

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés
Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie de
l'Environnement

THEME

***Dénitrification d'une eau chargée en nitrates par couplage
d'électrodialyse et d'un procédé biologique***

Etudié par :

M^{lle} MACHANE ANISSA

Soutenu devant le jury

Mr N. MAMERI	Professeur	Président	ENP
M^{me} N. ABDI	Professeur	Examinatrice	ENP
Mr H. GRIB	Maitre de conférences	Promoteur	ENP
M^{lle} A. CHEIKH	Maitre assistant	Co-promotrice	UMMTO

2010 / 2011

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents ;

*A mes très chères sœurs : **Kenza, Ryma et Lydia;***

*A mes très chers frères : **Lotfi et Redha;***

Au petit Mehdi ;

*A une personne très chère à mon cœur qui a été toujours là pour moi : **Redha ;***

*A toute ma famille grands et petits; mes cousines : **Wassila et Dalila ;***

*A mes meilleures amies : **Ilhem, Rym, Iméne, Nabila, Kafya, Hamida, Lydia, Naima.....***

A tous mes amis;

Et toute personne chère à mon cœur.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales de l'École Nationale Polytechnique d'Alger (E.N.P.). Sous la direction de monsieur le professeur H. Lounici.

Je tiens tous d'abord à remercier Monsieur le Professeur N. Mameri pour l'honneur qu'il ma fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier Mme N. Abdi, Professeur a l'ENP, qui a malgré ses nombreuses occupations m'a fait l'honneur de bien vouloir examiner mon étude: merci pour l'attention et la confiance que vous m'avez accordées et pour tous les conseils qui m'ont permis de prendre les bonnes directions.

Je tiens à remercier vivement mon promoteur Monsieur Grib, Maître de conférences à l'E.N.P, pour m'avoir encadré, conseiller et aider à réaliser le présent travail.

Un grand merci pour ma co-promotrice, M^{lle} Cheikh Chargé de cours à l'U.M.M.T.O, pour sa gentillesse, ces conseils et suggestions prodiguée tout le long de la réalisation de ce travail, ainsi que son amie M^{elle} Oum-Essaad pour son aide et sa disponibilité tout au long de cette étude.

Un très grand « Merci » à tous les enseignants et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin à ma formation.

Finalement, je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance, mes meilleurs remerciements et l'expression de mon profond respect.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iv
Introduction.....	1

Chapitre I : Généralités sur les nitrates

I.1 Les nitrates.....	2
I.2 Origine des nitrates dans l'environnement.....	2
I.2.1 Origine naturelle (Cycle d'azote).....	2
I.2.2 Origine humaine.....	4
I.2.2.1 Origine agricole.....	4
I.2.2.2 Origine domestique.....	5
I.2.2.3 Origine industrielle.....	5
I.3 Conséquences sur la santé humaine et l'environnement.....	5
I.3.1 Effet sur la santé humaine.....	5
I.3.2 Sur l'environnement.....	6
I.4 Normes et recommandations.....	7
I.5. Les nitrates en Algérie	8

Chapitre II : Procédés d'éliminations des nitrates dans les eaux potables

II.1 Les méthodes physicochimiques et membranaires.....	9
II.1.1 L'Echange ionique.....	9
II.1.2 L'Osmose inverse	10
II.1.3 La Nanofiltration	10
II.1.4 Ultrafiltration UF.....	10
II.1.5 Microfiltration (MF).....	11
II.1.6 Electrodialyse	11
II.2 Les méthodes de dénitrification biologiques	12

Chapitre III : La technique d'électrodialyse et le procédé biologique

III.1 l'électrodialyse.....	13
III.1.1 Historique	13
III.1.2 Principe.....	13
III.1.3 Les membranes d'électrodialyse	15
III.1.3.1 Les types de membranes	15
a) Les membranes homopolaires ou monofonctionnelles	15
b) Membranes bipolaires	16

c) Les membranes amphotères	16
d) Les membranes mosaïques	16
III.1.3.2 Propriétés des MEI	16
III.1.4 Rendement Faradique.....	18
III.1.5 Les limites de l'électrodialyse.....	18
III.1.5.1 Polarisation primaire	18
III.1.5.2 Courant limite.....	19
III.1.5.3 Polarisation secondaire.....	20
III.1.5.3.1 Empoisonnement.....	20
III.1.5.3.2 Formation de dépôt.....	20
III.1.5.3.3 Colmatage.....	20
III.1.5.3.4 Formation d'un biofilm	20
III.1.6 Technologie de l'électrodialyse.....	20
III.1.6.1 Empilement des membranes d'électrodialyse	20
III.1.7 Domaines d'application de l'électrodialyse.....	22
III.2.Partie biologique	23
a) Source d'énergie	23
b) Source de carbone	23
c) Source d'Azote	23
d) Source de soufre.....	23
e) Source de phosphore	24
f) Source d'oligo-éléments.....	24
III.2.1. Mécanisme de la dénitrification	24
III.2.1.1. Réduction assimilative	24
III.2.1.2. Réduction dissimilatrice ou respiration des nitrates.....	24
III.2.2. Facteurs influençant la dénitrification biologique.....	24
III.2.2.1 Température	24
III.2.2.2 pH.....	24
III.2.2.4 La nature de la source de carbone	25
III.2.3 Technologie de la dénitrification.....	25
II.2.3.1 Systèmes à boues activées	25
II.2.3.2 Systèmes à bactéries fixées.....	26
II.2.3.2.1 les supports utilisés	26
II.2.3.2.2 Définition du biofilm	26
II.2.3.2.3 Intérêt des procédés utilisant les biofilms.....	26

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1 Partie électromembranaire	27
IV.1.1. Dispositif expérimental	27
IV.1.2 Matériels utilisés	28
IV.1.3 Méthodes d'analyse.....	29
IV.2 Partie biologique	29
IV.2.1 Réacteur fermé fonctionnant en semi continu.....	29

IV.2.2 Réacteur fonctionnant en continu	30
IV.2.3 Composition des milieux de culture.....	31
IV.2.4 Système à bactéries fixées.....	32
IV.2.5 Méthodes d'analyses	33
IV.3 Système de couplage	33
IV.3.1 Dispositif expérimental	33
IV.3.2 Méthodes d'analyse.....	35

Chapitre V : Résultats et discussion

V.1 Dénitrication par Electrodialyse	36
V.1.1 Optimisation des paramètres d'électrodialyse.....	36
V.1.1.1 Courbe de polarisation.....	36
V.1.1.2 Etude de l'influence de la densité de courant.....	37
V.1.1.3 Influence de la densité de courant sur la concentration.....	37
V.1.1.4 Influence de la variation de la concentration dans le compartiment diluât.....	48
V.1.1.5 Elimination des ions chlorures et sulfates par électrodialyse	49
V.2 Partie biologique.....	52
IV.2.1 Optimisation des paramètres de la colonne biologique.....	52
IV.2.1.1 Influence de la vitesse de passage.....	52
IV.2.1.2 Influence de la concentration initiale des nitrates	54
V.3 Système de couplage	56
Conclusion.....	60
Références bibliographiques	
Annexe	

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ANRH	:	Agence Nationale des Ressources Hydriques
C	:	Concentrât
CAG	:	Charbon actif en grain
D	:	Diluât
E	:	Electrodes
ED	:	Electrodialyse
M.E.A	:	Membrane échangeuse anionique
M.E.C	:	Membrane échangeuse cationique
MEI	:	Membranes échangeuses d'ions
OMS	:	Organisation mondial de la santé.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Fig. I.1: Représentation schématique du cycle de l'azote4

Chapitre III :

Fig. III.1 : Principe de l'électrodialyse14

Fig. III.2 : Courbe intensité / potentiel.19

Fig. III.3 : Empilement des membranes d'un électrodialyseur21

Chapitre IV :

Fig. IV.1 : Vue éclatée du module de l'électrodialyseur28

Fig. IV.2: Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur semi-continu30

Fig. IV.3 : Schéma de la culture en continu32

Fig. IV.4 : Montage expérimental du système à bactéries fixées33

Fig. IV.5 : Schéma de couplage Electrodialyse-réacteur biologique de biomasse fixée34

Chapitre V :

Fig. V.1 : L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel...36

Fig. V.2 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant38

Fig. V.3 : Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps39

Fig. V.4: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps39

Fig. V.5: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant40

Fig. V.6: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant41

Fig. V.7: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps42

Fig. V.8: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps42

Fig. V.9 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps43

Fig. V.10 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant.....	44
Fig. V.11 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment concentrât pour différentes densités de courant.....	44
Fig. V.12: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps.....	45
Fig. V.13: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps.....	46
Fig. V.14 : Evolution des concentrations en fonction des densités de courant dans le compartiment concentrât pour trois temps différents.....	47
Fig. V.15 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour les différents concentrations.....	48
Fig. V.16 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment concentrât pour différents concentrations	49
Fig. V.17 : Evolution de la concentration en ions chlorures dans le compartiment diluât.....	50
Fig. V.18 : Evolution de la concentration en ions chlorures dans le compartiment concentrât.....	50
Fig. V.19 : Evolution de la concentration en ions chlorures dans le compartiment concentrât.....	51
Fig. V.20 : Evolution des en ions sulfates dans le compartiment concentrât.....	51
Fig. V.21: Evolutions des nitrates le long de la colonne pour différentes vitesses de passage.....	53
Fig. V.22 : Evolutions des nitrites le long la colonne pour différentes vitesses.....	53
Fig. V.23 : Evolutions des nitrates et nitrites le long la colonne pour une concentration initiale en nitrates 500mg/l.....	54
Fig. V.24 : Evolutions des nitrates et nitrites le long la colonne pour une concentration initiale en nitrates 600mg/l.....	55
Fig. V.25 : Evolutions des ions nitrates dans les deux compartiments diluât et concentrât....	56
Fig. V.26 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment diluât.....	56
Fig. V.27 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment concernât.....	57
Fig. V.28 : Evolution des ions nitrate en fonction du temps à la sortie de la colonne.....	58

Fig. V.29: *Evolution des ions nitrite en fonction du temps à la sortie de la colonne.....59*

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tab. I.1: *Résumé des normes et recommandations*.....7

Tab. I.2 : *Résultats d'analyse d'eau de certaines régions en Algérie*.....8

Chapitre II :

Tab. II.1: *Domaine d'application des procédés de filtration à membrane*.....11

Tab. III.1: *Les groupements fonctionnels les plus courants*.....16

Tab. III.4: *Les domaines d'applications de l'électrodialyse*.....22

Chapitre II :

Tab. IV.1 : *Matériels utilisés et leurs types*.....28

Tab. IV.2 : *Composition des milieux de culture*.....31

Tab. IV.3 : *Composition du milieu en continu*.....33

Tab. IV.4 : *Concentrations des solutions utilisées*.....34

Chapitre II :

Tab. V.1 : *Concentrations initiales des solutions contenues dans les 3 compartiments*.....37

Introduction générale

INTRODUCTION :

L'eau fait partie du patrimoine commun de la nation. Longtemps considérée comme une ressource inépuisable, pure et gratuite, aujourd'hui l'approvisionnement en eau potable devient de plus en plus difficile, cela est dû essentiellement à la pollution par les rejets industriels ainsi que par l'utilisation intensive des engrais en agriculture qui fait augmenter la teneur des nitrates dans les eaux souterraines jusqu'à dépasser les normes de potabilité.

Les nitrates sont nécessaires à la croissance des végétaux. Toutefois leur présence excessive dans le sol peut contaminer les sources d'alimentation en eau et soulever des préoccupations pour la santé humaine et animale comme la méthémoglobinémie et certains cancers gastro-intestinaux. Les nitrates sont peu retenus par les sols ; apportés en trop grande quantité, ils sont lessivés et donc perdus pour les plantes. Ils enrichissent de cette manière les eaux de surface et souterraines pouvant provoquer dans le cas de lacs et d'étangs des risques d'eutrophisation du milieu aquatique [1].

Différents procédés ont été utilisés pour l'élimination des nitrates dans l'eau, soit des procédés physico-chimiques : l'échange d'ions, l'osmose inverse et l'électrodialyse, ou biologique : dénitrification hétérotrophe et autotrophe.

Notre travail se propose d'étudier la dénitrification d'une eau chargée en nitrates par couplage de l'électrodialyse et d'un traitement biologique par bactéries fixées.

Pour ce faire, nous avons utilisé une eau synthétique dont la teneur en nitrates est choisie en fonction des teneurs présentes dans les eaux naturelles algériennes, en se référant aux études récentes réalisées par l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) sur les deux régions de la Mitidja et du Cheliff.

Dans la première partie de cette étude, nous avons procédé à une étude de la dénitrification par électrodialyse au cours de laquelle nous avons optimisé les paramètres essentiels de fonctionnement de cet appareil.

Dans une deuxième partie, nous avons réalisé une installation de dénitrification biologique à bactéries fixées, dans le but d'étudier la faisabilité de la dénitrification d'une eau chargée en nitrates issues de l'unité d'électrodialyse, plus exactement du compartiment concentrât.

Enfin, nous avons réalisé le couplage des deux procédés de dénitrification à savoir ; électrodialyse et la colonne biologique à bactéries fixées. Et nous avons testé l'efficacité de ce procédé en expérimentant une teneur élevée en nitrates.

Chapitre I :

Généralités sur les nitrates

I. GÉNÉRALITÉS SUR LES NITRATES

I.1 LES NITRATES :

Les nitrates sont des substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Ils sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques, les explosifs, comme agents de conservation des aliments et comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels. Le nitrate représente la forme la plus stable de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite, qui est la forme la plus toxique. Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement. Il est le produit d'oxydation de l'azote par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre. [2]

Toutes les sources azotées sont des sources potentielles de nitrate. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques ou industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles. Normalement, la concentration en nitrates dans les eaux souterraines et les eaux de surface est faible, mais elle peut atteindre des niveaux élevés à cause du lessivage des terres cultivées ou de la contamination par des déchets d'origine humaine ou animale [3]. La consommation de ces eaux avec des concentrations élevées en nitrates peut causer d'importants problèmes de santé comme l'asphyxie des enfants, des malformations et d'autres maladies plus graves comme le cancer [4].

I.2 ORIGINE DES NITRATES DANS L'ENVIRONNEMENT:

I.2.1 Origine naturelle (Cycle d'azote):

Sur la terre, la majeure partie de l'azote est présent dans l'atmosphère (78% en volume). L'azote entre également dans la composition des sols et des océans. Il est impliqué dans des associations chimiques minérales ou organiques. Dans la composition des êtres vivants, il se trouve associé dans des molécules organiques. Les composants fondamentaux des êtres vivants : protéines, enzymes etc., sont des macromolécules résultant de la polymérisation d'acides aminés [5]

Le cycle de l'azote implique une série de transformations chimiques qui sont l'œuvre d'un petit nombre d'organismes spécialisés. Ces mécanismes biologiques peuvent être brièvement résumés comme suit [6,7] :

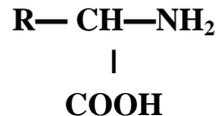
a) La fixation :

Elle correspond à l'aptitude que possèdent certains organismes à fixer l'azote atmosphérique qui est alors réduit à l'état d'ammoniac avant d'être assimilé. La fixation biologique d'azote est le fait de bactéries, d'algues bleues et de certains champignons, la majeure partie fait intervenir les bactéries du genre *Rhizobium* qui

forment des nodules dans les racines de légumineuses. Il existe aussi des formes libres capables d'effectuer cette opération, soit en condition d'aérobie (*Azotobacter*), soit en condition d'anaérobiose (*Clostridium*). [6]

b) L'assimilation :

C'est la transformation de la matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante. La forme assimilable est l'azote ammoniacal qui est transformé, par exemple, en acides aminés de formules :



R : *Radical pouvant ou non contenir des groupements aminés.*

c) L'ammonification :

Cette étape du cycle de l'azote conduit à partir de matières organiques azotées à la libération d'ammoniac. Elle peut être également appelée : minéralisation dans la mesure où l'azote impliqué dans des molécules organiques est transformé en azote minéral.



d) La nitrification :

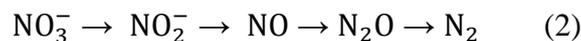
La nitrification se déroule en deux étapes :

- **La nitrosation** ou conversion de l'ammonium en nitrite ($\mathbf{NH_4^+ \rightarrow NO_2^-}$).
- **La nitrataion** ou conversion du nitrite en nitrate ($\mathbf{NO_2^- \rightarrow NO_3^-}$).

Chacune est contrôlée par des micro-organismes spécifiques, tels que les *Nitrosomonas* dans le premier cas et *Nitrobacter* dans le second.

e) La dénitrification :

C'est la réaction de réduction des nitrates en azote gazeux qui retourne ainsi sous sa forme primitive dans l'atmosphère, le nitrate change en nitrite puis en oxydes (\mathbf{NO} , $\mathbf{N_2O}$), et enfin en $\mathbf{N_2}$. La réaction peut se schématiser ainsi :



Les nitrates jouent le rôle d'accepteur final d'électrons à la place de l'oxygène. Les bactéries impliquées ont un métabolisme hétérotrophe. La dénitrification implique nécessairement la présence d'une pollution carbonée qui peut être directement puisée dans l'eau brute et une concentration en oxygène dissous nulle (milieu anoxie) [7,8].

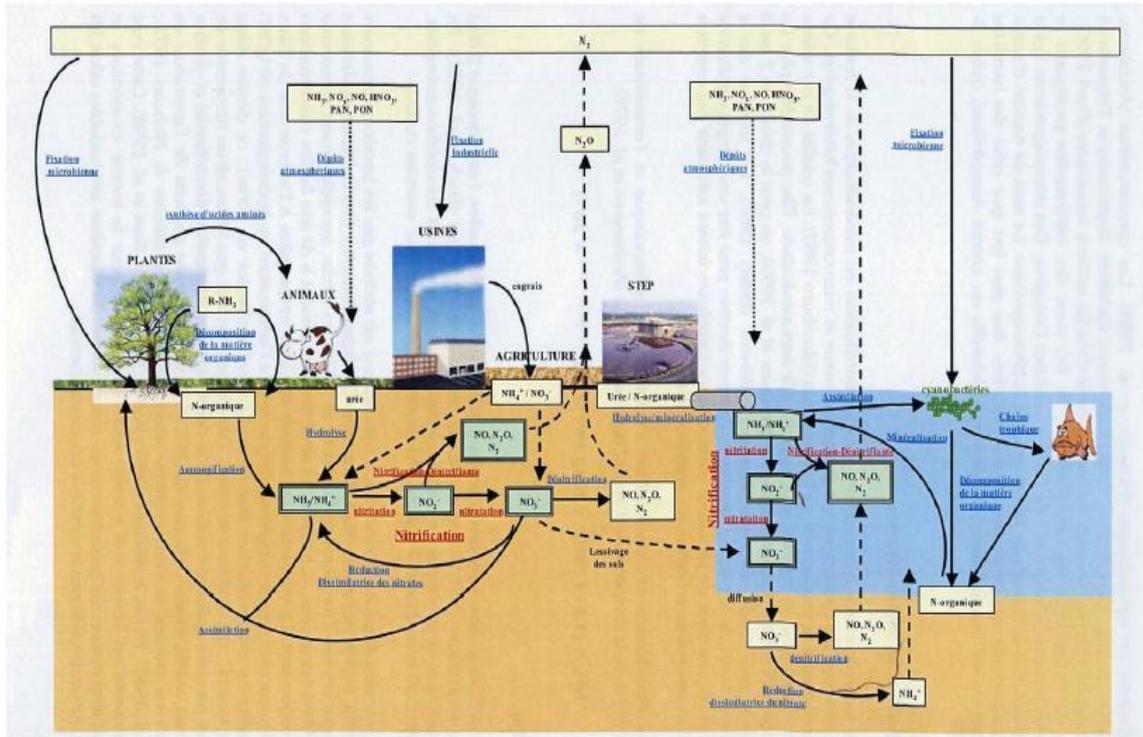


Fig. I.1: Représentation schématique du cycle de l'azote. [9]

I.2.2 Origine humaine :

La présence de nitrates dans l'eau est principalement attribuable aux activités humaines qui font circuler des quantités importantes d'azote. Les déchets qui en résultent contenant des produits azotés dans l'eau est le principal véhicule. Les origines sont diverses :

I.2.2.1 Origine agricole :

Les nitrates sont indispensables au développement des plantes, c'est pourquoi l'homme en apporte à ses cultures afin de favoriser leurs productions car lors d'une culture intensive les réserves naturelles ne sont pas suffisantes [9], donc ils sont ajoutés sous formes d'engrais soit naturels, comme le fumier et le lisier ou artificiels, des engrais chimiques à base d'azote [10]. Dans ces deux cas les nitrates en excès pénètrent dans le sol et étant très solubles finissent par rejoindre les cours d'eau et les nappes phréatiques. Il peut également arriver qu'il pleuve après un apport d'engrais, la pluie provoque un lessivage entraînant tous les nitrates dans l'eau. Une autre activité agricole que les cultures intensives entraînent un apport en nitrates, il s'agit de l'élevage. Une très forte concentration d'élevage peut provoquer une saturation de la capacité d'autoépuration du sol et les nitrates en excès finissent par rejoindre les cours d'eau et les nappes [9].

I.2.2.2 Origine domestique:

Cette pollution azotée provient d'une part des eaux résiduaires, notamment des rejets d'urines (un individu adulte rejette jusqu'à 10g d'azote par jour soit 16 Kg de nitrates par an), et d'autre part, le dépôt d'ordures ménagères 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.

I.2.2.3 Origine industrielle:

Les quantités de produits azotés rejetés par les eaux résiduaires industrielles varient énormément d'une industrie à l'autre. Les rejets les plus importants concernent les secteurs suivants : bois, papier, engrais chimiques, produits chimiques, fer et acier, cokeries, cuir, textile, fabrication agroalimentaires. [5]

I.3 Conséquences sur la santé humaine et l'environnement:

I.3.1 Effet sur la santé humaine:

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion des nitrates est lié à la capacité de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase [11].

Les nitrates ingérés traversent la bouche puis l'œsophage avant d'arriver dans l'estomac. Ils sont ensuite rapidement et presque totalement absorbés dans la partie haute de l'intestin grêle.

La plus grande partie des nitrates absorbés dans le tube digestif est éliminée dans les urines grâce au travail des reins. Cependant une fraction non négligeable peut être réduite en nitrites par des enzymes bactériennes avant élimination. La quantité de nitrites ainsi formés dépend directement de la masse de nitrates ingérés et aussi de l'état du tube digestif et de la capacité de l'organisme à éliminer rapidement les nitrates [12].

a) Risque de méthémoglobinémie :

La méthémoglobine est une forme d'hémoglobine qui ne permet pas le transport d'oxygène. La méthémoglobine correspond à l'accumulation anormale de méthémoglobine lorsqu'elle est très importante, le transport de l'oxygène ne se fait plus correctement avec des conséquences plus au moins graves. Les symptômes de cette maladie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine atteint 10%. Lorsqu'elle dépasse 20%, des signes plus sérieux se font jour, comme les maux de tête, vertige, tachycardie, asthénie, des troubles de conscience et des signes neurologiques suivent au-delà de 60%, et l'intoxication peut être mortelle.

Les personnes les plus menacées sont les nourrissons car leurs hémoglobine est plus facilement oxydable en méthémoglobine. Le pH de leur estomac étant proche de la neutralité, les nitrates se transforment donc plus aisément en nitrites.

Les nitrites transforment le fer ferreux (Fe^{2+}) en fer ferrique (Fe^{3+}) et l'hémoglobine devient incapable de transporter l'oxygène, il s'agit d'une oxydation d'hémoglobine en méthémoglobine. Il existe une enzyme qui régénère l'hémoglobine empêchant l'accumulation de méthémoglobine inactive, elle est appelée méthémoglobine-réductase. Chez le nourrisson cette enzyme est inactive ce qui renforce sa sensibilité [9].

b) Formation des nitrosamines :

Ce sont les produits de réaction entre les dérivés des nitrites et certains acides aminés. Le caractère cancérigène des nitrosamines a été établi chez l'animal et suspect chez l'homme par extrapolation [9].

De façon générale, les études réalisées chez l'animal avec les nitrates et les nitrites n'ont pas démontré d'effet cancérigène. Une étude récente a cependant conclu à une activité carcinogène équivoque chez des souris femelles exposées au nitrite de sodium par l'eau potable. Différents types de tumeurs cancéreuses (ex. : foie, rein, poumon, etc.) ont également été observés lorsque des nitrites et des amines ont été administrés simultanément. La présence de ces tumeurs serait attribuable à la réaction, dans l'estomac, des nitrites avec les amines secondaires et tertiaires et à la formation de composés N-nitrosés potentiellement cancérigènes.

La cancérogénicité de certains de ces composés N-nitrosés a été observée chez de nombreuses espèces animales. Bien que la possibilité d'un risque cancérigène associé à l'exposition aux nitrates et nitrites semble plausible, les données épidémiologiques la supportant sont faibles [13].

I.3.2 Sur l'environnement :

L'azote est un nutriment essentiel à l'activité biologique dans l'eau. Cependant, au dessus d'une certaine concentration, sa présence peut entraîner des problèmes sérieux de pollution, parmi ces problèmes on peut citer :

a) Eutrophisation :

L'eutrophisation se passe dans les rivières à faible débit, dans les lacs, dans les plans d'eau, même salés, l'excès de nutriments nitrates, phosphates, sulfates et matières organiques favorise une rupture de l'équilibre biologique avec prolifération d'algues, voire de plantes vertes. Ces végétaux consomment beaucoup et se décomposent. Le fond des lacs formé de vase sans oxygène devient le siège de fermentations anaérobies avec formation de produits putrides et toxiques, les poissons asphyxiés par manque d'oxygène, meurent ou fuient. Finalement, l'accumulation de débris organiques dans les fonds sans oxygène entraîne la mort de ces eaux stagnantes [13].

b) Marée verte :

C'est un type d'eutrophisation marine côtière provoqué par un enrichissement excessif des eaux en nutriments, il s'agit de la prolifération massive d'algues vertes qui s'accumulent en quantités très importante. Par conséquent on aura :

- **Algues échouées sur l'estran:** les algues décomposées sur l'estran constituent une réserve importante d'azote et de phosphore sous forme organique. Ces stocks nutritifs sont libérés progressivement dans l'eau et peuvent être alors réutilisés sans oublier la libération dans l'atmosphère des composés polluant (H_2S).

