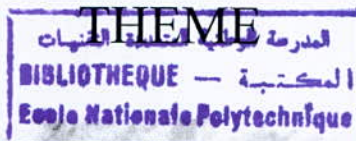


Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies

Projet de Fin d'Etudes

Présenté par
ASSIRA CHEIKH
en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Génie de l'Environnement



TRAITEMENTS DES EAUX CHARGÉES EN NITRATES PAR BIOREACTEUR ELECTROCHIMIQUE.

Proposé par
N. MAMERI
H. GRIB

Dirigé par :
N. ABDI
H. GRIB

Etudiée par :
A. CHEIKH

Soutenu le 11 novembre 1999 devant le Jury

Mme K. MOUSSAOUI
Mme N. ABDI
Mr. H. GRIB
Mr. A. MAZIGHI
Mr. T. SADAT
Mr. M. SADAoui
Mr. H. LOUNICI

Présidente de jury
Promotrice
Promoteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

1998/1999

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes Grands-parents, mes parents, ma famille et mes amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur N. MAMERI pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

J'exprimer ma profonde reconnaissance envers Mr H. Grib et Mme N. Abdi, mes promoteurs qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions au laboratoire, et pour avoir été disponibles tout au long de cette étude.

Je remercie vivement Mme N. Abdi pour le sérieux et l'attention qu'elle a montrée pour l'élaboration de ce projet, aussi pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de son soutien scientifique durant notre travail.

Je remercie chaleureusement Mr H. Grib pour m'avoir fait bénéficier de son savoir et d'avoir guidé mes travaux en m'apportant sans compter aide et encouragements.

J'adresse mes remerciements à Mr H. Lounici pour son aide si précieuse tout au long de ce travail.

Ma gratitude s'adresse également à Mr A. Mazighi pour ses conseils et encouragement durant mon travail.

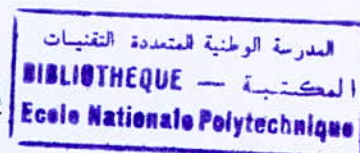
J'adresse mes remerciements à Mme Moussaoui pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Mr A. Mazighi, Mr T. Sadat, Mr H. Lounici et Mr M. Sadaoui.

Je remercie également tout le corps enseignant de la spécialité pour avoir contribué à ma formation.

LISTE DES ABREVIATIONS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

- (a) : Couche limite relative au compartiment Diluât.
- (b) : Couche limite relative au compartiment Concentrât.
- C_i, C_f : Concentration initiale et finale de la solution.
- C_e, C_s : Concentration à l'entrée et à la sortie de la colonne.
- C : Masse du charbon/volume de la solution de nitrates.
- D : Coefficient de l'ion en solution.
- F : Nombre de faraday=96500 coulombs.
- H : Heure
- I : Intensité du courant électrique.
- i : Densité du courant.
- i_{lim} : Densité du courant limite.
- l : Litre
- MEI : Membrane échangeuse d'ions.
- MEA : Membrane échangeuse d'anions.
- MEC : Membrane échangeuse de cations.
- MVS : Matières volatiles en suspension.
- m : Valeur de la membrane.
- mg : Milligrammes
- n : Nombre de cellules.
- n_i : Nombre de moles initiales dans le compartiment Diluât
- n_f : Nombre de moles finales dans le compartiment Diluât.
- P : Permeselectivite.
- R_f : Rendement faradique.
- R_{ext} : Rendement d'extraction.
- R_{recup} : Rendement de récupération.
- (S) : Solution.
- t_m : Nombre de transport dans la membrane.
- t_s : Nombre de transport dans la solution.
- t : Temps en secondes.
- U : Tension électrique appliquée.
- V_i, V_f : Volume initial et final de la solution.
- Z : Valence de l'ion.
- δ : Epaisseur de la couche limite.

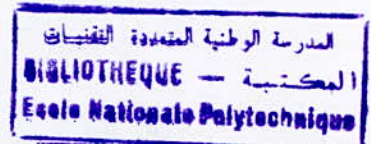
LISTE DES FIGURES

n° figures	Titres des figures
I.1	- Cycle de l'Azote.
I.2	- Evolution simplifier des nitrates et nitrites dans l'organisme
II.1	- Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur
II.2	- Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations
II.3	- Profil des concentrations en électrodialyse
II.4	- Courbe intensité - potentiel
III.1.1	- Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur semi-continu
III.1.2	- Schéma de la culture en continu
III.1.3	- Alimentation des bactéries fixées
III.1.4	- Cinétiques d'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif
III.2.1	- Vue éclatée du pilote de laboratoire P1
III.2.2	- Schéma d'une cellule du module d'électrodialyse P1
III.2.3	- Détermination du courant limite
III.2.4	- Evolution du nombre de moles des ions nitrates en fonction du temps dans le compartiment Diluât
III.2.5	- Evolution du nombre de moles des ions nitrates en fonction du temps dans le compartiment Concentrât
III.2.6	- Evolution d nombre de moles des ions potassium en fonction du temps dans le compartiment Diluât
III.2.7	- Evolution du nombre de moles des ions potassium en fonction du temps dans le compartiment Concentrât
III.2.8	- Influence de la densité de courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Diluât en fonction du temps
III.2.9	- Influence de la densité de courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Concentrât en fonction du temps
III.2.10	- Influence de la densité de courant sur l'évolution du pH dans le compartiment Diluât en fonction du temps
III.2.11	- Influence de la densité de courant sur l'évolution du pH dans le compartiment Concentrât en fonction du temps
III.2.12	- Influence du courant sur l'évolution du rendement d'extraction de NO_3^- et K^+ au cours du temps
III.2.13	- Influence de l'intensité du courant sur le rendement faradique en fonction du temps
III.2.14	- Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps
III.2.15	- Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps
III.2.16	- Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps
III.2.17	- Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments Concentrât pour les 3 concentrations initiales utilisées
III.2.18	- Evolution du pH au cours du temps dans le compartiment Diluât pour les trois concentrations initiales
III.2.19	- Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps des ions nitrates dans le Diluât



Suite des titres des figures

n° figures	Titres des figures
III.2.20	- Evolution du rendement de récupération en fonction du temps dans le Concentrât
III.3.1	- Schéma de couplage Electrodialyse - colonne biologique
III.3.2	- Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât
III.3.3	- Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât
III.3.4	- Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cour du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât
III.3.5	- Evolution du nombre de moles des ions nitartes au cours du temps pour les deux systèmes utilisés
III.3.6	- Evolution du nombre de moles des ions nitartes au cours du temps pour les deux systèmes utilisés
III.3.7	- Evolution du nombre de moles des ions nitartes au cours du temps pour les deux systèmes utilisés

LISTE DES TABLEAUX

n° tableaux	Titres des tableaux
I.1	- Teneur en substances nutritives des eaux résiduaires Industrielle
I.2	- Teneur en nitrates dans les différentes régions d'Algérie
II.1	- Principales méthodes physico-chimiques appliquées aux traitements des eaux chargées en nitrates
II.2	- Les groupements fonctionnels les plus courants
II.3	- Principales applications des MEI
III.1.1	- Composition des milieux de culture
III.1.2	- Evolution des teneurs en nitrates à l'entrée et à la sortie de la colonne
III.1.3	- Evolution des teneurs en nitrites à l'entrée et à la sortie de la colonne
III.2.1	- Matériels utilisés
III.2.2	- Conditions initiales des essais d'influence de la densité de courant

SOMMAIRE

Introduction.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique sur les nitrates	
I.1.Origine des nitrates.....	3
I.1.1.Origine agricole.....	3
I.1.2.Origine domestique.....	3
I.1.3.Origine industrielle.....	4
I.2.Concentrations en nitrates rencontrées dans différentes régions d'Algérie.....	5
I.3.Consequences de la pollution par les nitrates sur l'homme et l'environnement.....	7
I.3.1Consequences sur la santé humaine.....	7
• Méthémoglobinemie.....	7
• Nitrosamines	8
I.3.2.Consequences sur l'environnement	9
Chapitre II : traitement des eaux contaminées en nitrates.	
II.1.Methodes physico-chimiques.....	10
II.2 Méthode électromembranaire : Electrodialyse	11
II.2.1.Définition.....	11
II.2.2.Principe d'un électrodialyseur	11
II.2.3. Membranes échangeuses d'ions.....	13
A. Définition.....	13
B. Types de membranes échangeuses d'ions.....	14
B. 1. Classification selon le mode de fonctionnement.....	14
B. 2. Classification selon le mode de fabrication.....	15

C. Propriétés physico-chimiques des membranes échangeuses d'ions.....	17
II.2.4. Rendement faradique.....	18
II.2.5. Les limites de l'électrodialyse.....	19
A. Polarisation primaire.....	19
B. Courant limite.....	20
C. Polarisation secondaire.....	22
D. Le transport d'eau a travers les membranes.....	22
II.2.6. Domaines d'application de l'électrodialyse.....	23
II.3.Methode biologique : la Dénitrification.....	24
II.3.1.Mécanisme de la dénitrification.....	26
II.3.1.1.Réduction assimilative.....	26
II.3.1.2.Réduction disassimilative.....	26
II.3.2.Technologie de la dénitrification.....	26
II.3.2.1.Systèmes à boues activées.....	26
II.3.2.2.Systèmes à bactéries fixées.....	27
A. Mécanisme de fixation.....	27
B. Matériaux choisis.....	27

Chapitre III : Partie expérimentale

Introduction.....	28
III.1 Partie biologique.....	28

III.1.1 Dispositif expérimental.....	28
III.1.1.1 Composition des milieux de culture.....	29
III.1.2 Fixation des bactéries dénitrifiantes.....	30
III.1.3 Essai d'adsorption des nitrates sur le charbon actif.....	32
III. 2 Partie Électromembranaire.....	34
III. 2. 1. Dispositif expérimental.....	34
III. 2. 1. 1 Pilote de laboratoire de type P1.....	34
III. 2. 1. 2 Matériels.....	36
III. 2. 1. 3 Méthode d'analyse.....	36
III. 2. 2. Courbe de polarisation.....	36
III. 2. 3. Optimisation des paramètres de l'électrodialyse.....	37
III. 2. 3. 1 Influence de la densité de courant.....	37
III. 2. 3. 2 Influence de la densité de courant sur la Conductivité.....	41
III. 2. 3. 3 Influence de la densité de courant sur le pH.....	43
III. 2. 3. 4 Influence de la densité de courant sur le rendement d'extraction des ions nitrates et potassium.....	44
III. 2. 4 Détermination de la concentration limite.....	45
III. 2. 4. 1 Influence de la concentration initiale en nitrate sur le rendement d'extraction et de récupération.....	49
III.3 Système de couplage.....	51
III. 3. 1 Influence de la concentration initiale en nitrates.....	52
III. 3. 2 Comparaison des deux systèmes avec et sans Couplage.....	53
Conclusion.....	56
Bibliographie.....	57
Annexe.....	60

INTRODUCTION

De tous les temps, l'eau a été utilisée et réutilisée par l'homme. Les villes et les industries s'approvisionnent et rejettent leurs déchets dans les mêmes cours d'eau, ce qui par conséquent a donné naissance à la pollution des eaux.

Depuis quelques années, les pollutions des eaux, surtout celle causée par les nitrates, est à l'ordre du jour. Celle-ci a pour origine une utilisation massive des engrais et additifs de salaison spécialement dans les pays à forte industrialisation.

En effet, les nitrates sont indésirables dans l'eau potable car ils peuvent provoquer une méthémoglobinémie en particulier chez les nourrissons et les femmes enceintes et avoir un effet cancérigène. De plus, ils participent au phénomène d'eutrophisation qui atteint les lacs et les rivières causant ainsi une détérioration de leur aspect esthétique et caractéristiques organoleptiques. De ce fait, la présence des nitrates dans l'eau nécessite un traitement très poussé.

Les techniques existantes actuellement et qui sont appliquées pour la dénitrification des eaux sont regroupées en deux classes :

- *Procédés physico-chimiques.*
- *Procédés biologiques.*

Notre choix s'est porté sur l'installation d'un nouveau procédé composé d'électrodialyse couplée à une méthode biologique.

Nous consacrons le premier chapitre de notre étude à un rappel détaillé sur les nitrates : origines et conséquences de leur utilisation excessive sur l'homme et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre nous présentons les différentes techniques de dénitrification en mettant l'accent sur la méthode d'électrodialyse et le procédé biologique.

La première partie expérimentale consiste en la sélection des bactéries dénitrifiantes et leur fixation sur un support.

En seconde partie, nous déterminons les paramètres exerçant une influence sur la dénitrification par électrodialyse.

En dernier lieu, nous procédons au couplage de ces deux méthodes qui nous permet de vérifier la faisabilité de ce dernier en suivant tous les paramètres pouvant influencer sur celui-ci.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NITRATES

En raison du danger important des nitrates sur la santé et l'environnement, la présence de ce polluant à des quantités excessives dans les eaux potables est devenue depuis quelques années un grand souci.

I.1.ORIGINE DES NITRATES

La pollution des eaux par des nitrates présente souvent une double origine. A la pollution diffuse résultant de l'emploi de fertilisants et de l'épandage des effluents d'élevage, s'ajoutent souvent des contaminations diverses d'origine ponctuelle : rejets domestiques, effluents d'installations industrielles ou agricoles, fuites d'azote sous les terres bouleversées par les aménagements divers.

I.1.1.Origine agricole

L'utilisation intensive des engrais azotés en agriculture est la principale source responsable de la pollution des nappes souterraines.

Les engrais se trouvent sous deux formes : [1]

1.- Engrais artificiels à base d'azote.

2.- Engrais naturel tel que :

- **Fumier** qui est un mélange de paille de déjections animales et d'urine qui a plus ou moins fermenté. Une tonne de fumier contient 4,5 – 5 kg d'azote.
- **Lisier** qui est le mélange de déjections animales. L'azote représente 0,46% du produit.

D'après LOEHR, le drainage de terrain d'élevage entraîne dans les eaux souterraines de 200 – 600 mg/l d'azote organique, 75 – 300 mg/l d'azote ammoniacal et plus de 11 mg/l de Nitrates. [2]

I.1.2.Origine domestique

Comme origine domestique de la pollution azotée, on a d'une part les eaux résiduaires qui ont comme forme d'azote : l'azote ammoniacal, l'azote nitrique et l'azote organique. Ces formes proviennent surtout des rejets d'urines.

D'autre part, le dépôt d'ordures ménagères qui entraîne une pollution des eaux souterraines soit directement si les dépôts sont réalisés dans un affleurement de la nappe, soit indirectement par lessivage de dépôt par les pluies. [3]

I.1.3. Origine industrielle

Les rejets d'industries contribuent énormément à l'augmentation de la pollution dans les cours d'eau. Ce tableau nous donne l'importance des teneurs en azote dans certains rejets industriels.

TABLEAU I.1 : Teneur en substances nutritives des eaux résiduaires industrielles [4]

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

L'azote est présent dans l'eau sous diverses formes, il a tendance à évoluer naturellement sous l'influence de micro-organismes, comme le montre la figure n° I-1 dont la légende est la suivante :

- 1.- Absorption de l'azote minéral par les plantes pour la synthèse de leurs protéines.
- 2 - L'origine de cet azote minéral provient essentiellement de la décomposition de la matière organique (résidus de récolte enfouis, cadavres, déjections,...).
- 3 - Les légumineuses (pois, soja, trèfles,...)ont des bactéries fixatrices d'azote dans leurs nodules, ce qui fait que leurs débris sont très riches en azote.
- 4 - Une partie de la matière organique sera accumulée et constituera au fil des années *l'humus*, ce dernier va se lier à l'argile dans des grumeaux de charge négative.

- 5 - L'autre partie de matière organique sera minéralisée en deux étapes, d'abord transformée par les bactéries du sol en Ammonium.
- 6 - Une certaine quantité de cet Ammonium se fixera sur le complexe argilo-humique puis transformée en Nitrates par des bactéries spécifiques.
- 7 - Les engrais minéraux azotés sont constitués essentiellement de Nitrates, d'Ammonium, d'Urée,...
- 8 - Ces engrais sont transformés en quelques semaines en Nitrates.
- 9 - Contrairement à l'Ammonium, l'Urée et les Nitrates sont très solubles et aux premières pluies vont polluer les nappes si des plantes ne sont pas là pour les assimiler.
- 10 - Une partie de ces Nitrates va subir une dénitrification biologique, donc libération d'Azote gazeux.

I.2. CONCENTRATIONS EN NITRATES RENCONTREES DANS DIFFERENTES REGIONS D'ALGERIE

Une série d'analyses effectuées sur des eaux prélevées dans différentes régions d'Algérie ont indiqué les teneurs suivantes en nitrates :

TABLEAU I.2 Teneur en nitrates dans les différentes régions d'Algérie [6] :

Région	Teneur moyenne en nitrates (mg/l)
Tizi-ouzou (eau de robinet)	9,14
Bejaia (eau de robinet)	9,74
Annaba (eau de robinet)	15,99
Médéa (eau de robinet)	25,25
Djelfa (eau de robinet)	33,49
Chlef (eau de robinet)	64,37
Médéa (eau de puits)	68,49
Tipaza (eau de puits)	94,12
Djelfa (eau de puits)	196,31

Il ressort de ces résultats que l'eau prélevée dans un forage situé à l'institut Technologique Moyen d'Agronomie (ITMA) dans la wilaya de Djelfa, est très chargée en ion nitrates (196,31 mg/l).

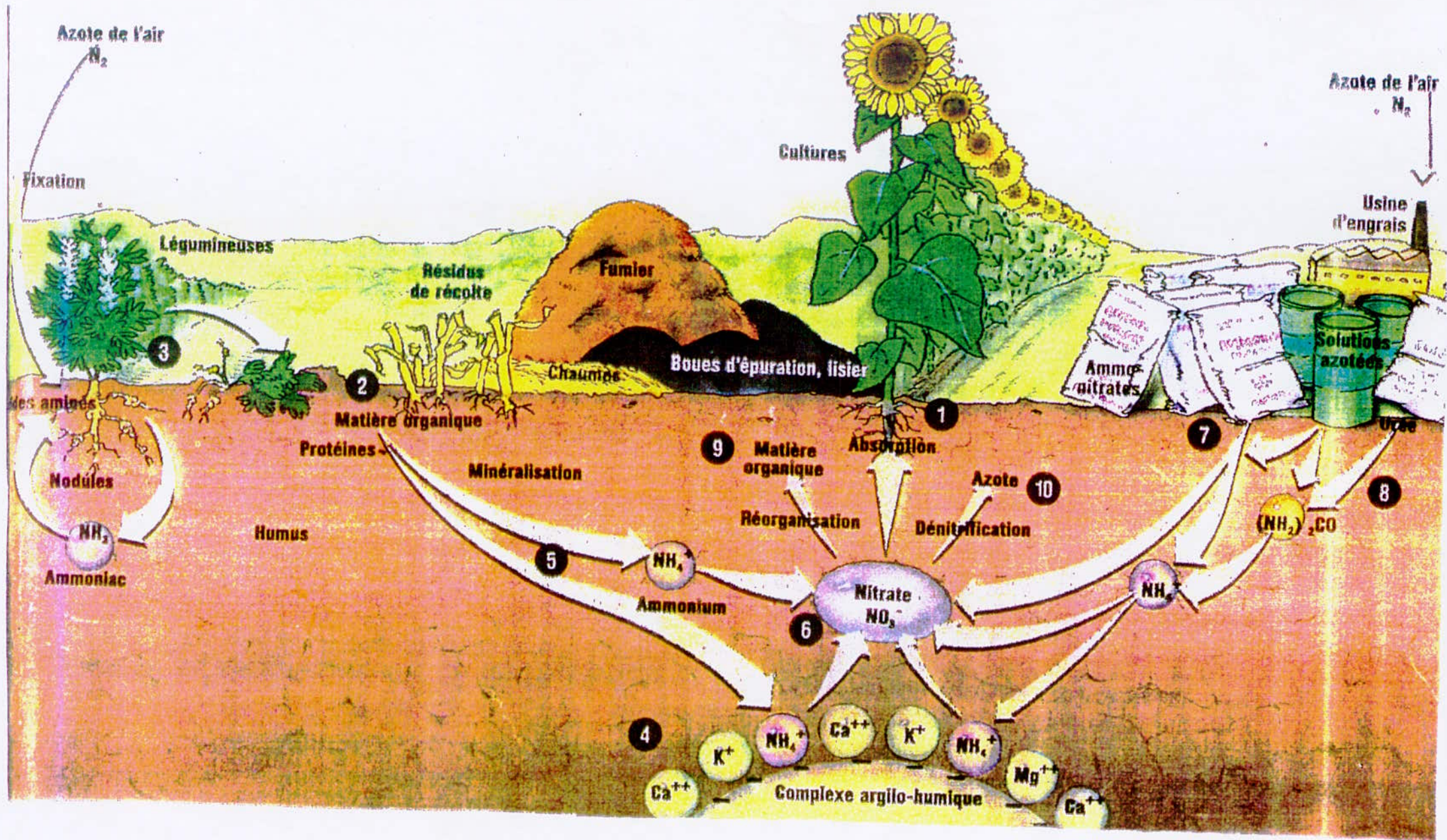


Figure n° 1.1 : Cycle de l'Azote [5]

I.3. CONSEQUENCES DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT :

I.3.1 Consequences sur la santé humaine [7 ; 8 ; 9] :

Les nitrates ne sont pas en-eux même dangereux pour la santé mais c'est leur transformation en ions nitrites assurée par les bactéries intestinales qui présente un risque toxique potentiel.

- **Méthémoglobinémie :**

Dans les conditions normales, les nitrates sont ingérés, passent dans le sang au niveau de l'intestin et sont ensuite éliminés par voie urinaire après épuration rénale. Cependant une faible partie se trouve recyclée au niveau des glandes salivaires (figure n° I.2).

