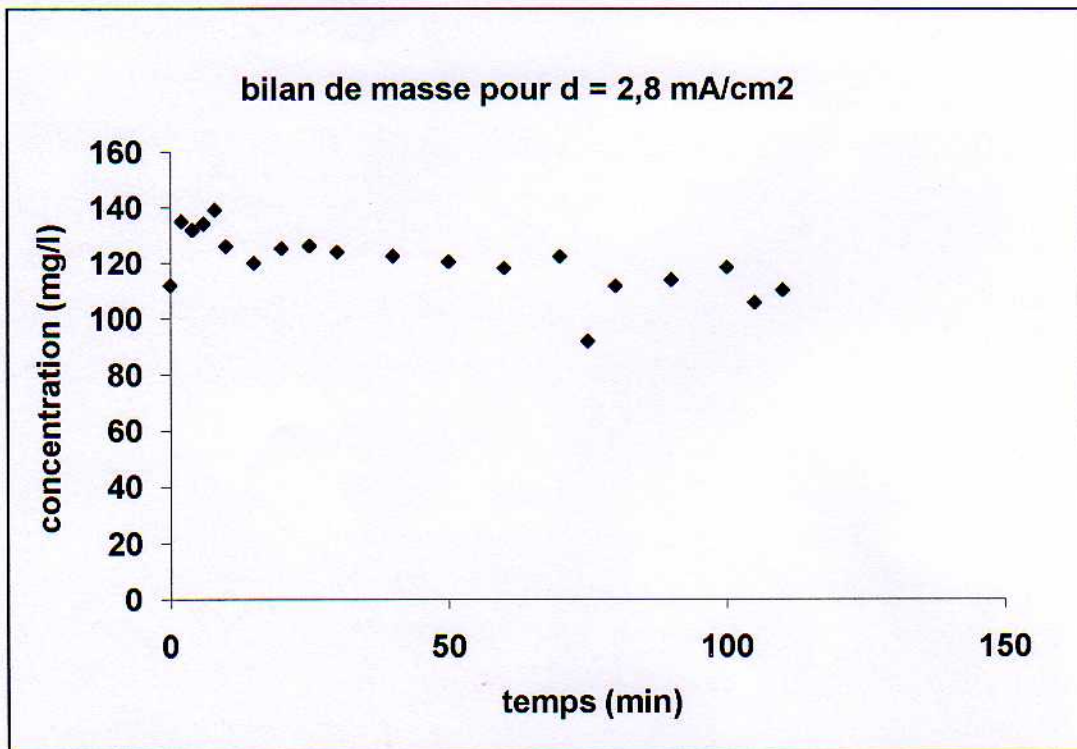


Figure4 : Bilan de masse pour un courant de 20mA.

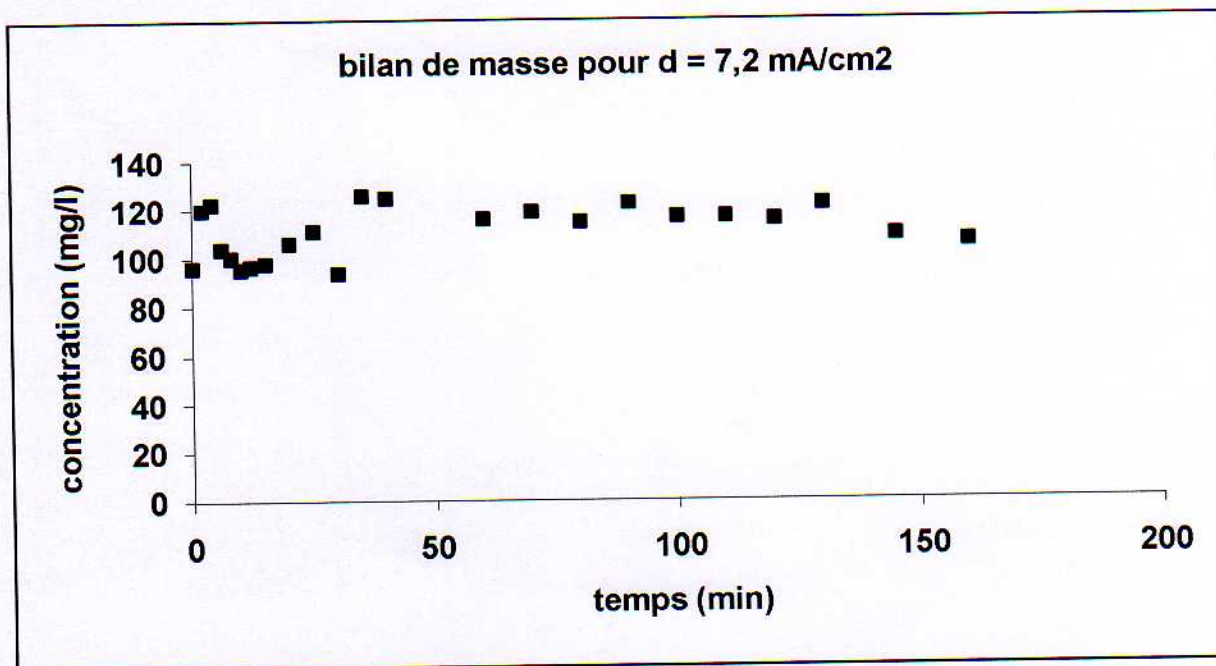


Figure5 : Bilan de masse pour un courant de 50mA

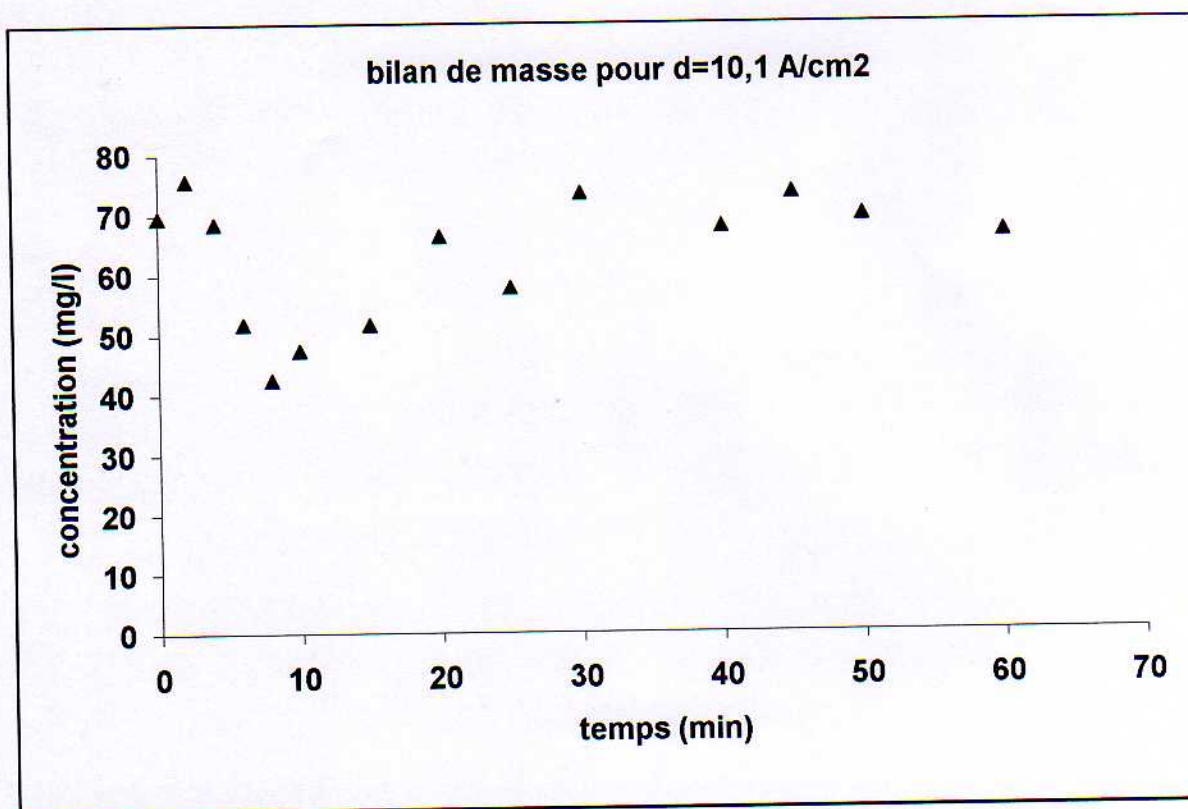


Figure6 : Bilan de masse pour un courant de 70mA

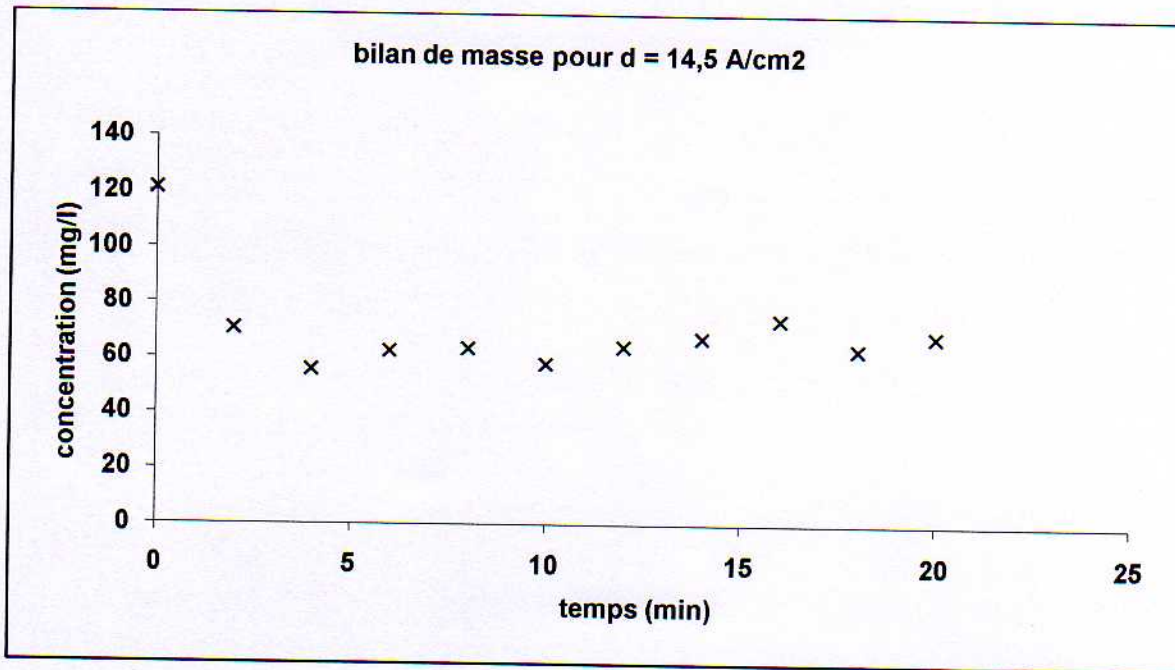


Figure7 : Bilan de masse pour un courant de 100mA.

Comme nous pouvons le voir, en ce qui concerne les deux figures 4 et 5 correspondant aux intensités 20 et 50mA, il ya au début une certaine instabilité voir même une baisse du bilan de masse, puis il y a stabilisation de celui ci après les quelques premières minutes ; ce phénomène est dû à l'adsorption des ions sur les membranes et donc une concentration faible ou quasi nulle dans le concentrât, puis la stabilisation qui suit vient de la libération des ions dans ce dernier.

Par contre pour les deux autres figures, à savoir les figures 6 et 7 correspondant aux intensités de courant 70 et 100mA nous remarquons que la chute au niveau du bilan de masse est beaucoup plus importante mais la concentration dans le compartiment du concentrât est relativement élevée dès les premières minutes.

Voici les rendements d'extraction et de récupération dans les diluât et concentrât respectivement pour les différentes intensités de courant.

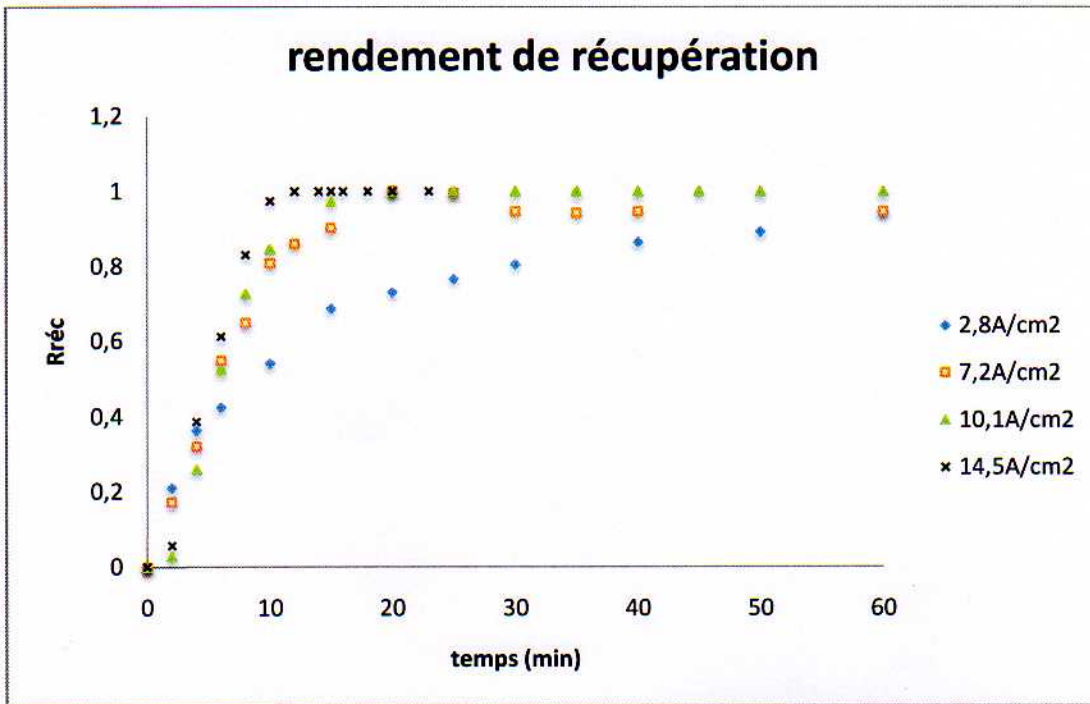


Figure8 : Les rendements de récupération pour les différentes intensités de courant.

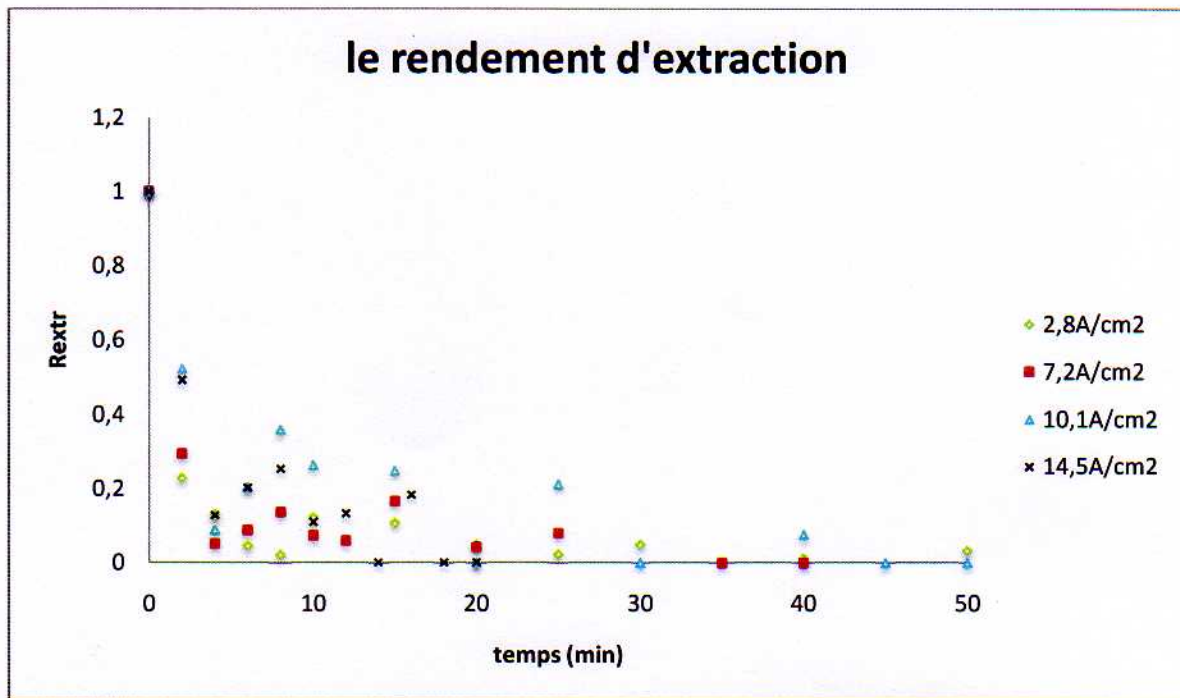


Figure9 : Les rendements d'extraction pour les différentes intensités de courant.