- **Impact sur la faune:** lorsque les algues viennent se plaquer sur les mollusques (huitres, moules), elles diminuent le renouvellement de l'eau et l'apport en nutriment.
- **Conséquences économiques:** tout d'abord le ramassage des algues à un coût relativement important, de plus les algues ont un impact défavorable sur le tourisme. Les élevages en milieu marin subissent des dommages eux aussi [9].

I.4 NORMES ET RECOMMANDATIONS:

La valeur guide de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) pour les teneurs en nitrates est de 11,3 mg-N/L (équivalent à 50 mg/L de NO_3^-). Pour ce qui est des nitrites, une valeur guide provisoire a été établie à 0,9 mg-N/l (équivalent à 3 mg/l de NO_2^-). De plus, afin de tenir compte de l'effet possiblement additif des nitrates et des nitrites dans l'eau de consommation, l'OMS considère que la somme des rapports entre la concentration mesurée et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité. Le tableau n°I.1 résume les normes et les recommandations existantes [13]:

Tab. I.1: *Résumé des normes et recommandations* [3]

Norme	Agent chimique (mg-N/L)		
	Nitrates	Nitrites	Nitrates+ Nitrites
Norme québécoise	-/-	1	10
Recommandation canadienne	10	1	-/-
Norme américaine	10	1	10
Critère de l'OMS	11,3	0,9	-/-

I.5. LES NITRATES EN ALGÉRIE :

Une étude récente réalisée par l'Agence Nationale des Ressources Hydriques (ANRH) [15], montre que dans la wilaya de Blida, la procédure de contamination des eaux a atteint un niveau critique. Les concentrations en nitrates, sulfates et chlorures ont été mesurées pendant une période allant de 2006 à 2009, ce qui a permis de déterminer les zones les plus touchées dans la région d'étude.

Tab. I.2 : Résultats d'analyse d'eau de certaines régions en Algérie [15]

Région	Taux en (mg/l)			Utilisation	Date de prélèvement
	Nitrates	Sulfates	Chlorures		
Oued El-Nador	205	275	1	AEP	29/05/2009
	110	174	197	AEP+ IRRG	03/06/2008
	165	145	346	AEP+IRRG	19/10/2008
	450	111	281	AEP	20/10/2008
	110	172	179	AEP	20/05/2009
Mitidja	820	364	206	Non déterminée	30/04/2006
	236	259	263		06/05/2006
	600	435	198		17/07/2006
	291	342	211		23/05/2009
Cheliff	320	348	1,01	Non déterminée	21/05/2007
	200	283	460		20/05/2007
	245	550	1,30		18/05/2009
	385	166	350		20/05/2009

Chapitre II :

*Procédés d'éliminations des nitrates
dans les eaux potables*

II. Procédés d'éliminations des nitrates dans les eaux potables:

Les méthodes de traitement des eaux polluées en nitrates sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour la mise en place du procédé de traitement. Au cours des dernières décennies, il y a eu un développement important dans les procédés et les techniques d'épuration de l'eau, et souvent une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est indispensable selon les besoins spécifiques de chaque effluent. On peut classer les techniques d'enlèvement des nitrates des eaux en deux grandes catégories: Physicochimique et Biologique qui sont souvent complémentaires.

II.1 Les méthodes physicochimiques et membranaires:

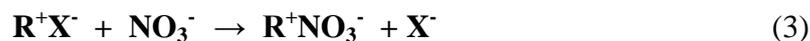
Il existe plusieurs méthodes parmi lesquelles on citera l'échange d'ion, l'osmose inverse, la Nanofiltration, l'ultrafiltration, la microfiltration et l'électrodialyse.

II.1.1 L'Echange ionique :

L'échange d'ions est une technique de purification dans laquelle les ions présents dans une solution sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (résine) et remplacés par une quantité équivalente d'un autre ion de même charge électrique émis par le solide. Lorsque les ions échangés sont de charge positives, la résine sera appelée «cationique», et «anionique» dans le cas contraire [15].

Dans le cas des nitrates, la fixation se fait sur des résines anioniques (dénitratation) régénérées avec du chlorure ou du bicarbonate de sodium [16].

Le traitement consiste en un passage de l'eau dans une colonne remplie de résine. La réaction est la suivante : [17]



Lorsque tous les ions X^- ont été remplacés par l'ion, il faut régénérer la résine par lavage avec une solution acide suivant la réaction inverse de la réaction précédente :



La technologie d'échange ionique fait partie des procédés efficaces d'élimination des nitrates dans l'eau potable. Cependant, elle présente deux problèmes inévitables [18], le premier est que les nitrates ne sont pas les seuls anions retenus car les résines ont des affinités différentes selon les anions présents, comme, par exemples les sulfates qui sont plus facilement éliminés que les nitrates, ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans

l'élimination des nitrates. Le second est lié à la saumure épuisée par la régénération des résines [17,18].

II.1.2 L'Osmose inverse:

L'osmose inverse est utilisée pour extraire l'eau d'une solution chargée en ions en lui faisant traverser une membrane sous une pression de valeur supérieure à la pression osmotique. L'eau pure passe à travers cette membrane, de la solution la plus concentrée en espèces dissoutes, vers le second compartiment, pour former le perméat [19]. L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent à peu près tous les solutés, y compris les sels. Cette technique est typiquement utilisée dans :

- *Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres*
- *L'élimination de pesticides et d'herbicides*
- *La production d'eau ultra-pure pour l'industrie électronique, la pharmacie, etc.*
- *La concentration d'antibiotiques [21].*

II.1.3 La Nanofiltration:

La Nanofiltration désigne une technique séparative à membranes permettant la rétention de composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å), d'où son nom. Elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration.

Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à 300 g/mol ne sont en général pas retenus par ce type de membrane. Au contraire, les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates, etc.) et les composés organiques non ionisés, de masse molaire supérieure à 300 g/mol sont fortement retenus. Les applications possibles sont nombreuses [21]:

- *Déminéralisation sélective (adoucisement des eaux).*
- *Concentration de composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).*
- *Le recyclage d'eau dans les effluents de teinturerie.*
- *La déminéralisation du lactosérum.*
- *Le traitement des eaux de blanchiment de la pâte à papier*
- *Élimination des pesticides et herbicides.*

II.1.4 Ultrafiltration UF :

Cette technique utilise des membranes microporeuses dont les diamètres des pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Les applications industrielles en sont aujourd'hui multiples [20]:

- *Concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés);*

- *Élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.*

•

II.1.5 Microfiltration (MF) :

La microfiltration peut être définie comme un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10nm. Ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexité, précipitation ou floculation [20].

Les principales applications de la MF sont [21] :

- *la clarification des eaux*
- *la séparation d'émulsions eau/huile.*
- *L'élimination des bactéries.*
- *La production d'eau potable.*

•

II.1.6 Electrolyse:

L'électrolyse est l'un des processus électromembranaires qui s'est avéré fiable et efficace dans de nombreuses applications, comme :

- *Le dessalement des eaux saumâtre [22]*
- *La séparation des aminoacides et autres solution organique*
- *Le traitement des effluents*
- *La production de sels [23]*
- *L'élimination des nitrates de l'eau [24].*

Tab. II.1: *Domaine d'application des procédés de filtration à membrane [25].*

Technique	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Diamètre des pores	0,1 à 10 µm	1 à 100 nm	1 nm	0,5 nm
Pression (bar)	0,2 à 3	2 à 3	10 à 40	30 à 80
Débit (L.h⁻¹.m⁻²)	100 à 1500	40 à 200	50 à 100	10 à 60
Espèces retenues	Particules colloïdes	Macromolécules colloïdes	Molécules de masse moléculaire > 300g/mol	Ions dont la masse molaire est < 500g/mol

II.2 LES MÉTHODES DE DÉNITRIFICATION BIOLOGIQUES :

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. On peut citer les procédés intensifs à cultures libres, les lits bactériens, les disques biologiques, les procédés de lagunage et la biofiltration [26].

La dénitrification biologique est un processus respiratoire microbien qui fournit aux micro-organismes de l'énergie nécessaire à leur croissance. Pour cela, des réactions d'oxydoréduction sont mises en jeu : l'oxydation d'un substrat minéral ou organique et la réduction de l'azote nitrique en azote gazeux [27]. Suivant la nature du substrat, deux catégories de bactéries conduisent à deux types de processus de dénitrification [28] :

- Si le substrat est minéral, les bactéries sont dites chimio-lithotrophes ou autotrophes et le procédé est appelé dénitrification autotrophe. Les bactéries autotrophes telles que des *denitrificans*, de *Thiobacillus* et des *denitrificans* de *Thiomicrospira* utilisent l'hydrogène et le soufre comme source d'électrons et les composés inorganiques du carbone comme le CO_2 et le HCO_3 comme sources de carbone [29]
- Si le substrat est organique, les bactéries sont dites chimio-organotrophes ou hétérotrophes et on a la dénitrification hétérotrophe. Dans ce type de dénitrification différents sources de carbone organiques sont utilisées comme source d'énergie et d'électron, le processus est effectué par des espèces bactériens comprenant : *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Flavobactérie* et *Alcaligènes* [30].

Chapitre III.1 :

L'électrodialyse

L'électrodialyse (ED) est un processus efficace pour le traitement de l'eau potable avec des concentrations élevées en nitrates. Cependant, il réalise seulement un transfert de pollution en produisant des saumures concentrées en nitrates et d'autres ions telles que : les sulfates, les chlorures et les carbonates, La mise en œuvre d'une technologie hybride combinant un processus d'électrodialyse et une dénitrification biologique peut résoudre le problème. La première assurera la séparation des ions nitrates et la production d'eau potable appropriée, et la seconde traite les nitrates concentrés fournis par l'électrodialyse [31].

Nous nous intéresserons en premier lieu à la technique séparative l'électrodialyse, puis en second lieu au traitement biologique.

III.1 L'ELECTRODIALYSE

III.1.1 Historique :

L'un des tous premiers systèmes d'électrodialyse a été proposé par Meyer et Straus (1940) qui ont décrit le concept d'une cellule formée par une alternance de membranes cationiques et anioniques pour former des compartiments de solutions situées entre une paire d'électrodes. Cependant, les membranes échangeuses d'ions possédant de bonnes propriétés, n'étaient pas encore disponibles à cette époque. C'est grâce au développement de membranes ioniques stables, hautement sélectives, que Juda et McRae (1950) ont mis au point des systèmes d'électrodialyse adaptés à l'industrie pour la déminéralisation et la concentration d'électrolytes.

Depuis, les membranes échangeuses d'ions et l'électrodialyse ont été améliorées et sont utilisées dans de nombreux domaines. Ainsi, L'électrodialyse a été appliquée à grande échelle pour le dessalement des eaux saumâtres et la production de saumure à partir d'eau de mer. L'électrodialyse a aussi pénétré dans l'industrie alimentaire avec la déminéralisation des lactosérums. [32]

III.1.2 Principe :

L'électrodialyse (ED) est un procédé électrochimique dont la force de transfert est une différence de potentiel électrique. Le principe de l'électrodialyse est basé sur la migration des espèces ioniques (chargées électriquement) à travers des membranes à perméabilité sélective, sous l'influence d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution aqueuse riche en espèces ionisées minérales ou organiques [33].

L'électrodialyse fait appel au champ électrique et à deux types de membranes échangeuses d'ions à savoir [34] :

- Des membranes anioniques (perméable aux anions)

- Des membranes cationiques (perméable aux cations)

Des membranes alternativement anioniques et cationiques délimitent des compartiments de dilution « D » et de concentration « C ». Sous l'effet d'un champ électrique, les cations migrent vers la cathode et sortent des compartiments « D » en traversant une membrane cationique mais ne peuvent quitter les compartiments « C » car ils sont bloqués par une membrane anionique (M.E.A). [35]

Simultanément, les anions migrent vers l'anode et sortent des compartiments « D » en traversant une membrane anionique mais ne peuvent quitter les compartiments « C » du fait de la présence d'une membrane cationique (M.E.C).

En conséquence, les compartiments «D» s'appauvrissent en sel, on les nomme compartiment de diluât et les compartiments «C» s'enrichissent en sel, appelés ainsi compartiment saumure ou concentrât.

Aux deux extrémités de l'appareil se trouvent les électrodes qui permettent de faire passer le courant électrique. Seuls les compartiments en contact avec les électrodes sont contaminés par les produits d'électrolyse résultant du passage du courant. C'est la raison pour laquelle ces compartiments sont alimentés par un circuit de rinçage indépendant.

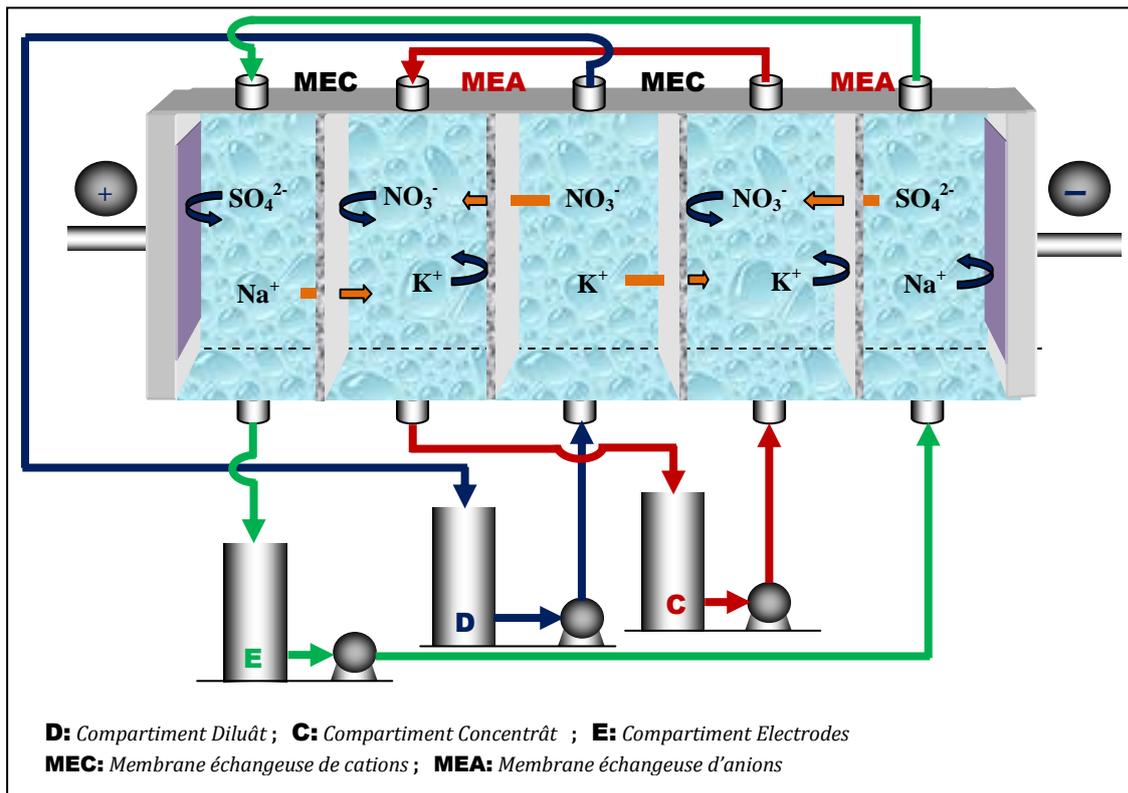


Fig. III.1 : Principe de l'électrodialyse [35].

III.1.3 Les membranes d'électrodialyse :

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions, elles se présentent sous forme de feuilles ayant une épaisseur comprise entre 0,2 et 0,8 mm. Leur durée de vie est de l'ordre de 5 ans [36].

Ce sont des films polymères portant des groupes fonctionnels ioniques. Le polymère de base est généralement hydrophobe, mais la présence de groupements ioniques entraîne la pénétration d'eau dans la membrane [35]. Quand ces membranes sont immergées dans une solution d'électrolyte et sont soumises à un champ électrique, elles laissent passer préférentiellement les anions ou les cations selon la charge des groupements ioniques fixés sur la matrice polymérisée.

Dans le cas d'une membrane échangeuse de cations, les cations sont des contre-ions qui se déplacent sous l'influence d'un champ électrique d'un site à un autre dans le réseau des groupements fonctionnels anioniques fixés sur la matrice et traversent la membrane, tandis que les anions sont des co-ions qui sont expulsés de la membrane car ils sont chargés négativement comme les groupes fonctionnels fixés. Le principe de fonctionnement est inversé pour les membranes échangeuses d'anions qui laissent passer les anions et rejettent les cations [32]

III.1.3.1 Les types de membranes :

Selon la nature des groupes fonctionnels fixés échangeurs de cations ou d'anions ou encore les deux à la fois, on distingue:

a) Les membranes homopolaires ou monofonctionnelles:

Elles ne comportent que les groupements chargés fixés de mêmes polarités, suivants la charge de ces groupements, on distingue deux types:

a.1 Les membranes échangeuses cationiques (MEC):

Ces des membranes perméables aux cations possèdent des groupements chargés négativement forts (sulfoniques $-SO_3^-$) ou bien faibles (carboxyliques $-COO^-$) [37].

a.2 Les membranes échangeuses anioniques (MEA) :

Ces des membranes perméables aux anions possèdent des groupements chargés positivement forts (ammonium quaternaire $-NR_3^+$) ou faible ($-NR_2^+$) [37].

Les principaux groupements fonctionnels fixés dans les MEI sont répertoriés dans le tableau III.1 :

Tab. III.1: Les groupements fonctionnels les plus courants [35,38].

MEC	MEA
Sulfonique : SO_3^{-2}	Alkyl Ammonium ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NHR}_2^+$, $-\text{NH}_2\text{R}^+$)
Phosphorique : PO_3^{-2}	Vinylpyridinium : $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}$
Carboxylique : COO^-	Alkyl phosphonium : PR_3^+
Arsénique : AsO_3^{-2}	Alkyl sulfonium : SR_2^+

- b) Membranes bipolaires :** Une membrane bipolaire est constituée de trois couches: une face échangeuse de cations (EC), une face échangeuse d'anions (EA) et une interface hydrophile de jonction [39].
- c) Les membranes amphotères :** Ces des membranes échangeuses d'ions à la fois des sites positifs et des sites négatifs entremêlés à l'échelle moléculaire [35].
- d) Les membranes mosaïques :** elles sont constituées par de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations. Ces membranes possèdent une perméabilité très élevée pour les sels [36].

Et de point de vue fabrication, on distingue :

- **Les membranes hétérogènes:** sont élaborées à partir de particules colloïdales échangeuses d'ions, incorporées dans une résine ou un polymère (polystyrène ou polypropylène, par exemple) [39].
- **Les membranes homogènes:** sont obtenues par greffage d'un groupement fonctionnel sur un support inerte. Ce greffage peut être chimique ou radiochimique [35]

III.1.3.2 Propriétés des MEI:

Les propriétés recherchées pour les MEI sont les suivantes [35,40]:

- **Une haute Permselectivité :** une MEI doit être très perméable aux contre-ions, mais doit rester imperméable aux co-ions.
- **Conductivité élevée :** la perméabilité aux contre ions sous une différence de potentiel doit être aussi grande que possible.
- **Une faible résistance électrique :** une MEI doit présenter une faible résistance électrique pour permettre une bonne conduction du courant électrique dans la cellule d'électrodialyse.
- **Une bonne stabilité mécanique :** une MEI doit être mécaniquement forte et avoir un faible degré de gonflement et de rétrécissement en solution saline.
- **Une bonne stabilité chimique :** une MEI doit être stable sur un grand spectre de pH allant de 0 à 14 et en présence d'agents oxydants.
- **une stabilité thermique :** les membranes doivent fonctionner à des températures de l'ordre de 50°C.

Et selon la nature et le nombre de sites fixés sur les MEI, on détermine les propriétés physicochimiques suivantes :

a) Capacité d'échange :

La capacité d'échange d'une membrane est le nombre de groupements chargés par unité de masse de membrane sèche. En pratique elle peut aussi être évaluée par le nombre de mole d'ions échangés par mètre carré de membranes. La capacité d'échange détermine la permselectivité et la résistance électrique de la membrane [37,41].

b) Permselectivité :

La Permselectivité décrit l'aptitude d'une membrane à favoriser la migration d'un type d'ion (contre-ion) tout en empêchant la migration des ions de signe contraire (co-ion). Ce n'est pas une constante caractéristique de la membrane : elle dépend de la nature des solutions et de leur concentration [42].

c) Résistance mécanique :

Les membranes échangeuses d'ions doivent résister aux différentes contraintes subies au cours des manipulations, dues, d'une part à des différences de pression et d'autre part au montage et démontage du module d'électrodialyse [35].

d) Résistance électrique :

La résistance électrique doit être la plus faible possible pour ne pas entraîner une trop grande consommation d'énergie électrique , car cela peut constituer un obstacle économique [35].

e) Conductivité :

La conductivité électrique dans les MEI est assurée par le déplacement des ions mobiles. En général, la conductivité électrique dépend des paramètres suivants [35] :

- La structure de la membrane
- La nature de l'électrolyte, la taille des contre ions ainsi que leur valence.
- La concentration de la solution dans la quelle la membrane est immergée
- La Température.

f) Gonflement des membranes :

Le taux de gonflement exprime l'accroissement de volume de la membrane humide par rapport à la membrane sèche. Les MEI sèches peuvent absorber de l'eau ou un autre solvant. Cette absorption est due à la solvataion des groupements fixes. La matrice élastique se tend pour faire de la place aux molécules absorbées. La matrice étendue

exerce à son tour une pression sur le liquide absorbé, et tend à l'expulser de la membrane [44].

III.1.4 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 [35].

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

$$R_f = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F}{I \cdot \Delta t \cdot n} \quad (5)$$

- C_i, C_f : Concentrations initiales et finales en mol/l ;
- V_i, V_f : Volume de la solution initial et final en l ;
- F : Nombre de Faraday = 96500 Coulombs;
- Δt : Variation du temps en seconde ;
- n : Nombre de cellules ;
- I : Intensité en Ampère.

III.1.5 Les limites de l'électrodialyseur:

L'efficacité d'un électrodialyseur est restreinte par des phénomènes secondaires accompagnant le transfert d'ions à travers la membrane que nous détaillons ci-dessous :

III.1.5.1 Polarisation primaire :

Ce phénomène est observé au voisinage de l'interface membrane/solution, où un gradient de concentration établit par le passage des ions qui traversent une membrane échangeuse d'ions sous l'effet d'un champ électrique [37].

III.1.5.2 Courant limite :

La densité de courant limite, I_{lim} , est définie comme la valeur particulière pour laquelle la concentration à la membrane, tend vers zéro. Elle s'écrit donc de la façon suivante:

$$I_{lim} = \frac{(K \cdot F \cdot t \cdot C_0)}{(t_s - t_m)} \quad (5)$$

avec :

- K : Coefficient de transfert de matière.
- F : Constante de Faraday (96500 Coulombs)
- C_0 : Concentration initiale
- t_s : Nombre de transport dans la solution

t_m : Nombre de transport dans la membrane

L'allure générale de la courbe donnant la variation de l'intensité débitée dans le système en fonction du potentiel appliqué entre les électrodes est représentée sur la figure n°III.2 On constate trois zones distinctes dans le sens des potentiels croissants.

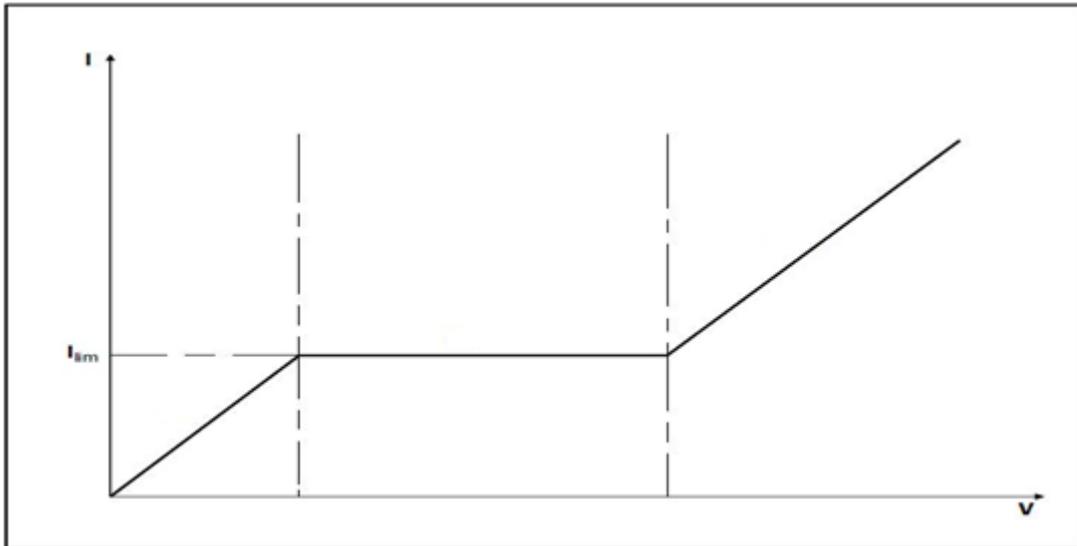


Fig.III.2 : Courbe intensité / potentiel.

Dans une première zone, l'intensité varie linéairement avec le potentiel : le système suit donc la loi d'Ohm. Dans une deuxième zone, l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et égale à l'intensité limite définie précédemment. Enfin, dans une troisième zone, l'intensité croît avec le potentiel [38].

III.1.5.3 Polarisation secondaire :

La polarisation secondaire ou le colmatage est une accumulation (dépôt) réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane [43]. 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.

III.1.5.3.1 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 [43]

III.1.5.3.2 Formation de dépôt :

Correspond à la précipitation sur la membrane de composés minéraux résultant de variation de pH [43].

III.1.5.3.3 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 [12].

III.1.5.3.4 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 [10].