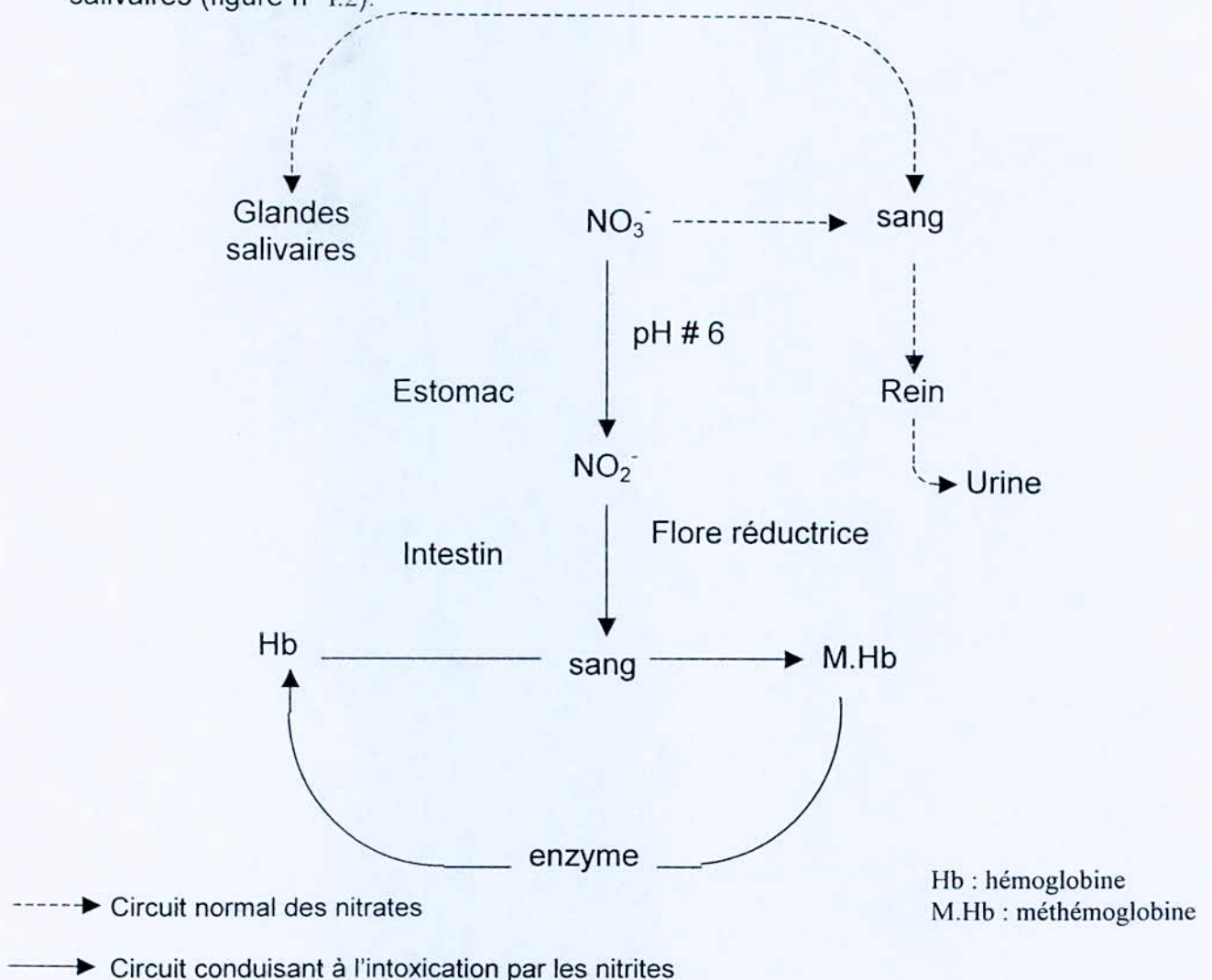


Figure n° I.2 : Evolution simplifiée des nitrates et nitrites dans l'organisme [8].

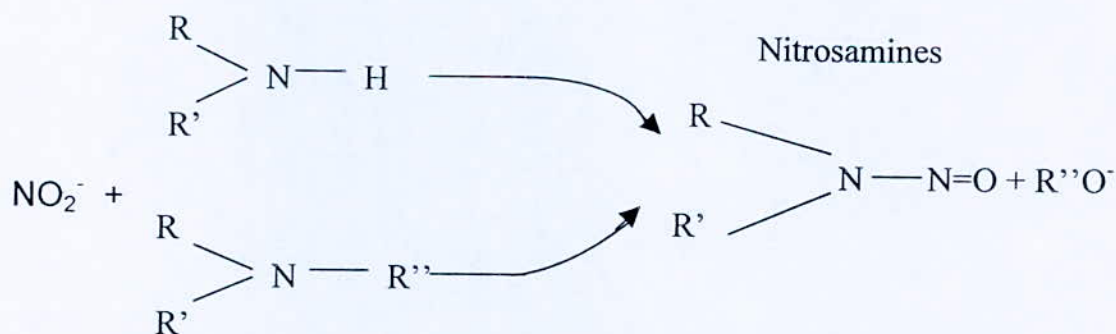
Dans les conditions particulières : Hypo-acidité gastrique et présence d'une flore bactérienne réductrice, les nitrates peuvent donner des nitrites, qui sont des composés très instables dont la toxicité est très supérieure aux nitrates et qui peut provoquer une maladie très grave : la méthémoglobinémie. Elle se manifeste par une cyanose appelée plus couramment « maladie bleue ». Les nourrissons sont sujets à cette maladie. Cette vulnérabilité est due à leur estomac moins acide que celui des adultes, ce qui est propice à la prolifération des bactéries qui transforment les nitrates en nitrites. Ces derniers arrivent dans l'intestin, traversent les muqueuses et passent dans le sang. Là ils réagissent avec l'Hémoglobine qu'ils transforment en méthémoglobine, un dérivé oxydé qui n'a plus le pouvoir de fixer l'oxygène, donc de le transporter vers les cellules. Il en résulte une asphyxie mortelle.

La reconversion de la méthémoglobine en Hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'enzymes que possède l'adulte mais pas le nourrisson ni le fœtus.

La méthémoglobinémie affecte également le bétail et les volailles. L'ingestion de quantités importantes de nitrates par le bétail cause la diminution de la production de lait, l'apparition de différentes infections et même la mort.

• NITROSAMINES :

Les nitrosamines sont formés par des réactions de l'ion nitrite sur des amines secondaires et tertiaires. Leur pouvoir cancérigène est connu depuis les travaux de MAGEE et BARNES en 1956 (cancers du foie, de l'appareil respiratoire, de l'œsophage et des reins).



I.2.2. Conséquences sur l'environnement [8, 10] :

L'impact le plus important de la pollution azotée sur l'environnement est le phénomène d'eutrophisation dont son explication est la suivante :

- Les eaux usées contenant de grandes quantités de substances nutritives – l'azote en fait partie – favorisent par leur déversement dans le milieu récepteur la croissance rapide et continue d'algues et de plantes aquatiques.
- Les algues ont une durée de vie très courte et se décomposent rapidement.
- Cette décomposition organique se traduit par une forte demande en oxygène du milieu.
- Le déficit en oxygène crée des conditions anaérobies dont les premières conséquences sont :
 1. Dégagement d'odeur nauséabonde.
 2. Colmatage progressif du milieu récepteur, ce qui conduit à son asphyxie.
 3. Mort des poissons.

CHAPITRE II

TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR LES NITRATES

II. TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINEES PAR LES NITRATES :

Plusieurs méthodes de traitement des eaux chargées en nitrates existent et sont classés comme suit :

1. Méthodes physico-chimiques.
2. Méthodes électromembranaires.
3. Méthodes biologiques.

II.1.METHODES PHYSICO-CHIMIQUES :

Les principales méthodes physico-chimiques de dénitrification sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Principale méthodes physico-chimiques appliquées aux traitements des eaux chargées en nitrates[1; 3; 11; 12; 13]

Procédé	Principe	Avantages	Inconvénients
Echange d'ion	Matériaux granulaires solides, naturels ou synthétiques porteurs de cations ou d'anions échangeables.	Rendement d'élimination : 95-99 %. Existence de résine sélective pour l'élimination des nitrates.	Risque de relargage de produits aminés. Trop de sulfates peut inhiber la capacité de la résine. Coût du traitement (régénération de la résine).
Osmose inverse	Extraire l'eau d'une solution généralement chargée en sel en la faisant circuler en amont d'une membrane sous une pression suffisante pour inverser le flux osmotique.	En moyenne, le rendement d'élimination est de 90 %	Développement de micro-organismes qui peuvent colmater les membranes et diminuer le rendement. Production d'eau adoucie donc un traitement complémentaire.

Suite du tableau II.1

Réduction par ions réducteurs.	Réduire les nitrates en ammoniac en milieu alcalin par un alliage de DEWARDA $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{39}\text{Zn}_2$ $\text{NO}_3^- + 8\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_3 + 9\text{OH}^-$	Dans les conditions optimales le rendement d'élimination = 70% (pH=8 ; $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{NO}_3^-]=8$; $[\text{Cu}^{2+}]=1-5\text{ppm}$).	Prétraitement de la solution pour éliminer les phosphates et les carbonates qui peuvent inhiber la réaction.
Réduction électrochimique	Réduire les nitrates sur cathode de cuivre à potentiel contrôlé et pH constant.	En milieu acide forte réduction des nitrates en ammonium.	Milieu alcalin les nitrites apparaissent.

II.2 METHODE ELECTROMEMBRANAIRE : ELECTRODIALYSE :

II.2.1.Définition

L'électrodialyse est une technique séparatrice mettant en œuvre des membranes échangeuses d'ions, et permet d'extraire des espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution, sous l'action d'un champ électrique .

II.2.2.Principe d'un électrodialyseur :

La Figure n° II.1 représente le principe général d'un électrodialyseur. Le schéma est constitué d'un empilement de membranes alternativement échangeuses d'anions et de cations et de deux électrodes situées aux extrémités de cet empilement.

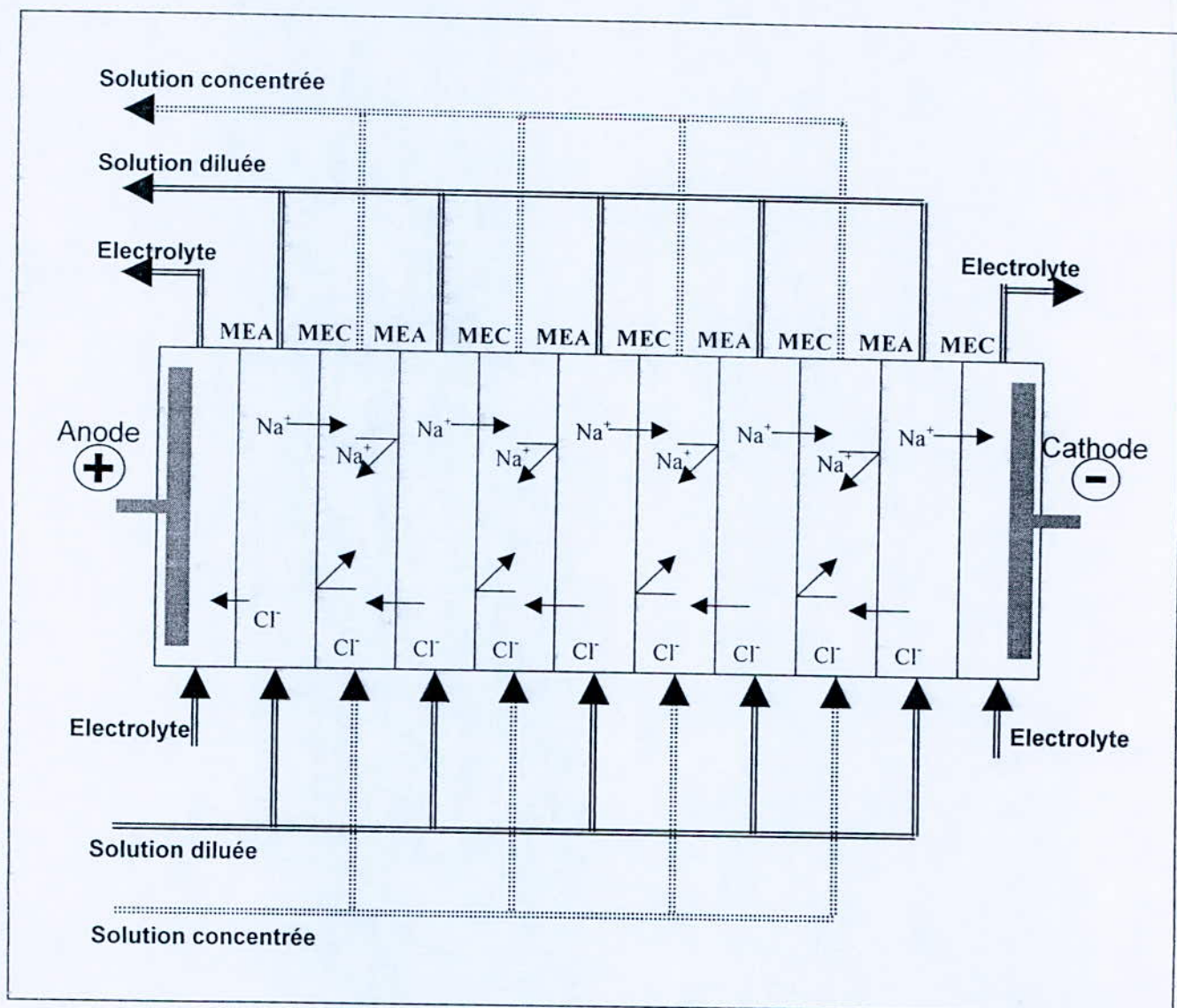


Figure n° II.1. Principe de fonctionnement d'un électrodialyseur

Sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire au plan des membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant les membranes échangeuses de cations (MEC) et les anions migrent vers l'anode en traversant les membranes échangeuses d'anions (MEA). Grâce à la disposition alternée des membranes, les cations sont arrêtés par la MEA, et réciproquement.

Il en résulte une augmentation de la concentration dans les compartiments appelés compartiments de concentration ou Concentrât et une diminution dans les compartiments adjacents appelés compartiments de dilution ou Diluât.

L'électrodialyse permet donc d'épurer en électrolyte les solutions du compartiment Diluât et de concentrer celles du compartiment Concentrât.

II.2.3. Membranes échangeuses d'ions :

A. Définition :

Une membrane est une interphase séparant deux milieux et contrôlant le transport des constituants d'une manière spécifique. [14]

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les principaux critères de succès d'une membrane.

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes à exclusion, on utilise aussi le terme de membranes permselectives ou celui de Membranes échangeuses d'Ions (MEI).[15]

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisables.

Les ions qui assurent l'électroneutralité du système (les ions échangés) sont appelés les contre-ions. Les ions mobiles du même signe que les sites de la membrane sont appelés les co-ions.

La figure n° II.2 montre le principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse d'ions.

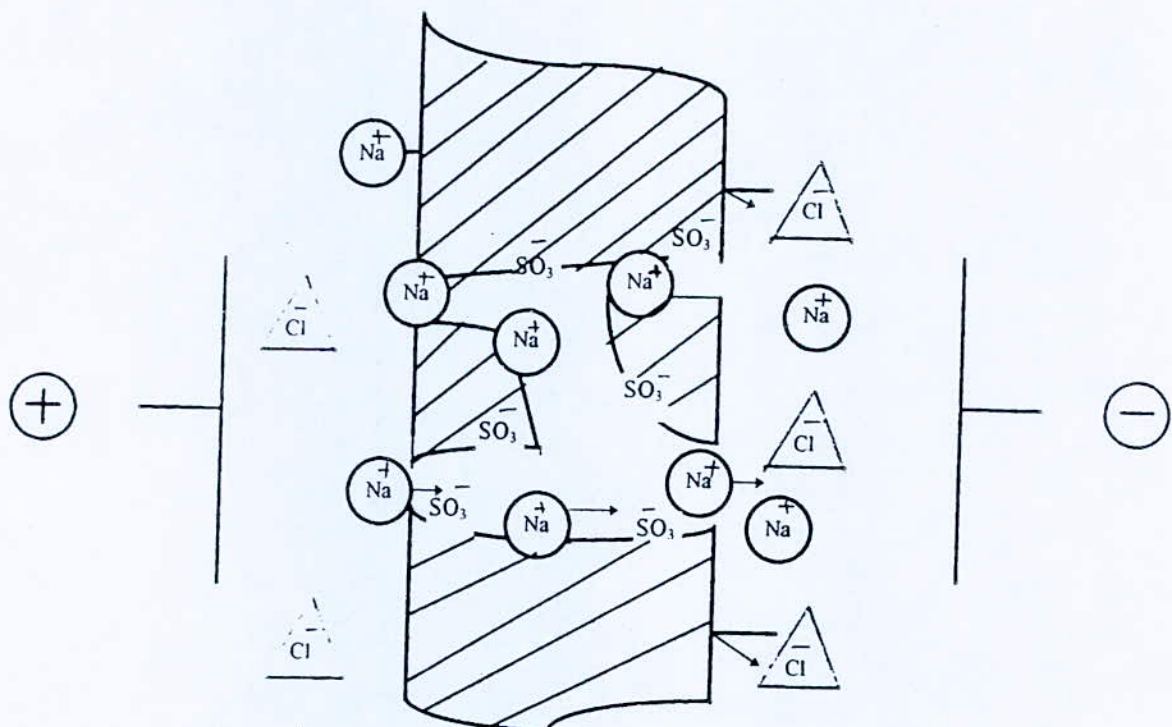


Figure n° II.2 : Principe de fonctionnement d'une membrane échangeuse de cations.

B. Types de membranes échangeuses d'ions :

B. 1 . Classification selon le mode de fonctionnement :

Selon leurs modes de fonctionnements, les membranes échangeuses d'ions sont classées en deux catégories :

B. 1.1 Membranes mono fonctionnelles :

Elles sont caractérisées par des groupements fonctionnels de même signe. Suivant la charge de ces groupements on distingue :

a) Les membranes échangeuses d'anions (MEA) :

Les groupements ionisables sont chargés positivement et les ions échangés qui les équilibrent sont des anions. Ce type de membranes se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux anions.

b) Les membranes échangeuses de cations (MEC) :

Dans ce cas les charges portées par les groupements sont négatives et les ions équilibrants sont des cations, elles sont perméables uniquement aux cations.

Les groupements fonctionnels les plus couramment utilisés sont illustrés dans le tableau suivant : [16]

Tableau II.2 : Les groupements fonctionnels les plus courants.

MEC	MEA
Sulfonique : SO_3^{-2}	Alkyl Ammonium
Phosphorique : PO_3^{-2}	NR_3^+, NHR_2, NH_2R^+
Carboxylique : COO^-	Phosphonium : PR_3^+
Arsénique : ASO_3^{-2}	Sulfonium : SR_2^+

B. 1. 2 . Membranes bifonctionnelles :

Ce sont des membranes qui portent à la fois des groupements ionisables négatifs et positifs, on distingue les types suivants :

a) Les membranes amphotères :

Les groupements ionisables sont répartis de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signes contraires n'excède pas quelques dizaines d'Angström.

b) Les membranes bipolaires :

Ce sont des membranes formées par collage d'une membrane échangeuse d'anions sur une membrane échangeuse de cations.

Ces membranes permettent la production des acides et des bases à partir de leur sel, par dissociation de l'eau en H^+ et OH^- au niveau de la surface de collage.

c) Les membranes mosaïques :

Ce sont des matériaux hétérogènes dont les zones échangeuses de cations et d'anions sont disposées côte à côte perpendiculairement au plan de la membrane.

B. 2 . Classification selon le mode de fabrication :

Les membranes échangeuses d'ions sont fabriquées suivant deux modes :

a) Membranes hétérogènes :

Ce sont des grains de résine échangeuses d'ions (formophénoliques sulfonées, polystyrène sulfonique,...) soudés par un liant macromoléculaire inerte à l'échange d'ions (caoutchouc, polyéthylène, ou des liants à base de caoutchouc fluoré (viton),...)

b) Membranes homogènes :

Les groupements ionisables sont introduits par greffage (chimique ou radiochimique) sur le support inerte (Chlorure de polyvinyle, polyéthylène, Téflon, le latex de polystyrène) formant la membrane.

Les différents procédés à membranes échangeuses d'ions se distinguent par la nature des forces motrices de transfert et par le type de membrane utilisée.[17]

Le tableau II.3 résume les principales applications des MEI

Tableau II.4 : Principales applications des MEI.[17]

Procédé	Type de membranes	Force de transfert	Principales applications industrielles
Electrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.C, • M.E.A, • Membrane bipolaire 	Différence de potentiel électrique.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration ou déminéralisation d'un électrolyte. • Production d'acide et de base par dissociation électrolytique de l'eau. • Double décomposition du sel. • Récupération des métaux précieux.
Electro-électrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> • M.E.C, • M.E.A. 	Différence de potentiel électrique	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des acides et des métaux par dépôt en galvanoplastie et en hydrométallurgie.
Dialyse acide	M.E.A.	Différence de potentiel chimique	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation acide-sel pour récupérer l'acide.
Dialyse de DONNAN	M.E.C (en général)	Différence de potentiel électrochimique du H ⁺	<ul style="list-style-type: none"> • Récupération des ions à l'état de traces.
Piezodialyse	Membranes mosaïques et amphotères.	Différence de pression.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration, déminéralisation et séparation d'électrolytes.

C. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS :

C.1 . Capacité d'échange :

Elle est définie comme étant le nombre d'équivalents de sites ioniques par grammes de membrane sèche. La capacité d'échange varie de 1 à 5 meq.g⁻¹ . Elle peut être exprimée en d'autres unités.

C.2. Taux de réticulation :

Il dépend de la proportion d'agents réticulants introduits au moment de la fabrication de la membrane.

C.3 . Sélectivité

La sélectivité d'une membrane est définie à partir du nombre de transport du contre-ion. Ce dernier est déterminé par la différence de potentiel qui s'établit entre deux compartiments séparés par la membrane, et contenant le même électrolyte à deux concentrations différentes.[18]

L'expression de la sélectivité (P) est donnée par la relation suivante :

$$P = (t_m - t_0) / (1 - t_0) \quad (1)$$

t_m : représente le nombre de transport du contre-ion dans la membrane.

t_0 : représente le nombre de transport dans la solution.

C.4. Résistance mécanique :

Les membranes échangeuses d'ions doivent avoir une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux contraintes auxquelles elles sont soumises lors de leurs utilisations, en particulier, en électrodialyse (montage et démontage du module).

C.5. Résistance électrique :

La membrane échangeuse d'ions doit assurer une bonne perméabilité des contre-ions, donc une bonne conductivité électrique. Cette conductivité électrique

dépend de plusieurs paramètres, on citera en particulier : la structure de la membrane, la taille des contre-ions et leur covalence, la température et la concentration de l'électrolyte dans lequel elle est immergée.[18]

C.6. Stabilité chimique et thermique :

Les membranes échangeuses d'ions doivent fonctionner dans une large gamme de pH et de température, en présence d'agents chimiques ou biochimiques agressifs.

