

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



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

THEME

*Traitement des eaux chargée en nitrates par
couplage électrodialyse et procédé biologique*

Proposé et dirigé par :

Mr. H. GRIB

Etudié par :

Sihem KADEM

Soutenu le 24/06/2012 devant le jury :

| | | | |
|--------------|-------------------------|--------------|-----|
| MAMERI Nabil | Professeur | Président | ENP |
| ABDI Nadia | Professeur | Examinatrice | ENP |
| GRIB Hocine | Maitre de Conférences A | Promoteur | ENP |

Promotion 2011-2012

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction..... | 1 |
| Chapitre I : Généralités sur les nitrates | |
| I.1 Les nitrates | 2 |
| I.2 Origine des nitrates dans l'environnement..... | 2 |
| I.2.1 Origine naturelle (Cycle d'azote) | 2 |
| I.2.2 Origine humaine | 4 |
| I.2.2.1 Origine agricole..... | 5 |
| I.2.2.2 Origine domestique..... | 5 |
| I.2.2.3 Origine industrielle..... | 5 |
| I.3. Propriétés des nitrates..... | 6 |
| I.4 Conséquences sur la santé humaine et l'environnement | 6 |
| I.4.1 Effet sur la santé humaine | 6 |
| I.4.2 Effet sur l'environnement | 8 |
| I.5 Normes et critères applicables | 9 |
| I.6 Les nitrates en Algérie | 9 |
| | |
| Chapitre II : Procédés d'éliminations des nitrates dans les eaux potables | |
| II.1 Les méthodes physico-chimiques..... | 12 |
| II.1.1 L'Echange ionique | 12 |
| II.1.2 Procédés membranaire | 13 |
| II.1.2.1 Osmose inverse (OI)..... | 13 |
| II.1.2.2 Nanofiltration (NF) | 14 |
| II.1.2.3 Microfiltration (MF) | 14 |
| II.1.2.4 Ultrafiltration (UF) | 15 |
| II.1.2.5 Electrodialyse (ED)..... | 15 |
| II.2 Les méthodes de dénitrification biologiques | 16 |
| II.3 Comparaison entre les différents procédés | 16 |
| | |
| Chapitre III La technique d'électrodialyse et le procédé biologique | |
| III.1 l'Electrodialyse | 18 |
| III.1.1 Historique | 18 |
| III.1.2 Principe | 18 |
| III.1.3 Les membranes d'électrodialyse (échangeuses d'ions) | 19 |
| III.1.3.1 Les types de membranes échangeuses d'ions..... | 19 |
| III.1.3.2 Caractérisation des MEI..... | 21 |
| III.1.4 Rendement Faradique..... | 22 |
| III.1.5 Phénomènes principaux liés à l'électrodialyse et limitation de la technique..... | 22 |
| III.1.6. Principales applications de l'électrodialyse..... | 26 |
| III .2 Traitements biologiques des nitrates | 27 |
| III.2.1 Métabolisme dénitrifiant..... | 27 |
| III.2.2 Types de micro-organismes | 27 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.2.2.1 Les bactéries hétérotrophes | 28 |
| III.2.2.2 Les bactéries autotrophe..... | 28 |
| III.2.3 Biochimie de la dénitrification..... | 28 |
| III.2.4 Facteurs influençant la dénitrification biologique: | 30 |
| III.2.5 Technologie de la dénitrification..... | 31 |
| | |
| Chapitre IV : Matériels et méthodes | |
| IV.1 Partie Biologique..... | 35 |
| IV.1.1 Réacteur fermé fonctionnant en dis-continu..... | 35 |
| IV.1.2 Réacteur fonctionnant en continu..... | 35 |
| IV.1.3 Système à bactéries fixées..... | 36 |
| IV.1.4. Composition des milieux de culture..... | 37 |
| IV.1.5 Les caractéristiques de la colonne (bioréacteur) | 37 |
| IV.1.6 Les caractéristiques du support utilisé (charbon actif) | 38 |
| IV.1.7 Matériels utilisés..... | 38 |
| IV.2 Partie Electromembraire | 39 |
| IV.2.1. Dispositif expérimental..... | 39 |
| IV.2.2 Matériels utilisés..... | 39 |
| IV.3 Système de couplage | 40 |
| IV.4 méthodes d'analyse | 40 |
| | |
| Chapitre V : Résultats et discussions | |
| V.1 Dénitrification par Electrodialyse..... | 43 |
| V.1.1 Optimisation des paramètres d'électrodialyse | 43 |
| V.1.1.1 Courbe de polarisation..... | 43 |
| V.1.1.2 l'influence de la densité de courant..... | 44 |
| V.1.1.3 Influence de la densité de courant sur la concentration | 47 |
| V.1.1.4 Influence de la variation de la concentration des nitrates dans l'électrodialyse | 48 |
| V.2 Partie biologique..... | 49 |
| V.2.1 Adsorption des nitrates sur le charbon actif..... | 49 |
| V.2.2 Optimisation des paramètres de la colonne biologique..... | 50 |
| V.2.2.1 Influence de la vitesse de passage..... | 50 |
| V.2.2.2 Influence de la concentration initiale des nitrates..... | 51 |
| V.3 système de couplage..... | 55 |
| V.3.1 Couplage pour une eau synthétique (en discontinu) | 55 |
| V.3.1 Couplage pour une eau naturelle (en continue) | 56 |
| | |
| Conclusion | 62 |
| Références bibliographiques..... | 63 |
| Annexe..... | 68 |
| Résumé..... | 72 |

Liste des Abréviations

OMS : Organisation mondial de la santé.

DJA : Dose journalière acceptable.

DSENO : Dose sans effet nocif observé.

MEA : Membrane échangeuse anionique.

MEC : Membrane échangeuse cationique.

MEI : Membranes échangeuses d'ions.

CAG : Charbon actif en grain.

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Fig. I.1: Les différentes étapes de cycle de l'azote..... | 2 |
| Fig.I.2 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique de l'azote..... | 4 |
| Fig.I.3 : Provenance des nitrates dans l'eau..... | 4 |
| Fig.I.4: Schéma représentant la relation entre les divers composés azotés et les risques qui résultent de leur présence..... | 7 |

Chapitre III :

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. III.1 : Schéma de principe de l'électrodialyse..... | 18 |
| Fig. III.2 : Gradient de concentration dans les couches limites aux interface membrane/solution en présence d'un courant électrique..... | 22 |
| Fig. III.3 : Courbe intensité/potentiel..... | 23 |
| Fig. III. 4 : Réaction de dénitrification..... | 28 |

Chapitre IV :

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. IV.1: Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur discontinu..... | 35 |
| Fig. IV.2 : Schéma de la culture en continu..... | 36 |
| Fig. IV.3 : Bioréacteur de dénitrification à bactéries fixe..... | 37 |
| Fig. IV.4 : Vue éclatée du module de l'électrodialyseur P1..... | 39 |
| Fig. IV.5 : Schéma d'une cellule du module d'électrodialyse..... | 40 |
| Fig. IV.6 : Schéma de couplage Electrodialyse-réacteur biologique à biomasse fixée..... | 40 |

Chapitre V :

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig.V.1 : Détermination du courant limite..... | 43 |
| Fig. V.2 : Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Diluât en fonction du temps..... | 45 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. V.3: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment Concentrât en fonction du temps..... | 45 |
| Fig.V.4: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Diluât pour différentes densités de courant..... | 46 |
| Fig.V.5: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Concentrât pour différentes densités de courant..... | 46 |
| Fig.V.6 : évolution des concentrations en fonction des densités de courant..... | 47 |
| Fig. V.7: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment diluât pour les différents concentrations..... | 48 |
| Fig. V. 8: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment concentrât pour différents concentrations..... | 48 |
| Fig.V.9 : Cinétique d'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif en grain..... | 49 |
| Fig. V.10: Evolution des nitrates le long de la colonne pour différentes vitesses de passage..... | 50 |
| Fig. V.11 : Evolution des nitrites le long la colonne pour différentes vitesses de passage. | 51 |
| Fig. V.12 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 300 mg/l..... | 52 |
| Fig. V.13 : Evolution des nitrites pour une concentration initiale en nitrates 300 mg/l..... | 52 |
| Fig. V.14 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 500 mg/l..... | 53 |
| Fig. V.15 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 500 mg/l..... | 53 |
| Fig. V.16 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment Diluât..... | 54 |
| Fig. V.17 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment Concernât..... | 55 |
| Fig. V.18 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne..... | 56 |
| Fig. V.19 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne..... | 56 |
| Fig V.20 : Evolution des ions nitrates dans le compartiment Diluât pour deux volumes différents d'une eau naturelle..... | 58 |
| Fig V.21 : Evolution des ions nitrates dans le compartiment Concentrât pour deux volumes différents d'une eau naturelle..... | 58 |
| Fig.V.22 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne..... | 59 |
| Fig. V.23 : Evolution des ions nitrites en fonction du temps à la sortie de la colonne..... | 59 |

Liste des tableaux

Chapitre I :

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| Tab I.1 : Résumé des normes et recommandations | 9 |
| Tab I.2: Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja..... | 10 |
| Tab I.3 : Grille utilisée pour signaler les problèmes de l'azote..... | 10 |

Chapitre II :

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab II.1 : Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux | 16 |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|

Chapitre III :

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab III.1 : Principaux types de charges fixes utilisées dans les MEI..... | 20 |
| Tab III.2: Les domaines d'applications de l'électrodialyse..... | 26 |

Chapitre IV :

| | |
|---------------------------------------------------|----|
| Tab IV.1: Composition des milieux de culture..... | 37 |
| Tab IV.2 : Matériels utilisés | 38 |
| Tab III.3: Solutions utilisées..... | 41 |
| Tab IV.4 : Méthode d'analyse utilisé | 41 |

Chapitre V :

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab V.1 : Concentrations initiales des solutions contenues dans les 3 compartiments de l'électrodialyse..... | 44 |
| Tab V. 2 : Concentrations des nitrates de quelques régions de la Mitidja..... | 57 |

INTRODUCTION :

L'eau recouvre environ 75% de la Terre soit environ 1% de l'eau de la planète est disponible pour l'homme. Les estimations montrent qu'un peu plus de la moitié des réserves d'eau douce dans le monde sont polluées. De nombreuses activités humaines conduisent à cette pollution de l'eau douce. Les différentes pollutions issues des secteurs industriels, agricoles ainsi que les activités quotidiennes de l'homme, imposent de trouver une solution pour traiter ces divers types de polluants, qui peuvent avoir des conséquences d'ordre sanitaires, écologiques, industrielles ou agricoles.

Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de pollution des grands réservoirs d'eau souterraine du globe. Cette pollution a débuté à la fin des années 1950 et n'a fait qu'augmenter depuis lors. Alors qu'en l'absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de 0,1 à 1 milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui 50 milligrammes par litre, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation mondiale de la santé (OMS).

Les nitrates sont naturellement présents dans les sols et dans l'eau. Cependant, une forte concentration de nitrates, générée par les activités humaines (engrais, épandage de lisier, eaux usées non traitées...), peut être dangereuse pour la santé humaine (en particulier les nourrissons) car ils se dégradent en nitrites toxiques dans l'organisme. Au-delà de l'enjeu pour l'alimentation en eau potable, l'excès de nitrates peut être aussi responsable de l'eutrophisation des cours d'eau [1].

En Algérie, l'eau revêt un caractère stratégique du fait de sa rareté et d'un cycle naturellement perturbé et déséquilibré. Qu'il s'agisse de l'eau souterraine ou de l'eau de surface, les ressources sont limitées et, compte tenu des problèmes démographiques et de l'occupation de l'espace (sachant que près de 60 % de la population algérienne sont concentrés dans la frange septentrionale du territoire qui ne représente que le dixième de la surface totale du pays), d'importants efforts sont nécessaires en matière d'urbanisation intégrée et de gestion rigoureuse dans l'exploitation des réserves. La qualité chimique des eaux de l'Algérie du Nord est appréciée par des teneurs élevées en nitrates surtout dans la région de Mitidja [2].

L'élimination des nitrates peut être réalisée soit par procédés biologiques : dénitrification hétérotrophe ou autotrophe, soit par procédés physico-chimiques : échanges d'ions, osmose inverse, électrodialyse.

Ce travail se situe dans le cadre du traitement des eaux chargées en nitrates par couplage de l'électrodialyse et d'un traitement biologique par bactéries fixées.

Chapitre I :

Généralités sur les nitrates

I. Généralités sur les nitrates :

I.1 LES NITRATES:

Les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-) sont des substances chimiques naturelles qui entrent dans le cycle de l'azote. Ce dernier est consommé par les plantes sous forme de nitrates qui correspond au minéral le plus fréquent dans les eaux. Les nitrates sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agents de conservation des aliments et comme substances brutes dans divers procédés industriels. Les nitrites servent surtout d'agents de conservation des aliments, en particulier dans les viandes de salaison. Ils permettent d'éviter le développement du germe responsable de la toxi-infection alimentaire grave: le botulisme. Cependant la présence de ces ions dans l'environnement engendre des nuisances à la santé de l'Homme sans oublier le phénomène d'eutrophisation [3].

I.2 ORIGINE DES NITRATES DANS L'ENVIRONNEMENT :

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

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78 % de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique.

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification [4].

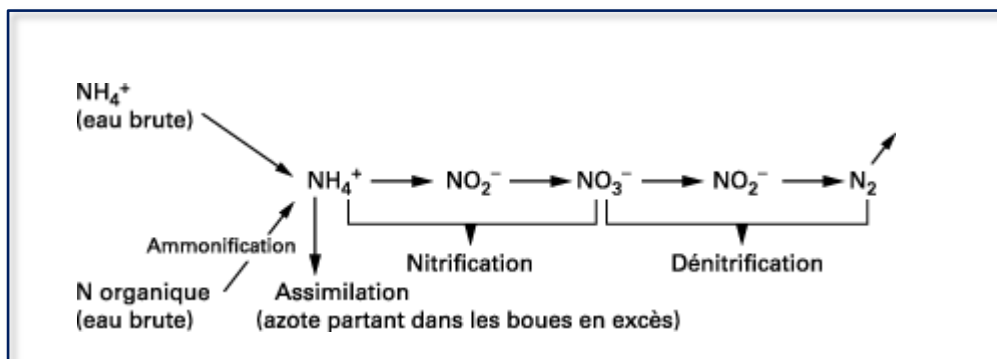


Fig.I.1: Les différentes étapes de cycle de l'azote [6]

a) La fixation: C'est l'aptitude que possèdent certains organismes à fixer l'azote atmosphérique qui est alors réduit à l'état d'ammoniac avant d'être assimilé. La fixation biologique d'azote est le fait de bactéries, d'algues bleues et de certains champignons, la majeure partie fait intervenir les bactéries du genre *Rhizobium* qui forment des nodules dans les racines de légumineuses. Il existe aussi des formes libres capables d'effectuer cette opération, soit en condition d'aérobiose (*Azotobacter*), soit en condition d'anaérobiose (*Clostridium*) [5].



b) L'assimilation: il s'agit de l'utilisation d'une partie de l'azote ammoniacal pour la synthèse cellulaire, c'est-à-dire la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante [6].

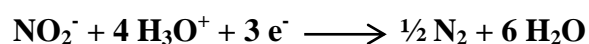
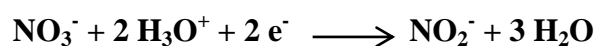
c) L'ammonification: C'est la libération d'ammoniaque à partir de matières azotées organiques, réalisée par des réactions de type hydrolyse, désamination oxydative et désamination réductive [4,6].

d) La nitrification: Est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes, La nitrification se déroule en deux étapes :

- La nitrosation ou conversion de l'ammonium en nitrite ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$).
- La nitratation ou conversion du nitrite en nitrate ($\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$).

Chacune est contrôlée par des micro-organismes spécifiques, tels que les *Nitrosomonas* dans le premier cas et *Nitrobacter* dans le second [7].

e) La dénitrification: C'est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes permettant à l'azote de retourner à l'atmosphère sous sa forme peu réactive (N_2) [7].



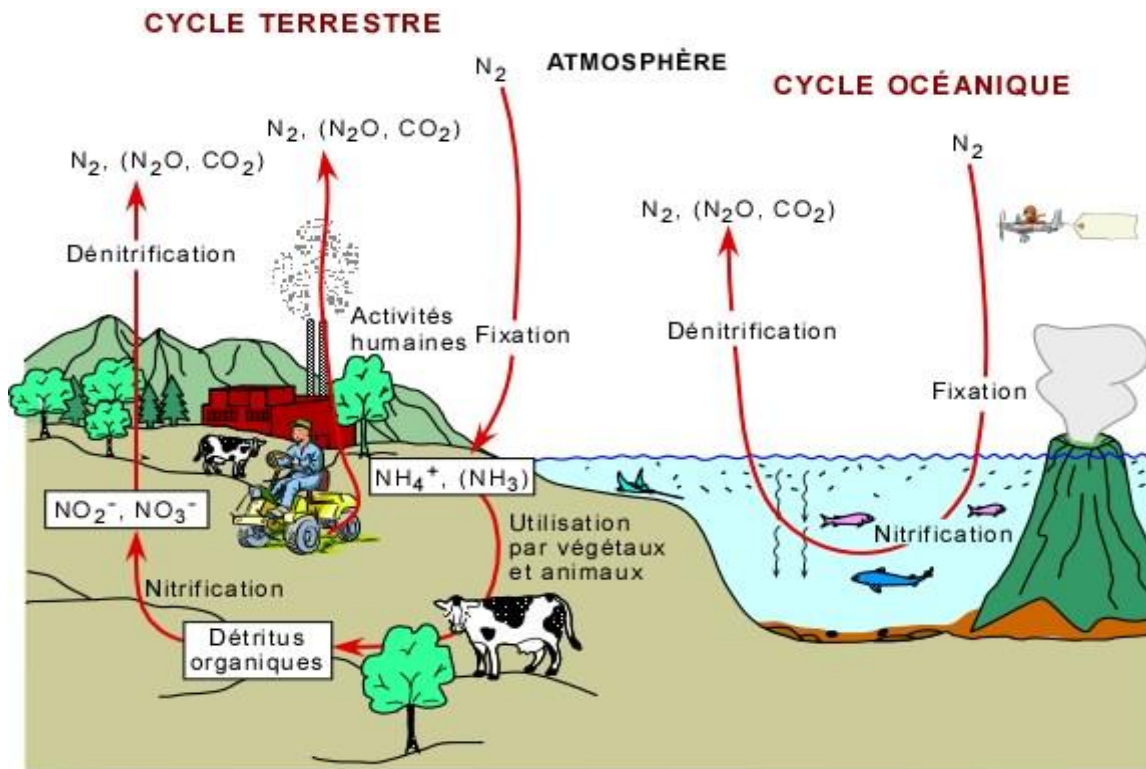


Fig.I.2 : Représentation schématique simplifiée du cycle biogéochimique de l'azote [8]

I.2.2 Origine humaine :

Les nitrates sont présents dans les engrais azotés et le lisier, utilisés pour l'épandage agricole. 66 % des nitrates présents dans l'eau proviennent de l'agriculture, 22 % des collectivités territoriales, et 12 % de l'industrie [3].

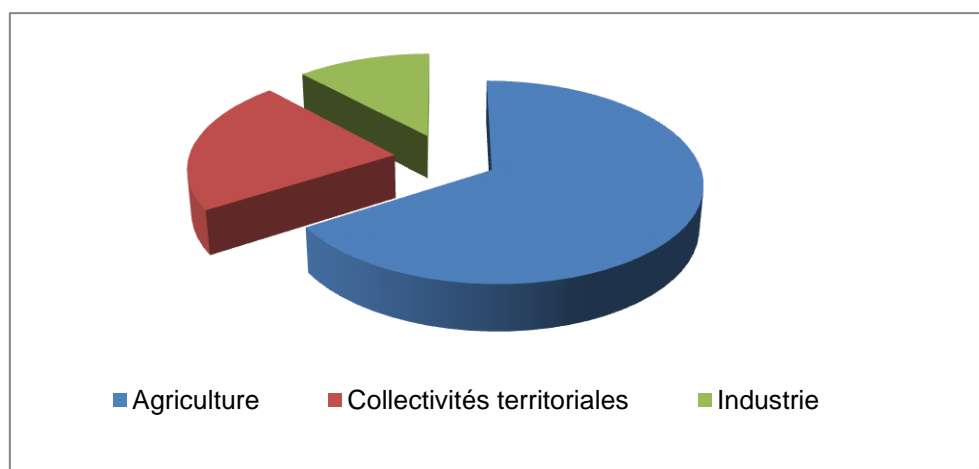


Fig.I.3 : Provenance des nitrates dans l'eau

I.2.2.1 Origine agricole :

Pour se développer, les végétaux ont besoin de trouver dans le sol trois éléments majeurs: les nitrates, les phosphates et le potassium qui sont d'ailleurs les principaux fertilisants apportés à l'agriculture industrielle. La source anthropique majeure des nitrates qui perturbe le cycle de l'azote, est l'apport d'engrais azotés. Cet apport peut se faire soit directement sous forme de nitrates, soit sous forme d'ammoniac ou d'urée, lesquels se transforment dans le sol en nitrates. Ces derniers se trouvent aussi dans les lisiers (déjections des animaux) venant des élevages intensifs et répandues ensuite sur les terres. En Algérie, chaque année 522 752 tonnes d'engrais azotés sont répandues sur les cultures. Cet apport en masse ne peut être absorbé en totalité par les plantes. Le surplus reste sur les sols et il sera lessivé par les pluies. On fini par retrouver ces engrais dans les eaux superficielles ou dans les eaux souterraines. [3, 9,10].

I.2.2.2 Origine domestique :

Les eaux usées domestiques sont caractérisées par des détergents tels que les ortho phosphates et des teneurs en ammonium dues à des concentrations très élevées en urée (contient 60 à 80 % de l'azote). Les rejets domestiques proviennent des différents usages domestiques de l'eau et se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de détergents, les rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées, phosphatés et de germes fécaux [11,12].

I.2.2.3 Origine industrielle :

Les eaux résiduaires industrielles sont très différentes des eaux usées domestiques. Les quantités de produits azotés rejetés par les eaux résiduaires industrielles varient énormément d'une industrie à l'autre. Les rejets les plus importants concernent les secteurs suivants: bois, papier, engrais chimiques, produits chimiques, fer et acier, cokeries, cuir, textile et fabrication agroalimentaires [13].

I.3. PROPRIETES DES NITRATES :

L'ion nitrate est la forme thermodynamiquement stable de l'azote combiné dans les conditions de la surface. Il peut être réduit en azote moléculaire N_2 ou en oxydes d'azote (N_2O notamment) lors de l'étape "bouclant" le cycle externe de l'azote : la dénitrification.