III.1.6 Technologie de l'électrodialyse :

III.1.6.1 Empilement des membranes d'électrodialyse :

Les membranes anioniques et cationiques sont disposées alternativement dans un système de type filtre-presse. Entre chaque membrane, un *cadre séparateur* permet l'écoulement des fluides comme le montre la figure n° III.3.

L'ensemble constitué par une membrane anionique, un cadre séparateur, une membrane cationique et un cadre séparateur, délimite deux compartiments : diluât et concentrât. Cette paire de compartiments représente le motif élémentaire.

Le système de serrage type filtre-presse équipé d'un grand nombre de cellules est appelé « *empilement* ». Aux extrémités du dispositif sont placées des électrodes balayées par un électrolyte [35].

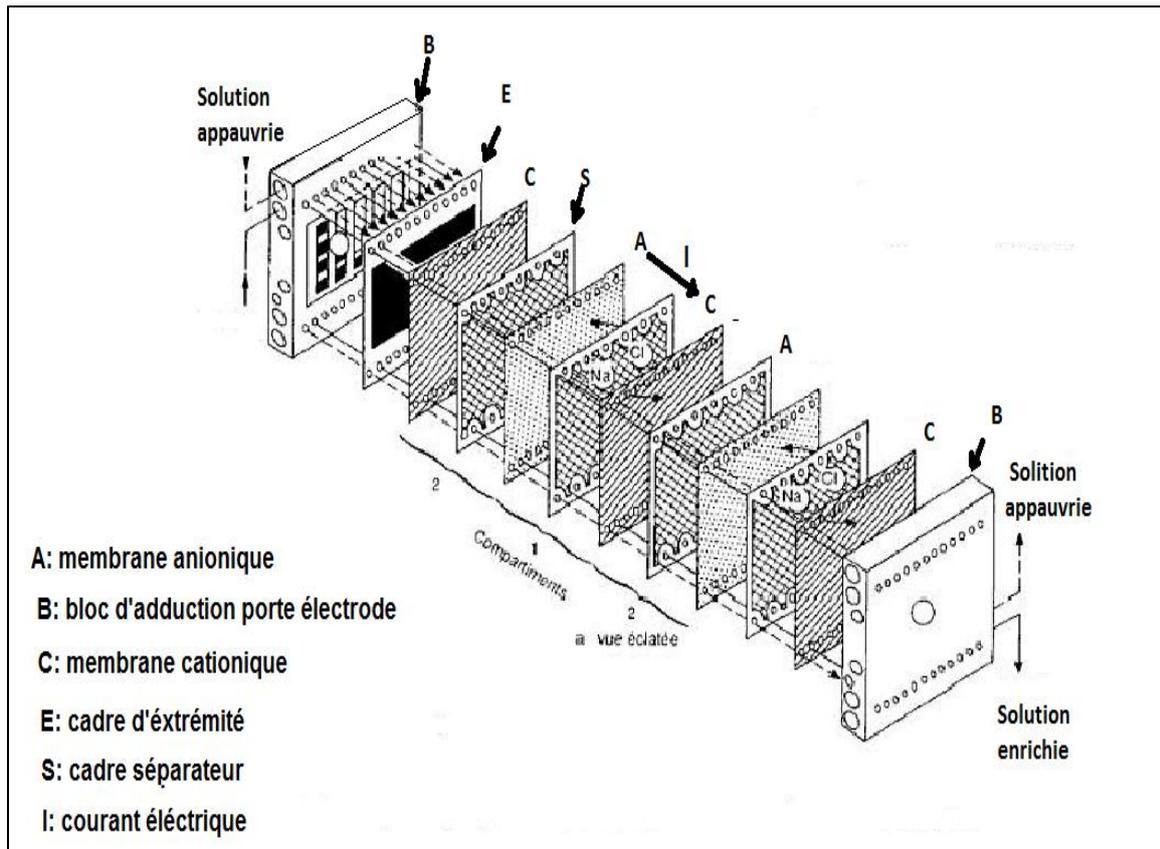


Fig. III.3 : Empilement des membranes d'un électrodialyseur [44].

III.1.6 Electrodes :

Les électrodes sont des plaques métalliques ou en graphite. Elles fournissent le courant d'alimentation de l'électrodialyseur, mais les réactions électrochimiques dont elles sont le siège se produisant dans un circuit séparé (électrolyte) n'interviennent pas dans le processus de séparation où de transformation chimique qui se déroulent dans l'électrodialyseur [35].

a) Electrodes métalliques :

Ce sont des électrodes à longue durée de vie, constituées en général d'un métal de base (titane) recouvert de platine ou d'oxyde de ruthénium [35].

b) Electrodes en graphite :

Ce sont des électrodes de moindre coût, mais d'une durée de vie plus faible. Elles doivent être considérées comme consommables. Leurs emplois sont indiqués lorsque la présence de produits très corrosifs interdit l'emploi d'électrodes métalliques [35].

III.1.7 Domaines d'application de l'électrodialyseur :

De nombreuses applications ont été développées lors de ces dernières années en électrodialyse. Le tableau III.4 présente les principales applications de l'électrodialyse par secteur d'activité.

Tab. III.4: Les domaines d'applications de l'électrodialyse [39]

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

Chapitre III.2 :

Partie biologique

III.2.PARTIE BIOLOGIQUE :

Les procédés biologiques occupent une place importante parmi les différents procédés utilisés pour l'élimination des nitrates, La dénitrification biologique est un processus respiratoire microbien qui fournit aux micro-organismes de l'énergie nécessaire à leur croissance. Pour cela des réactions d'oxydoréduction sont mises en jeu, l'oxydation d'un substrat minéral ou organique et la réduction de l'azote nitrique en azote gazeux [45]. Ces micro-organismes ont besoin de sources énergétiques et de substances chimiques indispensables à la synthèse leurs constituants cellulaires et à leur reproduction [46]:

a) Source d'énergie:

Selon le type d'énergie utilisé, on distingue deux catégories de bactéries [46] :

a.1 Bactéries phototrophes: *Elles utilisent le rayonnement solaire comme source d'énergie.*

a.2 Bactéries chimiotrophes: *Elles utilisent l'énergie des réactions d'oxydation des produits chimiques.*

b) Source de carbone :

Le carbone est l'élément constitutif essentiel de la cellule. On distingue deux catégories de bactérie selon la source de carbone [46] :

b.1 Bactérie autotrophe : *Capable de se développer en milieu inorganique contenant le CO₂ comme seule source de carbone.*

b.2 Bactérie hétérotrophe : *Capable de se développer en milieu organique et la matière organique, est à la fois source de carbone et d'énergie.*

c) Source d'Azote :

Pour synthétiser leurs protéines qui représentent environ 10% de leur poids sec, les micro-organismes ont besoin de substances azotées [46].

d) Source de soufre :

Le soufre est utilisé par les micro-organismes pour synthétiser les acides aminés soufrés donc les protéines. Il est présent sous forme de groupements thiols (- SH) et est incorporé sous forme de sulfate ou composé soufré organique, mais rarement sous forme de soufre réduit.

e) Source de phosphore :

Le phosphore est utilisé pour synthétiser les acides nucléiques et d'autres composants cellulaires. Il est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique.

f) Source d'oligo-éléments :

D'autres éléments chimiques comme le manganèse, calcium, cobalt, etc. ... et qu'on appelle les oligo-éléments, sont indispensables à la croissance des micro-organismes car ils font partie constituante d'enzyme ou de co-enzyme mais on les trouve à l'état de trace (inférieur à 1µg/l).

III.2.1. Mécanisme de la dénitrification :

La réduction biologique des nitrates se fait suivant deux voies :

III.2.1.1. Réduction assimilative :

Les nitrates sont réduits par les bactéries en ions ammonium utilisés pour la biosynthèse des protéines et autres constituants cellulaires [4].

III.2.1.2. Réduction dissimilatrice ou respiration des nitrates :

Dans ce type de réduction le nitrate est employé comme oxydant au même titre que l'oxygène quand celui-ci fait défaut et produit des oxydes d'azote comme intermédiaires qui sont eux-mêmes accepteurs d'électrons respiratoires : l'ion nitrite (NO_2^-), l'oxyde nitrique (NO) et l'oxyde nitreux (N_2O). Les substrats initiaux sont de même nature que ceux qui sont oxydés par respiration aérobie et les transporteurs d'oxydoréduction, quoique distincts, sont de même nature [8].

III.2.2. Facteurs influençant la dénitrification biologique:

III.2.2.1 Température :

La dénitrification étant l'œuvre d'un grand nombre d'espèces bactériennes, les conditions optimales de température sont très variables et on rapporte dans la littérature des gammes de tolérance étendues de 5°C à plus de 75°C [4]. Dans le cas général, la dénitrification est réalisée par des micro-organismes mésophiles.

III.2.2.2 pH :

Le pH optimum se situe entre 7 et 8,5. Les variations de pH affectent les produits de la réaction à pH acide, la réduction de l'azote est incomplète et il y a production d'oxyde nitreux (N_2O) voir nitrique (NO) [47]. La réaction de dénitrification provoque une élévation du pH qui peut devenir inhibitrice aux alentours de pH 9. Il est donc nécessaire de réguler le pH par un acide au cours de tout procédé de dénitrification biologique [48].

Les rendements de dénitrification sont affectés par la présence d'oxygène. En effet les bactéries dénitrifiantes n'utilisent le nitrate qu'en absence d'oxygène. Les étapes de la dénitrification sont graduellement inhibées lorsque la concentration en oxygène dissous augmente [48].

III.2.2.4 La nature de la source de carbone :

La disponibilité en carbone organique est essentielle à l'activité des bactéries dénitrifiantes hétérotrophes car le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires.

La nature du substrat utilisé peut influencer la cinétique de dénitrification, des substrats comme : le méthanol, l'éthanol, l'acétate [49], le glucose, les effluents de la raffinerie du sucre, la mélasse, le sucrose ou la canne à sucre et la poudre du lait [4] et l'acide acétique [50] peuvent être utilisés comme une source exogène de carbone.

Le choix du substrat est lié à plusieurs critères tels que : le coût, le degré d'utilisation par les micro-organismes, sa manipulation et son stockage et sa toxicité [50], le méthanol est le substrat exogène présentant les meilleures caractéristiques d'exploitation et il est le plus économique parmi les substances chimiques susceptibles d'être employées. Néanmoins, étant donné sa toxicité vis-à-vis de l'homme, il n'est pas envisagé pour la dénitrification des eaux destinées à l'alimentation [4]. Quelle que soit la source de carbone utilisée, la détermination d'une concentration en carbone à fournir par rapport à la concentration en nitrate à éliminer (rapport C/N) est une étape préliminaire obligatoire à toute optimisation de traitement biologique par dénitrification [51].

III.2.3 Technologie de la dénitrification :

La dénitrification peut se faire soit par des systèmes à boues activées, soit par des systèmes à bactéries fixées.

II.2.3.1 Systèmes à boues activées :

Le réacteur à boue activée, où s'effectue la dénitrification, est généralement couvert pour minimiser l'absorption microbienne de l'oxygène atmosphérique. Toutefois, des petits orifices doivent être laissés pour l'évacuation du gaz carbonique et de l'azote gazeux formés.

Une bonne agitation de la liqueur est obligatoire pour avoir un bon contact entre les micro-organismes et les nutriments, et de là une meilleure épuration.

Malgré leur simplicité et leurs fiabilités, les systèmes à boues activées présentent certains inconvénients [46] :

- Ils tolèrent difficilement les brusques variations de débit et de charge.
- Ils nécessitent de grandes surfaces.
- Ils présentent des risques de mauvaise décantation des boues et par conséquent, une mauvaise épuration.

II.2.3.2 Systèmes à bactéries fixées :

Dans les procédés à culture fixées, les micro-organismes sont fixés sur un support ou ils se développent sous forme d'un biofilm. La matière organique présente dans les effluents est

alors adsorbée sur ce biofilm puis biologiquement oxydée en présence d'oxygène ou de nitrate [52]

II.2.3.2.1 les supports utilisés :

Ce procédé a longtemps utilisé des matériaux supports tels que pouzzolane, graviers, cailloux ou galets. Depuis quelques années, l'utilisation de supports plastiques en vrac ou ordonnés [52]. On peut citer aussi le charbon actif, les tiges de dattes concassées, ou des argiles [43].

II.2.3.2.2 Définition du biofilm :

Les cellules microbiennes s'attachent à toute surface immergée dans un environnement aqueux. La croissance de cellules fixées comprend la multiplication des cellules et la production de polymères (exo polysaccharides). Ces derniers s'étendent à partir de la cellule et forment une matrice enchevêtrée de fibres organiques. L'assemblage des cellules et des polymères attachés s'appelle le biofilm. Le biofilm peut donc être considéré comme un gel de polymères adhérant à l'intérieur duquel se trouve les microorganismes [51].

II.2.3.2.3 Intérêt des procédés utilisant les biofilms :

Les procédés à cultures fixées possèdent des avantages par rapport aux procédés à cultures libres. L'hétérogénéité structurelle du biofilm lui confère la possibilité d'abriter différents types de microorganismes dans différentes niches écologiques. Ainsi, une grande diversité d'organismes se développe. [52]

Le système à culture fixée fournit une surface volumique élevée pour les microorganismes par l'attachement naturel du biofilm sur les supports. La présence de biomasse sur les supports augmente également la stabilité du système biologique en réduisant les problèmes des surcharges organiques et des charges toxiques [53]

Chapitre IV :

Matériels et méthodes

IV.1 PARTIE ELECTROMEMBRANAIRE :

Les essais de dénitrification par électrodialyse ont été réalisés sur un pilote de laboratoire à deux compartiments reliés à différents appareils de mesure que nous représentons ci-dessous :

IV.1.1. Dispositif expérimental :

L'électrodialyseur utilisé lors de nos travaux de dénitrification est de type Aqualyseur de la société Corning. La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure n°IV.1. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (MEA) et de 20 membranes cationiques (MEC). La surface utile de chaque membrane est de 69cm^2 . A chaque extrémité de l'empilement se trouve une électrode en graphite munie d'un circuit de rinçage des électrodes.

Le schéma d'une cellule de l'électrodialyse représentée sur la figure n°IV.4 schématise le transport des ions à travers les membranes anioniques et cationiques correspondant à un courant d'intensité I constante lors de l'électrodialyse.

Les cellules d'électrodialyse se composent de 3 circuits hydrauliques dans lesquels circulent les électrolytes, séparées par des membranes anioniques et cationiques. Sous l'effet d'un champ électrique, les anions et les cations migrent au travers des MEI en sens opposés. Grâce à une disposition alternée des membranes, les cations migrent vers la cathode et sont arrêtés par les MEA, et réciproquement pour les anions. Il en résulte une suite de compartiment Diluât et Concentrât.

Les compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue hydraulique. La circulation des solutions est assurée en permanence par des pompes péristaltiques de marque Siebec 38600 Fontaine M15 à deux têtes qui délivrent un débit de 50 l/h par l'intermédiaire de tuyaux souples.

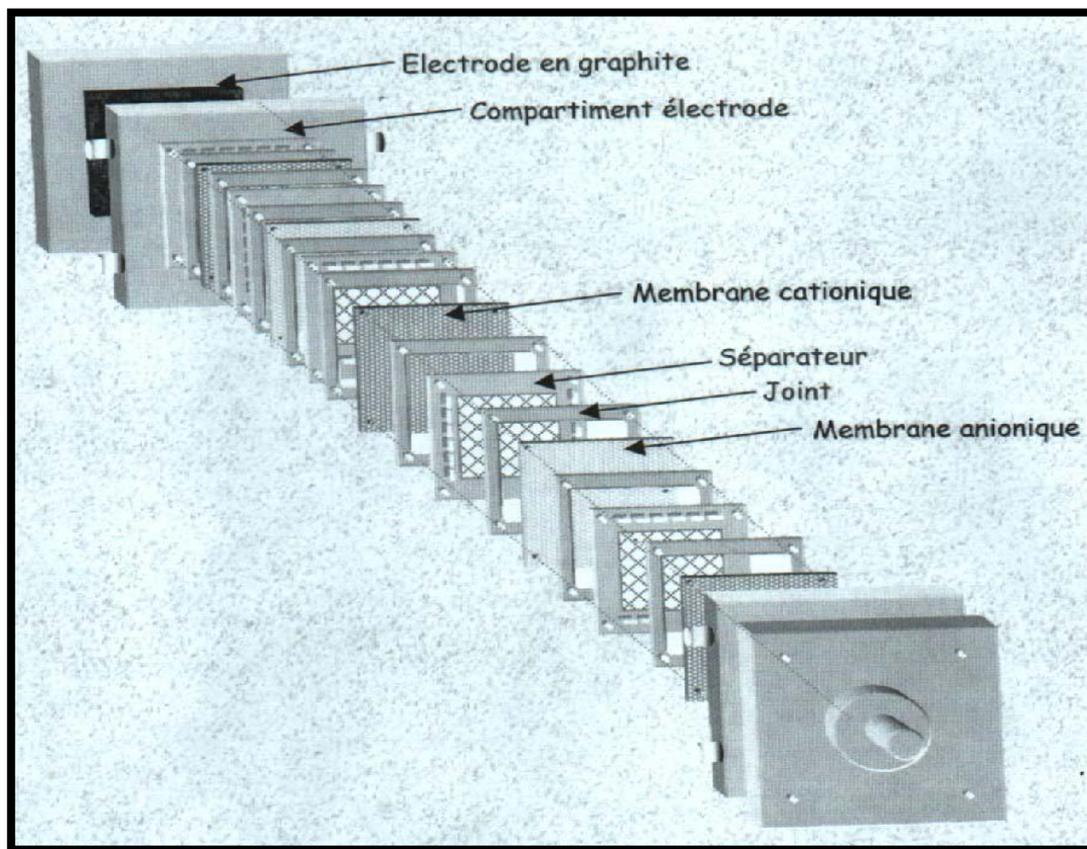


Fig. IV.1 : Vue éclatée du module de l'électrodialyseur P1. [35]

IV.1.2 Matériels utilisés :

Nous avons regroupé dans le tableau n°IV.1, les principaux constituants de l'électrodialyseur et les divers appareils de mesures reliés à ce dernier.

Tab.IV.1 : Matériels utilisés et leurs types.

Matériels	Type
Membrane échangeuse de cations	CMV
Membrane échangeuse d'anions	AMV
Electrodes	Plaques en graphite
Pompes d'électrodialyse	Seibec 38600 Fontaine M 15
Générateur de courant	P. Fontaine
Pompe péristaltique	Watson-Marlow 205S
Pompe péristaltique	Watson-Marlow 603S
Ampèremètre	P.Fontaine
Conductimètre	Hanna

Nos essais de dénitrification par électrodialyse sont réalisés à température ambiante, une fois le champ électrique appliqué nous avons prélevé des échantillons dans les compartiments diluât et concentrât et nous avons suivi la variation de la conductivité dans les trois compartiments.

IV.1.3 Méthodes d'analyse :

Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des ions nitrates et sulfates alors que les ions chlorures sont dosés par la méthode volumétrique. Le détail de ces méthodes est résumé en annexe.

IV.2 PARTIE BIOLOGIQUE :

Vu que les stations d'épuration urbaines possèdent généralement une flore bactérienne assez complexe capable de traiter plusieurs polluants, nous avons choisi de sélectionner nos bactéries dénitrifiantes à partir d'une boue issue d'une station d'épuration afin de la fixer sur du charbon actif en colonne. 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 qui sont représentées comme suit :

IV.2.1 Réacteur fermé fonctionnant en semi continu :

Le dispositif permettant de sélectionner des bactéries dénitrifiantes est composé d'un réacteur (erlenmeyer) muni d'un bouchon et d'un barreau magnétique, d'une plaque d'agitation et d'un statif pour fixer le réacteur (figure n° IV.2).

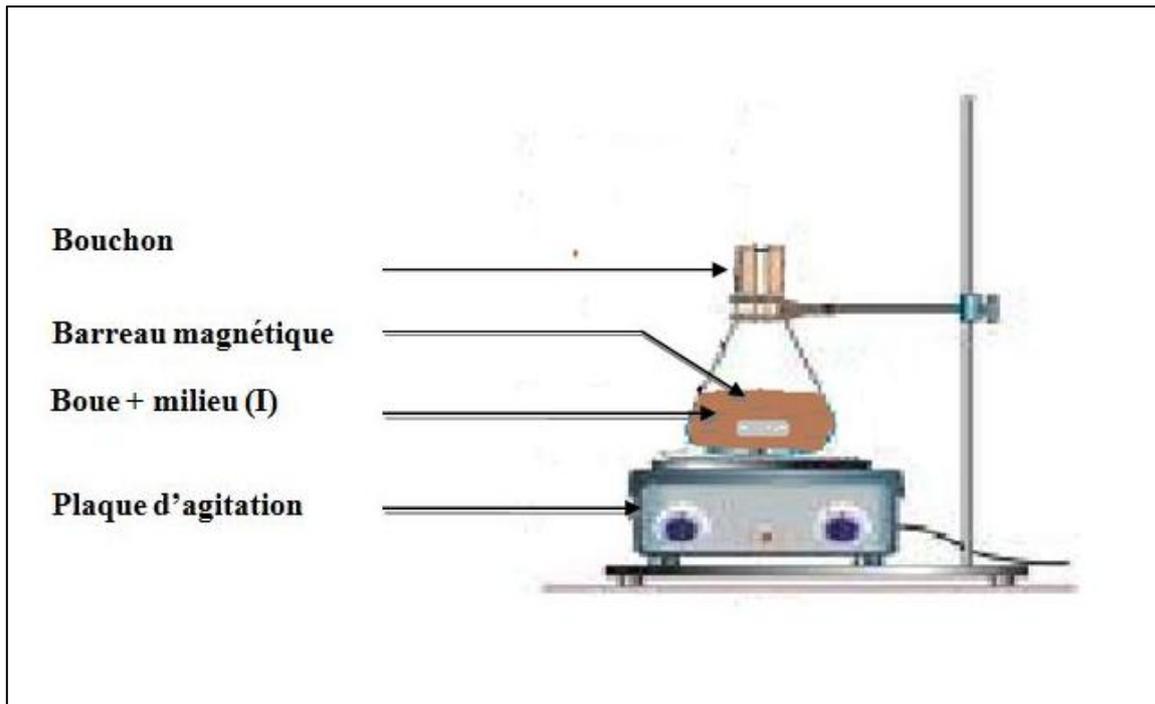


Fig. IV.2: Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur semi-continu.

IV.2.2 Réacteur fonctionnant en continu :

Le dispositif permettant le développement de la population bactérienne spécifique à la dénitrification et utilisant comme source de carbone le méthanol contient des boues provenant du réacteur semi-continu. Il est composé d'un bassin et d'un agitateur mécanique permettant le mélange homogène des constituants. Les boues sont évacuées vers un décanteur ou une pompe permet leur recyclage du décanteur vers le bassin (figure IV.3).

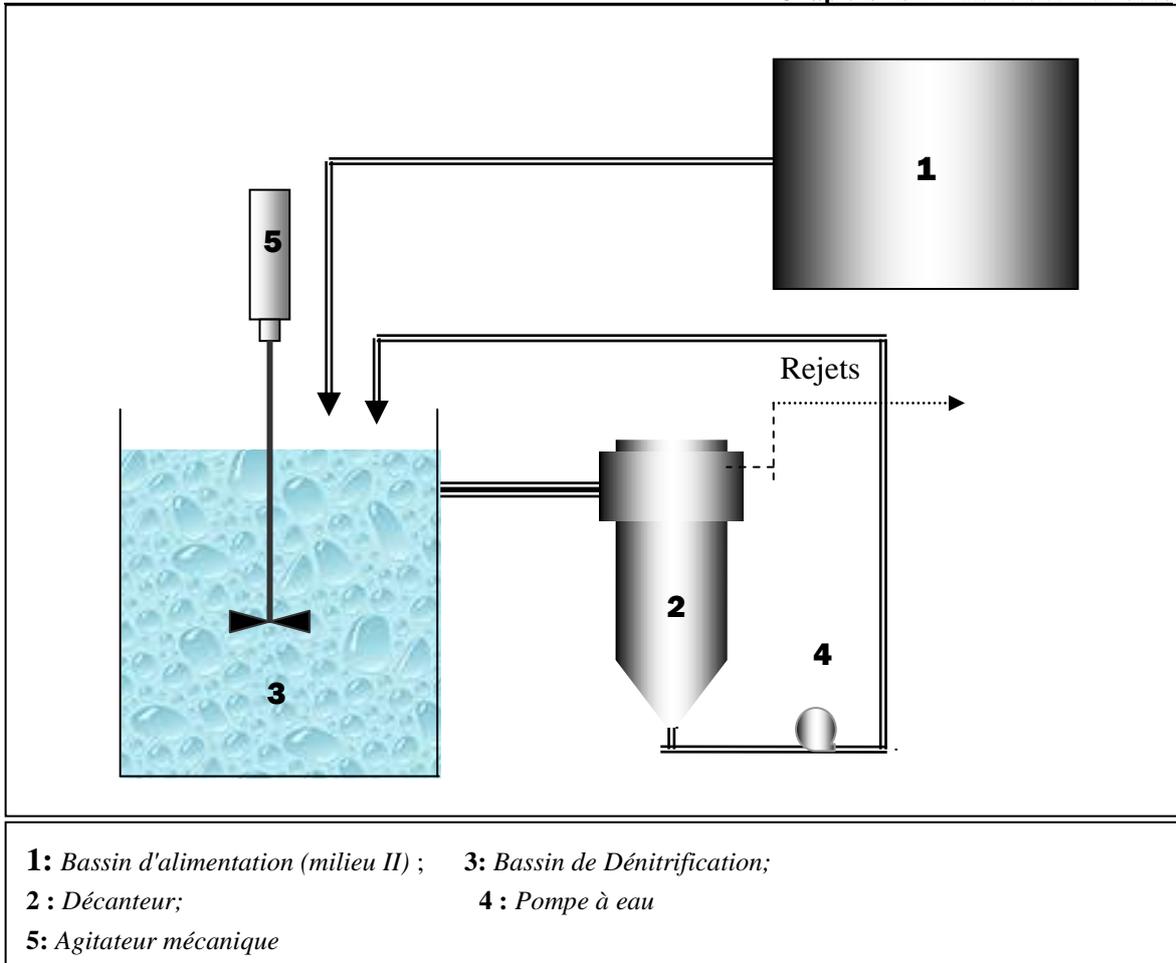


Figure IV.3 : Schéma de la culture en continu.