Nous pouvons remarquer que les deux figures 8 et 9 représentant les rendements de récupération et d'extraction vont respectivement de 0 à 1 et de 1 à 0, ce qui nous prouve qu'il y a bien extraction des ions dans le compartiment dilué et leur transfert (ou récupération) vers le compartiment concentré, ce qui indique qu'il y a bien dénitrification totale de l'eau et cela pour tous les différents courants appliqués.

Nous avons également procédé à la mesure de la conductivité dans les deux compartiments pour les différentes intensités de courant.

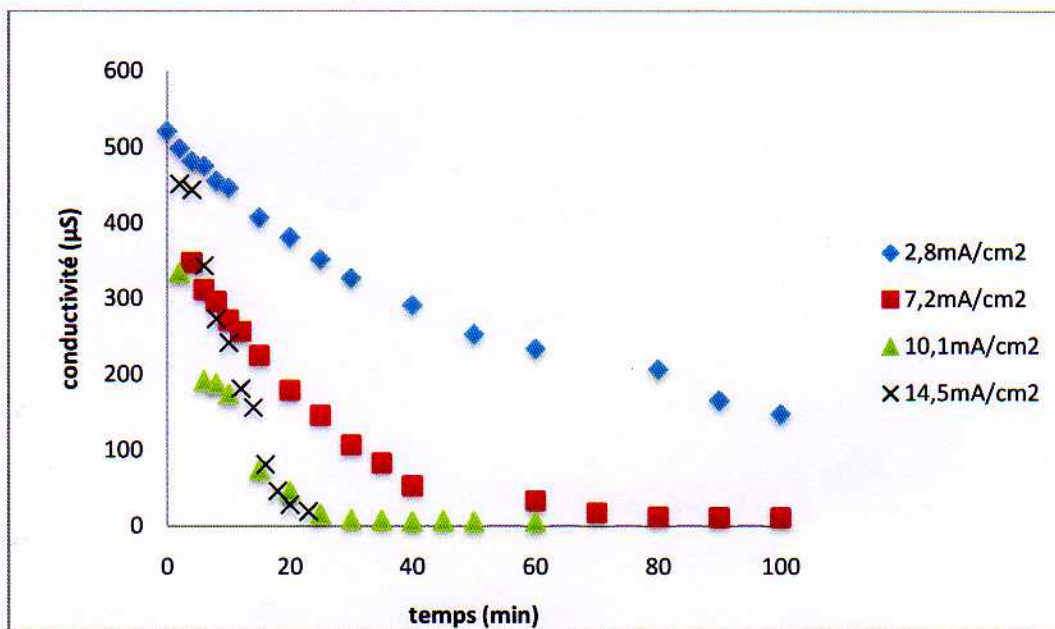


Figure10 : Evolution de la conductivité dans le compartiment concentrât à différentes intensité de courant.

Comme nous pouvons le voir pour la figure 10 concernant la conductivité, celle-ci diminue de façon considérable avec le temps dans le compartiment du diluât ce qui est dû à la migration des ions de ce compartiment vers celui du concentrât ; lorsque nous avons procédé à la mesure de la conductivité dans ce dernier, nous avons remarquer que celle-ci était relativement fixe et élevée, ceci étant dû à la forte concentration en K_2HPO_4 qui exerce un effet tampon, d'où la conductivité qui reste inchangée dans le concentrât, il en est de même pour le pH dans ce compartiment, tant dis que le pH du compartiment diluât diminue de façon que l'on peut qualifier de négligeable mais cette diminution est bien réelle et est due à la migration des ions de ce compartiment vers le concentrât.

Nous avons également représenté la concentration en nitrates en fonction de la densité de courant pour différents temps dans le compartiment concentrât toujours dans le but de trouver l'intensité de courant optimale pour effectuer nos essais.

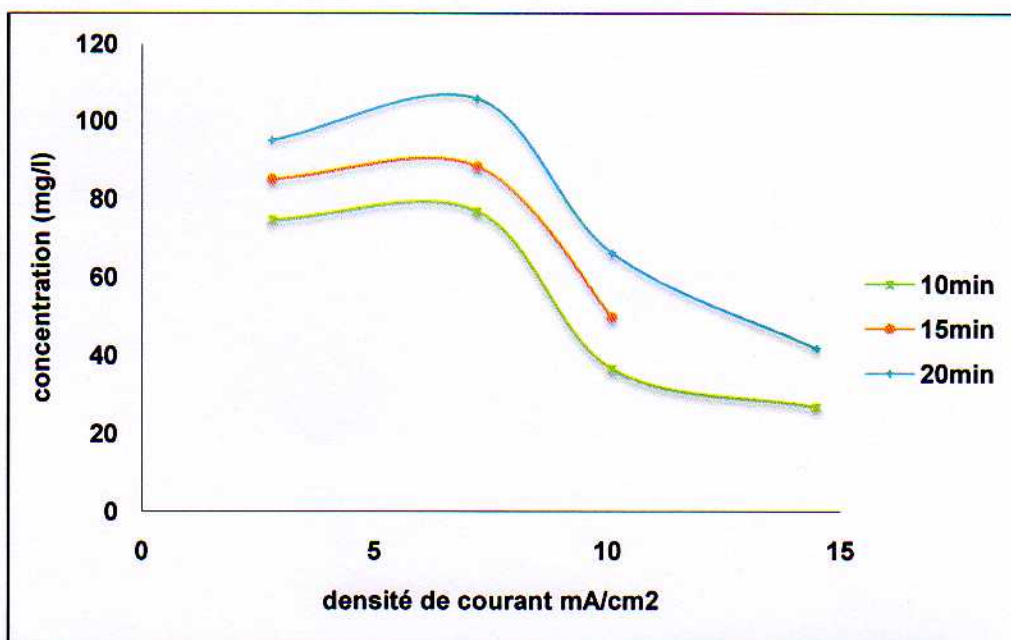


Figure 11 : évolution des concentrations en fonction des densités de courant.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 11, à partir de la densité de courant de $7,2\text{mA/cm}^2$ les concentrations diminuent de façon considérables et nous obtenons une concentration maximale au niveau de cette densité de courant qui correspond à une intensité de 50mA.

Après avoir effectué une variation du courant électrique dans le but d'en chercher l'optimal nous permettant ainsi de procéder à nos essais pour différentes concentrations, nous avons pu faire la synthèse de ces différents résultats qui nous a permis d'orienter notre choix vers l'intensité nous paraissant la plus adaptée et qui se trouve être 50mA, et c'est donc avec cette intensité de courant que nous allons suivre le processus de dénitrification électrochimique, biologique ainsi que leur couplage.

L'étude de la dénitrification par électrodialyse pour différentes concentration en nitrates:

Nous avons effectué une variation de la concentration initiale en nitrates dans le but de voir le phénomène de dénitrification par électrodialyse et d'étudier un changement potentiel à des concentrations nettement supérieures.

Nous avons donc fait varier les concentrations en nitrates de 200 mg/l à 800 mg/l.

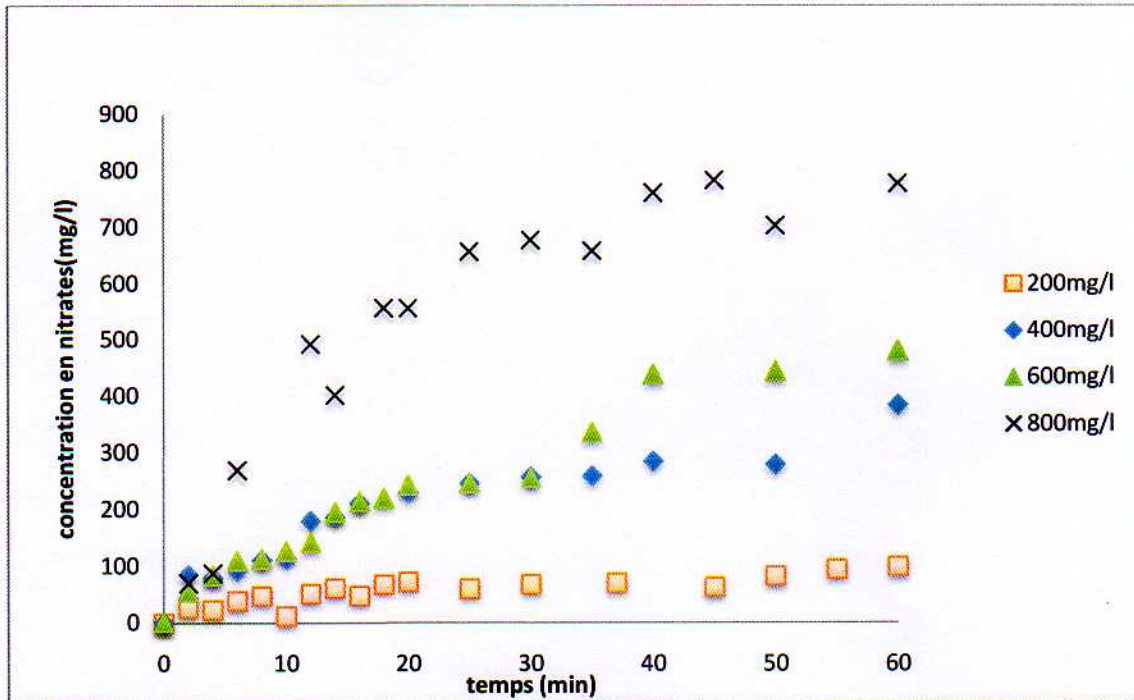


Figure 12 : Evolution de la teneur en nitrates dans le concentrât pour différentes concentrations initiales.

Pour la figure 12 nous pouvons voir l'évolution des nitrates pour une intensité fixée à 50 mA et cela pour différentes concentrations initiales, il nous est possible de constater que plus la concentration en nitrates est élevée plus long sera le temps pris pour atteindre le palier au niveau du concentrât.

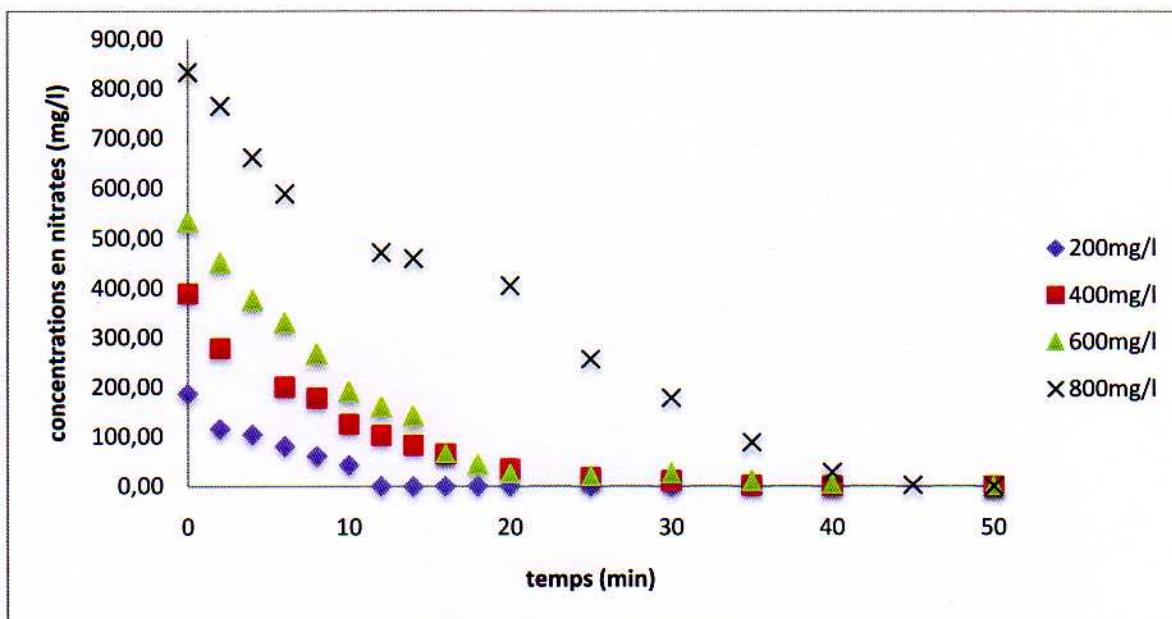


Figure 13 : Evolution de la concentration en nitrates dans le diluât pour les différentes concentrations.

Nous pouvons donc dire que l'augmentation de la concentration en nitrates conduit à une certaine difficulté dans la mesure où il y a plus d'ions à extraire et il faut donc plus de temps pour procéder à la dénitrification complète de ces eaux chargées en nitrates.

Nous avons également représenté les rendements de récupération et d'extraction dans les compartiments concentrât et diluât respectivement.

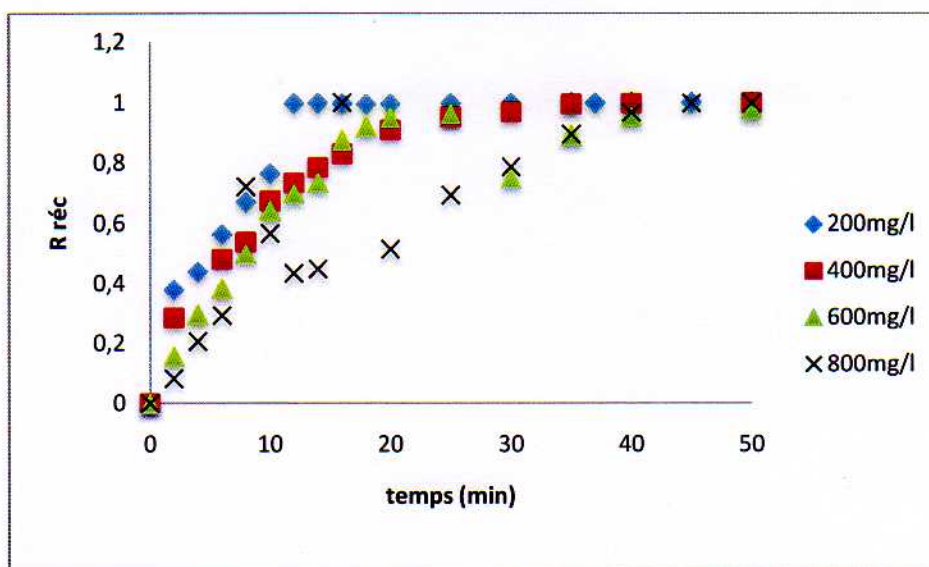


Figure 14 : Evolution du rendement de récupération pour différentes concentration en nitrates.

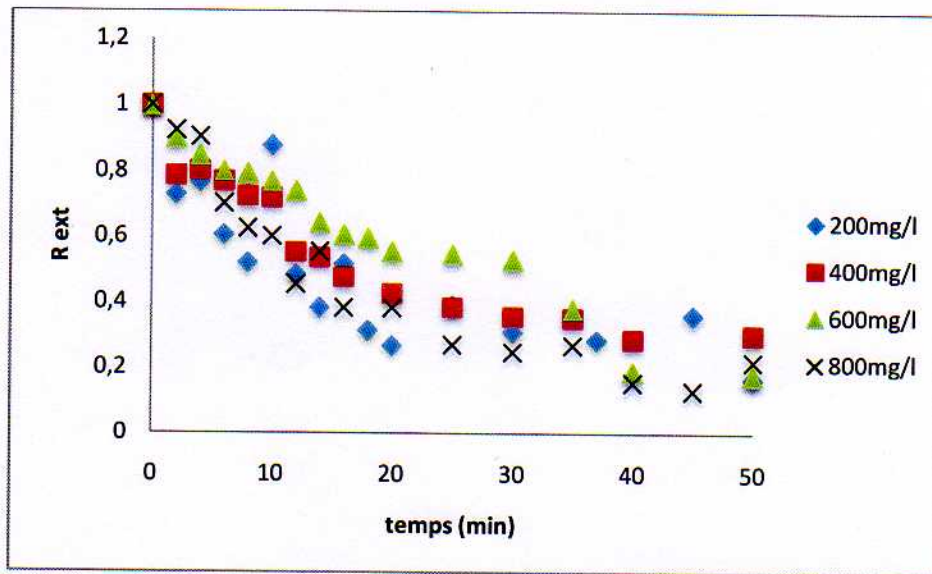


Figure 15 : Evolution du rendement d'extraction pour différentes concentrations en nitrates.