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre la révolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années :

- ✓ Les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau. Elles ne constituent aucun sédiment.
- ✓ Mobilité à travers les particules du sol ce qui facilite l'entraînement des nitrates vers les nappes d'eau. La pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration est d'environ 1 mètre par an.
- ✓ Faible rétention par les particules du sol.
- ✓ Déplacement avec le flux d'eau.
- ✓ La teneur en nitrates dans les nappes est influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert [14].

I.4 CONSEQUENCES SUR LA SANTE HUMAINE ET L'ENVIRONNEMENT :

La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque. Ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation. Par ailleurs, ingérés en trop grande quantité, les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine.

I.4.1 Effet sur la santé humaine :

Les nitrates ne sont pas toxiques en eux même. C'est leur transformation en nitrites et composés nitrosés qui peuvent provoquer des troubles caractéristiques. Un rapport de l'OMS de 1985 et de 1993 fait le point sur les risques sanitaires liés aux nitrates dans l'eau de boisson. L'eau ne représente en moyenne que 15% des apports en nitrates de l'organisme, alors que 75% proviennent des aliments (charcuterie, conserves de viandes et surtout les légumes) [15].

a) La méthémoglobinémie :

Sous l'action des nitrites, l'hémoglobine se transforme en méthémoglobine qui bloque le transport de l'oxygène. Les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu, ce qui donne son nom à la «maladie bleue». Ce sont surtout les fœtus et les nourrissons qui y sont sensibles pour plusieurs raisons [5]:

- ✓ Le caractère acide de leur estomac qui contient une flore bactérienne favorisant la transformation des nitrates en nitrites
- ✓ La déficience en enzyme qui transforme la méthémoglobine en hémoglobine,
- ✓ La transformation facile de l'hémoglobine fœtale en méthémoglobine,
- ✓ La consommation en eau, par rapport à leur poids, qui est plus importante que celle des adultes.

b) Cancer des intestins et de l'estomac :

Chez l'homme, de nombreuses études ont recherché d'éventuelles corrélations entre le taux de nitrates dans l'eau de boisson et la survenue de cancers digestifs.

Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines. Ces substances peuvent, à long terme, provoquer le cancer de l'estomac ou des intestins [16].

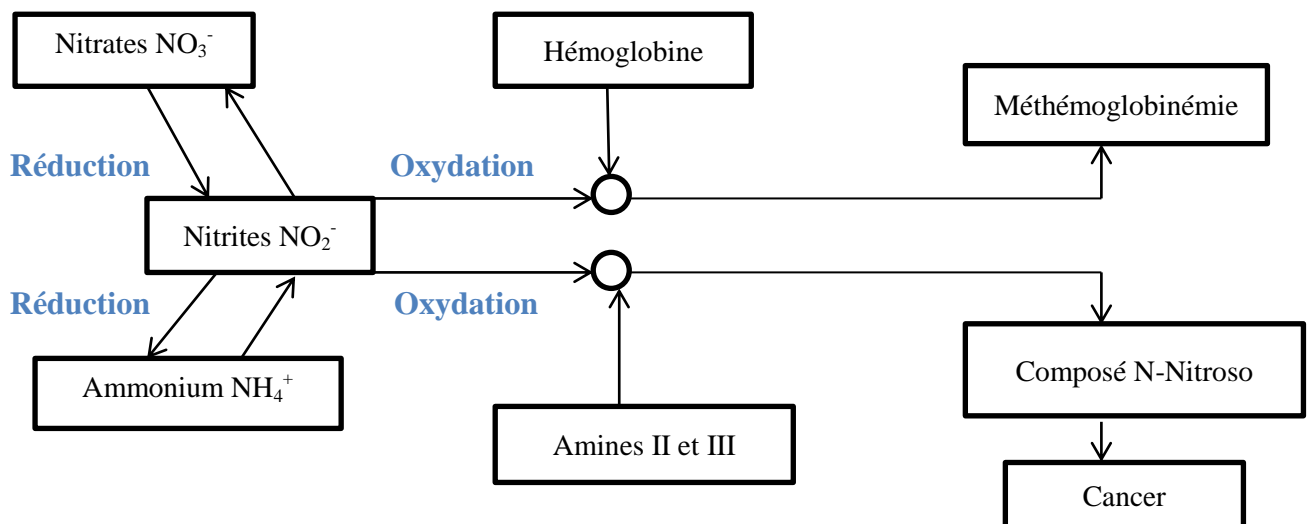


Fig.I.4: Schéma représentant la relation entre les divers composés azotés et les risques qui résultent de leur présence [10].

I.4.2 Effet sur l'environnement :

Les nitrates, qui ne sont pas consommés par les plantes, sont alors stockés sous forme de matières organiques. Les bactéries terrestres consomment et décomposent ces matières organiques tout en libérant les nitrates même quand les plantes sont en repos et s'alimentent peu : dans ce cas, ne pouvant être consommé par ces dernières, les nitrates libérés sont lessivés par les eaux de ruissellement et d'infiltration [4].

Les nitrates emportés dans les eaux d'infiltration au cours d'une année ne proviennent donc que pour une faible part des engrais apportés cette même année. L'essentiel provient de la production de nitrates par la matière organique morte des sols, c'est-à-dire des nitrates épandus les années précédentes et stockés. À ceci s'ajoute parfois la lenteur de la progression de l'eau d'infiltration dans les sols.

Cela veut dire que la pollution actuelle des nappes souterraines provient d'une vingtaine d'années d'épandage d'engrais. Un arrêt immédiat de la fertilisation du sol ne montre un effet qu'après plusieurs années.

a) Eutrophisation :

Les nitrates sont considérés comme étant la deuxième cause d'eutrophisation des plans d'eau pouvant mener à un développement incontrôlé des plantes aquatiques et, par conséquent, à étouffement de l'écosystème aquatique. De plus, les nitrates étant solubles dans l'eau, ils migrent aisément vers les nappes phréatiques lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation. L'eutrophisation, qui n'est que le début de la mort du lac ou d'un cours d'eau, est liée spécialement aux niveaux excessifs du phosphore et des nitrates dans ces eaux [17]. En Europe, en Asie et en Amérique, plus de 40 % des lacs seraient déjà eutrophes [18].

b) Marée verte :

La marée verte ou pollution par les algues résulte de la prolifération massive d'une ou de quelques espèces d'algues vertes [19]. Dans les sites côtiers peu dispersifs, les apports anthropiques excessifs d'azote, particulièrement sous forme de nitrates d'origine agricole, sont responsables de cette forme d'eutrophisation, plus néfaste aux diverses activités humaines littorales que véritablement à l'écosystème lui-même [20].

1.5 NORME ET CRITERES APPLICABLES :

L'OMS a proposé une valeur guide pour les nitrates de 11,3 mg-N/L (équivalent à 50 mg/L de NO_3^-) dans l'eau de consommation. Pour ce qui est des nitrites, une valeur guide provisoire a été établie à 0,9 mg-N/L (équivalent à 3 mg/L de NO_2^-). L'effet additif possible des nitrates et des nitrites dans l'eau de consommation a incité l'Organisation mondiale de la santé (OMS) à considérer que la somme des rapports entre les concentrations mesurées de nitrate et nitrites et leurs valeurs guide ne doit pas excéder l'unité.

Une dose journalière acceptable (DJA) a été fixée par l'OMS pour les nitrates présents dans les aliments à 0,84 mg-N/kg/d (3,7 mg de NO_3^- /kg/d). L'élaboration de la DJA est basée sur la prévention d'un risque non cancérigène. Cette valeur est basée sur une dose sans effet nocif observé (DSENO), mais celle-ci n'est pas applicable pour les nourrissons de moins de trois mois. Pour une personne de 70 kg, la DJA est équivalente à la consommation de près de six litres d'eau ayant une concentration en nitrates de 10 mg-N/L [17].

Les règlements ou normes pour les valeurs admises varient d'un pays à l'autre, et plusieurs régions n'offrent que des recommandations.

Tab.I.1: Résumé des normes et recommandations Tiré de Groupe scientifique sur l'eau (2003) [18].

| Agents chimiques (mg-N/l) | Règlement québécois | Recommandations canadiennes | Normes américaines | Critères de l'OMS |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------|-------------------|
| Nitrates | - | 10 | 10 | 11,3 |
| Nitrites | 1,0 | 1.0 | 1,0 | 0,9 |
| Nitrates + Nitrites | 10 | - | 10 | - |

I.6 LES NITRATES EN ALGERIE :

La présence des nitrates dans les eaux de consommation est indésirable et considérée comme un élément polluant. L'existence de cet élément est favorisée par la mise en place des méthodes de production agricole intensives, qui se traduit par une utilisation intense des engrais chimiques avec une concentration plus grande. Il y a quelques années, la qualité chimique des eaux d'Algérie du nord fut appréciée par les teneurs en nitrates et en chlorures des aquifères côtiers. Cependant le développement économique et social conduit à une dégradation rapide de cette qualité des eaux. La norme algérienne pour la potabilité de l'eau concernant les nitrates est donnée au maximum à 50 mg/l [21].

Dans la région de la Mitidja, la pollution de la nappe par les nitrates est due à une forte activité industrielle couplée aux rejets d'effluents urbains, mais aussi à l'activité agricole intense [23].

Tab.I.2: Concentration des nitrates dans les puits de la Mitidja [23].

| N° Point | Teneur en NO ₃ ⁻ (mg/l) | Localités |
|----------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| P200/21 | 135 | Sud de Reghaia |
| P439/42 | 110 | Ouest de Meftah |
| P688/42 | 95 | Nord Ouest de Khemis.Khechna |
| P251/62 | 130 | Ameur El Ain |
| P333/62 | 77.5 | Nord El Affroun |

Méthodologie de cartographie de la qualité des eaux Algériennes :

La qualité générale de l'eau est définie selon quatre classes de qualité déterminés à partir d'une grille à double entrée (classe de qualité/paramètres mesurés), cette dernière ne comporte que quelques paramètres, importants certes, mais qui ne recouvrent pas toutes les formes de pollution. Elle est complétée, pour faire apparaître le risque d'eutrophisation, par deux autres grilles (azote et phosphore) [24].

Tab.I.3 : Grille utilisée pour signaler les problèmes de l'azote [24]

| Formes de l'azote | Classe I situation normale | Classe II Pollution modérée | Classe III pollution notable | Classe IV Pollution importante |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| NH ₄ ⁺ (mg/l) | ≤ 0.01 | 0.01 - 0.1 | 0.1 - 3 | > 3 |
| NO ₂ ⁻ (mg/l) | ≤ 0.01 | 0.01 - 0.1 | 0.1 - 3 | > 3 |
| NO ₃ ⁻ (mg/l) | ≤ 10 | 10 - 20 | 20 - 40 | > 40 |

Chapitre II :

Procédés d'éliminations des nitrates dans les eaux potables

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

Les méthodes de traitement des eaux polluées en nitrates sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour la mise en place du procédé de traitement. Au cours des dernières années, il y a eu un développement important dans les procédés et les techniques d'épuration de l'eau, et souvent une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est indispensable selon les besoins spécifiques de chaque effluent. On peut classer les techniques d'enlèvement des nitrates des eaux en deux grandes catégories: Physico-chimique et Biologique [25].

II.1 Méthodes physico-chimiques :

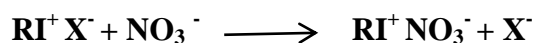
Le traitement physico-chimique de l'eau est souvent une étape intermédiaire, suivie la plupart du temps par un traitement biologique.

II.1.1. L'Echange ionique :

L'échange ionique consiste à transférer des ions indésirables de l'eau brute sur un support insoluble, appelé échangeur d'ions, qui les capte et libère en contrepartie une quantité équivalente d'ions dont la présence n'est pas gênante. L'échangeur d'ions possède une capacité limite de stockage sur son support (capacité d'échange) et doit être régulièrement régénéré, par une solution fortement concentrée d'ions choisis [26].

Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeurs d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0,4 et 0.8 mm, Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique [4].

Si on désigne par RI^+ , les groupements structuraux et fixes de la résine, la réaction peut se résumer de la façon suivante :



L'ion échangeable X^- peut être Cl^- ou CO_3H^- .

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



Ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans l'élimination des nitrates, la résine fixant préférentiellement les sulfates [26].

Lorsque les concentrations des éluât se modifient, que celle des nitrates augmente, on considère que la « fuite en nitrate » est significative de la saturation de l'échangeur. Il est nécessaire de le régénérer. La fixation sur le support est réversible. Si l'on fait percoler une saumure très concentrée en ions chlorures ou bicarbonates, ceux-ci se refixeront sur la résine qui libérera les nitrates. Ce procédé d'échange d'ions a épuré l'eau des nitrates qu'elle contenait, mais le problème des éluât de régénération sera à étudier dans chaque cas [4].

II.1.2 Procédés membranaires:

Une membrane est une barrière mince (de quelques nanomètres à quelques millimètres) qui autorise ou interdit le passage de certaines entités chimiques sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique...). La perméabilité des membranes a été découverte dès le XVIIIe siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts [26,27].

On désigne par dialyse (électrodialyse), l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert (osmose inverse, microfiltration / ultrafiltration, nanofiltration) consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant [27].

II.1.2 .1 Osmose inverse (OI) :

L'osmose inverse est une des nombreuses techniques dites membranaires, qui consiste à faire passer l'eau sous l'effet d'un gradient de concentration à travers un film (ou membrane) de faible épaisseur semi-perméable qui a la propriété de laisser passer l'eau sans les sels minéraux dissous. Les appareils à osmose inverse permettent de filtrer l'eau avec une très grande finesse (inférieur à 0.5 nm, soit 0,0005 µm). Ils sont utilisés dans certains réseaux pour éliminer les pollutions accidentelles qu'elles soient agricoles ou industrielles, d'origine chimique ou pathogène [28].

La partie la plus importante de ce type de filtration est le cœur de l'osmoseur: c'est la membrane d'osmose inverse. Cette membrane semi perméable par laquelle l'eau non traitée passe. La membrane d'un osmoseur élimine: bactéries, microbes, virus, calcaire, chlore, nitrates, métaux, produits chimiques et tout polluant présent dans notre eau de robinet ou de puits Ce système permet une filtration de 90 à 99,9 % des contaminants et il ne laisse passer que les molécules d'eau [29].

Quelques domaines d'applications de l'Osmose Inverse:

- Dessalement d'eaux saumâtres.
- Elimination de fongicides.
- Production d'eau ultra-pure pour la pharmacie.
- Concentration d'antibiotiques [30].

II.1.2 .2 Nanofiltration (NF) :

Les membranes de la nanofiltration constituent une excellente barrière physique pour les parasites, bactéries et virus ainsi que pour les micropolluants (pesticides, nitrates, matières organiques) [31]. Le taux d'élimination des nitrates par les membranes de nanofiltration, est de l'ordre de 45 %. Ce procédé est économiquement envisageable que si un ou plusieurs paramètres supplémentaire sont à corriger: dureté, sulfates, pesticides, matières organiques [32].

Quelques domaines d'applications de la Nanofiltration :

- Production d'eau potable.
- Elimination des pesticides.
- Déminéralisation du lactosérum.
- Abattement de la couleur [30].

II.1.2 .3 Microfiltration (MF) :

La microfiltration (MF) est une technique de séparation utilisant des membranes poreuses dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre. Elle permet de séparer des particules (en général non décantables) dont la taille est supérieure à 0,2 à 0,5µm et des microorganismes en appliquant de faibles différences de pression trans-membranaire comprise en générale entre 0.1 et 3 bars [33,34]

Les principales applications de la MF sont :

- La clarification des eaux.
- La séparation d'émulsions eau/huile.
- La production d'eau potable (prétraitement).
- Les bioréacteurs à membranes [34].
- Filtration de l'air et des courants gazeux [35].

II.1.2.4 Ultrafiltration (UF) :

L'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 2 et 100 nm (pesticides, protéine, bactéries et virus). Elle est beaucoup utilisée pour concentrer des solutions de macromolécules en ne laissant passer à travers la membrane que le solvant et les solutés de faible masse molaire. Cette technique utilise des membranes poreuses et nécessite l'application de différence de pression transmembranaire comprises entre 3 et 10 bars [33 ,36].

Les principales applications industrielles de l'ultrafiltration sont:

- Clarifier des jus et boissons.
- Traiter des rejets de la filière pâte, papiers et textile.
- Traiter des bains de dégraissage.
- Bioréacteurs à membranes [30].
- Concentrer le lait traité par des protéases, traiter le lactosérum pour concentrer les protéines [33].

II.1.2.5 Electrolyse (ED) :

L'électrolyse est une technique qui permet d'extraire, tout en restant en phase liquide et à température constante, les ions d'un milieu liquide ou pâteux. Sous l'influence d'un champ électrique, les ions d'une solution sont transférés dans une autre solution séparée de la première par une membrane [37].

L'électrolyse est très efficace dans plusieurs domaines d'applications:

- Le dessalement des eaux saumâtre.
- Le traitement des effluents.
- La production de sels.
- Industries alimentaire et pharmaceutique [35].
- L'élimination des nitrates de l'eau.
- Traitement de lactosérums [38].

II.2 LES METHODES DE DENITRIFICATION BIOLOGIQUES:

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates. La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux. Elle repose sur l'utilisation des bactéries, essentiellement de la famille des *Pseudomonas*, qui utilisent les nitrates (qui joue le rôle d'accepteur d'électrons) à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. La chaîne de décomposition des nitrates peut être simplifiée de la façon suivante [39,4]:



- **Dénitrification autotrophique :** Les bactéries autotrophes telles que *thiobacillus* utilisent une source de carbone minérale (CO_2 et HCO_3^-) et tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat inorganique (hydrogène ou soufre). En parallèle de la réduction de l'ion nitrate en azote moléculaire, il se produit l'oxydation du substrat inorganique. Dans ce cas, le nitrate est l'accepteur final des électrons [40].
- **Dénitrification hétérotrophique :** Les bactéries hétérotrophes telles que *Pseudomonas*, *Paracoccus*, *Flavobactérie* et *Alcaligènes* utilisent comme source de carbone et d'énergie un substrat carboné organique [41].

II.3 COMPARAISON ENTRE LES DIFFERENTS PROCEDES :

Le Tableau ci-dessous résume les principaux avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour l'élimination des nitrates de l'eau potable.

Tab.II.1: Evaluation et comparaison des procédés de traitement des eaux [42].

| Procédés | Avantages | Inconvénients | Rendement |
|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| Biologiques | Élimination totale des nitrates | - Risques bactériologiques - Mise en œuvre délicate | 80 % |
| Physicochimiques | -Facilité de la mise en œuvre | - Formation des saumures - Coût élevé | 90 % |

Chapitre III :

III.1- *L'électrodialyse*

III.2- *Partie biologique*

III.1 L'ÉLECTRODIALYSE :

III.1.1 Historique :

L'implantation industrielle de l'électrodialyse date des années 1950. Cette technique séparative à membranes a été primitivement développée pour le dessalement des eaux saumâtres et la production de saumure à partir d'eau de mer, notamment au Japon. Plus récemment, l'électrodialyse a trouvé des applications dans les industries alimentaires et pharmaceutiques grâce à l'apparition de nouvelles membranes, et s'est répandue en laiterie pour la déminéralisation du lactosérum utilisé en alimentation animale et pour l'élaboration de laits maternisés; cette application représentait en 1992 une capacité mondiale de traitement de 60 000 m² de membranes installées.

La dénitrification des eaux potables par l'électrodialyse était en cours d'agrément en 2000. C'est une technique propre qui ne génère que peu d'effluents polluants [43].

III.1.2 Principe :

L'électrodialyse est une technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organique dissoutes, telles que sels, acides ou bases, sont transportées à travers des membranes ionique et sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution ionisée est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode (-) et les anions vers l'anode (+), en traversant respectivement les membranes cationique (C) et anionique (A). Grâce à une disposition alternée des membranes, les ions capables de traverser les membranes cationiques sont arrêtées par les membranes anioniques, il en résulte une augmentation de la concentration de même parité (concentrât) et une diminution dans les compartiments adjacents (diluât) [35].

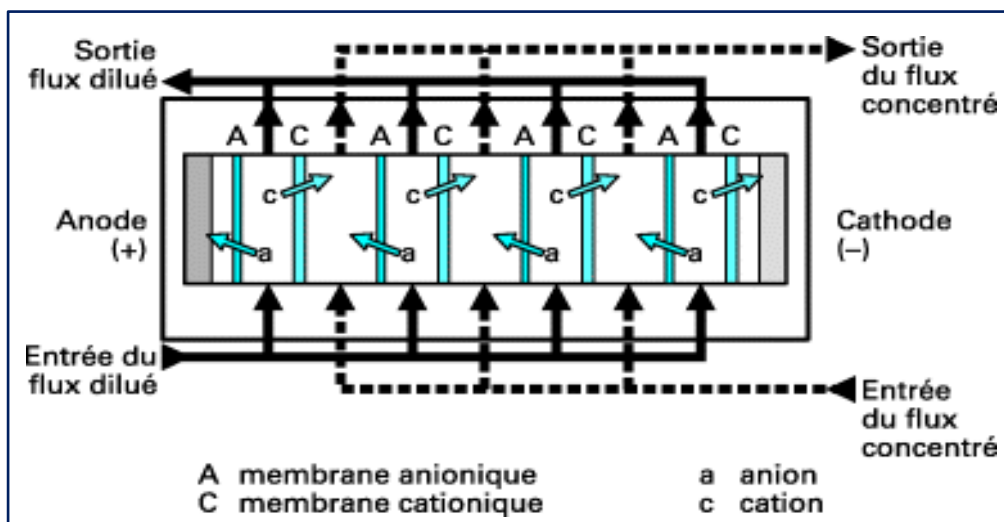


Fig.III.1 : Schéma de principe de l'électrodialyse [26]

En régime stationnaire, le transport des ions correspond à un courant d'intensité I constante impliquant nécessairement une électrolyse de soluté ou du solvant aux électrodes, qui sont placées aux extrémités du dispositif. Ces réactions électrochimiques ne font pas partie du processus d'électrodialyse [33].

L'électrodialyse d'une solution qui permet d'attendre trois objectifs :

- Réduire sa concentration en électrolyte ; le dessalement des eaux saumâtres, compétitif avec l'osmose inverse. De nombreuses unités fonctionnent à travers le monde où l'eau saumâtre constitue la seule source d'eau potable. D'autres applications existent dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique, par exemple la déminéralisation du lactosérum.
- Augmenter sa concentration ; compte tenu des contraintes locales ; la production de saumure à partir d'eau de mer se révèle économique au Japon.
- Transporter sélectivement des ions qui ont même signe de charge, en fonction de leur nombre de transport dans la membrane [35].