C.7. Gonflements :

Les échangeurs d'ions sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais le réseau moléculaire étant poreux, l'eau peut pénétrer à l'intérieur. La capacité hydrophile des sites échangeurs et des contre-ions est responsable de la perméation de la majeure partie de l'eau dans la membrane.[19]

Le taux d'humidité des membranes est voisin en général de 50% mais il peut aller de 25 à 80%.

Donc en résumé, une membrane échangeuse d'ions doit satisfaire les conditions suivantes [20] :

- Grande perméabilité;
- Faible résistance électrique.
- Bonne résistance mécanique;
- Bonne inertie chimique ;
- Bonne résistance aux températures assez élevées dans certaines applications.

II.2.4. 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.

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

$$R_F = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f) \cdot F}{I \cdot t \cdot n} \quad (2)$$

C_i, C_f : concentrations initiale et finale en mole/l ;

V_i, V_f : volumes initial et final en l ;

F : nombre de Faraday = 96 500 coulombs ;

I : intensité en Ampère ;

t : temps en seconde ;

n : nombre de cellules .

II.2.5. Les limites de l'électrodialyseur :

L'efficacité d'un électrodialyseur est limitée par des phénomènes secondaires accompagnant le transfert des ions à travers la membrane, il s'agit de la polarisation de concentration dite polarisation primaire, de colmatage des membranes dit polarisation secondaire et de transport de l'eau.

A. Polarisation primaire :

L'étude de la polarisation consiste à suivre l'évolution des profils de concentration de part et d'autre d'une membrane au cours du passage du courant.

La Figure n° II.3, relative à une membrane échangeuse de cations séparant deux compartiments où circule un électrolyte, montre comment s'amorce et se poursuit le phénomène dans les couches limites C_a et C_b respectives du diluât et du concentrât, entre la zone turbulente des solutions (S) et de la membrane (M).

En absence de courant, la concentration dans les solutions est uniforme (Figure n° II.3. (1)).

Par contre si on applique une tension, le nombre de transports t_m (fraction des charges électriques transportées, par un ion considéré) du cation (i) dans la MEC est supérieur à t_s , nombre de transport des cations en solution.

Il se produit, alors, au voisinage des interfaces, un abaissement de concentration en électrolyte du côté du Diluât et une augmentation de la concentration du côté du Concentrât (Figure n° II.3. (2)).

Après un court régime transitoire, des gradients de concentration s'établissent dans les couches limites, où la diffusion constitue le seul mode de

transport capable d'y fournir le flux complémentaire de cations nécessaires au maintien d'un courant stationnaire (Figure n° II.3. (3)).

- (1) : En absence de courant.
- (2) : Application d'une tension.
- (3) : Maintenance d'un courant stationnaire.

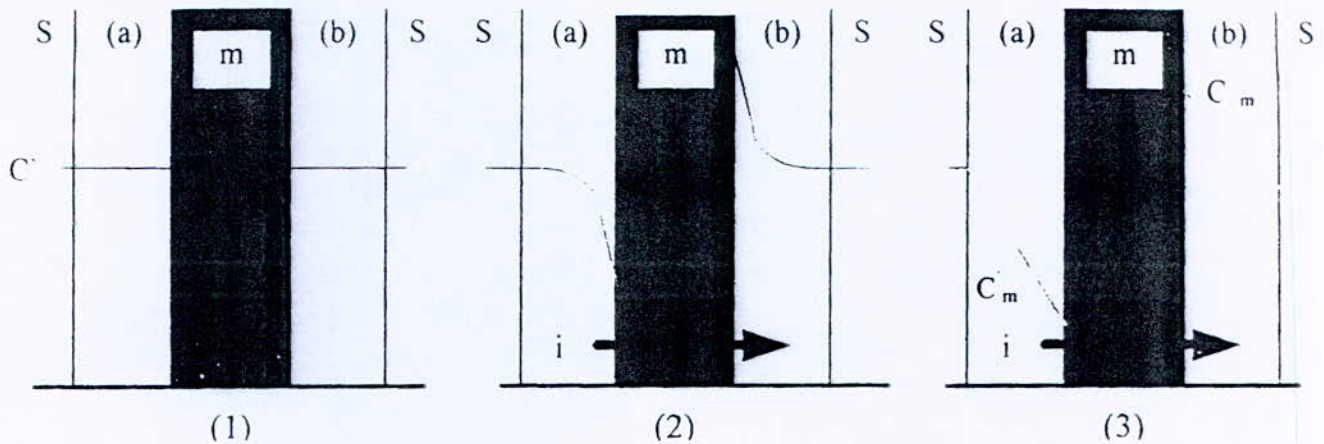


Figure n° II.3 : Profil des concentrations en électrodialyse.

Un raisonnement analogue se trouve au voisinage d'une MEA

B. Courant limite :

Le phénomène de polarisation primaire en électrodialyse devient important quand l'intensité de courant appliquée est élevée.

La densité du courant limite est atteinte lorsque la valeur de la concentration à l'interface solution-membrane tend vers zéro, dans ce cas la polarisation est dite totale, d'où l'expression suivante :

$$i_{lim} = \frac{Z \cdot F \cdot D \cdot C}{\delta \cdot (t_m - t_s)} \tag{3}$$

- i : Densité de courant mA/cm² ;
- Z : Valence de l'ion ;
- D : Coefficient de l'ion en solution ;
- δ : Epaisseur de la couche limite ;
- F : Constante de Faraday (96 500 Coulombs) ;
- t_m : Nombre de transports dans la membrane ;
- t_s : Nombre de transports dans la solution .

La densité du courant limite (i_{lim}) dépend de la concentration de la solution et de l'épaisseur de la couche limite.

La figure n° II.4 représente la courbe intensité-potentiel. Elle nous permet de déterminer la valeur de la densité de courant limite i_{lim} . On y distingue trois zones :

- 1 - Une première région linéaire qui correspond à la variation de la densité de courant i en fonction de la tension appliquée V . La pente de cette droite représente la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes.
- 2 - Un palier qui représente la polarisation totale de la cellule de l'électrodialyseur, le flux ionique traversant la membrane atteint sa valeur maximale et la densité de courant reste constante quand la tension augmente.
- 3 - Une croissance au-delà du palier correspondant au transport des ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension.

Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette troisième région réduit considérablement la durée de vie des membranes.

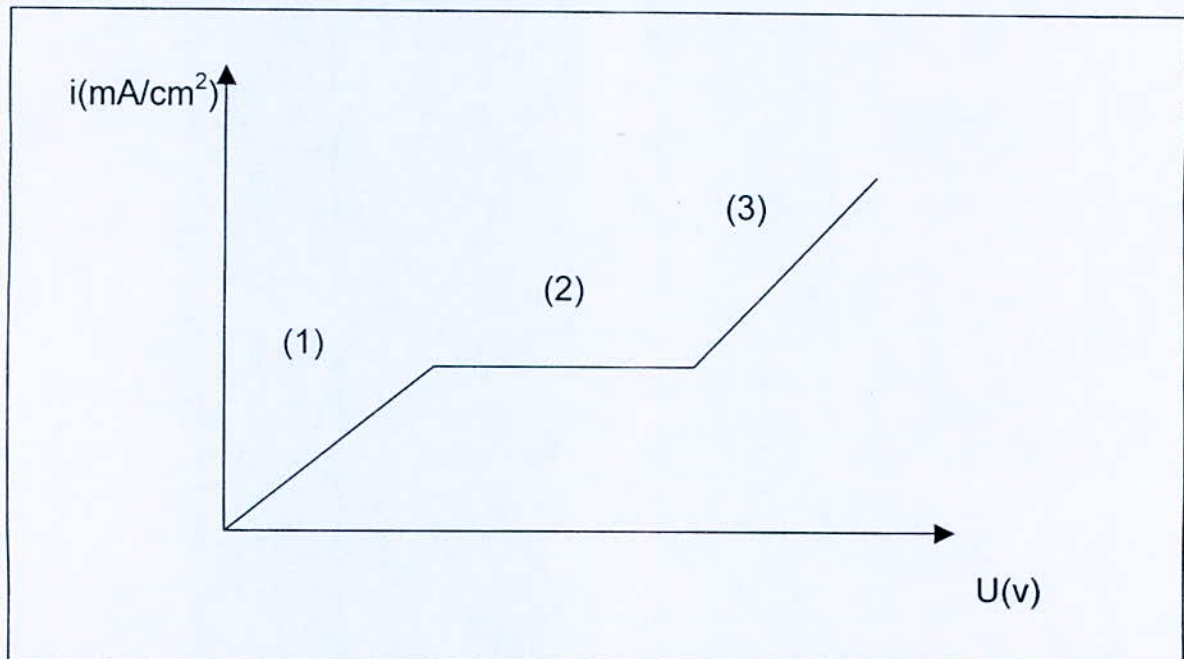


Figure n° II .4 : *Courbe intensité-potentiel.*

Il ressort de cette figure qu'un électrodialyseur doit fonctionner aux densités de courant inférieures à celle de la densité limite.

C. Polarisation secondaire :

La polarisation secondaire est un colmatage dû à la formation de dépôts insolubles organiques ou inorganiques à la surface et au sein de la membrane. Elle se traduit par une augmentation globale de la résistance électrique et souvent par une perte de rendement. On distingue trois types de colmatage : [19]

L'encrassement :

Il correspond à la formation près des membranes, d'une couche de faible concentration qui augmente la résistance électrique du système et diminue les propriétés d'échange des membranes. [19]

L'entartrage :

Il correspond à la précipitation des composés minéraux dû généralement aux variations de pH conduisant alors à la formation de précipités, et notamment à des dépôts d'hydroxydes sur les membranes.

L'empoisonnement :

Il correspond à des réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution, ce qui entraîne soit la neutralisation de sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux.

Pour remédier à l'ampleur des problèmes posés par les phénomènes de polarisation secondaire et par l'encrassement des membranes, on applique l'inversion périodique du courant électrique. Cette inversion transforme les compartiments de dilution en compartiments de concentration et vice versa. [21]

D. Le transport d'eau a travers les membranes :

La déminéralisation s'accompagne d'un transport d'eau du circuit de dilution vers le circuit de concentration. Ce transport d'eau est la résultante de plusieurs phénomènes élémentaires : [22]

- Le phénomène d'osmose dû à la différence de concentration entre les deux solutions.
- Le phénomène d'électro-osmose dû à l'eau amenée par entraînement visqueux.

- Le phénomène de solvation des ions dû à la forte liaison de l'eau aux ions par des forces électrostatiques.

Le transfert d'eau est un facteur de reconcentration par électrodialyse des solutions électrolytiques. Le transport d'eau à travers les membranes dépend de plusieurs paramètres :

- Conditions expérimentales (densité de courant, agitation, différence de concentration de part et d'autre de la membrane).
- Caractéristiques des membranes (longueur des chaînes, teneur en eau et capacité d'échange).

II.2.6. Domaines d'application de l'électrodialyseur [23; 24; 25]:

Actuellement, la principale application de l'électrodialyse est le dessalement de l'eau saumâtre pour produire de l'eau potable et du sel. Les industries chimiques et métallurgiques se sont aussi intéressées à cette technique pour revaloriser les produits rejetés.

Elle est appliquée aussi dans la déminéralisation des solutions rencontrées dans l'industrie agroalimentaires, chimiques et pharmaceutiques afin de les purifier.

Sa principale application dans l'industrie alimentaire, est le traitement des sous produits laitiers tels que les lactosérums résultants de la production du fromage et de la Caséine, sachant aussi qu'environ 10% en poids sec du petit lait sont constitués de sel (essentiellement du chlorure de potassium).

L'intérêt de pratiquer une électrodialyse du lait est d'augmenter la stabilité des protéines qu'il contient, ainsi que la durée de sa conservation.

L'électrodialyse permet aussi la désacidification de différents jus de fruits tels que le raisin, l'orange, l'ananas, la pomme, le citron,...etc., sans pour autant leur soustraire le label.

La récupération du cuivre dans un atelier de revêtement électrolytique constitue un exemple significatif. Plusieurs installations industrielles fonctionnent en France et en Allemagne sur les bains de Nickel. Cette application de l'électrodialyse semble aussi bien implantée au Japon.

Enfin, un dernier exemple qui montre l'aptitude de ce procédé électromembranaire à travailler sur des produits agressifs tels que l'acide

fluorhydrique : une unité de concentration des effluents a été mise en place à la verrerie de Vianne pour concentrer les effluents et recycler les solutions contenant de l'acide fluorhydrique.

D'autre part, de nombreuses recherches portent notamment sur la concentration et la séparation des acides aminés, la synthèse propre d'acides et de bases par membranes bipolaires, et enfin la défluoruration à l'échelle du laboratoire des eaux destinées à la consommation.

Avec tous ces avantages, l'électrodialyse n'en reste pas moins un procédé qui n'élimine pas totalement la pollution, dans notre cas elle permet de la concentrer ; donc elle nécessite un procédé complémentaire et pour cela nous avons eu recours à la méthode biologique, ou plus exactement à un couplage entre la méthode électromembranaire et une méthode biologique.

II.3. Méthode biologique : La Dénitrification

La dénitrification biologique est l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux polluées. En effet c'est une méthode qui est plus économique que conventionnelle, elle est utilisée dans le monde entier faisant appel au traitement par des micro-organismes.[26]

Ces micro-organismes ont besoin de sources énergétiques et de substances chimiques indispensables à la synthèse leurs constituants cellulaires et à leur reproduction. [27]

- **Source d'énergie [28]**

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

1. **Bactéries phototrophes** : Elles utilisent le rayonnement solaire comme source d'énergie.
2. **Bactéries chimiotrophes** : Elles utilisent l'énergie des réactions d'oxydation des produits chimiques.

- **Source de carbone [29]**

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

1. **Bactérie autotrophe** : Capable de se développer en milieu inorganique contenant le CO_2 comme seule source de carbone.
2. **Bactérie hétérotrophe** : Capable de se développer en milieu organique et la matière organique, est à la fois source de carbone et d'énergie.

- **Source d'Azote[29]**

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

- **Source de soufre [29]**

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.

- **Source de phosphore[29]**

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.

- **Source d'oligo-éléments[29]**

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 $1\mu\text{g/l}$).

II.3.1.Mécanisme de la dénitrification :

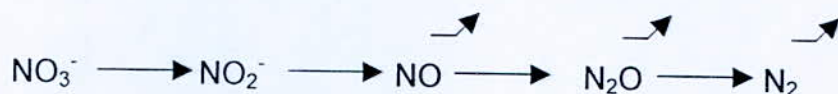
La réduction biologique des nitrates se fait suivant deux voies :

II.3.1.1.Réduction assimilative : [3]

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

II.3.1.2.Réduction disassimilative : [3]

Dans la dénitrification, les nitrates sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons car en anaérobiose, ils remplissent la même fonction que l'oxygène en aérobiose. Cette réduction se fait à travers des réactions successives.



Chacun de ces composés peut servir comme accepteur final d'électrons.

II.3.2.Téchnologie de la dénitrification :

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

II.3.2.1.Systèmes à boues activées : [28]

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 :[30]

- 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.3.2.2. Systèmes à bactéries fixées :

L'eau passe à travers un garnissage sur lequel est fixée une culture bactérienne accomplissant l'épuration de cette eau.

A. Mécanisme de fixation :

La fixation des bactéries sur un support approprié dépend de l'hétérogénéité des surfaces, charge électrique, et du pouvoir adsorbant.

Cette fixation conduit à une très grande concentration de bactéries dans le réacteur.

B. Matériaux choisis :

Le matériau choisi est généralement le charbon en grain plus ou moins activé ou des argiles.

Notre choix était porté sur le charbon actif qui présente une porosité de 27% et une granulométrie variée. Il est important de souligner que plus la granulométrie du matériau est fine, plus grande sera la surface disponible pour l'accrochage bactérien.

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'éliminer les nitrates présents dans une eau synthétique par un couplage **électrodialyse-dénitrification biologique**.

Dans un premier temps, nous sélectionnerons des bactéries dénitrifiantes à partir d'une boue prélevée d'une station d'épuration. Ces bactéries seront ensuite fixées sur un support (charbon actif).

L'intérêt de ce travail est de réaliser une installation de dénitrification biologique en continu.

Dans un second temps, nous étudierons la dénitrification par électrodialyse en vue de l'optimiser.

Le couplage des deux procédés, électrodialyse et réduction biologique nous permet de suivre l'effet de la charge en nitrates et du rendement de dénitrification en fonction du temps.

III.1 PARTIE BIOLOGIQUE :

Dans cette partie nous avons sélectionné des bactéries dénitrifiantes à partir d'une boue activée afin de les fixer sur du charbon actif en colonne. Pour ce faire, nous avons réalisé le montage expérimental suivant :

III.1.1 Dispositif expérimental

Il est constitué :

- D'un bassin fermé fonctionnant en semi continu (fig. III.1.1) permettant de sélectionner des bactéries dénitrifiantes. Les boues utilisées proviennent de la station d'épuration de Tizi-Ouzou.

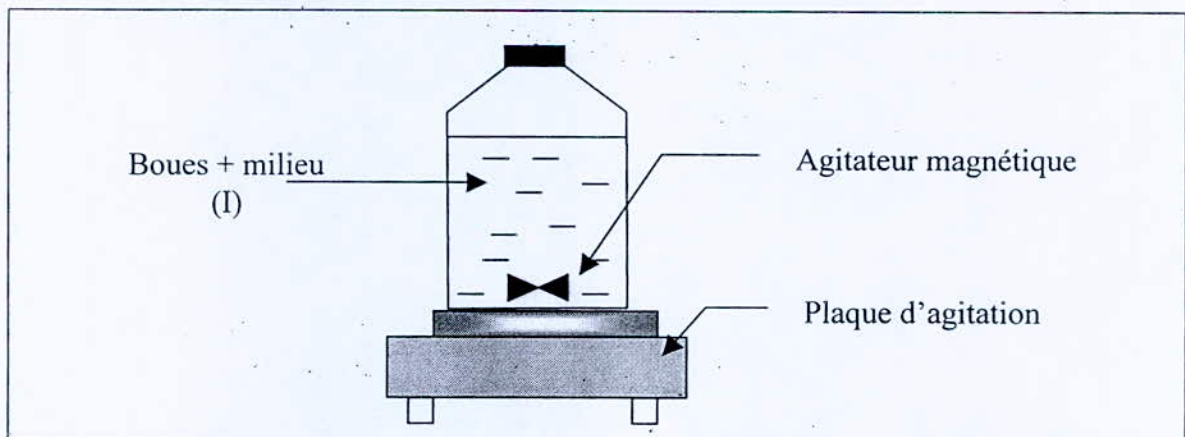


Figure III.1.1 : Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur semi-continu.

- *D'un bassin fonctionnant en continu* permettant le développement de la population bactérienne spécifique à la dénitrification qui utilise comme source de carbone du lactose.

Celui ci contient des boues provenant du bassin semi-continu. Un agitateur mécanique permet le mélange homogène des constituants. Les boues sont évacuées vers un décanteur, une pompe permet le recyclage de ces dernières du décanteur vers le bassin (fig. III.1.2).

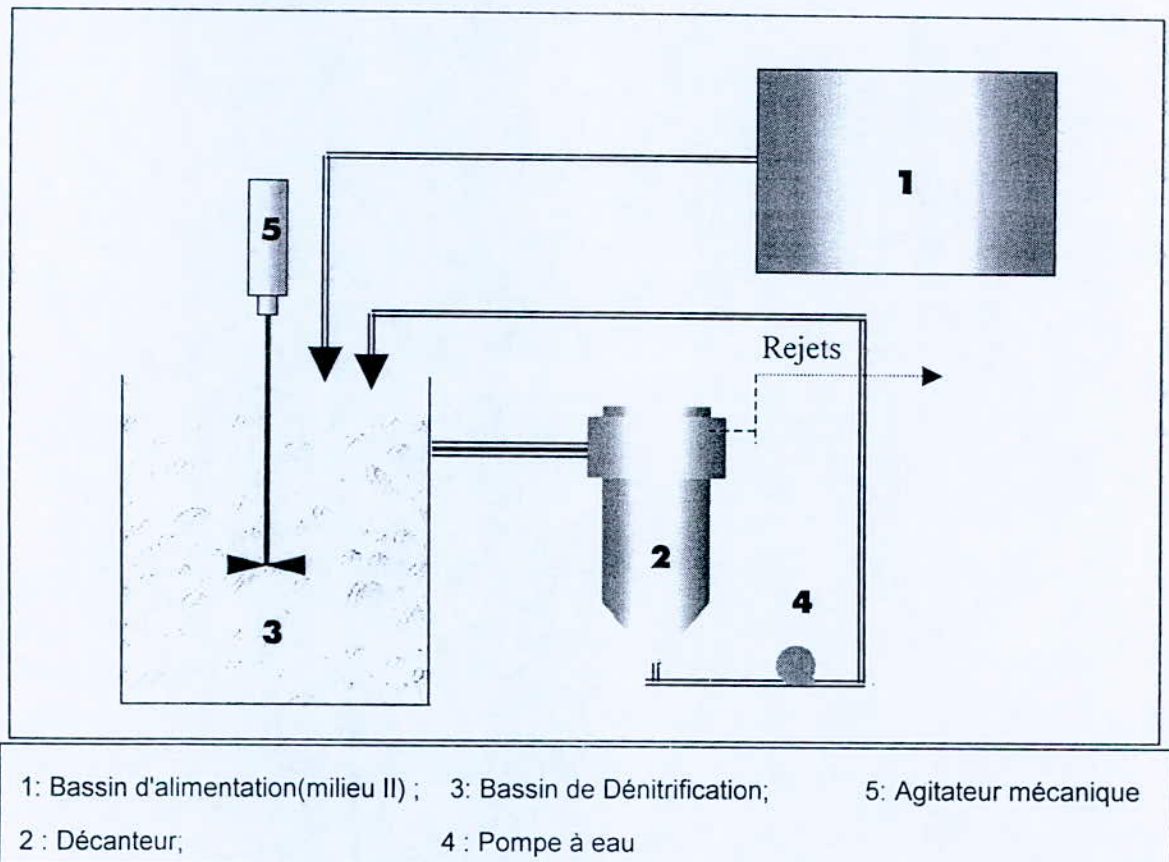


Figure n° III.1.2 : Schéma de la culture en continu.