Pour les figures 14 et 15 représentant les rendements d'extraction et de récupération dans les compartiments diluât et concentrât respectivement, il paraît évident qu'un transfert des ions vers le compartiment concentrât a lieu, nous pouvons également voir que cette extraction se fait de façon relativement lente pour les concentrations en nitrates élevées ceci étant dû à une certaine difficulté à extraire tout les ions pour ces fortes concentrations.

Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse :

Etant donnée la non sélectivité des membranes échangeuses d'ions, un problème peut être rencontré lors de la dénitrification par électrodialyse d'eaux provenant de puits ou visant tout simplement à être potabilisée, et cela à cause des ions autres que les nitrates qui peuvent se trouver à des concentrations élevées gênant et ralentissant ainsi le transfert des ions nitrates vers le compartiment concentrât.

Nous allons nous concentrer sur les chlorures et les sulfates du fait de leur présence en concentrations non négligeables dans les eaux algériennes.

Influence de la teneur en ions chlorures :

Pour cela nous avons effectué la dénitrification d'une eau contenant 100mg/l de nitrates à laquelle nous avons ajouté des chlorures sous forme de chlorure de sodium (NaCl) de telle façon à ce que leur concentration atteigne les 50mg/l puis 150mg/l.

Les résultats obtenus pour les deux concentrations en chlorures sont illustrés dans les figures suivantes.

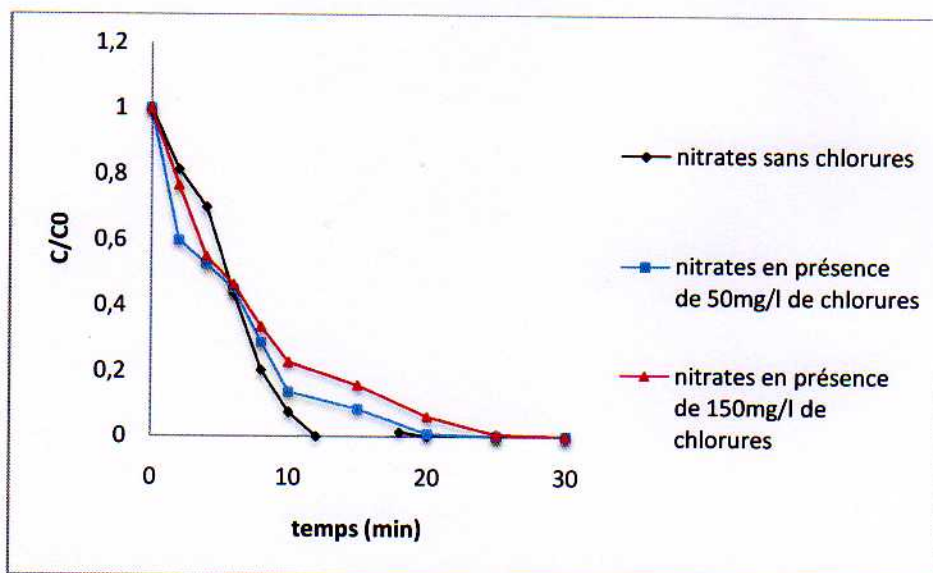


Figure 16 : Evolution de la teneur en nitrates dans le diluât en présence de différentes concentration en chlorures.

Nous remarquons que pour les eaux contenant des chlorures, la dénitrification complète nécessite environ deux fois plus de temps que pour celle qui n'en contient pas, ceci étant dû à la compétition qui naît entre les ions chlorures et les ions nitrates étant tout deux monovalents donc ayant tout deux les mêmes chances de traverser les membranes pour passer d'un compartiment à l'autre.

Nous avons également suivi les concentrations des chlorures dans les compartiments de l'électrodialyseur, la figure suivante représente les concentrations dans le diluât.

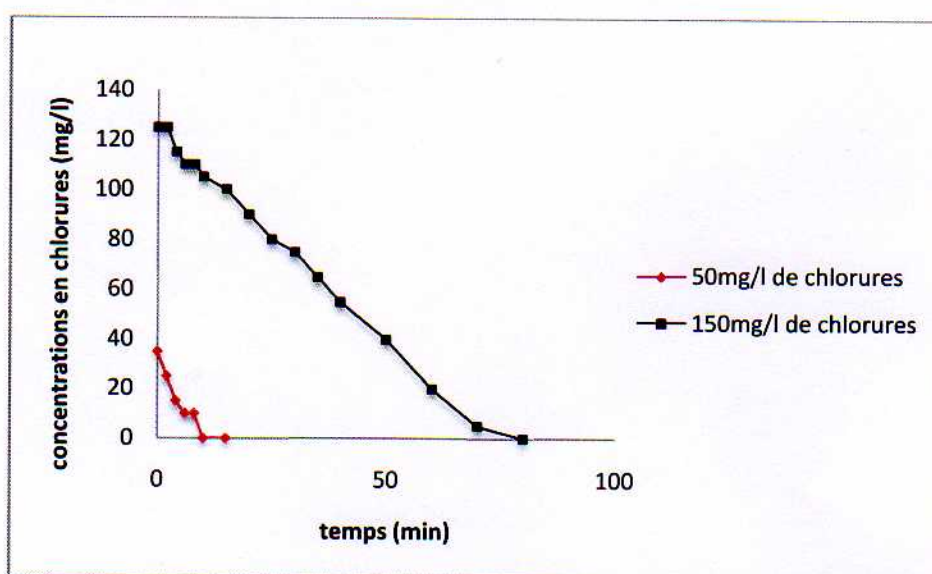


Figure 17 : Evolution de la concentration en chlorures dans le diluât.

D'après la figure 17, nous pouvons affirmer que pour les deux concentrations, il y a eu transfert de chlorures dès le début de la manipulation ce qui indique que le transfert des chlorures se fait avec la dénitrification.

Voici les rendements d'extraction et de récupération des nitrates et chlorures pour les différentes concentrations en chlorures.

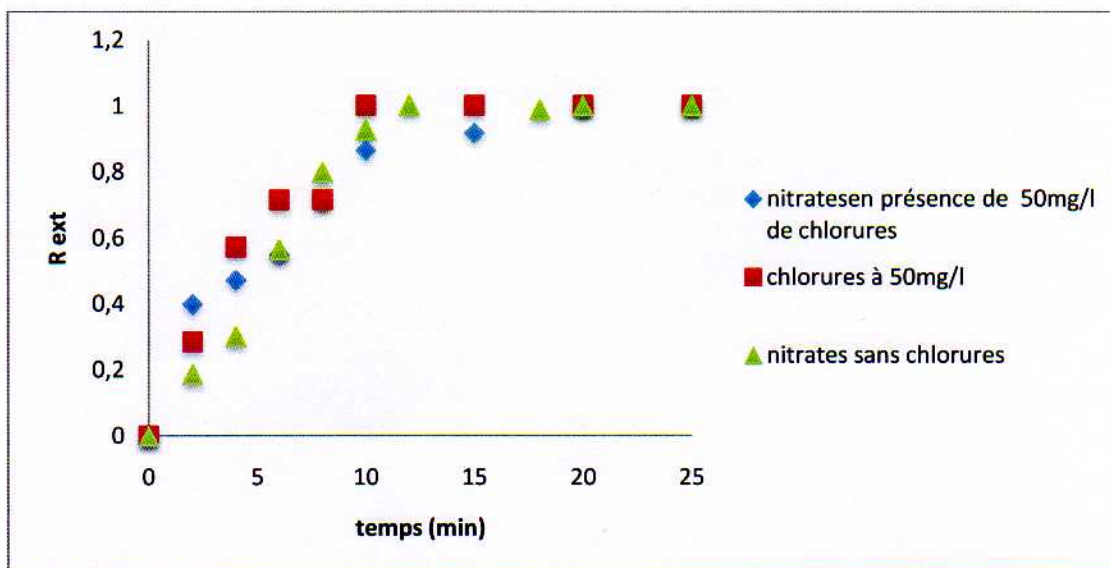


Figure 18 : Evolution des rendements d'extraction des nitrates et chlorures dans le diluât avec une concentration en chlorures de 50mg/l.

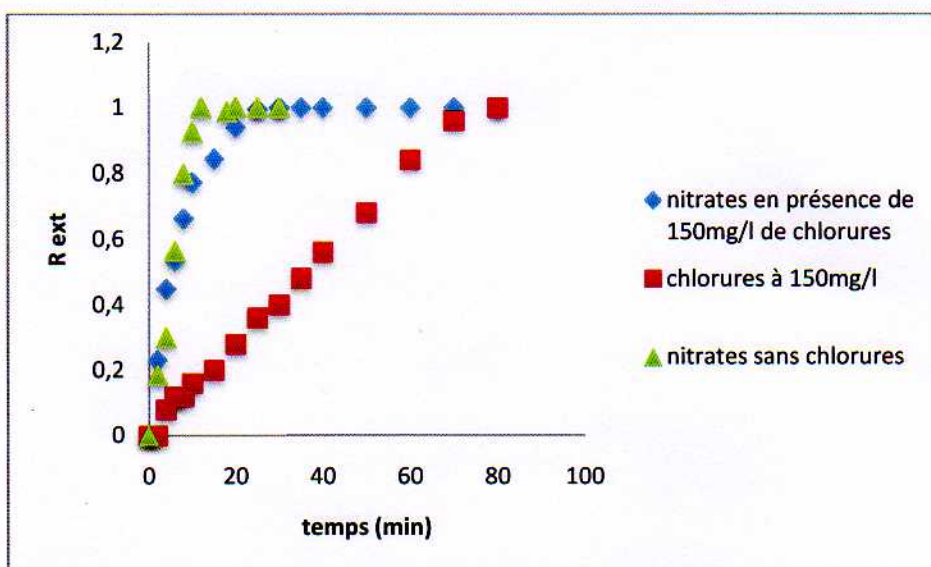


Figure 19 : Evolution des rendements d'extraction des nitrates et chlorures dans le diluât avec une concentration en chlorures de 150mg/l.

D'après les figures représentant les rendements d'extraction, nous remarquons que l'extraction des ions nitrates se fait plus lentement en présence de chlorures, donc la migration des nitrates est ralentie par la présence des chlorures qui constituent une concurrence.

Nous pouvons aussi remarquer qu'en ce qui concerne l'essai avec une concentration de 50mg/l de chlorures, ces derniers migrent légèrement plus rapidement que les nitrates vers le compartiment concentrât, ce qui est tout à fait logique du fait de la mobilité des ions chlorures qui se trouve être plus élevée que celle des nitrates, cependant cette différence est peu perceptible du fait que les deux courbes de rendement se superposent pratiquement car les deux mobilités sont très proches. ($\mu_{\text{NO}_3^-}=64$ et $\mu_{\text{Cl}^-}=68$ ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) / ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$) $\cdot 10^5$).

Nous pouvons donc dire que la présence des chlorures dans une eau qui doit subir une dénitrification par électrodialyse ralentit la migration des nitrates, et ceci est en accord avec les travaux de Gavach et Al.

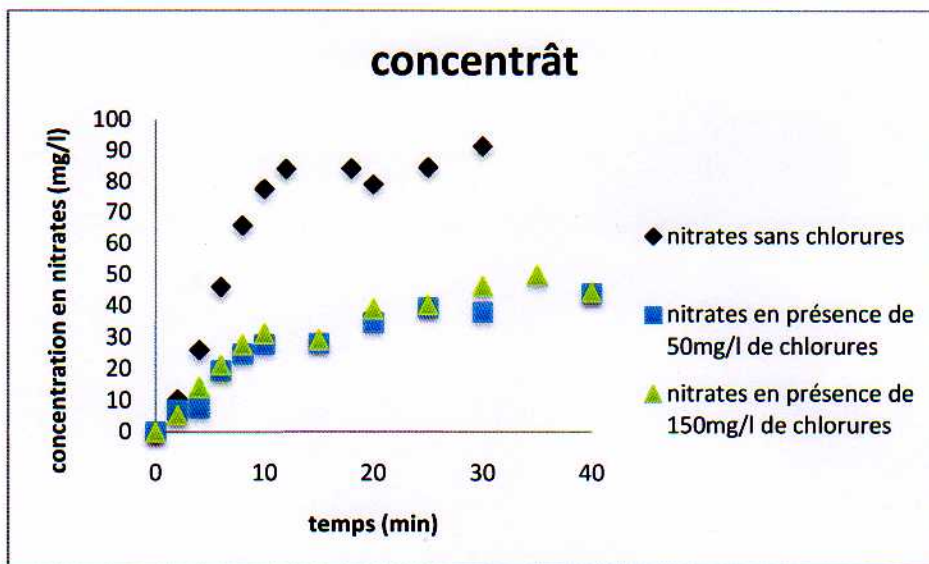


Figure 20 : Evolution des nitrates dans le concentrât en présence de différentes concentration en chlorures.

Nous pouvons remarquer que pour l'eau qui ne contient pas de chlorures, la dénitrification se fait plus rapidement que pour celle contenant des chlorures, nous pouvons donc dire qu'il y a effectivement influence des chlorures sur le procédé de dénitrification, nous pouvons cependant remarquer que les deux courbes avec les différentes concentrations en chlorures se superposent presque donc la différence entre les concentrations en chlorures n'influent pas sur le taux de nitrates extrait.

La figure 21 représente les différentes concentrations en chlorures dans le compartiment du concentrât.

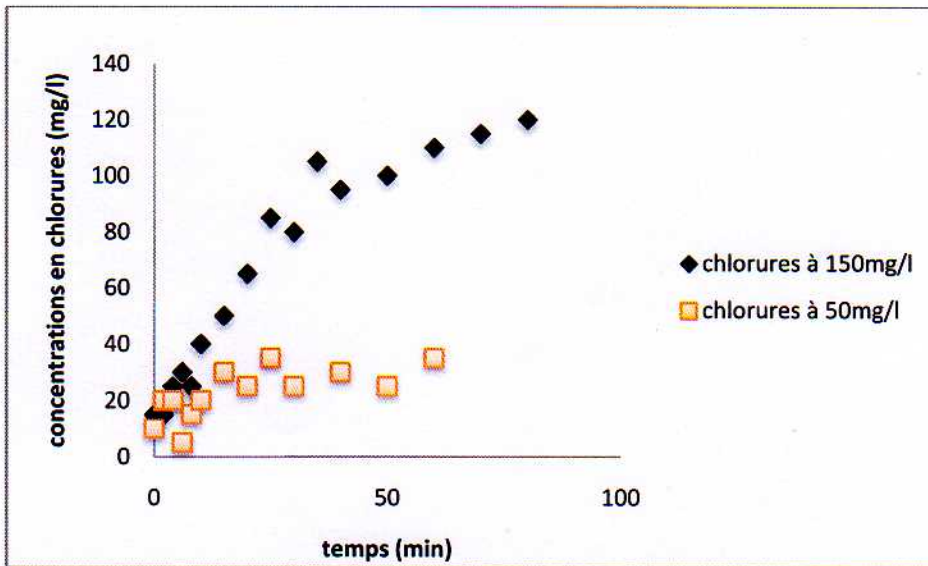


Figure 21 : Evolution des chlorures dans le concentrât.

Le transfert des ions chlorures se fait assez rapidement du compartiment diluât vers le compartiment concentrât et de la même façon que peut se faire le transfert des ions nitrates et en prenant un temps relativement proche de leur transfert.

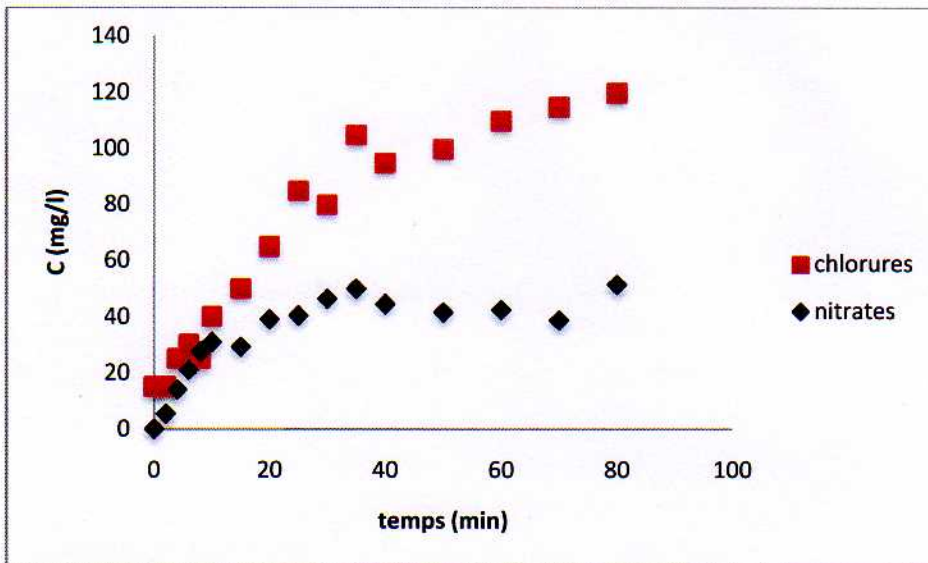


Figure 22 : Evolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât pour une concentration en chlorures de 150mg/l.