III.1.3 Les membranes d'électrodialyse (échangeuses d'ions (MEI)):

En électrodialyse, on utilise des membranes échangeuses d'ions (MEI). Une membrane échangeuse d'ions, appelée aussi membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, insoluble dans l'eau. Ces membranes permettent le transfert sélectif d'espèces chargées selon leur signe de charge, transfert de cations dans le cas des membranes échangeuses de cations (MEC) et transfert d'anions dans le cas des membranes échangeuses d'anions (MEA) [44,45].

III.1.3.1 Les types de membranes échangeuses d'ions (MEI):

A- Classification selon leurs modes de fonctionnements :

Les membranes échangeuses d'ions sont classées en deux catégories :

1- Membranes homopolaires ou monofonctionnelles: Elles ne contiennent qu'un seul type de site échangeur d'ions:

a) Les membranes échangeuses anioniques (MEA): Les groupements fonctionnels sont chargés positivement et les ions échangés qui les équilibrent sont des anions [46].

b) Les membranes échangeuses cationiques (MEC): Les groupements fonctionnels sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC) [46].

Tab III.1: Principaux types de charges fixes utilisées dans les MEI [47]

| Type de membrane | Nature du groupement ionique | Caractère de la membrane |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| MEC | Sulfonique - SO_3^{2-} |Acide fort |
| | Phosphorique - PO_3^{2-} |Acide fort |
| | Carboxylique - COO^- |Acide faible |
| | Arsenique - AsO_3^{2-} |Acide faible |
| MEA | Alkylammonium - NR_3^+ , NHR_2^+ , NH_2R^+ |Base forte |
| | Alkylsulfonium - SR_2^+ |Base forte |
| | Alkylphosphonium - PR_3^+ |Base faible |
| | Vinylpyridinium - $\text{C}_5\text{H}_4\text{NH}$ |Base faible |

2- Membranes bipolaires :

Une membrane bipolaire est constituée de trois couches : une face échangeuse de cations (EC), une face échangeuse d'anions (EA) et une interface hydrophile de jonction. Sous l'effet d'un champ électrique dans des conditions spécifiques, l'eau contenue dans la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- . Les faces EC et EA sont disposées respectivement du côté de la cathode et du côté de l'anode, de façon à permettre le transfert des ions ainsi produits vers les solutions adjacentes [44].

B-Classification selon le mode de fabrication :

1-Les membranes homogènes : Sont obtenues par la fixation d'un groupement fonctionnel sur un support inerte. Les sites ioniques sont répartis de façon uniforme sur toute la matrice polymère, et l'échangeur d'ions est disposé en une phase continue sous forme de film [48].

2-Les membranes hétérogènes : Sont préparées à partir de grains de résines échangeuses d'ions dispersés dans un liant inerte pour former un gel qui est enduit sur une trame (polyester, polyacrylonitrile...) [46,48]

III.1.3 .2 Caractérisation des MEI:

Les différentes propriétés des MEI sont :

- 1- Propriétés structurales :** les plus importantes sont : la texture (homogène ou hétérogène), la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure [50].
- 2- Les propriétés mécaniques :** sont : l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane [50].
- 3- Propriétés physico-chimiques :**
 - a) Capacité d'échange :** Elle représente le nombre de sites ioniques fixés par grammes de membranes sèches, la capacité d'échange varie de 1 à 5 meq.g⁻¹ [44].
 - b) Sélectivité :** Elle est exprimée par le nombre de transport t , qui représente la fraction du courant transporté par une espèce i , (t_i), ou par une famille d'espèces [44].
 - c) Résistance mécanique:** Les membranes échangeuses d'ion doivent avoir une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux contraintes auxquelles elles sont soumises lors de leurs utilisations [46].
 - d) Résistance électrique:** Elle doit être la plus faible possible pour ne pas entraîner une trop grande consommation d'énergie électrique, car cela peut constituer un obstacle économique [49].
 - e) Gonflement:** Les MEI sont insolubles dans l'eau, mais la porosité du réseau moléculaire et la présence des groupements hydrophiles peut permettre à l'eau de pénétrer à l'intérieur et provoquer le gonflement. Le taux d'humidité des membranes est voisin de 50%, mais il peut aller de 25 à 80% [44].
 - f) Stabilité chimique et thermique:** Les membranes doivent présenter une grande inertie vis-à-vis des réactions chimiques. Elles doivent fonctionner dans un domaine de pH allant de 0 à 14 en présence d'agents oxydants, une bonne résistance aux températures élevées est parfois requise par certaines applications [44].

- g) Conductivité électrique:** La perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible et la membrane doit avoir une conductivité élevée [50].

III.1.4 Rendement Faradique :

Le rendement faradique d'une électrodialyse est défini comme étant le rapport du courant électrique théoriquement nécessaire, à la quantité réellement dépensée pour transmettre une quantité donnée d'espèces chargées [35].

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

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

III.1.5 Phénomènes principaux liés à l'électrodialyse et limitation de la technique :

1- Polarisation de la concentration : polarisation primaire

En électrodialyse, la polarisation de concentration est due à la variation du flux de migration du contre-ion entre la solution et la membrane. Ces variations se produisent au voisinage des interfaces membranaires [44].

a)Création des gradients de concentration :

Lors du passage du courant, il s'établit rapidement un profil de concentration lié aux différences de mobilité des ions dans la solution et dans les membranes. Ces dernières sont, en effet, conçues pour que les nombres de transport des contre-ions à transférer soient plus grands dans la membrane que dans la solution. Cela se traduit, à l'interface membrane/solution, par des gradients de concentration dans les couches limites laminaires.

Côté Diluât, on assiste à une décroissance de la concentration des contre-ions, tandis qu'une augmentation de la concentration de ces mêmes contre-ions a lieu côté Concentrât, c'est la polarisation de concentration spécifique à la présence d'un courant électrique [50]

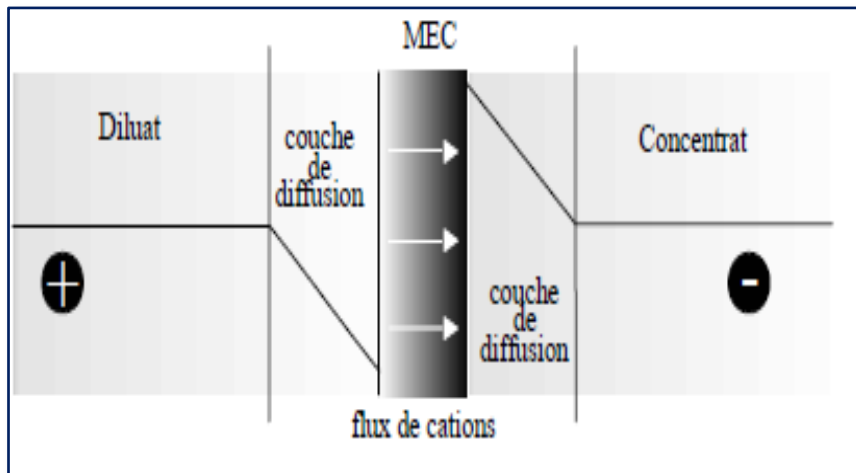


Fig III.2: Gradient de concentration dans les couches limites aux interfaces membrane/solution en présence d'un courant électrique [51].

b-Densité de courant limite :

Si l'on augmente la tension, la densité de courant croît ainsi que les gradients dans les couches limites. Lorsque le gradient est maximum, la concentration de l'ion s'annule à l'interface membrane-diluât. La résistance de la couche limite du diluât augmente alors fortement et la densité de courant plafonne à une valeur maximale, appelé densité de courant limite et notée I_{lim} .

$$I_{lim} = \frac{(K \cdot F \cdot t \cdot Co)}{(ts - tm)}$$

Avec :

- K** : Coefficient de transfert de matière.
- F** : Constante de Faraday (96500 Coulombs)
- Co** : Concentration initiale
- ts** : Nombre de transport dans la solution
- tm** : Nombre de transport dans la membrane

La densité de courant limite est proportionnelle à la concentration d'ions dans la solution et au coefficient de diffusion. Le transfert des ions du compartiment diluât vers le compartiment de concentrât peut être suivi en mesurant l'évolution de l'intensité I en fonction de la tension appliquée U aux bornes du module. La courbe obtenue présente l'allure montrée à la figure

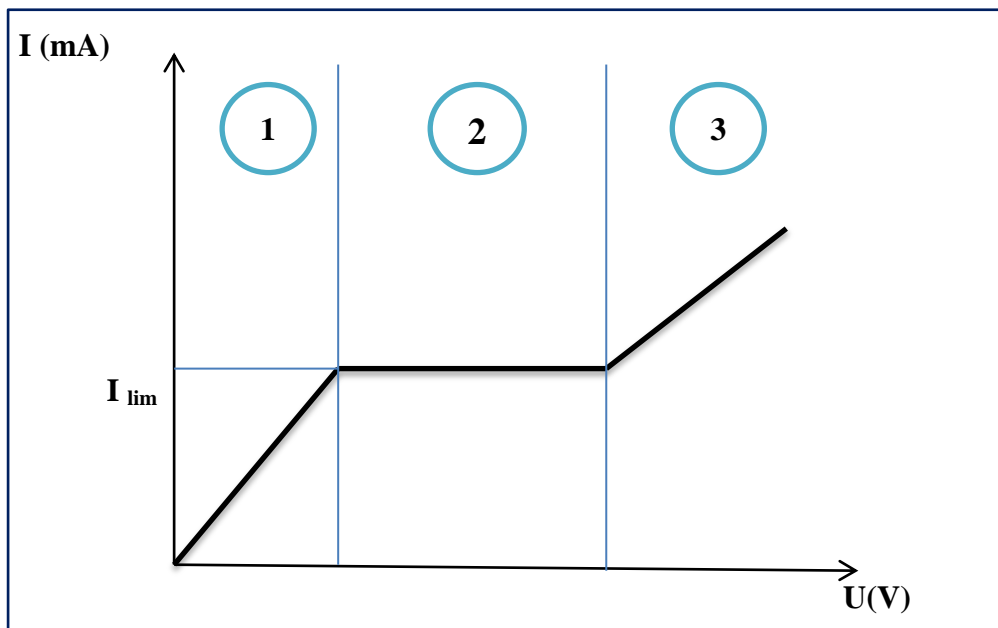


Fig.III.3 : Courbe intensité/potentiel

- **1^{ère} zone:** l'intensité varie linéairement avec le potentiel : le système suit donc la loi d'Ohm, la pente de cette droite représente la somme des résistances de l'électrolyte et des membranes.
- **2^{ème} zone:** l'intensité reste constante lorsque le potentiel augmente et égale à l'intensité limite définie précédemment.
- **3^{ème} zone:** l'intensité croît avec le potentiel, cette croissance correspondant à la conduction du courant par les ions H^+ et OH^- issus de la dissociation de l'eau [46].

2-Transport d'eau à 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 :

- 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 entrainement visqueux.
- Le phénomène de solvatation des ions dû à la forte liaison de l'eau aux ions par des forces électrostatique [52].

4- Dénaturation des membranes :

Elle apparaît par suite de leur usage en présence de composés chimiques. La vitesse de cette dénaturation dépend des produits se trouvant dans l'électrodialyse et de la densité du courant électrique qui le traverse. Elle peut résulter de quatre causes différentes [53].

a) Empoisonnement :

Il s'agit de réactions chimiques entre la membrane et les composés présents dans la solution qui entraînent soit la neutralisation de sites actifs, soit la fixation définitive de molécules ou de radicaux [53].

b) Formation de dépôts :

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 H^+ , soit en ions OH^- . Ces variations de pH conduisent alors à la formation de précipités, et notamment à des dépôts d'hydroxydes sur les membranes [53].

c) Colmatage :

L'un des problèmes les plus importants en électrodialyse est le colmatage des membranes. Le colmatage est une accumulation ou un dépôt réversible ou irréversible de matière solide indésirable, soit à la surface ou à l'intérieur de la membrane. En général, cette accumulation modifie l'intégrité de la membrane. Cette modification entraîne une baisse générale de la performance du procédé. Le colmatage peut se classer en trois types : entartrage par la précipitation de minéraux, encrassement sur la membrane par des protéines et matière colloïdale et empoisonnement par des agents tensioactifs [54]. De façon générale, les membranes échangeuses d'anions sont colmatées par des espèces organiques chargées négativement, tandis que les membranes échangeuses de cations sont plutôt colmatées par des espèces inorganiques. Le dépôt forme une couche qui fait augmenter la résistance électrique du système, causée par la passivation des membranes [50].

d) Formation d'un biofilm :

Les micro-organismes accumulés dans le système forment en particulier un biofilm à la surface des membranes [55], ce biofilm constitue un écran isolant au passage des ions et donc du courant électrique [56].

III.1.6. Principales applications de l'électrodialyse :

Les applications de l'électrodialyse actuellement en cours concernent des domaines très divers [35, 44, 46]:

Tab III.2: Les domaines d'applications de l'électrodialyse.

| Domaine d'application | Application |
|----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Le traitement de l'eau et d'effluents | <ul style="list-style-type: none"> • Eau extra-pure : production d'eau pour l'industrie pharmaceutique. • Élimination des nitrates contenus dans les ressources en eau. • Dessalement des eaux de saumâtres. • Récupération des acides de batteries. • Recyclage de l'eau de rinçage. |
| Chimie et Pharmacie | <ul style="list-style-type: none"> • Déminéralisation d'hydrolysats de protéines • Purification d'acide et de bases. • Concentration d'acides (sulfurique, chlorhydrique, ...) |
| Agroalimentaire | <ul style="list-style-type: none"> • Déminéralisation-désacidification de différents jus de fruits • Augment la stabilité du vin et la stabilité des protéines du lait, ainsi que la durée de conservation. • Production d'acide organique |
| Métallurgie | <ul style="list-style-type: none"> • Régénération de bains de décapage. • Récupération de sels métallique en traitements en traitement de surfaces |

Avec Tous ces avantages, l'électrodialyse n'en reste pas moins un procédé qui n'élimine pas totalement la pollution, mais elle permet de la concentrer, donc elle nécessite un procédé complémentaire pour traiter cette concentration de pollution, ce procédé peut être une méthode biologique.

III.2 Traitements biologiques des nitrates :

La dénitrification biologique est l'un des procédés les plus efficaces pour l'élimination des nitrates des eaux polluées. Le principe de ce traitement est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont utilisés comme éléments nutritifs et/ou source énergétique pour les organismes vivants tels que les bactéries et les plantes. Les procédés biologiques sont multiples et de conceptions variées. On peut citer les procédés intensifs à cultures libres, les lits bactériens, les disques biologiques, les procédés de lagunage et la biofiltration [57].

III.2.1 Métabolisme dénitrifiant

La dénitrification est un processus biologique au cours duquel les micro-organismes impliqués utilisent les formes oxydées de l'azote comme accepteur final d'électrons dans leur chaîne respiratoire, conduisant ainsi à la réduction du nitrate en azote gazeux via la formation de composés intermédiaires tels que le nitrite (NO_2^-), l'oxyde nitrique (NO) et l'oxyde nitreux (N_2O) en conditions anoxie. Cette réaction est catalysée par différentes enzymes spécifiques appelées réductases [58] :

- 1) **NAR** = *Nitrate réductase*.
- 2) **NIR** = *Nitrite réductase*.
- 3) **NOR** = *Oxyde nitrique réductase*.
- 4) **N₂OR** = *Oxyde nitreux réductase*.

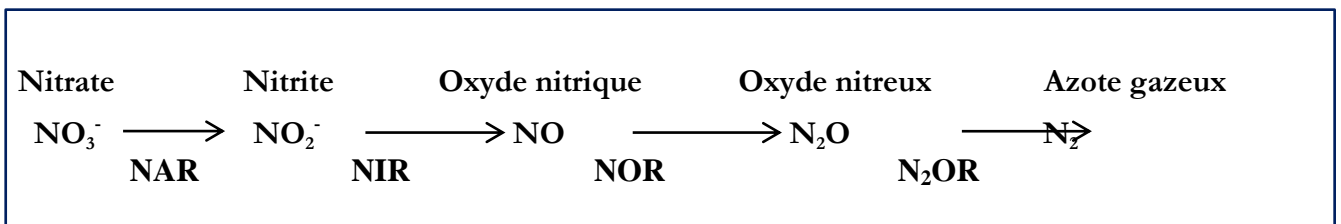


Fig.III.4: Réaction de dénitrification [58].

III.2.2 Types de micro-organismes :

Il existe une très grande diversité de genres bactériens capables de réaliser la dénitrification :

III.2.2.1 Les bactéries hétérotrophes :

Les bactéries dénitrifiantes sont généralement des micro-organismes hétérotrophes aérobies facultatifs capables de réduire le nitrate et le nitrite en azote gazeux dans des conditions anoxie. La particularité de ces microorganismes réside dans leur faculté à utiliser soit l'oxygène soit les formes oxydées de l'azote comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. Ces bactéries sont donc dites aérobie/anoxie facultatives. De plus, la réduction des nitrates ou des nitrites consomme de l'énergie et doit donc être couplée à un processus produisant de l'énergie. Ces micro-organismes utilisent ainsi du carbone d'origine organique comme source de carbone.

Dans les boues activées, les organismes susceptibles de conduire à la dénitrification sont très nombreux. Les organismes les plus couramment rencontrés sont *Pseudomonas* et *Alcaligenes* [59,60].

La réduction biologique des bactéries hétérotrophes des nitrates se fait selon deux :

a) Réduction assimilative:

Les bactéries utilisent Les nitrates pour les biosynthèses après réduction en ammoniacale (NH_4^+) [61].

b) Réduction dissimulatrice :

La réduction des nitrates en nitrites par respiration des nitrates avec réduction successive en nitrites puis azote gazeux, est effectuée par des bactéries anaérobies possédant une chaîne respiratoire qui peut être couplée à la réduction des nitrates.

III.2.2.2 Les bactéries autotrophes

Les bactéries hétérotrophes ne sont pas les seules à pouvoir réaliser la dénitrification, il existe également des micro-organismes autotrophes capables de réduire les formes oxydées de l'azote en utilisant du dioxyde de carbone ou des bicarbonates. *Paracoccus* ou encore *Thiobacillus*, utilisent respectivement le di-hydrogène et des composés sulfurés réduits comme donneurs d'électrons [58].

III.2.3 Biochimie de la dénitrification

Les micro-organismes dénitrifiantes ont besoin de sources énergétiques et de substances chimiques indispensables à la synthèse leurs constituants cellulaires et à leur reproduction [52]:

a- Source d'énergie:

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

a.1- Phototrophes:

Bactérie utilisant la lumière comme source d'énergie pour sa croissance [62].

a.2- Chimio-organotrophes:

Utilisent des molécules organiques comme source d'énergie [63].

a.3- Chimiolithotrophes:

Utilisent des molécules inorganiques comme source d'énergie [63].

b- Source de carbone:

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

b.1- Bactéries autotrophes:

Capables de se développer en milieu inorganique contenant le CO₂ comme seule source de carbone [52].

b.2- Bactéries hétérotrophes:

Capables de se développer en milieu organique et la matière organique (méthanol, éthanol, acide acétique, lactose.....) c'est à la fois une source de carbone et d'énergie [46].

c- Source d'Azote :

C'est un facteur limitant pour la croissance, comme pour le carbone, nous pouvons distinguer [64] :

c.1- Les bactéries autotrophes:

Sont capables d'exploiter l'azote inorganique ou même moléculaire.

c.2- Les bactéries hétérotrophes:

Sont dépendants de l'azote organique.

d- Source de soufre :

Le soufre est utilisé par les micro-organismes pour synthétiser les acides aminés soufrés donc les protéines. Il est présent sous forme de groupements thiols (- SH) et est incorporé sous forme de sulfate ou composé soufré organique, mais rarement sous forme de soufre réduit [46].

e- Source de phosphore :

Le phosphore est incorporé dans la cellule sous forme de phosphate inorganique, il est ainsi utilisé pour la synthèse des acides nucléiques et d'autres composants cellulaires [65].

f- Source d'oligo-éléments :

Les oligo-éléments (manganèse, calcium, cobalt, ...) sont indispensables à la croissance des bactéries, on les trouve à l'état de trace à des concentrations inférieures à 1µg/l [65].

III.2.4 Facteurs influençant la dénitrification biologique:

Parmi les facteurs influençant la dénitrification, on trouve :

a- La température :

En règle générale, la réaction semble être réalisée par des micro-organismes mésophiles. Mais il n'existe pas de conditions optimales de température pour réaliser la dénitrification.

Bien que la dénitrification semble possible entre 5°C et 75°C du fait de la grande diversité des germes dénitrifiants, la température constitue néanmoins une variable majeure affectant la vitesse de la réaction biologique. Par ailleurs, l'augmentation de la température est favorable à la réaction puisqu'elle entraîne une diminution de la concentration saturante donc du transfert en oxygène dissous, paramètre limitant la vitesse de dénitrification [66].

b- pH :

Contrairement aux micro-organismes nitrifiants, les micro-organismes réalisant la dénitrification sont beaucoup moins sensibles aux fluctuations de pH. Le pH optimum semble se situer entre 7 et 8,7. La réaction de dénitrification entraîne une élévation de pH qui doit être contrôlée puisqu'il peut y avoir inhibition de la réaction au delà de pH 9 [58].

c- Concentration en oxygène dissous :

Les micro-organismes dénitrifiants sont des bactéries aérobies facultatives qui tirent leur énergie de celle libérée lors du transfert des électrons des composés organiques vers l'oxygène, le nitrite ou le nitrate. Le choix de l'accepteur final se fait en faveur de celui qui

donnera la plus grande quantité d'énergie par unité de matière organique oxydée. Il a été montré que l'utilisation de l'oxygène comme accepteur d'électrons, plutôt que le nitrite ou le nitrate, permet de produire davantage d'énergie. De ce fait, la réaction de dénitrification est inhibée en présence d'oxygène, les rendements de dénitrification étant affectés [67].

d- La nature de la source de carbone :

Le substrat carboné est l'un des facteurs de contrôle les plus importants pour la dénitrification hétérotrophe. En effet la disponibilité en carbone organique est essentiel à l'activité des bactéries dénitrifiantes car le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires. Les faibles performances de dénitrification biologique, résultant en général d'une limitation des eaux usées en carbone bioassimilable. Le méthanol et l'acétate sont les principaux substrats carbonés synthétiques ayant été utilisés dans le domaine de la dénitrification des eaux résiduaires [68].

e- Le rapport C/N

Quelle que soit la source de carbone utilisée, la détermination d'une concentration en carbone à fournir par rapport à la concentration en nitrate à éliminer (rapport C/N) est une étape préliminaire obligatoire à toute optimisation de traitement biologique par dénitrification. C/N minimal pour une réduction totale du nitrate en N₂ est de 3,4 et pour une dénitrification totale du nitrite est de 1,08 [10].