IV.2. 3 Composition des milieux de culture :

La composition des deux milieux I et II correspondant au réacteur semi-continu et continu sont résumées dans le tableau IV.2 :

Tab. IV.2 : Composition des milieux de culture

Composé	Composition du milieu (I)	Composition du milieu (II)
KNO₃	2000 mg/L \Leftrightarrow 1200 mg de NO ₃ ⁻	163 mg/l \Leftrightarrow 100 mg/L de NO ₃ ⁻
K₂HPO₄	2000 mg/L \Leftrightarrow 11,23 mg/L de P	2,81mg/l \Leftrightarrow 0,5 mg/L de P
FeSO₄	10 mg/L	0
MgCl₂	25 mg/L	0
Methanol	2 ml/L	2 ml/L

IV.2.4 Système à bactéries fixées :

IV.2.4.1 Dispositif expérimental :

L'essai de traitement a été effectué dans un dispositif expérimental constitué d'une colonne (réacteur) garni de support qui est le charbon actif en grain (CAG) et d'un bac d'alimentation contenant l'eau à traiter. Grâce à une pompe péristaltique, l'effluent est envoyé en flux ascendant vers la colonne afin d'éviter la formation de poche de gaz.

Le réacteur biologique est un tube en plastique atteignant une hauteur de **100 cm** où uniquement **70 cm** sont rempli de support. Le diamètre interne de la colonne est de **4 cm**.

La colonne est équipée de **7** points de prélèvement placés sur la hauteur de la colonne tous les **10 cm** y compris la sortie (Figure IV.4). Ces piquages permettent la prise d'échantillon au sein du lit.

L'inoculation de la colonne a été réalisée par un passage en circuit fermé d'une solution contenant des boues sélectionnées. La vitesse d'alimentation utilisée est faible pour permettre une bonne colonisation des supports par les bactéries.

Une fois que la quantité des nitrates à la sortie du réacteur atteint les normes au bout de 10 heures, on estime que le biofilm s'est développé et que le réacteur est apte à fonctionner en mode continu.

L'efficacité de traitement a été appréciée analytiquement par le suivi de l'évolution des concentrations en nitrates et nitrites.

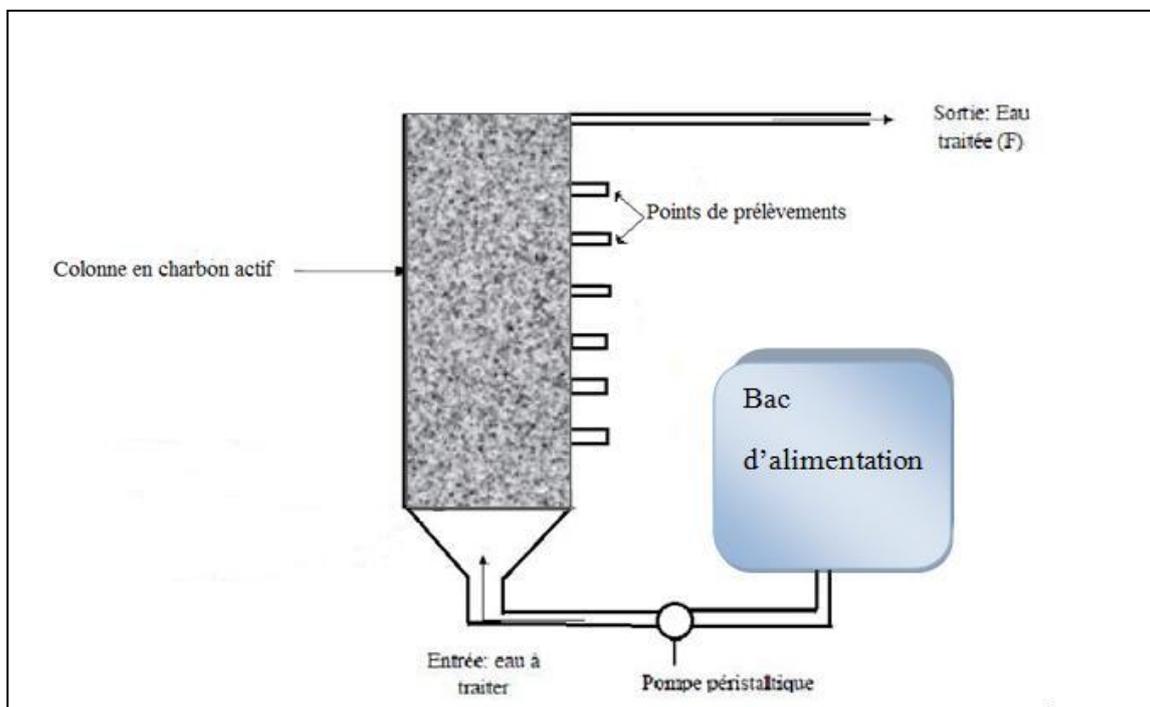


Fig. IV.4 : Montage expérimental du système à bactéries fixées.

IV.2.4.2 L'alimentation :

Nous avons alimenté la colonne en charbon actif en continu avec une eau chargée en nitrates avec une concentration de 500mg/l afin de favoriser le développement des bactéries ainsi que leurs adaptations à une concentration élevée en nitrate avant d'effectuer les essais de couplage. Nous avons également alimenté le milieu en source de carbone qui est le méthanol. Le tableau IV.3 résume la composition du milieu en continu.

Tab. IV.3 : *Composition du milieu en continu*

Composé	Composition du milieu (I)
KNO₃	500 mg/L de NO ₃ ⁻
K₂HPO₄	0,5 mg/L de P
Methanol	1,6 ml/L

IV.2.4.1.2 Méthodes d'analyses

Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des nitrates et des nitrites (voir annexes) :

- Les nitrates : Méthode au réactif sulfophénique selon la **Norme AFNOR NF 90 012**
- Les nitrites : Méthode au réactif de diazotation selon la **norme AFNOR NF 90 013**

IV.3 SYSTÈME DE COUPLAGE :

IV.3.1 Dispositif expérimental:

Le système de couplage permet en premier lieu une dénitrification par électrodialyse suite à la migration des ions nitrates à travers la membrane anionique du compartiment diluât vers le concentrât, puis en second lieu, le passage de ces ions nitrates dans la colonne en flux ascendant. Ce procédé est détaillé dans le dispositif suivant (figure n° IV.5:

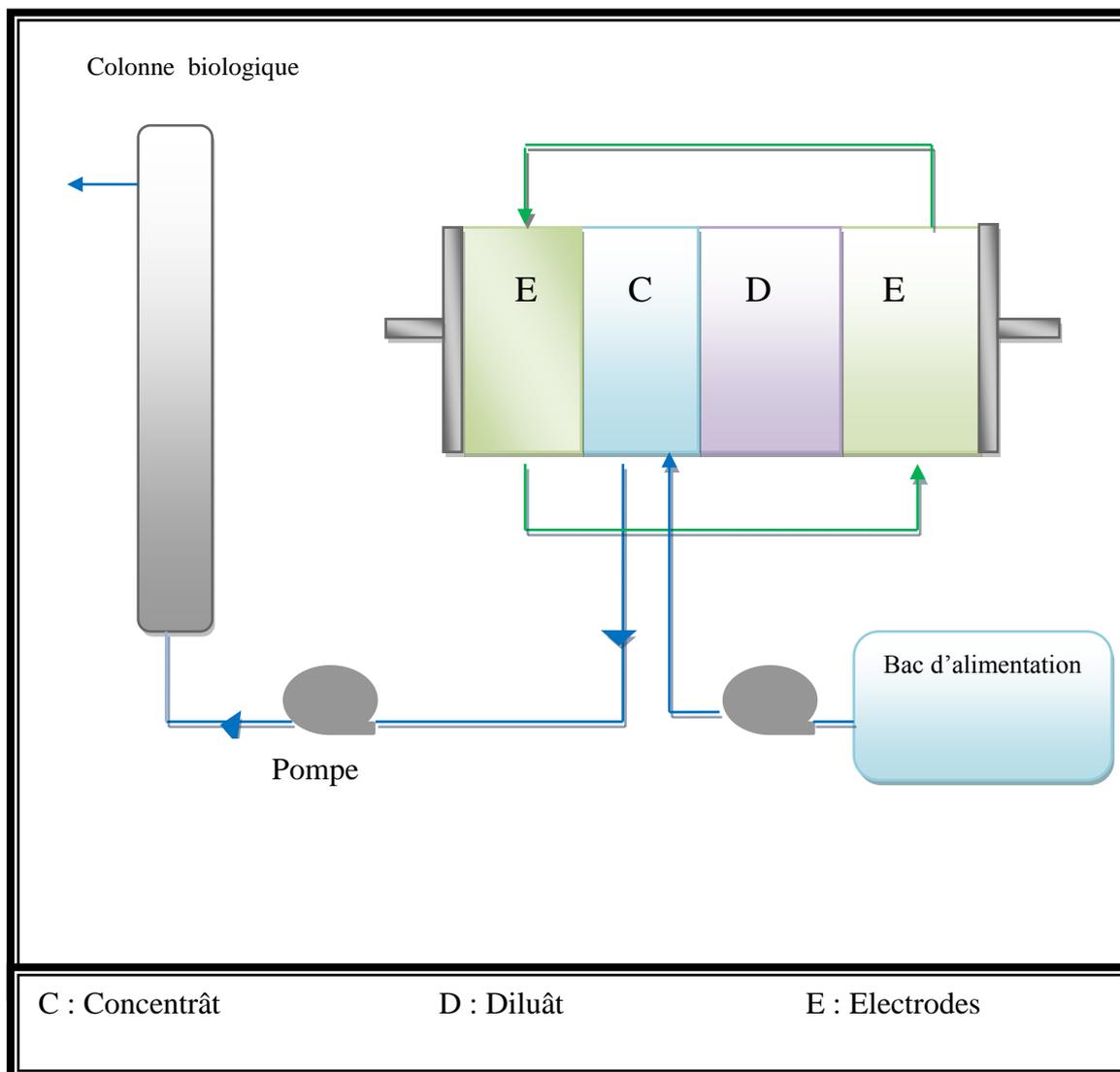


Fig. IV.5 : Schéma de couplage Electrolyse-réacteur biologique de biomasse fixée

Nous avons introduit dans le compartiment diluât une eau synthétique chargée en nitrates. A l'aide d'une pompe, nous avons relié le compartiment concentrât à la colonne biologique. Une deuxième pompe relie le concentrât au bac d'alimentation qui contient une source de carbone.

Les concentrations introduites dans les différents compartiments sont représentées sur le tableau n° IV.4 ci-dessous :

Tab. IV.4 : Concentrations des solutions utilisées.

Circuits	Solutions	Concentrations des Solution	Volume (l)
Concentrât	KNO ₃ et K ₂ HPO ₄	50 mg/l NO ₃ ⁻ et 0,5 mg/l P	1
Diluât	KNO ₃	500mg/l NO ₃ ⁻	1
Electrodes	Na ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ SO ₄	1
Alimentation	méthanol	1,6 ml	1

IV.3.2 MÉTHODES D'ANALYSE :

Nous avons effectué des prélèvements dans les deux compartiments diluât et concentrât ainsi qu'à la sortie de la colonne biologique. Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés afin de suivre la variation des ions nitrates et nitrites.

Chapitre V :

Résultats et discussions

V. RÉSULTATS ET DISCUSSION :

V.1 DÉNITRIFICATION PAR ELECTRODIALYSE :

La dénitrification a été réalisée sur le pilote P1 à deux compartiments préalablement présentés. Une optimisation des paramètres a été réalisée sur une solution synthétique. Les résultats sont détaillés dans ce qui suit :

V.1.1 Optimisation des paramètres d'électrodialyse :

V.1.1.1 Courbe de polarisation :

Afin de déterminer le courant limite à ne pas dépasser lors des essais et éviter ainsi le phénomène de polarisation, nous avons déterminé la courbe intensité-tension pour une eau synthétique contenant 200mg/L de NO_3^- . Les résultats obtenus sont résumés sur la figure n°V.1.

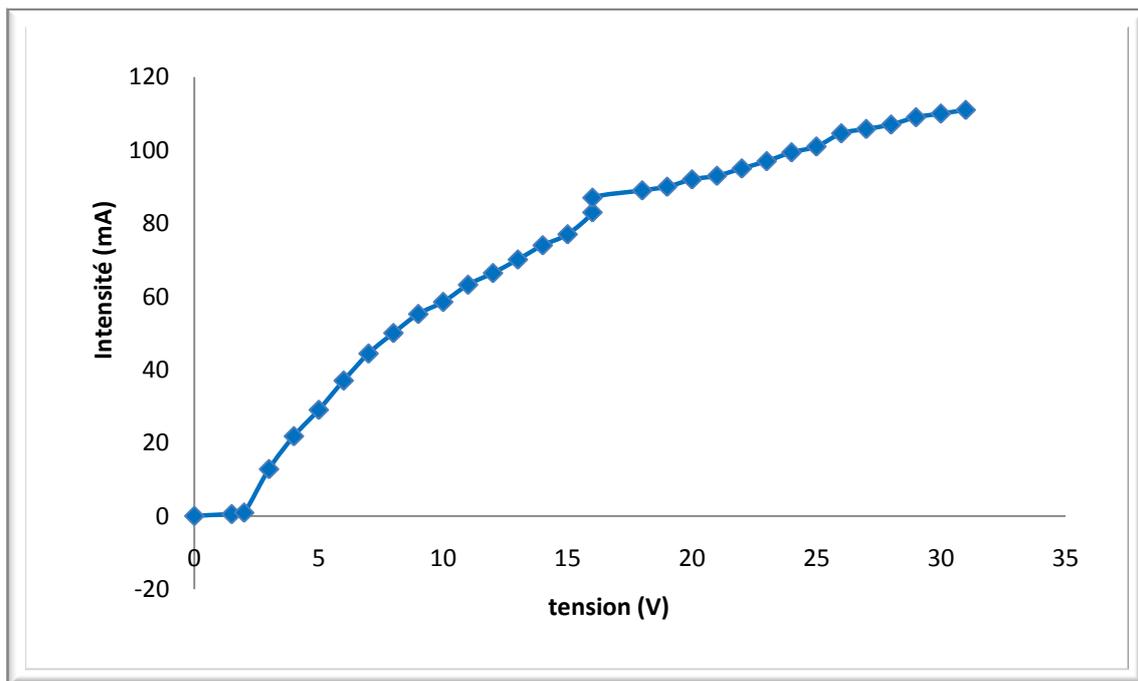


Fig. V.1 : L'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel.

L'allure de la courbe donnant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué entre les 2 électrodes de l'électrodialyseur augmente linéairement, ceci montre que le système suit la loi d'Ohm et nous permettent ainsi de pouvoir travailler jusqu'à 120mA sans arriver à la zone de polarisation.

V.1.1.2 Etude de l'influence de la densité de courant:

L'influence de la densité de courant sur la dénitrification a été étudiée sur une eau synthétique de 200mg/l en nitrates qui correspond à une concentration voisine des teneurs présentes dans les eaux naturelles algériennes, en utilisant 4 intensités de courant différentes à savoir 20, 50, 70 et 100mA correspondant aux densités de courant respectives 2,8 ; 7,2 ; 10,1 et 14,5 A/m².

Nous avons effectué nos essais en introduisant dans le compartiment concentrât, trois solutions différentes. Pour chaque solution introduite, nous avons étudié les 4 densités de courant mentionné un peu plus haut. Nous avons reporté dans le tableau n°V.1 les concentrations initiales des solutions contenues dans les différents compartiments de l'électrodialyseur.

Tab.V.1 : Concentrations initiales des solutions contenues dans les 3 compartiments.

Circuits	Solutions	Concentrations des Solution	Volume (L)
Concentrât	K ₂ HPO ₄	0,1M K ₂ HPO ₄ ⇔ 17,4g K ₂ HPO ₄	1
	KNO ₃	50 mg/L NO ₃ ⁻	1
	KNO ₃ & K ₂ HPO ₄	50mg/L NO ₃ ⁻ et 0,5mg/L P	1
Diluât	KNO ₃	200mg/L NO ₃ ⁻	1
Electrodes	Na ₂ SO ₄	0,1M Na ₂ SO ₄	1

Pour la première solution introduite dans le concentrât, à savoir le K₂HPO₄, nous avons travaillé avec une concentration de 0,1M correspondant à 17,4g de K₂HPO₄ et cela en se référant aux travaux déjà réalisés par l'équipe du laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique. Les résultats de l'évolution des concentrations en nitrates dans le compartiment diluât pour les densités de courant cités ci-dessus sont résumés dans les figures V.2.

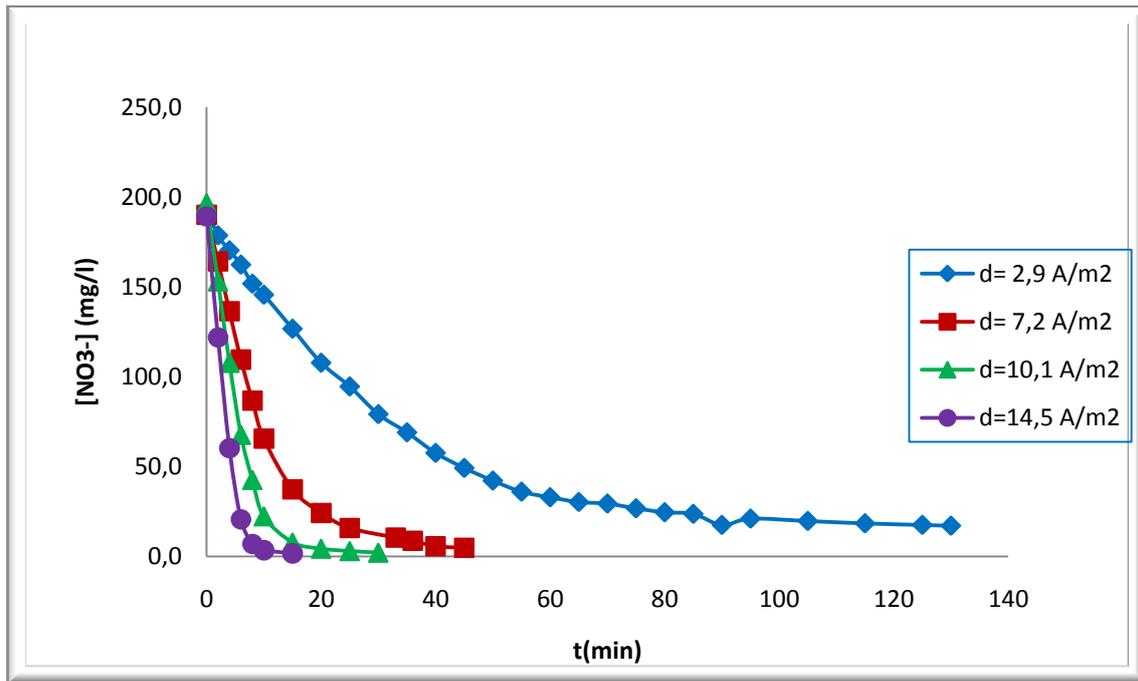


Fig.V.2 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant.

La figure V.2 montre que la dénitrification est quasi complète pour toutes les valeurs de la densité de courant. Elle se fait dans un temps inférieur à 20 minutes pour les deux densités 10,1 et 14,5 A/m² et un temps un peu plus long pour la densité de courant de 7,2 A/m² ou nous atteignons les 40 minutes pour avoir une dénitrification quasi-complète, alors que pour la densité de courant la plus faible, à savoir 2,9 A/m², la cinétique est beaucoup plus lente avec une dénitrification quasi complète de plus de 130 min.

Lors de nos essais, nous avons suivi l'évolution de la conductivité dans les compartiments diluât et concentrât. Les valeurs sont reportées sur les figures V.3 et V.4 suivantes :

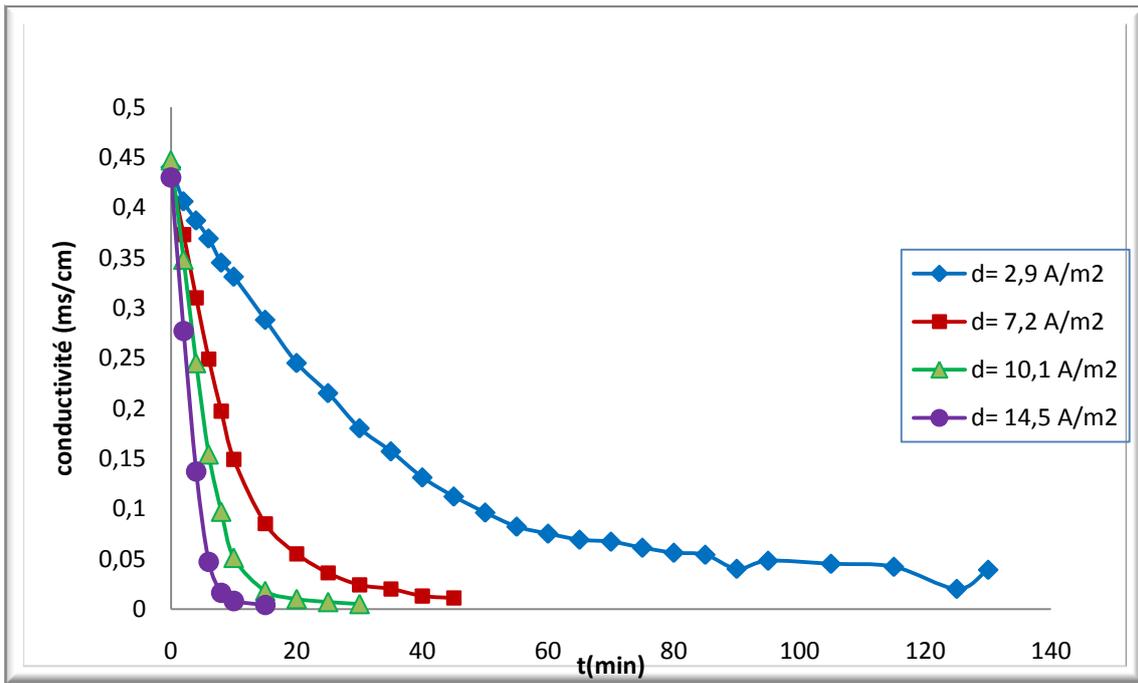


Fig. V.3 : Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps.

Nous constatons que pour toutes les valeurs de densités appliquées, il y a une déminéralisation effective de la solution dans le diluât (figure V.3), ceci est démontré clairement par le suivi des valeurs de conductivité obtenue au cours des manipulations.

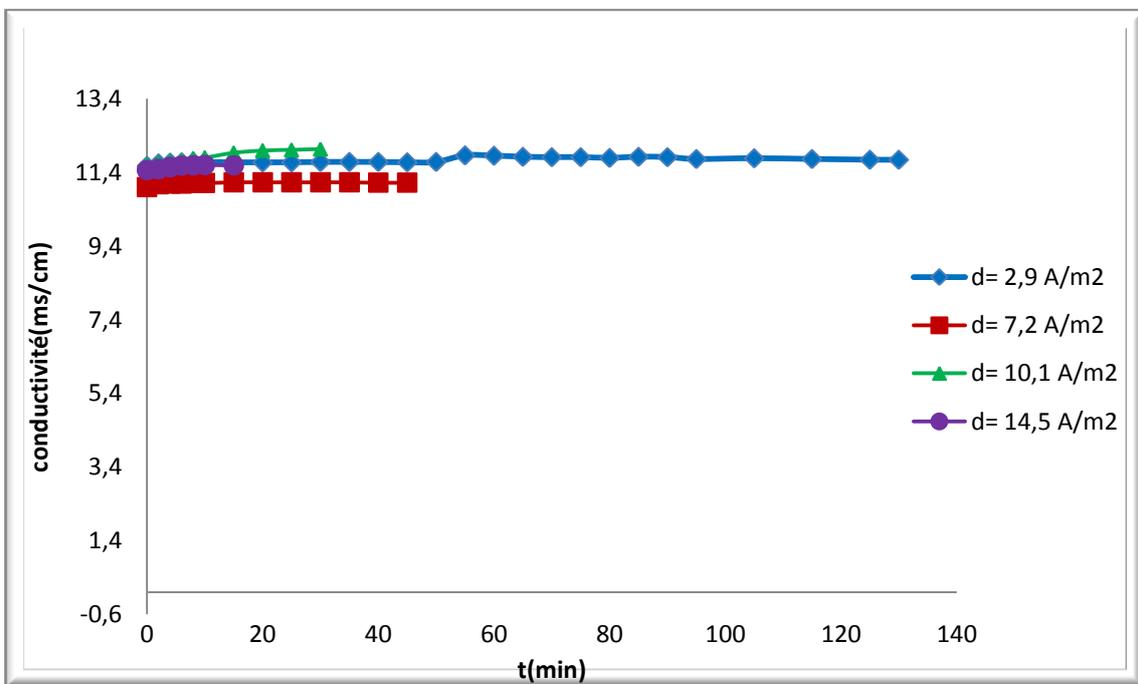


Fig.V.4 : Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps.

Nous remarquons que les valeurs des conductivités sont relativement fixes et élevées, ceci étant du à la forte concentration en K_2HPO_4 qui exerce un effet tampon, d'où nous n'avons pas remarqué la variation de la conductivité dans le compartiment concentrât.

D'après les résultats de l'évolution de la concentration en ions nitrates et de la conductivité dans le compartiment diluât, nous remarquons qu'il y a une dénitrification des ions nitrates en présence d'une solution de K_2HPO_4 de concentration 0,1 M dans le concentrât.

Mais cette concentration de K_2HPO_4 est trop élevée pour pouvoir être éliminée par la suite par les bactéries dénitrifiantes présentes dans la colonne biologique. Des grandes quantités de phosphore risquent de se retrouver dans l'eau à traiter après couplage. Donc, pour pallier à ce problème et éviter une pollution phosphorée et un phénomène d'eutrophisation, nous avons choisi de remplacer la solution de K_2HPO_4 par une solution de NO_3^- avec une concentration de 50 mg/l pour assurer la migration des ions nitrates du diluât vers le concentrât.