Les figures 21 et 22 représentent l'évolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât pour différentes concentration de chlorures, les figures nous montre clairement que la présence

de chlorures influe sur le transfert des ions nitrates cela pouvant être expliqué par le poids moléculaire des ions chlorures qui est plus petit que celui des nitrates et que donc malgré le fait qu'il n'y ait aucune spécificité concernant les membranes et leurs sélectivités il y a quand même une petite préférences pour les ions monovalents avec un poids moléculaire moindre.

Influence de la teneur en ions sulfates :

Nous avons aussi étudié l'influence des sulfates sur la dénitrification par électrodialyse et cela en utilisant deux concentrations en sulfates à savoir 200 et 400mg/l et bien entendu en maintenant des conditions opératoires fixes et en ajoutant à la solution destinée à la dénitrification du sulfate sous forme de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

Les résultats obtenus de l'électrodialyse sont dans la figure suivante.

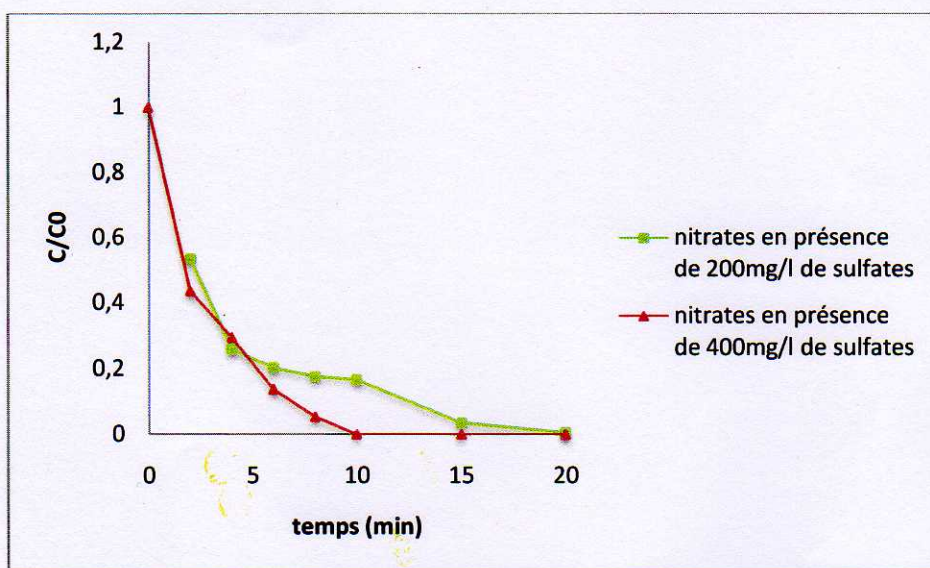


Figure 23 : Evolution de la concentration des nitrates dans le compartiment diluât en présence de sulfates.

Comme nous pouvons le constater dans la figure, les pentes des deux courbes correspondant au transfert des nitrates vers le concentrât en présence de sulfates sont presque identiques, ce qui démontre une faible influence des sulfates sur la dénitrification.

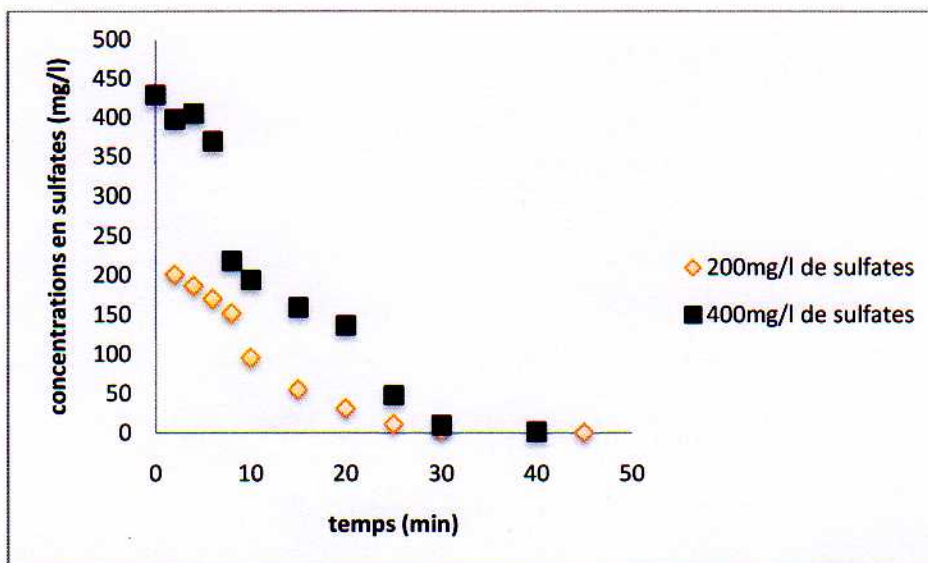


Figure 24 : Evolution des sulfates dans le compartiment diluât.

Comme nous pouvons le voir sur la figure, l'élimination des sulfates a été aussi concluante que celle des nitrates, il nous a même été possible d'effectuer la désulfatation complète de l'eau.

Les figures suivantes représente l'évolution dans le concentrât.

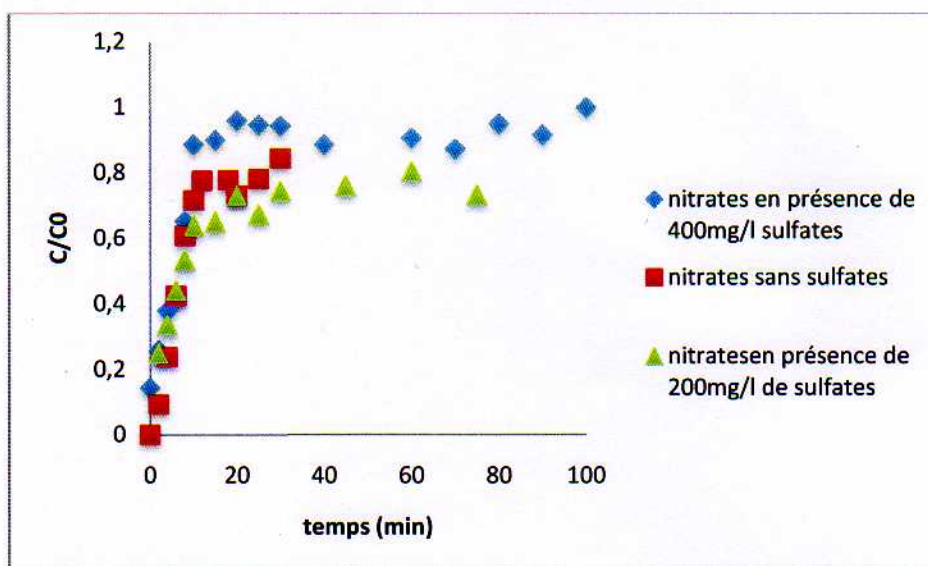


Figure 25 : Evolution des nitrates dans le concentrât pour différentes concentrations en sulfates.

Comme nous pouvons le remarquer également dans le concentrât, la pente des courbes de nitrates sont pratiquement les mêmes et l'extraction des ions nitrates en présence de chlorures se fait de façon aussi rapide qu'en l'absence de ces derniers, nous pouvons donc dire que les sulfates n'ont pas énormément d'influence sur la dénitrification par électrodialyse.

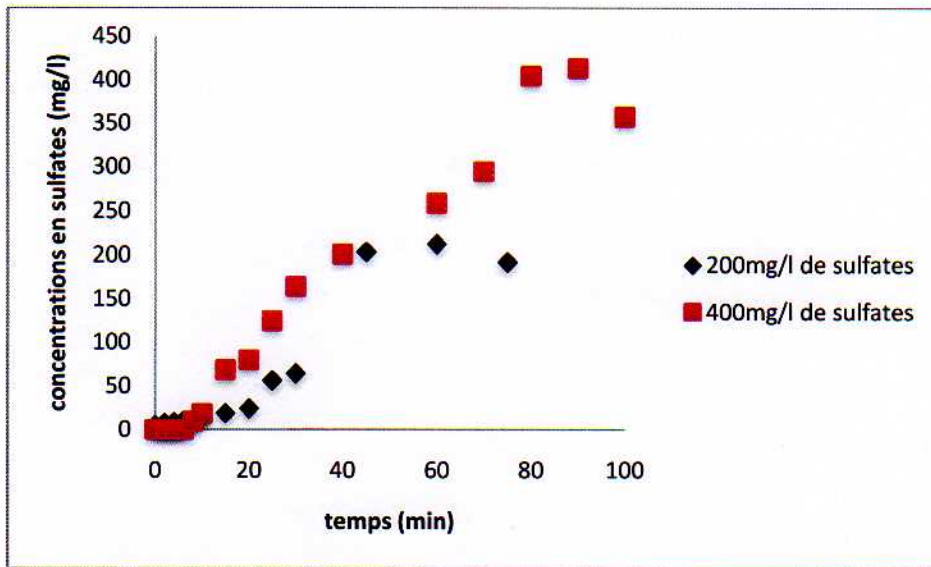


Figure 26 : Evolution des sulfates dans le concentrât.

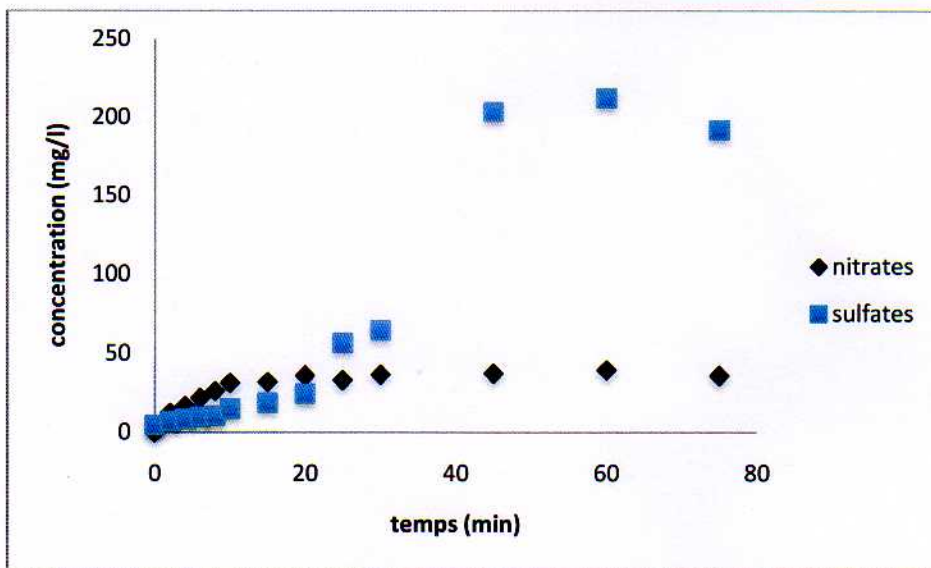


Figure27 : Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât pour une concentration de 200mg/l en sulfates.

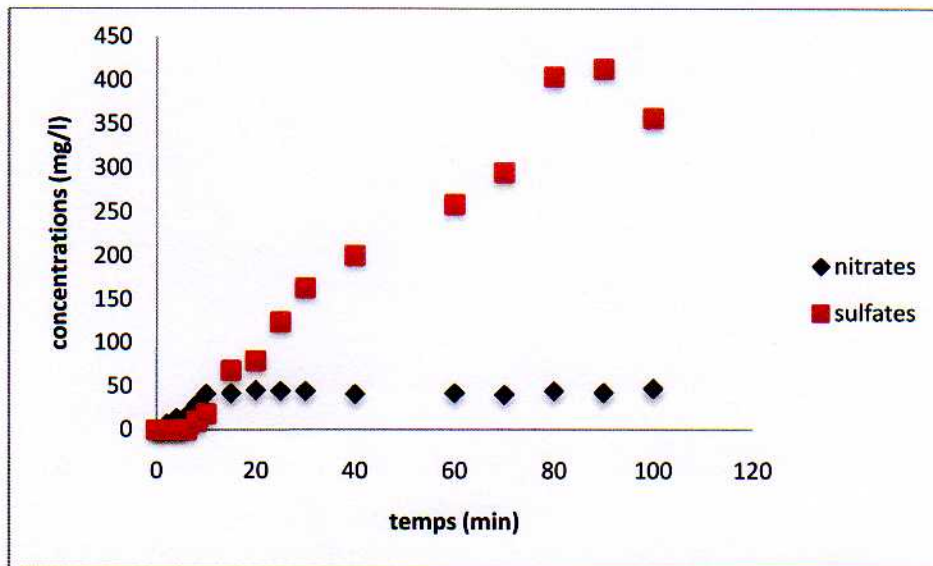


Figure 28: Evolution des nitrates et sulfates dans le concentrât pour une concentration de 400mg/l en sulfates.

D'après les figures 26, 27, et 28 nous remarquons que les ions sulfates mettent du temps pour apparaître dans le compartiment du concentrât malgré le fait que leur concentration diminue dans le diluât, nous remarquons aussi que les nitrates apparaissent bien avant les sulfates dans le concentrât, cela peut s'expliquer par le phénomène d'adsorption des ions sulfates sur les membranes de l'électrodialyseur en premier lieu puis leur libération après quelques instants, nous pouvons donc dire que les ions nitrates ont plus de facilité que les ions sulfates à passer à travers les membranes et que par conséquent leur adsorption est moins importante.

Pour avoir une idée plus précise, nous avons établi les bilans de masse pour chaque entité chimique, à savoir les nitrates et sulfates et pour les différents teneurs en sulfates.

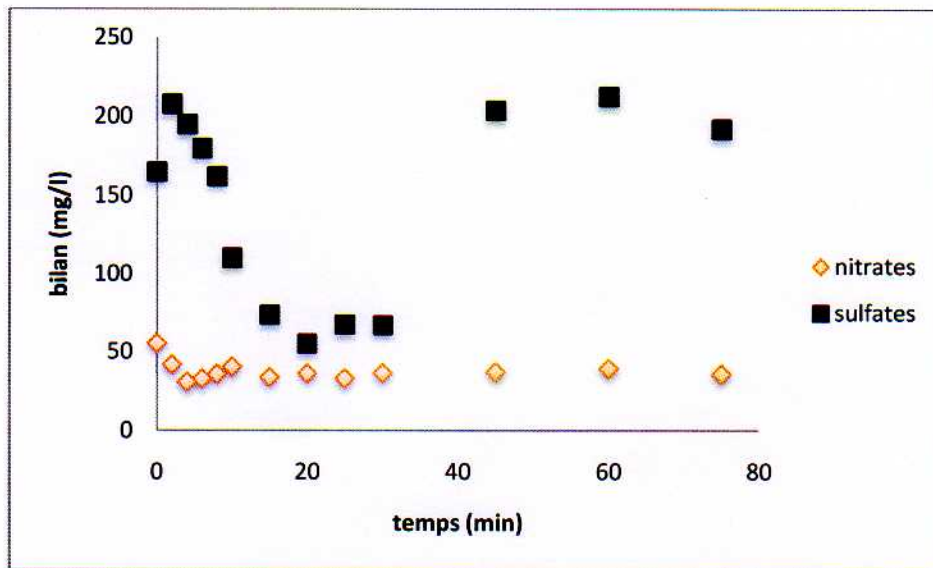


Figure 29 : Bilan de masse pour les nitrates et sulfates avec les sulfates à 200mg/l.

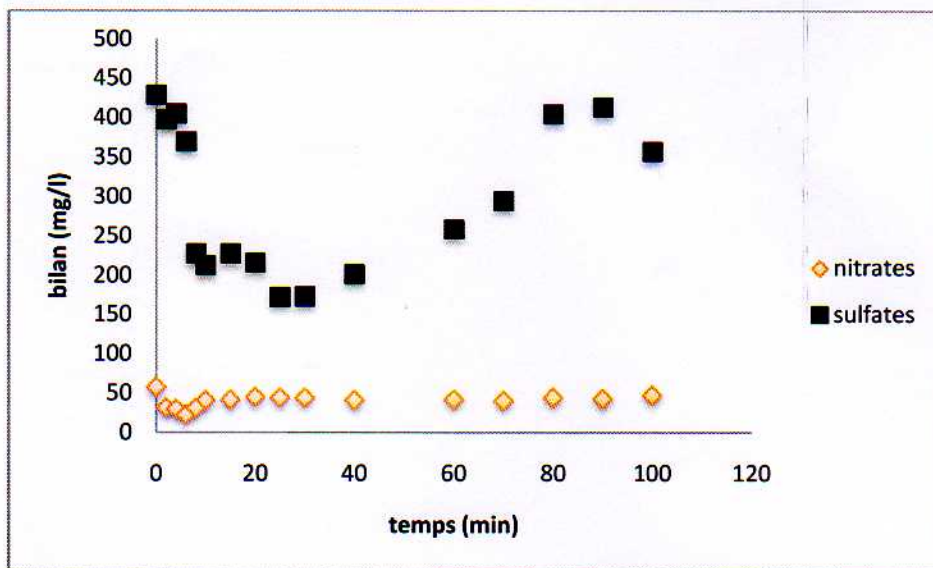


Figure 30 : Bilan de masse pour les nitrates et sulfates avec les sulfates à 400mg/l.