III.1.1.1 Composition des milieux de culture :

- *Dans le premier bassin :*

La population bactérienne y est très diversifiée. Elle est alimentée par le milieu (I) fortement concentré en nitrates et phosphates, et en éléments indispensables aux développements des micro-organismes (oligo-éléments, fer, Magnésium, ...).

- **Dans le deuxième bassin :**

Le milieu (II) utilisé contient des nitrates, des phosphates et du lactose. Un dosage en entrée et sortie du pilote nous renseigne sur le rendement d'élimination des nitrates.

Un suivi de la concentration des nitrates dans le milieu (I) a été effectué. Lorsque celle-ci devient insuffisante, le milieu est renouvelé. A la fin de la phase de culture, nous avons une consommation de la totalité des nitrates présents dans le milieu après 12h approximativement, nous avons pu ainsi déterminer la consommation moyenne et de ce fait estimer le débit lorsque nous sommes passés au dispositif en continu.

La consommation totale en nitrates est de 1200 mg/l de nitrates par 12h par 2g/l de MVS soit $\frac{1200}{12 \times 2} = 50 \text{ mg/g de MVS.h}$

Pour un volume de bassin de 15l et une alimentation contenant 100mg/l de nitrates, le débit sera de 0,5l/h, et le temps de séjour égale à 30h.

La température des deux bassins est de l'ordre de 25°C avec un pH se trouvant entre 6 et 7.

Le tableau III.1.1 donne la composition des deux milieux de culture en mg /l.

Tableau III. 1.1 : Composition des milieux de culture

Composition du milieu (I)	Composition du milieu (II)
[KNO ₃] = 2000 mg/l	[KNO ₃] = 0,163 g/l = 100mg/l de Nitrates
[KH ₂ PO ₄] = 2000 mg/l	[KH ₂ PO ₄] = 2,25mg/l = 0,5 mg/l en Phosphates
[FeSO ₄] = 10 mg/l	[Lactose] = 1000 mg/l
[MgCl ₂] = 25 mg/l	
[Lactose] = 1000 mg/l	

III.1.2 Fixation des bactéries dénitrifiantes :

Afin de fixer les bactéries dénitrifiantes sur le charbon actif, nous avons fait recirculer dans une colonne remplie de ce dernier 2l de solution contenant 100ml de cette souche et ce jusqu'à ce qu'elle devienne claire.

Afin de s'assurer du bon déroulement de cet essai, nous avons fait percoler une solution composée de 500mg/l de nitrate, 0,5mg/l de phosphate et 1g/l de lactose, le long de la colonne de diamètre 6,4 cm en flux ascendant à l'aide d'une pompe péristaltique d'un débit d'entrée de 0,84l/h en système fermé. Après 24 heures, la concentration en nitrates est descendue au voisinage de zéro.

La figure suivante montre le schéma d'alimentation des bactéries fixées.

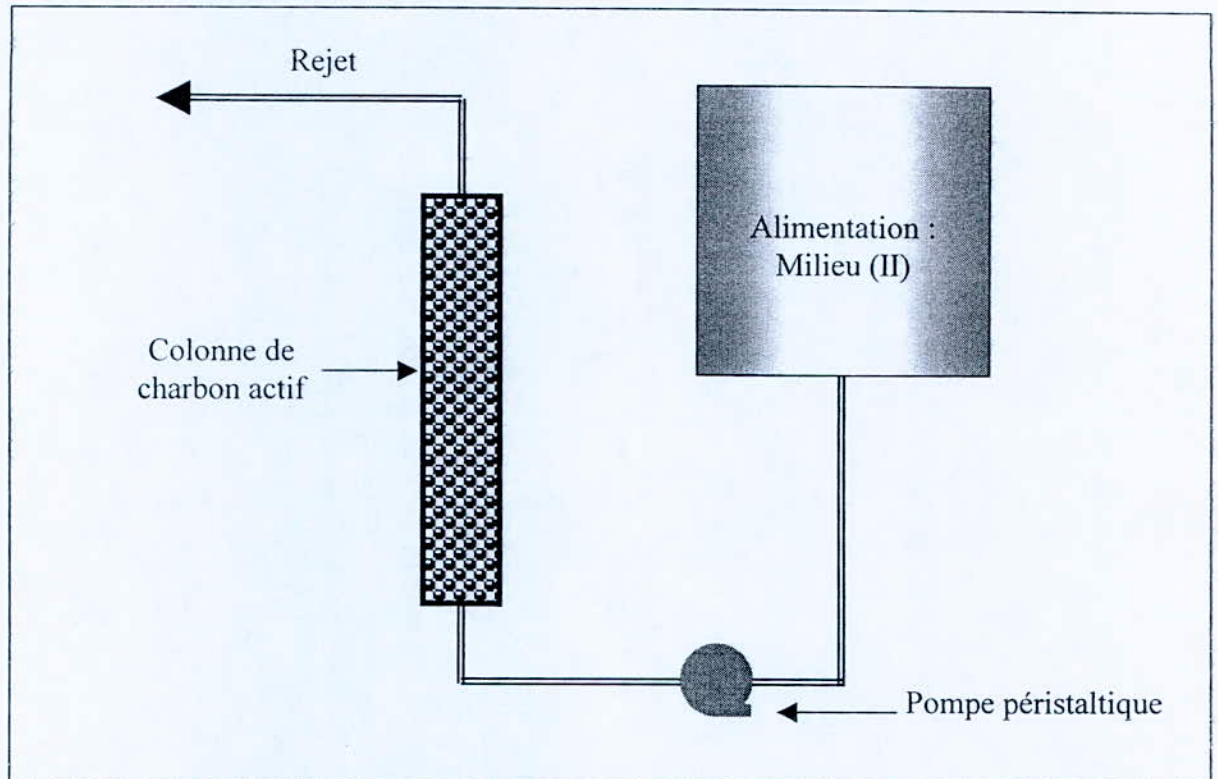


Figure n° III.1.3 : Alimentation des bactéries fixées.

Rappelons que les nitrates sont réduits en azote gazeux en passant par des réactions successives dont l'une donne lieu à des ions nitrites. Comme ces derniers sont très toxiques pour la santé humaine, un suivi de l'évolution de leur concentration ainsi que celle des nitrates à l'entrée et à la sortie de la colonne était donc nécessaire.

Les résultats sont reportés dans les tableaux III.1.2 et III.1.3 :

Tableau III.1.2 : Evolution des teneurs en nitrates à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Essai	1	2	3	4	5	6
C_E (mg/l)	100	98	99	101	100	101
C_S (mg/l)	10,46	6,25	5,46	5,28	4,54	3,25
Rendement de dénitrification (%)	89,54	93,62	94,48	94,8	95,46	96,78

Tableau III.1.3 : Evolution des teneurs en nitrites à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Essai	1	2	3	4	5	6
C_E ($\mu\text{g/l}$)	8,36	9,94	10,85	7,40	9,68	7,18
C_S ($\mu\text{g/l}$)	24,53	20,9	22,52	19,23	17,66	15,61

Nous avons réalisé des essais de dénitrification et nous avons pu obtenir des valeurs au-dessous de 10mg/l qui est en deçà des normes admises par l'OMS qui est de l'ordre de 25mg/l de nitrates.

Des résultats encourageants sont également obtenus pour les nitrites ou nous sommes descendus à moins de 25 $\mu\text{g/l}$ qui est également très inférieur à la norme fixée par l'OMS qui est de l'ordre de 100 $\mu\text{g/l}$.

III.1.3 Essai d'adsorption des nitrates sur le charbon actif

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de l'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif. Pour cela, une série d'expériences a été élaboré et qui a consisté à une mise en contact d'un volume de 500ml d'une solution de nitrates à 100 mg/l avec différentes masses de charbon actif dans les rapports suivants (C : 0,002 ; 0,01 et 0,02 g/l).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n° III.1.4 indiquant les cinétiques d'adsorption.

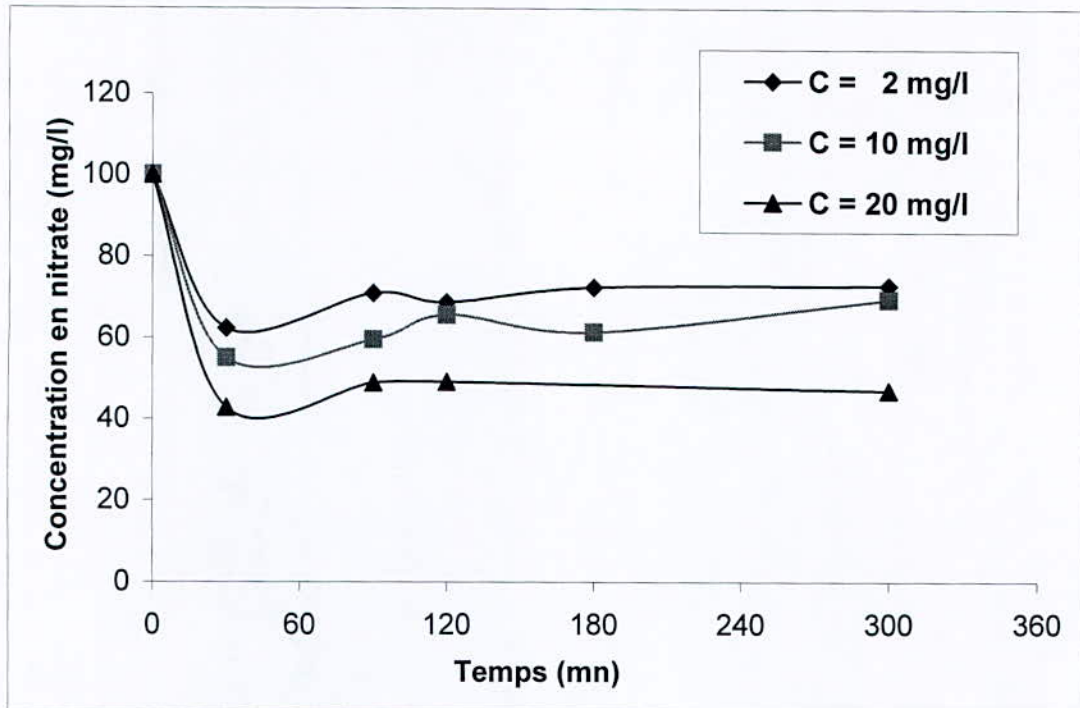


Figure n° III.1.4 : Cinétiques d'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif.

D'après la figure n° III.1.4, nous constatons une diminution rapide de la concentration en nitrates dans les 30 premières minutes pour les trois rapports (masse du charbon/volume de la solution de nitrates). Celle-ci est attribuée à une adsorption des nitrates sur le charbon jusqu'à l'obtention d'un palier indiquant l'état d'équilibre.

L'allure des trois cinétiques montre clairement que cette adsorption est fonction du rapport C, puisque l'augmentation de la quantité de charbon actif utilisé induit une meilleure adsorption.

III. 2 PARTIE ELECTROMEMBRANAIRE

Lors des essais de dénitrification, nous avons travaillé dans un premier temps, sur un pilote d'électrodialyse P1 afin d'optimiser les paramètres d'électrodialyse. Enfin, nous avons couplé au compartiment Concentrât de l'électrodialyseur, une colonne renfermant les bactéries dénitrifiantes fixées sur du charbon actif, alimentée à l'aide d'une pompe à eau de type Multifix., ce procédé est détaillé dans le paragraphe .

III . 2. 1 Dispositif expérimental

III . 2. 1. 1 Pilote de laboratoire de type P1 :

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°III.2.1. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (AMV) et de 20 membranes cationiques (CMV).

La surface utile de chaque membrane est de 69 cm^2 . A chaque extrémité de l'empilement se trouve une électrode en graphite munie d'un circuit de rinçage d'électrodes.

Le schéma d'une cellule de l'électrodialyse représentée sur la figure n°III.2.2 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 où l'électrolyte se concentre .

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 50l/h par l'intermédiaire de tuyaux souples

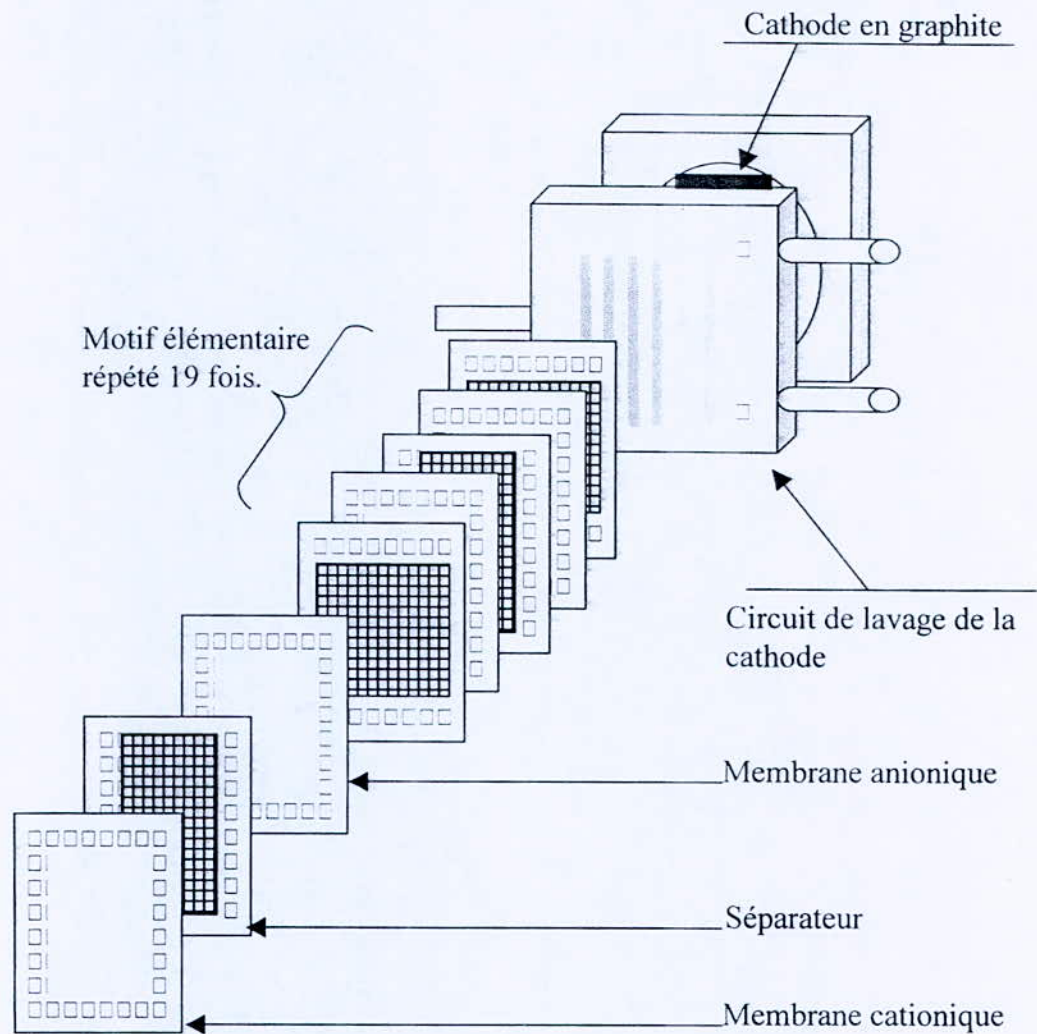


Figure n°III.2.1 : Vue éclatée du pilote de laboratoire P1

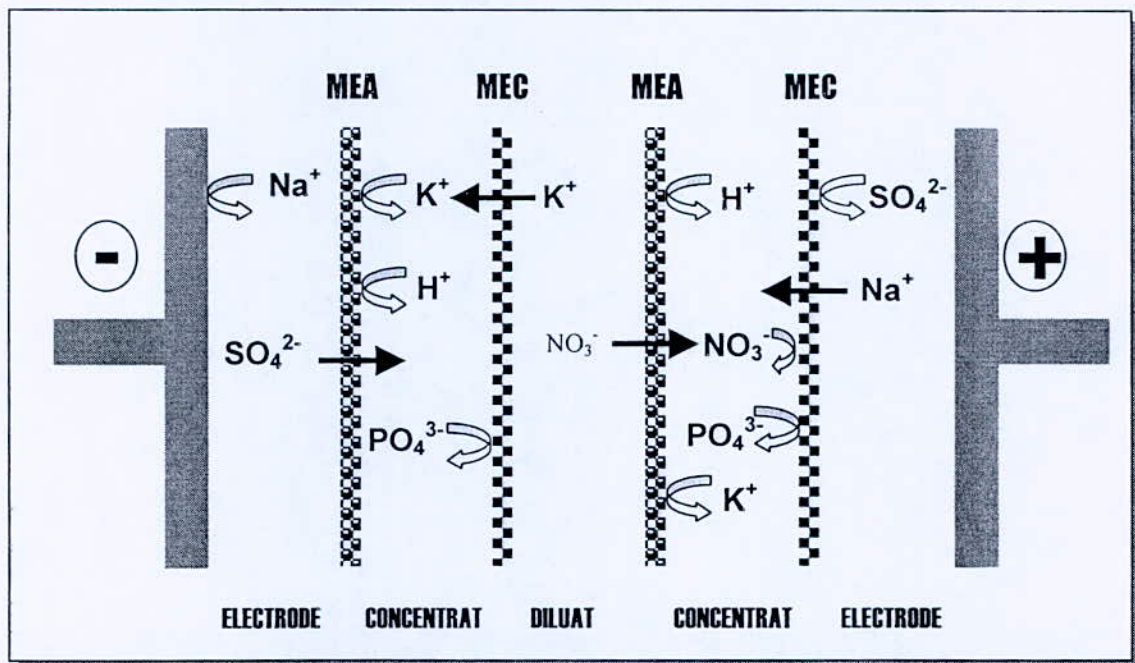


Figure n°III.2.2 : Schéma d'une cellule du module d'électrodialyse P1.

III . 2. 1. 2 Matériels :

Le tableau III.2.1 résume les différents matériels utilisés pour l'élaboration de cette étude.

Tableau III .2. 1_ : Matériels utilisés.

MATERIELS	TYPE
Membrane échangeuse de cations	CMV
Membrane échangeuse d'anions	AMV
Electrodes	Plaques en Carbone
Pompes d'électrodialyse	Siebec 38600 Fontaine M15
Voltmètre	Fhywe 07132.00
Ampèremètre	P.Fontaine
Conductimètre	Seiko M-2202
PH-mètre	WTW
Générateur de courant	P.Fontaine
Débitmètre	Wika

III . 2. 1. 3 Méthode d'analyse :

Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des ions nitrates alors que le dosage des ions potassium est obtenu par photométrie de flamme.

Le détail de ces méthodes est résumé en annexe.

III . 2. 2 Courbe de polarisation :

Lors du fonctionnement de l'électrodialyseur, les transferts d'ions dans les membranes et dans les solutions donnent lieu à un phénomène de polarisation. Ceci est déterminé par la courbe intensité-tension.

Afin de déterminer le courant limite, nous avons relevé point par point la tension aux bornes de l'électrodialyseur lors d'un balayage de la densité de

courant qui nous a permis de tracer la courbe Intensité - tension représentée sur la figure n°III.2.3.

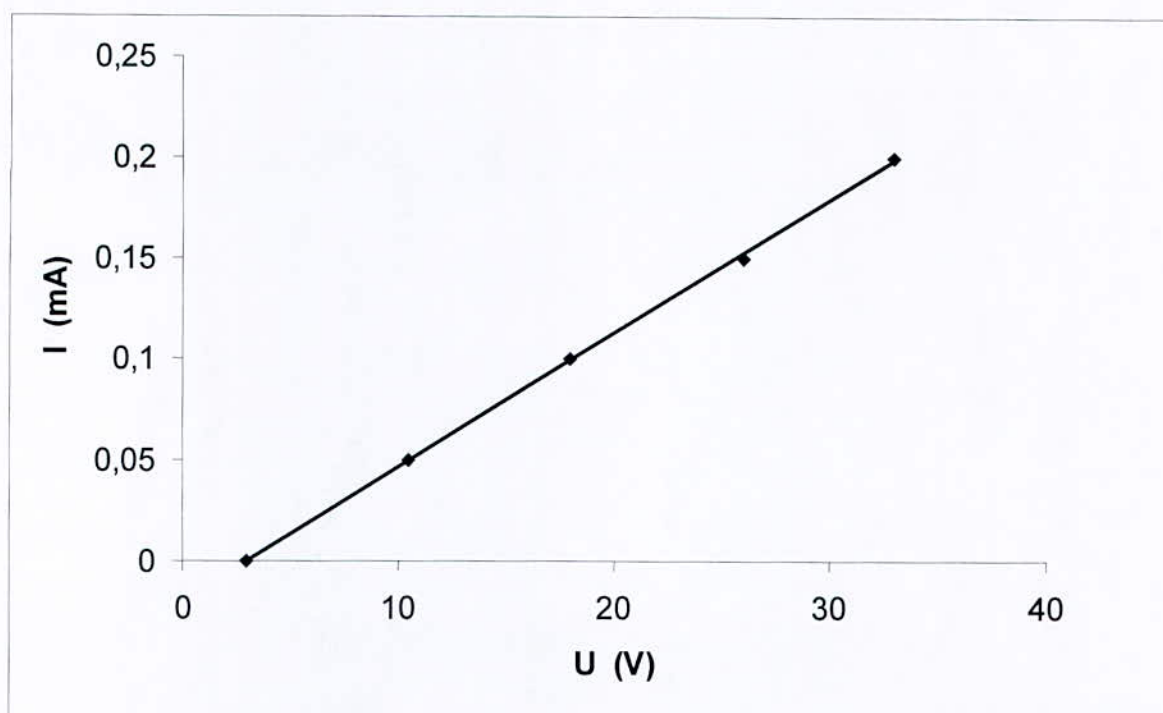


Figure n°III.2.3 : Détermination du courant limite.

Nous avons observé une linéarité de la courbe qui traduit un comportement quasi-ohmique de l'empilement. Ceci nous a permis de travailler dans toute la gamme du courant et de la tension délivrée par l'alimentation électrique y compris les maximales.

III . 2. 3 Optimisation des paramètres de l'électrodialyse :

III . 2. 3.1 Influence de la densité de courant :

Des essais ont été réalisés pour seule différence la densité de courant appliquée. Le tableau III.2.2 récapitule les caractéristiques des solutions initiales de ces essais.

Tableau III.2.2 : Conditions initiales des essais d'influence de la densité de courant.

Circuits	Solution	Concentration (M)	Volume (l)
Concentrât	KH_2PO_4	0,1	1
Diluât	KNO_3	0,02	1,5
Electrodes	Na_2SO_4	0,1	1,5

Nous avons fait circuler les solutions dans les différents compartiments pendant environ 2 minutes avant l'application du champ électrique afin d'atteindre un état d'équilibre des membranes et d'homogénéiser ainsi les solutions. Celles ci sont contenues dans des cuves de 2 litres.

Après application du champ électrique, des échantillons de 10ml sont prélevés dans les compartiments Concentrât et Diluât et les paramètres suivants sont relevés : tension, courant, pH et conductivité des différentes solutions.

Sous l'effet du champ électrique, les ions K^+ et NO_3^- provenant du nitrate de potassium circulant dans le compartiment Diluât vont migrer en sens opposé vers le compartiment Concentrât en traversant respectivement la membrane CMV et AMV.

Nous avons étudié l'influence de la densité de courant sur l'élimination du nitrate de potassium par des essais menés aux densités de courant de 0,72 et 1,45 mA/cm^2 qui correspondent à des intensités respectives de 50 et 100mA. Les figures n°III.2.4 et III.2.5 représentent l'évolution des nombres de moles en nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât pour les densités de courant cités ci-dessus.

Nous remarquons que dans le compartiment Diluât, la migration des ions nitrates se fait indépendamment de l'intensité de courant appliqué (fig III.2.4). En effet, nous obtenons la même pente pour les deux densités de courant utilisées. Pour une concentration initiale égale à 2mM, nous obtenons pour $I=100\text{mA}$, une concentration finale de 0,28mM après seulement 8 minutes; la tension maximale ayant été atteinte (33V) et le courant à cet instant est descendu à pratiquement 0mA d'où l'arrêt de la manipulation afin d'éviter la détérioration des membranes

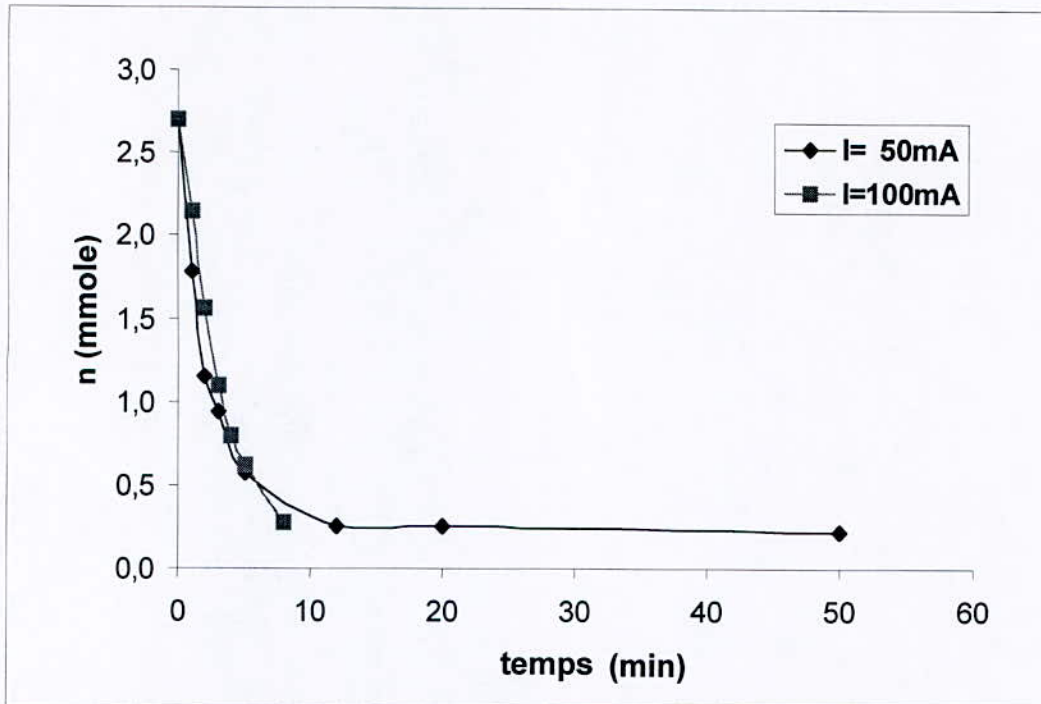


Figure n°III.2.4 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates en fonction du temps dans le compartiment Diluât

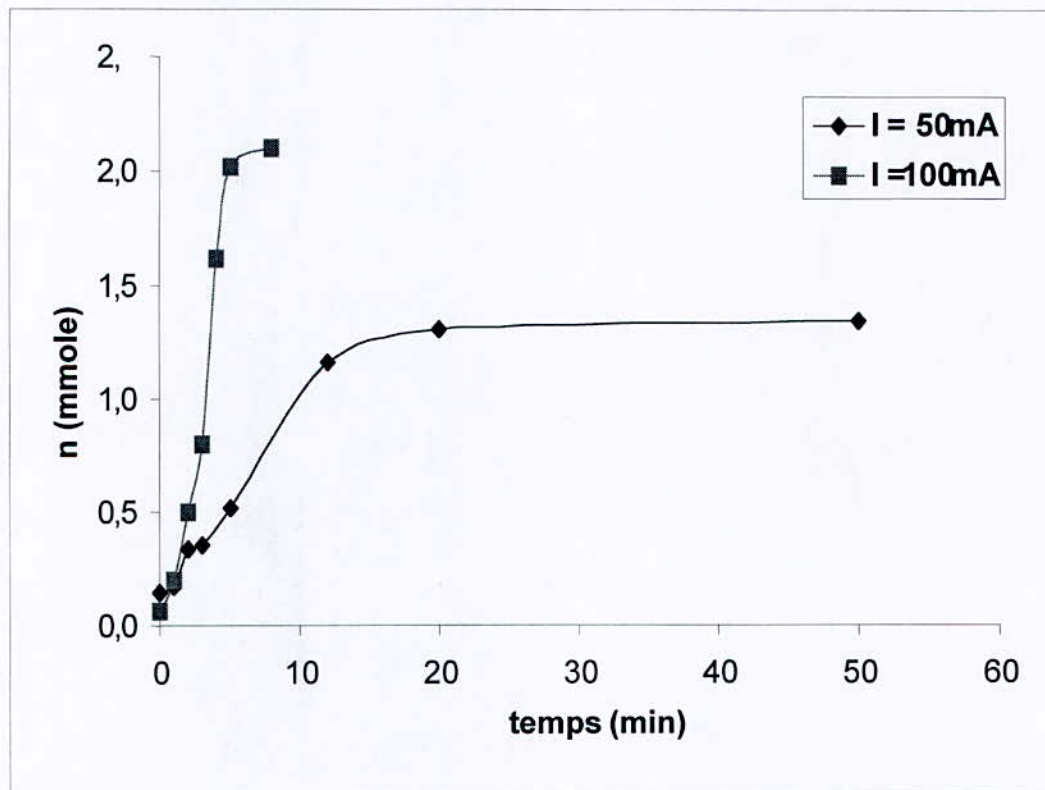


Figure n°III.2.5 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates en fonction du temps dans le compartiment Concentrât

Avec $I=50\text{mA}$, nous avons pu travailler pendant une durée plus longue, à savoir 50min, pour atteindre la tension maximale. Cependant, nous obtenons un palier après seulement 10min. Cette durée est la même que celle obtenue pour l'essai réalisé avec l'intensité précédente. Nous pouvons remarquer que ce temps est suffisant pour obtenir le maximum de dénitrification.

Dans le compartiment Concentrât, par contre, nous observons une influence de la densité de courant représentée sur la figure n°III.2.5. En effet, pour $I=50\text{mA}$, nous avons pu atteindre une concentration de 1,3mM et ce après 20min d'essai, alors qu'avec $I=100\text{mA}$, une concentration finale de 2,1mM a été obtenue après seulement 8min. Cette différence est due au fait qu'avec un courant plus élevé, la libération des ions nitrates retenus par la membrane AMV est plus rapide.

Notons que l'allure de la courbe représentant l'évolution du nombre de moles des ions potassiums dans le compartiment Diluât est similaire à celle des nitrates (figures n°III.2.6).

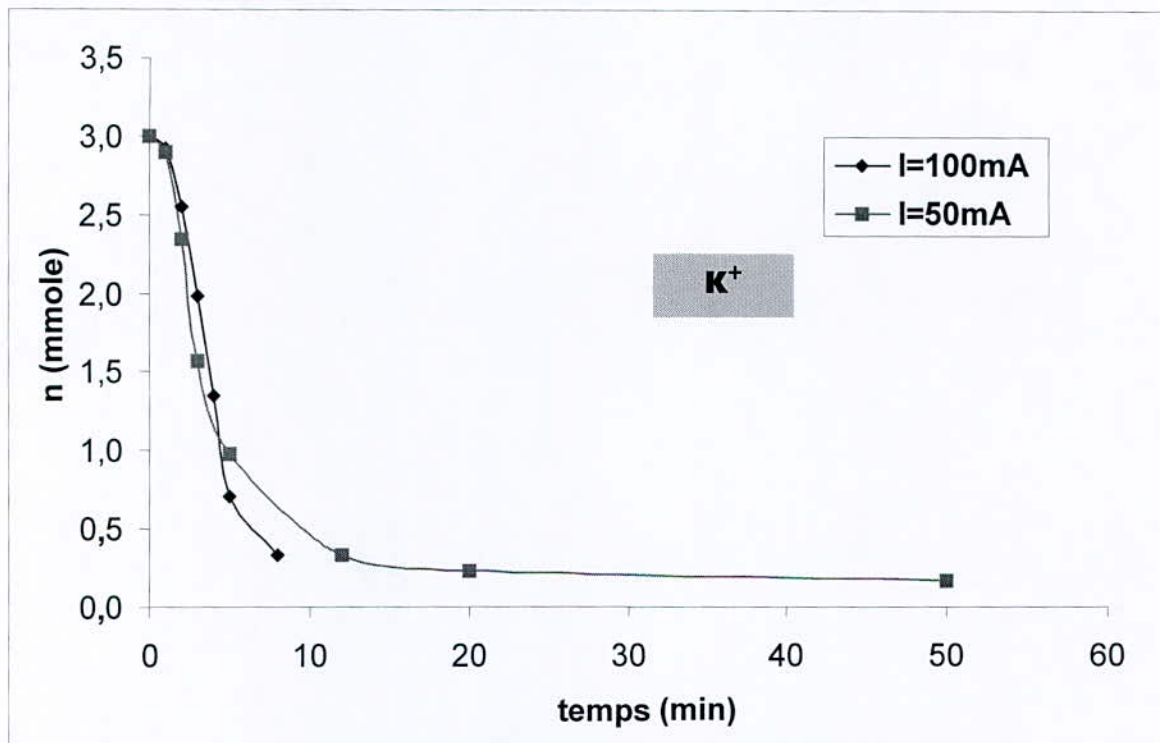


Figure n°III.2.6 : Evolution du nombre de moles des ions potassiums en fonction du temps dans le compartiment Diluât

La figure n°III.2.7 ne révèle aucune évolution des ions potassium représenté par un palier pour les deux intensités de courant appliquées. Ceci nous confirme la bonne permselectivité de la membrane AMV qui empêche la migration de K^+ vers le Diluât.

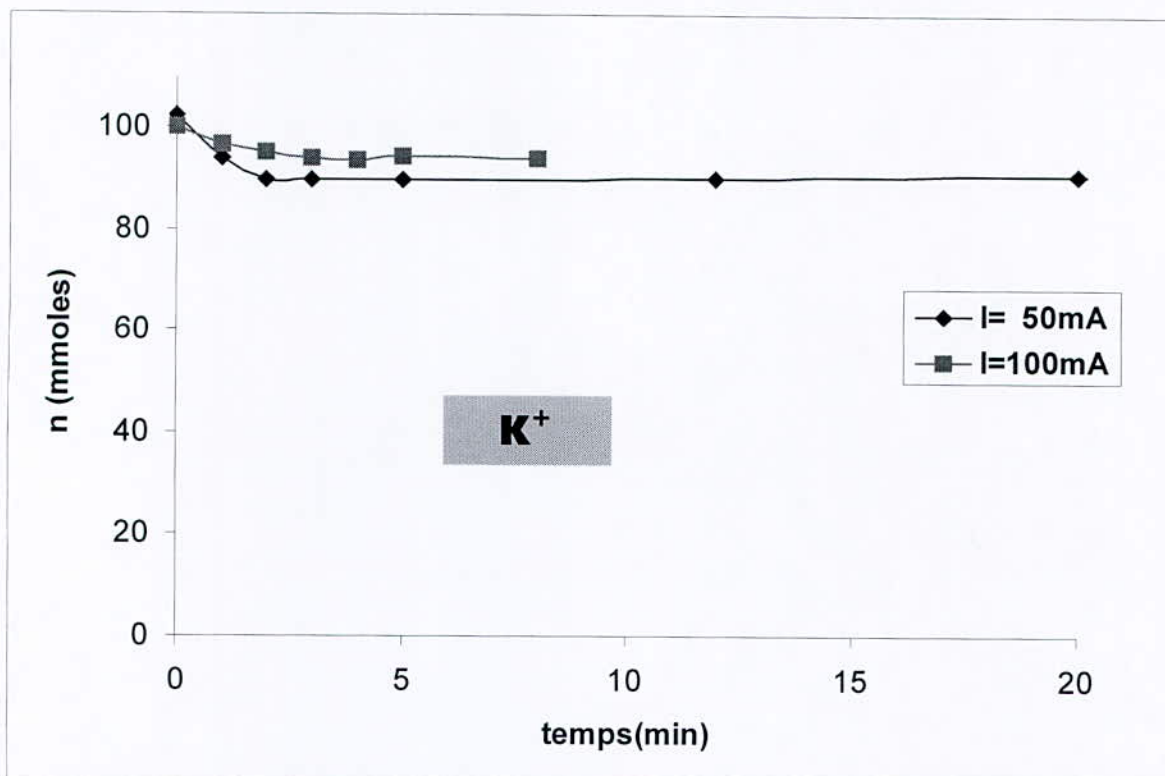


Figure n°III.2.7 : Evolution du nombre de moles des ions potassiums en fonction du temps dans le compartiment Concentrât

III . 2 . 3. 2 Influence de la densité de courant sur la conductivité:

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 n° III.2.8 et III.2.9.

Nous constatons que pour toutes les valeurs d'Intensité appliquées, il y a une déminéralisation effective de la solution dans le Diluât (fig.III.2.8). Ceci est démontré clairement par le suivi des valeurs de la conductivité obtenue au cours de la manipulation et ce quelque soit la valeur de la densité de courant appliquée. En effet, au début, la conductivité se situe à des valeurs de 0,65 mS/cm pour diminuer au fur et à mesure du déroulement de l'essai, pour atteindre des valeurs inférieurs à 0,1 mS/cm.

Dans le compartiment Concentrât (fig.III.2.9), par contre, nous constatons que l'application d'un courant plus élevé donne des valeurs de conductivité plus importantes observés par l'allure des pentes des courbes obtenues. Cette augmentation est due à l'apport en ions SO_4^{2-} et Na^+ provenant du compartiment électrodes. La pente de la courbe obtenue pour $I=100\text{mA}$ est plus élevée que pour $I=50\text{mA}$. Ceci est dû à l'apport en Na^+ dont la mobilité est beaucoup plus importante que les autres ions.

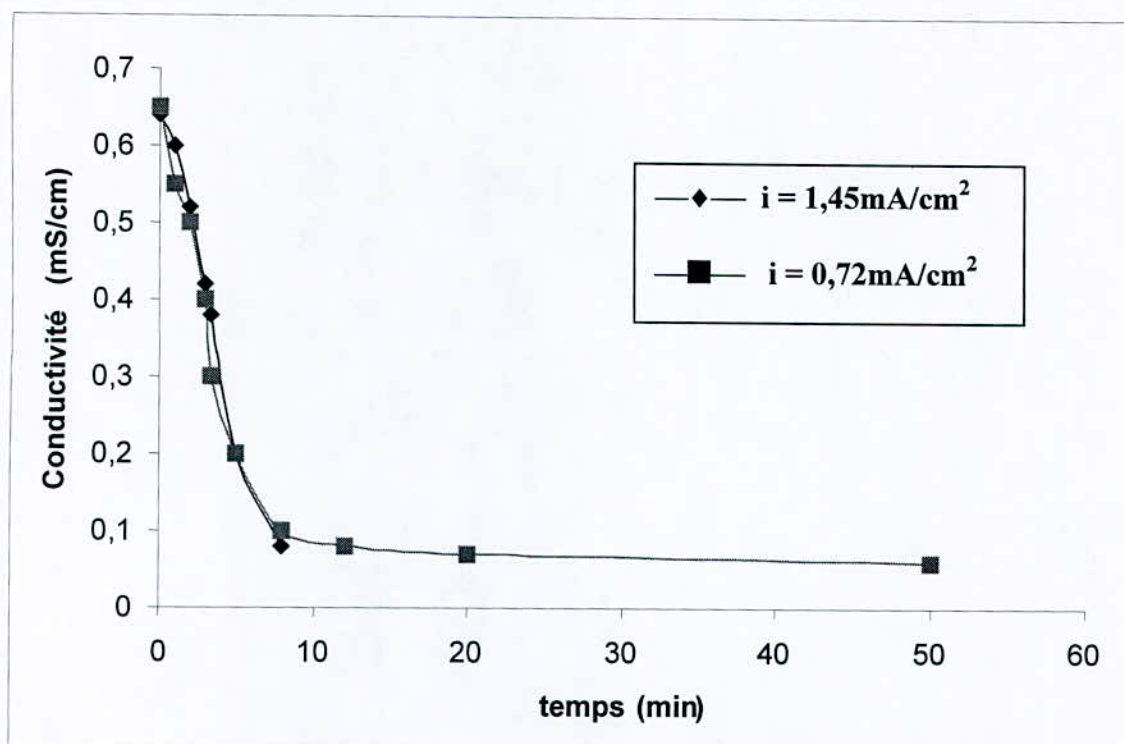


Figure n°III.2.8 : Influence de la densité de courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Diluât en fonction du temps

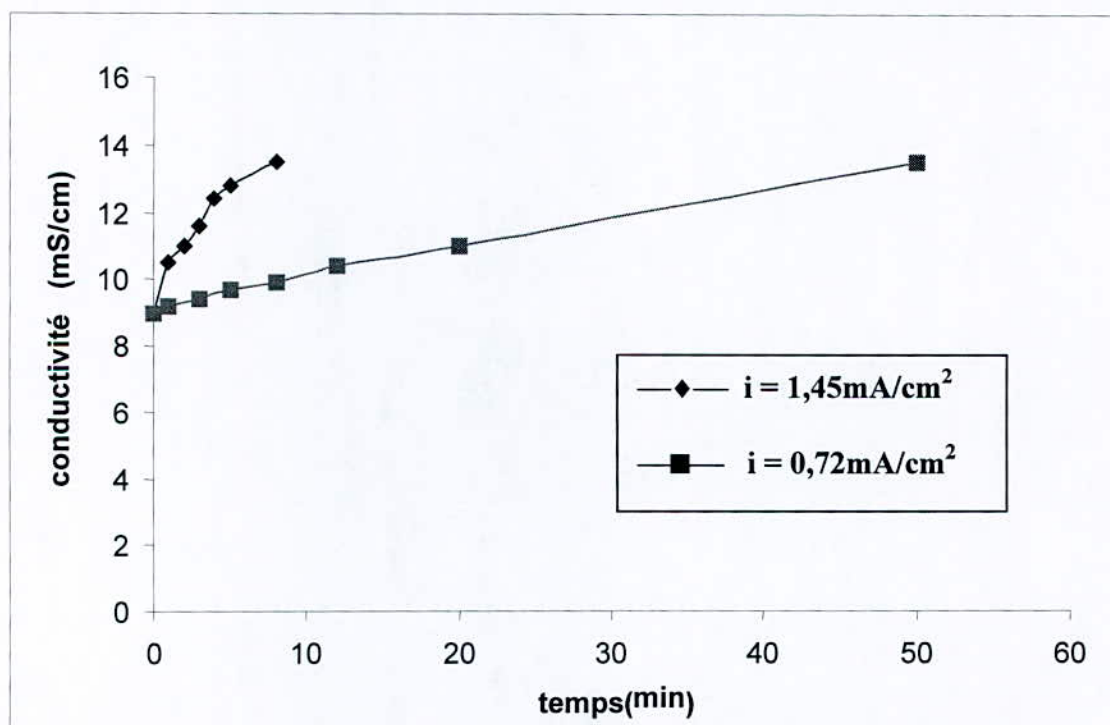


Figure n°III.2.9 : Influence de la densité de courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Concentrât en fonction du temps

III .2 . 3.3 Influence de la densité de courant sur le pH:

Lors de ces mêmes essais, nous avons suivi le pH dans les compartiments Diluât et Concentrât. Les valeurs sont reportées sur les figures n°III.2.10 et III.2.11.

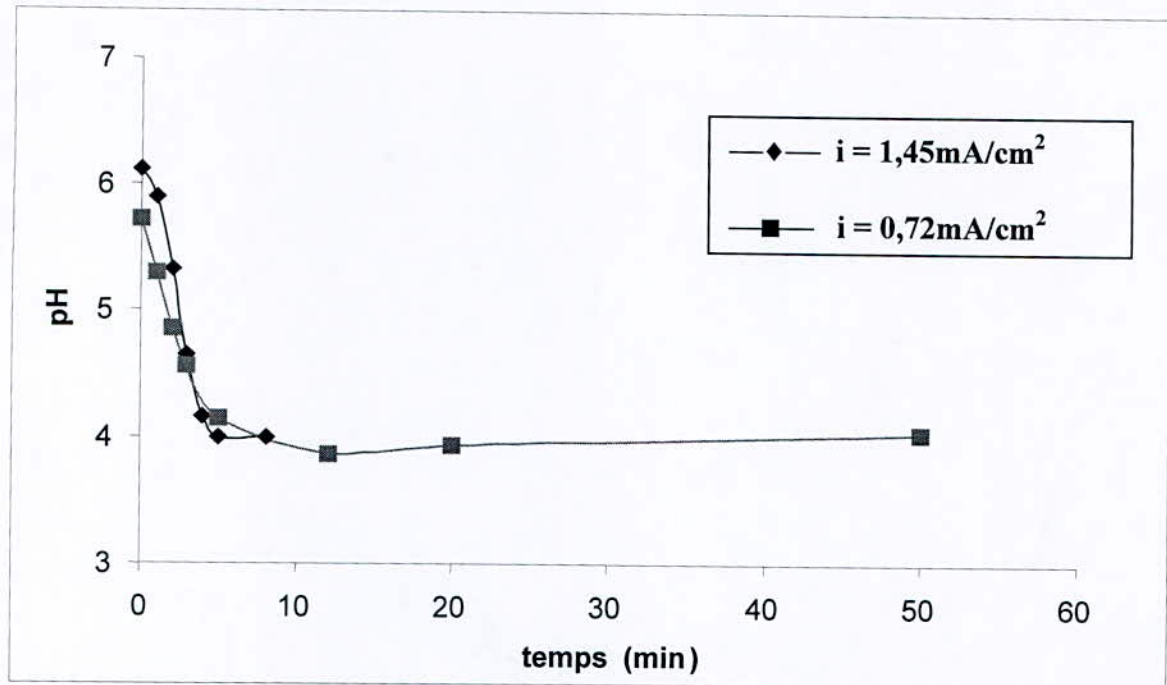


Figure n°III.2.10 : Influence de la densité de courant sur l'évolution du pH dans le compartiment Diluât en fonction du temps

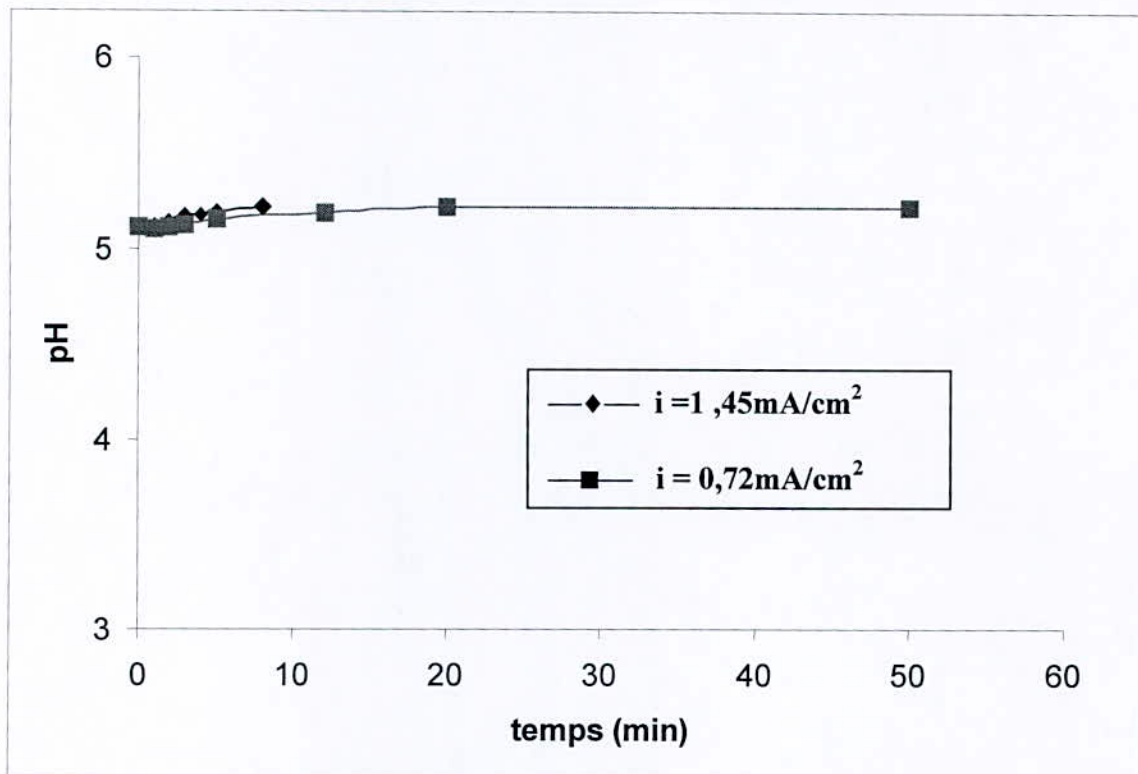


Figure n°III.2.11: Influence de la densité de courant sur l'évolution du pH dans le compartiment Concentrât en fonction du temps

Dans le compartiment Diluât, nous obtenons la même allure que celle de la conductivité alors que dans le compartiment Concentrât, nous ne remarquons aucune évolution du pH et ce pour les deux courants appliqués. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité importante en sel qui se trouve dans le Concentrât rend la variation du pH négligeable devant l'apport des ions provenant du Diluât.

III .2 . 3. 4 Influence de la densité de courant sur le rendement d'extraction des ions nitrates et potassium :

Nous avons reporté les valeurs des rendements d'extraction calculés d'après la formule ci-dessous sur la figure n°III.2.12 :

$$R_{\text{ext}} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100 \quad (4)$$

n_i : nombre de mole initial dans le Diluât (en mmole)

n_f : nombre de mole final dans le Diluât (en mmole)

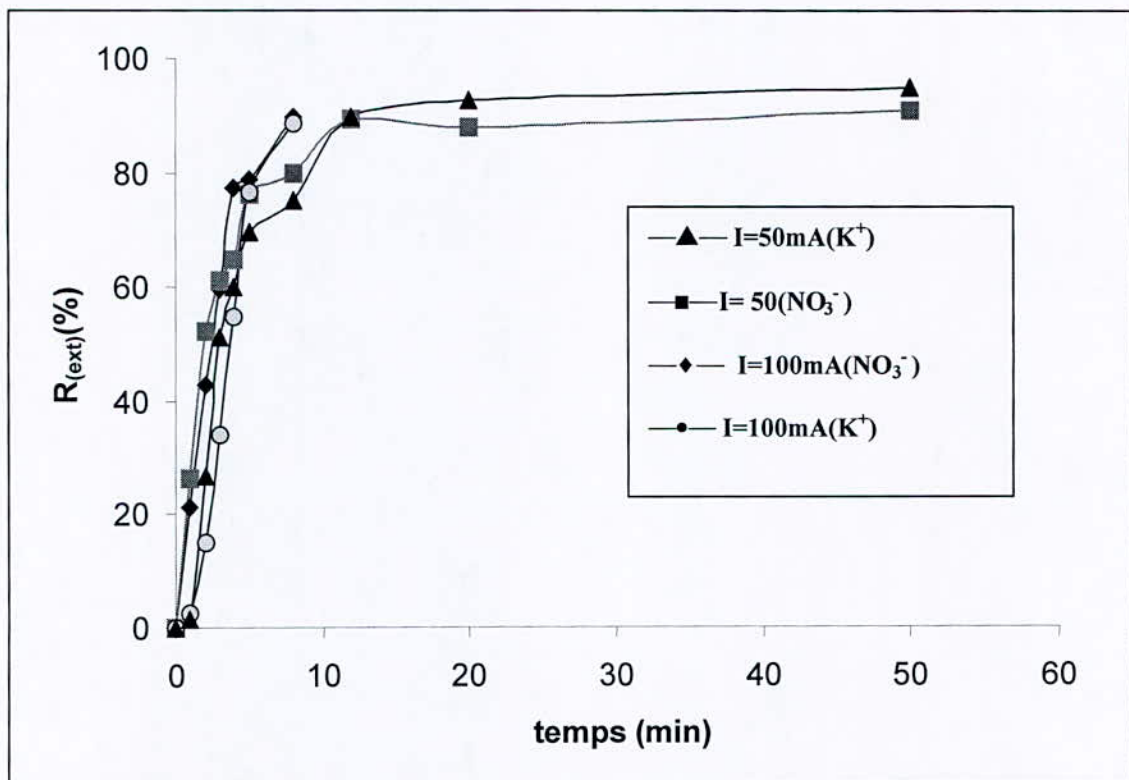


Figure n°III.2.12: Influence du courant sur l'évolution du rendement d'extraction de NO_3^- et K^+ au cours du temps

les courbes représentées sur la figure n°III.2.12 montrent que le taux d'extraction des ions nitrates est identique à celui des ions potassium et cela pour les deux courants appliqués. Ce taux est assez élevé vu que nous extrayons plus de 90% après seulement 10 minutes de travail.

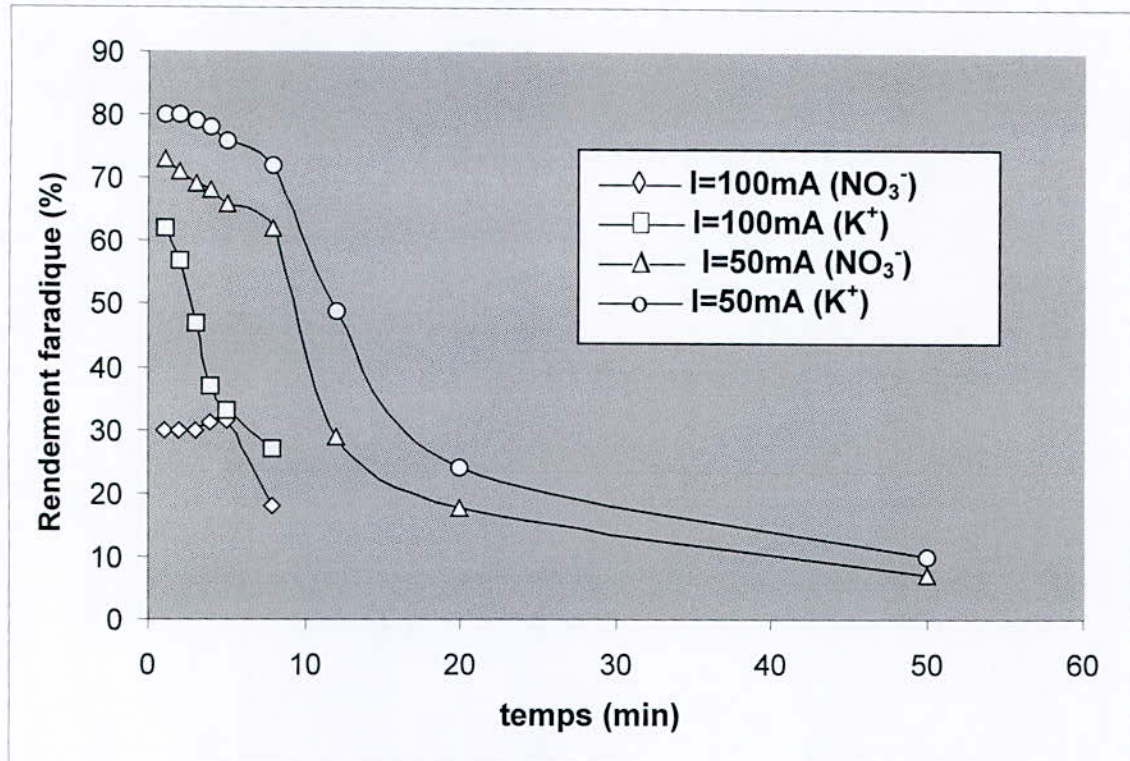


Figure n°III.2.13 : Influence de l'intensité du courant sur le rendement faradique en fonction du temps.

Les courbes obtenues lors de nos essais (fig.III.2.13) nous permettent de constater que les rendements faradiques élevés obtenus sont inversement proportionnelles aux courants appliqués. Ainsi pour $I=50\text{mA}$, nous atteignons les 80% alors que pour $I=100\text{mA}$, le R_f ne dépasse pas les 60%.

III . 2 . 4 Détermination de la concentration limite :

Nous avons réalisé des essais de dénitration pour différentes concentrations initiales en nitrate de potassium. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures ci dessous.

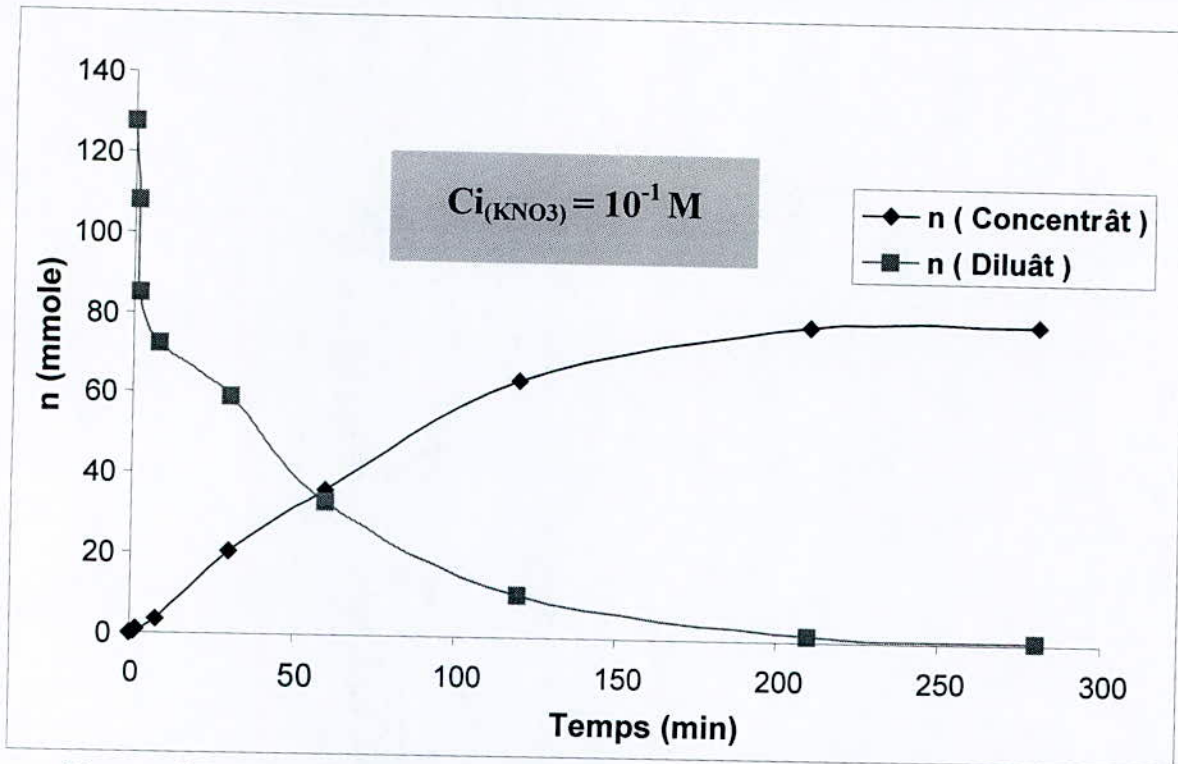


Figure n°III.2.14 : Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps

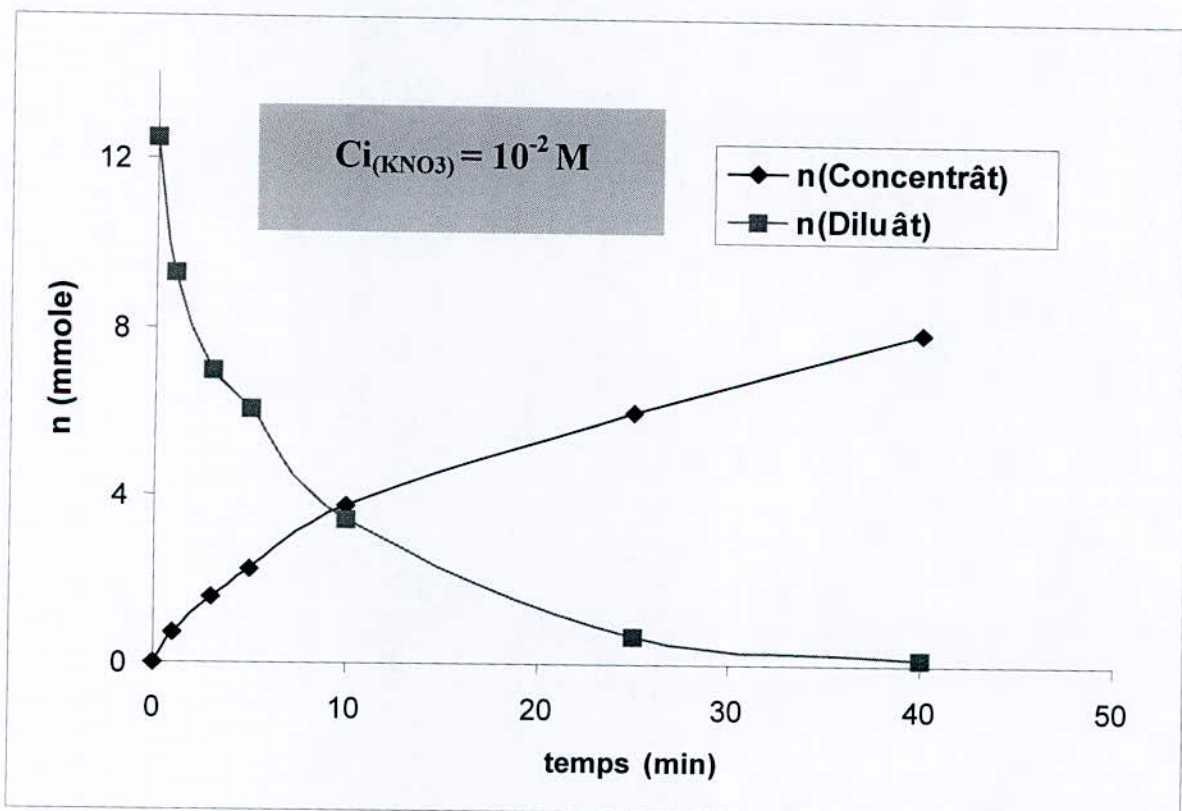


Figure n° III.2.15 : Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps

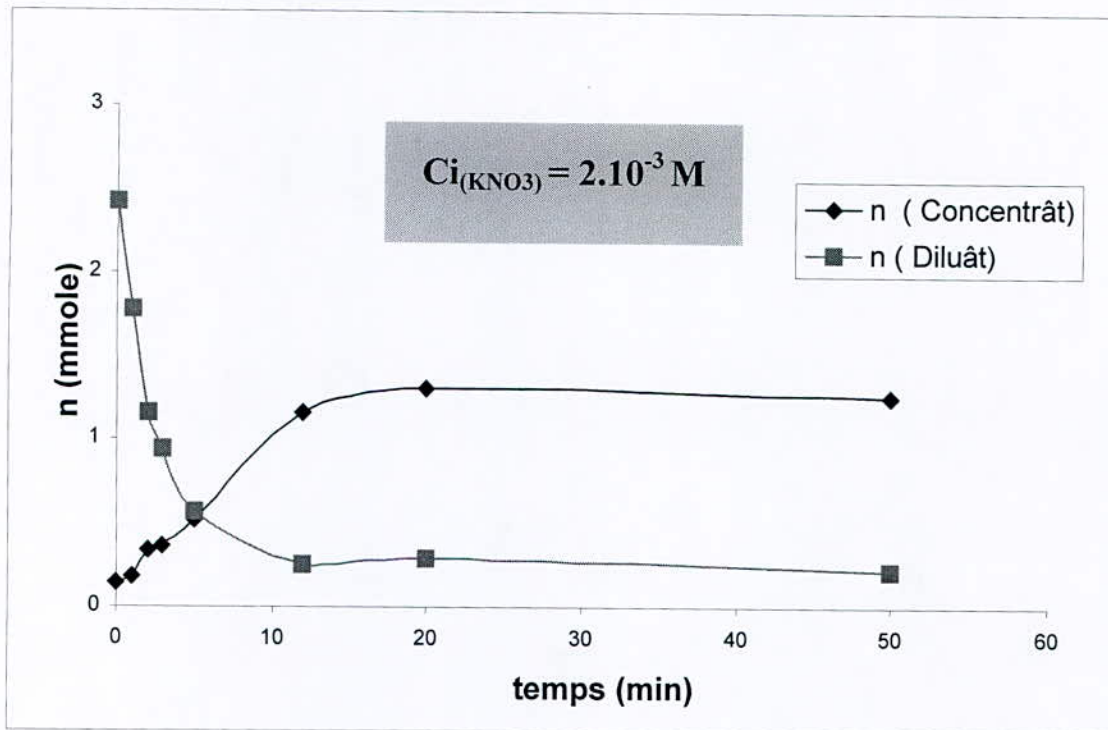


Figure n°III.2.16: Evolution du nombre de mole des ions nitrates dans les compartiments Diluât et Concentrât en fonction du temps

Lors de ces essais, nous remarquons une diminution progressive en ions nitrates dans le compartiment Diluât où nous atteignons pour les 3 concentrations initiales utilisées un rendement de dénitrification de plus de 90%. Cependant, dans le Concentrât, nous obtenons de faibles rendements de récupération, de l'ordre de 63% pour les concentrations les plus élevées et 48% pour la concentration la plus faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que la membrane anionique retient une certaine quantité des ions nitrates jusqu'à saturation. Ceci est mieux observé pour les faibles concentrations.

D'après ces résultats, nous remarquons que pour les faibles concentrations, nous pouvons travailler en système continue vu que la migration des ions nitrates est assez rapide et permet ainsi leur élimination après seulement un ou deux cycles de recirculation.

La conductivité dans le compartiment Concentrât évolue progressivement et de façon linéaire alors que dans le compartiment Diluât nous observons une décroissance pour les 3 concentrations utilisées. Ceci va dans le même sens que la migration des ions.

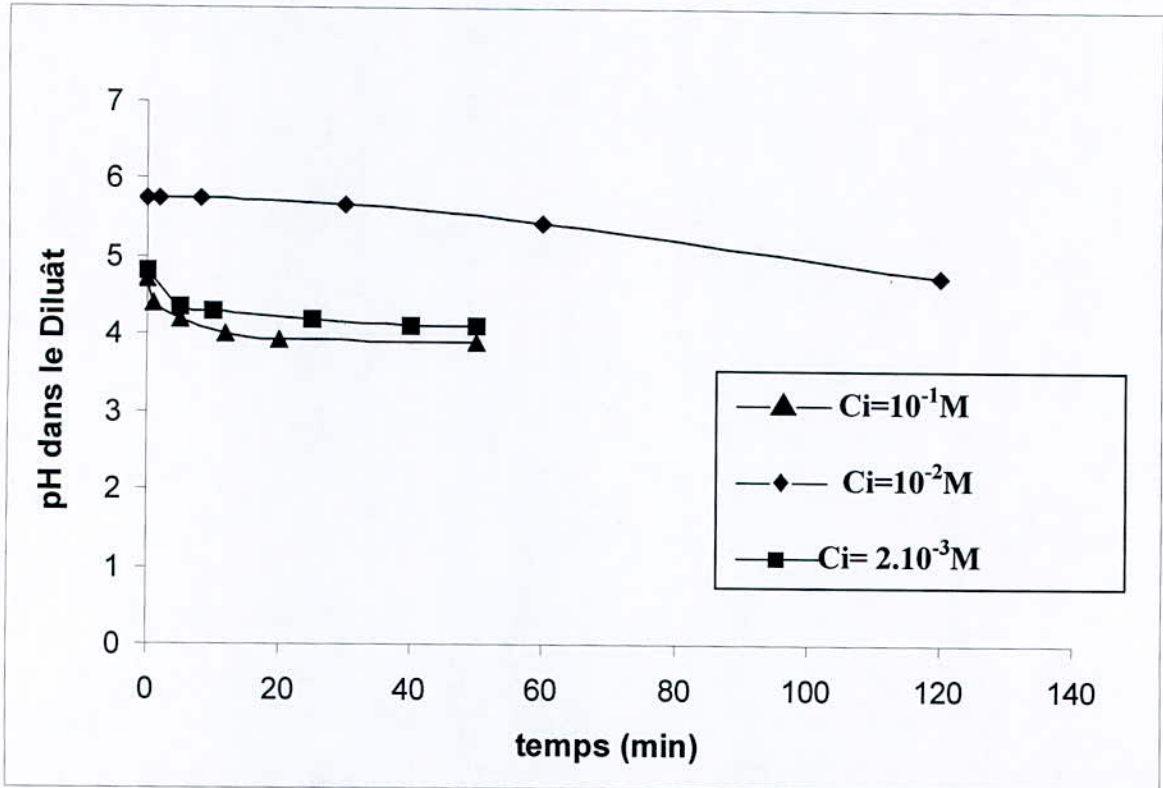


Figure n°III.2.17 : Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments Concentrât pour les 3 concentrations initiales utilisées.

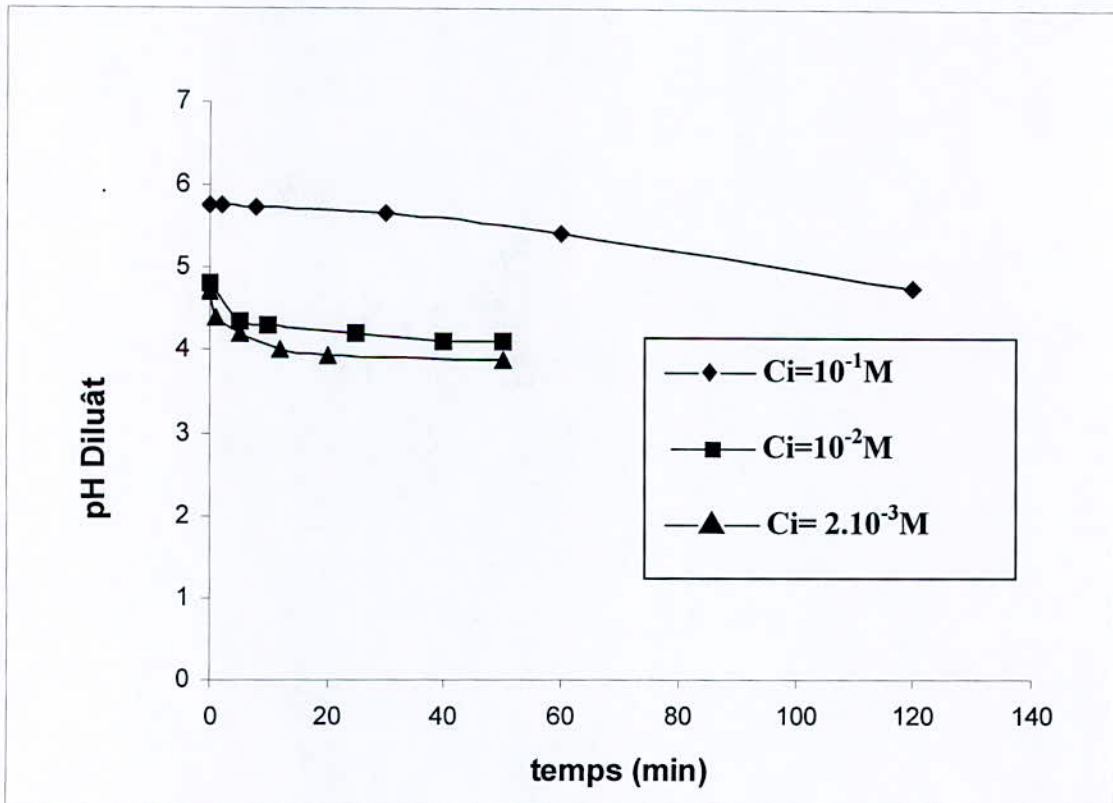


Figure n°III.2.18 : Evolution du pH au cours du temps dans le compartiment diluât pour les trois concentrations initiales.

Les figures n°III.2.17 et III.2.18 représentant l'évolution du pH au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât pour les 3 concentrations initiales utilisées montrent une diminution du pH dans le Diluât due à la migration des ions. Alors que dans le Concentrât, nous observons un pH plus ou moins stable, ceci est dû à la forte concentration en KH_2PO_4 qui exerce un effet tampon sur la solution d'où l'arrivée des ions qui n'ont pas une grande influence sur le pH.

III . 2 . 4. 1 Influence de la concentration initiale en nitrate sur le rendement d'extraction et de récupération :

Sur les figures n°III.2.19 et III.2.20 sont reportées les valeurs des rendements d'extraction et de récupération des ions nitrates dans le compartiment Diluât en fonction du temps.

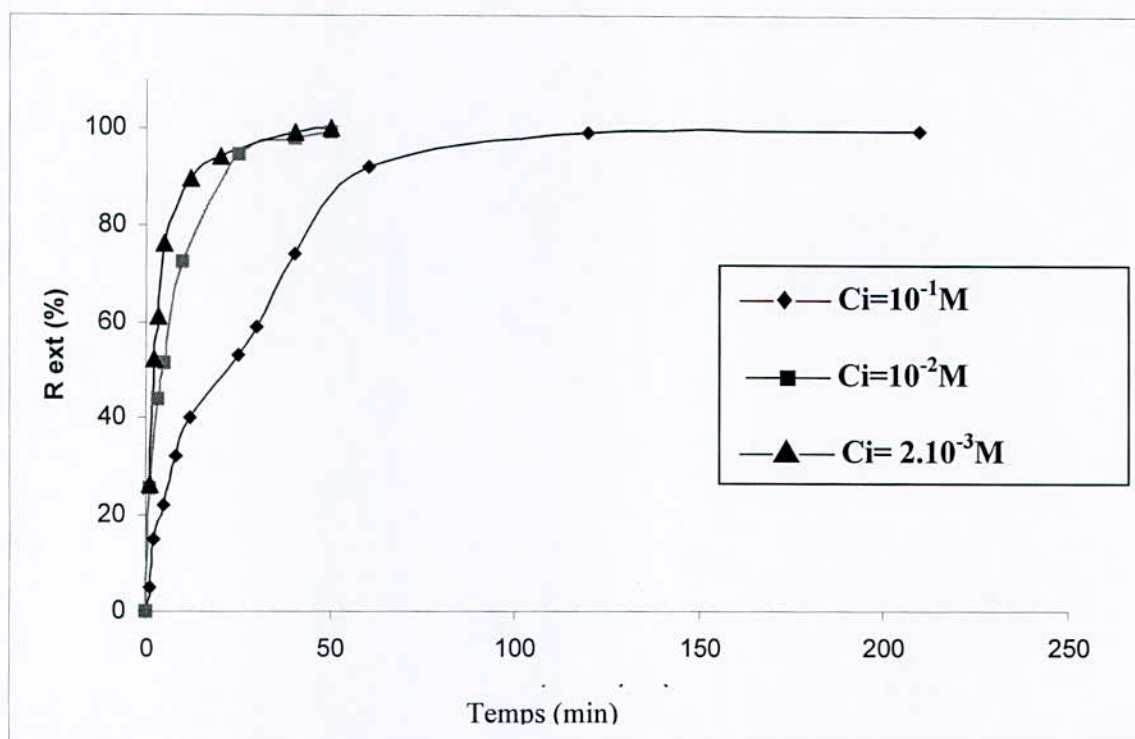


Figure n°III.2.19: Evolution du rendement d'extraction en fonction du temps des ions nitrates dans le Diluât.

Les rendements d'extraction représentés sur la figure n° III.2.19 montrent une croissance très significative pour atteindre un palier à environ 99%. Nous remarquons cependant que ce dernier est fonction de la concentration initiale en ions contenue dans la solution.

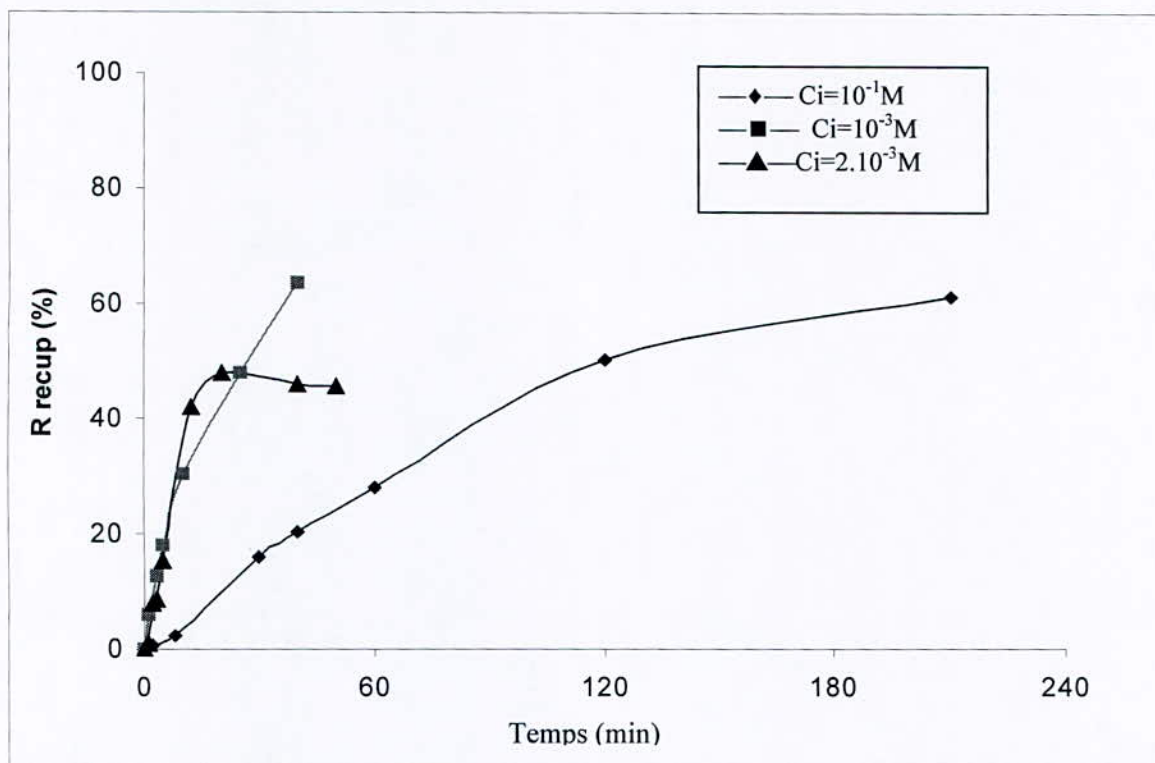


Figure n° III.2.20 : Evolution du rendement de récupération en fonction du temps dans le compartiment Concentrât

Dans le Concentrât, nous avons obtenu des rendements de récupération ne dépassant pas les 65%. Nous attribuons cela à la rétention des ions nitrates par la membrane. Ce phénomène est très bien observé pour la plus faible concentration où nous avons une diminution en ions nitrates après 40 minutes d'électrolyse car dans ce cas il n'y a plus d'apport de ceux-ci et que la quantité restante dans la solution, qui se trouve attirée par le pôle positif, va se colmater sur la surface de la membrane cationique.

III.3 SYSTEME DE COUPLAGE :

Dans cette partie, nous avons couplé au compartiment Concentrât de l'électrodialyseur, la colonne renfermant les bactéries dénitrifiantes. (voir figure n°III.3.1)

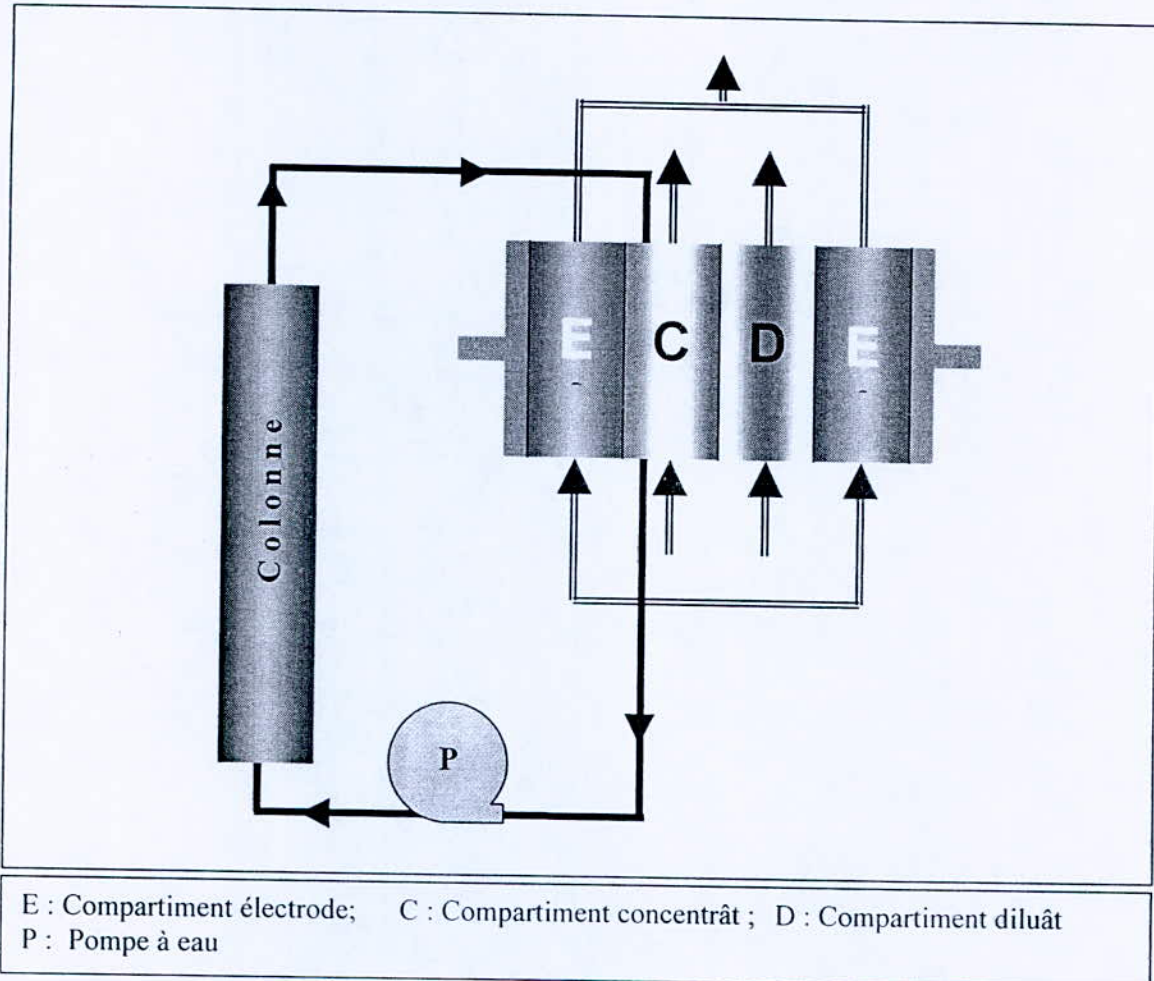


Figure n°III.3.1 : Schéma de couplage Electrolyse - colonne biologique

Le couplage électrodialyse – colonne biologique que nous avons réalisé fait que les ions nitrates qui arrivent du compartiment Diluât vers le Concentrât par migration à travers la membrane anionique, traversent la colonne remplie de bactéries dénitrifiantes. Ces dernières réduisent les nitrates en azote gazeux.

Nous avons utilisé dans le compartiment Concentrât du lactose et du phosphate pour l'alimentation des bactéries dans la colonne, la quantité des nitrates provient du compartiment Diluât.

Nous avons suivi l'évolution de la concentration des ions nitrates au cours du temps tout en mettant l'accent sur l'influence de la concentration initiale en nitrates sur la durée et le rendement de dénitrification.

III. 3. 1 Influence de la concentration initiale en nitrates :

Nous avons essayé de déterminer la concentration limite en nitrate. Pour cela, nous avons étudié l'évolution des ions nitrates au cours du temps en diminuant à chaque fois la concentration initiale. Les résultats sont reportés sur les figures ci-dessous

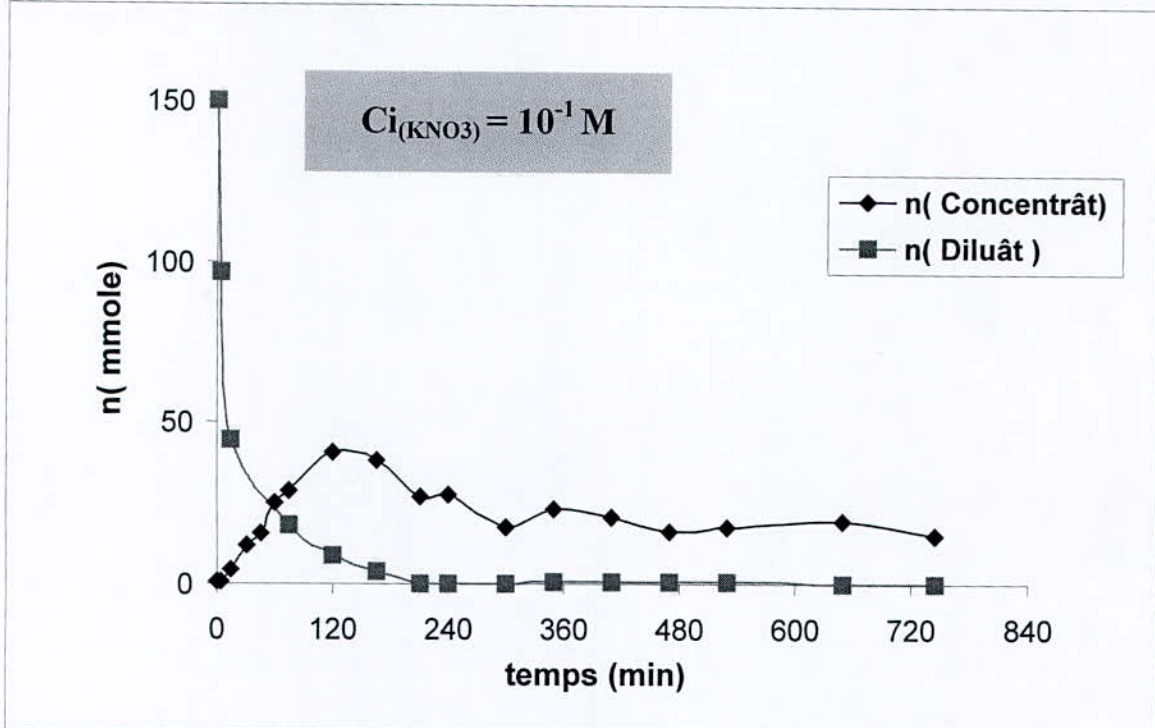


Figure n°III.3.2 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât.

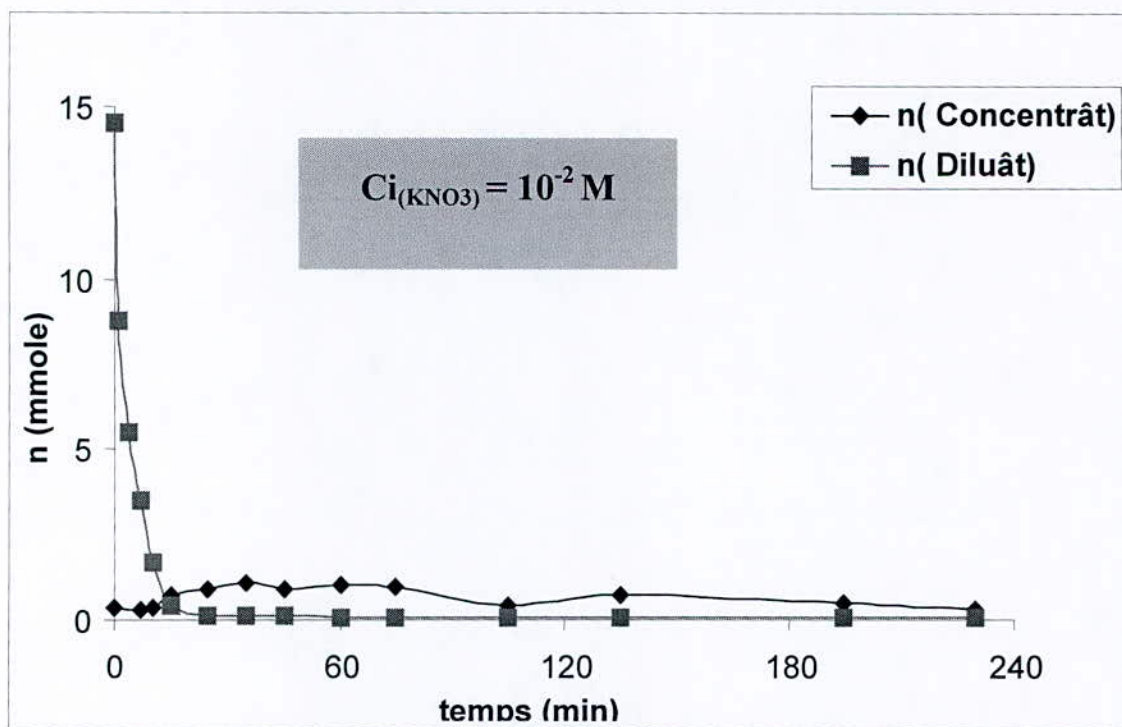


Figure n°III.3.3 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât.

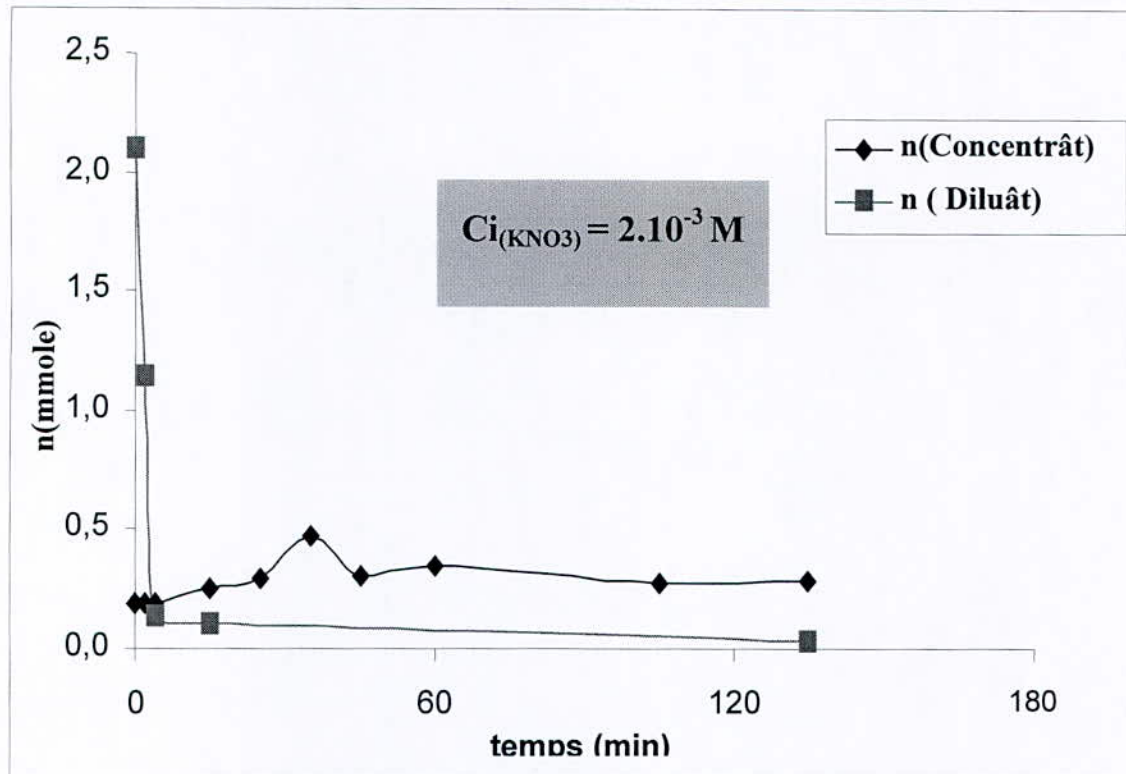


Figure n°III.3.4 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments Concentrât et Diluât.

Les courbes représentées sur les figures ci dessus montrent une décroissance très rapide des ions nitrates dans le compartiment diluât et une augmentation des pentes qui est inversement proportionnelle à la concentration initiale.

Dans le Concentrât, nous obtenons un palier plus ou moins vite suivant la concentration initiale. Ceci nous montrent la fiabilité des bactéries que nous avons sélectionnées.

Lors de nos essais, nous avons suivi la conductivité et le pH. Ces derniers sont stables pendant toute la durée de notre travail dans le compartiment concentrat. Dans le Diluât, nous obtenons les mêmes résultats que ceux observés lors des essais sans couplage.

III. 3. 2 Comparaison des deux systèmes avec et sans couplage :

Nous avons reporté les résultats obtenus pour les 2 systèmes utilisés à savoir avec et sans couplage (fig III.3.5, III.3.6, III.3.7)

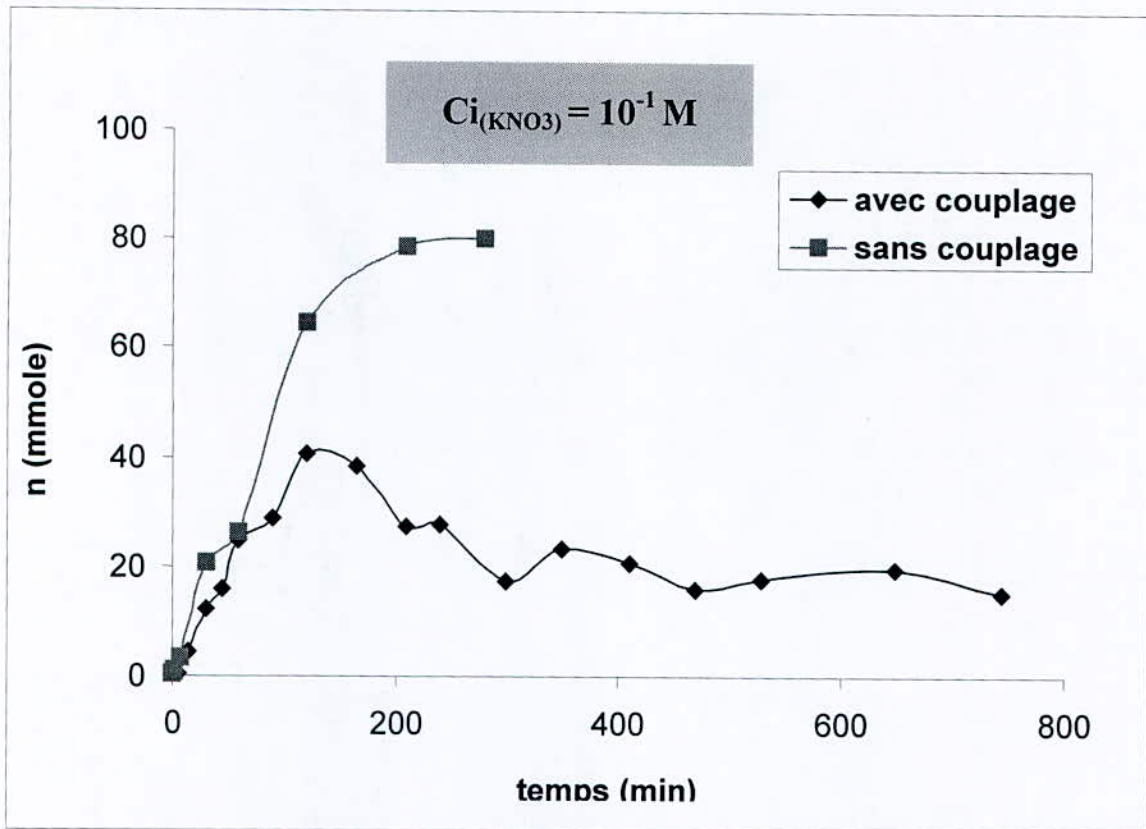


Figure n°III.3.5 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps pour les deux systèmes utilisés

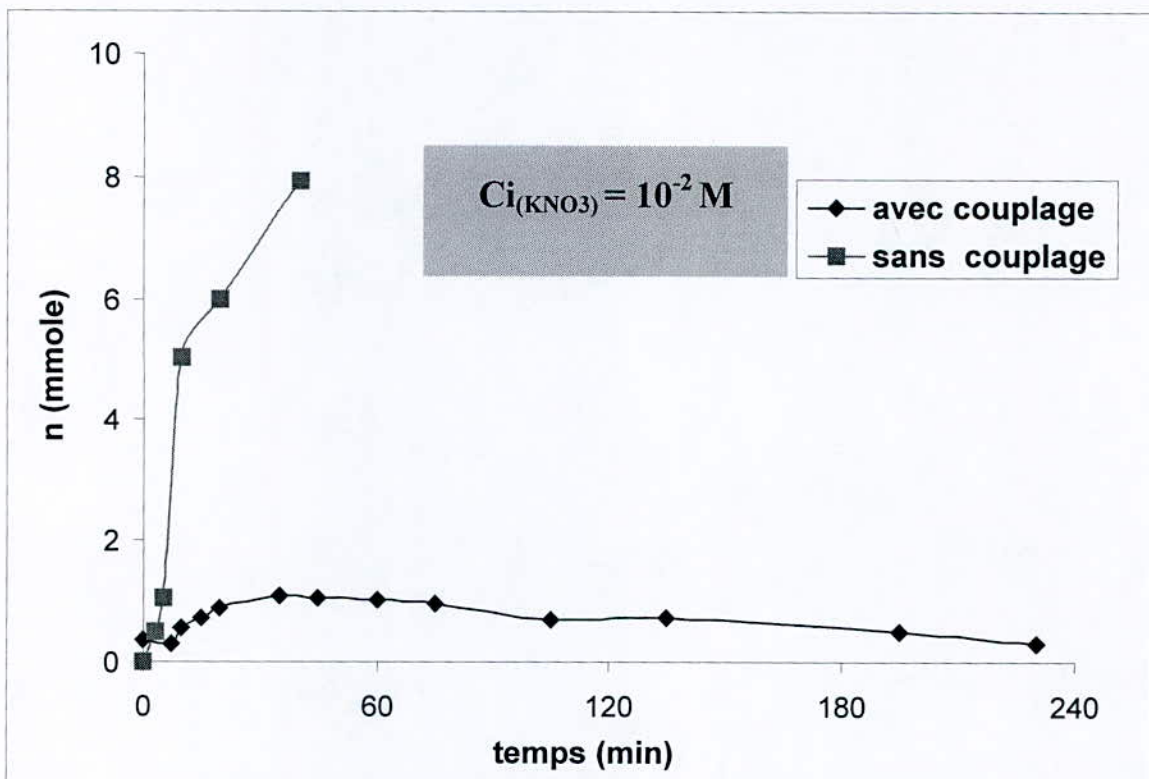


Figure n°III.3.6 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps pour les deux systèmes utilisés.

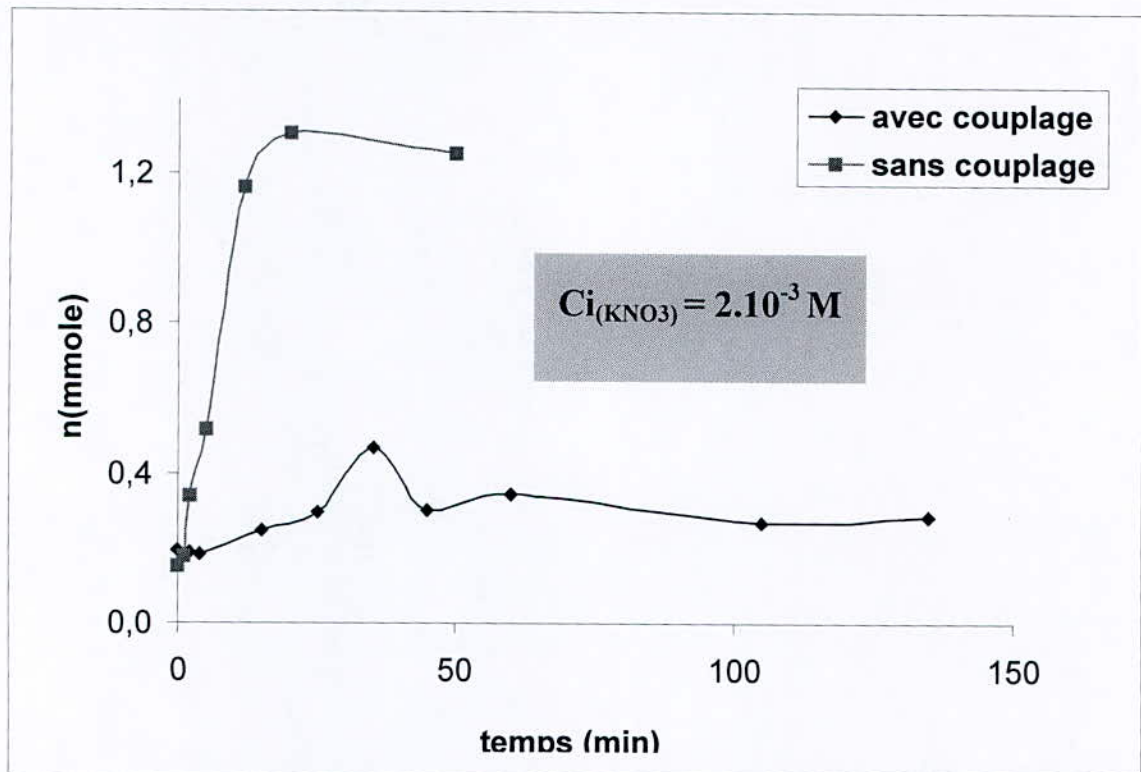


Figure n°III.3.7 : Evolution du nombre de moles des ions nitrates au cours du temps pour les deux systèmes utilisés

Les résultats obtenus sont très prometteurs vu que nous obtenons une très bonne dénitrification avec couplage et surtout pour les faibles teneurs en nitrates ou nous remarquons que ceux ci sont dans l'ordre des teneurs contenues dans l'eau.

Le rendement de dénitrification est de l'ordre de 90% à la sortie de la colonne pour une concentration initiale ne dépassant pas $10^{-2} M$. Au delà, ce rendement pourra être obtenu mais pour un temps plus important.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif de ce travail a consisté à étudier la dénitrification d'une eau synthétique en réalisant le couplage de deux méthodes, la première est une électromembranaire permettant d'une part de produire une eau déminéralisée et d'autre part de concentrer la pollution (nitrates), la seconde quant à elle est une méthode biologique traitant les nitrates en les réduisant en azote gazeux.

Au cours de la première partie de notre travail, nous avons sélectionné des bactéries dénitrifiantes à partir d'une boue activée afin de les fixer sur du charbon actif contenu dans une colonne.

En seconde partie, nous avons déterminé les performances de l'électrodialyseur. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que la dénitrification est influencée par l'intensité du courant appliqué. En effet, nous avons constaté que les valeurs du rendement faradique et d'extraction étaient de l'ordre de 90% pour un courant de 50mA, et de 80% pour un courant de 100mA.

Outre le courant, la concentration initiale en nitrates influe sur le temps de dénitrification, car lorsque celle-ci est faible, le temps relatif à l'extraction est faible aussi.

Nous avons consacré la dernière partie de notre travail au couplage de la colonne à l'électrodialyseur, en étudiant l'influence de la variation de la concentration initiale en nitrates sur la durée et le rendement de dénitrification.

Les résultats obtenus nous ont montré que plus la concentration des nitrates est faible, plus grand sera le rendement de dénitrification.

A la sortie de la colonne, le rendement de dénitrification est de l'ordre de 90% pour une concentration initiale ne dépassant pas 10^{-2} M. Au delà, ce rendement pourra être obtenu mais pour un temps plus important.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **K. SALEM** ; Elimination des Nitrates des eaux polluées par les procédés à membranes échangeuses d'ions. Thèse de Doctorat, Montpellier 1993.
- [2] : **LOEHR**, Water Technology and Quality, 1947, page 152-159.
- [3] : **G. MARTIN**, Les problèmes de l'azote dans les eaux, Technique et Documentation, Paris, 1979.
- [4] : **H. ROQUES**, Fondement théorique su traitement biologique des eaux. Technique et Documentation, Paris, 1980.
- [5] : **Marie-Laure MONET**, Pourquoi buvons-nous des Nitrates ? Science et vie, N°872, mai 1990, page 72—85.
- [6] : **A. CHAIB**, Elimination des Nitrates des eaux potables par électrodialyse. Projet de fin d'étude, ENP 1998.
- [7] : <http://www.inrp.fr/acces/Biogeo/cooper/eau/exemples/aydat/dangers.htm> les dangers des nitrates.
- [8] : **J. DUCHEMIN, J. DUFIS, M. PARIS**, Nitrates et eaux d'alimentation, TSM, N°4, avril 1988, page 181-191.
- [9] : **G. MELLOTTI, G. BABLON, J.C. DRUTON**; La nouvelle station de traitement de boues de l'usine de potabilisation de Neuilly-sur-Marne près de Paris, TSM, n°2, février 1997, page 25-31.
- [10] : **N. ABDI**, Cours de réacteurs biologiques, 1998.
- [11] : **A. DEGUIN, P. ROUAS, A. NEVEU et M. GASPARD**, J.Fr. Hydrol, 9, 2, 1978, page 70-90.
- [12] : **F.C.Jr. GUN DERLOY et RI. WARNER**, Rapport de l'Environmental Protection Agency, 1970, page 63.
- [13] : **A. GAID**, Contribution à l'étude de l'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux résiduaires. Thèse Docteur Ingénieur, ENSCR Rennes, Série B, n°ordre 42, 1974.
- [14] : **J.P. BRUN**, Procédé de séparation par membranes , Edition Masson, Paris, 1989.
- [15] : **S.A. Eurodia Industrie**, Notice technique, Electrodialyseur Modèle Eur. 2-D589, Eurodia 1994.

- [16] : P. APTEL, Les procédés de séparation par membrane, La Houille blanche, n°7/8, 1986, page 524-529
- [17] : S. MARZOU, Application des procédés électromembranaire aux solutions de chlorures de sodium pour la production de l'acide chlorhydrique et de soude, Thèse de Magistère, U.S.T.H.B. Alger, 1994
- [18] : A. MAUREL, Dessalement des eaux par électrodialyse, Technique de l'ingénieur, J2850, page 1-11, 1988.
- [19] : S.LADJAILIA, Traitement d'un raffinat acide par électrodialyse, Projet de fin d'étude, université de Blida, 1998.
- [20] : E. TOROMANOFF, Substances naturelles, la compétition chimie-biotechnologies, le cas des acides aminés, Biofutur, septembre 1986, page 39-46.
- [21] : A. BONNIN, Opérations unitaires, Technique de l'ingénieur, page J.2840-5, 1988.
- [22] : A.S. TOMBALKIAN, H.J. BARTON, W.F. GRAYDON, J. Phys. chem., 1962, 100.
- [23] : T.SADAT, Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse, thèse de Magister, ENP, 1996.
- [24] : R. BEN AIM, N. VLADAM, Technique à membranes et procédés propres, Environnement et technique, N°93, Fev, page 24, 1990.
- [25] : N. ZEMMOURI, Conception et réalisation d'un électrodialyseur, Projet de fin d'étude, ENP, 1997.
- [26] : M. KORAROS, G. LYBERATOS, Kinetic modelling of PSEUDOMONAS DENETRIFICANS growth and denitrification under aerobic, anoxic and transient operating conditions, water research, n°6, 1998, page 1912-1922.
- [27] : R.S. SCRIBAN, Biotechnologie, Technique et Documentation, Paris, 1982.
- [28] : L.D. BENEFIELD et C.W. RANDALL, Biological process design for wastewater treatment, Prentice Hall, Englewood-Cliffs, 1980.
- [29] : A. MAYER, Cours de microbiologie générale, Doin éditeur, Paris, 1984.
- [30] : D. COUILLARD, Slaughterhouse effluent treatment by thermopile aerobic process, Water research, n°23, 1989, page 573-579.

ANNEXE

TECHNIQUES ANALYTIQUES

I- DOSAGE DES NITRATES : METHODE AU REACTIF SULFOPHENIQUE

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 140 ml d'acide sulfurique dans un bain-marie.

Appareillage :

- Un Photomètre UV - visible, pour travailler à 440 nm.
- Cellule de quartz.

Mode opératoire :

- Prendre 5 ml de l'échantillon à analyser, le faire évaporer à sec.
- Laisser refroidir et ajouter 2 ml de réactif sulfophénique.
- Attendre 10 minutes, puis ajouter 15 ml d'eau déminéralisée et 10 à 15 ml d'ammoniac qui développe la couleur jaune.
- Compléter à 50 ml avec de l'eau déminéralisée.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda=440$ nm.
- La teneur en Nitrates de l'échantillon inconnu est déduite du graphique d'étalonnage.

II- DOSAGE DU POTASSIUM :

- Le dosage du potassium se fait par Photométrie de flamme.
- L'appareil utilisé est un spectromètre d'absorption atomique de type Spectraa 620 ASQ.

Mode opératoire :

1-Préparation d'une gamme d'étalonnage du Potassium à partir de KH_2PO_4

- Préparer 10 solutions étalons en utilisant des sels de KH_2PO_4 dans le domaine de concentration des ions à 350 mg/l.

2-Etalonnage du Photomètre de Flamme :

- Etalonner l'appareil avec l'eau déminéralisée et l'étalon de 350 mg/l pour le 0 et le 100%.
- Recommencer jusqu'à ce que l'étalonnage soit reproductible.

3-Courbe d'étalonnage du Potassium :

- Faire passer les étalons de la plus faible à la plus concentrée et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse les concentrations et en ordonnée les valeurs (en pourcentage) correspondantes.

4-Détermination de la quantité de Potassium contenu dans un échantillon en tirant sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.

III- DOSAGE DES NITRITES : METHODE AU REACTIF DE DIAZOTATION :**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-naphtyl) éthylène-diamine ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2, 2\text{HCl}$).

Préparation du réactif de diazotation :

1- A 800 ml d'eau déminéralisée, ajouter 100 ml d'acide orthophosphorique concentré, et 40 g de sulfaniamide.

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

3- Compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

Appareillage :

- Un Photomètre UV - visible, pour travailler à 537 nm.
- Cellule de quartz.

Mode opératoire :

- Prendre 50 ml de l'échantillon à analyser.
- Ajouter 1 ml de réactif de diazotation.
- Attendre 10 minutes, pour le développement la couleur rose.
- Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda=537$ nm.
- La teneur en Nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage.

IV- Nettoyage de l'électrodialyseur :

Après chaque manipulation, nous devons procéder au lavage de l'électrodialyseur et cela en remplissant les trois compartiments avec de l'eau déminéralisée qu'on fait circuler pendant dix minutes, ensuite, on arrête les pompes et on vide l'appareil.

Résumé :

Le but de ce travail a consisté à étudier la dénitrification des eaux usées chargées en nitrates par couplage de procédés d'électrodialyse et dénitrification biologique.

Différents paramètres ont été étudiés et plus particulièrement l'intensité du courant appliqué et la concentration initiale en nitrates.

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

Abstract :

The object of this work has consisted to study the denitrification of wastewater by combining electro dialysis process and biological denitrification.

This study has concerned different parameters: electrical courant applied and concentration of the pollutant.

Key word: denitrification, electro dialysis process, dénitrifiantes bacterium, nitrates.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية المياه الملوثة بالنترات، بضم طريقة الكهرو ديايز و بكتيريا مختصة. تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة العوامل المؤثرة و هي شدة التيار الكهربائي المستعمل و التركيز الأولي للنترات. كلمات مفاتيح : النترات (NO_3^-)، الكهرو ديايز، بكتيريا مختصة في إرجاع النترات إلى نتروجين غازي.