Les résultats de l'évolution des concentrations en ions nitrates dans le compartiment diluât et concentrât pour les différentes densités de courant sont résumés sur les figures V.5 et V.6

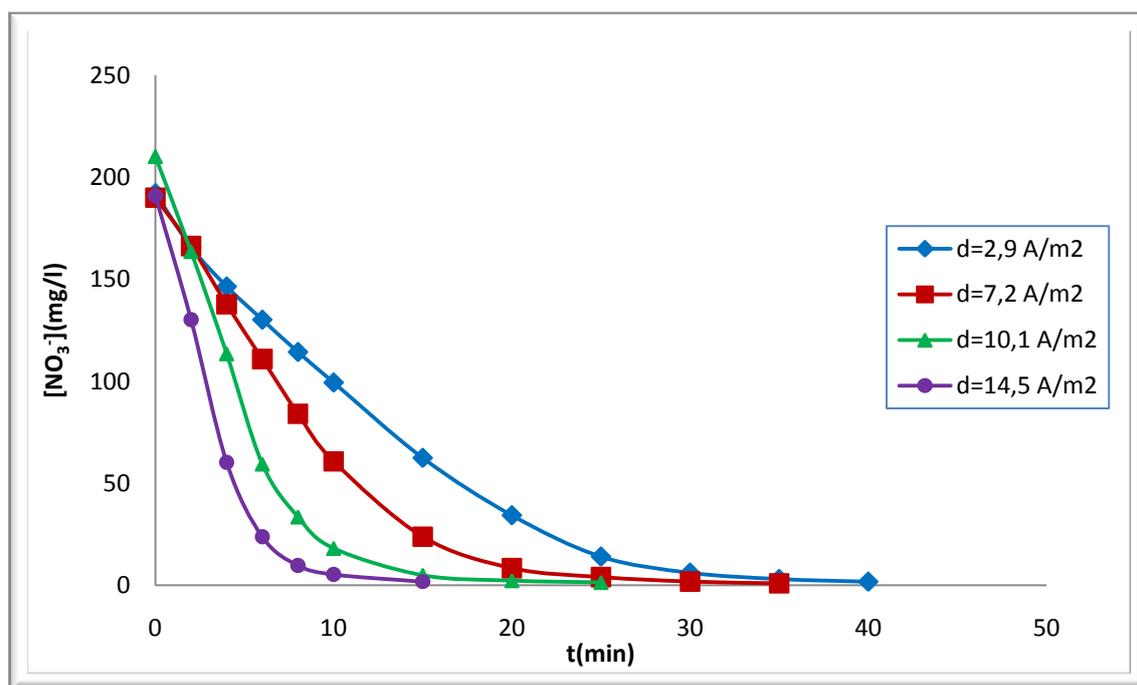


Fig. V.5: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant.

Les courbes représentées sur la figure V.5 montrent que la dénitrification est quasi complète pour toutes les densités de courant appliquées. Nous remarquons que la valeur correspondante à 14,5 A/m², la dénitrification s'est faite en moins de 15min.

Par contre, avec une densité de courant de $2,9 \text{ A/m}^2$, la dénitrification est nettement plus lente avec un temps de plus de 30 minutes.

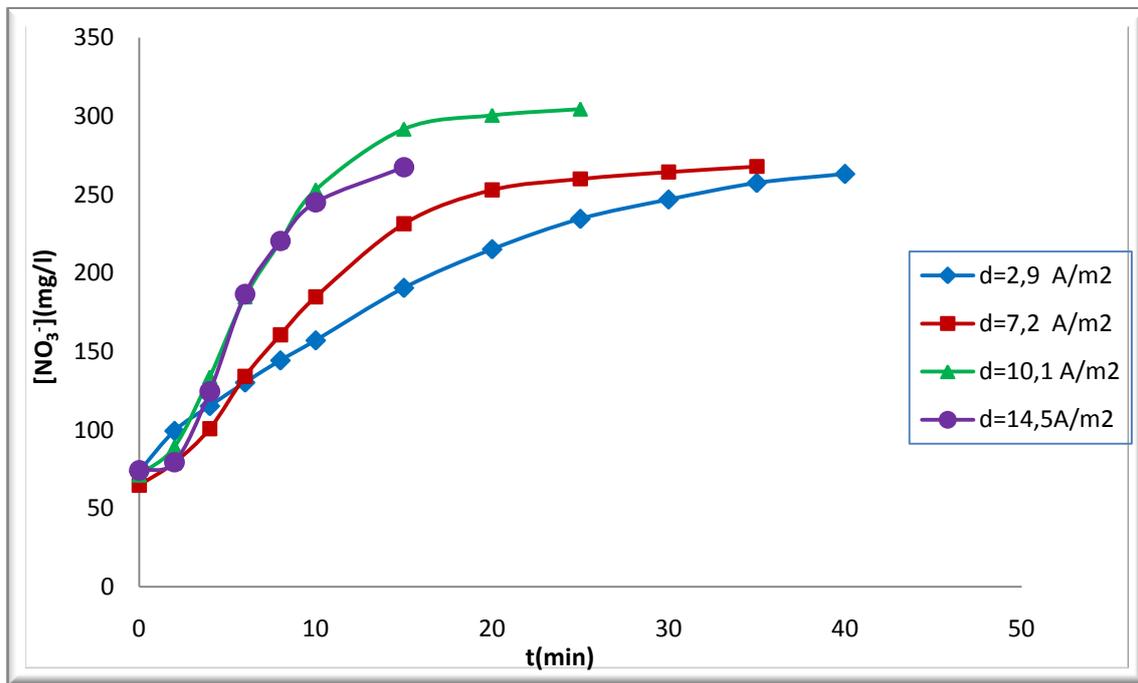


Fig.V.6: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant.

La figure V.6 montre que la migration des ions nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrât se fait de façon rapide, notamment pour les densités les plus élevées puisqu'elles atteignent le palier au bout de seulement 15 min de temps alors que pour les densités les plus faibles, le temps pris pour atteindre le palier est légèrement plus important.

Nous avons suivi l'évolution de la conductivité dans les compartiments diluât et concentrât. Les valeurs sont reportées sur les figures V.7 et V.8 suivantes :

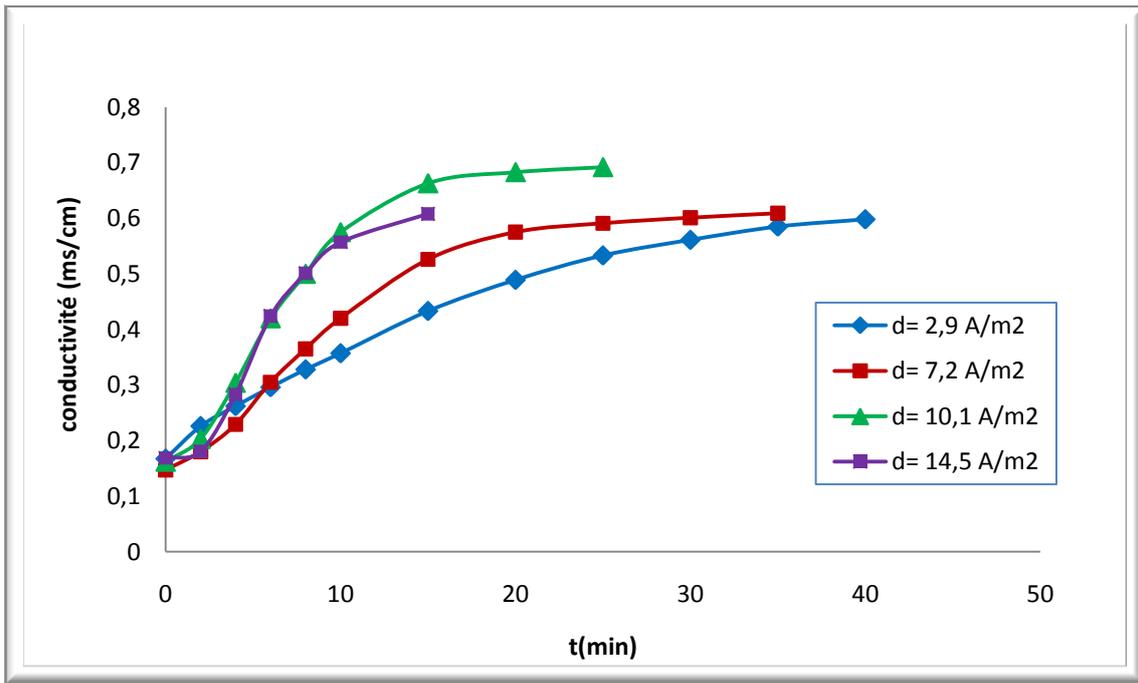


Fig. V.7: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps.

Pour la figure V.7, nous remarquons que la conductivité augmente pour toutes les valeurs de la densité de courant dans le compartiment concentrât ce qui montre qu'il y a migration des ions du compartiment diluât vers celui du concentrât.

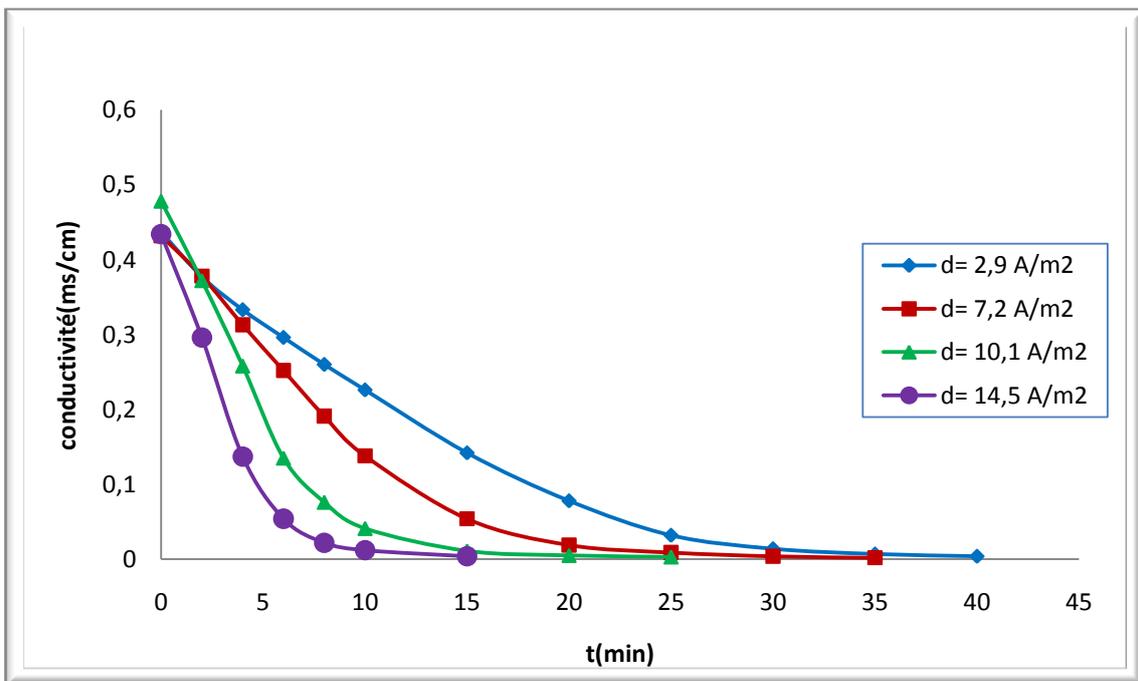


Fig. V.8: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps.

Nous constatons bien que pour toutes les densités de courant appliquées, il y a une déminéralisation effective de la solution dans le diluât (figure V.8). Nous avons suivi l'évolution des densités de courant en fonction du temps. Les résultats sont représentés dans la figure V.9

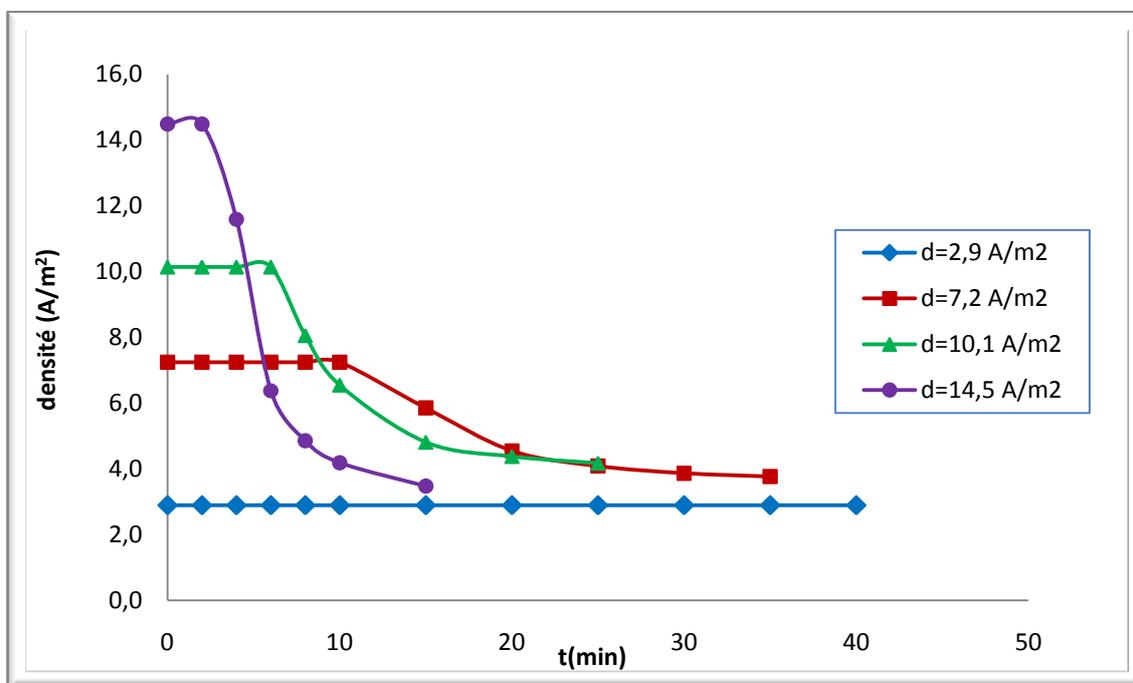


Fig.V.9 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps.

La figure V.9 montre qu'avec l'évolution du temps, la densité de courant n'est pas maintenue constante sauf pour la densité $2,9 \text{ A/m}^2$. Nous avons une chute de la densité à partir de 10 minutes, pour la densité $7,2 \text{ A/m}^2$ à partir de 6 minutes et pour la densité $14,5 \text{ A/m}^2$ à partir de 2 minutes.

Ainsi, les courbes obtenues pour la figure V.9 montrent que la solution du concentrât choisi à savoir 50 mg/l de NO_3^- ne nous permet pas de maintenir une densité de courant constante durant toute la manipulation sauf pour la densité $2,9 \text{ A/m}^2$.

Pour cette raison, nous avons choisi d'ajouter à la solution de 50 mg/l de NO_3^- , une quantité de K_2HPO_4 pour augmenter la conductivité de la solution et aussi pour assurer le besoin des bactéries en phosphore.

Les résultats de l'évolution des concentrations en nitrates dans le compartiment diluât et concentrât sont représentées dans les figures V.10 et V.11 qui suit :

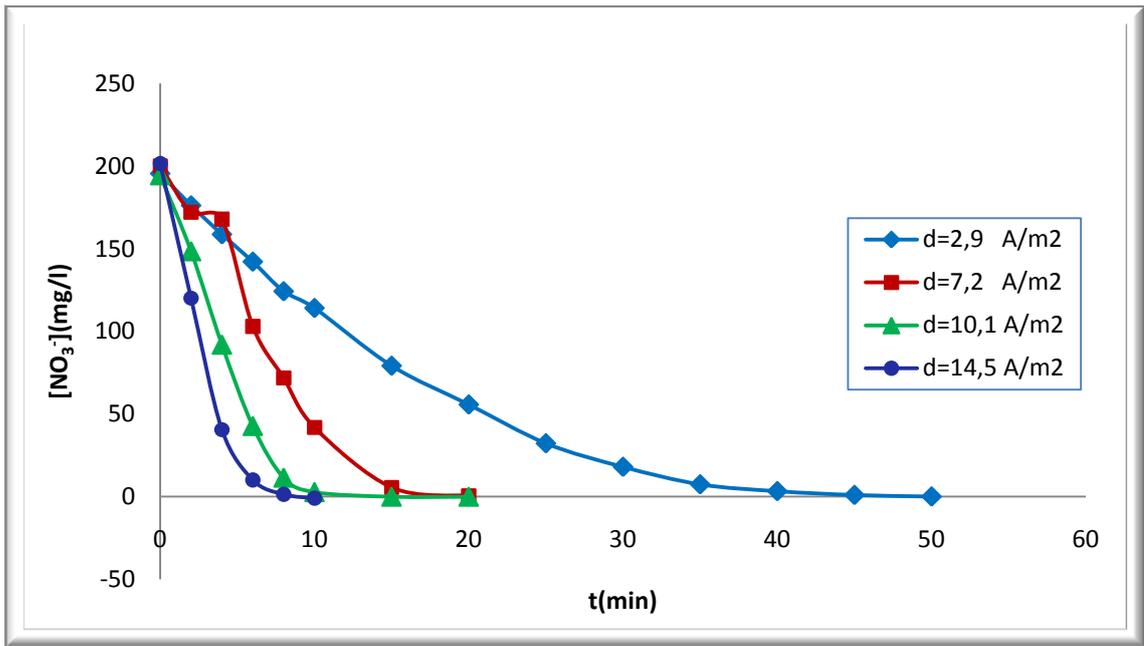


Fig.V.10 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment diluât pour différentes densités de courant.

La figure V.10 montre que la cinétique de dénitrification est rapide pour les deux densités de courant les plus élevées, à savoir 14,5 et 10,1 A/m². En effet, une dénitrification totale est obtenue dans un temps expérimental de l'ordre de 15 minutes.

Par contre, pour les deux autres densités de courant, il y a décalage de la pente et la dénitrification est plus lente. 20 minutes sont nécessaires pour une dénitrification totale avec une densité de courant de 7,2 A/m² alors en appliquant une densité de courant de 14,5 A/m², 45 minutes sont nécessaires pour la même quantité de dénitrification.

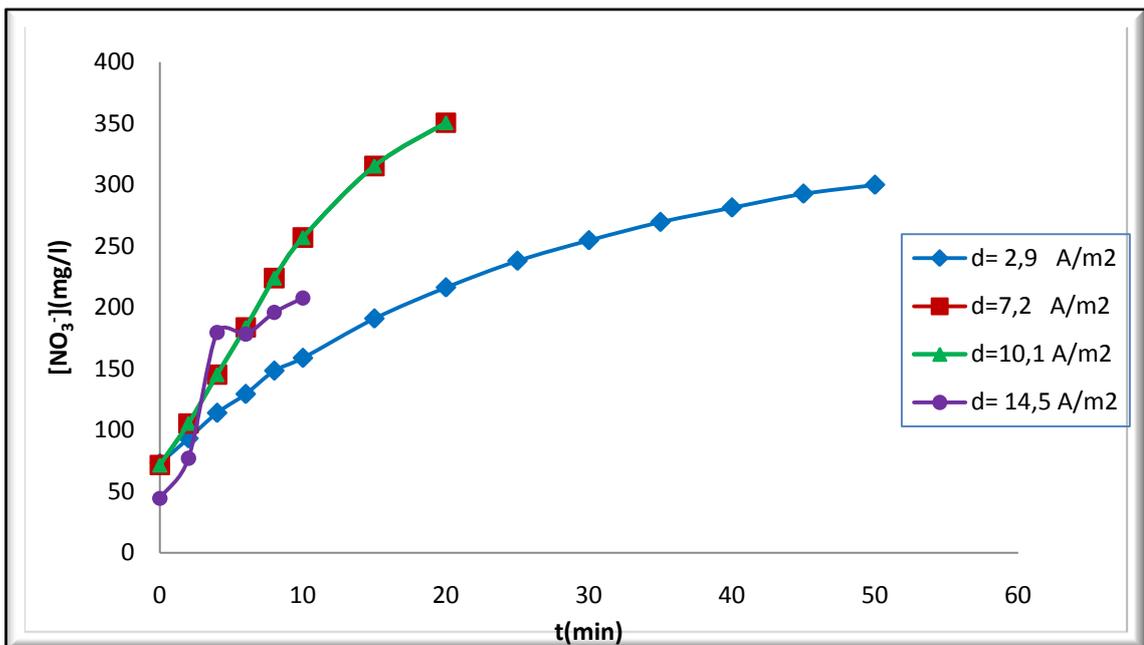


Fig.V.11 : Evolution de la concentration en nitrates dans le compartiment concentrât pour différentes densités de courant

La figure V.11 montre que le passage des ions nitrates du compartiment diluât vers le compartiment concentrât est rapide pour les grandes densités du courant puisque le palier est atteint au bout de 20 minutes pour les deux courbes correspondantes aux densités de courant de 7,2 et 10,1 A/m² qui sont superposées l'une sur l'autre et un temps de 10 minutes pour la plus grande densité 14,5 A/m².

Par contre, pour la courbe correspondante à la densité de courant 2,9A/m², le passage des ions nitrates est beaucoup plus faible et le palier est atteint après 50 minutes.

Nous avons suivi l'évolution de la conductivité dans les compartiments diluât et concentrât. Les résultats sont reportés sur les figures V.12 et V.13 qui suit

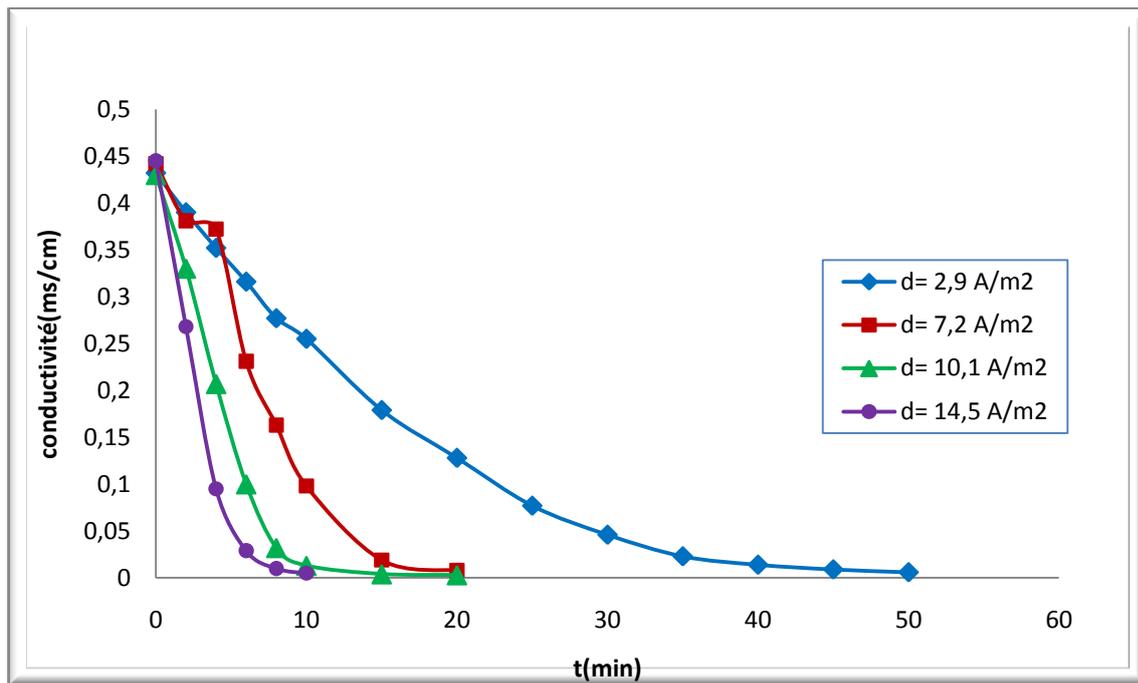


Fig.V.12: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment diluât en fonction du temps.