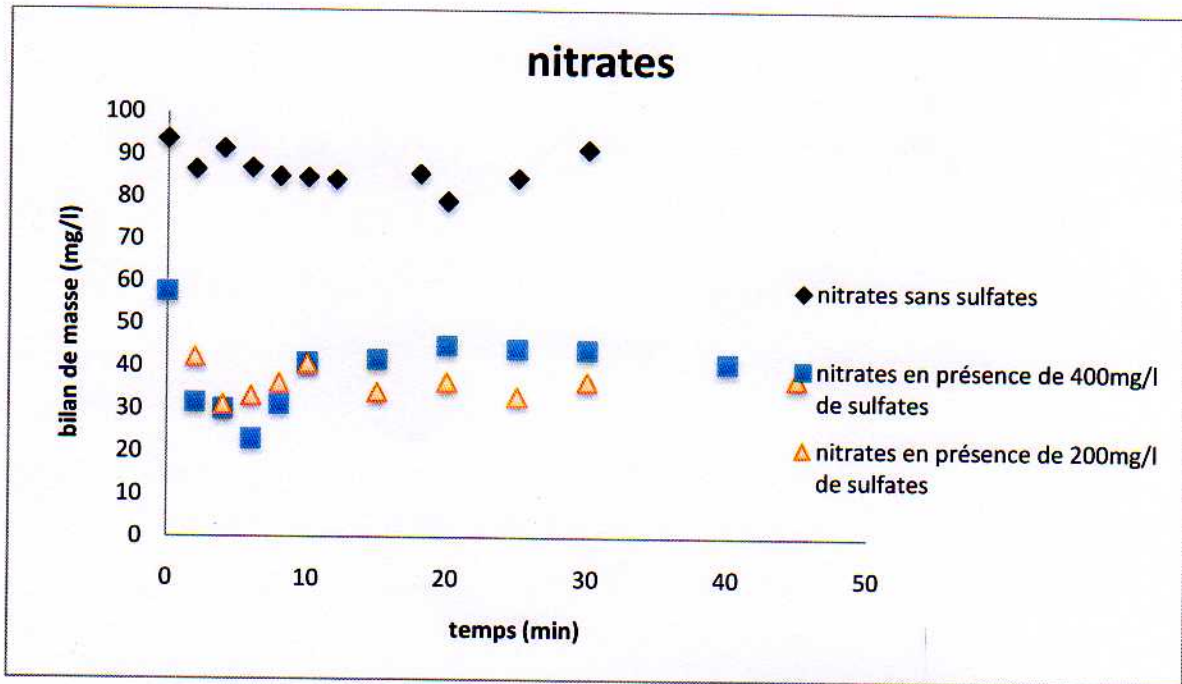


Figure 31 : Bilan de masse des nitrates pour différentes concentrations en sulfates.

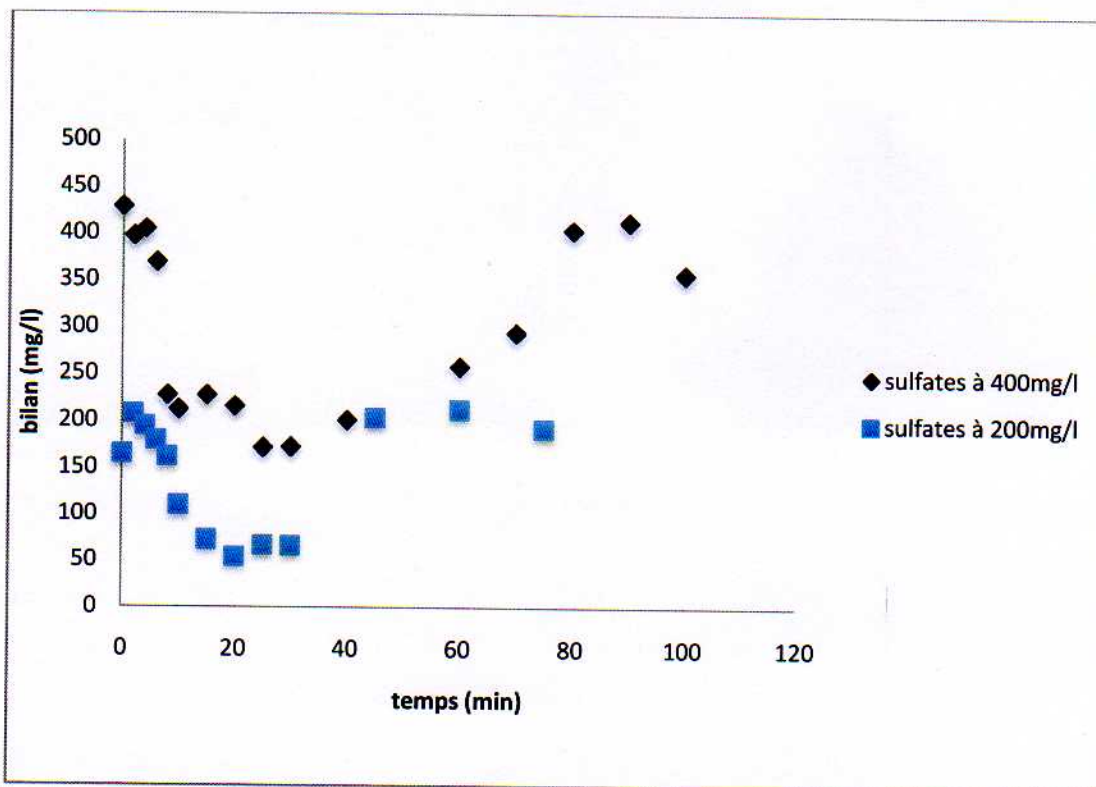


Figure 32 : Bilan de masse des sulfates pour les différentes concentrations de sulfates utilisées.

Comme nous le voyons pour les figures 29, 30, 31 et 32, il y a toujours une chute du bilan qui est comme nous l'avons précédemment expliqué due à l'adsorption des ions sur les membranes, mais dans ce cas là précisément la chute pour les sulfates est nettement plus importante que pour les nitrates car elle est de l'ordre de 50% environ. Nous pouvons également remarquer qu'au-delà de 30min le bilan de masse commence à remonter pour ensuite se stabiliser et cela est dû à la saturation des membranes en ions ce qui permet donc le passage.

Par contre en ce qui concerne les nitrates, il y a toujours une chute du bilan mais celle-ci est minime comparé à celle des sulfates nous pouvons donc dire que les sulfates ont tendance à concurrencer les nitrates lors de l'adsorption ce qui permet aux nitrates de passer plus rapidement du diluât au concentrât, nous pouvons également souligner le fait que les ions nitrates ont plus de facilité à passer à travers les membranes du fait que ce soit des ions monovalents contrairement aux ions sulfates qui sont bivalents.

Et donc la concentration en ions sulfates n'influe pas sur le bon déroulement du procédé de dénitrification par électrodialyse.

Partie biologique :

Le procédé d'électrodialyse concentre la pollution, et on se retrouve donc avec une concentration élevée dans le concentrât que l'on doit réduire par procédé biologique. Nous avons tout d'abord effectué une dénitrification biologique en système discontinu, et pour cela nous avons pris 500ml de boue dénitrifiante à la quelle nous avons ajouté 500ml d'alimentation avec une concentration en nitrates de 100mg/l et nous avons laissé le réacteur en agitation tout en prélevant à des temps précis des volumes d'échantillon à analyser. Dans ces conditions nous avons étudié l'influence des chlorures et des sulfates sur la dénitrification en y rajoutant du NaCl et Na₂SO₄ à différentes concentrations.

Influence des chlorures dans la dénitrification biologique :

Nous avons effectué une dénitrification biologique d'une eau contenant 100mg/l de nitrates en présence de différentes concentrations en chlorures allant de 200mg/l à 8000mg/l.

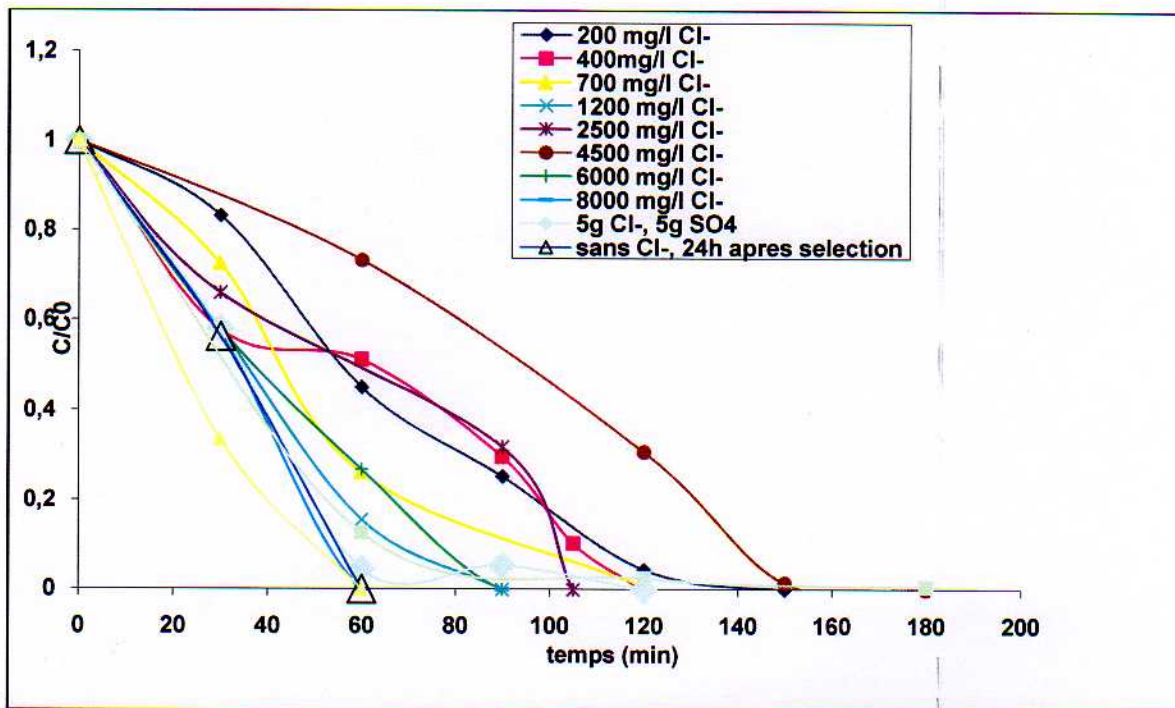


Figure33 : L'évolution des nitrates pour différentes concentrations en chlorures.

Nous pouvons remarquer que la dénitrification par voie biologique est totale mais comme on peut le voir, plus la concentration des chlorures augmente plus la vitesse de dénitrification ralentie.

Nous pouvons également voir que pour certaines concentrations élevées le procédé ne prend pas beaucoup de temps alors que pour d'autres concentrations en chlorures moins élevées il prend plus de temps pour des essais effectués le même jour. Il semblerait qu'en présence de chlorures, l'enzyme nitrate réductase soit partiellement inactive sous l'effet du stress.

Nous avons effectué une dénitrification par voie biologique à différents temps dans le but de suivre l'adaptation des bactéries.

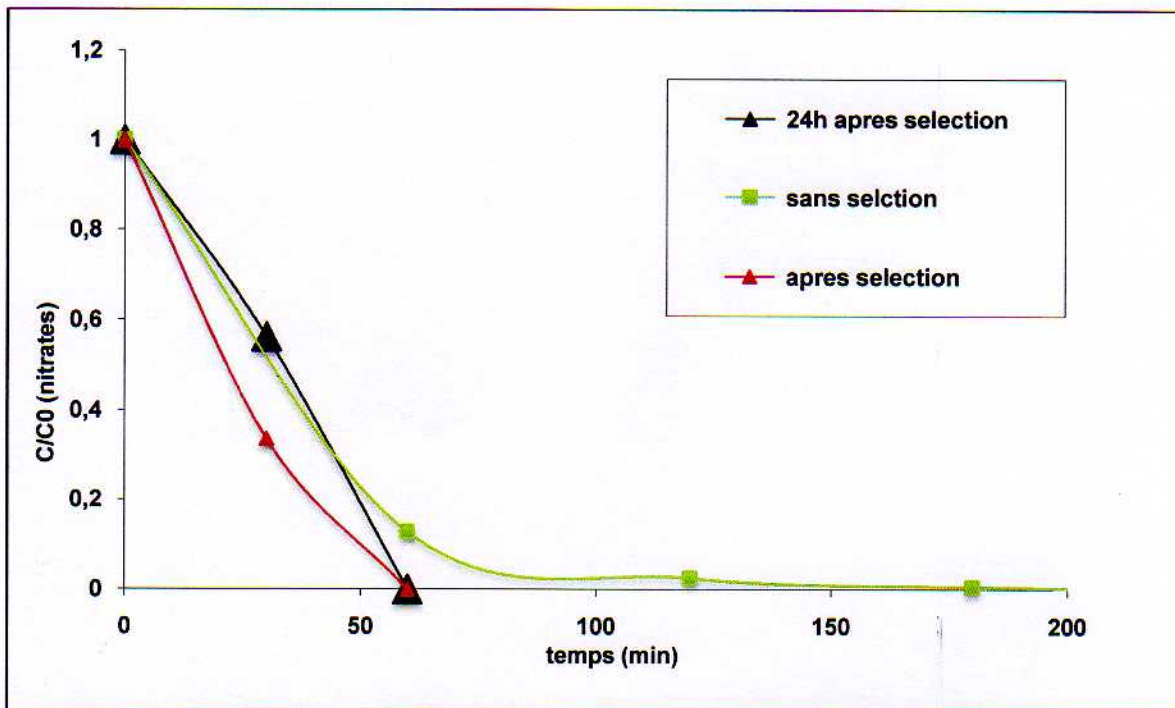


Figure 34 : L'évolution des nitrates en fonction du temps.

Ainsi sur cette figure nous pouvons remarquer qu'avant sélection la dénitrification prend à approximativement 80min par contre pour la dénitrification après sélection elle ne dépasse pas les 60min.

Le fait d'avoir concentré le milieu en chlorure, le micro-organisme ayant résisté au stress subi par cet excès de concentration en chlorure, n'en est que plus performant et donc mis en présence d'un milieu à dénitrifié exempt de chlorures consomme les nitrates en plus grande quantité.

Nous avons également suivi l'évolution des nitrites issus de la transformation des nitrates dans le système en discontinu, les résultats sont illustrés dans les figures qui suivent.

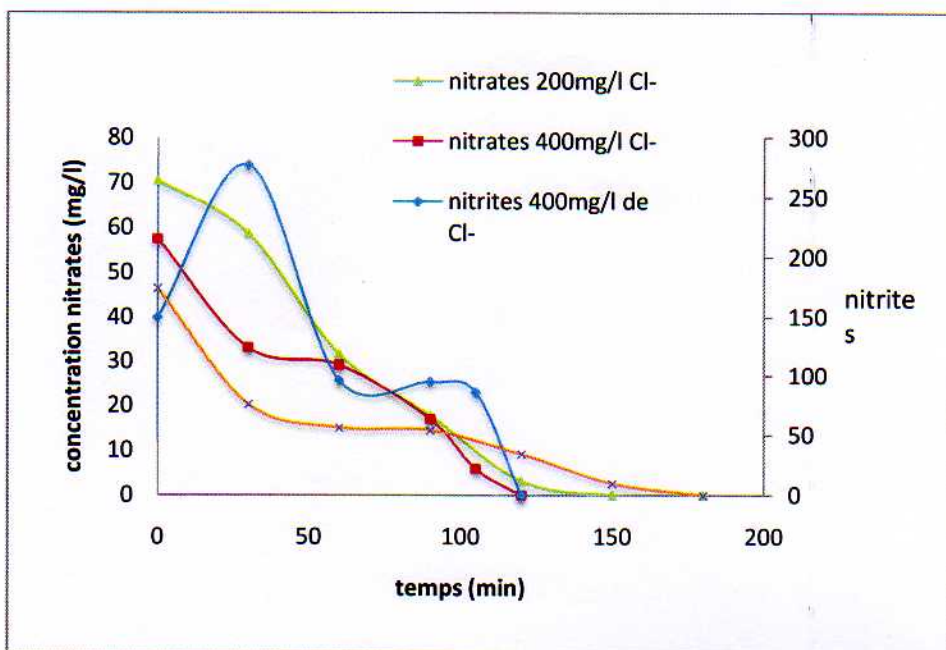


Figure 35 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 200 et 400mg/l de Cl-.

