

Ministère de l'Enseignement  
Supérieur et de la Recherche  
Scientifique

*Ecole Nationale Polytechnique*



وزارة التعليم العالي  
و البحث العلمي  
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

*Département Génie De l'Environnement  
Laboratoire des biotechnologies*

## **Projet de Fin d'Etudes**

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

### **SUJET**



Proposé et dirigé par :

**M<sup>me</sup> N. ABDI**  
**M<sup>lle</sup> A. CHEIKH**

Présenté par :

***MOUSSA LAHMEUR Fodil***

Soutenu devant le jury composé de

<b>Mr. N. MAMERI</b>	<b>Président de jury</b>
<b>Mr. R. KERBACHI</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mme. O. KITOUS</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme. N. ABDI</b>	<b>Promotrice</b>
<b>Mlle. A. CHEIKH</b>	<b>Co-Promotrice</b>

« *Promotion Juin 2006* »

## **REMERCIEMENTS**

Je remercie Mr MAMERI, Mme ABDI, Mlle CHEIKH, Mr LOUNICI, Mr GRIB et toute l'équipe de biotechnologie qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury Mr KHERBACHI et Mme KITOUS de leurs présences et surtout pour leur compréhension.

Tout au long de mes années d'études, j'ai eu la chance d'être entourée par ma famille, qui m'a soutenue et encouragée jusqu'au dernier moment.

Je ne peux oublier de remercier mes amis de département génie de l'environnement et aux nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer et qui n'ont pas hésité à m'aider lorsque je les sollicitais.

## Liste des abréviations

**MEA** : Membrane échangeuse d'anions.

**MEC** : Membrane échangeuse de cations.

**MEI** : Membrane échangeuse d'ions.

**C** : Compartiment concentrât.

**D** : Compartiment diluât.

**E** : Compartiment électrode.

**R<sub>f</sub>** : Rendement faradique.

**F** : Constante de FARADAY.

**I** : Intensité du courant.

**n** : Nombre de cellules.

**I<sub>lim</sub>** : Courant limite.

**K** : Coefficient de transfert de matière.

**t<sub>s</sub>** : nombre de transport dans la solution.

**t<sub>m</sub>** : nombre de transport dans la membrane.

**V** : potentiel.

**R<sub>ext</sub>** : Rendement d'extraction.

**ED** : électrodialyse.

**P** : Pompes d'électrodialyse.

**P1** : Pompe péristaltique.

**Q** : Débit.

## Liste des figures

<b>Figure n°1</b> : Evolution simplifiée des nitrates et nitrites dans l'organisme.....	8
<b>Figure n°2</b> : Principe de l'électrodialyse.....	17
<b>Figure n°3</b> : Principe de fonctionnement d'une membrane cationique.....	19
<b>Figure n°4</b> : Courbe intensité potentiel.....	22
<b>Figure n°5</b> : Empilement des membranes d'un électrodialyseur.....	24
<b>Figure n°6</b> : Vue éclatée du module d'électrodialyseur type Aqualiser.....	27
<b>Figure n°7</b> : Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse.....	28
<b>Figure n°8</b> : Procédé discontinu d'un électrodialyseur.....	30
<b>Figure n°9</b> : Evolution des concentrations en nitrates dans le diluât et Concentrât pour une concentration initiale égale à 100 mg/l.....	31
<b>Figure n°10</b> : Evolution des concentrations en nitrates dans le diluât et Concentrât pour une concentration initiale égale à 450 mg/l.....	32
<b>Figure n°11</b> : Evolution des concentrations en nitrates dans le diluât et Concentrât pour une concentration initiale égale à 6800 mg/l.....	32
<b>Figure n°12</b> : Evolution des rendements d'extractions des nitrates dans le Diluât pour les différentes concentrations utilisées.....	33
<b>Figure n°13</b> : Evolution des rendements de récupération des nitrates dans Le diluât pour les différentes concentrations utilisées.....	34
<b>Figure n°14</b> : Procédé continu d'un électrodialyseur.....	35
<b>Figure n°15</b> : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour Q= 1,35 l/h.....	36
<b>Figure n°16</b> : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour Q=2,7 l/h.....	37
..	
<b>Figure n°17</b> : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour Q=4,6 l/h.....	37
<b>Figure n°18</b> : Evolution des nitrates dans le diluât pour les différents Débits utilisés.....	38
<b>Figure n°19</b> : Evolution des nitrates dans le concentrât pour les différents Débits utilisés.....	38

<b>Figure n°20</b> : Evolution des nitrates dans le diluât en présence des différentes concentrations en chlorures.....	40
<b>Figure n°21</b> : Evolution des chlorures dans le diluât en fonction du temps.....	40
<b>Figure n°22</b> : Suivi des rendements d'extractions des nitrates dans le diluât.....	41
<b>Figure n°23</b> : Evolution des nitrates dans le concentrât en présence des Chlorures.....	42
<b>Figure n°24</b> : Suivi des chlorures dans le concentrât en fonction du temps.....	43
<b>Figure n°25</b> : Evolution des nitrates et des chlorures dans le diluât.....	44
<b>Figure n°26</b> : Evolution des nitrates et des chlorures dans le concentrât.....	44
<b>Figure n°27</b> : Evolution des nitrates dans le diluât en présence des sulfates.....	45
<b>Figure n°28</b> : Suivi de la concentration des sulfates dans le diluât.....	46
<b>Figure n°29</b> : Evolution des rendements d'extractions des nitrates dans le Diluât.....	47
<b>Figure n°30</b> : Evolution des nitrates dans le concentrât en présence des Sulfates.....	47
<b>Figure n°31</b> : Evolution des sulfates dans le concentrât.....	48
<b>Figure n°32</b> : Evolution des nitrates et des sulfates dans le diluât.....	49
<b>Figure n°33</b> : Evolution de la concentration en ions nitrates et sulfates dans le concentrât.....	49

## Listes des tableaux :

<b>Tableau n°1</b> : Teneur en substances nutritives des eaux résiduaires industrielles.....	6
<b>Tableau n°2</b> : Teneur en nitrates des eaux prélevées dans les différentes régions d'Algérie.....	10
<b>Tableau n°3</b> : Principaux groupements fixés sur les MEI.....	19
<b>Tableau n°4</b> : Différents matériels utilisés et leurs types.....	29
<b>Tableau n°5</b> : conditions opératoires des essais.....	29

# SOMMAIRE

Introduction	2
<b>Chapitre I : Généralité sur les nitrates</b>	
I.1. Les nitrates	5
I.1.1. Origine de la pollution par les nitrates	5
a- Pollution d'origine agricole	5
b- Pollution d'origine domestique	6
c- Pollution d'origine industrielle	6
I.1.2. Conséquences de la pollution par les nitrates sur l'homme et l'environnement	7
I.1.2.1. Conséquences sur la santé	7
a- La méthémoglobinémie	7
b- Les Nitrosamines	8
I.1.2.2. Conséquences sur l'environnement	9
I.2. Les nitrates en Algérie	10
<b>Chapitre II : Les procédé d'élimination des nitrates dans les eaux potables</b>	
II.1. Les méthodes physico-chimiques et électromembranaires	12
a- Echange d'ions	12
b- L'osmose Inverse	13
c- La réduction par ions réducteurs	13
d- Réduction électrochimique	13
e- L'électrodialyse	13
II.2. Les méthodes biologiques	14
<b>Chapitre III : L'électrodialyse</b>	
III.1. Introduction	16
III.2. Principe de l'électrodialyse	16
III.3. Les types des membranes échangeuses d'ions	18
III.3.1. Les types de membranes selon leurs modes de fonctionnement	18
III.3.2. Les types de membranes selon leurs modes de fabrication	20
III.4. Le rendement faradique	21
III.5. Les limites de l'électrodialyse	21
a- Polarisation primaire	22
b- Polarisation secondaire	23
III.6. Technologie de l'électrodialyse	24
III.6.1. Empilement des membranes d'électrodialyse	24
III.6.2. Electrodes	25

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

IV.1. Introduction	26
IV.2. Dispositif expérimental	26
IV.2.1. Matériels utilisés	29
IV.2.2. Produits utilisés	29
IV.2.3. Méthodes d'analyse	29
IV.3. Résultats et discussion	30
IV.3.1. Partie discontinue	30
IV.3.2. Partie continue	35
IV.3.2.1. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification	39
IV.3.2.1.1. Influence de la teneur en ions chlorures	39
IV.3.2.1.2. Influence de la teneur en ions sulfates	45
Conclusion	51



# INTRODUCTION

## **INTRODUCTION**

*L'accroissement permanent de la population mondiale, engendre une forte demande en eau potable de bonne qualité, et pour satisfaire cette demande nous devons disposer d'eau d'origines diverses : Pluies, eaux superficielles et eaux souterraines.*

*Cependant les caractéristiques générales de chacune de ces sources reflètent l'interaction de l'eau et du milieu environnant. Par conséquent leurs qualités sanitaires sont fonction des substances minérales ou organiques qu'elles véhiculent à l'organisme.*

*Par ailleurs, de nombreuses substances minérales sont aussi indispensables au maintien de la vie et de la santé : calcium, phosphate, nitrate, magnésium, potassium, sodium, etc...*

*Un apport par excès ou par défaut de certains sels peut avoir des effets néfastes sur la santé. Les nitrates font partie de ces substances, et deviennent de plus en plus préoccupants en raison de leur toxicité.*

*La contamination de l'eau par les nitrates est principalement due à l'augmentation des rejets domestiques, aux effluents industriels riches en azote et à l'utilisation intensive des engrais, ce qui a engendré un sérieux problème pour la production de l'eau potable. En effet, une trop forte teneur en nitrates dans l'eau peut la rendre impropre à la consommation et risque de provoquer chez l'homme des maladies spécifiques telles que la méthémoglobinémie rencontrée chez les nourrissons, le risque de contracter un cancer et peut aussi causer des malformations congénitales.*

*C'est pourquoi, l'organisation mondiale de la santé (OMS) limite à 50 mg/l la teneur en nitrate dans les eaux potables tandis que l'Union Européenne recommande un taux plus faible de 25mg/l.*

*Devant la forte demande en eau potable, il est nécessaire de rechercher des techniques peu coûteuses et peu polluantes qui permettraient d'éliminer les nitrates dans l'eau potable. Différents procédés de dénitrification sont mis au point : échange d'ions, osmose inverse, électrodialyse et le procédé biologique.*

*Du fait de la simplicité de l'installation de l'électrodialyse, l'application de ce procédé pour la dénitrification est envisagée dans notre étude.*

*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 présenterons les différentes techniques appliquées à la dénitrification des eaux potables.*

*La technique d'électrodialyse, son principe et son domaine d'utilisation seront étudiés en détail dans le chapitre qui suit.*

*Enfin, notre partie expérimentale consistera en l'étude de la dénitrification par électrodialyse en régime continu, où nous avons étudié l'influence des ions chlorures et sulfates sur cette opération.*



# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES NITRATES**

## I.1. LES NITRATES :

Les plantes trouvent dans leur environnement les éléments nécessaires à la constitution de leurs tissus. Aux côtés des oligo-éléments (fer, zinc, cuivre, etc...), les principaux constituants de base des plantes qui représentent 89 % de la masse d'un végétal sont : carbone, oxygène, hydrogène, azote, phosphore, potassium, calcium, magnésium et soufre [1].

Les nitrates sont la seule forme minérale d'azote assimilable par les plantes, ils se combinent avec d'autres éléments fondamentaux pour former les protéines essentielles à la nutrition des végétations. Cette action est d'autant plus importante dans la chaîne alimentaire que l'homme et les animaux ne peuvent eux, absorber directement l'azote de l'air. Ce sont donc les végétaux qui leur fournissent sous forme organique l'azote dont ils ont besoin.

### I.1.1 ORIGINE DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES

#### a- Pollution d'origine agricole :

Les engrais assurent l'amélioration de la fertilité du sol, mais l'utilisation massive de ces engrais fait augmenter la teneur en nitrates dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface.

Les engrais se trouvent sous deux formes : [1]

#### - Engrais artificiels à base d'azote :

L'accroissement démographique augmente le taux de pratique de l'agriculture intensive, donc un fort emploi d'engrais chimiques à base d'azote. Un épandage au bon moment (printemps) et à la bonne dose sur une culture nourrit les plantes, par contre si l'on répand les engrais sur un sol nu, l'infiltration des nitrates avec les eaux de pluie ou leur lessivage en surface va plutôt polluer la nappe.

#### - Engrais naturels :

Nous retrouvons deux types d'engrais naturels à savoir :

- 1. Le fumier :** qui est un mélange de paille, de déjections animales et d'urines qui a plus ou moins fermenté. Une tonne de fumier contient 4,5 à 5 Kg d'azote. [1]
- 2. Le lisier :** Le lisier est le mélange de déjections animales. L'azote représente 0,46% du produit. [1]

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

### **b- Pollution d'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 [3].

### **c- Pollution d'origine industrielle :**

Les eaux usées de certaines industries principalement les industries agro-alimentaires peuvent, après traitement, être répandues sur les sols ou servir d'eau d'irrigation pour les cultures. [1]

Mais les stations d'épuration éliminent généralement mal l'azote qu'elles contiennent, de ce fait, une partie s'oxyde en nitrate dans les boues qu'on épand, mais la majorité se trouve dans les eaux de rejets.

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

**Tableau 1 :** Teneur en substances nutritives des eaux résiduaires industrielles. [4]

<b>Provenance des eaux résiduelles industrielles</b>	<b>N (mg/l)</b>	<b>Forme d'azote</b>
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 <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Fabrication de pattes à papier	5-20	N- organique
Cokerie	500-3500	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Fabrication d'engrais	1500-5000	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Eaux de lavage de brasserie	156,4	N- organique

## **I.1.2. CONSEQUENCES DE LA POLLUTION PAR LES NITRATES SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT :**

### **I.1.2.1. Conséquences sur la santé humaine :**

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

Une concentration importante en nitrate peut causer l'asphyxie aiguë des enfants en bas âge (la méthémoglobinémie), des malformations congénitales et le risque de développer un cancer [5].

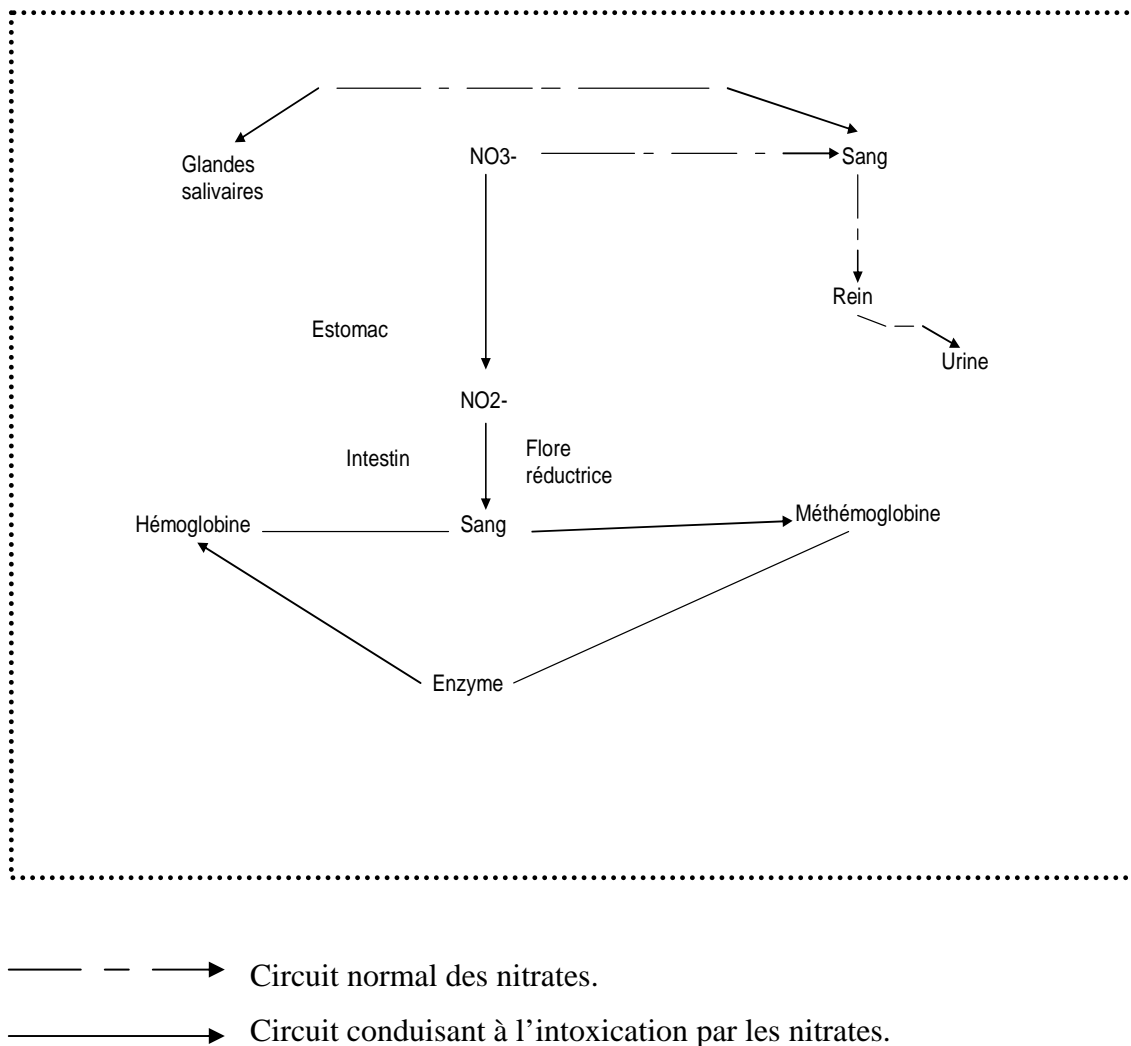
#### **a- La méthémoglobinémie:**

Les nourrissons sont particulièrement 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. Lorsque ces derniers parviennent dans l'intestin, ils traversent les muqueuses et passent dans le sang. Là ils réagissent avec l'hémoglobine et la transforme 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 qui peut être mortelle.