III.2.5 Technologie de la dénitrification :

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

a- Le procédé à boues activées :

Différentes stations de traitement des eaux usées fonctionnent selon le principe des boues activées.

Le procédé dit « à boues activées » fait appel aux mécanismes de l'épuration biologique pour le traitement des eaux usées. Les boues activées sont composées essentiellement de micro-organismes hétérotrophes, qui dégradent les matières organiques, y compris les matières azotées devenues nitrates. L'introduction d'oxygène via un système d'aération est indispensable à leur action. Les micro-organismes sont maintenus en mélange avec l'eau usée à traiter. Ils entrent ainsi constamment en contact avec les polluants organiques des eaux résiduaires.

La dégradation éventuelle du nitrate en diazote peut être provoquée en plaçant les boues en conditions anoxiques, c'est-à-dire en absence d'oxygène, soit par phase dans le bassin d'aération (on interrompt l'aération de manière momentanée), soit dans une partie séparée du traitement. Cette dégradation du nitrate est faite par des bactéries spécifiques [69]. Par ailleurs, pour une bonne dénitrification, il est nécessaire de disposer d'une quantité suffisante de carbone biodégradable, qu'elle provienne de l'effluent à traiter et/ou d'un ajout supplémentaire [58].

Les principales pathologies que l'on peut observer au niveau des stations de traitement des eaux usées par boues activées sont les suivantes :

- Mousses.
- Odeurs.
- Bouchage.
- Débordement.
- Dégradation des équipements et ouvrages (corrosion).
- Aération insuffisante [69].

b- Le procédé à biomasse fixée

Il existe un grand nombre de réacteurs à biomasse fixée, tels que le lit bactérien, les biofiltres et les réacteurs à lit mobile. Le principe repose sur les capacités naturelles des micro-organismes à se fixer et à coloniser une surface solide (biofilm). Les procédés à biomasses fixées possèdent des avantages par rapport aux procédés à cultures libres (boues activées). L'hétérogénéité structurelle du biofilm lui confère la possibilité d'abriter différents types de microorganismes dans différentes niches écologiques. Ainsi, ce système fournit une surface volumique élevée pour le développement des microorganismes [70].

b.1 Mécanisme de fixation (biofilm) :

Un biofilm consiste en une communauté de micro-organismes, d'espèces diverses, qui se développe et croît sur une surface immergée en milieu aqueux. La fixation des bactéries sur un support approprié dépend de l'hétérogénéité des surfaces. Malgré une phase de colonisation parfois lente, les procédés à biofilm permettent une excellente rétention de biomasse et une concentration en biomasse élevée. Par ailleurs, des études ont montré une sensibilité moindre aux faibles températures et aux agents inhibiteurs [46, 58, 71].

b.2 Les supports choisis :

Le choix de support est assez vaste. On peut citer le charbon actif, les tiges de datte concassées, et il existe aussi des supports plastiques tel que : PVC, PEHD, PEBD. Il est important de signaler que plus la granulométrie du matériau est fine, plus grande sera la surface spécifique disponible pour l'accrochage bactérien [46].

Charbon actif : Le charbon actif est une substance produite à partir d'une matière première organique par déshydrogénation, carbonisation et activation à haute température. Durant l'activation, il se forme des vides et des canaux fins dans les grains qui confèrent au charbon actif une très grande porosité et une importante surface spécifique de l'ordre de 500 à 1500 m² par gramme de charbon [72,73].

Chapitre IV:

Matériel et Méthodes

Notre travail se propose d'étudier l'élimination des nitrates présents dans des eaux synthétiques et des eaux naturelles par couplage électrodialyse-dénitrification biologique.

IV.1 PARTIE BIOLOGIQUE :

Le développement intensif d'une culture bactérienne dénitrifiante à partir d'une boue activée prélevée d'une station d'épuration, nécessite des étapes précises pour pouvoir procéder à la sélection et la fixation de ces bactéries dénitrifiantes :

IV.1.1 Réacteur fermé fonctionnant en discontinu :

Nous avons introduit dans un récipient fermé (erlenmeyer) une quantité de boue alimentée avec le milieu I riche en nitrates afin de favoriser le développement de la biomasse dénitrifiante. Le dispositif fonctionne en anoxie à une température ambiante avec une agitation afin d'homogénéiser la solution d'alimentation.

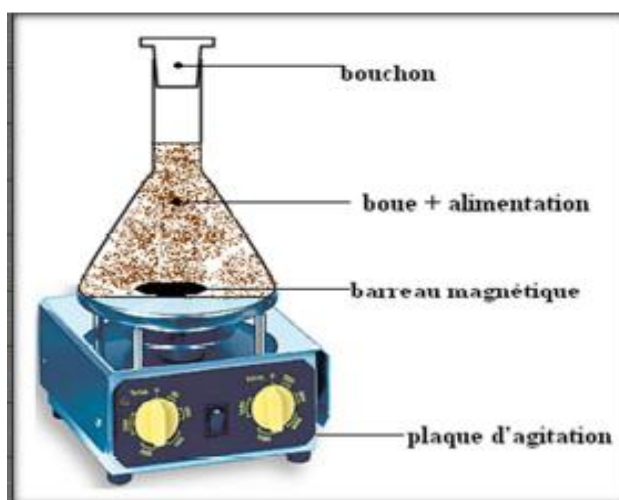


Fig. IV.1: Schéma de la sélection des bactéries dénitrifiantes en réacteur discontinu.

IV.1.2 Réacteur fonctionnant en continu

Ce système nous a permis de développer la souche bactérienne dénitrifiante préalablement sélectionnées dans le réacteur discontinu. Nous avons utilisé comme source de carbone le méthanol. Le dispositif est composé d'un bassin et d'un agitateur mécanique permettant un mélange homogène des constituants (milieu II). Les boues sont évacuées vers un décanteur ou une pompe permet leur recyclage du décanteur vers le bassin.

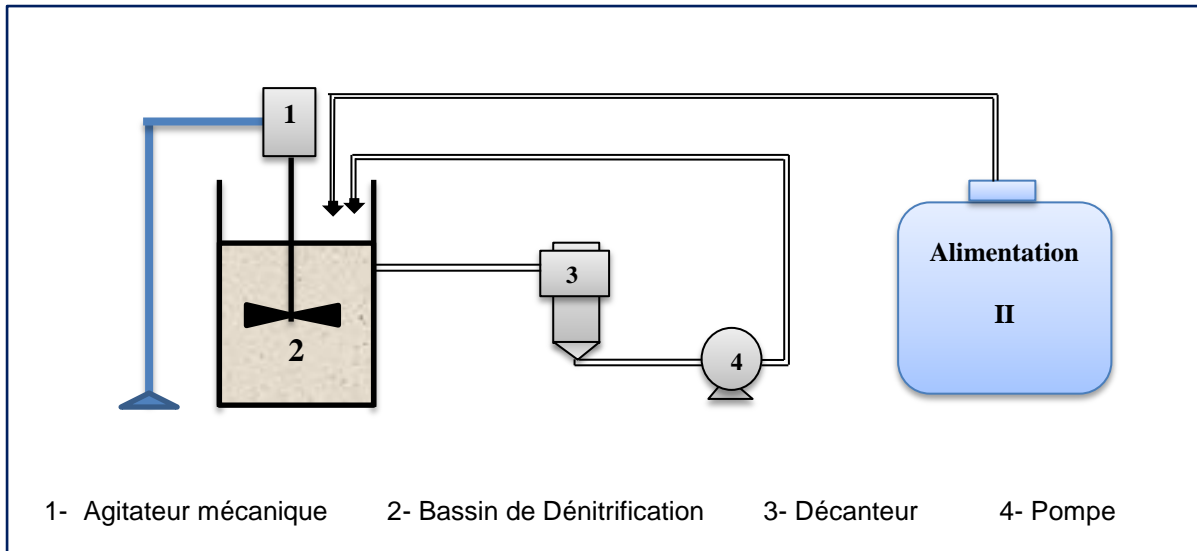


Fig. IV.2 : Schéma de la culture en continu

IV.1.3 Système à bactéries fixées :

L'inoculation du réacteur a été réalisée par passage en circuit fermé d'une solution contenant des boues sélectionnées représentant 2% du volume de réacteur. Une faible vitesse d'alimentation de l'ordre de 5 ml/min est utilisé pour permettre une bonne colonisation de support par les bactéries.

Le bioréacteur est constitué d'une colonne en verre de 120 cm de hauteur totale et d'un diamètre interne de 5 cm. La colonne est remplie avec du charbon actif en grain (CAG) utilisé comme support. Une pompe péristaltique assure l'acheminement en continu 24h/24 de l'alimentation (milieu III) vers la colonne.

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

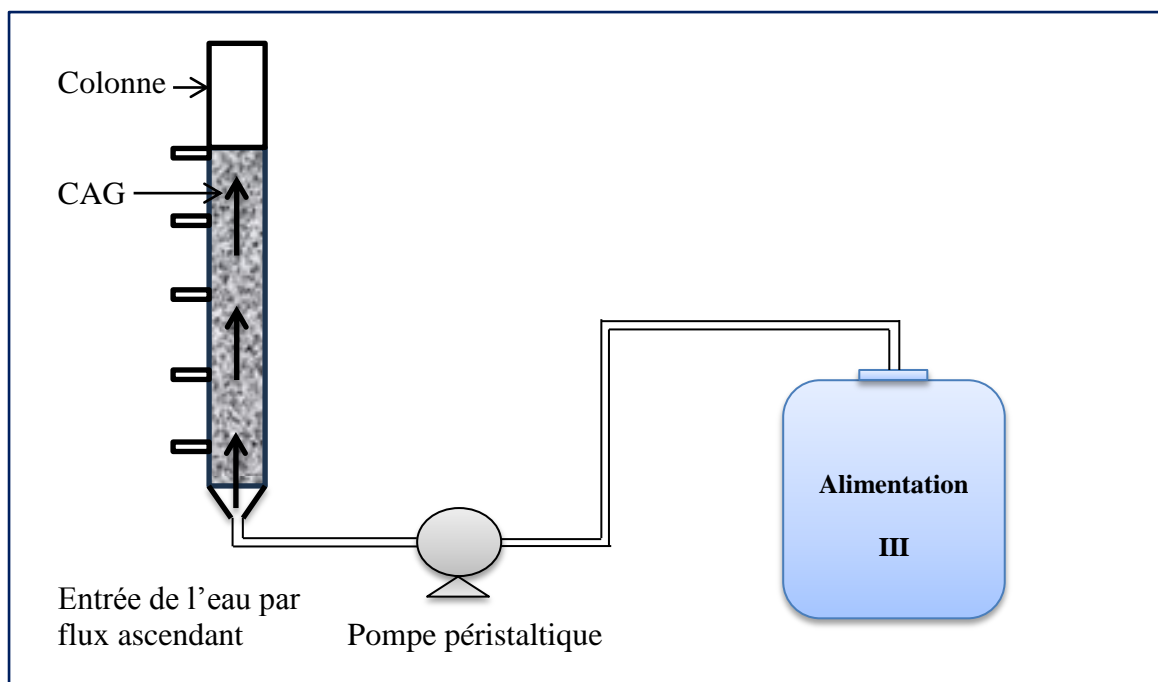


Fig. IV.3 : Bioréacteur de dénitrification à bactéries fixe

IV.1.4. Composition des milieux de culture

La population bactérienne étant très diversifiée, nous l'avons alimenté avec un milieu concentré en nitrates afin de favoriser le développement des bactéries dénitrifiantes. L'alimentation contient des nitrates (NaNO_3), des phosphates (K_2HPO_4) une source de carbone (CH_3OH) pour les 3 milieux (I, II, III), et d'autre élément (Fe, Mg) pour le milieu I.

Pour le système à bactéries fixées (milieu III), nous avons alimenté la colonne avec des concentrations de 100, 300 et 500 mg/l et ainsi favoriser le développement des bactéries ainsi que leurs adaptations à des concentrations élevées en nitrate avant d'effectuer les essais de couplage.

Tab IV.1: Compositions du milieu.

| Compositions du milieu | Milieu I (discontinu) | Milieu II (continu) | Milieu III (bactérie fixe) |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NaNO_3 | 1645mg/l=1200mg/l de NO_3^- | 137mg /l=100mg/l de NO_3^- | 137 mg/l=100mg/l de NO_3^- 411 mg/l=300mg/l de NO_3^- 685 mg/l=500mg/l de NO_3^- |
| K_2HPO_4 | 2000mg/l=35,47mg/l de PO_4^{3-} =11,23 mg/L de P | 3,65mg/l=2 mg/l de PO_4^{3-} =0,5 mg/L de P | 3,65mg/l=2 mg/l de PO_4^{3-} =0,5mg/L de P |
| FeSO_4 | 10 mg/l | 0 | 0 |
| MgCl_2 | 25mg/l | 0 | 0 |
| Méthanol | 0,5 ml | 0,5ml | 0,5ml |

IV.1.5 Les caractéristiques de la colonne (bioréacteur) :

- Hauteur de la colonne (m)..... 1.2
- Section de la colonne (m²) 1.96*10⁻³
- Volume de la colonne (m³) 2.35*10⁻³
- Hauteur utile (m) 0.75
- Volume utile (m³) 1.4*10⁻³
- Point de prélèvement..... 5
- Distance entre les points des prélèvements (m)..... 0.15

IV.1.6 Les caractéristiques du support utilisé (charbon actif) :

- Humidité (%)..... 12.83
- Cendre (%)..... 34.23
- Porosité (%) 33.16
- Densité apparente (g/cm³)..... 0.198
- Densité réelle (g/cm³) 0.297
- Volume poreux total (cm³/g)..... 1.683

IV.1.7 Matériels utilisés :

Tab IV.2: Matériel utilisé.

| Matériel | Type |
|--------------------------------|-----------------------------|
| Electrodialyseur | Aqualiseur |
| Générateur | MATRIX L : MP5-3010L-1 |
| Pompe péristaltique | Masterflex 1-600 RPM 0,1 HP |
| Balance | OHAUS ADVENTURER |
| Conductimètre | Hanna |
| Colorimètre | Spectrum SP-2000 |
| Membrane échangeuse d'anions | AMV |
| Membrane échangeuse de cations | CMV |

IV.2 Partie électromembraire :

Nous avons effectué des essais de dénitrification par électrodialyse sur un pilote de laboratoire à deux compartiments reliés chacun à un conductimètre.

IV.2.1. Dispositif expérimental :

L'électrodialyseur utilisé lors de nos travaux de dénitrification est de type Aqualyseur de la société Corning. La vue éclatée de ce module est représentée sur la figure IV.4. Il est constitué d'un empilement de 19 membranes anioniques (MEA) et de 20 membranes cationiques (MEC). La surface utile de chaque membrane est de 69 cm^2 . A chaque extrémité de l'empilement se trouve une électrode en graphite munie d'un circuit de rinçage.

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

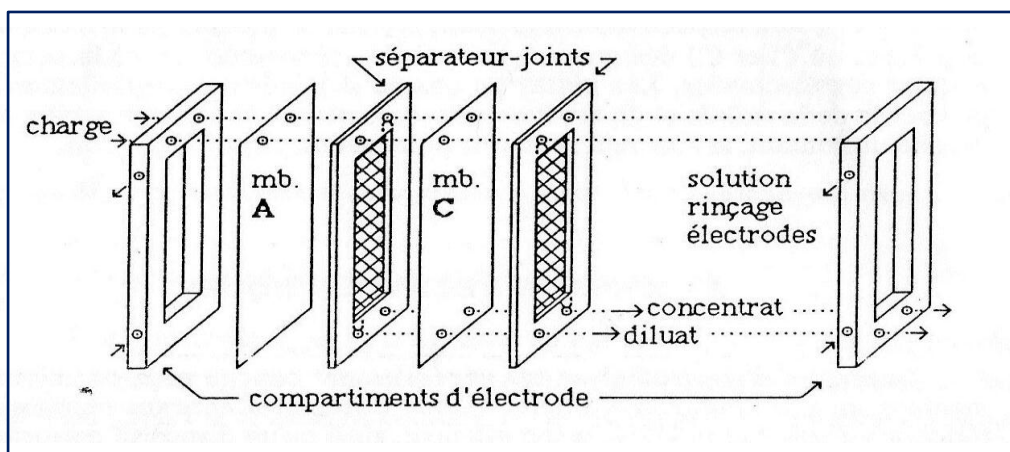


Fig. IV.4 : Vue éclatée du module de l'électrodialyseur P1.

La figure IV.5 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule d'électrodialyse. Elle est constituée 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*.

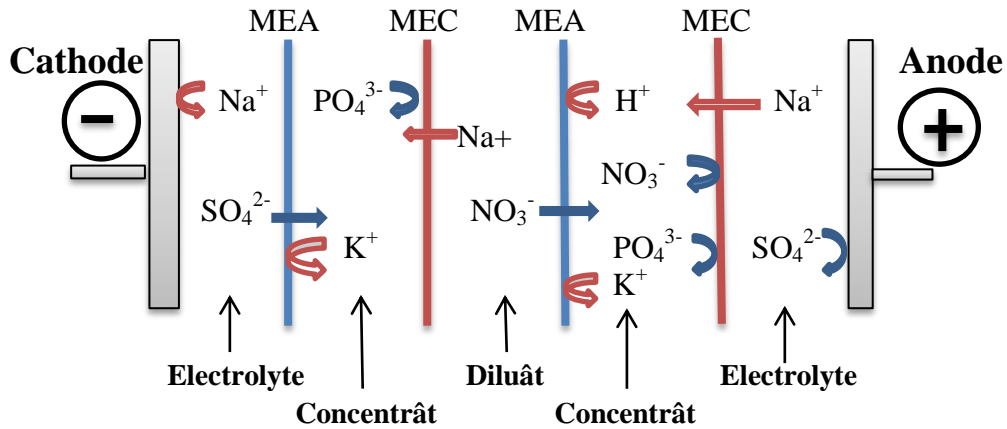


Fig. IV.5 : Schéma d'une cellule du module d'électrodialyse.

IV.3 Système de couplage :

La dénitrification par électrodialyse est très efficace. Cependant, en plus d'obtenir une eau de très bonne qualité dans le *Diluât*, nous obtenons une solution fortement chargée en nitrates dans le *Concentrât*, donc l'électrodialyse n'en reste pas moins un procédé qui n'élimine pas totalement la pollution, mais elle permet de la déplacer concentrer. Elle nécessite un procédé complémentaire pour traiter celle-ci. Pour cela, nous l'avons couplé à une colonne à bactéries dénitrifiantes fixées permettant aux ions nitrates de passer par un flux ascendant qui amorcera la dénitrification biologique.

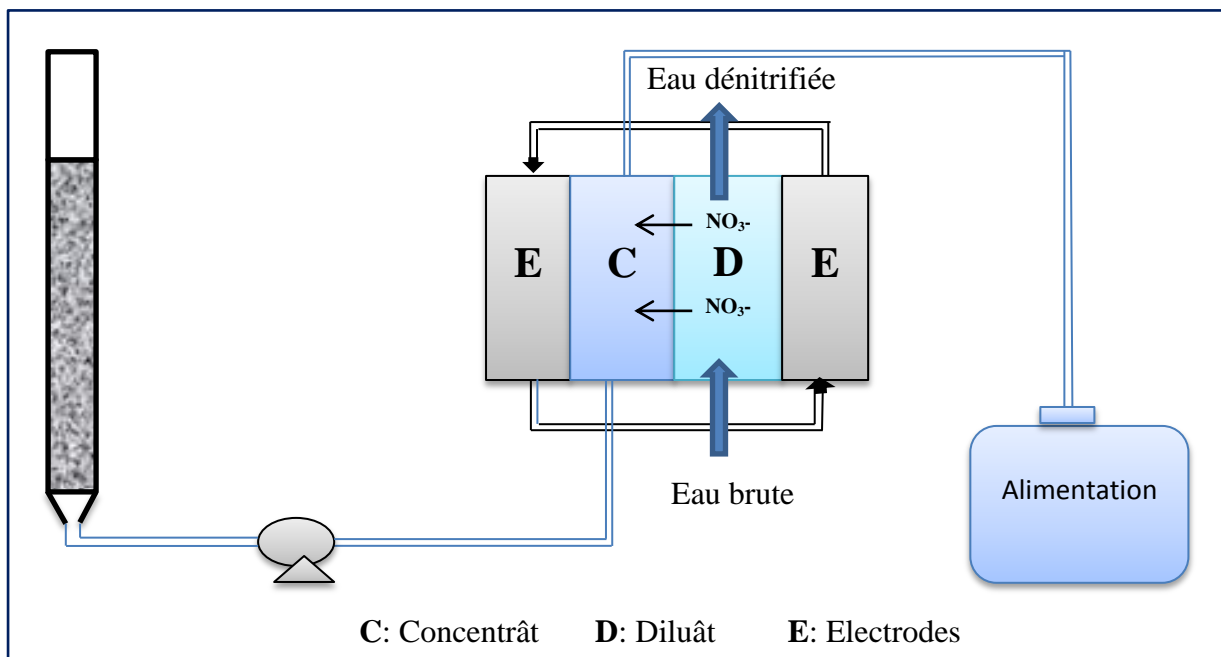


Fig. IV.6 : Schéma de couplage Electrolyse-réacteur biologique à biomasse fixée.

Nous avons introduit dans le compartiment diluât une eau chargée en nitrates. A l'aide d'une pompe, nous avons relié le compartiment concentrât à la colonne biologique.

Tab IV.3: Solutions utilisées.

| Circuits | Solutions | Concentrations des Solution |
|--------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Diluât | NaNO ₃ Eau naturelle | 500mg/l NO ₃ ⁻ |
| Concentrât | NaNO ₃ et K ₂ HPO ₄ | 50 mg/l NO ₃ ⁻ et 0,5 mg/l P |
| Electrodes | Na ₂ SO ₄ | 0,1M Na ₂ SO ₄ |
| Alimentation | Méthanol | 0,5ml |

IV.4 méthodes d'analyse :

Les prélèvements effectués au cours des expériences sont dosés par colorimétrie afin de suivre l'évolution des ions nitrates dans la colonne biologique ainsi dans les deux compartiments diluât et concentrât de l'électrodialyse, et pour les ions nitrites dans la colonne biologique.

Tab IV.4: Méthode d'analyse utilisé

| Paramètres | Méthodes d'analyse | Normes |
|------------|--------------------|-----------------|
| Nitrates | Colorimétrie | AFNOR NF 90 012 |
| Nitrites | | AFNOR NF 90 013 |

Chapitre V:

Résultats et Discussion

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Nous avons synthétisé les résultats obtenus lors de nos essais, en premier lieu la dénitrification par électrodialyse puis l'élimination des nitrates par voie biologique et enfin le couplage des deux procédés.

V.1 Dénitrification par Electrolyse :

Cette partie est consacrée à la dénitrification par l'électrodialyse.

V.1.1 Optimisation des paramètres d'électrodialyse

Nous avons optimisé le principal paramètre concernant l'électrodialyse à savoir la densité de courant.

V.1.1.1 Courbe de polarisation

L'électrodialyse doit toujours fonctionner en dessous du courant limite afin d'éviter le phénomène de polarisation. Il est déterminé à partir de la courbe Intensité-tension sur une eau synthétique contenant 200 mg/L de NO_3^- . Les résultats obtenus sont résumés dans la figure n°V.1.

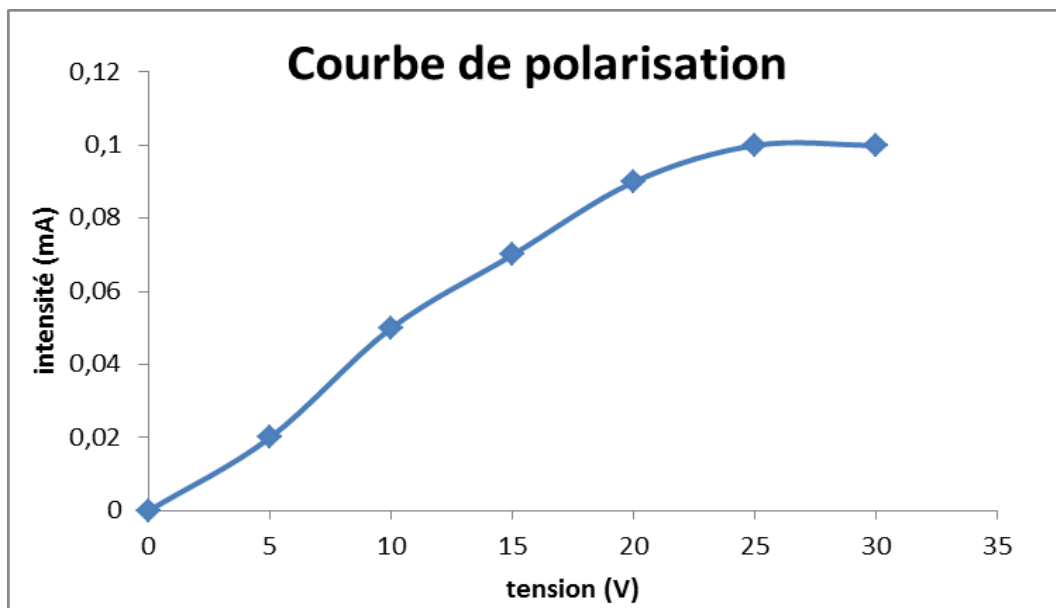


Fig.V.1 : Détermination du courant limite.

En faisant varier la tension jusqu'au maximum délivrée par le générateur (30 V), nous remarquons que l'intensité croît linéairement jusqu'à atteindre un palier à environ 25 V correspondant à une intensité de 100 mA. La tension maximale que nous appliquerons ne dépassera pas les 80%, ceci pour être au-dessous de la zone de polarisation et éviter ainsi la dégradation des membranes.

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

L'influence de la densité de courant sur la dénitrification a été étudiée en faisant varier l'intensité de courant à savoir 30, 50, 70 mA correspondant à des densités de courant respectives de 4.34, 7.25 et 10.14 A/m².

Nous avons effectué les essais en introduisant dans les différents compartiments de l'électrodialyse les solutions suivants :

Tab.V.1: Concentrations initiales des solutions dans les 3 compartiments de l'électrodialyse.

| Compartiment | Solutions | Concentration des solutions | Volume (L) |
|--------------|---------------------------------|-----------------------------------------|------------|
| Diluât | NaNO ₃ | 200mg/L de NO ₃ ⁻ | 1 |
| Concentrât | NaNO ₃ | 50mg/L de NO ₃ ⁻ | 1 |
| | K ₂ HPO ₄ | 0,5mg/L de P | |
| Electrodes | Na ₂ SO ₄ | 0,1M de Na ₂ SO ₄ | 1 |

Nous avons choisi d'introduire dans le *Concentrât* une solution de NO₃⁻ avec une concentration de 50 mg/L pour assurer la migration des ions nitrates du diluât vers le *Concentrât* et une quantité de K₂HPO₄ pour augmenter la conductivité de la solution et aussi pour assurer le besoin des bactéries en phosphore pendant le procédé de couplage, et cela en se référant aux travaux déjà réalisés par l'équipe du laboratoire des biotechnologies de l'Ecole Nationale Polytechnique [74].

Les résultats de l'évolution de la conductivité dans les compartiments *Diluât* et *Concentrât* pour les différentes densités de courant sont illustrés sur les figures V.2 et V.3

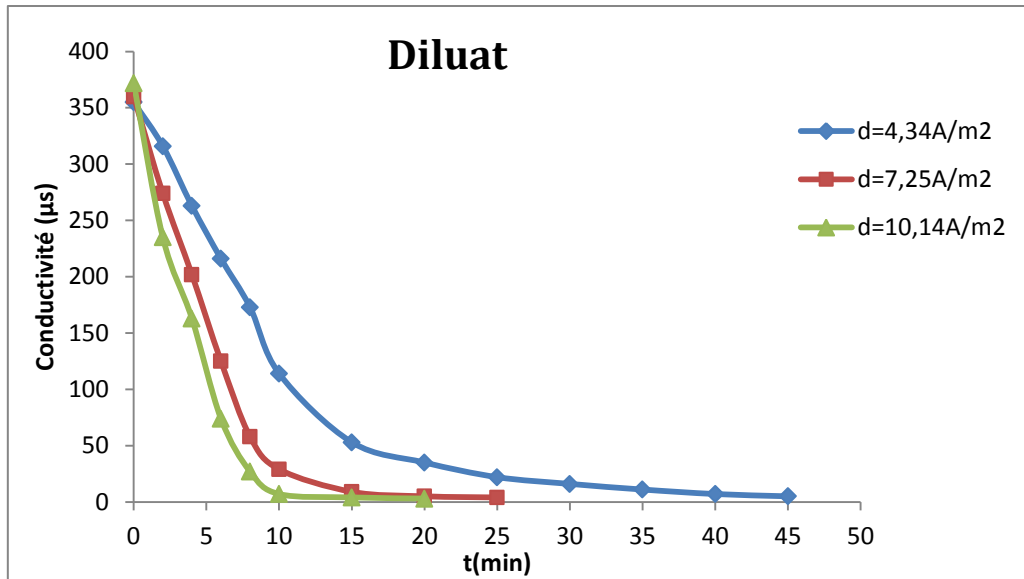


Fig. V.2: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment *Diluât* en fonction du temps.

Il y a une diminution progressive de la conductivité dans le compartiment *Diluât* pour toutes les densités de courants, cette diminution est due à la déminéralisation de la solution.

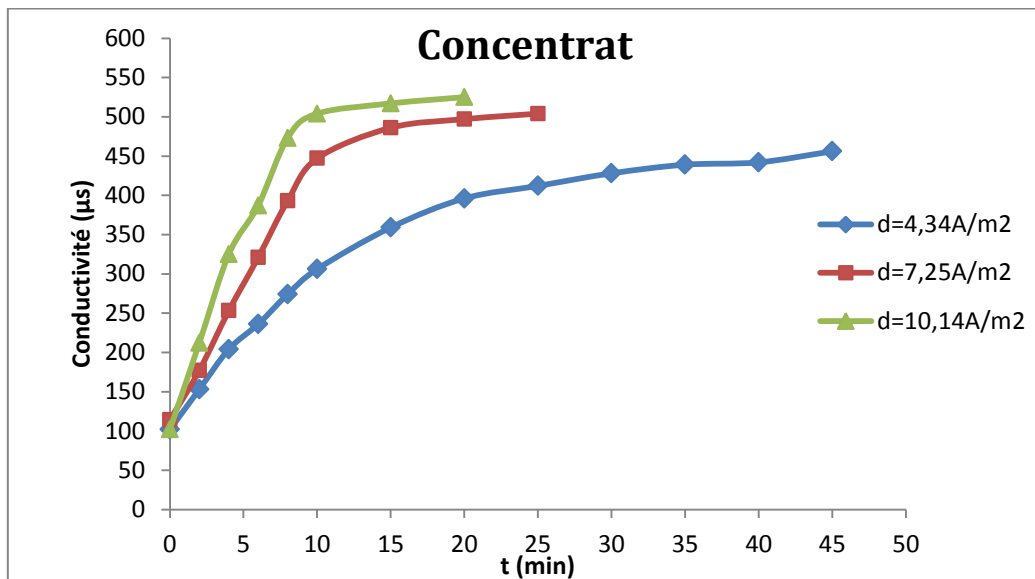


Fig. V.3: Influence de la densité du courant sur l'évolution de la conductivité dans le compartiment *Concentrât* en fonction du temps.

Nous observons une évolution progressive de la conductivité pour toutes les valeurs de la densité de courant dans le compartiment *Concentrât* ce qui montre qu'il y a migration des ions du compartiment *Diluât* vers celui du *Concentrât*.

Les résultats de l'évolution des concentrations en ions nitrates dans les compartiments *Diluât* et *Concentrât* pour les différentes densités de courant sont sur les figures V.4 et V.5

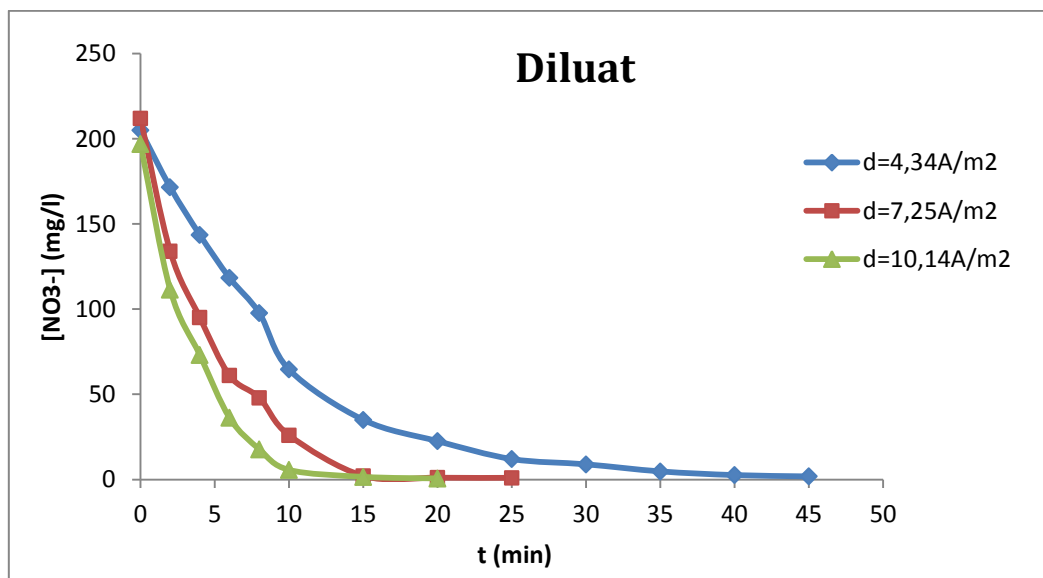


Fig.V.4: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Diluât pour différentes densités de courant.

Nous constatons une dénitrification quasi-totale pour les trois valeurs de densité de courant appliquées. Pour les densités de 7.25 et 10.14 A/m², la dénitrification est rapide, elle prend moins de 15 minutes pour transférer les ions nitrates alors qu'avec 4.34 A/m², 35 minutes sont nécessaires pour avoir une dénitrification totale.

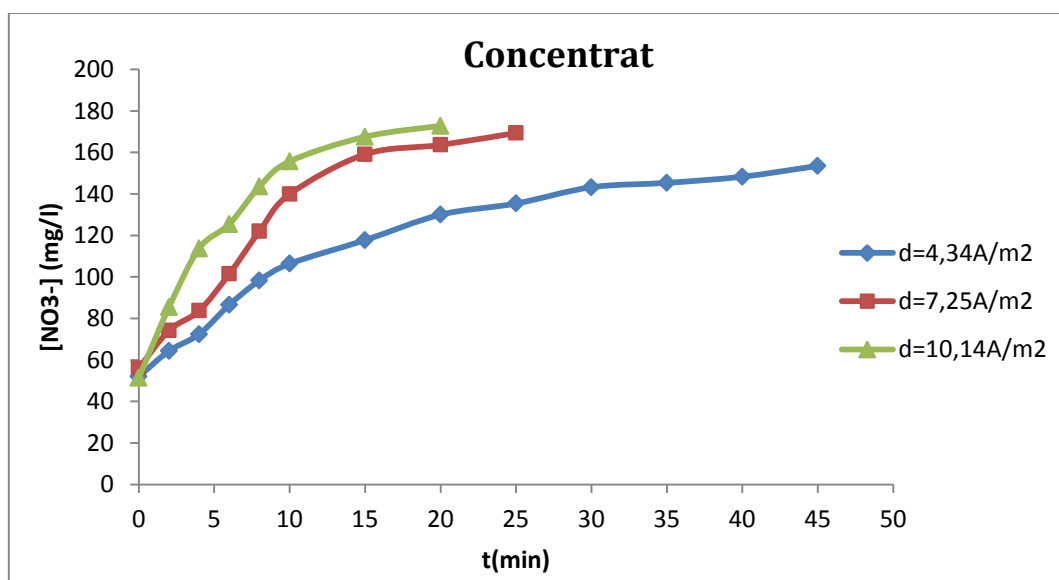


Fig.V.5: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Concentrât pour différentes densités de courant

Le transfert des ions nitrates du compartiment *Diluât* vers le celui du *Concentrât* est plus rapide pour les fortes densités de courant. Un rendement de récupération de 61% est obtenu à 7.25 et 10.14 A/m² alors que pour 4.34 A/m², un rendement de 53% est obtenu, ceci est normale vue que la vitesse de transfert des ions est proportionnelle à la densité de courant

appliquée. Aussi, la membrane anionique retient une certaine quantité des ions nitrates jusqu'à saturation pour commencer à les relâcher dans l'autre compartiment.

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

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

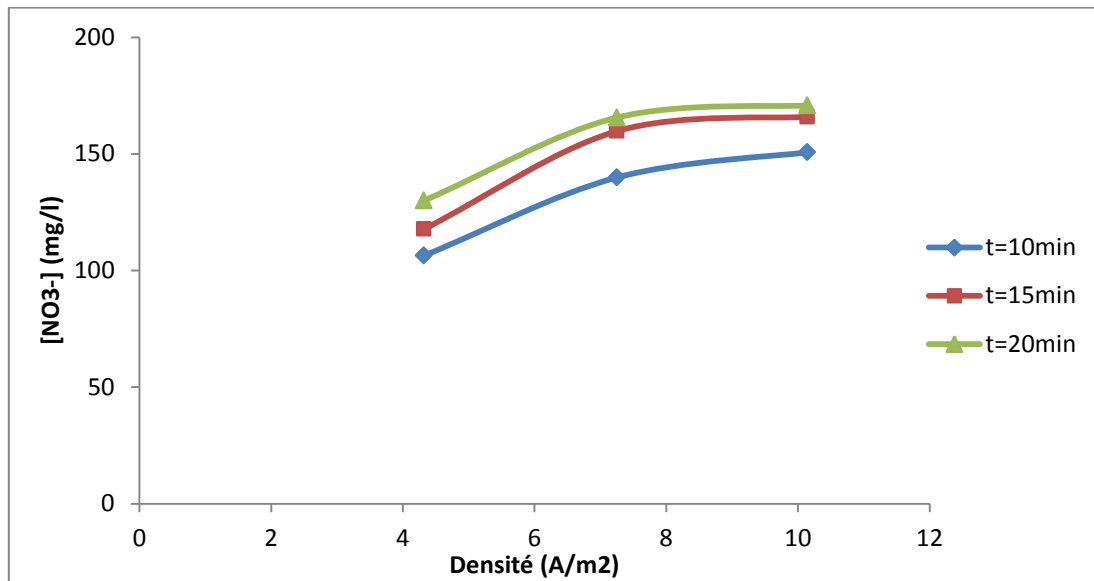


Fig.V.6 : Evolution des concentrations en fonction des densités de courant

Nous observons sur la figure V.6 que l'augmentation des ions nitrates est proportionnelle avec la densité de courant appliquée pour atteindre un palier à environ $7.25A/m^2$.

Nous avons fixé à partir de cette figure et du rendement de récupération obtenu dans le *Concentrât* (figure V.5), la densité de courant de $7.25 A/m^2$ correspondant à l'intensité de 50 mA comme densité optimale avec laquelle nous allons suivre le processus de la dénitrification électrochimique et le couplage.

V.1.1.4 Influence de la concentration des nitrates dans l'électrodialyse :

Nous avons effectué une variation de la concentration initiale en nitrates dans le compartiment diluât à savoir 200, 400 et 600 mg/L pour une densité de courant fixée à 7.25 A/m². Les résultats sont reportés sur les figures V.7 et V.8 qui suit :

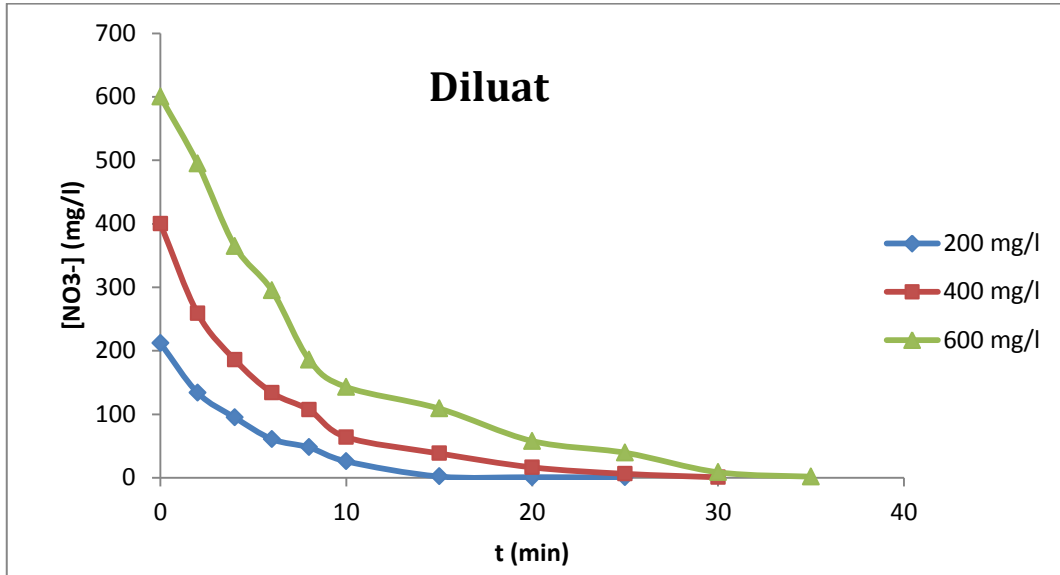


Fig.V.7: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Diluât pour les différents concentrations.

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration en nitrates dans le *Diluât* conduit à un temps de dénitrification plus long, ce qui normal.

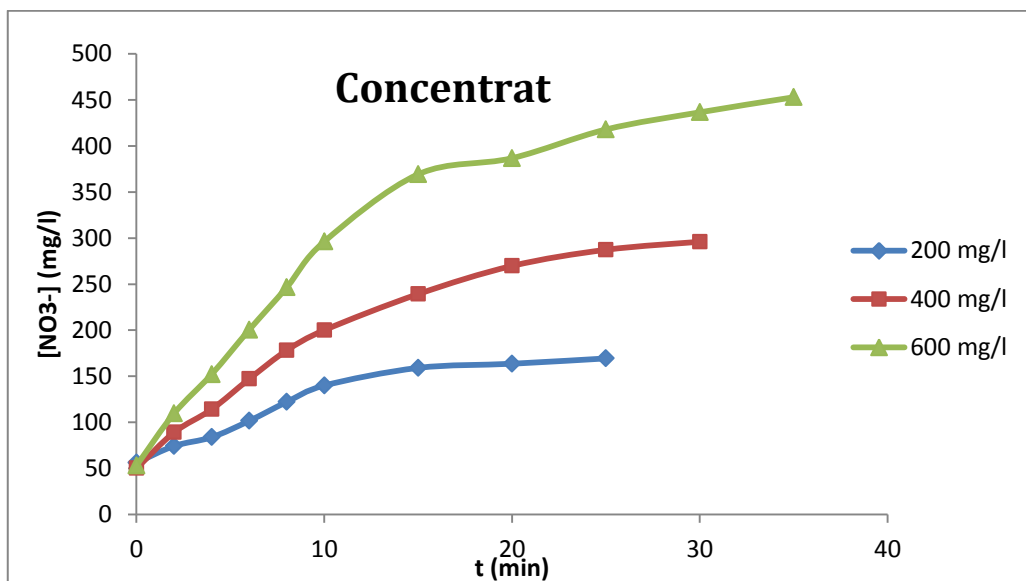


Fig.V.8: Evolution de la concentration en ions nitrates dans le compartiment Concentrât pour différents concentrations

Nous remarquons que la concentration des ions nitrates dans le *Diluât* influe sur la taux de récupération dans le *Concentrât*. En effet, nous avons une cinétique de récupération qui croit avec l'augmentation de la concentration dans le *Diluât*. Le rendement de récupération pour une concentration de 200mg/ml est de 61% alors qu'avec 400 mg/l, elle est de 63% et pour 600 mg/l, on atteint les 67%.

V.2 Partie biologique

V.2.1 Adsorption des nitrates sur le charbon actif :

La cinétique d'adsorption résulte de la mise en contact de différentes quantités de charbon actif sans ensemencement par les microorganismes à savoir: **0.1, 0.5 et 1 g** dans un volume de 500 ml d'une solution synthétique contenant 100 mg/l de nitrates.

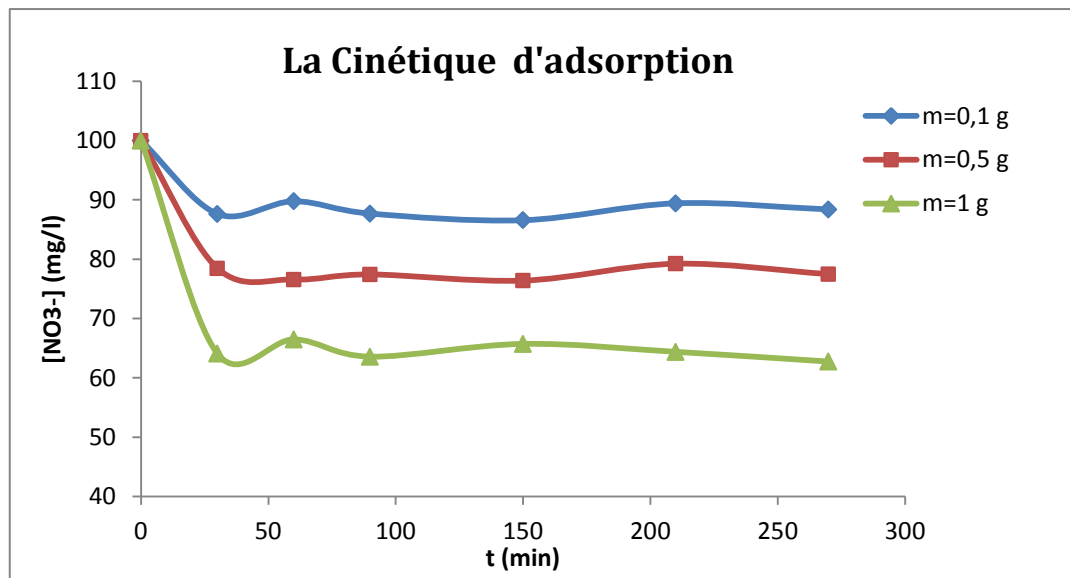


Fig.V.9 : Cinétique d'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif en grain

D'après cette figure, nous pouvons constater que la concentration en nitrate dans les 30 premières minutes décroît plus rapidement avec l'augmentation de la quantité de charbon actif utilisé. Celle-ci est attribuée à une adsorption des nitrates sur le charbon actif jusqu'à l'obtention d'un palier indiquant l'état d'équilibre.

V.2.2 Optimisation des paramètres de la colonne biologique :

V.2.2.1 Influence de la vitesse de passage :

La vitesse de passage dans le réacteur est un paramètre important, Il conditionne le fonctionnement d'un procédé de dénitrification biologique à culture fixée. Pour cela, nous avons étudié différentes vitesses de passages à savoir: 0.15 m/h, 0.3 m/h, 0.45 m/h, 0.6 m/h et 1 m/h correspondant au débit d'alimentation de 5 ml/min, 10 ml/min, 15 ml/min, 20 ml/min et 30 ml/min pour une solution de nitrates à concentration initiale de 100 mg/l.

Nous avons suivi l'évolution des nitrates et des nitrites pour chaque vitesse à partir des 5 points de prélèvement tout le long de la colonne biologique. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.11 et V.12.

V.2.2.1.1 Nitrates :

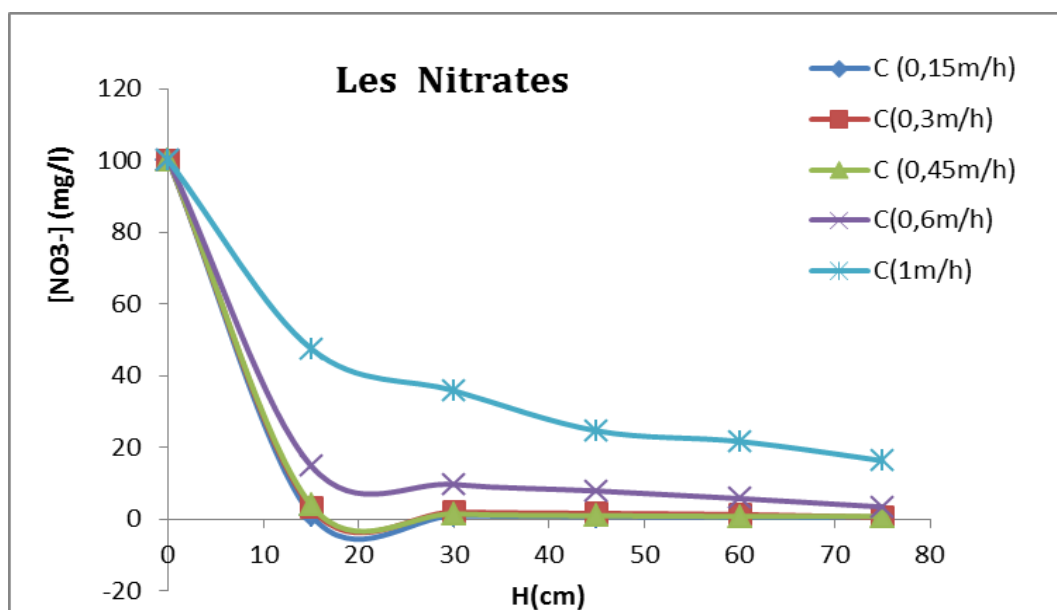


Fig. V.10: Evolution des nitrates le long de la colonne pour différentes vitesses de passage

Les profils des vitesses représentés sur la Figure V.11 montrent que l'élimination des nitrates dans le réacteur biologique ensemencé par les microorganismes se situe pratiquement dans les premiers 15 cm de la colonne. Le rendement d'élimination est supérieur à 96% en nitrates présents dans le milieu pour les vitesses allant de 0.15 à 0.45 m/h, de 85% pour 0.6 m/h, et de 52% pour 1 m/h.

A la sortie de la colonne, plus de 99% des nitrates sont éliminée pour les vitesses de 0.15 à 0.6m/h et de 85% pour la vitesse de 1 m/h. L'élimination des nitrates est d'autant plus importante que la vitesse de passage est faible.

V.2.2.1.2 NITRITES :

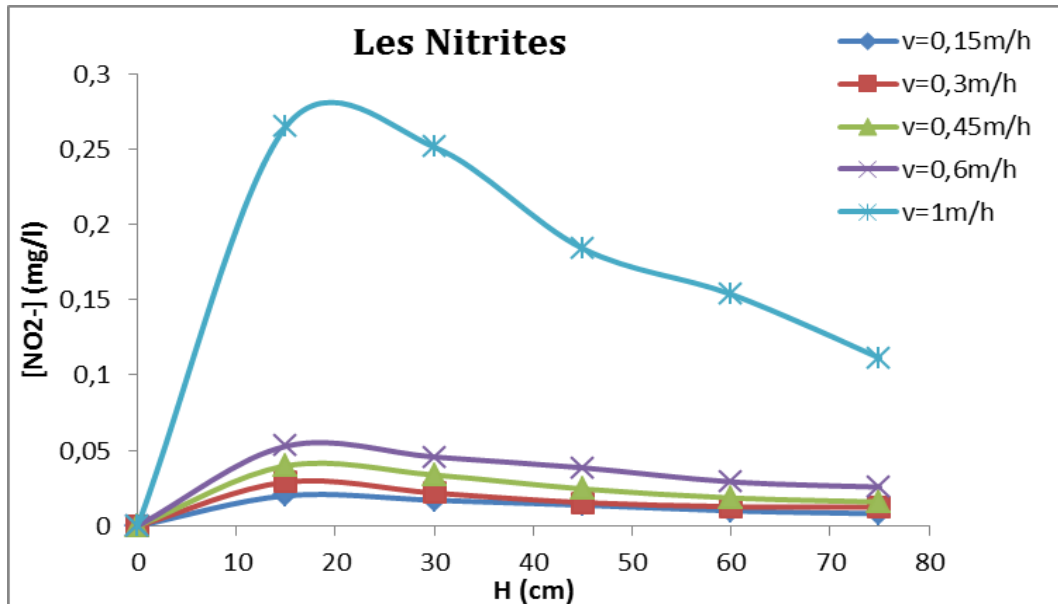


Fig. V.11 : Evolution des nitrites le long de la colonne pour différentes vitesses de passage.

D'après la figure V. 11 nous avons obtenu des pics au niveau des nitrites entre 10 et 30 cm avec des vitesses de 0.15 à 0.6 m/h, et entre 10 et 45 cm pour la vitesse de 1 m/h correspondant à des teneurs en nitrates qui sont au-dessous de la norme. Cette augmentation est due à la réaction de dénitrification qui transforme les nitrates en nitrites puis en azote gazeux selon la réaction :



Pour toutes les vitesses utilisées, nous avons obtenu des concentrations en nitrates à la sortie de la colonne qui sont inférieures à la norme (<50 mg/l). Pour les nitrites, leur concentration à la sortie de la colonne dépend de la hauteur de cette dernière et de la vitesse de passage appliquée. Plus la vitesse est élevée et plus la concentration des nitrites à la sortie est importante. Ceci est dû au temps de contact qui demeure insuffisant pour les éliminer. A de faibles vitesses (0.15 m/h à 0.6 m/h), nous obtenons des valeurs en nitrites en dessous de la norme (<0.1 mg/l). Par contre, pour la vitesse 1 m/h, la valeur obtenue est au-dessus des normes. La concentration des nitrites à la sortie de la colonne dépend de la hauteur de la colonne et de la vitesse de passage appliquée.

V.2.2.2 Influence de la concentration initiale en nitrates :

Nous avons fait circuler à flux ascendant des concentrations élevés de nitrates à savoir :300 mg/l et 500 mg/l avec les cinq vitesses de passage (0.15, 0.3, 0.45, 0.6, 1 m/h).

A- Concentration en $[\text{NO}_3^-]=300 \text{ mg/l}$:

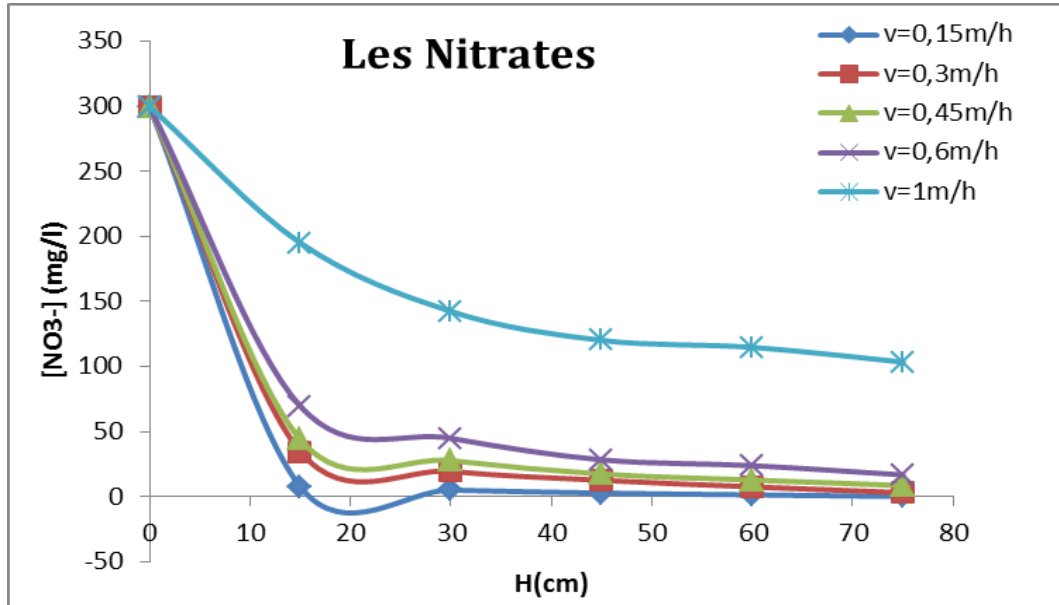


Fig.V.12 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 300mg/L

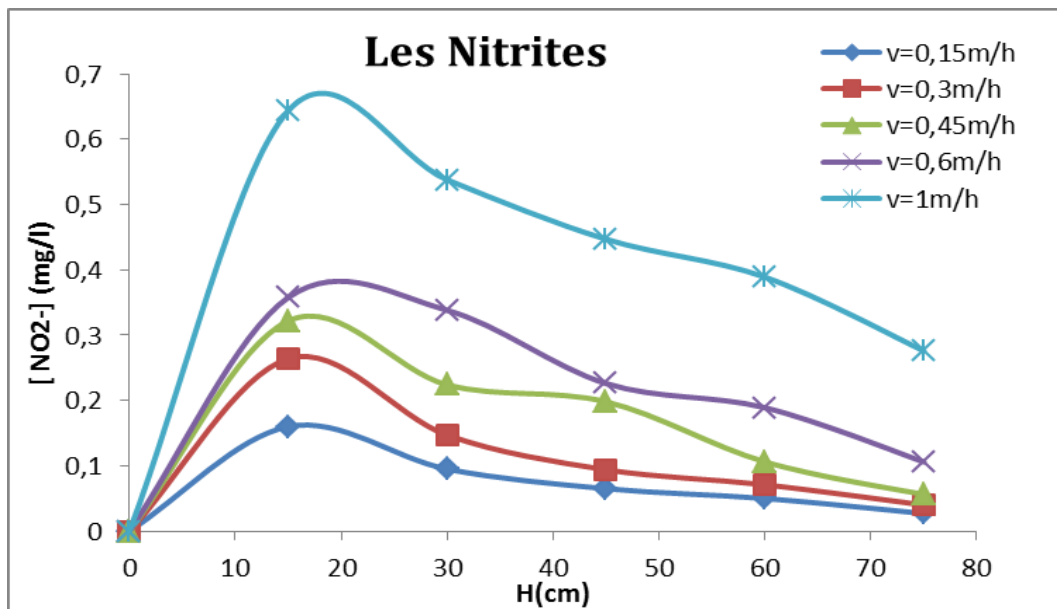


Fig. V.13 : Evolution des nitrites pour une concentration initiale en nitrates 300 mg/l

B- Concentration en $[\text{NO}_3^-] = 500 \text{ mg/l}$:

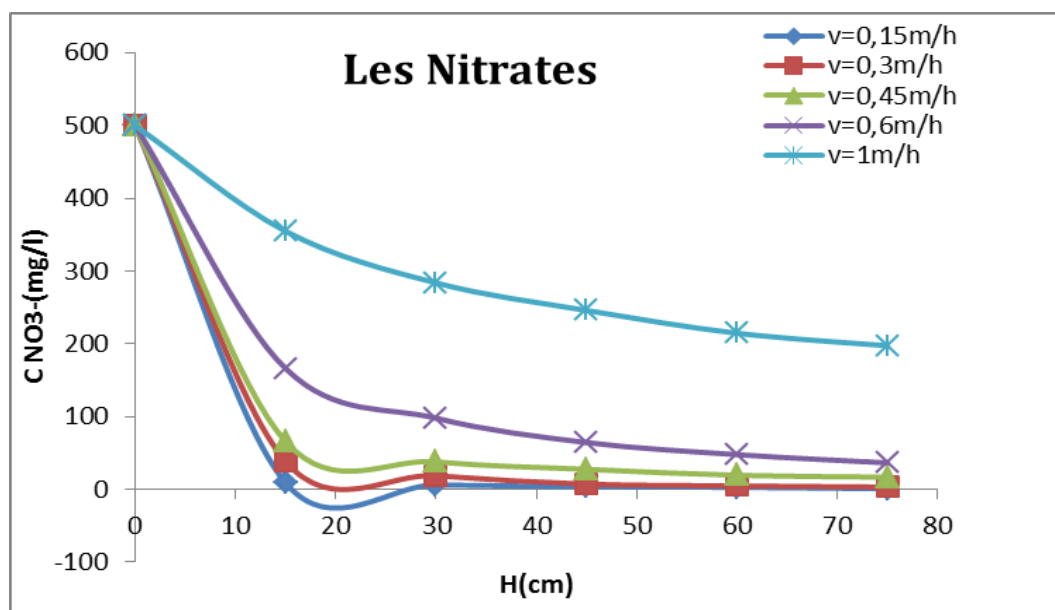


Fig. V.14 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 500 mg/l.

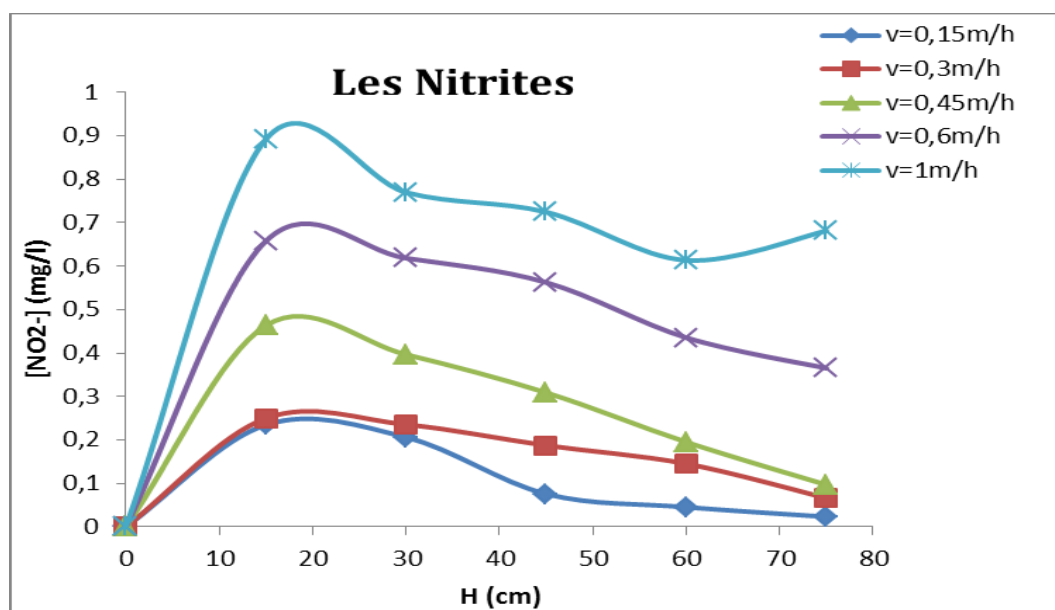


Fig. V.15 : Evolution des nitrates pour une concentration initiale en nitrates 500 mg/l.

Nitrates :

Pour les deux concentrations, nous avons obtenu des teneurs en nitrates à la sortie de la colonne inférieures à la norme avec un rendement de 97% pour les vitesses allant de 0.15 m/h à 0,45 m/h et 94% pour 0.6 m/h, Par contre, pour la vitesse 1 m/h, les teneurs obtenues à la sortie sont supérieures à la norme. Pour 300 mg/l, la concentration est de 103 mg/l, et pour 500 mg/l elle est de 198 mg/l correspondant à des rendements de 65% et 60%.

Nitrites :

La concentration des nitrites à la sortie du réacteur est inférieure à 0.1 mg/l pour les vitesses allant de 0.15 à 0,45 m/h. Au-delà, elle dépasse la norme, ceci est probablement dû à la hauteur de la colonne qui est insuffisante.

D'après nos résultats, nous pouvons déduire que les faibles vitesses (0.15 m/h, 0,3 m/h et 0,45 m/h) donnent non seulement un bon rendement de dénitrification mais surtout des teneurs en nitrites inférieure à la norme exigée, donc nous allons choisir ces vitesses pour la suite de notre travail de couplage.

V. 3 Système de couplage:

Après avoir obtenu une dénitrification totale par les deux procédés à savoir l'électrodialyse et le procédé biologique séparément, nous pouvons donc passer au système de couplage.

V. 3 .1 Couplage pour une eau synthétique:

Nous avons effectué des essais de dénitrification par couplage avec une eau synthétique de 500mg/l de nitrates pour une densité de courant fixée à 7.25 A/m² et pour les trois vitesses de passages choisir dans la partie biologique 0.15, 0.3 et 0.45 m/h. Les résultats sont reportés sur les figures V.14 et V.15 qui suit

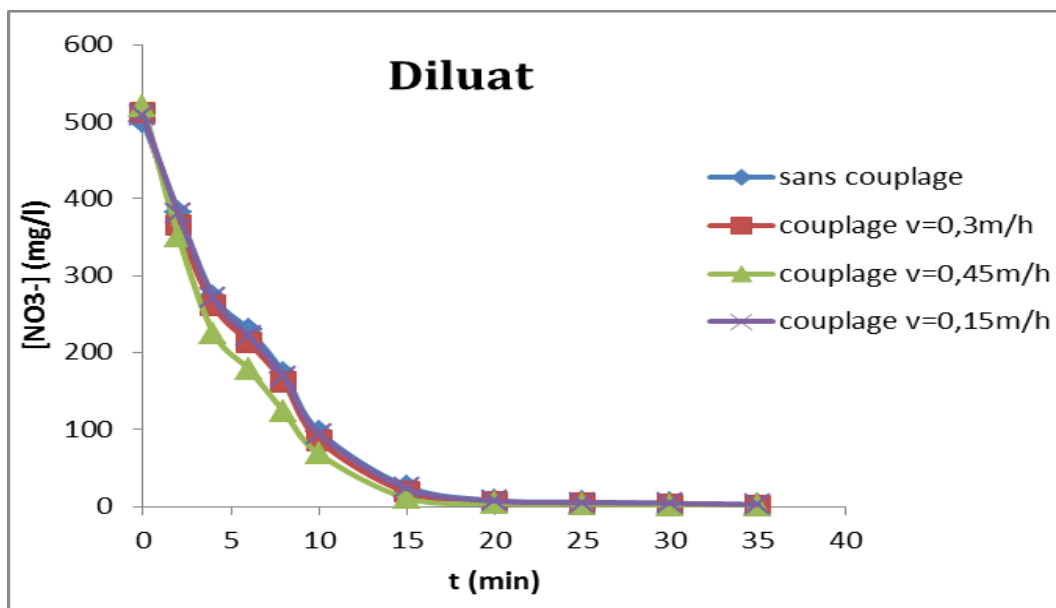


Fig. V.16 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment Diluât.

L'élimination des nitrates dans le compartiment *Diluât* évolue de la même manière dans les deux systèmes avec et sans couplage (figure V.14), ce qui est normale vu que la colonne biologique est seulement couplée avec le compartiment *Concentrât* de l'électrodialyseur.

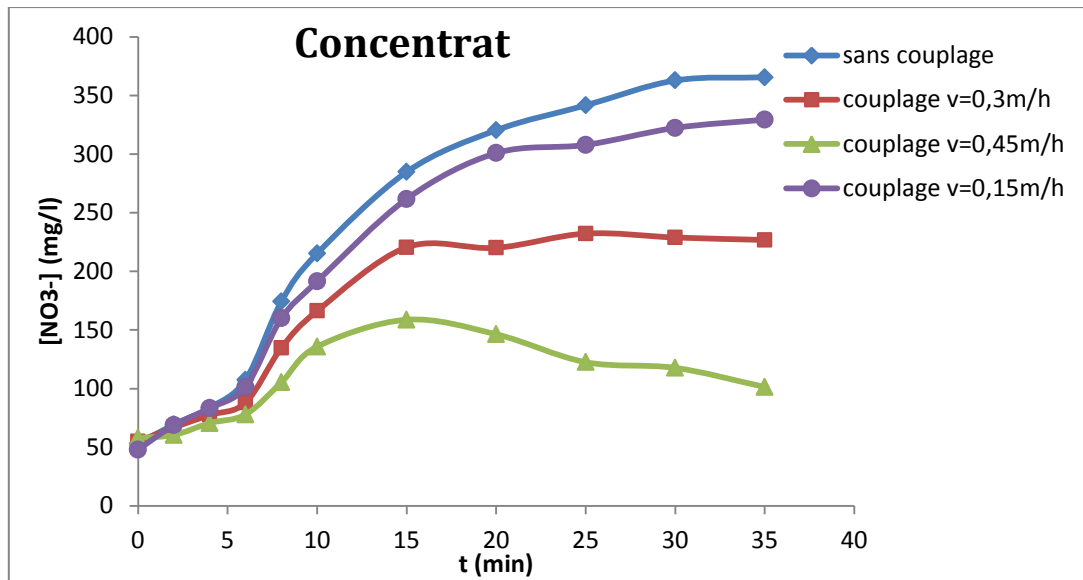


Fig. V.17 : Comparaison de l'évolution des ions nitrates avec et sans couplage dans le compartiment *Concentrât*.

La dénitrification par électrodialyse génère une saumure très riche en nitrates dans le *Concentrât*. Sans couplage, nous avons récupéré après seulement 35 minutes plus de 376 mg/l de nitrates (65%).

Par contre, en utilisant le couplage, nous avons obtenu 329mg/l avec une vitesse de passage de 0.15m/h, après 35 minutes. A 0.3 m/h, la concentration en nitrates est stable entre 15 et 35 minutes et ne dépasse pas les 226,77 mg/l et pour une vitesse de 0.45 m/h, la concentration en nitrates augmente pour atteindre 161 mg/l après 15 minutes et diminue après 35 minutes à 102 mg/l donc cette vitesse ne permet pas de maintenir une concentration stable dans le concentrât. Sur les 3 vitesses utilisées, celle à 0,3 m/h est la plus intéressante vu qu'elle maintient une concentration en nitrate constante et permet ainsi de maintenir la solution conductrice sans pour autant trop augmenter la concentration en nitrate dans le *Concentrât* et générer ainsi une pollution.

Elimination des nitrates et nitrites dans la colonne biologique :

Nous avons suivi aussi l'évolution des ions nitrates et nitrites à la sortie de la colonne biologique. Au bout de 35 min, nous avons dû arrêter la manipulation car la tension du générateur de l'électrodialyse a atteint sa valeur maximale et prolonger encore le temps de manipulation aurait pu endommager les membranes. Pour éviter cela dans le cas du couplage, nous avons éteint l'électrodialyse tout en laissant la pompe de la colonne biologique en marche. Les résultats sont illustrés dans les figures qui suivent :

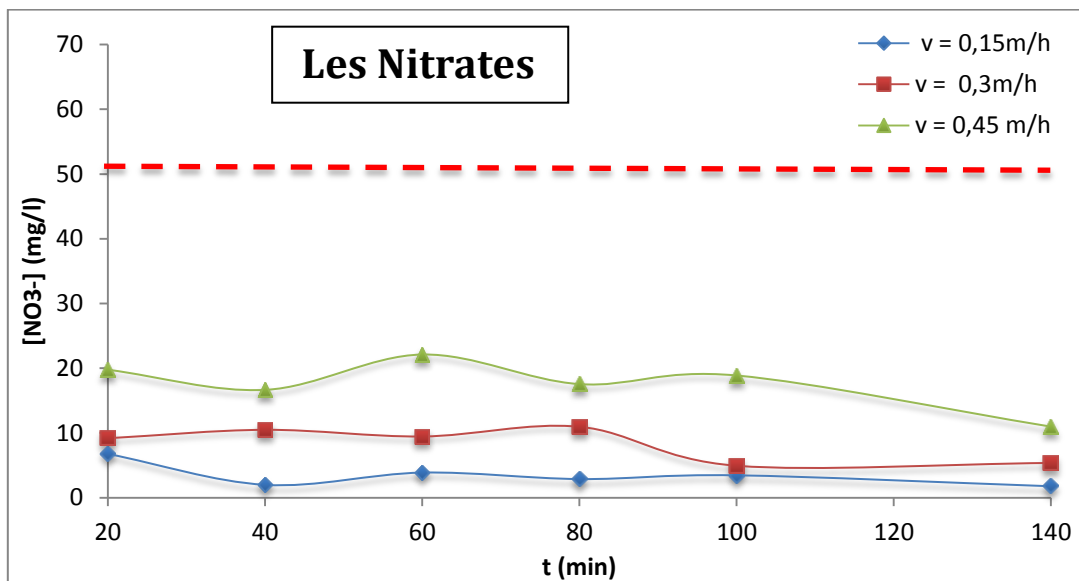


Fig. V.18 : Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne.

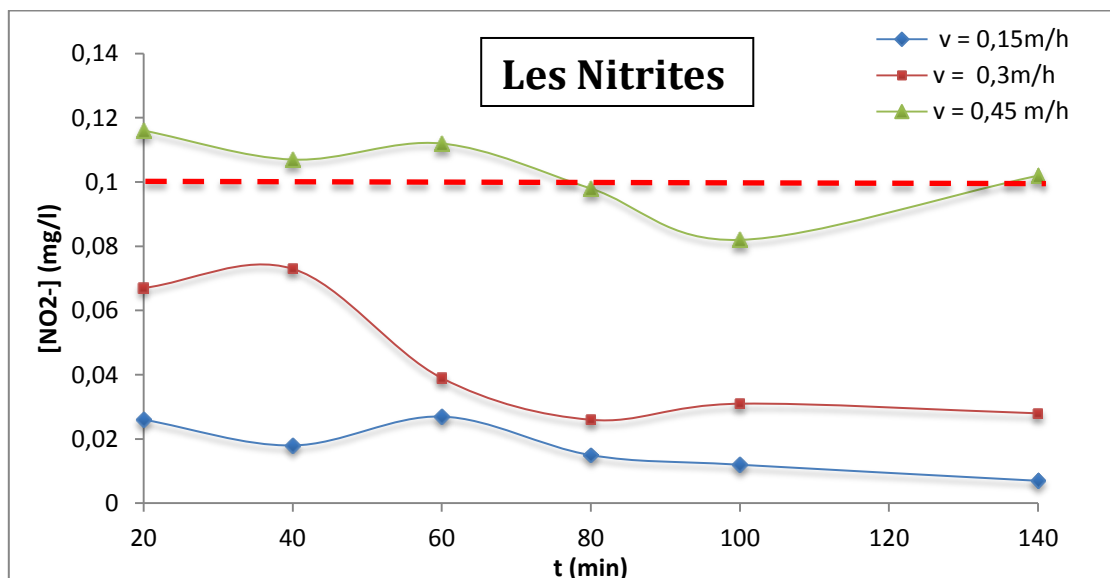


Fig. V.19 : Evolution des ions nitrites en fonction du temps à la sortie de la colonne.

Nous observons sur les figures V.16 et V.17 une élimination des ions nitrates dans la colonne biologique pour atteindre des valeurs inférieures à 50 mg/l a la sortie de la colonne et ce pour toutes les vitesses utilisées. Pour les nitrites, moins de 0,1 mg/l sont obtenus pour les vitesses 0.15m /h et 0.3 m/h. Cependant, avec une vitesse de 0.45 m/h, ces teneurs dépassent la limite admissible par l’OMS.

V. 3 .1 Couplage pour une eau naturelle:

Les eaux souterraines constituent le réservoir essentiel des eaux de boisson en Algérie. Or, nous avons constaté, suite à une enquête réalisée par l’ANRH au niveau de la plaine de la Mitidja, que la teneur en nitrates est élevée et dépasse parfois les normes de potabilité à cause des activités agricoles et aux rejets domestiques urbains surtout lorsque les couches superficielles sont perméables.

L’analyse des eaux potables pris dans quelques points d'eau dans la région de la Mitidja sont résumés dans le tableau suivant :

Tab.V.2: Résultats des analyses obtenus sur les différents prélèvements dans la région de la Mitidja.

| Région | N° Point | Taux de Nitrates (mg/l) | Taux de Nitrites (mg/l) | Date de prélèvement |
|-------------|----------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| Soumâa | P1 | 29.2 | 0.026 | 30/05/2012 |
| Larbaa | P2 | 38.8 | 0.006 | 25/05/2012 |
| Baraki | P3 | 48.5 | 0.012 | 15/04/2012 |
| Sidi Moussa | P4 | 31.4 | 0.007 | 19/05/2012 |
| Meftah | P5 | 127.5 | 0.021 | 25/05/2012 |

Les résultats obtenus sur les différents points de prélèvement montrent bien que la norme OMS est dépassée dans quelques endroits. Nous nous sommes intéressées à la région de Meftah où nous avons traité un volume de 5 litres puis de 25 litres par couplage. Nous avons pour cela, relié au compartiment diluât un bac rempli d’eau naturelle chargée en nitrate (P5) par le biais d’une pompe. Cette dernière aspire l’eau chargée en polluant et la transfère dans le compartiment *Diluât* et va par la suite traverser les différentes membranes anioniques et cationiques. A la sortie, la solution dépourvue en ions va retourner dans le bac. Les résultats sont résumés dans les figures V.18 et V.19

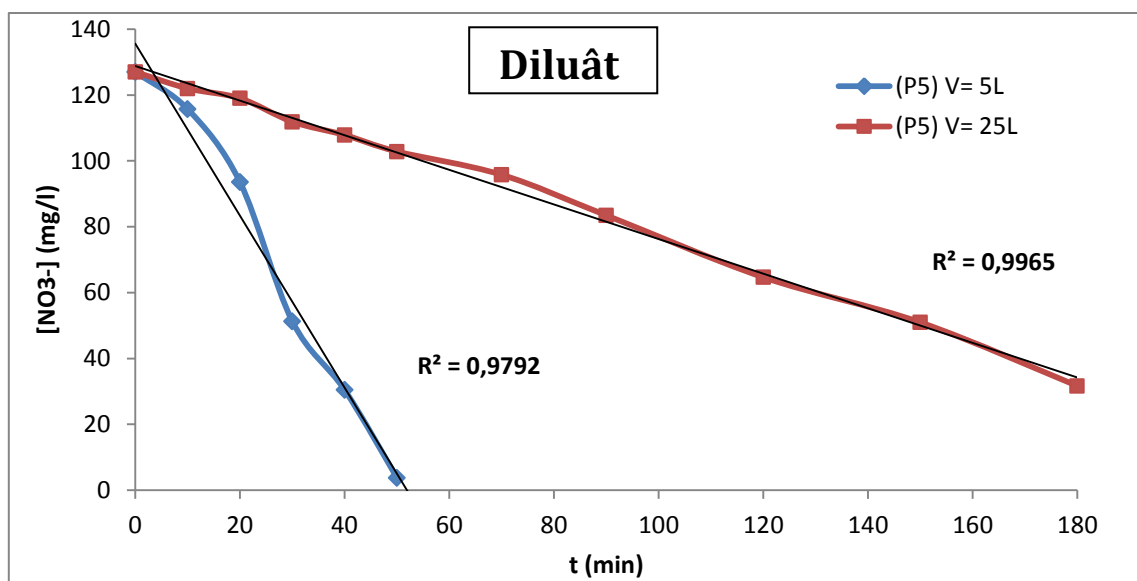


Fig.V.20: Evolution des ions nitrates dans le Diluât pour deux volumes différents d'une eau naturelle.

A partir de cette figure nous remarquons que la dénitrification dans le Diluât est linéaire avec des facteurs de corrélation dépassant 0,9. Nous remarquons également qu'un temps de 50 minutes est suffisant pour traiter 5 litres d'eau avec un rendement supérieur à 95% alors que 180 minutes ont été nécessaires pour traiter 25 litre d'eau. Nous avons obtenu environ 30 mg/l de nitrates correspondant à un rendement d'élimination de 76%. Ces résultats montrent l'efficacité de notre système sur la dénitrification des eaux.

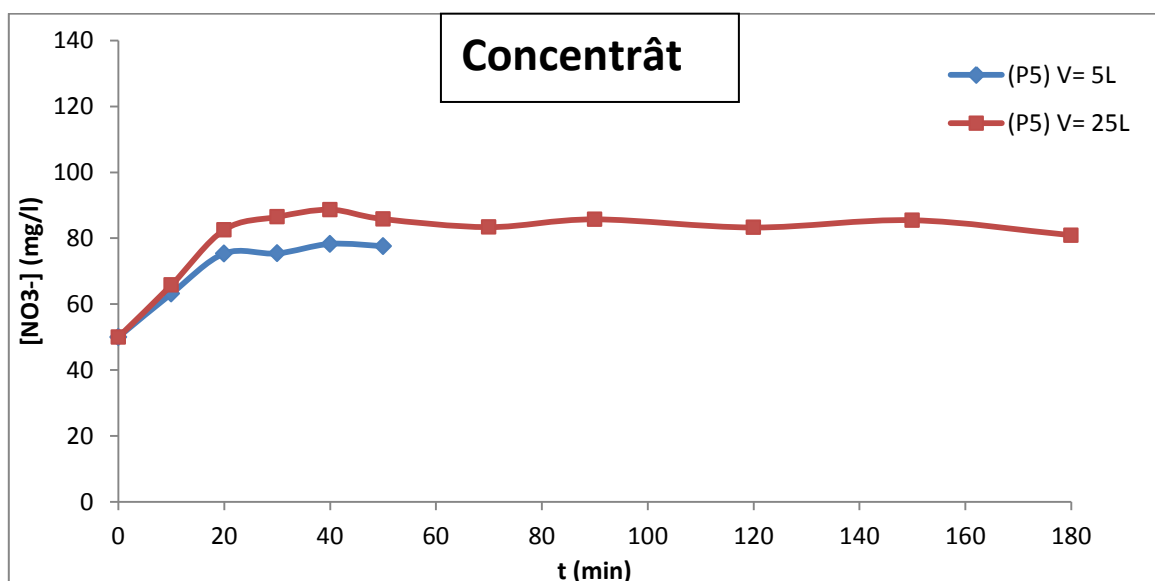


Fig.V.21: Evolution des ions nitrates dans le Concentrât pour deux volumes différents d'une eau naturelle.

Dans le compartiment concentrât, un temps de 20 minutes est nécessaire pour atteindre un pallier et ce pour n'importe quelle concentration en nitrate présent dans l'eau à traiter. Ceci peut s'expliquer par le fait que les ions nitrates arrivant du compartiment diluât sont transférés dans la colonne biologique (figure V.21).

Elimination des nitrates et nitrites dans la colonne biologique :

Les nitrates provenant du compartiment concentrât de l'électrodialyse traversant la colonne biologique sont dégradés en nitrites et enfin en azote moléculaire. Les figures V.22 V.23 et illustrent l'évolution des ions nitrates et nitrite a la sortie de la colonne en fonction du temps :

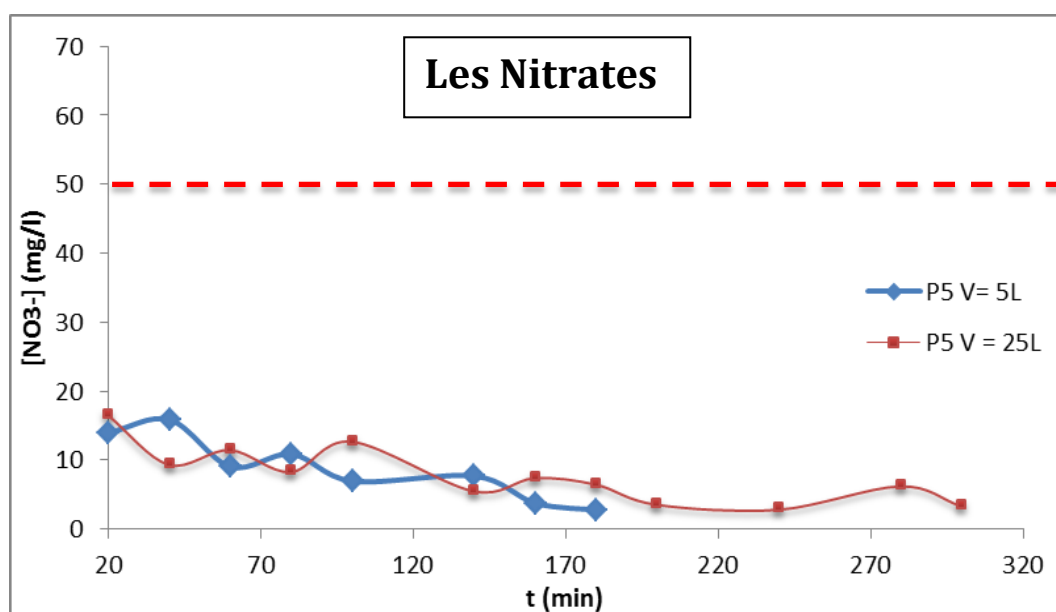


Fig.V.22: Evolution des ions nitrates en fonction du temps à la sortie de la colonne.

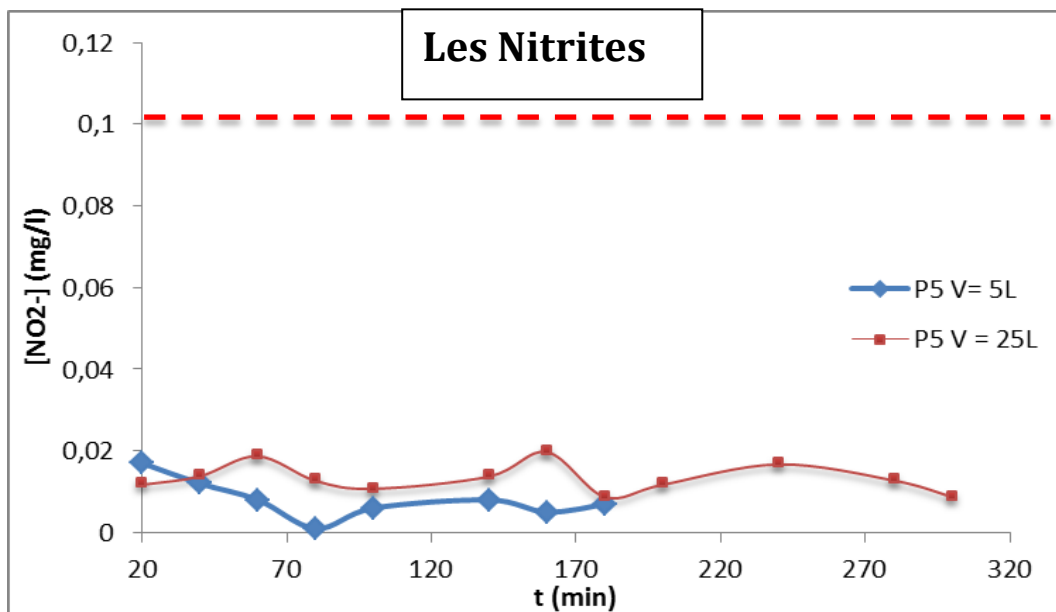


Fig.V.23: Evolution des ions nitrites en fonction du temps à la sortie de la colonne.

Nous remarquons que les valeurs en nitrates à la sortie de la colonne sont toutes très inférieures à la limite admise soit 50 mg/l, également pour les nitrites ou les résultats obtenus sont restés inférieurs à 0,1 mg/l. Ceci nous montre l'efficacité de ce système.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail consistait en l'étude de la dénitrification d'une eau chargée en nitrates, par procédé électrochimique (électrodialyse), biologique puis par couplage de ces deux procédés.

Au cours de la première partie de notre étude, nous avons vérifié l'efficacité de la dénitrification par électrodialyse. Nous avons entamé cette partie par une optimisation de l'intensité de courant ou nous avons choisi la densité de courant à 7.25 A/m^2 correspondant à 50 mA et permettant d'obtenir un temps de dénitrification et une consommation d'énergie moyenne. Nous avons également étudié la dénitrification pour différentes concentrations en nitrates présents dans l'eau à savoir 200, 400 et 600 mg/l. Les résultats obtenus montrent que cette augmentation ne fait qu'augmenter le temps nécessaire pour avoir une dénitrification totale.

La deuxième partie a été consacrée à étudier les performances de la dénitrification par procédé biologique. En premier lieu, nous avons étudié l'influence de la vitesse de passage puis l'influence de la concentration initiale sur le rendement de dénitrification. Les plus faibles vitesses, à savoir 0.15, 0.3, et 0.45 m/h ont été retenues.

La dernière partie de notre travail a été consacrée au couplage entre les 2 procédés. Nous avons vérifié l'efficacité du couplage en discontinu pour les trois vitesses de passage pour une densité de courant de 7.25 A/m^2 et une concentration en nitrates de 500 mg/l dans le *Diluât*. Ce travail nous a permis de choisir une vitesse de passage de 0.3 m/h permettant de maintenir une concentration constant dans le *Concentrât*.

Nous avons traité une eau naturelle chargée en nitrate en système discontinu. Les résultats obtenus sont très satisfaisants, vu que nous avons dénitrifié ces eaux sans déplacement de cette pollution. Nous avons également vérifié l'efficacité de ce procédé en continu du moins pour la partie biologique.

Le procédé utilisé est très efficace pour dénitrifier toute eau considéré comme non potable à cause de la concentration en nitrates. Cependant, pour rendre ce procédés totalement en continu, il faudra rajouter un système dans le compartiment Diluât pour pouvoir traiter les eaux en continu. Ceci pourra probablement se faire en rajoutant une pompe qui ramèra l'eau à traiter vers le bas du compartiment ou la même quantité d'eau traite sera récupéré en haut du compartiment. Une optimisation de tous les paramètres pour cette partie devra être réalisée.

Références bibliographiques

- [1] : **La Directive européenne**, Seine et Marne, Fiche Technique sur le traitement de l'eau potable n°2,**98/83/CE**, Le traitement des nitrates, p 1,(2001). .
- [2] : **A. Boudjadja, M. Messahel et H. Pauc**, Ressources hydriques en Algérie du Nord, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 16, n° 3, p. 285-304, (2003).
- [3] : **L. IDRISSI**, Nitrates et nitrites Polluants qui menacent la santé et l'environnement, Les technologies de laboratoire - N°1, (2006).p 1.
- [4] : **Marie-odile Ratel, Celine Debrieu**, Elimination des nitrates des eaux potables, Office International de l'Eau SNIDE, document technique, France, (2000).
- [5] : **R. Barbault**, Ecologie générale structure et fonctionnement de la biosphère, Paris, ISBN-10: 210004687X, (2000).
- [6] : **Jean-Claude BOEGLIN**, Traitements biologiques des eaux résiduaires, Techniques de l'Ingénieur, j3942. 42161210,(1998).
- [7] : **Shoun, H, Kim D.H, Uchiyama H et Sugiyama J**, Denitrification by fungi. FEMS Microbiology letters, Jul 15;73(3):277-81 (1992).
- [8] : **Pierre-André Bourque** , le département de Géologie et de Génie géologique de l'université Laval, Québec, (2004)
<http://www.ggl.ulaval.ca/> -consulté le 10/04/12
- [9] : Profil National pour l'Evaluation des Capacités de Gestion Rationnelle des Produits Chimique (ALGERIE), (Mai 2006).
- [10] : **H. BOUGHERARA** La biodégradation par culture mixte en réacteur batch. Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, Algérie,(2003).
- [11]: **G. Deronzier, S.Schétrite, Y.Racault, J. Canler, A.Liénard**, Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités, Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, (1995).
- [12]: **N'diaye AD, Ould Kankou MS, Sarr A.D, Baidy** , Caractérisation physicochimique des eaux usées brutes de la ville de Nouakchott, Rev. Iv. Sc. Technol., 14 : 97-109, (2009).

- [13]: **G. Martin**, Les problèmes de l'azote dans les eaux, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 7, n° 3, p. 235-250, (1994).
- [14]: **N. Boualla**, Pollution des systèmes aquifères du bassin de la sebkha d'Oran, Science Lib Editions Mersenne : Volume 3, N ° 110904, (2011).
- [15]: Société française de santé, 1993,
 [<http://perso.wanadoo.fr/hydroland.>](http://perso.wanadoo.fr/hydroland) -consulté le 05/04/12
- [16]: **M.-O. Ratel**, Elimination des nitrates des eaux potables. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation de la pêche et des affaires rurales,
 [<www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF. >](http://www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF) -consulté le 01/04/12
- [17]: **Santé Canada**. 1992. Le nitrate et le nitrite. Coll. « Santé de l'environnement et du milieu de travail ».
 [<http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/nitrate_nitrite/index-fra.php>](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/nitrate_nitrite/index-fra.php). -consulté le 07/03/12
- [18]: Groupe scientifique sur l'eau, Institut national de santé publique du Québec. Fiche Nitrates/Nitrites, (2003)
 [<http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/198-CartableEau/Nitrates.pdf >](http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/198-CartableEau/Nitrates.pdf) -consulté le 12/03/12
- [19]: La marée verte ou pollution par les algues, un problème breton
 [< http://constance-dubus.suite101.fr/ >](http://constance-dubus.suite101.fr/) -consulté le 04/05/12
- [20]: **A. Ménesguen** , Les "Marées Vertes" En Bretagne, La Responsabilité Du Nitrate, (2003)
 [<http://envlit.ifremer.fr/content/download/27419/.../marees_vertes_0306.pdf>](http://envlit.ifremer.fr/content/download/27419/.../marees_vertes_0306.pdf) -consulté le 04/05/12
- [21]: **Gueddouj, Ouaret**, Optimisation multicritère pour la gestion d'un réseau d'AEP, Mémoire de fin d'étude, Université de Bejaia, Algérie, (2002).
- [23]: **Belaidi et Rahebaoui**, Agence Nationale Des Ressources Hydriques taux des nitrates en Algerie (ANRH), Mémoire Online, (2005).
- [24]: L'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques, (2009)
 [<www.anrh.dz/ >](http://www.anrh.dz/) -consulté le 07/04/12
- [25]: **Cheremisinoff**, Biotechnology for waste and wastewater treatment. New Jersey, USA, Noyes Publications, (1996), p 231.

- [26]: **V. Laforest, J. Bourgois & R. Hausler**, Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides, Technique de l'ingénieur, TI-g2070, (2010).
- [27]: **J. BERLAND et C. JUERY**, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, DOCUMENT TECHNIQUE, (Décembre 2002).
- [28]: **Bertrand gonthiez**, Utiliser l'eau de pluie 2008, ISBN : 978-2-212-12679-2
- [29]: Principe de l'osmose inverse (d'après site Internet relatif au génie alimentaire)
<http://perso.wanadoo.fr/jose.braun/separation/ufetoi.htm> – consulté le 03 Avril 2012
- [30]: **Grégorio Crini, Pierre-Marie Badot, Éric Guibal**, Chitine et chitosane: Du biopolymère à l'application,(2009).
- [31]: **G :Grosclaude**, L'eau usages et polluants, Tome II ,Parie, (1999) p 168.
- [32]: L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable.
<http://www.gls.fr> – consulté le 01/04/2012
- [33]: **G. Crini, Pierre-Marie Badot**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, (2007).
- [34]: **G. Daufin, P. Aimar**, Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire. Techniques de l'Ingénieur. f3250
- [35]: **J. P. Brun**, Procédés de séparation par membranes. Edition Masson, Paris, (1998).
- [36]: **M. Vaubourdoie**, Toxicologie, sciences mathématiques, physiques et chimiques, Paris, Eds Wolters Kluwer SA, (2007)
- [37]: **R. Audinos**, Séparations électrochimiques – Électrodialyse P1825, Technique de l'ingénieur.
- [38]: **Philippe Dugot** , L'eau autour de la Méditerranée, (2001).
- [39]: **V. Dongen U, J. MSM, V.Loosdrecht** MCM (2001 b) The SHARO Nanammox process for treatment of ammonium rich wastewater. Water Science and Technology. 44 (1): 153-160.
- [40]: **Charles –Edouard Fusari**, Réalisation et optimisation d'un dénitrificateur autotrophe à l'Aquarium de La Rochelle, (2007).
- [41]: **A. Darbi, T. Viraraghavan, R. Butler, D. Corkal**, Column studies on nitrate removal from potable water, Water, Air, and Soil Pollution, (2003), 150, 235–254

- [42]: Traitement des nitrates pour la production d'eau potable. Syndicat Interdépartemental de l'Eau Seine Aval, 2004.
- [<http://www.sidesa.fr/html/fiches-techniquesjuridiques.html.>](http://www.sidesa.fr/html/fiches-techniquesjuridiques.html) - consulté le 16/05/2012
- [43]: **M.Moutounet, A. Vernhet, J-L. Escudier**, Application des membranes dans la filière œnologique, Techniques de l'Ingénieur, f3270, (2000)
- [44]: **H. Roux de Balmann, E.Casademont**, Électrodialyse, Techniques de l'Ingénieur, j2840, (2006).
- [45]: **H.Strathmann**, Membrane Separation Processes, Journal of Membrane Science, 9 121-189 ,(1981).
- [46]: **A.Chaib**, Elimination des nitrates des eaux potables par couplage d'électrodialyse- procédé biologique, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2002).
- [47]: **A. Yahia Cherif** , Synthèse et caractérisation des membranes chargées. Application en électrodialyse , Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2011).
- [49]: **A. Maurel**, Dessalement des eaux par électrodialyse, Techniques de l'Ingénieur, j2850
- [50]: **H.Boulehdid**, Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences, Université Libre de BRUXELLES, (2008).
- [51]: **R. Dibiani**, Comportement des membranes bipolaires sous l'effet de mesures électrochimiques à l'état stationnaire et dans des conditions transitoires. Thèse de doctorat, ULB (2001).
- [52]: **C. Assira**, Traitement des eaux chargées en nitrates par bioréacteur électrochimique, Mémoire de fin d'étude, Ecole nationale polytechnique d'Alger, Alger, (1999).
- [53]: **R. Audinos**, Séparations électrochimiques – Électrodialyse, Techniques de l'Ingénieur,p1825, (1997)
- [54]: **E. A. Bribiesca**, Colmatage des membranes par les minéraux et les protéines en cours d'électrodialyse conventionnelle, mémoire de Maîtrise en Sciences et Technologie des Aliments, Université Laval, Canada, (2005).
- [55]: **A.Arzate**, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, Centre de recherche ; de développement et de transfert technologique acéricole inc, (2008).
- [56]: **B. Clément & L. Yan**, Les nitrates, Licence biologie en traitement des eaux, Université catholique de l'Ouest, Bretagne Nord, (2005).

- [57]: **C. Burton, V. Jaouen, J. Martinez**, Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants. Editions Quae, (2006).
- [58]: **V.Pambrun**, Analyse et modélisation de la nitrification partielle et de la précipitation concomitante du phosphore dans un réacteur à alimentation séquencée, Thèse de Docteur ingénieur, L'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2005)
- [59]: **W.J. Payne**, Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms *Bacteriol. Rev.* 37, 409-452, (1981).
- [60]: **T.N. Gamble., R. Betlach, J.M. Tiedje**, Numerically dominant denitrifying bacteria from world soils, *Applied and Environmental Microbiology* 33 [4], 926-939. (1977)
- [61]: **La Tribune du Cebedeau**, Centre belge d'étude et de documentation des eaux, Centre belge d'étude et de documentation des eaux, (1982). p207
- [62]: **J.Pelmont**, Biodégradation et métabolismes: les bactéries pour les technologies de l'environnement, EDP Sciences, (2005), p749
- [63]: **J.P. Harley, D. A. Klein, L. M. Prescott**, *Microbiologie*, (2010), p168.
- [64]: **W. Nultsch**, *Botanique générale*, (1998), p346
- [65]: **A.Mayer**, *Cours de microbiologie générale*, Doin éditeur, Paris, (1984).
- [66]: **G.Martin**, Le problème de l'azote dans les eaux. Ed. Tech & Doc, Lavoisier, Paris, France, 48, 835-852, (1979).
- [67]: **Wisjnuprpto**, Mise au point d'un procédé biologique compact de dépollution (Etude de l'élimination du carbone de l'azote et du phosphore), Thèse de doctorat en Chimie Industrielle. INSA de Toulouse, (1981).
- [68]: **L.Foglar, F.Briski**, Wastewater denitrification process-the influence of methanol and kinetic analysis. *Process Biochemistry.* 39 (1): 95-103. (2003)
- [69]: **J.M. Berland**, Techniques et gestion de l'assainissement non collectif - Filières de traitement, Techniques de l'Ingénieur, C3843, (2012).
- [70]: **A. Yala**, Dénitrification d'un concentrât d'électrodialyse par une biomasse fixée sur trois supports en plastique, thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Alger, (2011).
- [71]: **G.Guillemot, M.Mercier-BONIN, P.Schmitz, P.Raynaud, B.Despax**, Prévention de l'adhésion des micro-organismes par plasma, Techniques de l'Ingénieur, RE83, (2007).

- [72]: **W. Fresenius, W. Schneider.** Technologie des eaux résiduaires. Production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires. Springer-Verlag 1990, Paris ; 750-755
- [73]: **C. Cardot.** Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques Cours et problèmes résolus. Ellipses 1999, Paris ; 62, 99-110, 185-194
- [74]: **A. MACHANE,** Dénitrification d'une eau chargée en nitrates par couplage d'électrodialyse et d'un procédé biologique, Mémoire de fin d'étude, Ecole nationale polytechnique d'Alger, Alger, (2011).

Annexes

I- DOSAGE DES NITRATES :

Méthode au réactif Sulfophénique (Norme AFNOR NF 90 012)

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

Réactifs :

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

Préparation du réactif sulfophénique :

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

.

Appareillage :

- Un photomètre UV visible, pour travailler à 440nm

Mode opératoire :

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

II- DOSAGE DE NITRITES

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

Réactifs:

- 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 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2$, 2HCl).

Préparation du réactif de diazotation :

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

Appareillage :

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

Mode opératoire :

1. Prendre 50ml de l'échantillon à analyser.
2. Ajouter 1ml de réactif de diazotation.
3. Attendre 10 minutes pour le développement de la couleur rose.
4. Effectuer la lecture sur le photomètre à $\lambda = 537\text{nm}$
5. La teneur en nitrites de l'échantillon est déduite du graphique d'étalonnage figure (2)

III- Caractérisations des charbons actifs :

- a) **L'humidité** : elle permet de connaître la teneur en eau du charbon actif. Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité H(\%)} = \frac{(\text{masse avant séchage} - \text{masse après séchage})}{\text{masse initiale}}$$

Le séchage est réalisé dans une étuve à 105°C pendant 2 heures.

- b) **Les cendres** : Le taux de cendres permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif. Il est exprimé en % de masse par rapport à la matière sèche.

Le taux de cendres est défini par :

$$\% \text{ de cendre} = \frac{m}{m_0}$$

- c) La porosité :** La porosité est liée à la présence de pores entre les grains constituant un solide. Elle est exprimée par le rapport du vide au volume total.

Pour mesurer la porosité (ε), on utilise une éprouvette de 10 ml qu'on remplit de charbon jusqu'à volume de 2 ml, soit une masse $M1$. On ajout du méthanol jusqu'à un volume de 4 ml, soit alors la masse $M2$.

$$\varepsilon = \frac{V1}{Vt} = \frac{\left[\left(\frac{M2 - M1}{d}\right) - V2\right]}{Vt}$$

- d) La densité apparente :** c'est un paramètre utilisé surtout pour les CA en grains. C'est le poids de charbon actif nécessaire pour remplir un filtre de volume donné exprimé en kg/m^3 ou en g/cm^3 .

On met dans une éprouvette préalablement lavée et séchée, une quantité du CA correspondant à un volume Vt . On tasse bien les grains.

La tare et la masse totale permettent de déterminer la masse de l'échantillon correspondant au volume qu'il occupe :

$$da = \frac{m}{Vt}$$

- e) La densité réelle:** On la définit comme étant le rapport de la masse de l'échantillon au volume réel de la matière solide (sans le volume du vide poreux). Elle est déduite de la formule suivante

$$\varepsilon = 1 - \frac{da}{dr}$$

- f) Le volume poreux total VPT :** Il est déterminé à partir de la relation suivante :

$$VPT = \varepsilon \cdot Vt$$

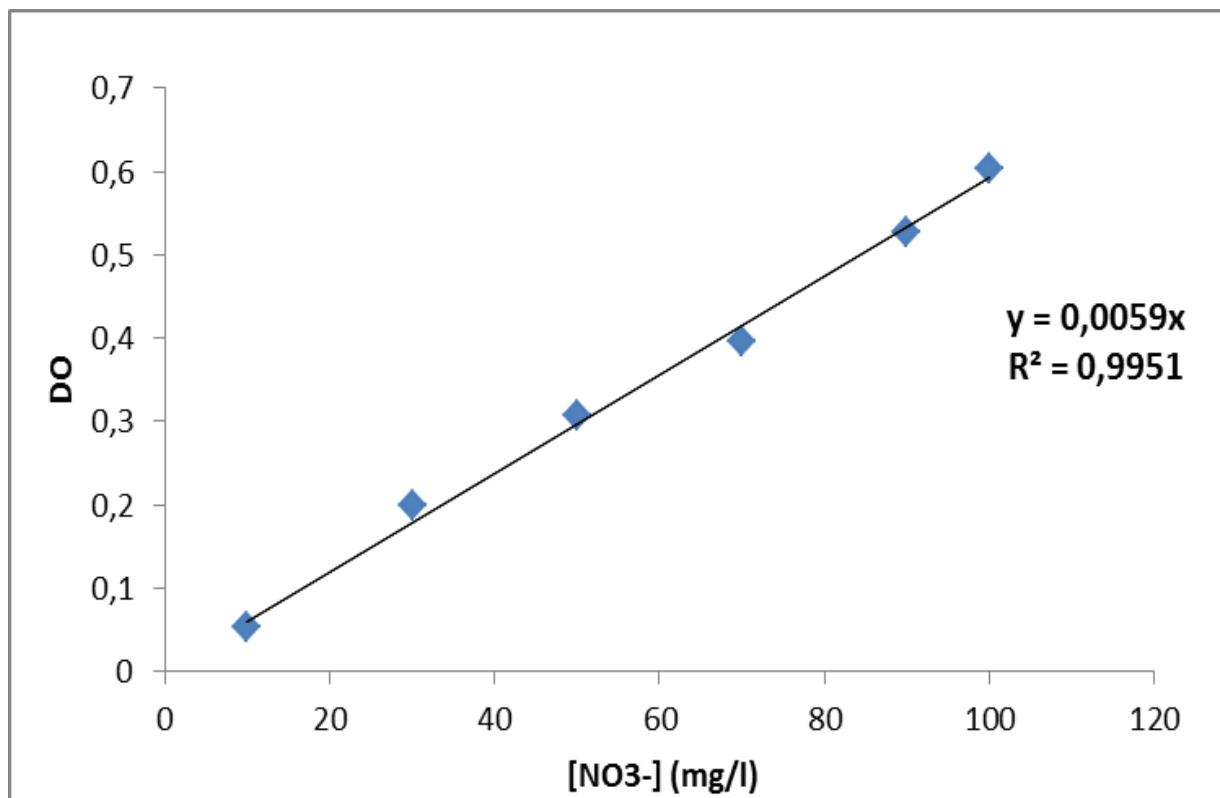


Fig.1 : Courbes d'étalonnage nitrates.

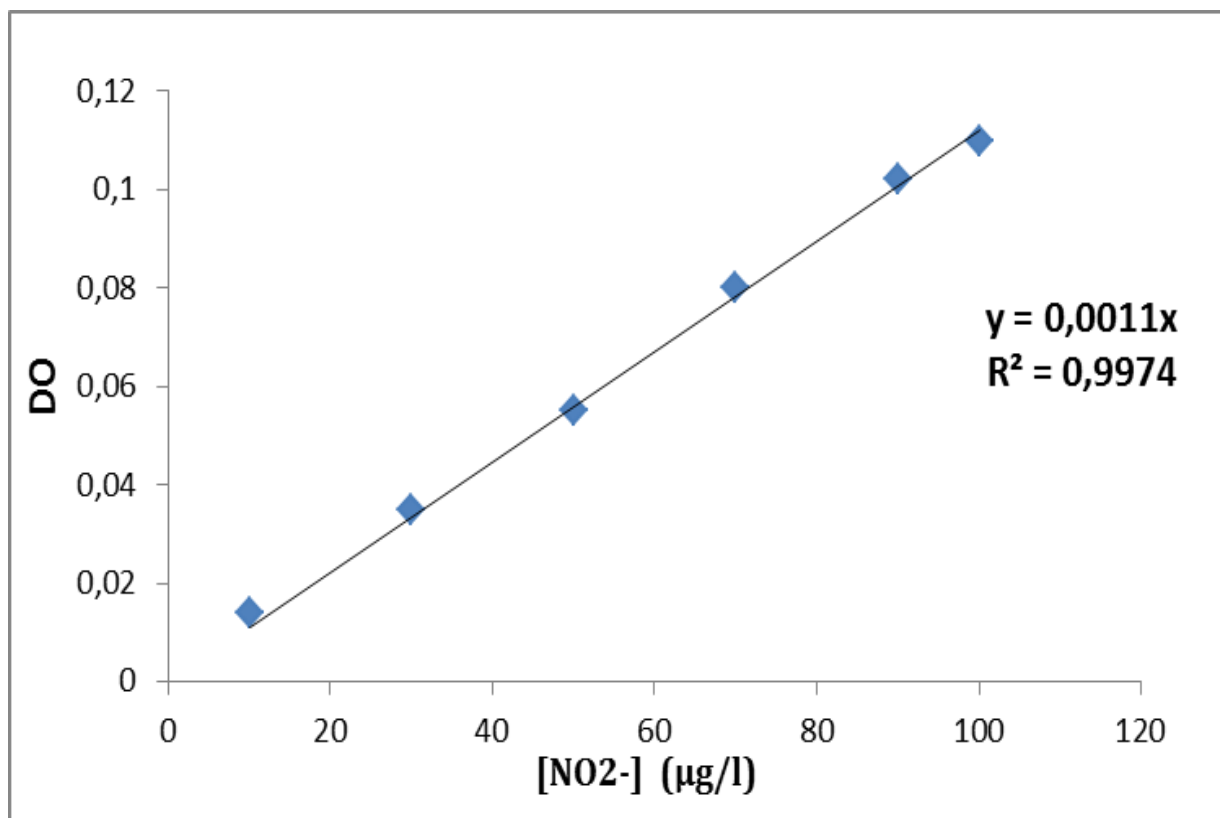


Fig.2 : Courbes d'étalonnage nitrites.

ملخص:

كلمات مفاتيح: الكهرودياليز , الطريقة البيولوجية , العمود البيولوجي, النترات, النتريت, جزيئية النيتروجين

الهدف من هذه الدراسة يكمن في تصفية مياه تحتوي على كمية كبيرة من النترات, و هذا باقتران طريقتين: طريقة الكهرو دياليز و طريقة البيولوجية. قد تم تثبيت بكتيريا مرجعة في عمود بيولوجي يحتوي على كربون منشط. تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة العوامل المؤثرة في الكهرو دياليز و طريقة البيولوجية. اقتران هاتين الطريقتين اعطى نتائج واعدة حيث تمكنا من تخفيض كمية النترات و النتريت الى أقل من الحد المسموح به من منظمة الصحة العالمية. وقد تمكنا ايضا من معالجة النترات المسترجع في العمود البيولوجي حيث لا يتم القاء الا جزيئية النيتروجين لهذا يمكن القول ان هذه الطريقة صديقة للبيئة.

Résumé :

Mots clés : Dénitrification, électrodialyse, procédé biologique, colonne biologique, nitrates, nitrites, azote moléculaire.

Le but de ce travail a consisté à étudier la dénitrification des eaux chargées en nitrates par couplage de 2 procédés a savoir : l'électrodialyse et procédé biologique. Une colonne biologique a été réalisée en fixant des bactéries dénitrifiâtes sur du charbon actif. Une optimisation des conditions opératoires a été réalisée pour l'électrodialyse et pour la colonne biologique. Le couplage des 2 procédés a donné des résultats très prometteurs ou nous avons pu descendre la teneur en nitrate et nitrite très en dessous de la limite admise par l'OMS. De plus, les nitrates récupères sont traités dans la colonne biologiques pour ne rejeter que de l'azote moléculaire ce qui permet de dire que ce procédé est écologique.

Abstract:

Key word: denitrification, electrodialeses, biological process, nitrates, nitrites, molecular nitrogen.

The object of this work has consisted to study the denitrification of waters by combining electrodialeses and biological process. A biological column was made by fixing a denitrifying bacterium on activated carbon, An Optimization of operating conditions was realized in electrodialeses and biological process, the coupling between these two processes gave very promising results, we were able to lower the nitrate and nitrite far below the limit allowed by World Health Organization. In addition, the nitrates recovered in the column are treated to reject only molecular nitrogen, this allows saying that this process is environmentally friendly.