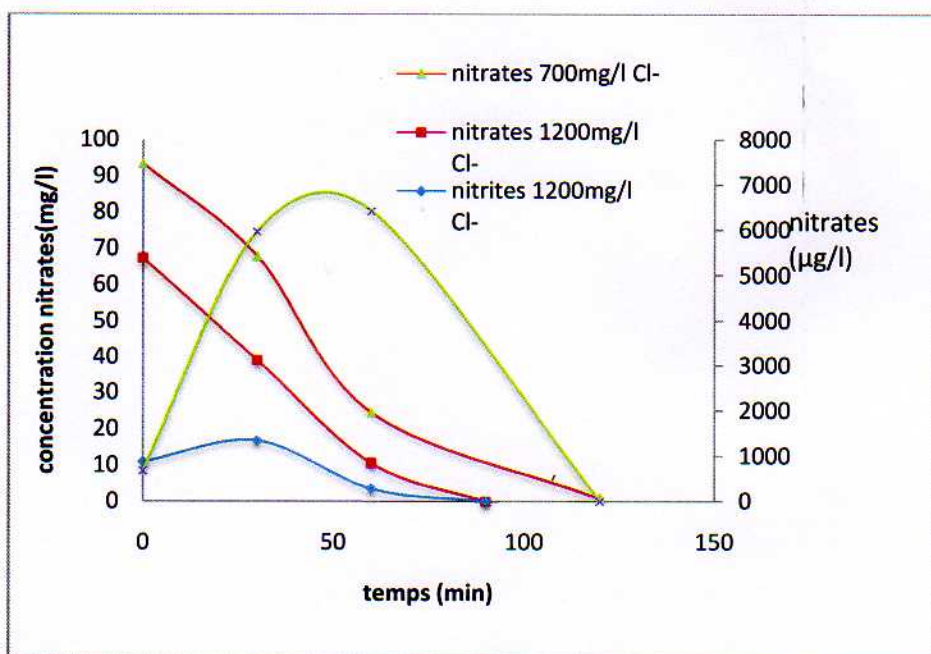


Figure 36 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 700 et 1200mg/l de Cl-.

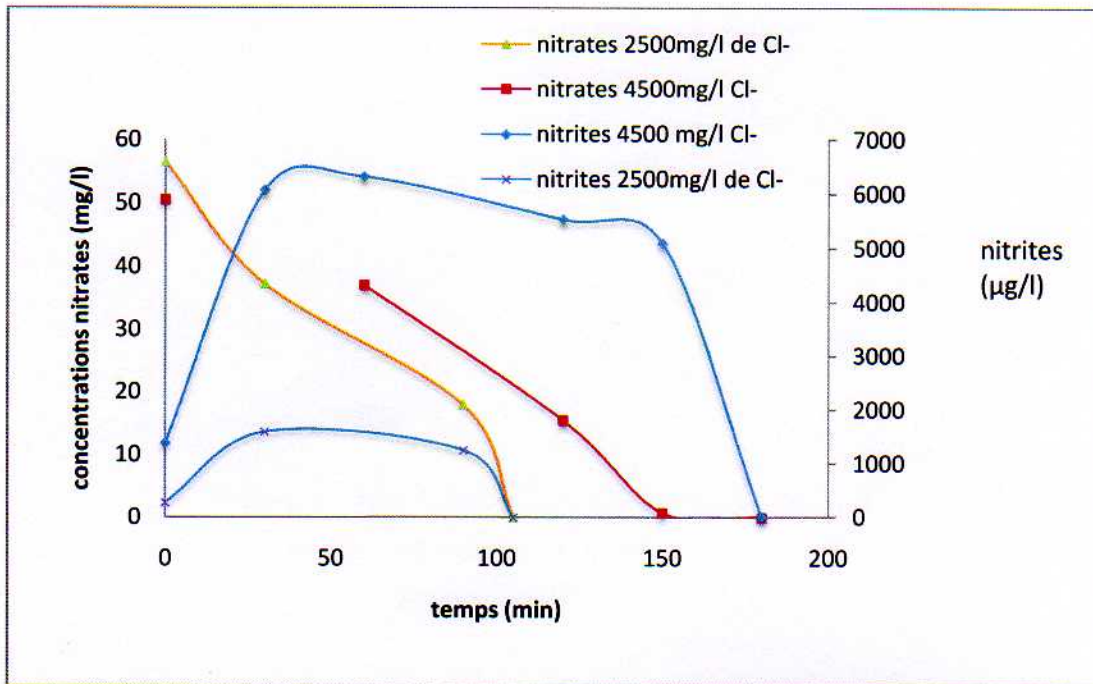


Figure 37 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 2500 et 4500mg/l de Cl-.

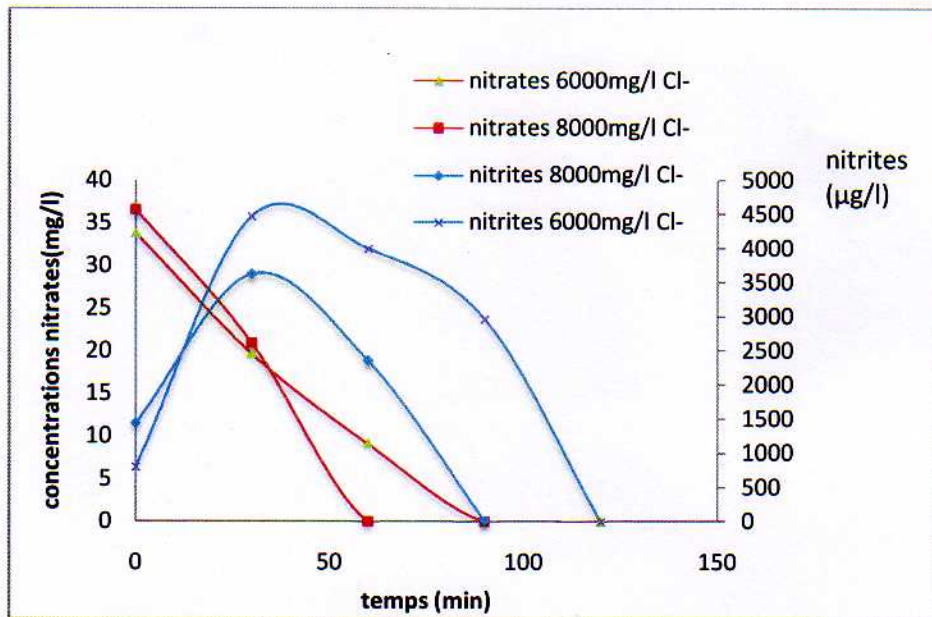


Figure 38 : Evolution des nitrates et des nitrites dans le système discontinu pour 6000 et 8000mg/l de Cl-.

Les figures 35, 36, 37 et 38 illustrent l'évolution des nitrites dans le milieu et comme nous pouvons le voir le taux de nitrite grimpe au fur et à mesure que celui des nitrates diminue, puis il arrive à un certain maximum et commence à diminuer jusqu'à s'annuler ou presque, ceci est dû à la transformation des ions nitrates initiaux en ions nitrites qui seront à leur tour transformés en azote moléculaire d'où leur disparition.

Nous avons également représenté l'évolution des chlorures dans le système discontinu pour les différentes concentrations.

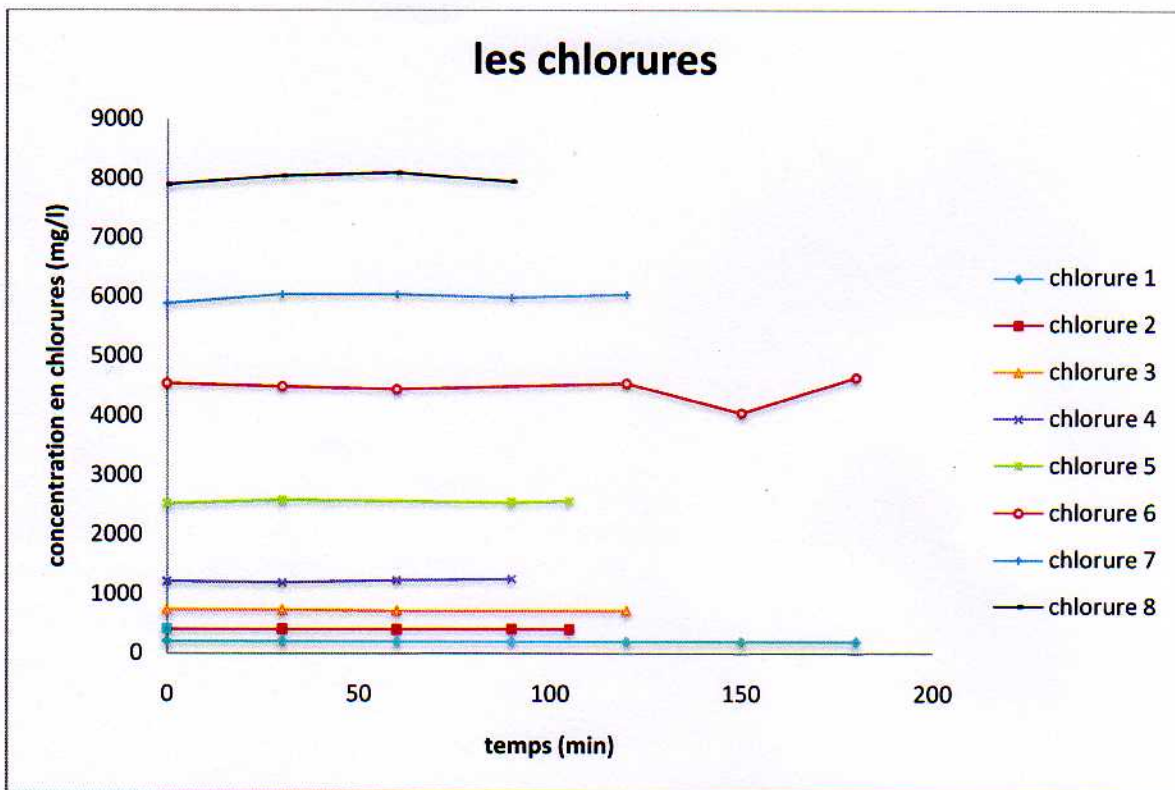


Figure 39: Evolution des chlorures dans le système discontinu.

Comme nous pouvons le remarquer, la concentration en chlorures dans le système discontinu est stable, elle reste constante ce qui nous prouve que les bactéries ne consomment pas les chlorures et que donc s'il y a influence sur le procédé biologique ceci n'est pas dû à leur consommation.

Influence des sulfates sur la dénitrification biologique :

Nous avons également étudié l'influence des sulfates sur le procédé de dénitrification biologique et les résultats obtenus sont illustrés sur les figures suivantes.

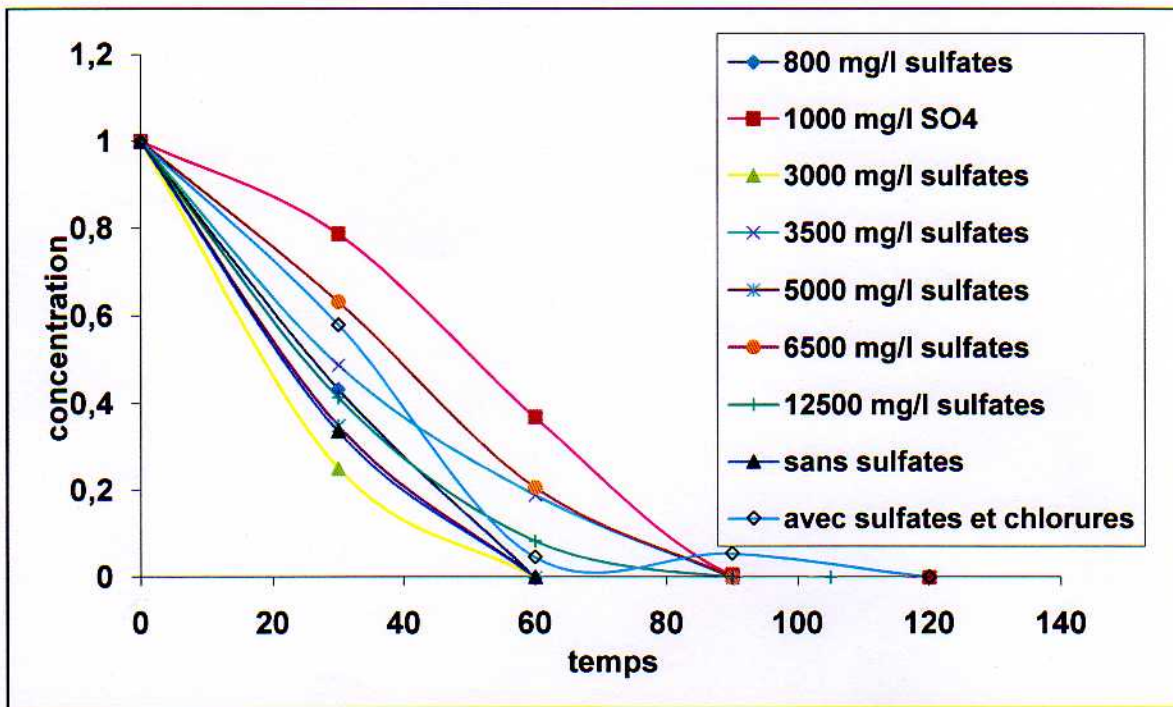


Figure 40 : Evolution des nitrates pour différentes concentrations en sulfates.

Nous pouvons également remarquer et de la même façon que pour les chlorures que la dénitrification est totale pour les différentes concentrations en sulfates, celle-ci prend au maximum 90min. il est à noter aussi qu'il y a également adaptation des bactéries pour certaines concentrations élevées et donc consommation rapide des nitrates.

L'évolution des nitrites dans le système discontinu a également été suivie pour les différentes concentrations en sulfates et est présentée sur les figures suivantes.

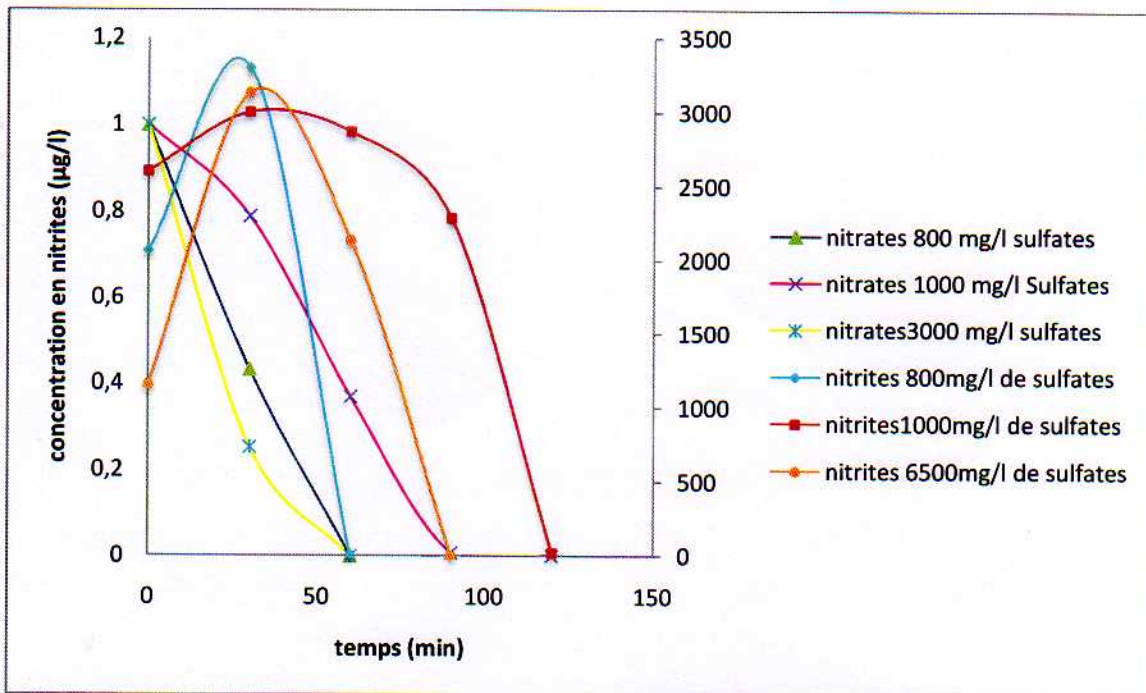


Figure 41 : Evolution des nitrates et des nitrites pour 800, 1000 et 3000mg/l de sulfates.