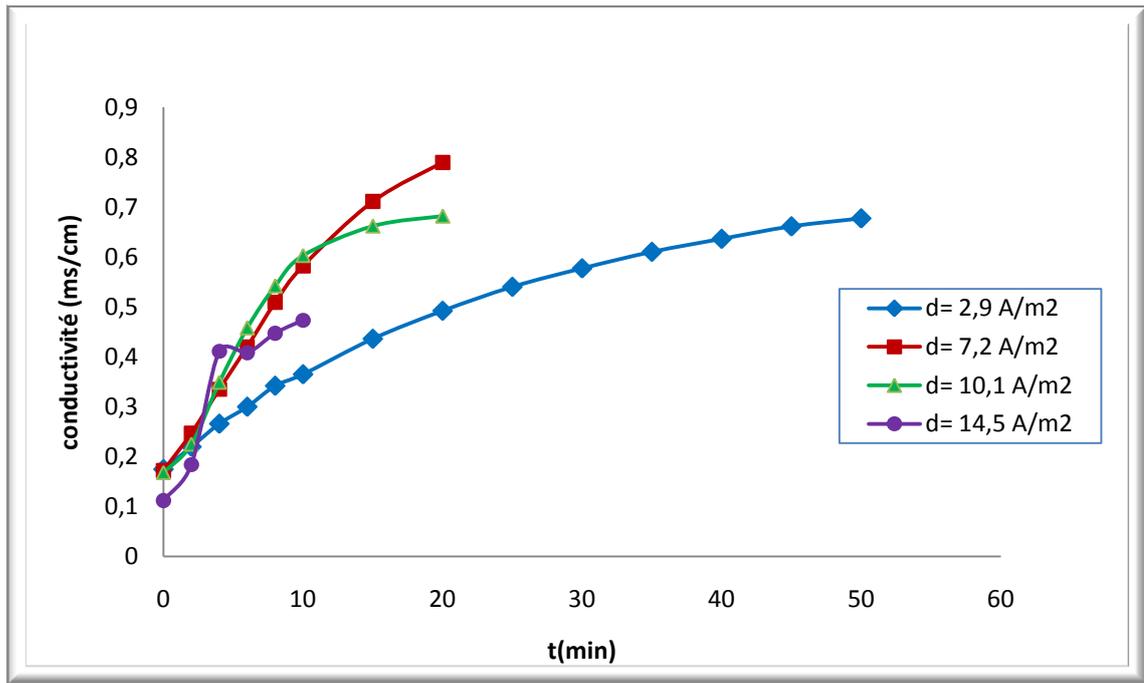


Fig.V.13: *Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment concentrât en fonction du temps*

Nous observons sur la figure V.12 que pour toutes les valeurs de densités appliquées, il y a une déminéralisation effective de la solution dans le diluât, ce qui est dû à la migration des ions de ce compartiment vers le compartiment concentrât (figure.13)

V.1.1.3 Influence de la densité de courant sur la concentration :

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

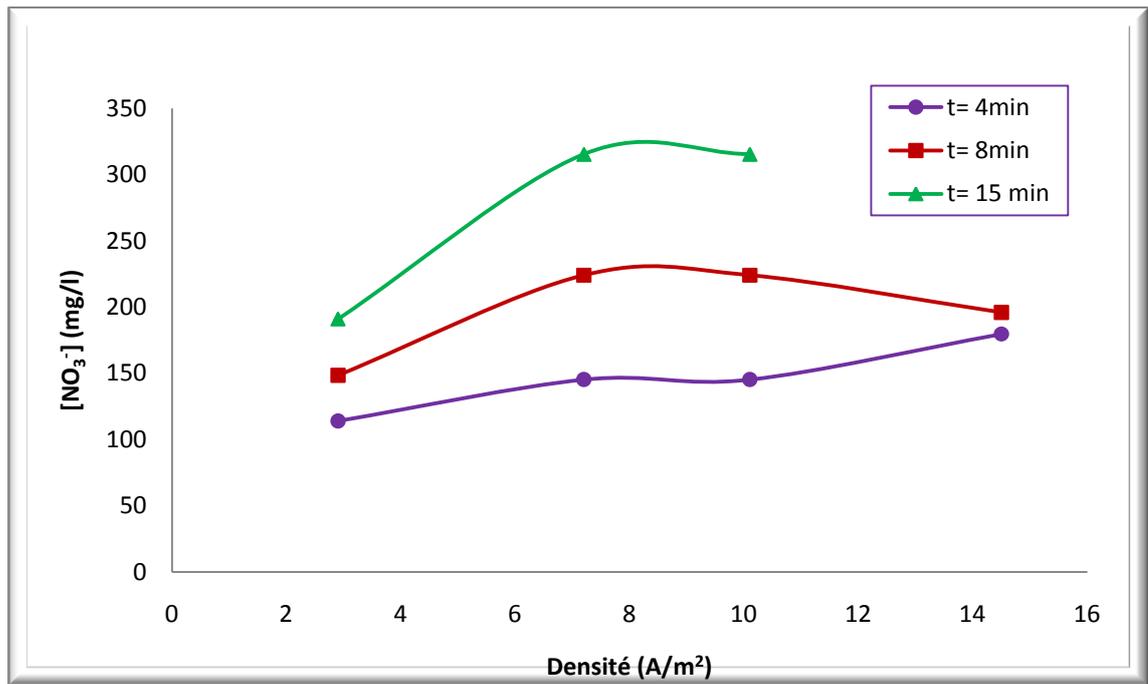


Fig.V.14 : Evolution des concentrations en fonction des densités de courant dans le compartiment concentrât pour trois temps différents.

Nous observons que l'augmentation de la densité de courant fait augmenter la concentration des ions nitrates dans le concentrât pour atteindre un palier à $7,2 \text{ A/m}^2$. Au-delà de cette valeur, l'énergie rajoutée n'est plus utilisée pour le transport des ions mais est perdue comme chaleur probablement, ce qui très mauvais pour les membranes.

D'après la figure V.14, il apparait qu'une augmentation de la densité de courant à une valeur supérieure à $7,2 \text{ A/m}^2$ n'est pas nécessaire et que cette valeur correspond à la concentration maximale récupérée dans le compartiment concentrât.

La synthèse de ces différents résultats nous a permis de fixer la densité à $7,2 \text{ A/m}^2$, avec laquelle nous allons suivre le processus de dénitrification par électrodialyse. Nous avons retenu cette valeur car elle nous semble la plus approprié pour satisfaire nos conditions à savoir :

- Un temps moyen de 20 minutes par rapport aux autres densités, qui est soit trop lente : 45 minutes pour $2,9 \text{ A/m}^2$ ou trop rapide : 10 minutes au maximum pour $10,1 \text{ A/m}^2$, et pour la densité $10,1 \text{ A/m}^2$ la durée de la dénitrification est la même que pour la densité choisie.
- Un gain en énergie, car si nous appliquons une densité supérieure à celle choisie, par exemple $10,1 \text{ A/m}^2$, la dénitrification reste constante, donc nous aurons seulement une perte d'énergie sans gain en concentration.

Une fois les deux paramètres fixés, à savoir, une concentration de 50mg/l de NO_3^- et 0,5 mg/l de P dans le concentrât et une densité de courant de $7,2 \text{ A/m}^2$, nous avons effectué une variation de la concentration initiale en nitrates dans le compartiment diluât :

V.1.1.4 Influence de la variation de la concentration dans le compartiment diluât :

Nous avons fait varier la concentration en nitrates dans le compartiment diluât à savoir 300, 400 et 500 mg/l. Les résultats sont reportés sur la figure V.15 qui suit :

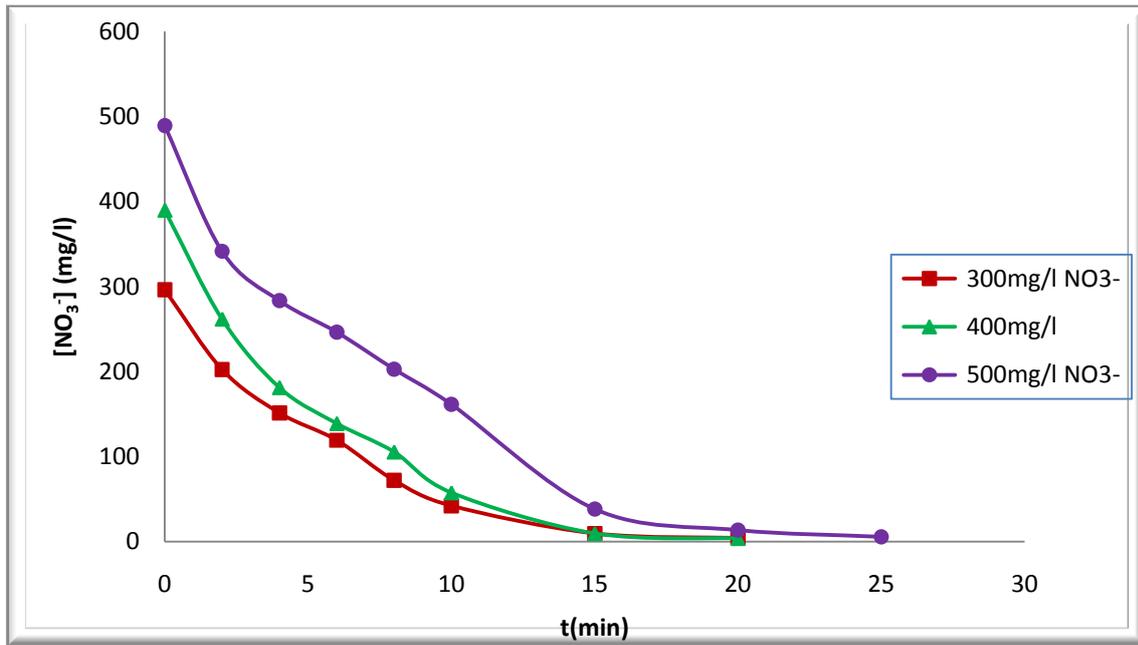


Fig.V.15 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour les différents concentrations.

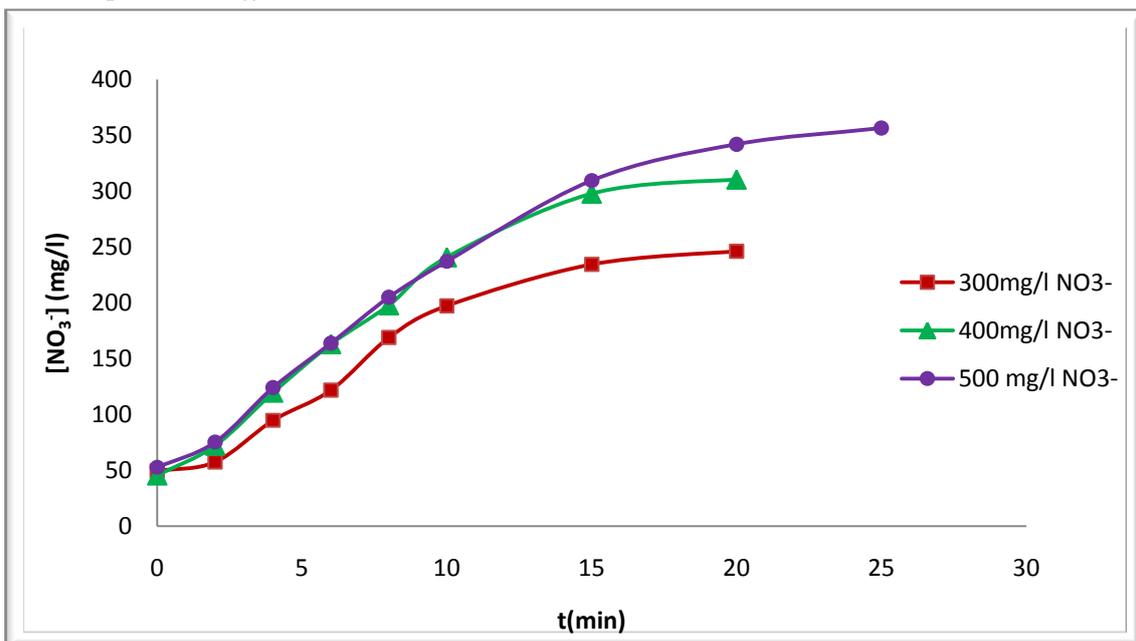


Fig. V.16 : Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment concentrât pour différentes concentrations

Nous observons sur la figure V.15 que pour les courbes des trois différentes concentrations de NO_3^- diminuent linéairement et les courbes sont parallèles entre elles, ce qui nous informe que l'augmentation de la concentration en nitrates dans le diluât ne fait qu'augmenter le temps et donc la quantité de dénitrification de ces eaux chargé en nitrates.

La figure V.16 montre que dans le concentrât, le passage des ions nitrates se fait indépendamment de la concentration se trouvant dans le diluât. Nous remarquons que plus la concentration en nitrates est élevée plus long sera le temps pris pour atteindre le pallier au niveau du concentrât.

V.1.1.5 Elimination des ions chlorures et sulfates par électrodialyse :

L'eau naturelle algérienne présente des concentrations non négligeables en ions chlorures et sulfates, ce qui induit a des compétitions avec les nitrates lors de la dénitrification avec l'électrodialyseur P1. Nous avons étudié le transfert de ces ions du compartiment diluât au concentrât.

1) Les Chlorures:

Nous avons effectué nos essais avec une eau synthétique contenant 2 concentrations différentes d'ions Cl^- sous forme de NaCl à savoir 200mg/l et 400mg/l.

Les résultats obtenus en présence des 2 concentrations en ions chlorures dans le compartiment diluât et concentrât sont illustrés dans les figures V.23 et V.24 suivantes :

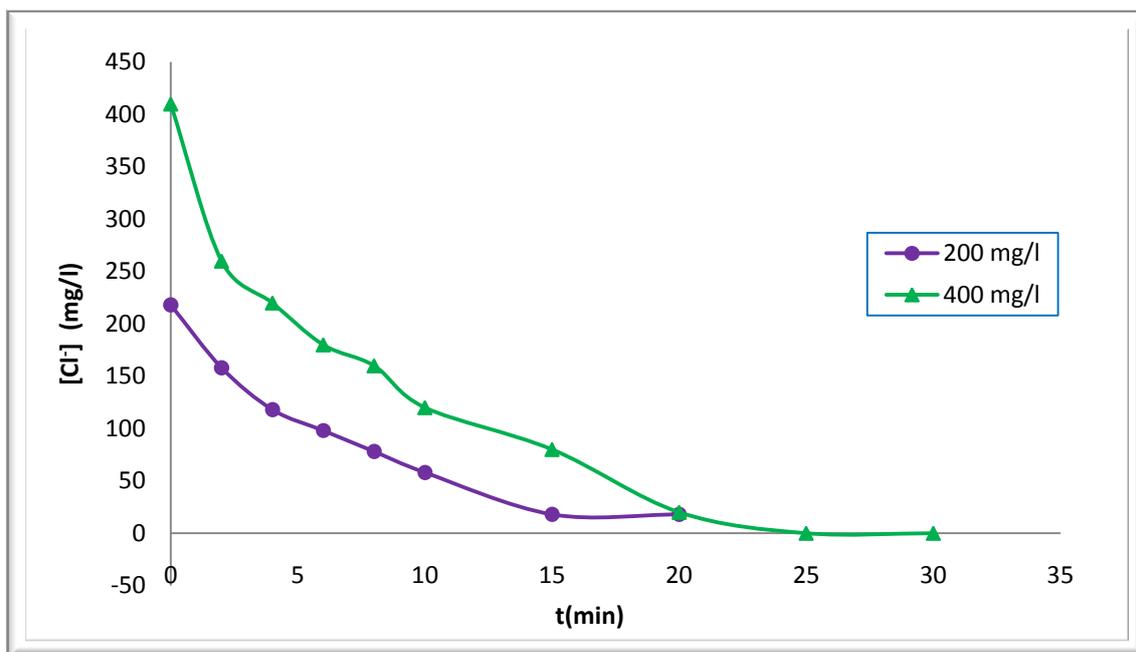


Fig. V.17 : Evolution de la concentration en ions chlorures dans le compartiment diluât.

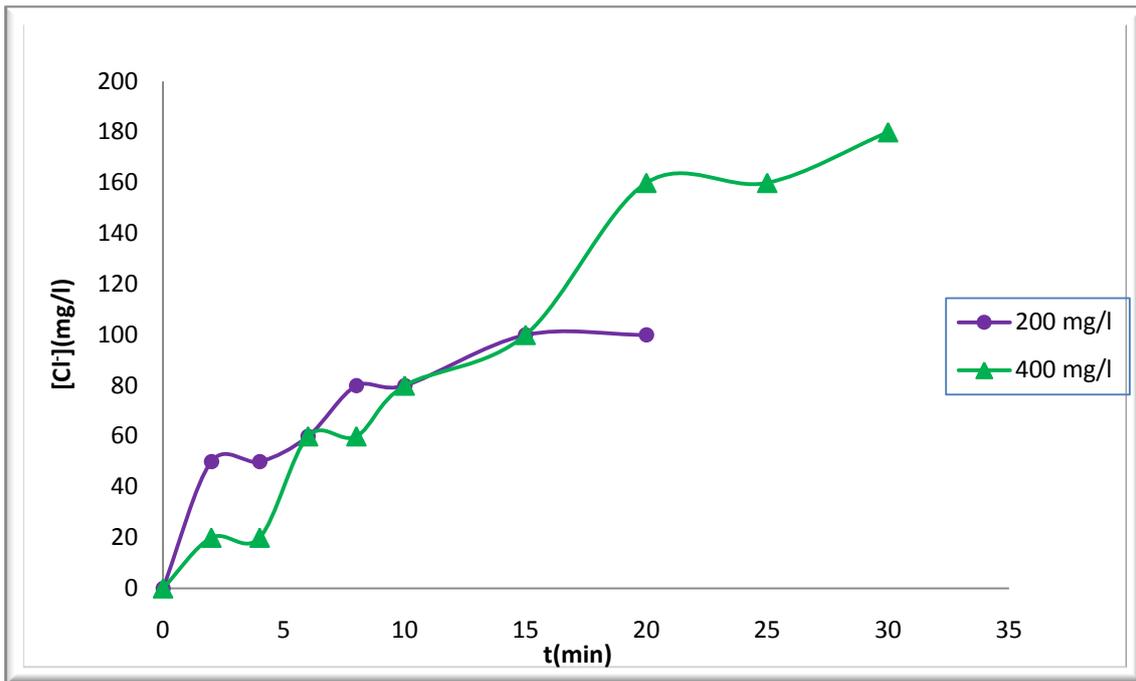


Fig. V.18 : Evolution de la concentration en ions chlorures dans le compartiment concentrât.

Nous observons dans la figure V.17 une diminution des ions chlorures jusqu'à élimination quasi complète pour les deux concentrations et le transfert des ions chlorures se fait du compartiment diluât vers compartiment concentrât (figure V.18).

2) Les sulfates :

Nous avons effectué nos essais avec une eau synthétique contenant 2 concentrations différentes d'ions sulfates sous forme de Na_2SO_4 à savoir 200mg/l et 400mg/l. Les résultats obtenus en présence des deux concentrations en ions chlorures dans le compartiment diluât et concentrât sont illustrés dans les figures V.19 et V.20 suivantes :

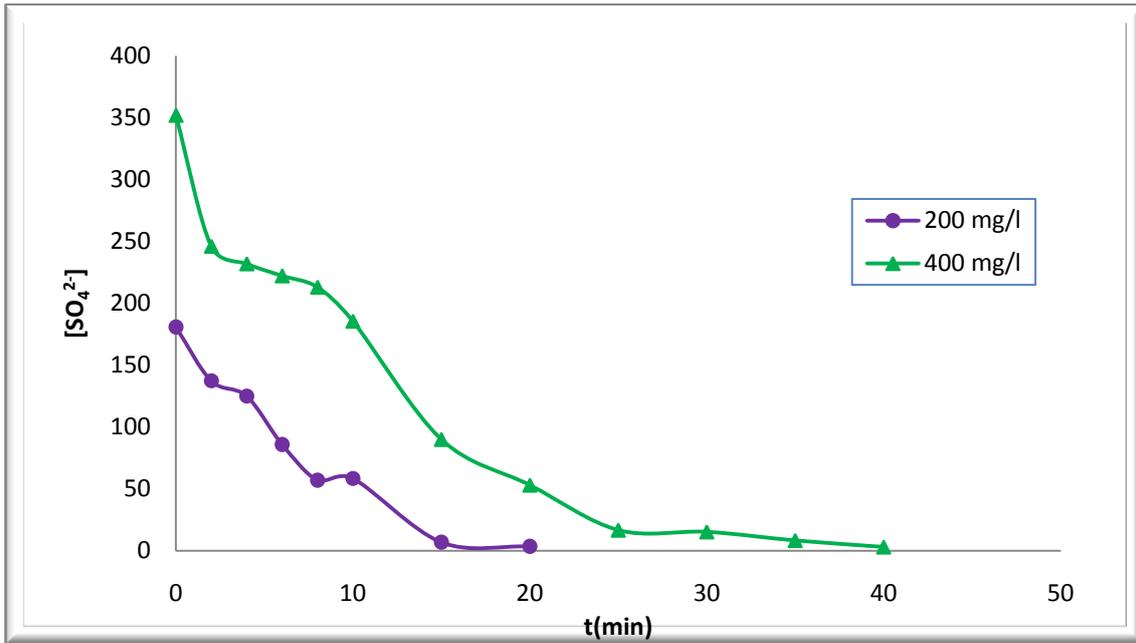


Fig. V.19 : Evolution des ions sulfates dans le compartiment diluât.

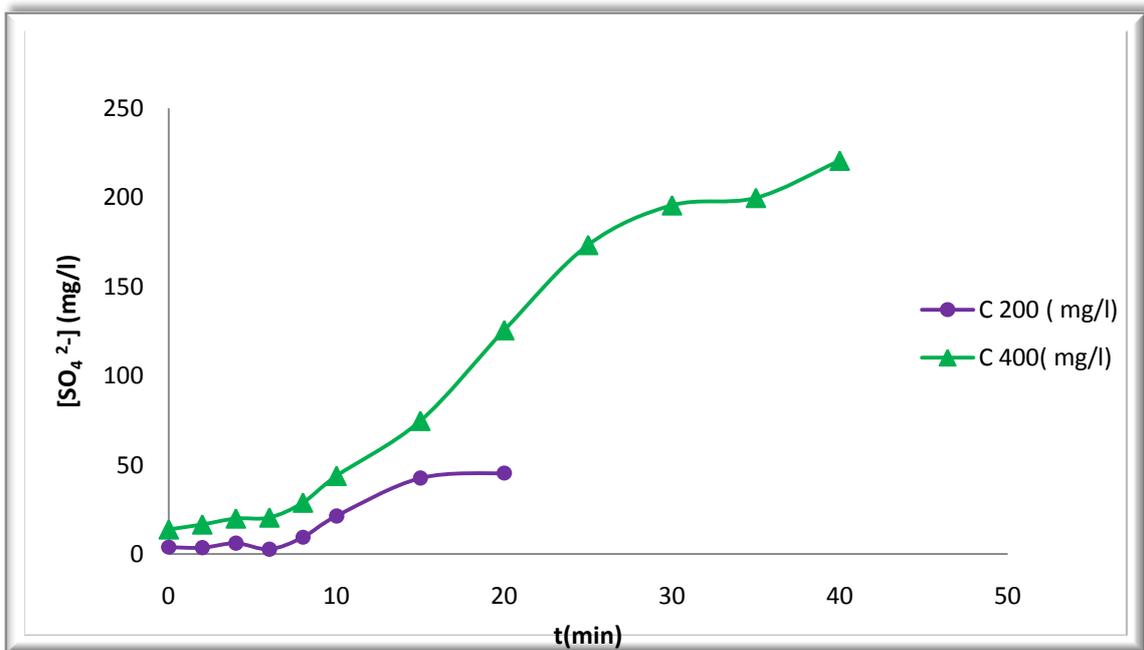


Fig. V.20 : Evolution des en ions sulfates dans le compartiment concentrât.

Les courbes obtenus représentées sur la figure V.19 montrent une élimination des sulfates aussi concluante que celle des chlorures et nitrates et la figure V.20 prouve que le transfert des ions sulfates se fait bien vers le compartiment concentrât.

V.2 PARTIE BIOLOGIQUE :

Cette partie se propose d'étudier la faisabilité de la dénitrification par culture fixée d'une eau chargée en nitrates issues d'une unité d'électrodialyse, plus exactement du compartiment concentrât.

Pour cela, nous avons déterminé les paramètres d'exploitation du procédé tel que la vitesse de passage et la concentration initiale en nitrates appliquée.

IV.2.1 Optimisation des paramètres de la colonne biologique :

IV.2.1.1 Influence de la vitesse de passage :

La vitesse de passage dans le réacteur est un paramètre important. Il conditionne le fonctionnement d'un procédé de dénitrification biologique à culture fixée. Son rôle a été démontré en faisant percoler le long de la colonne et en flux ascendant, une solution de nitrate à 500mg/l, en appliquant différentes vitesses à savoir : 1m/h, 2m/h et 3 m/h correspondant au débit d'alimentation de 22ml/min, 40ml/min et 63ml/min.

L'influence de ce paramètre sur le déroulement de la réaction de dénitrification à l'intérieur du réacteur est mise en évidence par le suivi de l'évolution des nitrates et nitrites.

II.2.1.1.1 Nitrates : Les courbes de l'évolution des nitrates le long de la colonne sont représentées sur les figures qui suivent :

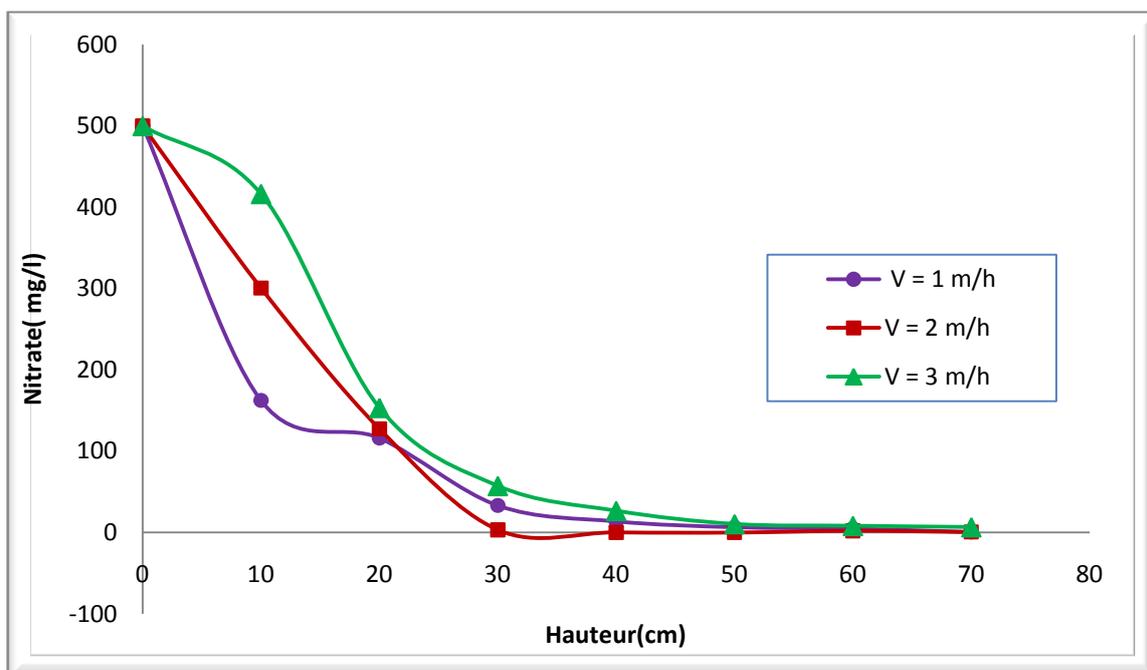


Fig. V.21: Evolution des nitrates le long de la colonne pour différentes vitesses de passage.

Les profils des différentes vitesses représentés sur la figure V.21 montrent que l'élimination des nitrates à la sortie de la colonne est totale à partir d'une hauteur qui correspondante à 50 cm.