La reconversion de la méthémoglobine en hémoglobine se fait par l'intermédiaire d'une enzyme que possèdent l'adulte, mais pas le nourrisson. [6]

La figure 1 illustre schématiquement l'évolution des nitrates et nitrites dans l'organisme.





**Figure 1** : Evolution simplifiée des nitrates et nitrites dans l'organisme. [7]

**b- Les Nitrosamines :**

La réaction de l'ion nitrite sur des amines secondaires et tertiaires peut former des nitrosamines dont 75% sont cancérigènes pour les mammifères. 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). [8]

**I.1.2.2. conséquences sur l'environnement [8] :**

L'impact le plus important de la pollution azotée sur l'environnement est le phénomène d'eutrophisation qui s'explique comme suit :

- Les eaux usées contenant de grandes quantités de substance nutritives 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 assez 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 conséquences sont :
  1. Dégagement d'odeurs nauséabondes,
  2. Colmatage progressif du milieu, ce qui conduit à son asphyxie,
  3. Mort des poissons.

**I.2. LES NITRATES EN ALGERIE :**

En 1998, une série d'analyse a été réalisée par l'équipe du laboratoire des biotechnologies de l'école nationale polytechnique (Alger) sur des eaux prélevées dans différentes régions. Les teneurs en nitrates sont résumées sur le tableau 2

**Tableau 2** : Teneur en nitrates des eaux prélevées dans les différentes régions d'Algérie [9]

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

+ Eau de robinet ; ++ Eau de puits.

On peut déduire que l'eau prélevée d'un forage situé à l'Institut Technologique Moyen d'Agronomie (ITMA) dans la wilaya de Djelfa est excessivement élevée en nitrate 196.31 mg/l et dépasse largement la norme OMS (50 mg/l). Par contre, pour les autres villes on voit que la teneur ne dépasse pas les 100 mg/l.

## **CHAPITRE II**

# **LES PROCÉDES D'ÉLIMINATION DES NITRATES DANS LES EAUX POTABLES**

La réduction de la teneur en nitrates dans les eaux devient une priorité. Pour se faire, il existe diverses solutions dont des mesures immédiates qui peuvent être prises, à savoir :

- La modification des niveaux de pompage ;
- La dilution avec des eaux dont la teneur en nitrates est faible ;
- Le changement de la source utilisée.

Néanmoins, compte tenu de la teneur déjà présente dans les eaux et de l'inertie des nappes souterraines, il est indispensable d'envisager l'utilisation de techniques curatives. Différentes techniques d'élimination des nitrates sont actuellement disponibles à savoir :

Les méthodes physico-chimiques et les méthodes biologiques.

### **II.1. Les méthodes physico-chimiques et électromembranaires :**

Il existe plusieurs méthodes parmi lesquelles on citera: L'Osmose Inverse, l'Ultrafiltration, la Microfiltration, l'Echange d'ion et l'Electrodialyse.

#### **a) L'Echange d'ion :**

C'est une technique physico-chimique basée sur le principe des matériaux granulaires solides, naturels ou synthétiques porteurs de cations ou d'anions échangeables. Son application pour l'élimination des nitrates présente des avantages et des inconvénients à savoir :

- Un rendement d'élimination compris entre 95 et 99%,
- Existence de résine sélective pour les nitrates.

Cependant :

- Risque de relargage de produits aminés,

- L'excès de sulfates inhibe la capacité de la résine.

### **b) L'Osmose Inverse :**

C'est une technique membranaire basée sur l'extraction de l'eau d'une solution généralement chargée en sels 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%. Les inconvénients de cette technique résident dans le risque de développement de micro-organismes qui peuvent colmater les membranes comme elle produit de l'eau adoucie qui nécessitera un traitement complémentaire.

### **c) La Réduction par ions réducteurs :**

Le principe de cette méthode est basé sur la réduction des nitrates en ammoniac en milieu alcalin par un alliage de DEWARDA ( $Al_{59}Cu_{39}Zn_2$ ). Elle peut éliminer 70% des nitrates dans les conditions optimales en pH et en teneur en ions  $Fe^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . Elle nécessite un pré-traitement de la solution pour éliminer les phosphates et les carbonates qui inhibent la réaction.

### **d) Réduction électrochimique :**

Son principe est de réduire les nitrates sur cathode de cuivre à potentiel contrôlé et pH constant. L'avantage de cette technique est qu'en milieu acide la réduction des nitrates en ammonium est très forte. Elle présente comme inconvénient, l'apparition des nitrites en milieu alcalin.

### **e) L'Electrodialyse :**

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

[10]

*Les principales applications* réside dans: le dessalement d'eau saumâtre, la déminéralisation de solutions diverses et dans la récupération de certains constituants ionisables dans plusieurs domaines : [11]

- Métallurgie (récupération de sels métalliques en traitements de surfaces...),
- Chimie-Pharmacie (purification de produits de base, concentration d'acides sulfurique et chlorhydrique...)

- Biotechnologies (traitement de jus de fermentation, séparation d'acides aminés...)
- Agro-industries (déminéralisation et désacidification des jus de fruits, l'électrodialyse du lait augmente la stabilité des protéines, ainsi que la durée de conservation)
- Traitement d'eau (production d'eau extra-pure pour l'industrie électronique et pharmaceutique...)

Comme nos travaux ont porté sur l'électrodialyse, nous allons présenter avec détail cette technique.

## II.2. Les méthodes biologiques :

La dénitrification biologique fait appel à des micro-organismes susceptibles de réduire les nitrates. Ce procédé est communément utilisé pour le traitement des effluents industriels. Néanmoins, l'expérience et l'évolution de la technologie ont indiqué la possibilité de l'appliquer à l'eau potable. [10]

### ➤ **Dénitrification autotrophique :**

L'utilisation de bactéries autotrophiques telles que *thiobacillus dénitrificans* peut permettre la réduction des nitrates en azote gazeux. [12]

### ➤ **Dénitrification hétérotrophique :**

La réduction biologique des nitrates se fait selon deux voies :

- **Réduction assimilative :** Les nitrates sont réduits par les bactéries en  $\text{NH}_4^+$  ou au niveau amine avec la formation de constituants cellulaires azotés. [13]
- **Réduction dis-assimilative :** La réduction des nitrates en nitrites par respiration des nitrates avec réduction successive des nitrites en azote gazeux, est effectuée par des bactéries anaérobies facultatives.

## **CHAPITRE III**

# **L'ELECTRODIALYSE**



### III.1. INTRODUCTION :

L'électrodialyse est un procédé relativement ancien. Le premier brevet sur ce procédé date de 1940 où Meyer a préparé une MEC par immersion d'un film de cellulose dans un bain de colorant acide et une MEA en traitant avec de l'iodure de méthyle une peau artificielle de saucisse elle-même commercialement préparée à partir de peau animale. Cependant, son développement date seulement d'une quinzaine d'années, date à laquelle sont apparues des membranes de bonne qualité.

L'électrodialyse est une technique électromembranaire séparative qui permet d'extraire des espèces ionisées minérales ou organiques contenues dans une solution [14]. Elle met en œuvre les membranes échangeuses d'ions et le champ électrique. Elle fut primitivement développée pour le dessalement des eaux saumâtres et la récupération du sel de mer. La découverte des membranes échangeuses d'ions et surtout l'élaboration de membranes ioniques homogènes, conductrices, peu perméables au solvant et fortement sélectives, a complètement renouvelé le procédé et a permis d'en élargir le domaine d'application [15]. Elle a été étendue à la déminéralisation de milieux très divers dans les domaines de l'industrie chimique, du traitement des eaux et de l'agroalimentaire.

Plus récemment, elle vient de trouver ses premières applications dans les biotechnologies :

- Déminéralisation de fluides contenant des biomolécules
- Extraction de molécules chargées obtenues par synthèse enzymatique ou par biosynthèse. Dans ce dernier cas, le procédé d'électrodialyse est couplé avec le fermenteur.

### III.2. PRINCIPE DE L'ELECTRODIALYSE [16] :

L'électrodialyse est une technique qui a longuement mûri. Les progrès technologiques ont porté sur deux points essentiels : les membranes et le procédé.

Si l'on fait circuler une solution dans les compartiments anioniques et cationiques, le mouvement des ions, sous l'effet d'un champ électrique perpendiculaire aux membranes, provoque la concentration de ceux-ci dans les compartiments adjacents.

L'électrodialyse (fig. 2) fait appel au champ électrique et à deux types de membranes échangeuses d'ions à savoir :

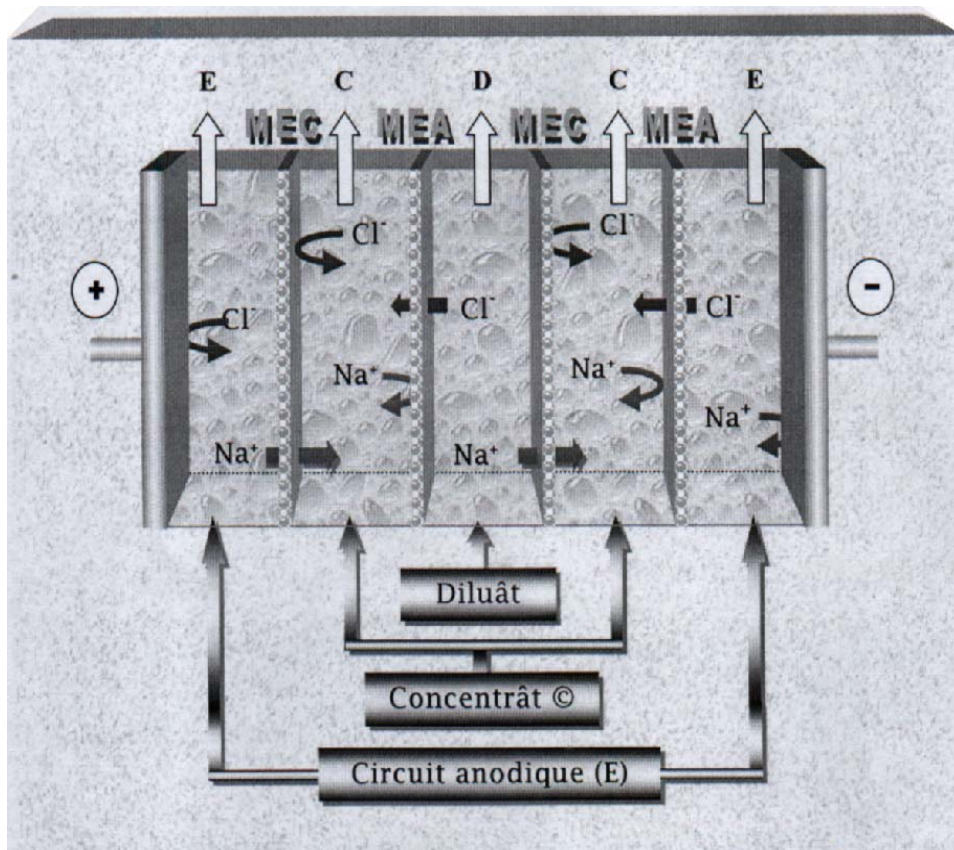
- Des membranes anioniques (perméable aux anions)
- Des membranes cationiques (perméable aux cations)

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.

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.

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.



**Figure 2** : principe de l'électrodialyse[16]

### III.3. LES TYPES DE MEMBRANES ECHANGEUSES D'IONS :

La meilleure terminologie scientifique les désigne sous le nom de membranes à exclusion ionique. Plus fréquemment, on utilise le terme de membranes permselectives ou membranes échangeuses d'ions (MEI). [16]

Les membranes utilisées en électrodialyse sont des membranes échangeuses d'ions qui se présentent sous la forme de feuilles dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,8mm. [16]

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. [17]

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.

#### III.3.1. Les types de membranes selon leurs modes de fonctionnement :

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

**a- Membranes monofonctionnelles :** Caractérisées par des sites de même signe, comme on peut distinguer deux groupes :

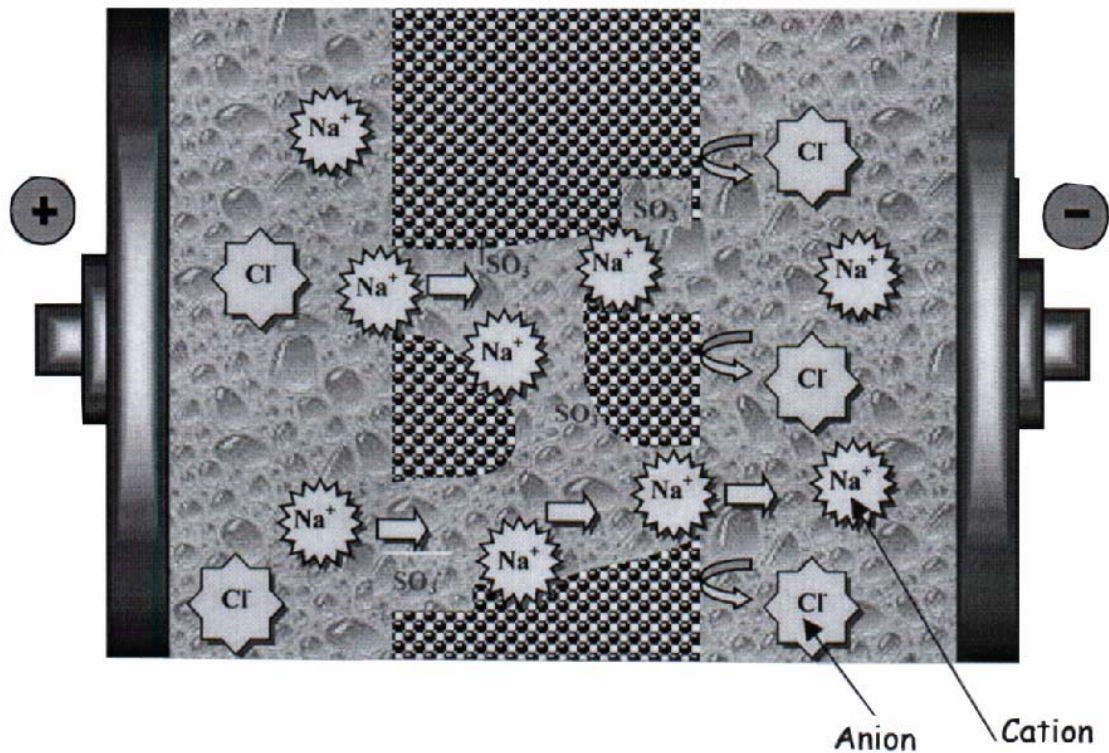
- **Les membranes échangeuses d'anions (MEA) :** dont les groupements ionisables sont chargés positivement et les ions chargés qui les équilibrent sont des anions. Ce type de membranes se comporte comme un conducteur ionique sélectif aux anions.
- **Les membranes échangeuses de cations (MEC) :** Dans ce cas les groupements sont chargés négativement et les ions équilibrants sont des cations, elles sont perméables uniquement aux cations.

Les principaux groupements ioniques fixés dans les MEI sont répertoriés dans le tableau 4. [18]

**Tableau 3** : Principaux groupements fixés dans les MEI.

MEC	MEA
Sulfonique : $\text{SO}_3^{-2}$	Alkyl Ammonium
Phosphorique : $\text{PO}_3^{-2}$	Vinylpyridinium : $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}$
Carboxylique : $\text{COO}^-$	Alkyl phosphonium : $\text{PR}_3^+$
Arsénique : $\text{AsO}_3^{-2}$	Alkyl sulfonium : $\text{SR}_2^+$

La figure 3 représente le principe de fonctionnement d'une membrane cationique

**Figure 3** : principe de fonctionnement d'un membrane cationique

**b- Membranes bifonctionnelles :** ce sont des membranes qui portent des groupements de polarités opposées ; elles sont classées selon la position relative des sites :

- **Les membranes amphotères :** Dont les groupements ionisables sont répartis de telle manière que la distance moyenne entre deux sites de signes opposés n'exède pas quelques dizaines d'angström.
- **Les membranes bipolaires :** Elles résultent de la juxtaposition d'une membrane anionique et d'une membrane cationique. Ces membranes permettent la dissociation des molécules d'eau en  $H^+$  et  $OH^-$ .
- **Les membranes mosaïques :** Elles sont constituées de fines tranches d'un milieu échangeur d'anions et d'un milieu échangeur de cations.

### III.3.2. Les types de membranes selon leurs modes de fabrication :

Du point de vue fabrication, on distingue deux types de membranes. [19]

- **Les membranes hétérogènes** qui sont constituées par des résines échangeuses d'ions enrobées d'un liant polymère (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polystyrène, etc.) inerte [20]. Les résines utilisées sont de type acide fort et base forte. Dans la plupart des cas, ce sont des copolymères styrène-divinylbenzène sur lesquels on a fixé des groupements fonctionnels ( $SO_3^-$  ou  $NR_3^+$ ).
- **Les membranes homogènes** qui sont obtenues par greffage d'un groupement fonctionnel sur un support inerte (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, téflon). Ce greffage peut être soit chimique, soit radiochimique. [21]

Les membranes homogènes ou hétérogènes doivent, pour être utilisées avec succès en électrodialyse, posséder les qualités principales suivantes :

- Très grande sélectivité ionique ;
- Faible résistance électrique ;
- Bonne résistance mécanique.