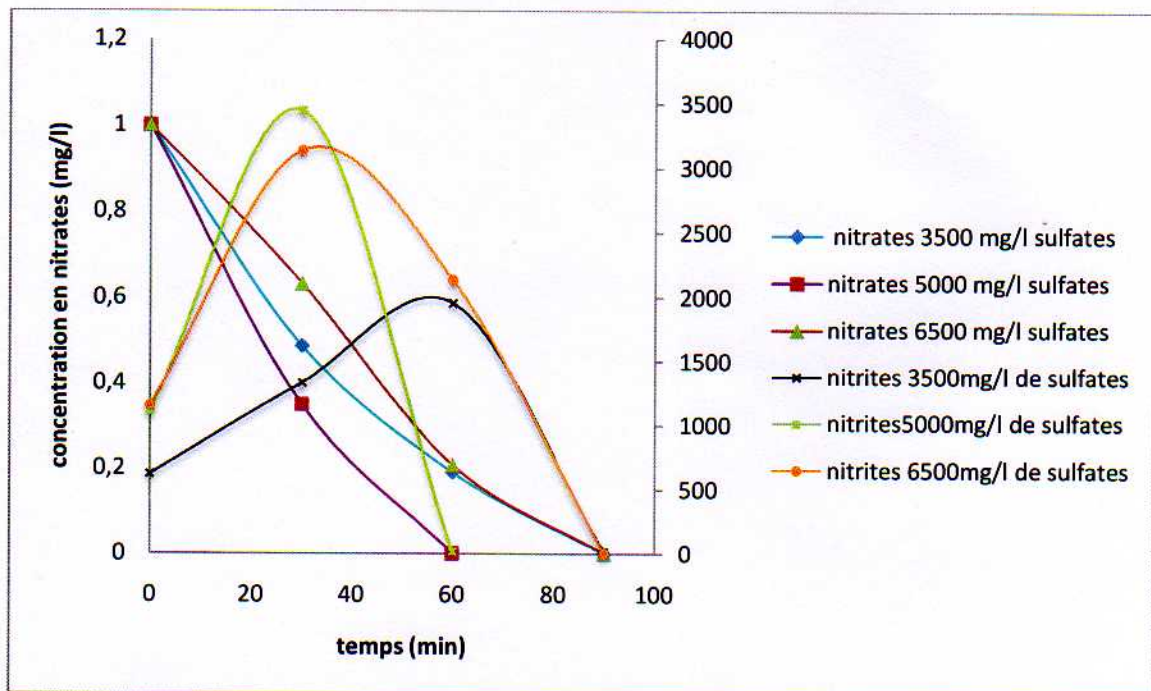


Figure 42 : Evolution des nitrates et des nitrites pour 3500, 5000 et 6500mg/l de sulfates.

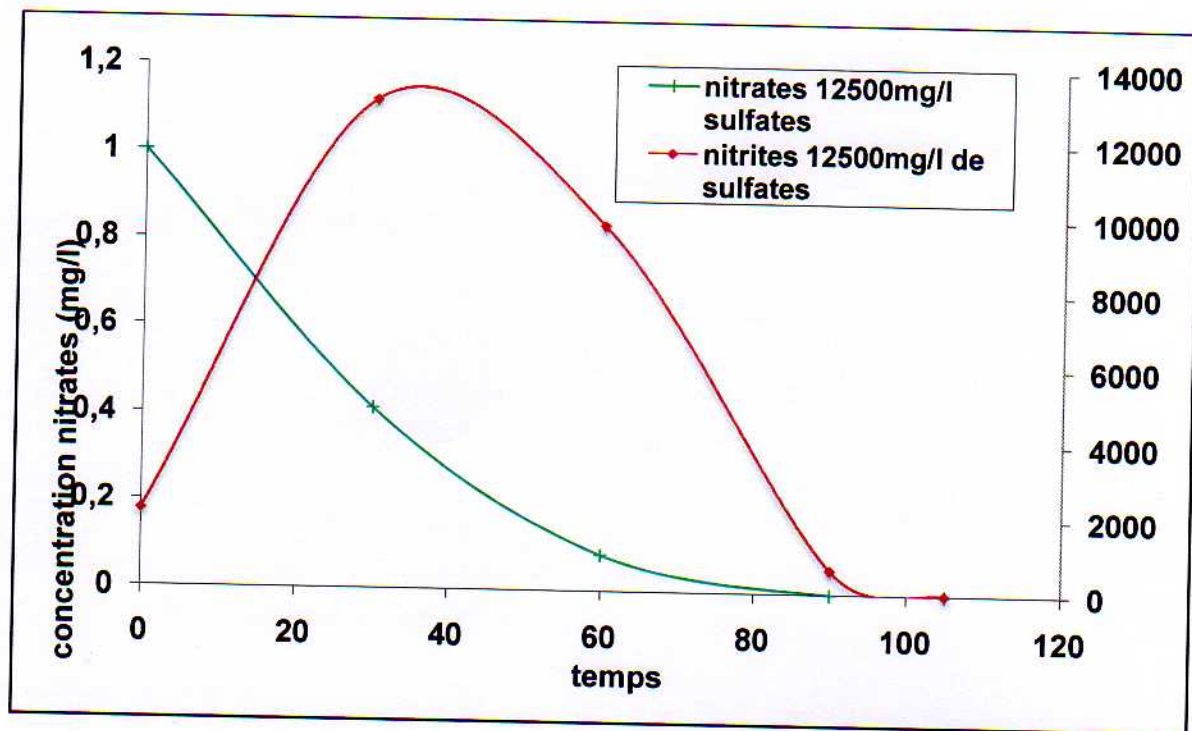


Figure 43 : Evolution des nitrates et nitrites pour 12500mg/l de sulfates.

Comme nous pouvons le voir clairement au fur et à mesure que les nitrates diminuent les nitrites augmentent jusqu'à une concentration maximale puis diminuent jusqu'à leur disparition totale ou presque et cela comme nous l'avons déjà expliqué est dû à la transformation des nitrates en nitrites puis en azote moléculaire.

Nous pouvons aussi remarquer sur les figures, que nous avons effectué un essai en système discontinu avec des concentrations élevées en chlorures et en sulfates en même temps et le résultat est illustré dans la figure 44

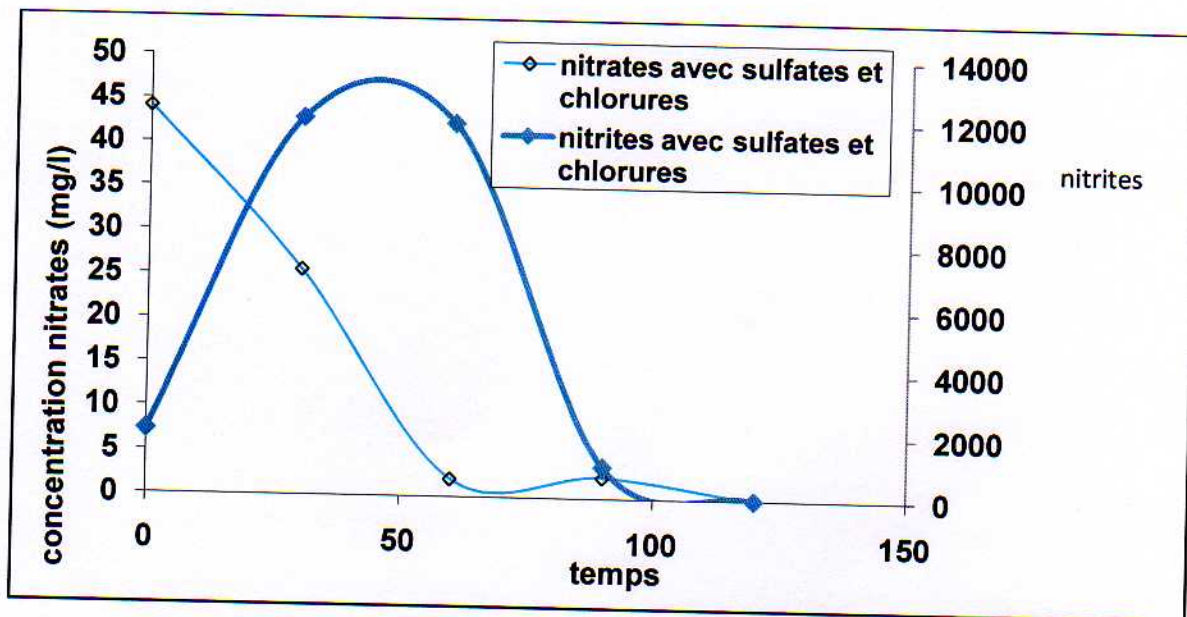


Figure 44 : Evolution des nitrates et nitrites avec présence de chlorures et sulfates.

Et d'après la figure nous pouvons voir que la dénitrification s'effectue normalement et que celle-ci prend en moyenne 100min avec une dénitrification totale et une transformation totale des nitrites en azote moléculaire.

Comme pour l'influence des chlorures nous avons suivi l'évolution des sulfates pour le procédé de dénitrification biologique.

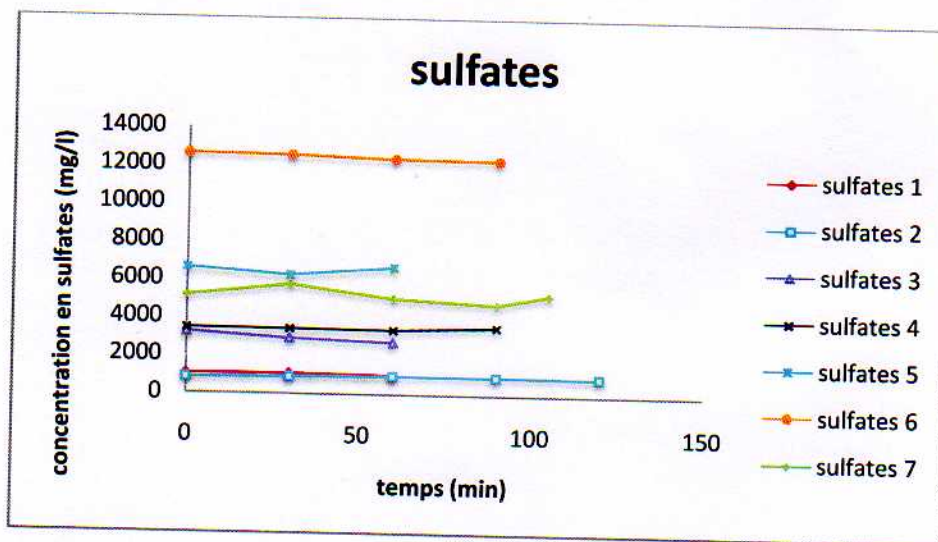


Figure 45 : Evolution des sulfates dans le système discontinu.

Et comme nous pouvons le voir, s'il y a influence quelconque sur le déroulement du procédé ceci ne sera pas dû à la consommation des sulfates par les bactéries car les taux de sulfates restent inchangés.

Donc l'influence des chlorures et des sulfates est minime et ce résultat est encourageant du fait de leur taux élevé dans les eaux algériennes aux quelles nous allons appliquer les deux procédés de dénitrification (électrodialyse et dénitrification biologique) par couplage en système continu.

Le système de couplage :

Après avoir effectué la dénitrification sur les deux procédés à savoir l'électrodialyse et le procédé biologique séparément et en système discontinu, nous avons obtenu des résultats concluants et une dénitrification totale, nous pouvons donc passer au système de couplage.

Le procédé d'électrodialyse nous permet une dénitrification complète et donc l'obtention d'une eau de très bonne qualité dans le compartiment du diluât, mais nous ne devons pas négliger qu'en parallèle nous obtenons une eau fortement chargée en ions dans le compartiment du concentrât, et cette eau ne peut être rejeté à la nature sans pour autant qu'il y ait de conséquences dans un futur proche ou lointain, c'est d'ailleurs pour cette raison que le procédé d'électrodialyse a été couplé au procédé de dénitrification biologique en récupérant l'eau du concentrât et en la faisant passer par le traitement biologique qui assure la dénitrification de cette eau et la disparition des ions au lieu de leur simple transfert comme pour l'électrodialyse.

Nous avons donc effectué deux essais de dénitrification par couplage pour deux concentrations différentes en nitrates à savoir 50 et 100mg/l.

Les figures suivantes illustrent l'évolution des nitrates dans les deux compartiments (diluât et concentrât) pour ces deux concentrations initiales en nitrates.

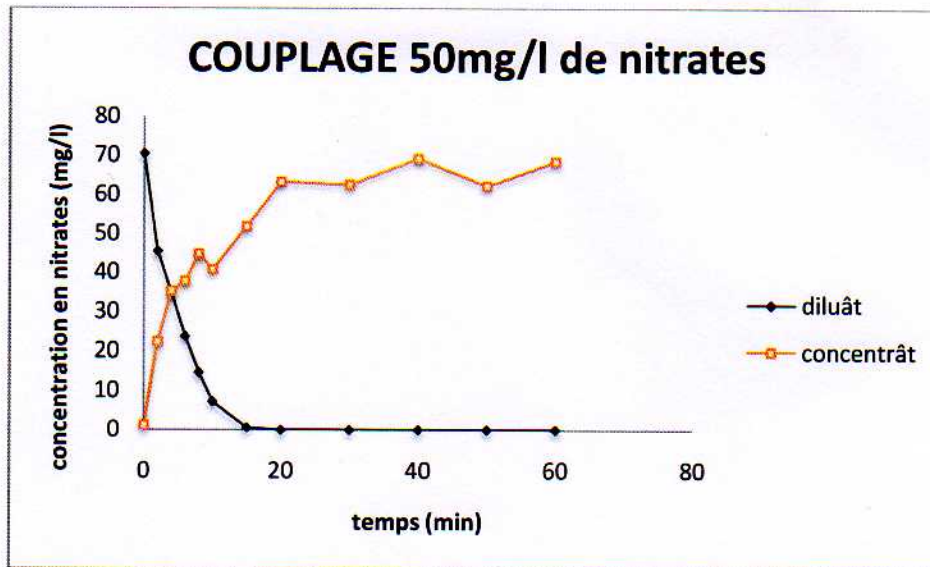


Figure 46 : Evolution de la teneur en nitrates dans les deux compartiments pour une concentration initiale de 50mg/l en nitrates.

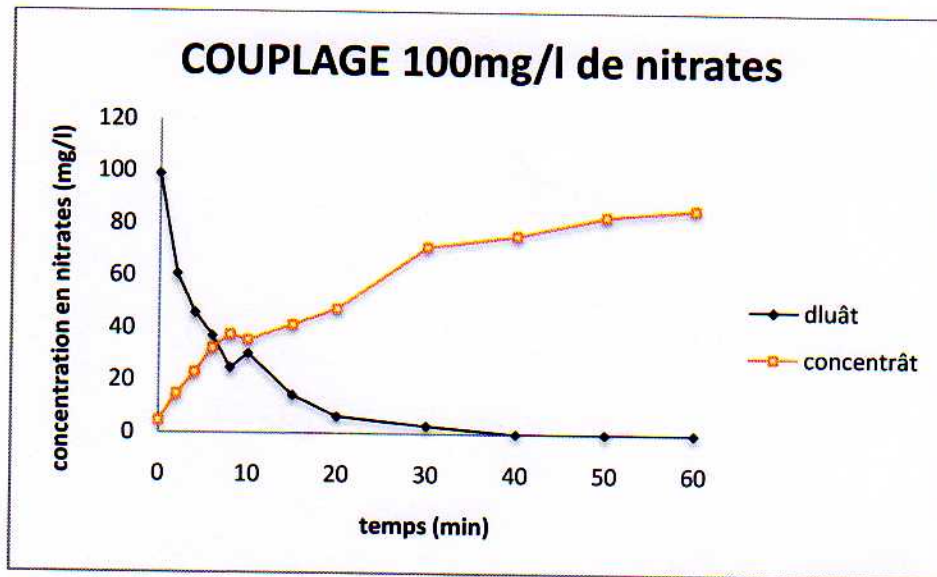


Figure 47 : Evolution de la teneur en nitrates dans les deux compartiments pour une concentration initiale de 100mg/l de nitrates.

Et comme nous pouvons le voir le transfert des ions se fait du compartiment diluât vers le compartiment concentrât, et c'est donc ce dernier qui nous intéresse car le concentrât sera relié à la colonne de dénitrification et donc l'eau du concentrât passera par la colonne en mouvement ascendant de telle façon à ce qu'on puisse effectuer nos analyses à la sortie de la colonne et par conséquent suivre l'évolution des nitrates et des nitrites dans celle-ci.