IV.2.1.1.2 Nitrites : les courbes de l'évolution des nitrites le long de la colonne sont représentées sur les figures qui suivent :

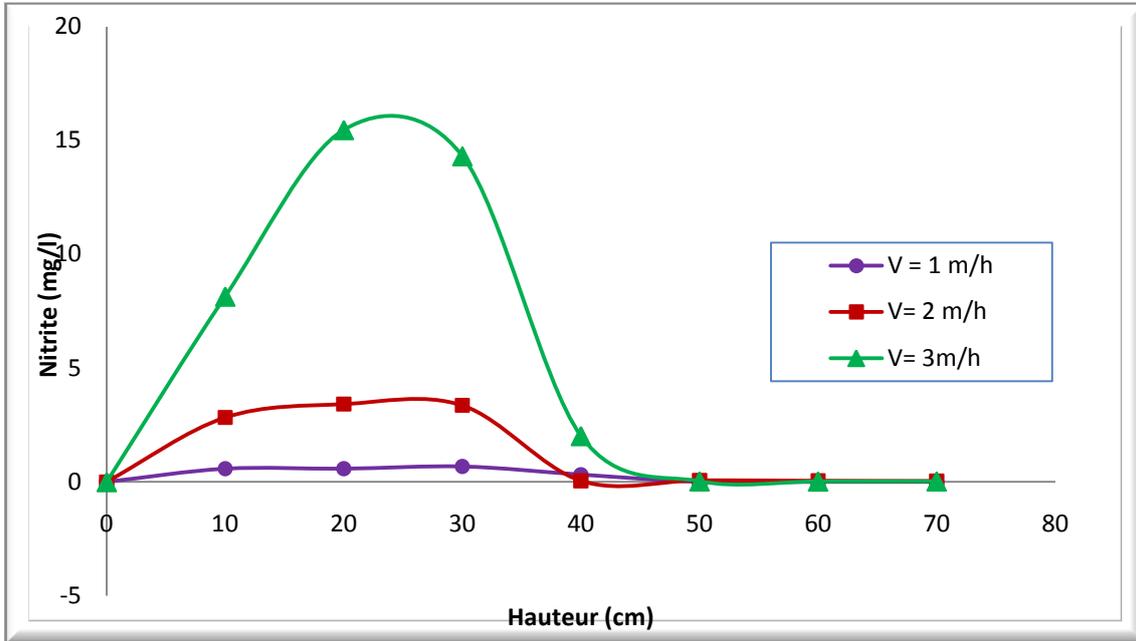


Fig. V.22 : Evolution des nitrites le long la colonne pour différentes vitesses.

Les profile représentés dans la figure V.22 montrent que la concentration des nitrites à la sortie de la colonne est inférieure à la norme (0,1 mg/l). Ces profiles sont caractérisés par l'apparition d'un pic qui augmente avec l'augmentation de la vitesse de passage, ceci s'explique par le faite que les nitrites représentent l'étape intermédiaire de la réduction des nitrates en azote gazeux selon la relation :



On remarque que malgré une augmentation de la vitesse de passage l'élimination des nitrates et nitrites est totale à partir de 50 cm.

Donc le rendement de dénitrification est à 100% pour toutes les vitesses étudiées ce qui nous a permet de poursuivre nos manipulations avec la plus grande vitesse qui de 3m/h.

IV.2.1.2 Influence de la concentration initiale des nitrates :

Notre étude est le traitement des eaux chargée en nitrates qui provient d'une unité d'électrodialyse. Afin d'étudier l'influence de la concentration initiale sur le processus de dénitrification le long de la colonne, nous avons utilisé les solutions de 500 mg/l et 600 mg/l. les résultats obtenu sont représentés sur les figures n° V.23 et V.24 qui suivent :

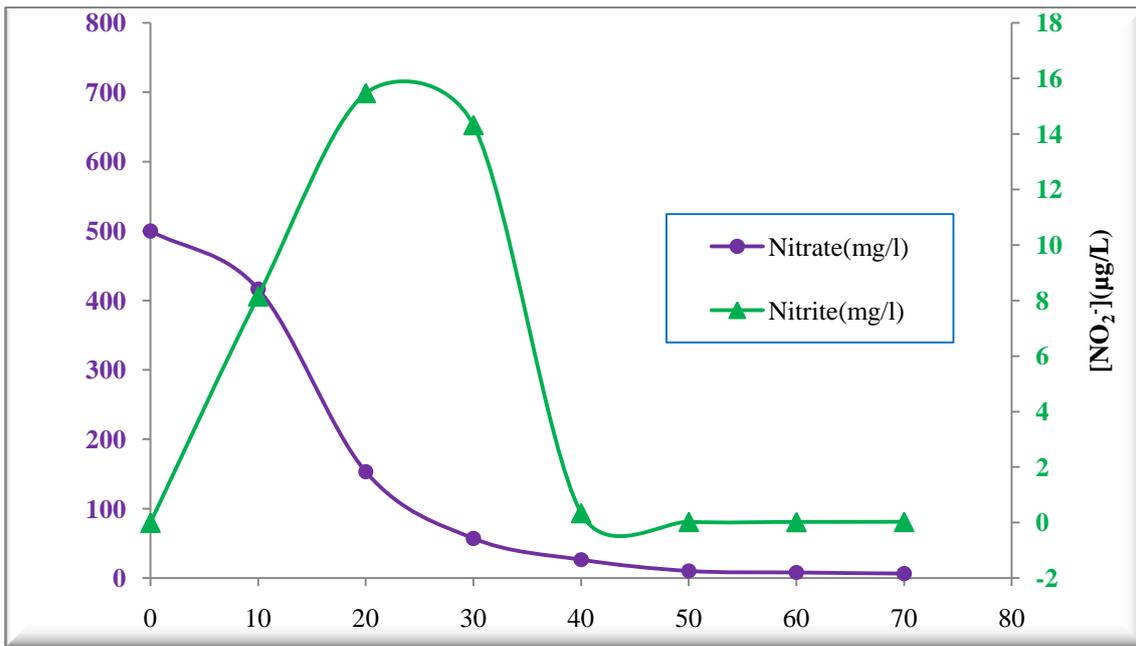


Fig. V.23 : Evolution des nitrates et nitrites le long la colonne pour une concentration initiale en nitrates 500mg/l

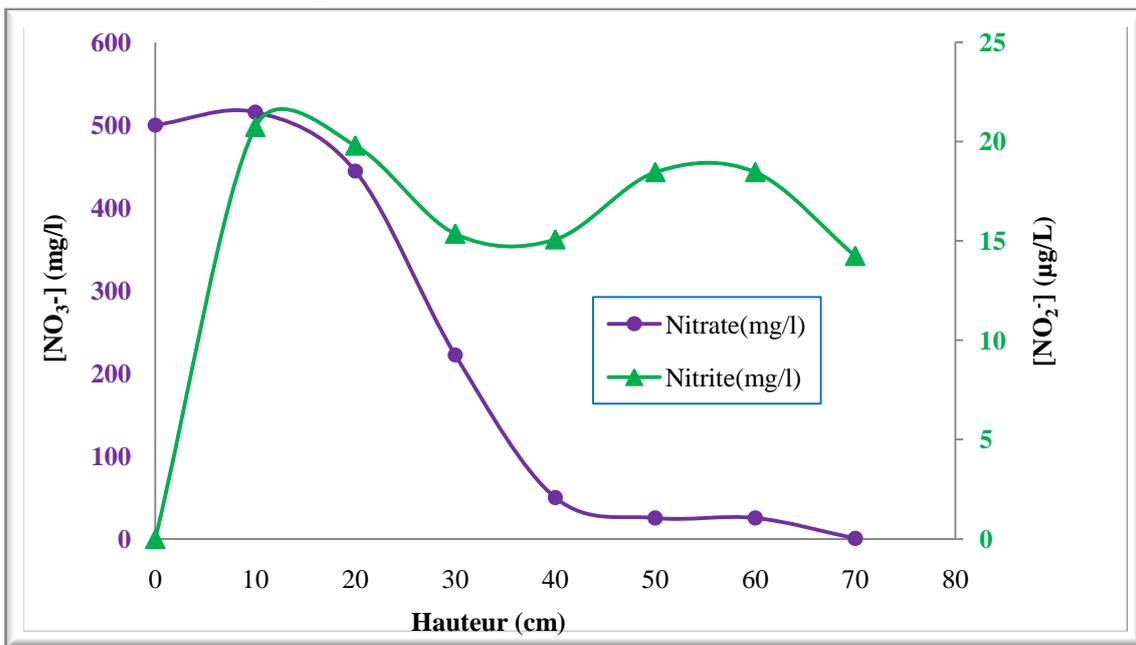


Fig. V.24 : Evolution des nitrates et nitrites le long la colonne pour une concentration initiale en nitrates 600mg/l.

IV.2.1.2.1 Nitrates :

Les résultats représentés sur les Figures n° V.23 et V.24 montrent que les nitrates décroissent le long de la hauteur plus de la moitié de la charge est éliminée dans les premiers 30 cm. Cependant, nous remarquons que plus la charge est élevée plus la hauteur nécessaire pour atteindre la norme est élevée.

IV.2.1.2.2 Nitrites :

A une vitesse optimale de 3 m/h, les profils de nitrites (Fig. V.23, Fig. V.24) sont caractérisés par l'apparition d'un pic et son atténuation à la sortie de la colonne pour le profil qui correspond à la concentration initiale 500mg/l par contre pour la concentration la plus élevée 600mg/l y a toujours présence de nitrites à la sortie avec des concentrations supérieures à la norme. Ce résultat peut être expliqué par la hauteur non suffisante de la colonne et aussi que les bactéries ne sont pas encore adaptées à cette forte concentration en nitrates à savoir 600 mg/l.

Ces résultats nous permettent de conclure que nous pouvons travailler avec des concentrations élevées en nitrates allant jusqu'à 500 mg/l et avoir des teneurs en nitrate et nitrites inférieures à la norme à la sortie de la colonne avec la plus grande vitesse étudiée permise par la pompe qui est de 3m/h.

V. 3 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.

Nous avons effectué des essais de dénitrification par couplage avec une eau synthétique de 500mg/l de nitrates.

La figure n° V.25 suivante illustre l'évolution des nitrates dans les deux compartiments diluât et concentrât de l'électrodialyseur.

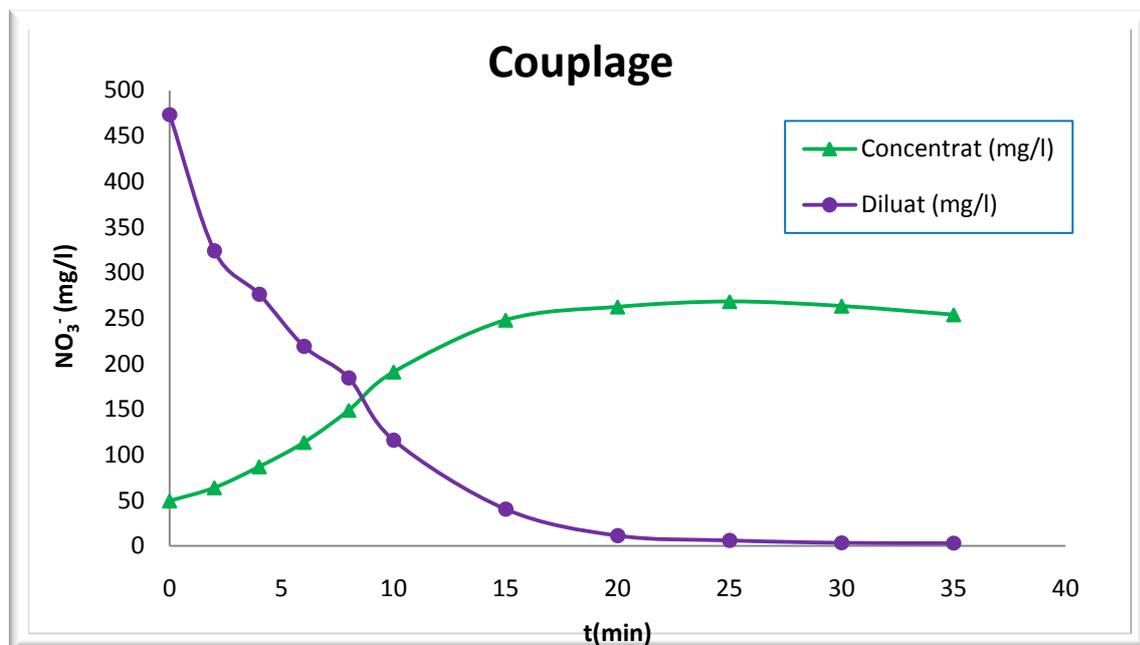


Fig. V.25 : Evolution des ions nitrates dans les deux compartiments diluât et concentrât.

La figure n°V.25 nous montre que le transfert des ions nitrates se fait du compartiment diluât vers le compartiment concentrât.

Les résultats obtenus pour les deux systèmes avec et sans couplage sont représentés sur les figures suivantes :

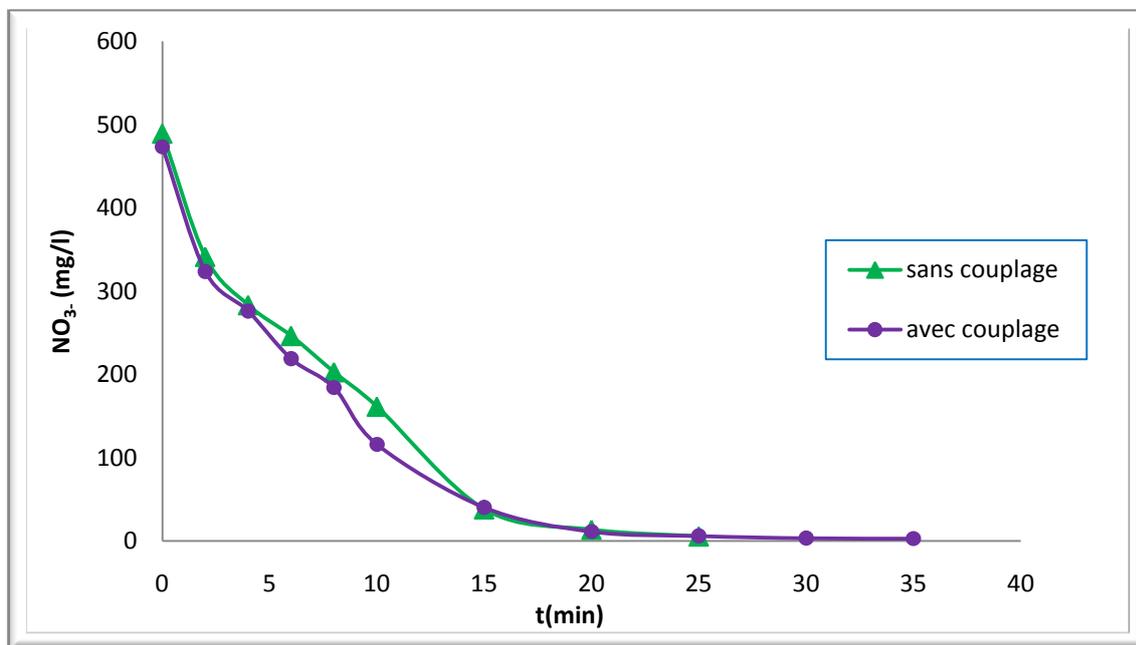


Fig. V.26 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment diluât

La figure n°V.26 illustre que l'élimination des nitrates dans le compartiment diluât évolue de la même manière dans les deux systèmes avec et sans couplage, donc le couplage n'influe pas sur la dénitrification par électrodialyse dans le compartiment diluât.

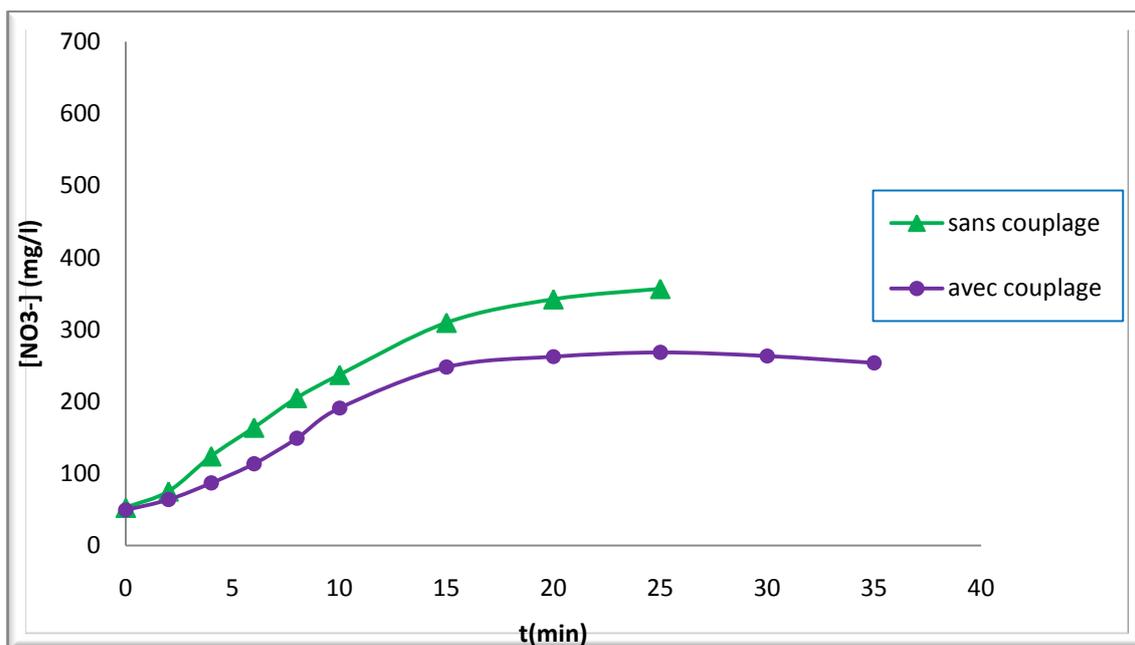


Fig. V.27 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment concernât.

D'après la figure n°V.27 nous pouvons remarquer que la concentration des ions nitrates dans le compartiment concentrât ne se fait plus et ceci peut s'expliquer par le faite que les ions nitrates dans ce compartiment sont éliminés par voie biologique en même temps que l'électrodialyse élimine les nitrates du diluât.

Nous avons suivi aussi l'évolution des ions nitrates et nitrites à la sortie de la colonne biologique, les résultats sont illustrés dans les figures qui suivantes :

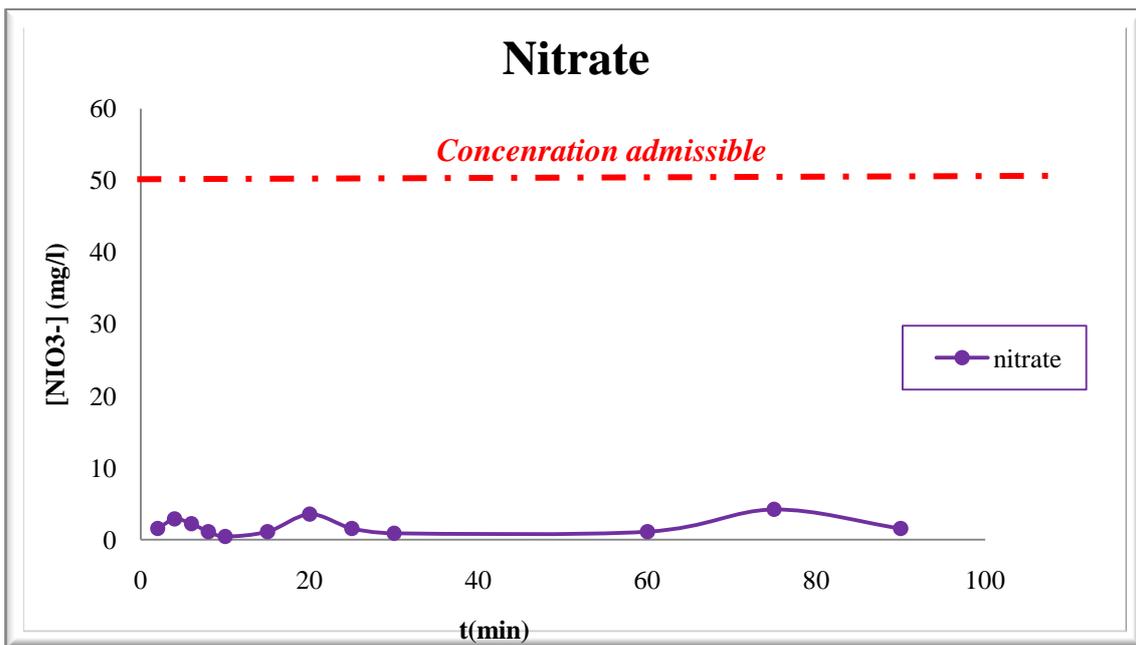


Fig. V.28 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne.

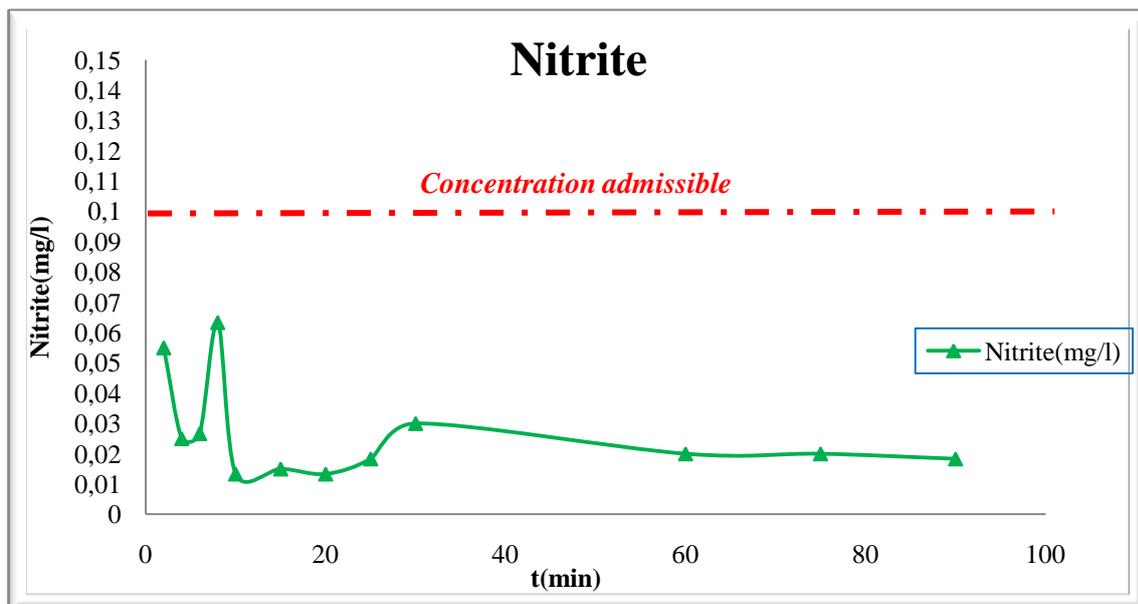


Fig. V.29 : Evolution des ions nitrites en fonction du temps à la sortie de la colonne.

Les figures n° V.28 et V.29 nous montrent que l'élimination des ions nitrates par les bactéries dénitrifiantes est presque totale à la sortie de la colonne avec des valeurs largement inférieures à 50 mg/l pour les nitrates et inférieures à 0,1 mg/l pour les nitrites donc inférieures aux valeurs admissibles par l'OMS.

Conclusion

Conclusion :

L'objectif de ce travail est d'étudier la dénitrification d'une eau chargée en nitrate visant à être potabilisée en réalisant un procédé hybride le premier est électromembranaires permettant d'une part de produire une eau potable et d'autre part de concentrer les nitrates, le second quand a lui est un procédé biologique traitant les nitrates concentrés en les réduisant en azote gazeux.

Le premier volet de cette étude est la dénitrification par électrodialyse ; nous avons entamé cette partie par une optimisation de la densité de courant. En effet, nous avons retenu la densité $7,2 \text{ A/m}^2$ correspondante à 50mA pour les deux raisons suivantes : une consommation moyenne d'énergie et un temps jugé optimal pour pouvoir suivre la dénitrification.

Une fois cette densité choisie, nous avons étudié la dénitrification pour différentes concentrations d'eau et nous avons constaté que l'augmentation de la concentration en nitrates d'eau à traiter ne fait que augmenté le temps de dénitrification.

Puis nous avons étudié l'élimination des ions chlorures et sulfates par électrodialyseur, nous avons constaté que les ions chlorures et sulfates sont éliminés par l'électrodialyse.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la dénitrification par procédé biologique. En premier lieu nous avons optimisé la vitesse de passage et nous avons retenu la plus grande vitesse qui est de 3m/h pour la suite de notre étude, avec cette dernière la dénitrification s'avère être très efficace pour des concentrations allant jusqu'à 500mg/l de nitrates.

Nous avons consacré la dernière partie de notre travail à l'étude de l'efficacité du procédé hybride colonne biologique et l'électrodialyseur, nous avons constaté que ce système effectivement permet d'éliminer les nitrates du diluât et de dénitrifier la saumure tout en stabilisant la teneur en nitrate et nitrite à des concentrations largement inférieure à la concentration admissible par l'OMS.

Au vu de l'ensemble des observations faites au cours de ce travail, le processus peut donc être considéré comme efficace pour dénitrifier une eau potable sans risquer de déplacer cette pollution ou engendrer une autre. Ces résultats obtenus sont très satisfaisants et encourageants, donc en perspectives de ce travail il est intéressant d'appliquer ces résultats sur une eau naturelle et d'étudier l'influence des ions chlorures et sulfates sur les deux procédés l'électrodialyse et la colonne biologique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : **G. Jego**, *Influence des activités agricoles sur la pollution nitrique des eaux souterraines. Analyse par modélisation des impacts des systèmes de grande culture sur les fuites de nitrate dans les plaines alluviales*. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France, (2008)
- [2] : **F. Melquiot**, *1001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable*, France : Eds recyconsult, (2003)
- [3]: **K. Chaussé, D. Phaneuf, & P. Levallois**; *Synthèses sur l'eau potable et la santé humaine, Nitrates/Nitrites*, Institut national de santé publique du Québec, Québec, (2003)
- [4] : **C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, C. Gavach & F. Lutin**, *Use of a membrane bioreactor for denitrification of brine from an electro dialysis process*, *Desalination* (2002),149,331-336
- [5] : **G. Martin**, *Les problèmes de l'azote dans les eaux*, Paris, Technique et documentation, (1979).
- [6] : **R. Barbault**, *Ecologie générale structure et fonctionnement de la biosphère*, Paris, Eds Dunod, (2000)
- [7] : **J. Boeglin**, *Traitements biologiques des eaux résiduaires*, Technique de l'ingénieur, TI-j3942
- [8] : **J. Pelmont**, *Biodégradations et métabolismes, les bactéries pour les technologies de l'environnement*, France, Eds EDP Science, (2005)
- [9] : **G. Tallec**, *Emissions d'oxyde nitreux lors du traitement de l'azote en station d'épuration Agglomération parisienne*, Thèse de doctorat en science et techniques de l'environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, (2005)
- [10] : **B. Clément & L. Yan**, *Les nitrates*, Licence biologie en traitement des eaux, Université catholique de l'Ouest, Bretagne Nord, (2005)
- [11] : **M. Lahmeur**, *Dénitrification par électrodialyse en régime continu*, Mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2006)
- [12] : **N. Benyoucef**, *Dénitrification des eaux souterraines par biomasse fixée sur support cellulosique : la drèche*, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger (2010)
- [13]: **J. Pousset**, *Agriculture naturelle, Répondre aux nouveaux défis*, Paris, Eds Agrédicisions, (2008)
- [14]: **C. Richard**, *Les eaux, les bactéries, les hommes et les animaux*, Paris, Eds Elsevier, (1996).

- [15]: **Agence Nationale Des Ressources Hydriques**, (2009)
- [16]: **V. Laforest, J. Bourgois & R. Hausler**, *Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides*, Technique de l'ingénieur, TI-g2070
- [17]: **P. Mouchet**, *Traitement des eaux avant utilisation, Filières et applications*, Technique de l'ingénieur, TI-g 1172
- [18]: **J. Berland & M. Perahia**, *Traitement individuel des eaux domestiques*, technique de l'ingénieur, TI-c 3840
- [19]: **Bae, B., Jung, Y. Han, W. & H. Shin**, *Improved brine recycling during nitrate removal using ion exchange*, Water Research, (2002) ,36, 3330–3340
- [20]: **M. Vaubourdoie**, *Toxicologie, sciences mathématiques, physiques et chimiques*, Paris, Eds Wolters Kluwer SA, (2007)
- [21]: **P. Aimar, P. Bacchin, A. Maurel**, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT), Aspects théoriques : mécanismes de transfert*, Technique de l'ingénieur, TI-j2789
- [22]: **G. Crini, P. Badot**, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires bioadsorption*, France , (2007)
- [23]: **M.A. Menkouchi, S. Annouar, M. Mountadar, A. Soufiane & A. Elmidaouia**, *Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis* Desalination, (2008), 227, 327–333
- [24]: **J.M. Ortiz, J.A. Sotoca, E. Exposito, F. Gallud, V. Garc, Montiel & A. Aldaz**, *Water desalination by electrodialysis: batch recirculation operation modeling*, Membrane Science Brackish, (2005) 252, 65–75
- [25]: **V. Laforest, J. Bourgois & R. Hausler**, *Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides*, Technique de l'ingénieur, TI-j3965
- [26]: **M. Hichour, F. Persin, J. Sandeaux, J. Molénat et C. Gavach** ; *Revue des sciences de l'eau*, 671-686 (1999)
- [27]: **B. Talhi**, *Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique*, Mémoire en maîtrise de l'environnement, Ecole de Technologie Supérieure Université du Québec, Québec, (2010)
- [28]: **R. Scriban**, *Biotechnologie*, Tec et Doc, Lavoisier, Paris, (1999)
- [29]: **M. Drtil, P. Németh, K. Kucman, I. Bodik & V. Kasperk**, *Acidobasic balances in the course of heterotrophic denitrification*, Water Research, (1995), 29, 1353-1360
- [30]: **A. Darbi, T. Viraraghavan, R. Butler, D. Corkal**, *Column studies on nitrate removal from potable water*, *Water, Air, and Soil Pollution*, (2003), 150, 235–254

- [31]: **C. Wisniewski, F. Persin, T. Cherif, R. Sandeaux, A. Grasmick, C. Gavach & F.Lutin**, *Use of a membrane bioreactor for denitrification of brine from an electro dialysis process*, *Desalination*, (2002), 149,331-336
- [32]: **F. lin teng shee**, *Optimisation et rationalisation de la transformation du chitosane en oligomères par électrodialyse avec membranes bipolaires*, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, (2007)
- [33]: **G. Daufin, F. René, P. Aimar**, *Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire*. Technique et documentation Lavoisier, Paris, (1998)
- [34]: **H. Strathman**, *Ion-exchange membrane separation processes*, Hungry, (2004)
- [35]: **H. Gris**, *Séparation et concentration des acides aminés par technique membranaire*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale polytechnique d'Alger, Alger, (2002)
- [36]: **Chambre Syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, Comité des techniciens**, *Circuits eau de mer: traitements et matériaux*, Paris, Eds:Technio, (1993)
- [37]: **R. Audinos**, *Séparations électrochimiques : Électrodialyse*, Technique de l'ingénieur, TI-j1825.
- [38]: **J. P. Brun** ; *Procédés de séparation par membranes*. Edition Masson, Paris, (1998).
- [39]: **H. Roux-de balmann , E. Casademont**, *Électrodialyse*, Technique de l'ingénieur, TI- j2840
- [40]: **R.K. Nagarale, G.S. Gohil, V.K. Shahi**, *Récent development on ion-exchange membranes and électro-membrane processes*. *Adv. Coll. Int. Sci.*, (2006), 119, 97-130,
- [41]: **A. Yahia chérif**, *Synthèse et caractérisation des membranes chargées. application en électrodialyse*, Thèse de Magister, Ecole nationale polytechnique d'Alger, Alger, (2011)
- [42]: **V.J. Violleau** *Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum*, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique de Toulouse, France, (1999)
- [43]: **A. Chaïb**, *dénitrification d'une eau potable par couplage d'électrodialyse-procède biologique*, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2002)
- [44]: **A. Bouroche, M. Le Bats** *Techniques de séparation par membranes: vocabulaire français-anglais* , Paris, Eds : INRA, (1994)
- [45]: **M. Kornaros, G.LY. Beratos** *Kinetic modelling of Pseudomonas Denitrificans growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions*, *water research*, (1998), 6, 1912-1922

- [46] : **C. Assira**, *Traitement des eaux chargées en nitrates par bioréacteur électrochimique*, Mémoire de fin d'étude, Ecole nationale polytechnique d'Alger, Alger,(1998)
- [47]: **R. Knowles**, *Denitrification*. Microbiol, Rev, (1982), 46, 43-70.,
- [48] : **D. Bougard**, *Traitement biologique d'effluents azotes avec arrêt de la nitrification au stade nitrite*, Thèse de Doctorat, l'école nationale supérieure agronomique, Montpellier, (2004)
- [49]: **P. Maneesha, C. Ginige, J. Bowyer, F. Leah, K. Ju'rg & Y.Zhiguo**, *A comparative study of methanol as a supplementary carbon source for enhancing denitrification in primary and secondary anoxic zones*, Biodegradation,(2009),20,221–234,
- [50]: **P. Kesser, K. Istvan, B. Zoltan, P. Bela**, *Biological denitrification in a continuous-flow pilot bioreactor containing immobilized Pseudomonas butanovora cells*, Bioresource Technology, (2003),87, 75–80
- [51]: **G. Grosclaude**, *l'eau, Milieu naturel et maitrise*, Paris, Eds INRA, (1999)
- [52] : **A. Yala**, *Dénitrification d'électrodialyse par biomasse fixée sur trois supports en plastique*, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2011)
- [53] : **T. Sriwiriyarat & C.W. Randall**, *Performance of IFAS wastewater treatment processes for biological phosphorus removal*, Water Res., (2005), 39, 3873-3884.

Annexes

Annexes

Annexe 1: DOSAGE DES NITRATES.

Méthode au réactif Sulfophénique (Norme AFNOR NF 90 012)

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

Réactifs :

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

Préparation du réactif sulfophénique :

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

Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 440nm

Mode opératoire :

1. Prendre 5ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
2. Laisser refroidir et ajouter 2ml du réactif sulfophénique.
3. Attendre 10minutes, puis ajouter 15ml d'eau distillée et 15ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
4. Compléter à 50ml avec de l'eau distillée.
5. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 440\text{nm}$.
6. La teneur en nitrates de l'échantillon est déduite à partir de la courbe d'étalonnage figure (1).

Annexe 2 : DOSAGE DE NITRITES

Méthode au réactif de DIAZOTATION (Norme AFNOR NF T 90 013)

Réactif de diazotation :

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

Préparation du réactif de diazotation :

- A 800 ml d'eau distillée, ajouter 100ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40g de Sulfaniamide.
- Après dilution, ajouter 2g de dichlorure de N-(1-naphty) éthylène diamine
- Compléter à 1000ml avec de l'eau distillée.

Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 537nm.

Mode opératoire :

1. Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
3. Attendre 10minutes pour le développement de la couleur rose.
4. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 537\text{nm}$

La teneur en nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage figure (2)

Annexe 3 : DOSAGE DES CHLORURES :

Méthode de MOHR :

(Norme AFNOR NF T 90 014)

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

Annexe 4 : 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 photomètre à $\lambda = 420$ nm.
- Essai à blanc : sur une eau déminéralisée nous procédons aux mêmes étapes mais sans ajouter le chlorure de baryum.

Préparation de la solution stabilisante :

Dissoudre 30g de ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1g KNO_3 et 20ml CH_3COOH (99%) dans 500ml d'eau distillée puis compléter à 1L.

Dosage des SO_4^{2-} (lorsque la concentration en SO_4^{2-} est inférieure < à 10mg/l)

Dissoudre 30g de ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5g ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1g KNO_3 , 0,111g de Na_2SO_4 et 20ml CH_3COOH (99%) dans 500ml d'eau distillée puis compléter à 1L.

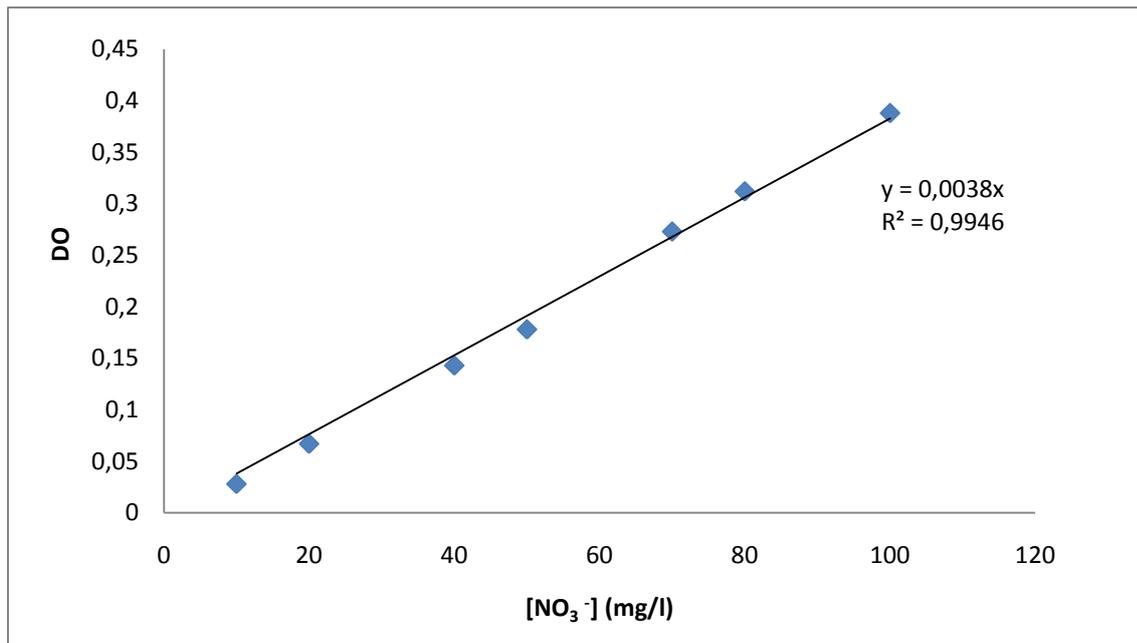


Figure 1 : Courbe d'étalonnage nitrates (eau robinet) en mg/L

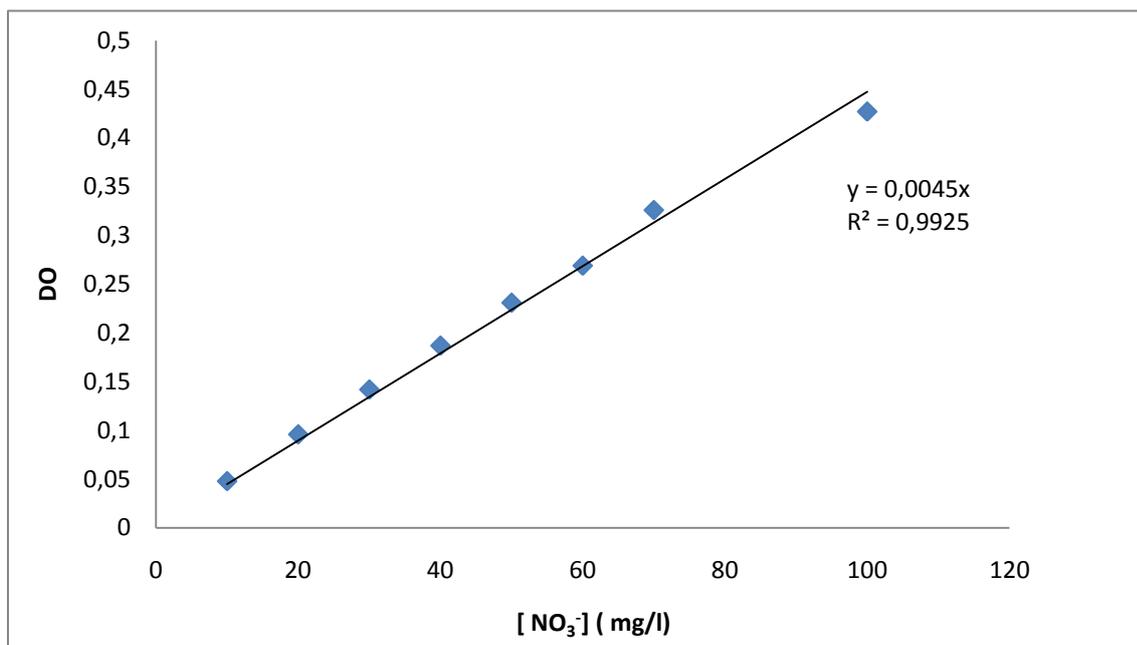


Figure 2 : Courbes d'étalonnage nitrates (eau de distillée) en mg/L

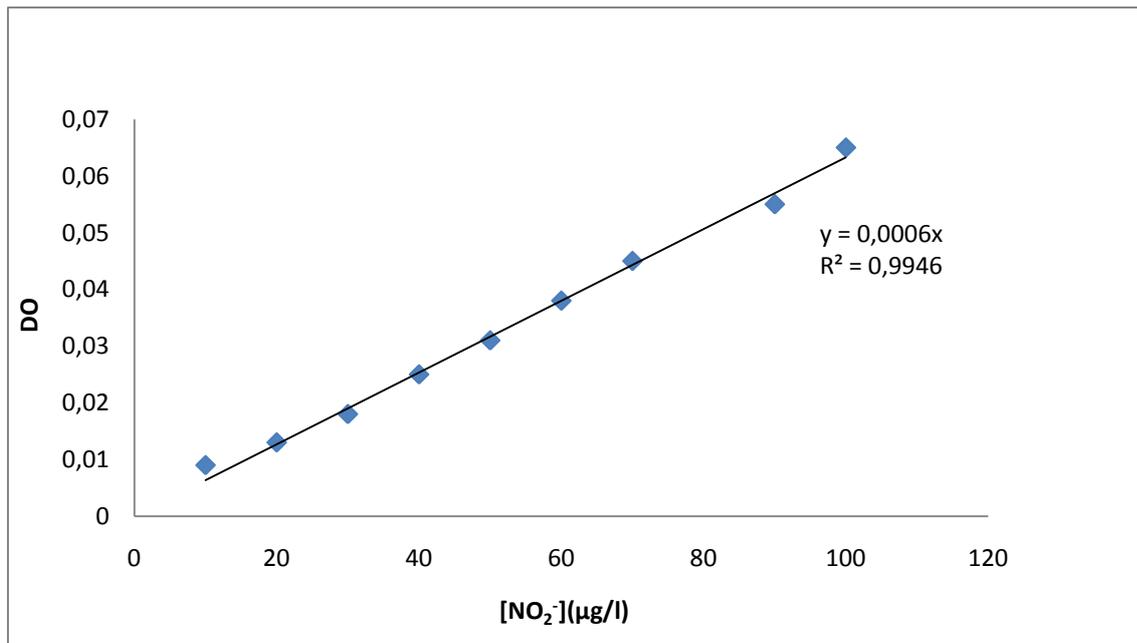


Figure 3 : Courbes d'étalonnage nitrites en $\mu\text{g/L}$

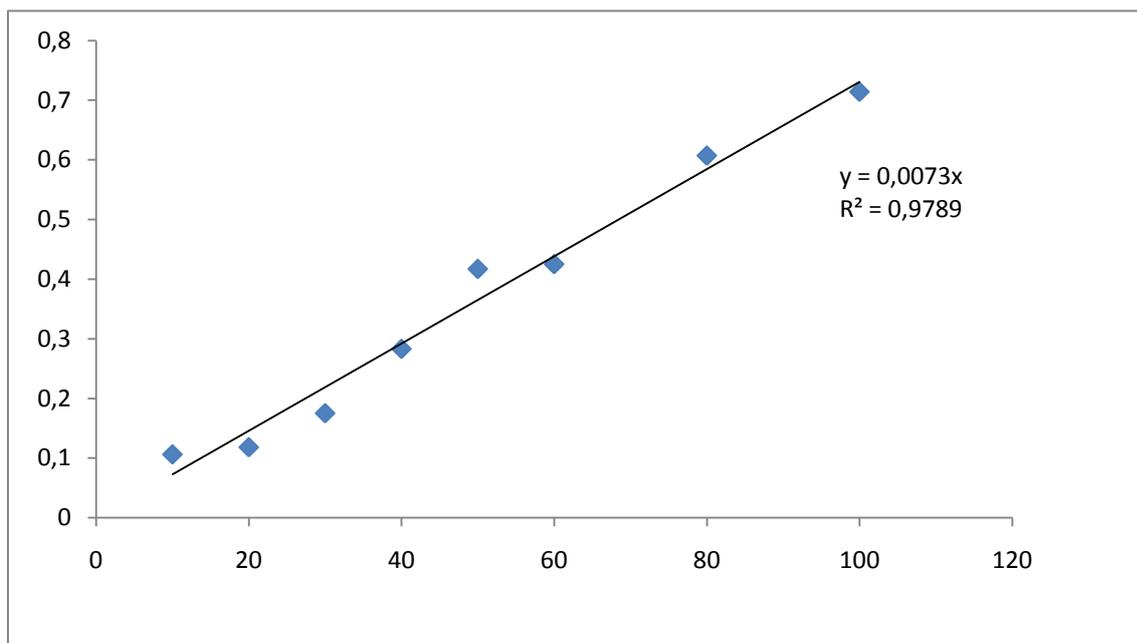


Figure 4 : Courbes d'étalonnage sulfates en $\mu\text{g/L}$

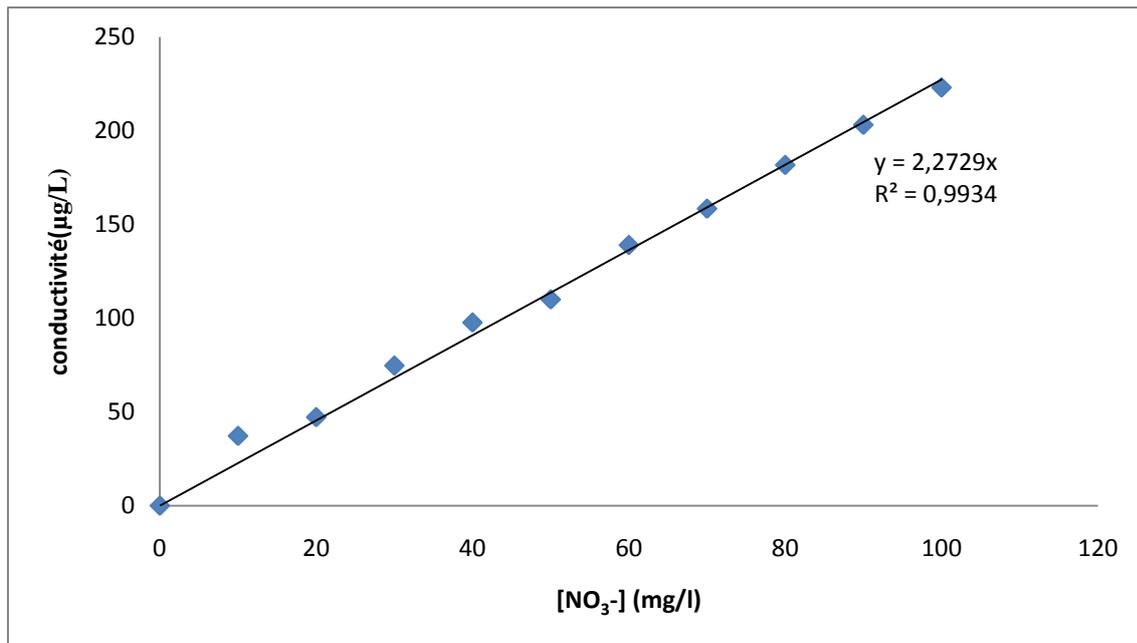


Figure 5 : Courbes d'étalonnage conductivité en fonction de la concentration (diluât)

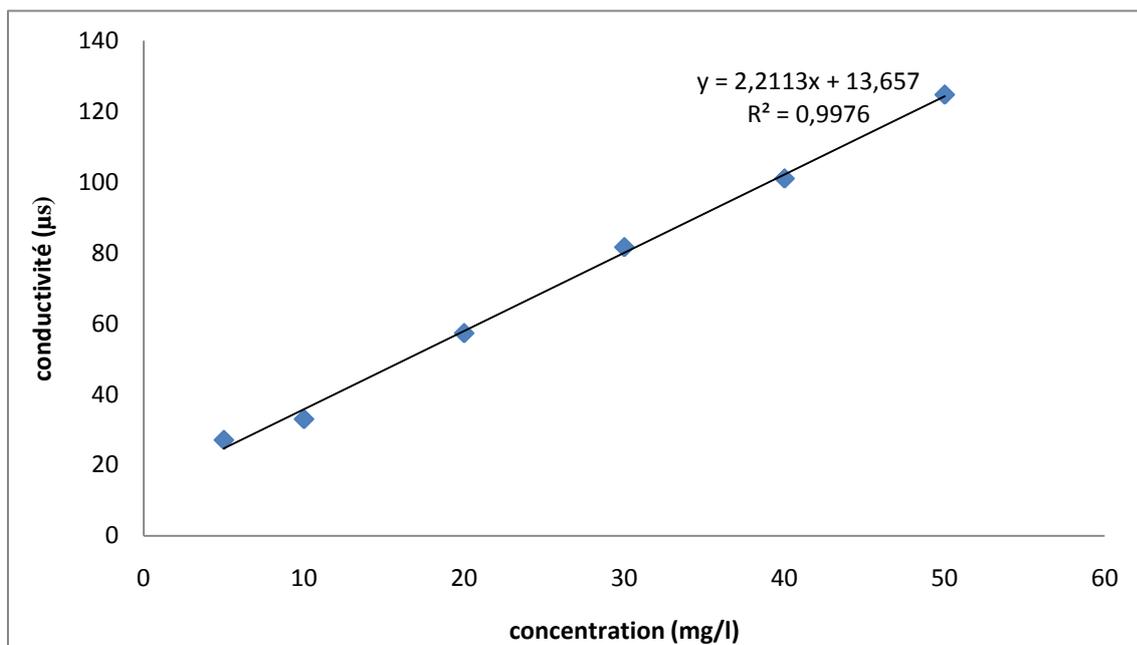


Figure 6 : Courbes d'étalonnage conductivité en fonction de la concentration (concentrât)

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية المياه الملوثة بالنترات المرحلة الاولى تخص طريقة الكهرودياليز حيث تطرقنا فيها إلى تأثير شدة التيار الكهربائي المستعمل ونزع جزيئات الكلورات والسلفات على تصفية المياه، المرحلة الثانية تهتم ضم طريقة الكهرودياليز إلى بكتيريا مختصة في إرجاع النترات إلى نتروجين غازي، درسنا فيها تأثير شدة التيار الكهربائي والتركيز الأولي للنترات.

كلمات المفتاح: النترات، الكهرودياليز، بيكتيريا مختصة في إرجاع النترات إلى نتروجين غاز.

Résumé :

Le but de ce travail consiste à étudier la dénitrification d'une eau potable. la première partie concerne la dénitrification par électrodialyse ou différents paramètres ont été étudiés. A savoir l'intensité du courant appliqué et l'élimination des ions chlorures et sulfates en présence des nitrates. La seconde partie a été consacrée au couplage électrodialyse –procédé biologique, où l'effet de l'intensité de courant et de la teneur initiale en nitrates ont été déterminés.

Mots clés : Dénitrification, électrodialyse, bactéries dénitrifiantes, nitrates.

Abstract:

The object of this work has consisted in studying the denitrification of a drinking water. The first part has concerned the denitrification with electro dialyse, where various parameters were studied namely the current intensity applied and the elimination of the ions chlorides and sulphates on the present. The second part was devoted to the combining process electro dialysis-biological, where the effect of the current intensity and the initial concentration nitrates were investigate.

Key word: Denitrification, electro dialysis process, denitrifying bacteria, nitrates