### III.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 :

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

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

$V_i, V_f$  : volume initial et final en l

F : nombre de Faraday

t : temps en seconde

n : nombre de cellules

### III.5. LES LIMITES DE L'ELECTRODIALYSE [16] :

Lorsqu'une tension est appliquée à une cellule d'électrodialyse dans le compartiment de diluât, les cations migrent à travers la solution transportant ainsi une partie de courant (l'autre partie étant transportée par les anions).

Simultanément, dans la membrane cationique, seuls les cations assurent la quasi-totalité du courant. La disposition en série électrique de ces zones implique qu'elles soient traversées par la même quantité de courant. Il en résulte que le flux de cations à travers la membrane cationique et à peu près le double du flux dans la solution créant ainsi un déficit en cations qui doit être compensé par un flux complémentaire amené au voisinage de l'interface solution membrane. Ce raisonnement s'applique également aux anions, ainsi qu'aux compartiments de concentration.

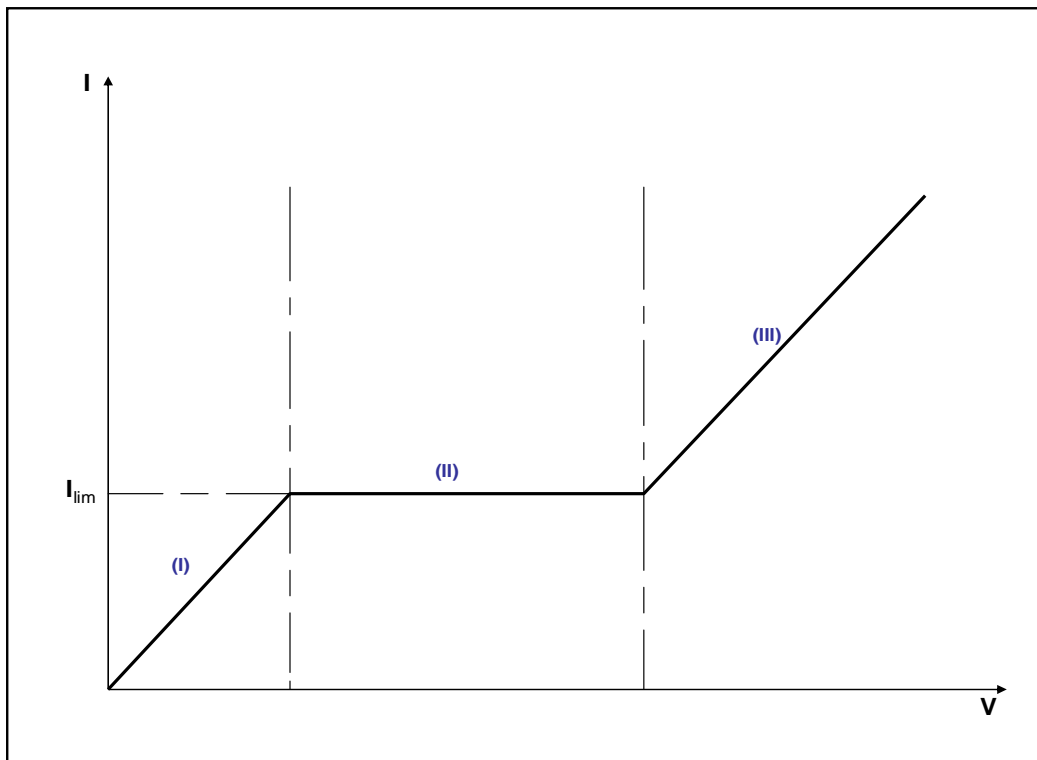
**a- polarisation primaire :**

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

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

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

La figure 4 nous permet de déterminer la valeur de densité du courant limite  $I_{lim}$ .



**Figure 4 :** Courbe intensité/Potentiel. Illustration du phénomène de polarisation primaire.

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

Dans la troisième région (III) où l'on constate une croissance au-delà du palier, ce phénomène correspond au transfert des ions  $H^+$  et  $OH^-$  issus de la dissociation de l'eau causée par l'augmentation de la tension. Le fonctionnement de l'électrodialyseur en cette région réduit considérablement la durée de vie de la membrane. [22]

Il faut pour cela, travailler avec des densités de courants inférieures à celle de la densité limite.

### **b- polarisation secondaire :**

Les membranes se trouvent dénaturées par suite d'utilisation de produits chimiques. La vitesse de cette dénaturation dépend des produits en présence et de la densité du courant électrique qui les traversent [23]. Le phénomène est la conséquence de quatre causes différentes. [24]

#### **b.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.

#### **b.2 Formation de dépôt :**

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

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

#### **b.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.

#### **b.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.



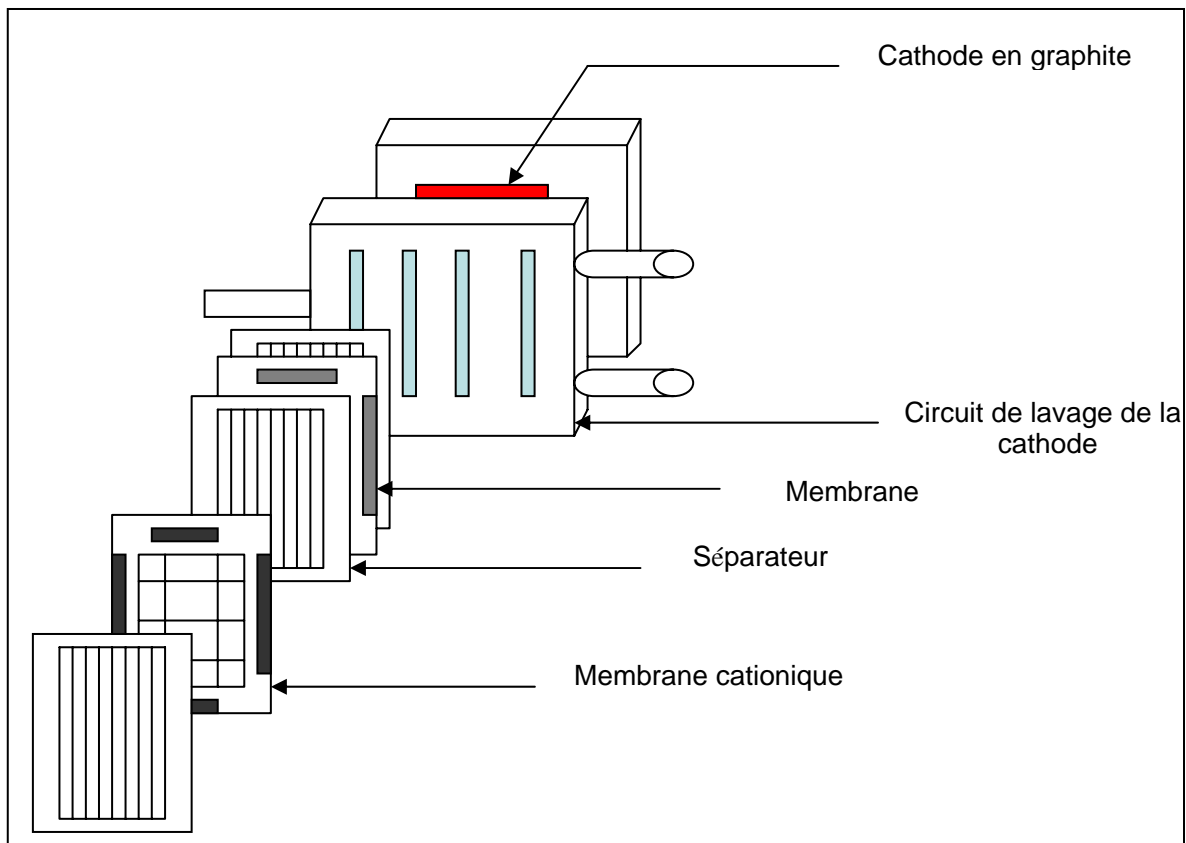
## III.6. TECHNOLOGIE DE L'ELECTRODIALYSE :

### III.6.1. Empilement des membranes d'électrodialyse

Les membranes anioniques et cationiques sont disposées alternativement dans un système de type filtre-presse (fig. 5). Entre chaque membrane, un *cadre séparateur* permet l'écoulement des fluides.

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.



**Figure 5 :** Empilement des membranes d'un électrodialyseur

### III.6.2. 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.

#### 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.

#### 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.

#### **IV.1. INTRODUCTION :**

Notre travail a pour but d'étudier la dénitrification d'une eau synthétique par électrodialyse en régime continu.

Dans un premier temps, nous étudions la dénitrification en mode discontinu.

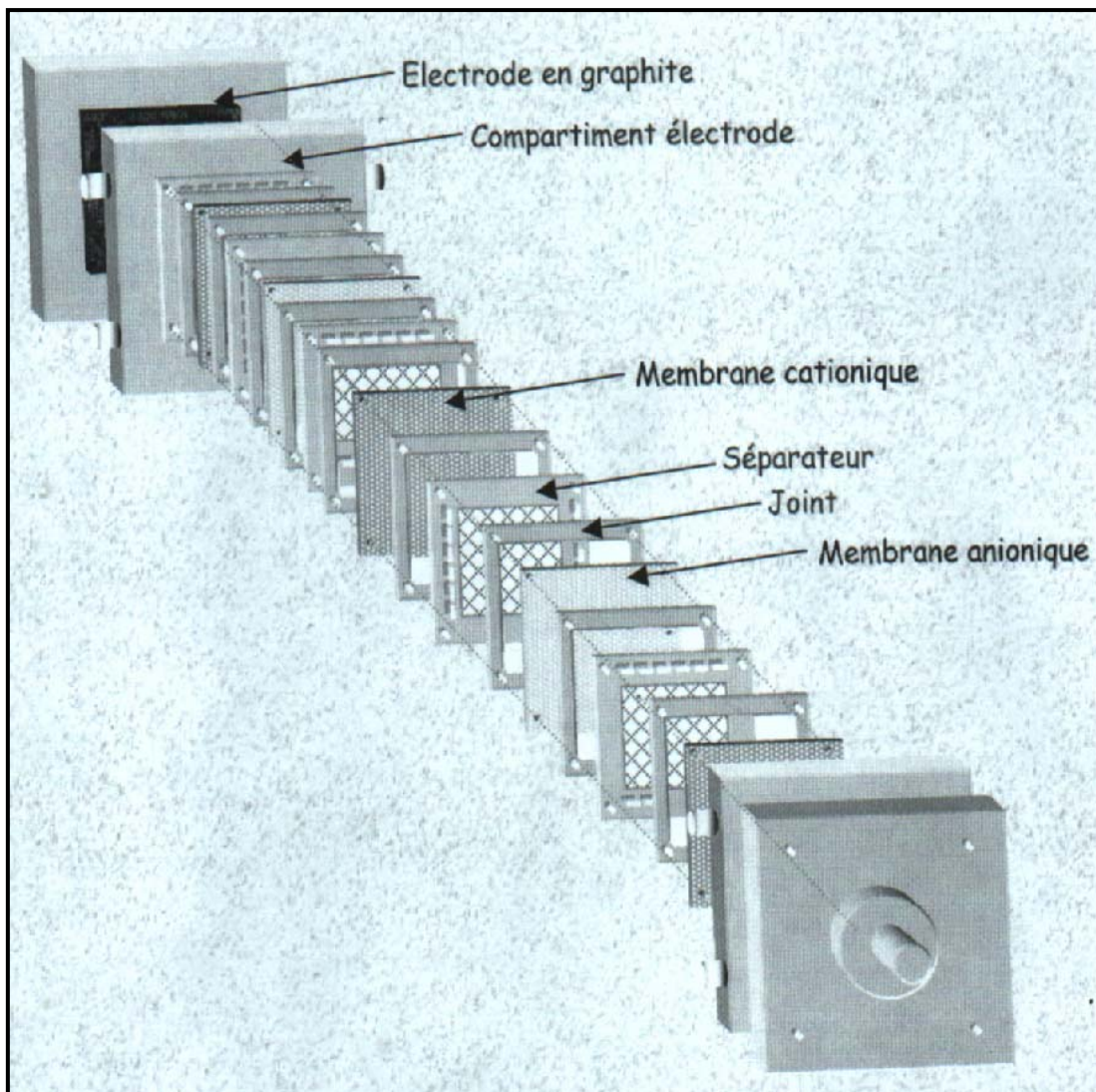
La seconde partie sera consacrée à la dénitrification en régime continu, dans cette dernière. Nous utilisons une eau synthétique dont la teneur en nitrates est de 200mg/l. Cette concentration est choisie en fonction de débit des pompes disponibles au laboratoire de biotechnologie. L'influence des anions chlorures et sulfates sur les performances du procédé fera l'objet de cette étude.

#### **IV.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL :**

Nos essais de dénitrification sont réalisés sur un pilote de laboratoire à deux compartiments. L'électrodialyseur utilisé lors de nos travaux de dénitrification est de type **P1** ; L'empilement de cet électrodialyseur est représenté sur la figure 6. 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<sup>2</sup>. Aux deux extrémités du dispositif se trouvent des électrodes en graphite munies d'un circuit de rinçage.

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

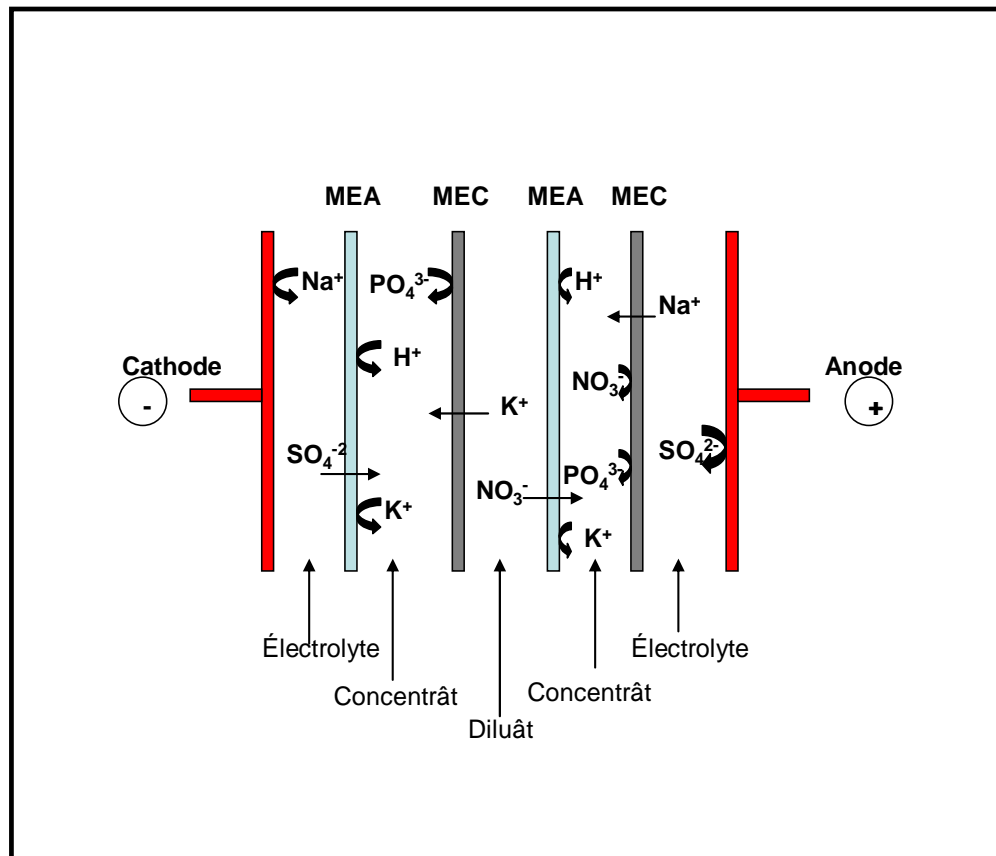
Les compartiments sont alimentés en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue hydraulique.



**Figure 6** : vue éclatée du module de l'électrodialyseur type Aqualiser

La figure 7 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse, qui est constituée de 3 circuits hydrauliques dans lesquels circulent les électrolytes, séparés par des membranes cationiques et anioniques.

Sous l'action d'un champ électrique, les anions migrent vers l'anode et les cations vers la cathode, en traversant respectivement les membranes anioniques (MEA) et les membranes cationiques (MEC). La disposition alternée des membranes fait que les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtés par les membranes anioniques, et réciproquement. Il en résulte, une augmentation de la concentration dans les compartiments concentrât et une diminution dans le compartiment diluât.



**Figure 7 :** Principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse

#### IV.2.1. Matériels utilisés :

Nous avons regroupé dans le tableau 4, les principaux constituants de l'électrodialyseur et les divers appareils de mesures reliés à ce dernier.

**Tableau 4** : Différents 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

Nos essais de dénitrification par électrodialyse sont réalisés à température ambiante ; une fois le champ électrique appliqué nous avons prélevé des échantillons de 5 ml dans les compartiments diluât et concentrât.

#### IV.2.2. Produits utilisés :

Le tableau 5 représente les concentrations initiales des solutions contenues dans les différents compartiments de l'électrodialyseur.

**Tableau 5** : Conditions opératoires des essais.

Circuits	Solutions	Concentrations (M)	Volume (l)
Concentrât	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,1	1
Diluât	$\text{KNO}_3$	/	/
Electrodes	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,1	1,5

#### IV.2.3. Méthodes d'analyse :

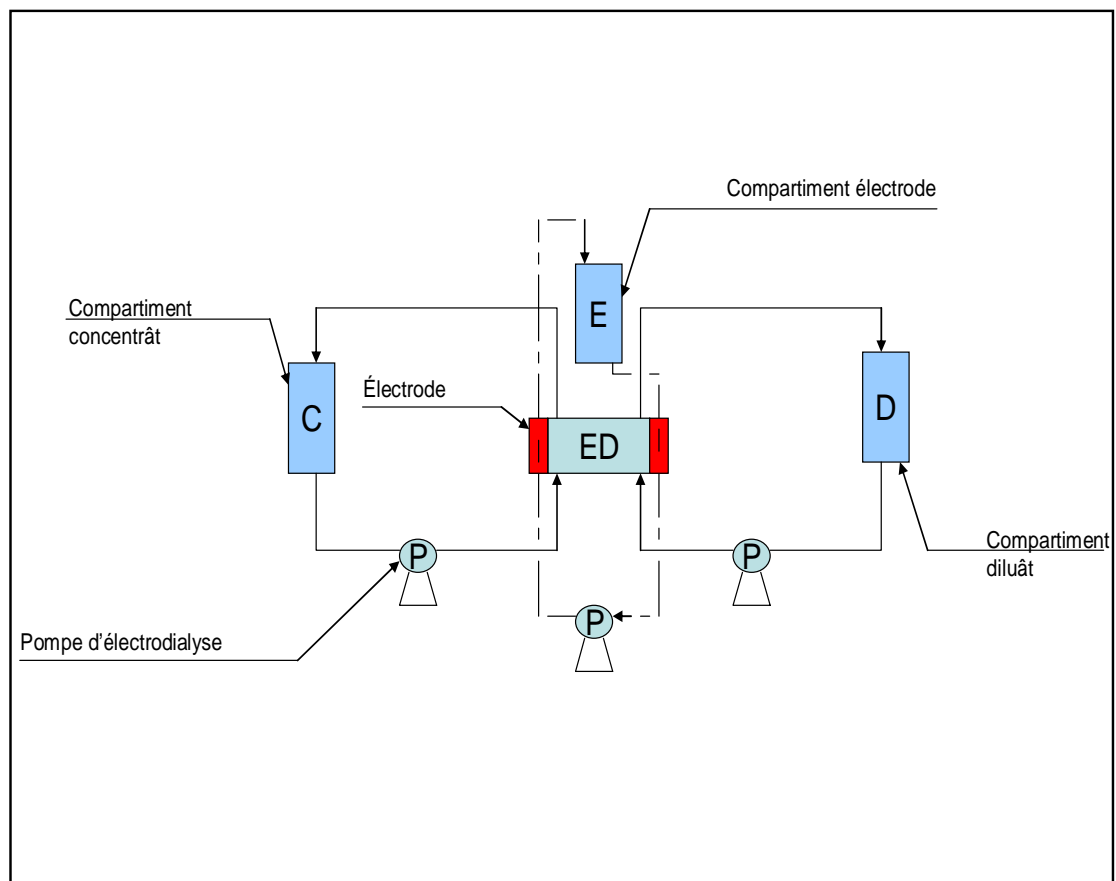
Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des ions nitrates et sulfates alors que le dosage des chlorures sont dosés par la méthode volumétrique. Le détail de ces méthodes est résumé en annexe.

### IV.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

#### IV.3.1. Partie discontinue :

Ces premiers essais ont été réalisés afin d'étudier l'électrodialyse en circuit fermé et ce en déterminant la concentration limite et son influence sur les performances de cet appareil. Pour ce faire, nous avons réalisé des essais de dénitrification pour différentes concentrations initiales en nitrates de potassium.

Le schéma de mode de fonctionnement d'un électrodialyseur en régime discontinu est représenté sur la figure 8,

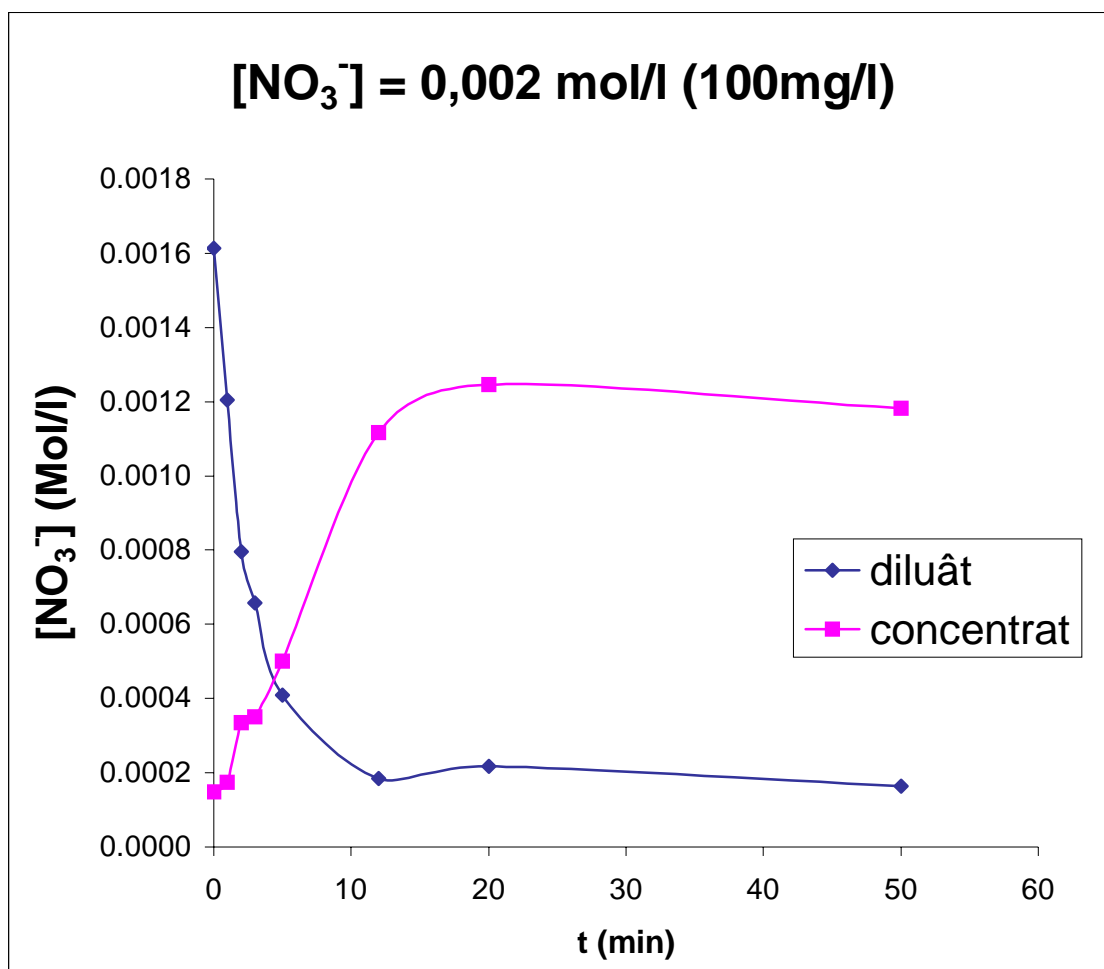


**Figure 8 :** procédé discontinu d'un électrodialyseur.

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.

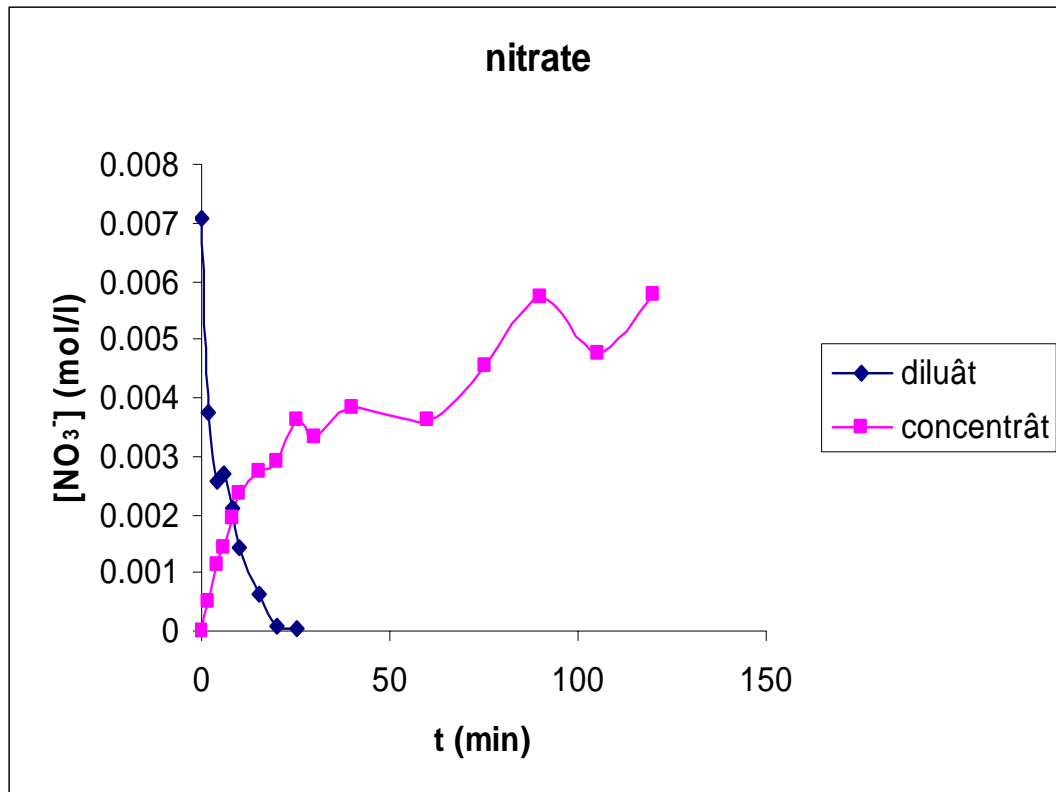
Sous l'effet du champ électrique, les ions  $K^+$  et  $NO_3^-$  provenant du nitrate de potassium circulant dans le compartiment Diluât vont migrer en sens opposé vers le compartiment Concentrât en traversant respectivement la membrane CMV et AMV.

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 9, 10 et 11.

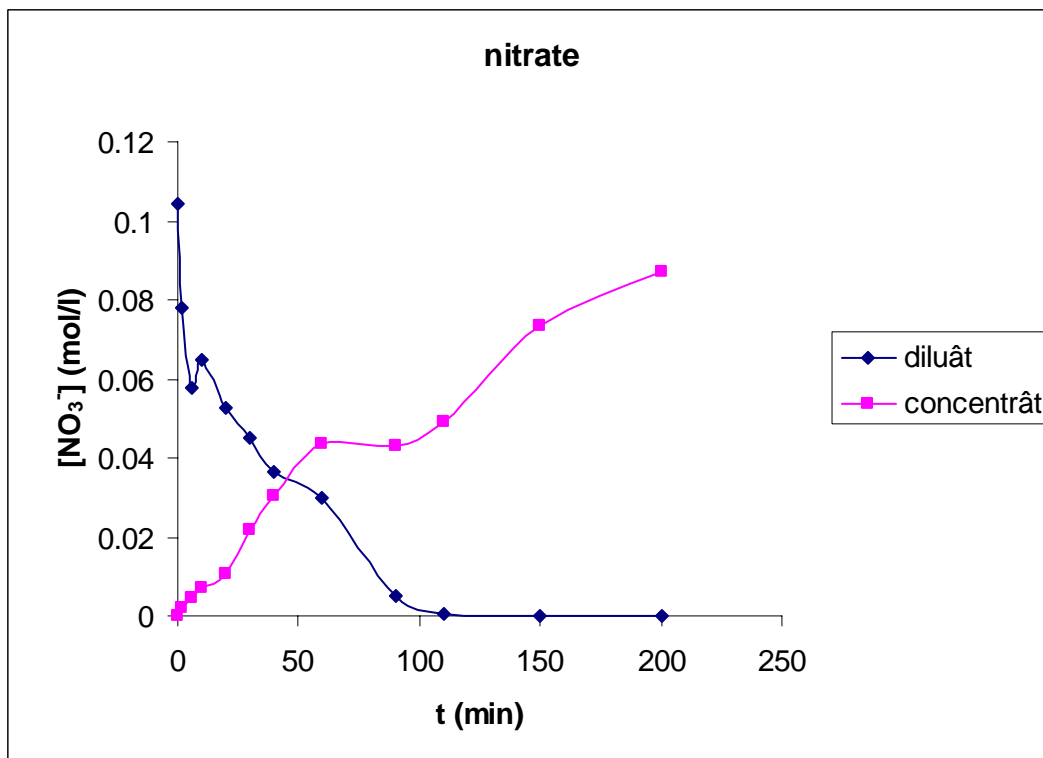


**Figure 9 :** Evolution des concentrations en ions nitrates dans les compartiments diluât et concentrât pour une concentration initiale égale à 100 mg/l ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l)





**Figure 10 :** Evolution des concentrations en ions nitrates dans les compartiments diluât et concentrât pour une concentration initiale égale à 450 mg/l (0,01 mol/l).



**Figure 11 :** Evolution des concentrations en ions nitrates dans les compartiments diluât et concentrât pour une concentration initiale égale à 6800 mg/l (0,1 mol/l).

Lors de ces essais, nous remarquons une diminution progressive et presque totale en ions nitrates dans le compartiment diluât. Pour une concentration de 0,01 mol/l, après 25 min, la teneur en nitrates dans le diluât est déjà en dessous de  $0,08 \cdot 10^{-3}$  mol/l et dans l'autre cas (0,1 mol/l), elle est en dessous de  $0,24 \cdot 10^{-3}$  mol/l après 150 min, dans ce dernier cas la dénitrification est un peu longue car nous travaillons à forte charge. Ces résultats impliquent une bonne efficacité de l'électrodialyseur où nous atteignons pour les 3 concentrations initiales utilisées un rendement de dénitrification de plus de 99%. Cependant, dans le Concentrât, nous obtenons de faibles rendements de récupération. Ceci peut s'expliquer par le fait que la membrane anionique retient une certaine quantité des ions nitrates jusqu'à saturation.

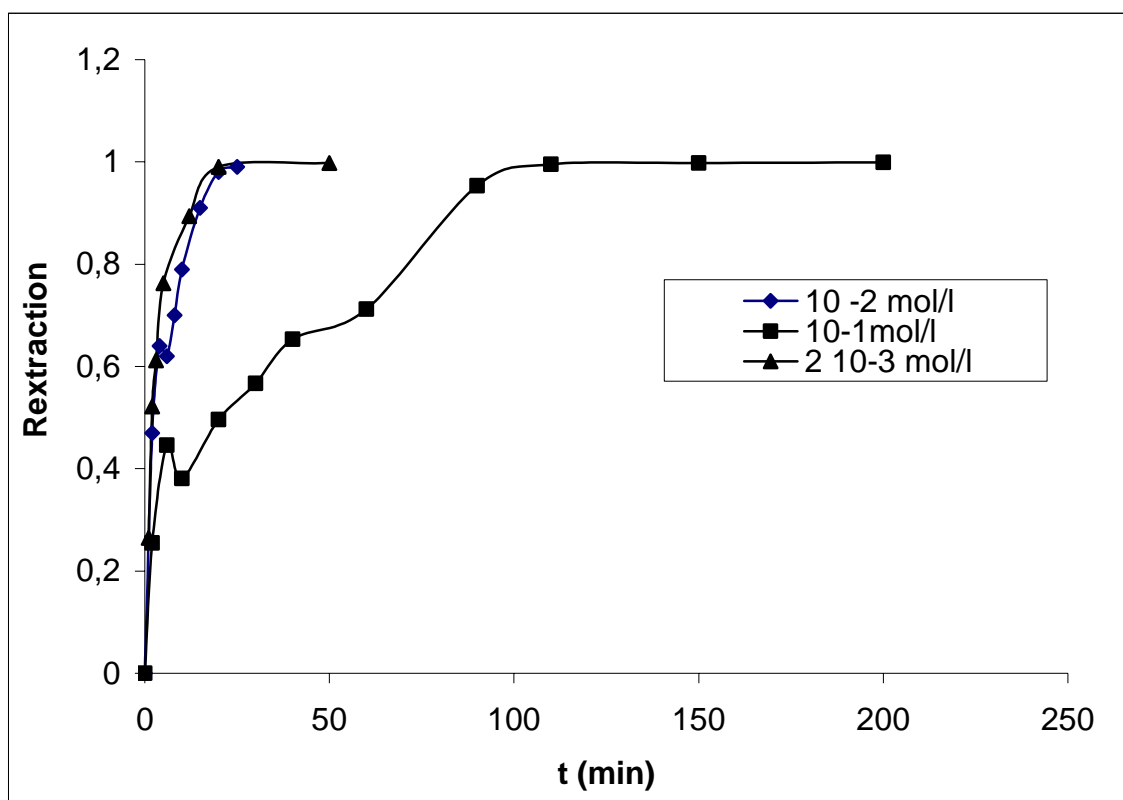
Afin de confirmer ces observations, nous allons calculer les rendements d'extraction et de récupération à partir de la formule suivante :

$$R_{\text{ext}} = (C_i - C_f)/C_i$$

$C_i$  : Concentration initiale en nitrates.

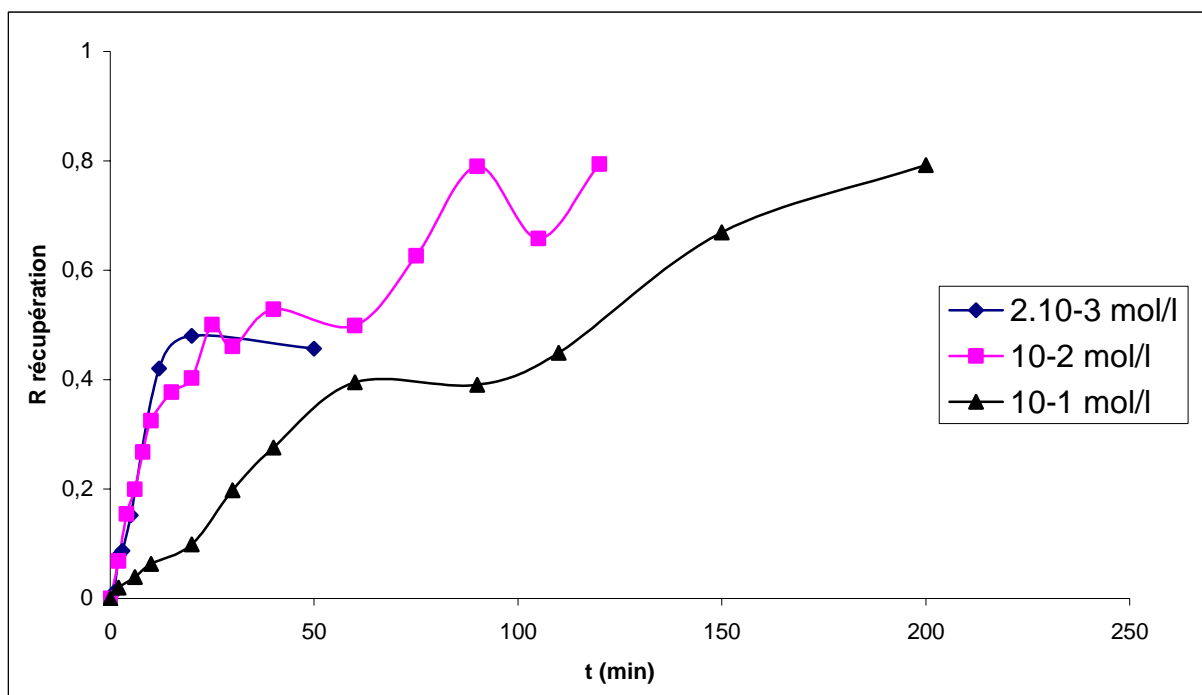
$C_f$  : Concentration finale en nitrates.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 12 et 13.



**Figure 12** : Evolution de rendement d'extraction des nitrates dans le **diluât** pour les différentes concentration utilisées

Les rendements d'extraction représentés sur la figure 12 montrent une croissance très significative pour atteindre un palier à environ 99% après 20 min dans le premier cas, 25 min dans le deuxième cas (0,1 mol/l) et il atteint 99,5% après 110 min dans le troisième cas, ce qui implique une grande efficacité de l'électrodialyseur. Nous remarquons cependant que ce dernier est fonction de la concentration initiale en ions contenue dans la solution

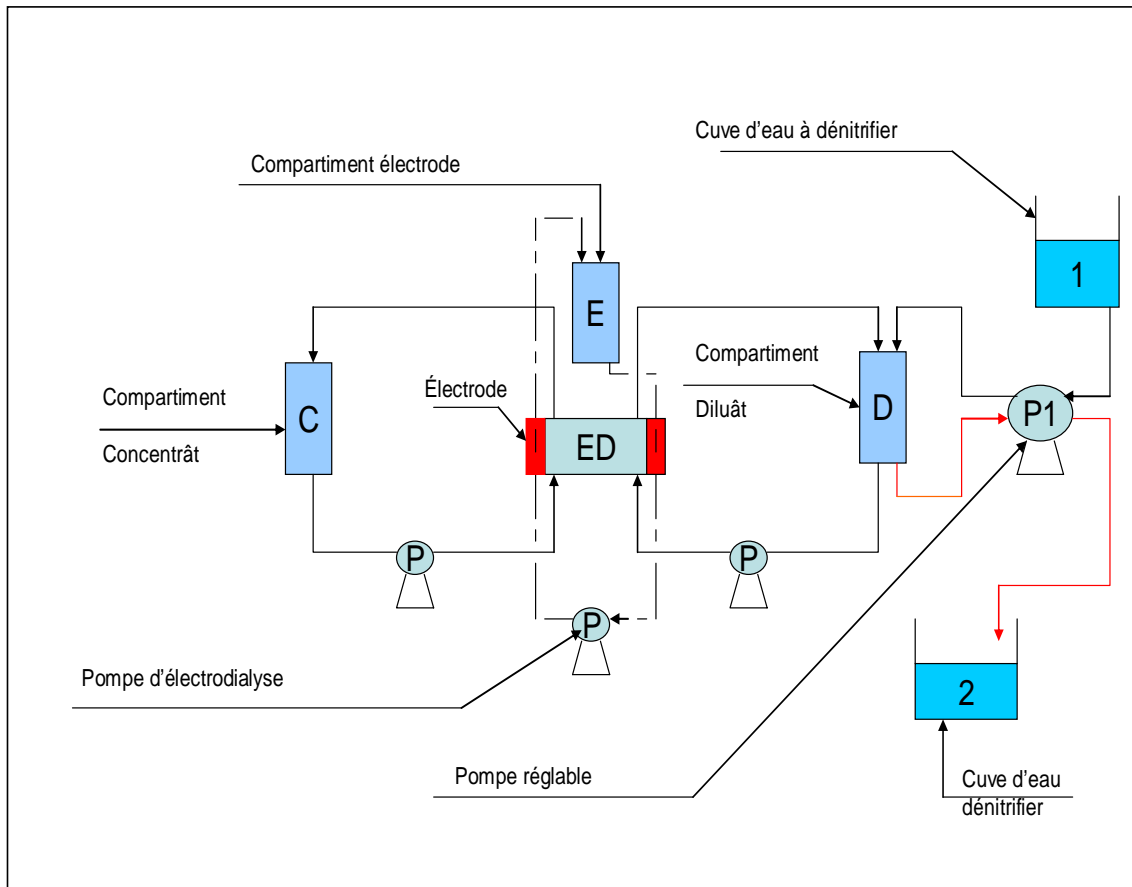


**Figure 13 :** Evolution de rendement de récupération des nitrates dans le **concentrât** pour les différentes concentration utilisées

Dans le Concentrât, nous avons obtenu des rendements de récupération ne dépassant pas les 80%. 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'électrodialyse 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.

### IV.3.2. Partie continue :

L'objectif principal de cette étude est de réaliser une dénitrification par électrodialyse en régime continu. Pour cela, nous avons réalisé le montage schématisé sur la figure 13 où nous avons relié au compartiment diluât un bac rempli d'eau chargée en nitrate par le biais d'une pompe péristaltique. Cette dernière va aspirer l'eau chargée en polluant et la transférer dans le compartiment diluât, et qui va par la suite traverser les différentes membranes anioniques et cationiques. A la sortie, la solution dépourvue en ions va être récupérée dans un bac de récupération.



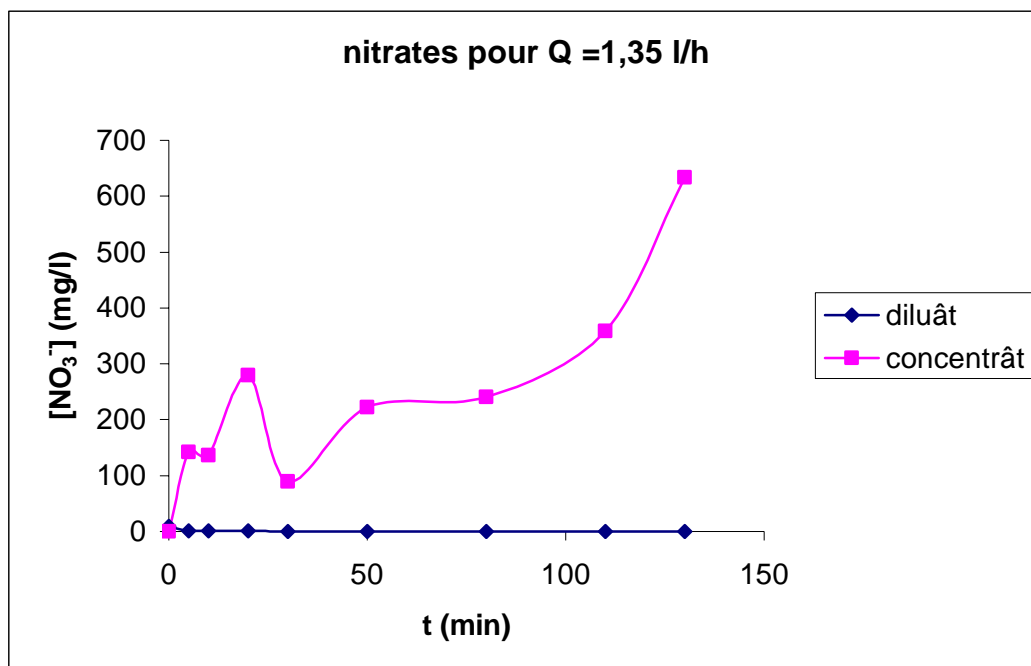
**Figure 14 :** Procédé continu d'un électrodialyseur.

Donc, notre but dans cette partie est d'optimiser le débit d'alimentation de l'eau à dénitrifier et ce de telle sorte que la concentration en nitrates à la sortie soit aux normes internationales exigées ( $[\text{NO}_3^-] \leq 50 \text{ mg/l}$ ). Les différents débits fournis par la pompe sont les suivants : 1,35 l/h, 2,7 l/h et 4,6 l/h.

De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédant portant sur l'analyse des eaux provenant des différentes régions de l'Algérie, la concentration maximale et la plus abondante été de l'ordre de 100 mg/l. C'est pour cette raison que nous allons choisir cette dernière dans notre étude.

Lors de nos essais de dénitrification en système continu, en appliquant les différentes valeurs du débits et une concentration initiales en nitrate de 100 mg/l, nous avons suivi l'évolution de la concentration des ions nitrates au cours du temps dans les compartiments diluât et concentrât. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 15, 16 et 17.

Les figures 18 et 19 représentent respectivement l'évolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour les différents débits utilisés.



**Figure 15 :** Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour  $Q=1,35 \text{ l/h}$ .

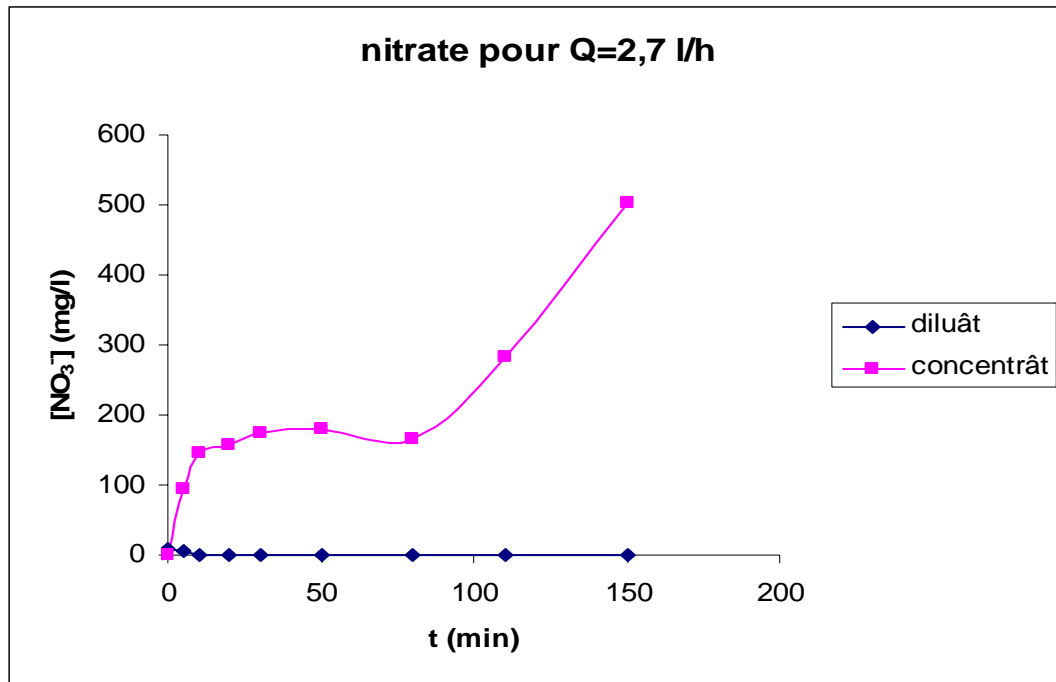


Figure 16 : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour  $Q=2,7$  l/h

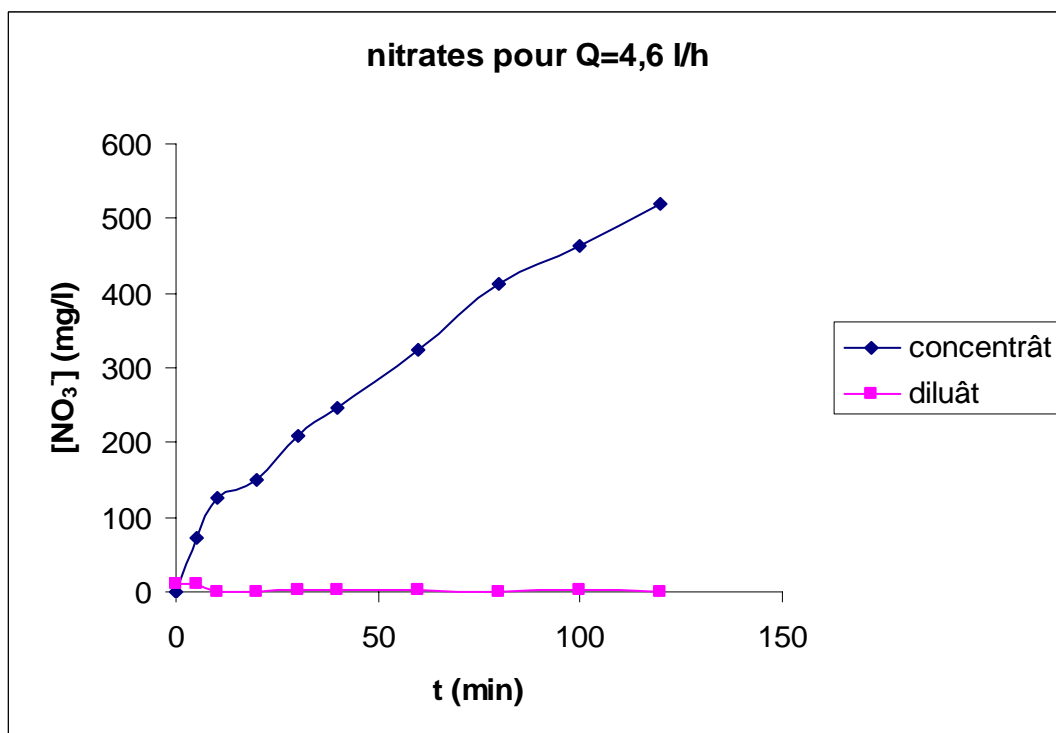


Figure 17 : Evolution des nitrates dans le diluât et le concentrât pour  $Q=4,6$  l/h

**Remarque :** Le débit maximum que peut fournir la pompe péristaltique est de 4,6 l/h.

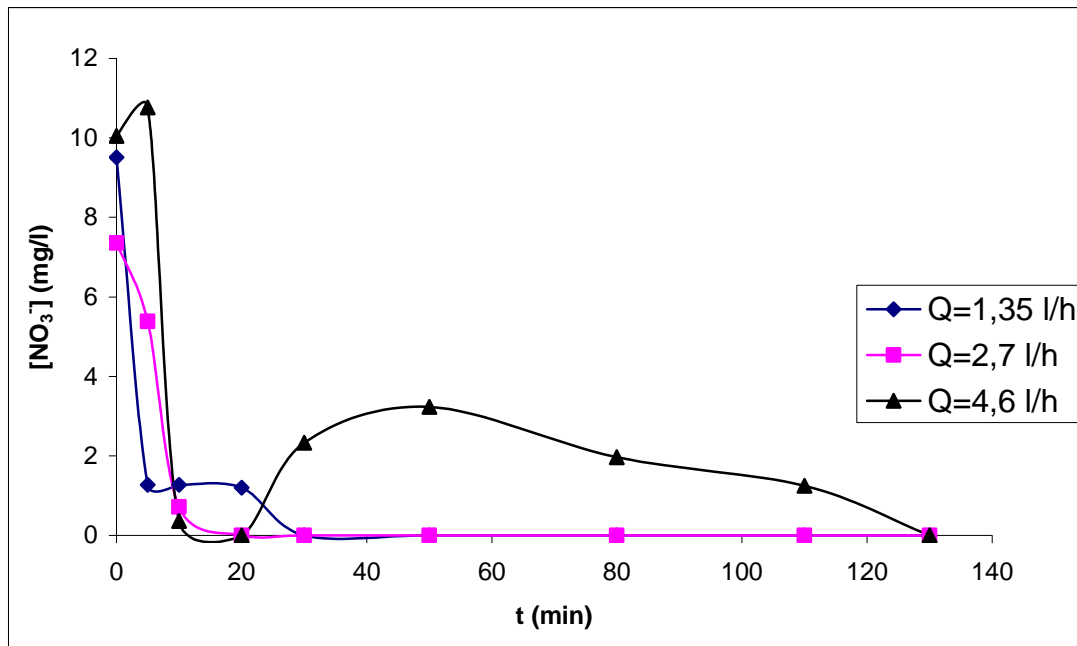


Figure 18 : Evolution des nitrates dans le diluât pour les différents débits utilisés

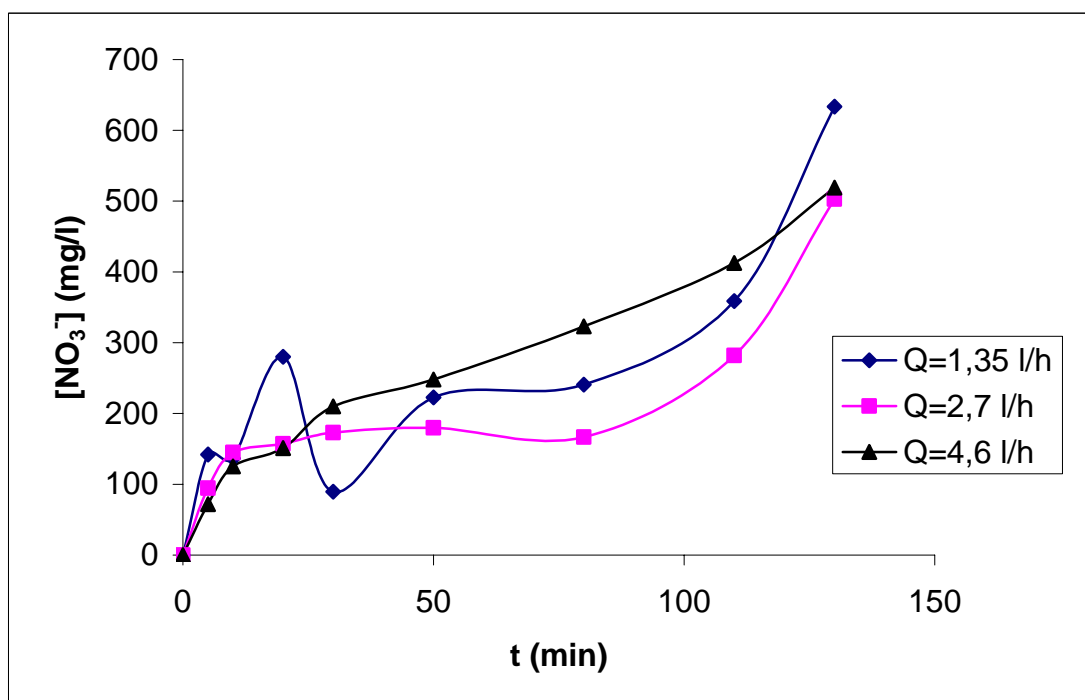


Figure 19 : Evolution des nitrates dans le concentrât pour les différents débits utilisés

Nous constatons, d'après les courbes représentées sur les figures ci-dessus, une dénitrification quasi-totale et très rapide dans le compartiment diluât et ce pour toutes les valeurs du débit d'alimentation utilisé.

Dans le compartiment concentrât, nous remarquons une augmentation de la concentration en nitrates ce qui indique le bon fonctionnement de l'électrodialyseur.

Au vu de ces premiers résultats, nous pouvons dire que pour une concentration de 100 mg/l, la dénitrification est quasi-totale, en un temps relativement très court, cependant afin d'étudier l'influence des autres ions sur la technique de dénitrification en régime continu, il a été nécessaire d'augmenter la concentration initiale en nitrate pour pouvoir la compétitivité des ces ions. (Chlorure, sulfates avec les nitrates)

#### **IV.3.2.1. Influence des ions chlorures et sulfates sur la dénitrification par électrodialyse :**

Les membranes échangeuses d'ions n'étant pas sélectives, en effet les ions autres que les nitrates présents dans l'eau peuvent traverser la MEA et les concurrencer lors de leur migration.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet des principales espèces anioniques contenues dans les eaux naturelles, à savoir les chlorures et les sulfates sur la dénitrification par électrodialyse. Le choix des concentrations est relié aux teneurs retrouvées dans les eaux naturelles algériennes.

##### **IV.3.2.1.1. Influence de la teneur en ions chlorures :**

Nous avons effectué nos expériences en utilisant un courant de 0,05 A correspondant à une densité de courant de  $7,2 \text{ A/m}^2$ . Le compartiment diluât contient 1 litre d'une eau à 10 mg/l en  $\text{NO}_3^-$  et est alimenté par une cuve de 10 litres contenant un mélange de sels ( $\text{KNO}_3$  et  $\text{NaCl}$ ), où la concentration des nitrates étant fixée à 200 mg/l. Deux concentrations initiales en chlorures ont été utilisées, à savoir 200 mg/l pour le premier essai et 400 mg/l pour le deuxième. Les autres conditions opératoires restent inchangées. Les résultats sont illustrés sur les figures présentées ci-contre :



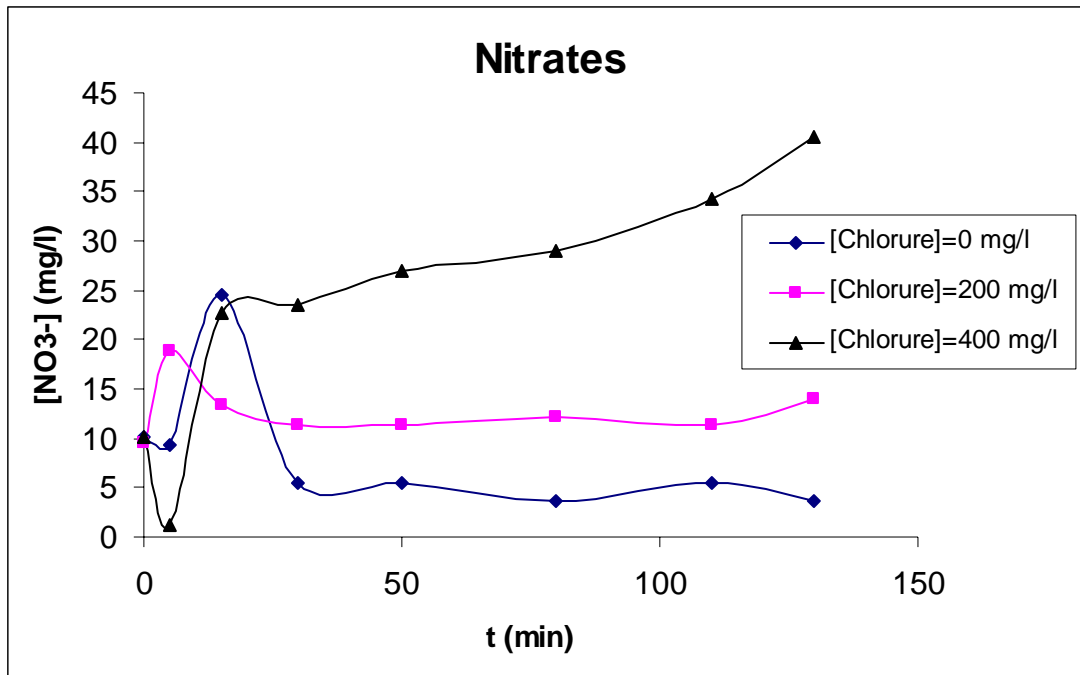


Figure 20 : Evolution de la teneur en nitrates dans le *diluât* en présence des différentes concentrations en chlorures.

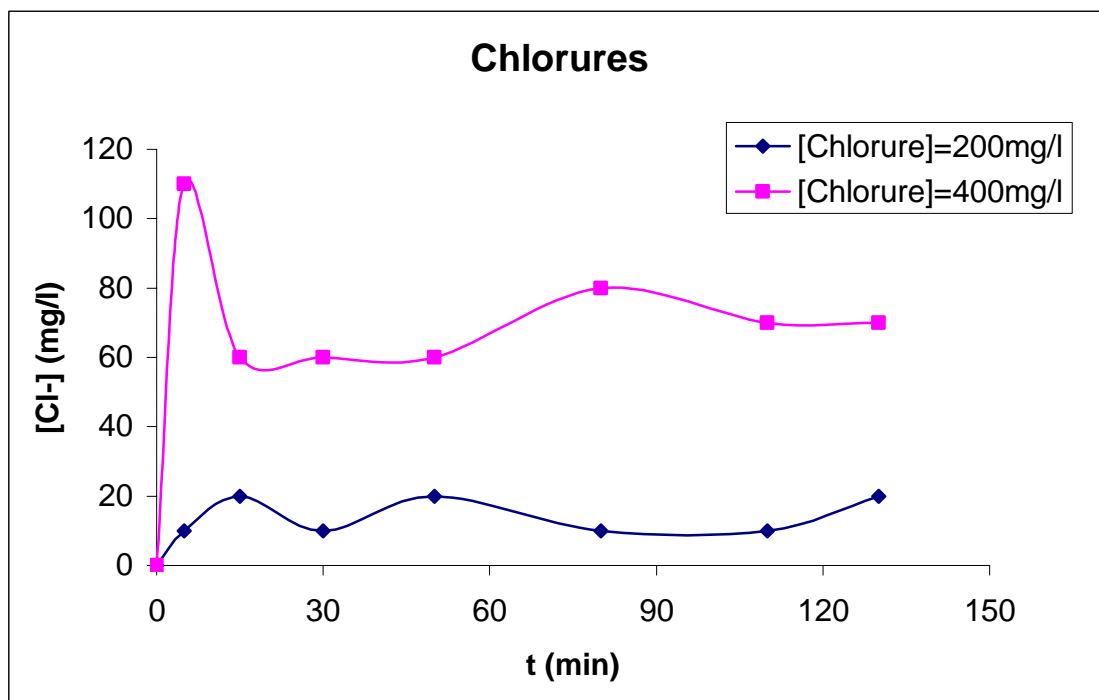


Figure 21 : Evolution de la teneur en chlorures dans le *diluât* en fonction du temps.

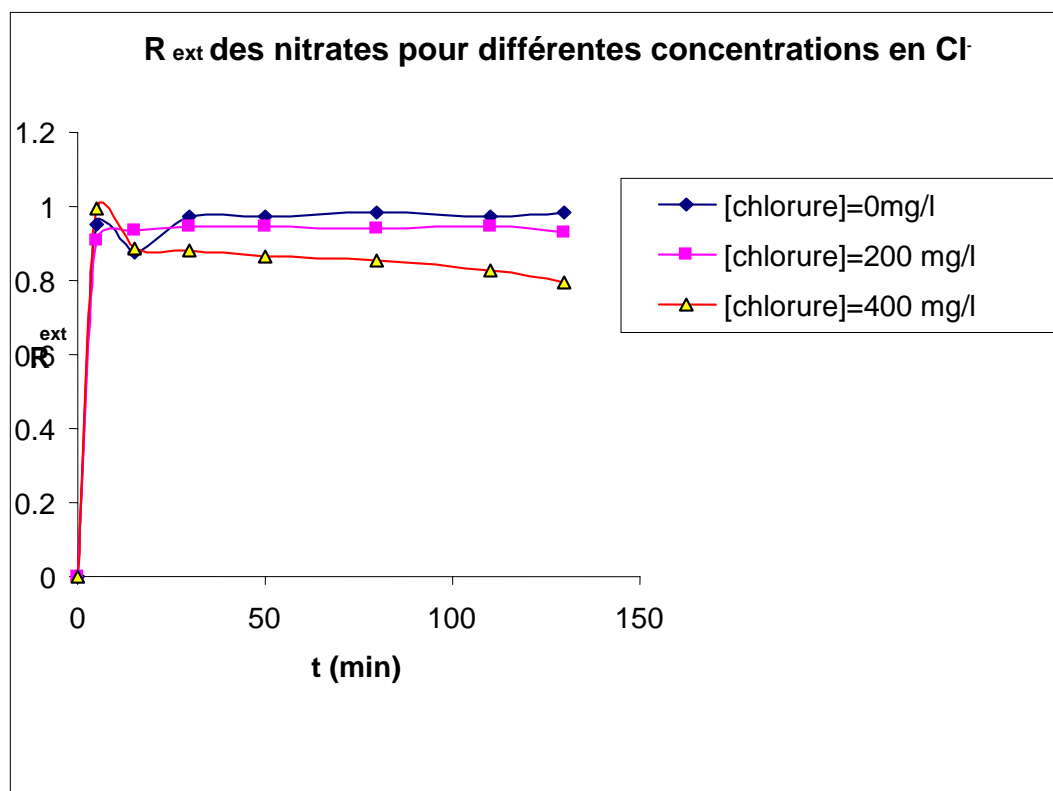
Nous faisons remarquer que nous débutons avec une concentration de 10 mg/l dans le diluât, l'augmentation de la concentration en nitrate s'explique par un arrivage constant de ces derniers dans ce compartiment du fait que notre alimentation contient 200 mg/l, et la dénitrification est observée à partir de 10 minutes et ce quelque soit la teneur en chlorure utilisée.

En absence des chlorures nous obtenons une dénitrification presque totale, où la concentration en ion nitrate diminue de 200 mg/l jusqu'à 5 mg/l.

Nous remarquons également, que l'augmentation des ions chlorure fait diminuer le rendement de dénitrification, ceci est dû à la compétition qui existe entre les deux ions.

Quant à la migration des chlorures du diluât, elle est décrite sur la figure 21, nous en retenons une concentration finale de l'ordre de 70 mg/l pour une concentration initiale de 400 mg/l de chlorures et de 20 mg/l pour 200 mg/l ; ceci montre bien que l'élimination des chlorures s'est fait en même temps que celle des nitrates.

Pour confirmer ces observations, nous avons tracé les rendements d'extractions pour chaque manipulation, nous les retrouvons sur la figure ci-dessous.



**Figure 22 :** Suivi des rendements d'extractions des ions nitrates dans le *diluât*.

La figure 22 confirme bien les résultats obtenus précédemment, où nous remarquons que le rendement d'extraction est inversement proportionnel à la concentration initiale en ions chlorures, plus la concentration augmente, plus le rendement est faible. Il est de l'ordre de 98% en absence des ions chlorure. Pour une concentration de 200 mg/l, le rendement d'extraction a une valeur de 93%, et pour une concentration de 400 mg/l, il atteint les 80%.

Le suivi des différentes concentrations des chlorure et nitrates dans le concentrât est représenté sur les figures 23 et 24

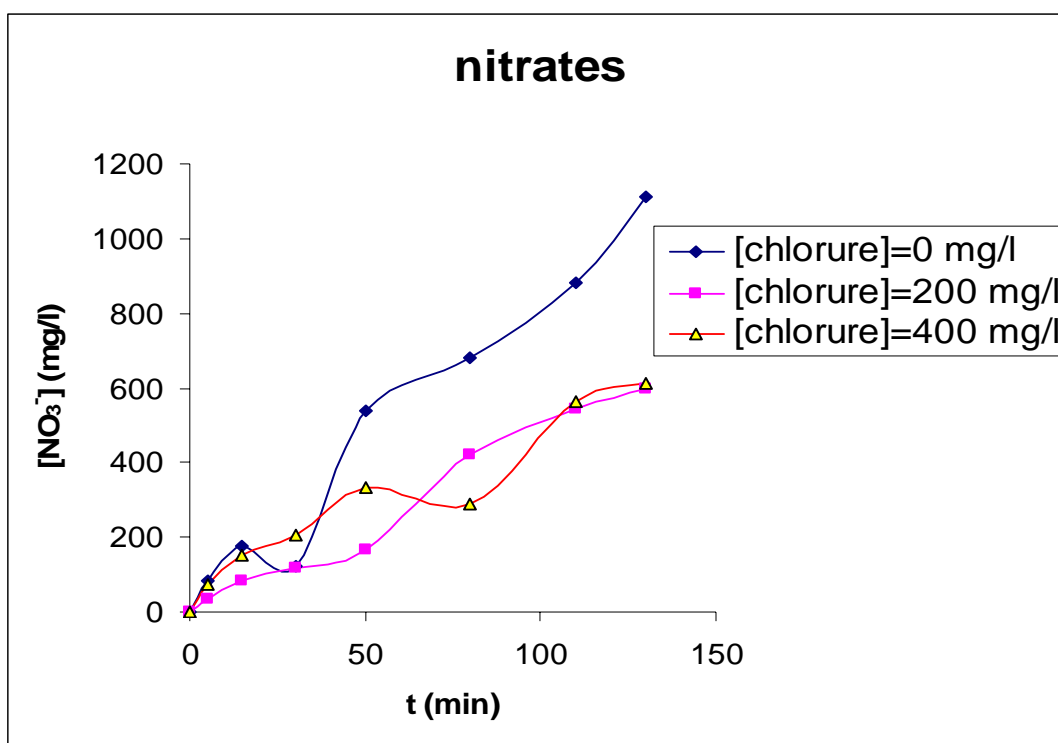
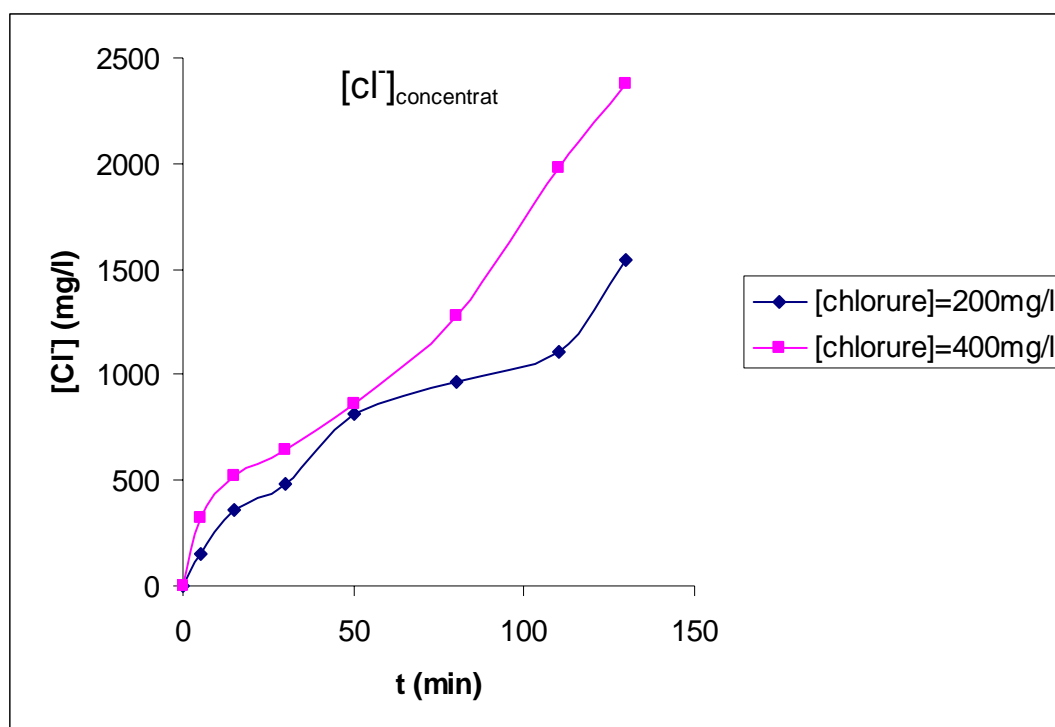


Figure 23 : Evolution des nitrates dans le *concentrât* en présence des ions chlorures.



**Figure 24 :** Suivi des chlorures dans le *concentrât* en fonction du temps.

La figure 23 qui représente la récupération des nitrates dans le concentrât fait apparaître d'une part un décalage au delà des 30 premières minutes entre la courbe de l'essai où la concentration en chlorures est nulle et les deux autres courbes. Ce phénomène dû à la compétition entre les deux anions pour traverser les membranes, donc en présence des chlorures, la vitesse de migration des nitrates vers le concentrât diminue. D'autre part, nous remarquons d'après les deux courbes correspondant à 200 mg/l et 400mg/l en chlorures que ce passage entre ces deux concentrations n'a pas une grande influence sur la migration des nitrates vers le concentrât.

La progression des chlorure dans le concentrât est représentée sur le figure 24, nous y avons constaté une même allure de croissance pour les deux courbes dans les premières 50 minutes, puis au-delà des 50 minutes, la teneur en chlorures pour la solution dont la concentration initiale est de 400 mg/l croît rapidement dans le compartiment concentrât.

Cependant afin de pouvoir comparé la vitesse de migration des nitrates et des chlorures, nous allons tracé leurs évolutions en fonction du temps pour une même concentration initiale et ce aussi bien dans le diluât que dans le concentrât. Les résultats sont représentés sur les figures 25 et 26:

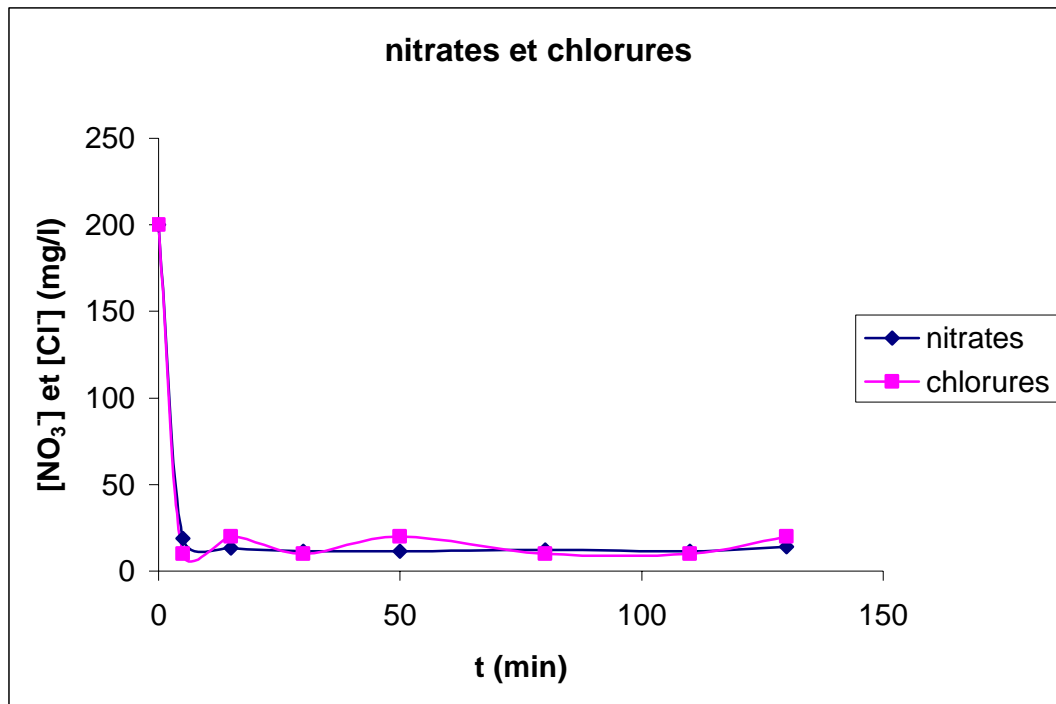


Figure 25 : Evolution des nitrates et des chlorures en fonction du temps dans le *diluât*.

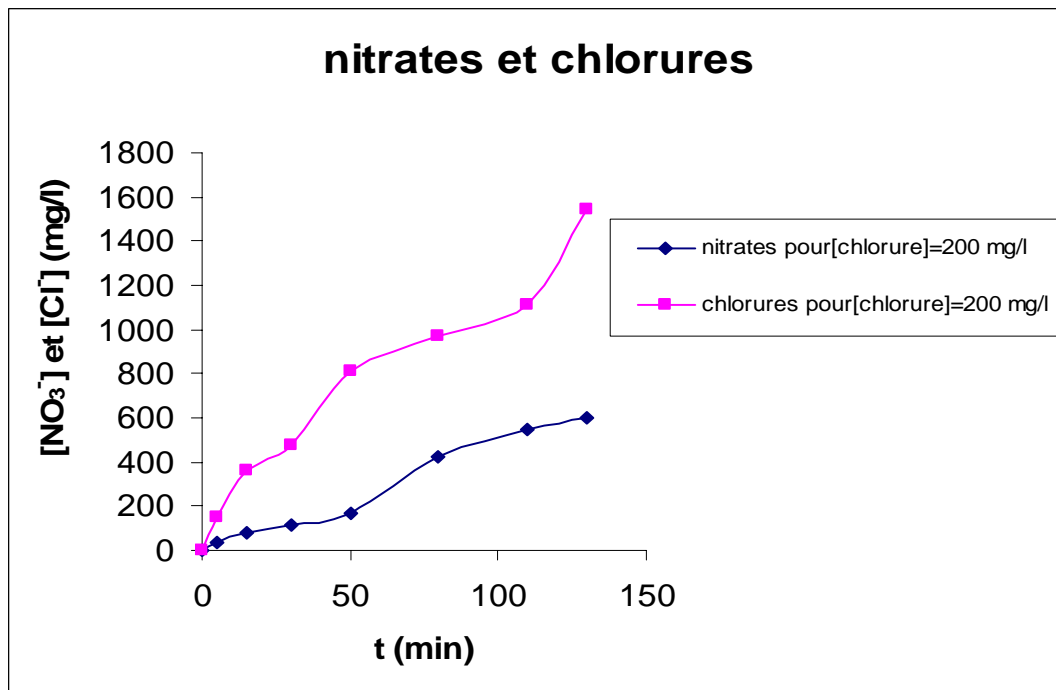


Figure 26 : Evolution des nitrates et chlorures dans le *concentrât*.

La figure 25 correspondant à l'évolution des ions nitrates et chlorures dans le diluât présente des courbes en superposition, ce qui nous révèle que la sortie des deux anions se fait pratiquement à la même vitesse. Par contre, la figure 26 qui représente l'évolution des deux ions dans le compartiment concentrât, montre que les chlorures arrivent les premiers dans le concentrât. Cela peut être expliqué par le fait que les nitrates ont une plus grande affinité pour la membrane et s'adsorbent sur cette dernière jusqu'à saturation.

#### IV.3.2.1.2. Influence de la teneur en ions sulfates :

Parallèlement aux chlorures, nous avons effectué d'autres essais à différentes teneurs en sulfates (200 et 400 mg/l). Les autres conditions opératoires ont été maintenues fixes. Sauf pour le diluât où nous avons fait dissoudre en plus du nitrate de potassium, du sulfate de sodium afin d'évaluer l'influence des ions sulfates sur la dénitrification par électrodialyse en régime continu. Le dosage des nitrates et sulfates nous permet d'obtenir les résultats présentés ci-dessous.

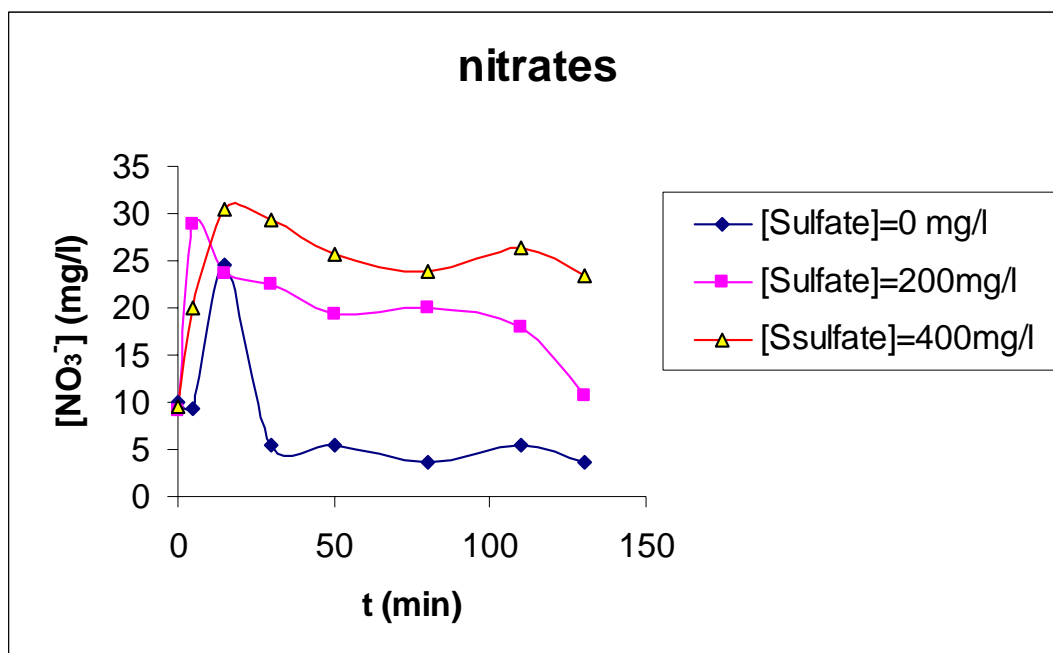
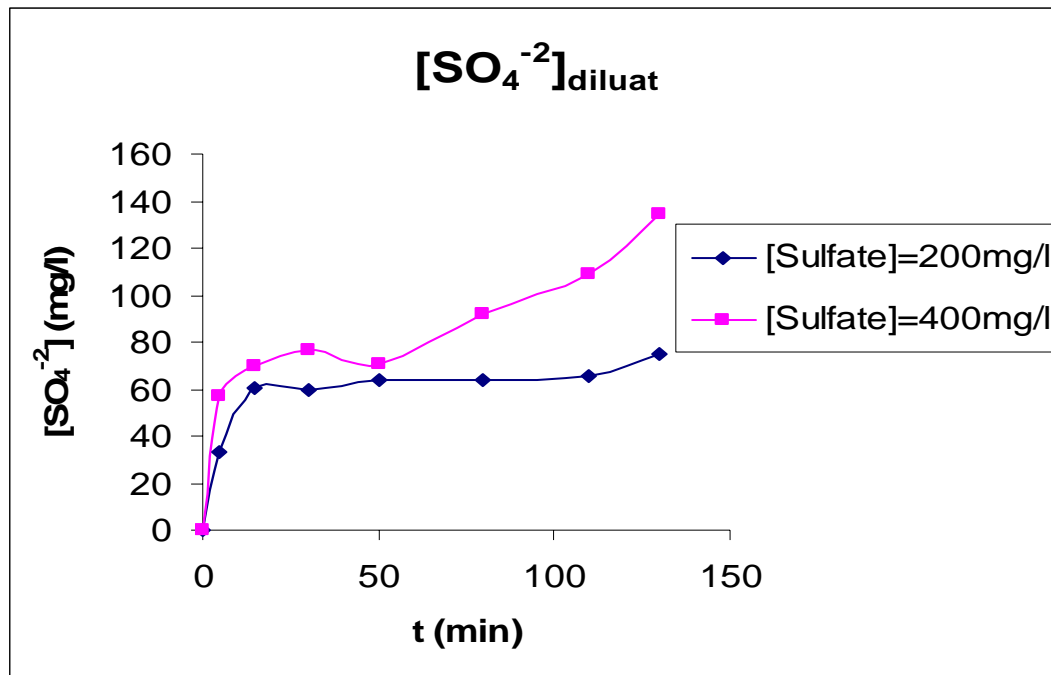


Figure 27 : Evolution des nitrates dans le *diluât* en présence des sulfates.

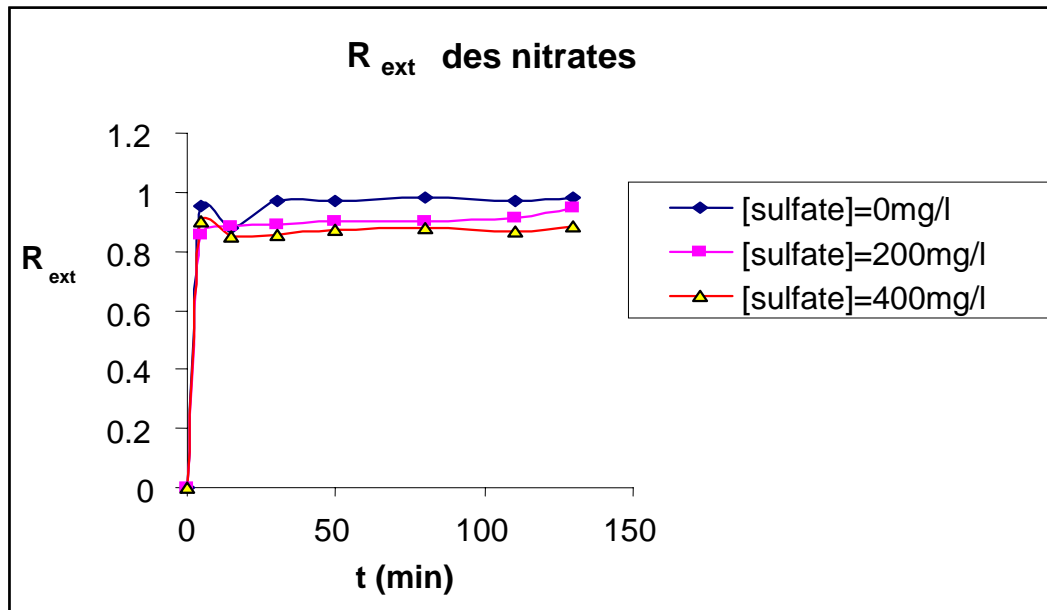
La figure 27 montre que nous obtenons un bon rendement d'élimination où la concentration finale en nitrate est en dessous des normes et ce quelque soit la charge utilisée en ion sulfates. Cependant, nous remarquons qu'il y a un léger ralentissement de dénitrification avec l'augmentation de la concentration initiale en sulfates, donc nous pouvons dire que la quantité éliminée des nitrates est inversement proportionnelle avec l'augmentation de la concentration des sulfates.



**Figure 28:** Suivi de la concentration des sulfates en fonction du temps dans le *diluât*.

L'élimination des sulfates est illustrée par la figure 28, où nous avons relevé les concentrations finales suivantes : Pour 200 mg/l elle est de 70 mg/l et de 130 mg/l pour une concentration de 400 mg/l.

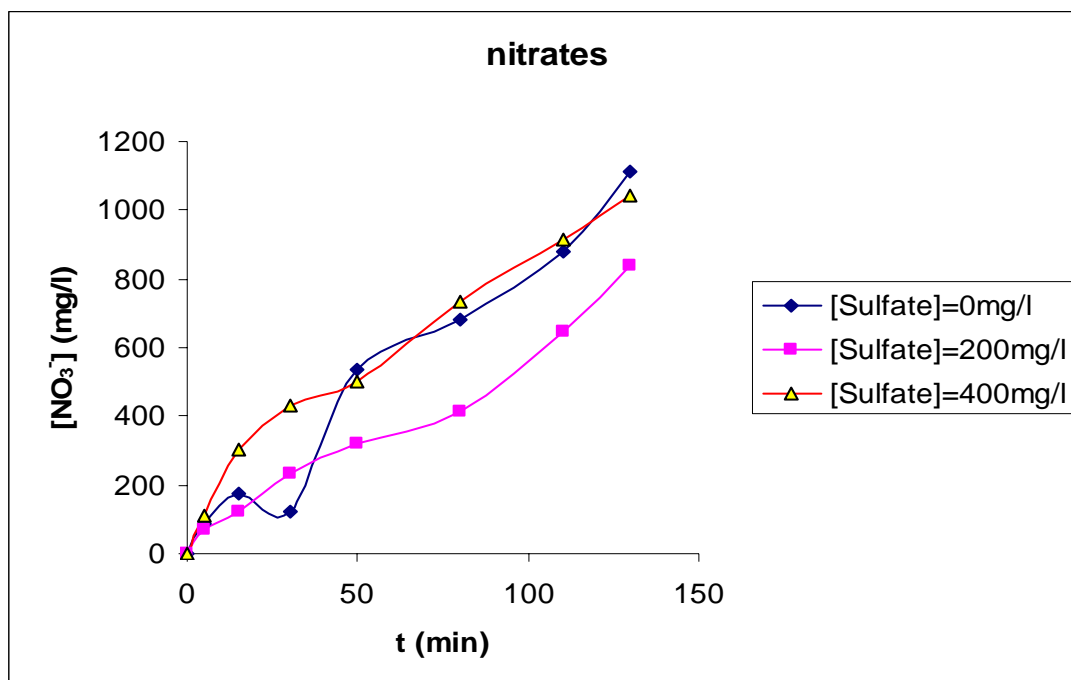
Le calcul des rendements d'extraction des nitrates confirme les remarques précédentes. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.



**Figure 29:** Evolution du rendement d'extraction des nitrates dans le *diluât*.

D'après la figure 29, nous remarquons d'une part, que l'augmentation de la concentration en sulfates va diminuer le rendement d'extraction des nitrates, et d'autre part, le rendement d'extraction des nitrates atteint 98.5 % en cas d'absence des sulfates, pour une concentration de 200 mg/l en sulfates il atteint 94 % et pour 400 mg/l il est de l'ordre de 88 %.

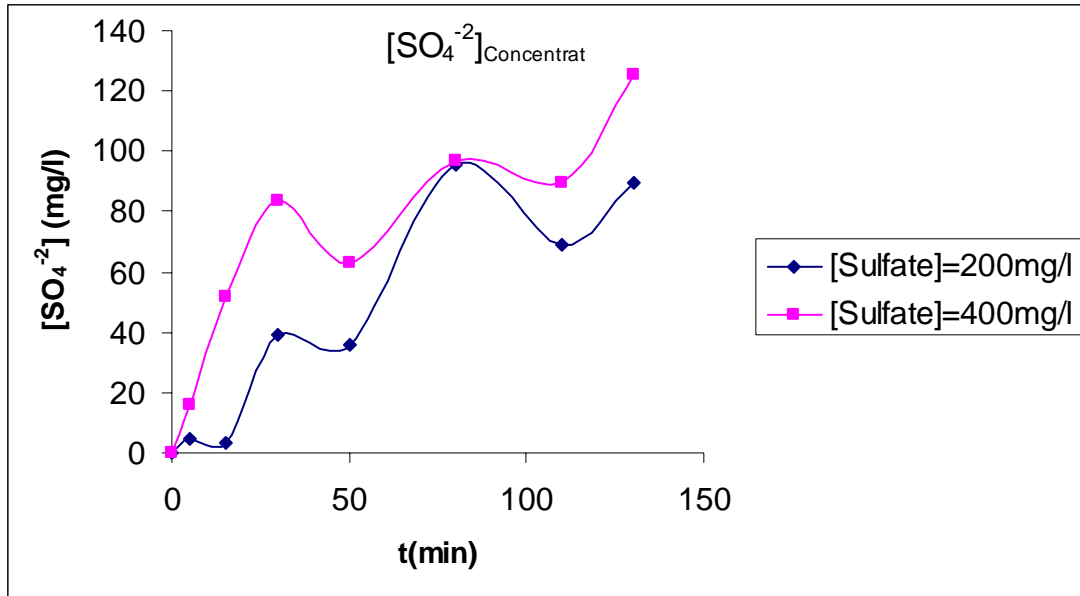
La récupération des différents éléments dans le concentrât est illustrée dans les figures suivantes :



**Figure 30:** Evolution des nitrates dans le *concentrât* en présence des sulfates.



La figure 30 montre que le passage de la concentration en ions sulfates de 0 mg/l à 400 mg/l influe peu sur la dénitrification on tenant compte de l'erreur expérimentale de la technique d'analyse.



**Figure 31 :** Evolution des sulfates dans le *concentrât*.

La récupération des sulfates dans le concentrât est illustrer sur la figure 31 où nous constatons une même allure de croissance pour les deux concentrations avec une différence de quantité éliminée due à la différence des concentrations initiales.

Pour comparer les vitesses d'éliminations des ions nitrates et sulfates, nous avons tracé leurs courbes d'élimination pour la même concentration initiale (200mg/l) des deux anions.

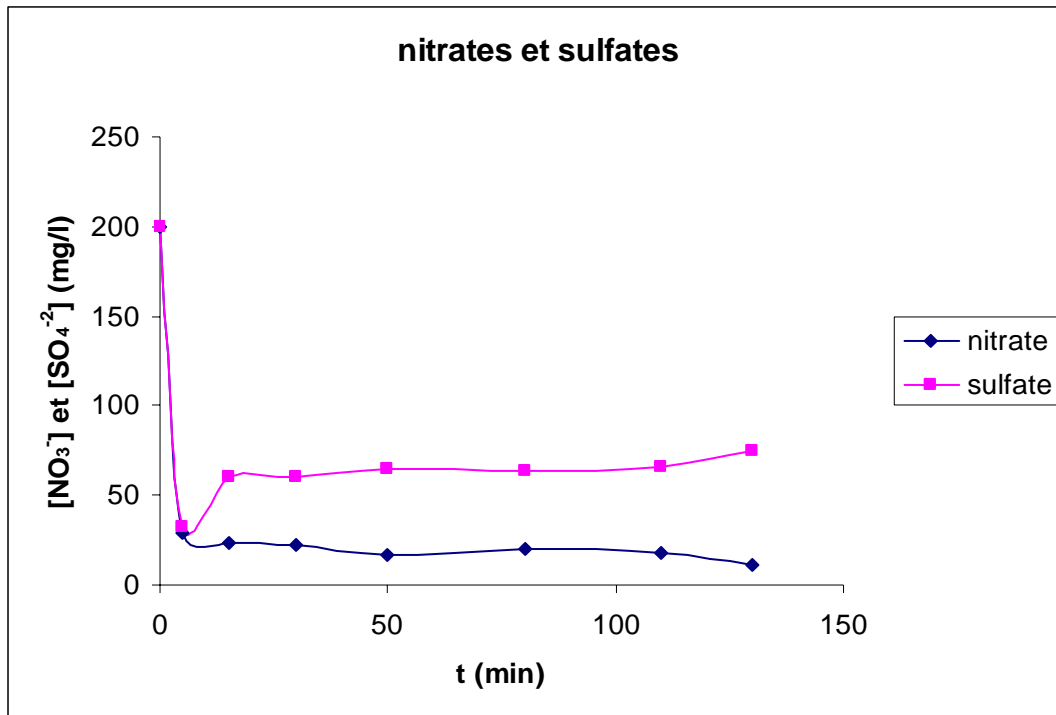


Figure 32 : Evolution des nitrates et des sulfates dans le *diluât*.

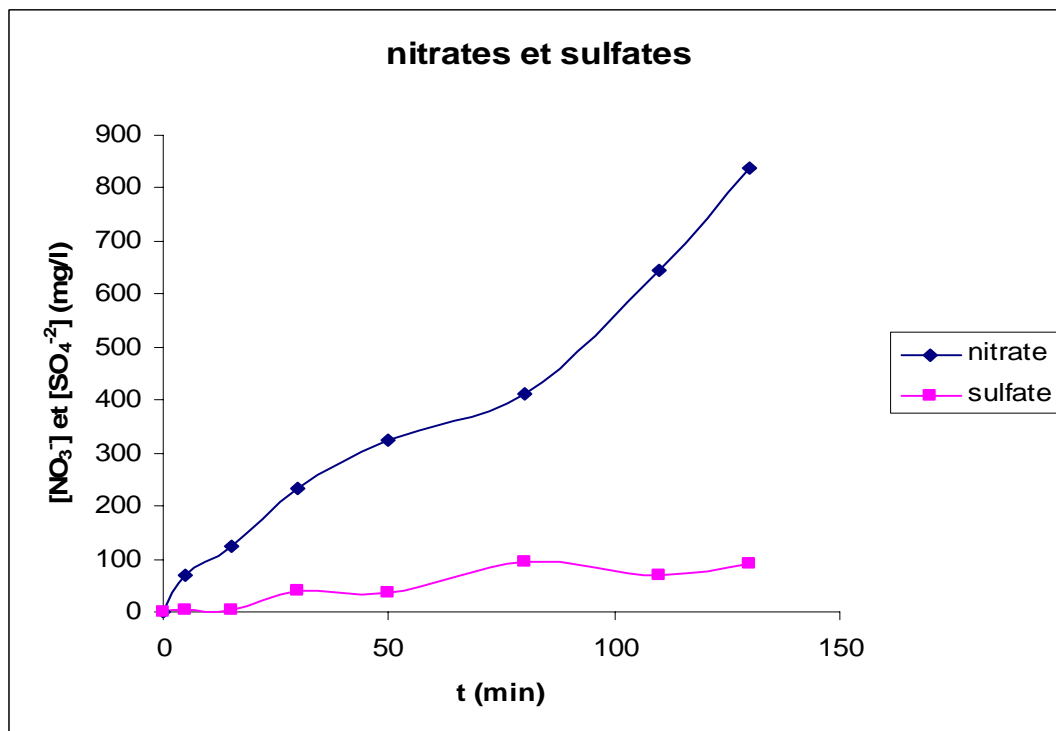


Figure 33: Evolution de la concentration en ions nitrates et sulfates dans le *concentrât*.

D'après la figure 32, nous constatons que les deux courbes sont confondues et ce dès les premières minutes de manipulations cependant pour des temps plus importants, nous remarquons que la quantité des ions nitrates éliminée est supérieure à celle des sulfates, ceci est dû à une adsorption plus longues des sulfates sur la membrane.

La figure 33 nous fait remarquer que les ions sulfates s'attardent pour sortir dans le concentrât, 20 min en moyenne. Les nitrates sont plus rapides à sortir, à cause du faible temps d'adsorptions sur la membrane.

## CONCLUSION

*L'objectif de ce travail consistait en l'étude de la dénitrification d'une eau synthétique par la technique d'électrodialyse en régime continu.*

*Au cours de la première partie de notre étude, nous avons vérifié l'efficacité et les avantages de l'électrodialyse à savoir le pouvoir de dénitrifier un eau potable et ce en mode discontinu. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que la concentration initiale en nitrates influe sur le temps de dénitrification. En effet lorsque celle-ci est faible, le temps relatif à l'extraction est faible aussi.*

*Le deuxième volet de cette étude est la dénitrification par électrodialyse en régime continu ; nous avons entamé cette partie par une optimisation de débit d'entrer de l'eau à dénitrifier. En effet, nous avons retenu le débit max de la pompe disponible au laboratoire (4,6 l/h) et une concentration initiale en nitrates de l'ordre de (200 mg/l).*

*Une fois on a fixé le débit et la concentration initiale en nitrates de l'eau à traiter, nous avons étudié l'influence des ions chlorures et sulfates sur l'électromigration des nitrates.*

*En premier lieu, nous avons constaté que la présence des chlorures freine la migration des nitrates vers le compartiment concentrât, et cette influence augmente avec l'augmentation de la concentration en ions chlorures.*

*En ce qui concerne les sulfates, nous avons constaté que la présence des sulfates aux concentrations étudiées influence sur l'électromigration des nitrates mais à un degré moins que le cas des chlorures. Cependant, ils ont une tendance à concurrencer les nitrates lors de leur adsorption sur les membranes.*

*En conclusion, nous avons constaté qu'avec ce procédé, on élimine non seulement les ions nitrates mais l'ensemble des espèces ioniques présentes dans la solution (chlorures, sulfates, dureté...etc.) à un bon taux d'élimination. Donc le traitement des eaux à forte minéralisation par cette technique est intéressant de point de vue efficacité et économique.*

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), pp 152-159.

[3]: **G. Martin**; Les problèmes de l'azote dans les eaux. Technique et Documentation, Paris, (1979).

[4]: **H. Roques** ; Fondement théorique sur traitement biologique des eaux. Technique et Documentation, Paris, (1980).

[5]: **A.D.Fonseca, JG.Crespo, J.S.Almeida et M.A.Reis** ; Environ. Sci. Technol, 34 (8) 1527, (2000).

[6]: **M.L.Monet** ; Pourquoi nous buvons des nitrates. Science et vie, N° 872, (1990).

[7]: **G. Melloti, 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, (1997), pp25-31.

[8]: **J. Duchemin, J. Dufis, M. Paris** ; Nitrates et eaux d'alimentation,TSM, n°4, (1988), pp181-191.

[9] : **A. Chaib** ; Elimination des nitrates par électrodialyse. Projet de fin d'étude, ENP, (1998).

[10]: **A. Chaib** ; Dénitrification d'une eau potable par électrodialyse-procédé Biologique. Thèse de magister, ENP, (2002).

[11]: **T. Sadat** ; Extraction et séparation des acides aminés par électrodialyse. Thèse de magister, ENP, (1996).

[12]: **K.Hiscock, J.Lloyd, D. Lerner**; Review of natural and artificial denitification Of ground water, *Water Res*,25(9), (1991),pp 1099-1111.

[13]: **A.Gaid**; Epuration biologique des eaux usées urbaines, OPU édition, Alger,(1984)

[14]: **A.Wayne**; Application of ion exchange membranes. Current state of the Technology after 45 years, (1994).

[15]: **P.Meares**; Ion exchange membranes. Martinus Nijhoff, 329, (1983).

[16]: **H. Grib** ; Séparation et concentration des acides aminés par techniques membranaires. Thèse de doctorat, ENP, (2002).

[17]: **D.Raucq** ; Dissociation de l'eau par les procédés électromembranaires. Thèse de doctorat, Montpellier, (1992).

[18] : **J. P. Brun** ; Procédés de séparation par membranes. Edition Masson, Paris, (1998).

[19]: **A.Bonnin** ; Opération unitaires-électrodialyse. *Technique de l'ingénieur*, J2840, (1988), pp 1-21.

[18]: **J.E. Guillet, R.G.W. Norrish** ; *Proc. Rry.Soc*, A233, p.172.

[19]: **W.J.Kaufman**; *Water technology and quality*, (1974), pp 172-159.

[20]: **A.Wayne**; Application of ion exchange membranes. Current state of the Technology after 45 years, (1994).

[21]: **P.Meares**; Ion exchange membranes. Martinus Nijhoff, 329, (1983).

[22]: **M. Blook, J.A. Kitchener**; *Electrochem J., Ssoc.*, 113, 947.

[23]: **A. Maurel**; Dessalement des eaux par électrodialyse. Technique de l'ingénieur, J.2850-1.J2852-11.

[24]: **E. Korngold** ; Fouling anion selective membrane in electro dialysis, Desalination, 8, p. 195, (1970).



# **TECHNIQUES ANALYTIQUES**

## TECHNIQUES ANALYTIQUES

### I. DOSAGE DES NITRATES : Méthode au réactif SULFOPHÉNIQUE

(Norme AFNOR NF T 90 102)

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

#### **Réactifs :**

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

#### **Préparation du réactif sulfophénique :**

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

#### **Appareillage :**

- Photomètre UV-visible.
- Cellule de dosage.

#### **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 est déduite du graphe d'étalonnage.

## II. DOSAGE DES CHLORURES : selon la 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

### III. DOSAGE DES SULFATES : méthode turbidimétrique

#### **Principe :**

Cette méthode est basée sur le fait que les ions  $\text{SO}_4^{-2}$  se précipitent en milieu acide et en présence du chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) pour former ( $\text{BaSO}_4$ ).

#### **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.

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية المياه الملوثة بالنترات. دراستنا تتمثل في إزالة النترات بالكهرودياليز في النظام المستمر حيث تطرقنا فيها إلى تأثير شدة تدفق المياه و تأثير أيونات الكلور و السولفات على إزالة النترات .

**كلمات المفتاح :** النترات، الكهرودياليز، النظام المستمر، التدفق.

## Résumé :

Le but de ce travail consiste à étudier la dénitrification d'une eau potable. Notre étude a été consacrée à la dénitrification par électrodialyse en régime continu où l'influence de certains paramètres a fait l'objet de notre étude à savoir le débit d'alimentation et l'influence des ions chlorures et sulfates sur l'élimination des nitrates.

**Mots clés :** Nitrate, Electrodialyse, régime continu, débit.

## Abstract :

The object of this work has consisted in studying the denitrification of a drinking water. Our study was devoted to the denitrification with electro dialysis in continuous diet, where various parameters were studied namely the debit and the influence of the ions chlorides and sulphates on the elimination of nitrates.

**Key word:** Nitrates, Electrodialysis, continuous diet, debit.