Les figures suivantes représentent l'évolution des teneurs en nitrates et en nitrites à la sortie de la colonne biologique.

Il est à noter que lors de ces essais nous avons remarqué que la teneur en nitrates était nulle avant même d'atteindre les 20 premiers centimètres de la colonne le. Et donc nous n'avons pas de nitrates à la sortie de la colonne.

Les résultats que nous allons donc illustrer dans les figures suivantes vont représenter l'évolution des nitrites à la sortie de la colonne.

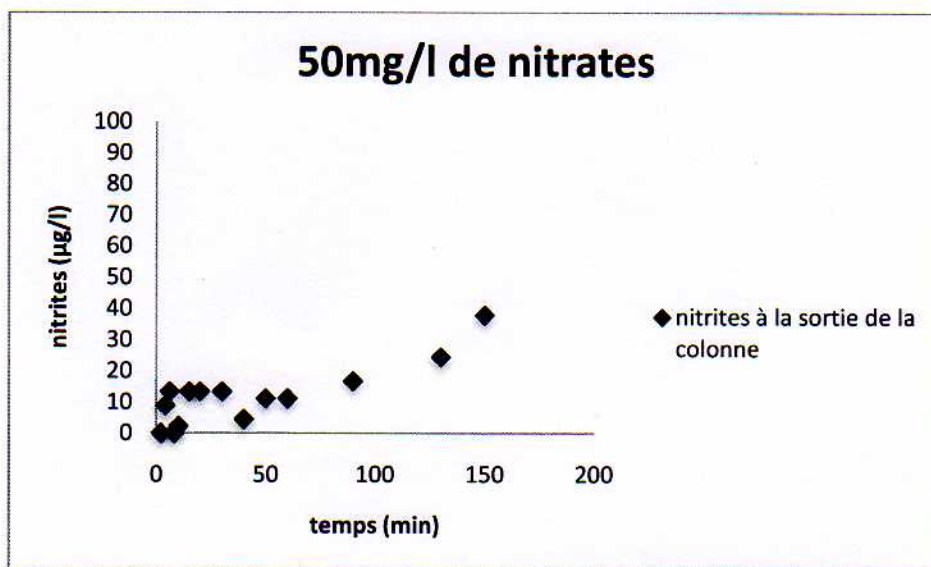


Figure 48: évolution de la concentration en nitrites à la sortie pour une concentration initiale de 50mg/l de nitrates.

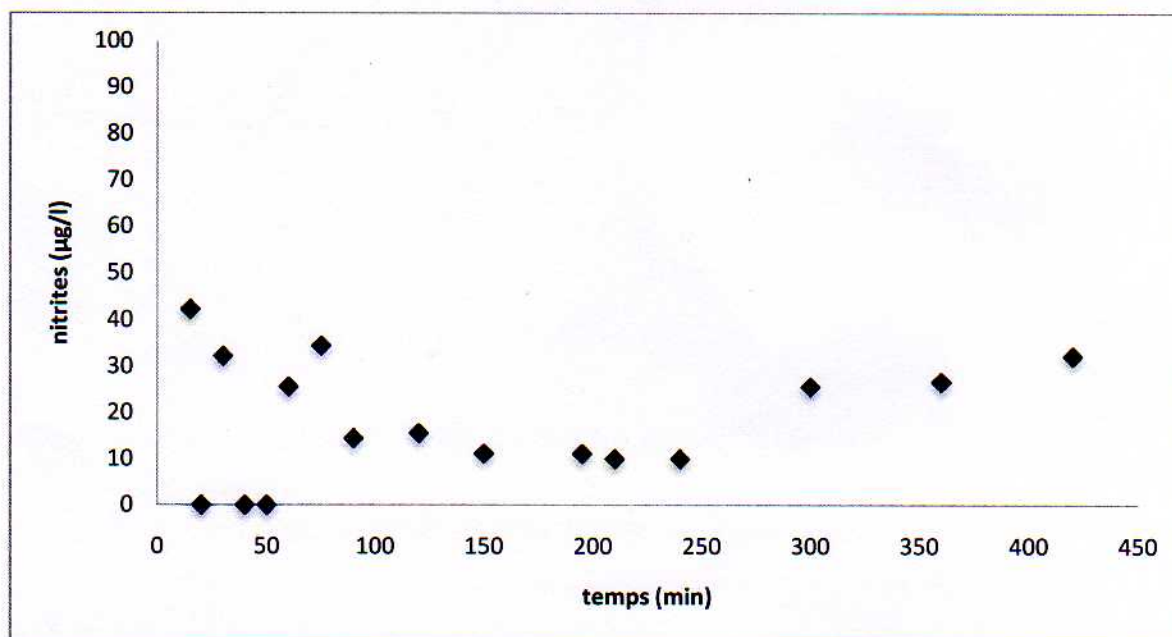


Figure 49 : évolution de la concentration des nitrites à la sortie pour une concentration initiale de 100mg/l de nitrates.

Comme nous pouvons voir d'après les figures 48 et 49, la concentration en nitrites n'est pas totalement nulle, cela peut s'expliquer par le fait que le débit ne soit pas assez faible pour permettre une réduction totale des nitrites en azote moléculaire ou alors de la hauteur de la colonne qui n'est pas assez grande, car comme nous avons pu le voir en système discontinu la dénitrification est totale et il en résulte une concentration en nitrates et en nitrites totalement nulle, ce qui prouve que les bactéries n'ont pas eu le temps nécessaire pour effectuer la dénitrification complète, néanmoins la concentration obtenue en nitrites à la sortie de la colonne reste bonne et largement inférieure à celle établie par l'OMS qui est de 0,1mg/l.

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons pu vérifier en premier lieu les avantages liées à l'utilisation du procédé électromembranaire qui est l'électrodialyse, à savoir le pouvoir de dénitrification d'une eau chargée en nitrates visant à être potabilisée et cela sans traitements préalables. Cependant ce procédé produit une saumure très concentrée en nitrates d'où l'intérêt de l'associer à la méthode biologique de dénitrification.

Dans la première partie de cette étude nous avons tout d'abord procédé à l'optimisation de l'intensité de courant en le faisant varier et en suivant l'évolution du potentiel, nous avons pu retenir l'intensité de 50mA du fait de la consommation moyenne d'énergie et d'un temps que nous avons juger optimal pour effectuer la suite de nos travaux.

Une fois cette intensité choisie, nous avons étudié le pouvoir dénitrifiant de ce procédé pour différentes concentrations en nitrates, nous avons pu voir que celui-ci s'avère être très efficace. Puis nous avons également étudié l'influence des ions chlorures et nitrates sur la dénitrification, nous avons pu voir en premier lieu que la présence des chlorures gênait l'électromigration des nitrates vers le concentrât mais celle-ci n'augmente pas avec l'augmentation de leur concentration. Par contre pour les sulfates il en est autrement, car ceux-ci n'exercent aucune influence ou presque sur la migration des nitrates, cependant ils ont tendance à les concurrencer lors de leur adsorption sur les membranes.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la dénitrification par procédé biologique, il a été retenu que celle-ci se faisait parfaitement. Nous avons également étudié l'influence des ions nitrates et chlorures sur ce procédé et nous avons pu voir que le stress que nous avons fait subir aux bactéries en faisant varier les concentrations en ces ions n'a fait que leur attribuer une plus grande résistance et une meilleure dénitrification.

Après avoir étudié ces deux procédés séparément nous avons effectué leur couplage et nous avons pu constater que la quantité en nitrates avait été complètement réduite et que le dosage des nitrites avait révélé des concentrations ne dépassant pas la norme établie par l'OMS qui est de 100µg/l.

Les résultats obtenus dans cette étude nous renseignent sur la faisabilité de cette méthode qui est le couplage entre procédé électromembranaire et procédé biologique. En ayant également étudié l'influence des ions sulfates et chlorures qui se trouvent en teneurs chargées dans les eaux en Algérie nous avons appuyé sur le fait que ce procédé de couplage pourrait bien être la meilleure méthode de se débarrasser des excès de nitrates car d'une part nous obtenons une eau potable voire même de très bonne qualité et d'une autre part nous procédons à une dépollution de l'effluent engendré par le procédé électromembranaire.

Références bibliographiques

- [1] : <http://ile-de-france.sante.gouv.fr/santenv/eau/param/nitr.htm>
- [2] : http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/07_pollution.htm
- [3] : Caractéristiques physico-chimiques d'une lagune côtière tropicale : lagune de Fresco (Côte d'Ivoire) Yacoub ISSOLA1, Aka Marcel Kouassi, B. K. Dongui et BIEMI Jean.
- [4] : K. Salem ; Elimination des nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions. Thèse de doctorat, Montpellier, (1993).
- [5] : A. Chaib ; Elimination des nitrates par électrodialyse. Projet de fin d'étude, ENP, (1998).
- [6] : http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/nitrate_nitrite/index-fra.php
- [7] : Option traitement de l'eau « les nitrates » Boquillet Clement et Lamy Yann.
- [8] : <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.gge/pol-sout/pol-sout.htm>
- [9] : A. Chaib ; Dénitrification d'une eau potable par électrodialyse-procédé Biologique. Thèse de magister, ENP, (2002).
- [10]: Loehr ; Water technology and quality, (1947), pp 152-159.
- [11] Speijers, G.J.A., Van Went, G.F., Van Apeldoorn, M.E., Montizaan, G.K., Janus, J.A., Canton, J.H., Van Gestel, C.A.M., Van der Heijden, C.A., Heijna-Merkus, E., Knaap, A.G.A.C., Luttik, R. et De Zwart, D. Integrated criteria document nitrate. Appendix to Report No. 758473012, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Pays-Bas (1989).
- [12] : Moussa Lameur. F, dénitrication par électrodialyse en régime continu, projet de fin d'étude ENP (2006).
- [13] : http://www.memoireonline.com/04/10/3269/m_La-pollution-des-plans-deau-au-Benin13.html
- [14] : <http://www.umc.edu.dz/buc/buci/datum/theses/Chimie/MAM4786.pdf>
- [15] : Fédération nationale des centres de lutte contre le cancer (FNCLCC). Le dictionnaire des cancers de A à Z. Définition des nitrates, mise à jour du 20 déc. 2005, 1p. Disponible sur <www.fnclcc.fr/fr/patients/dico/definition.php> (consulté en juin 2006).
- [16] Kleinjans, J.C.S., Albering, H.J., Marx, A., van Maanen, J.M.S., van Agen, B., ten Hoor, F., Swaen, G.M.H. et Mertens, P.L.J.M. Nitrate contamination of drinking water: evaluation of genotoxic risk in human populations. Environ. Health Perspect., 94: 189 (1991).
- [17] Luca, D., Luca, V., Cotor, F. et Rileanu, L. *In vivo* and *in vitro* cytogenetic damage induced by sodium nitrite. Mutat. Res., 189: 333 (1987).
- [18] Inui, N., Nishi, Y., Taketomi, M. et Mori, M. Transplacental action of sodium nitrite on embryonic cells of Syrian golden hamster. Mutat. Res., 66: 149 (1979).

- [19] Dorsch, M.M., Scragg, R.K.R., McMichael, A.J., Baghurst, P.A. et Dyer, K.F. Congenital malformations and maternal drinking water supply in rural South Australia: a case-control study. *Am. J. Epidemiol.*, 119: 473 (1984).
- [20] Arbuckle, T.E., Hewitt, D. et Sherman, G.J. Re: "Congenital malformations and maternal drinking water supply in rural South Australia: a case-control study." *Am. J. Epidemiol.*, 124: 344 (1986).
- [21] Petukhov, N.I. et Ivanov, A.V. Investigation of certain psycho-physiological reactions in children suffering from methemoglobinemia due to nitrates in water. *Hyg. Sanit.*, 35: 29 (1970).
- [22] Rotton, J., Tikofsky, R.S. et Feldman, H.T. Behavioral effects of chemicals in drinking water. *J. Appl. Psychol.*, 67: 230 (1982).
- [23] Shuval, H.I. et Gruener, N. Epidemiological and toxicological aspects of nitrates and nitrites in the environment. *Am. J. Public Health*, 62: 1045 (1972).
- [24] : <http://www.eaurmc.fr/espace-dinformation/guides-acteurs-de-leau/lutter-contre-leutrophisation-des-milieux-aquatiques.html>
- [25] : http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/37/93/84/PDF/WEHBE_Najah.pdf
- [26] : Memotec n1 :La nanofiltration, une technologie adaptée aux eaux difficiles(2006)
- [27]: G. Martin; Les problèmes de l'azote dans les eaux. Technique et Documentation, Paris, (1979).
- [28]: H. Roques ; Fondement théorique sur traitement biologique des eaux. Technique et Documentation, Paris, (1980).
- [29] : H. Grib ; Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaires. Thèse de doctorat, ENP, (2002).
- [30] Electrodialyse Hélène ROUX-de BALMANN.
- [31] : demineralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum (Valérie JACQUET VIOLLEAU)
- [32] :séparation électrochimique « électrodialyse » Rémy AUDINOS
- [33] : <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=174586>
- [34] : <http://www.gls.fr/pdf/Memotec24-EliminationPollutionAzotee.pdf>
- [35] : <http://hydroland.pagesperso-orange.fr/TraitEPbio.htm>
- [36] : <http://www.dynavive.eu/DocuPDF/EliminationNitrates.pdf>

ANNEXE

TECHNIQUES ANALYTIQUES

DOSAGE DES NITRATES : Méthode au réactif SULFOPHINIQUE (Norme AFNOR NF T 90 102)

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

Réactifs :

- Acide sulfurique (36N).
- Ammoniac.
- Phénol.

Préparation du réactif sulfophénique :

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

Appareillage :

- Spectrophotomètre UV-visible.
- Cellule de dosage.

Mode opératoire :

- Prendre 2,5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
- Laisser refroidir et ajouter 1 ml de réactif sulfophénique.
- Attendre 10 minutes, puis ajouter 10 ml d'eau déminéralisée et 7,5 ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
- Compléter à 25 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à une longueur d'onde $\lambda = 440 \text{ nm}$.
- La teneur en nitrates est déduite du graphe d'étalonnage.

DOSAGE DES SULFATES : méthode turbidimétrique.

Principe :

Cette méthode est basée sur le fait que les ions SO_4^{2-} se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum (BaCl_2) pour former (BaSO_4).

Réactifs :

- Solution stabilisante : (chlorure de magnésium, acétate de sodium, nitrate de potassium, acide acétique).
- Chlorure de baryum.

Mode opératoire :

- Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 2 ml de solution stabilisante et agiter.
- Rajouter 0,04 g de chlorure de baryum, agiter pendant 1 minute puis verser la suspension dans la cellule du photomètre.
- Attendre 3 à 4 minutes pour effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à une longueur d'onde de $\lambda = 420$ nm.
- Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum.

DOSAGE DES CHLORURES : selon la méthode de MOHR: (Norme AFNOR NF T90 014)

Principe :

On fait agir un milieu neutre, une solution de nitrate d'argent sur une prise d'essai connue en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Solution de nitrates d'argent à 4,79 g/l.
- Solution de chromate de potassium à 50 g/l.

Mode opératoire :

- Essai à blanc : le volume de nitrates d'argent nécessaire pour produire des virages sur une eau déminéralisée.
 - Prélever 10 ml de l'échantillon à analyser.
 - Ajouter 0,1 ml de solution chromate de potassium.
 - Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de la coloration jaune à une faible teinte brunâtre.
- La teneur en chlorures de l'échantillon est donnée en milligramme d'ion Cl⁻/l, suivant l'expression :

$$[(v - b) \times 1000] / (V \times K)$$

v : volume de solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

b : volume de solution de nitrate d'argent consommé par l'essai à blanc (ml)

V : volume de la prise d'essai (10 ml)

K : facteur dépendant de la dilution

DOSAGE DES NITRITES : méthode au réactif de diazotation (Norme AFNOR NF T 90 013)

Réactif de diazotation :

- Acide orthophosphorique (H_3PO_4).
- Sulfanilamide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$).
- Dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène-diamine ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2, 2 \text{ HCl}$).

Préparation du réactif de diazotation :

Ajouter à 800ml d'eau déminéralisée 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de sulfanilamide.

Après dissolution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-naphtyl) éthylène-diamine.

Compléter à 1000ml avec de l'eau déminéralisée.

Mode opératoire :

- prendre 25ml de l'échantillon à analyser.
- ajouter 0,5 ml du réactif de diazotation.
- attendre quelques instants le développement de la couleur rose.
- effectuer la lecture sur le spectrophotomètre à une longueur d'onde de $\lambda=537\text{nm}$.
- la teneur en nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage.