

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
M.Eng.

PAR
Bachagha TALHI

OPTIMISATION DE LA RÉDUCTION DES NITRATES PAR VOIE
ÉLECTROCHIMIQUE

MONTREAL, LE 16 SEPTEMBRE 2010

© Tous droits réservés, Bachagha Talhi, 2010

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Monette Frédéric, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Azzouz Abdelkrim, codirecteur de mémoire
Département de chimie à l'Université de Québec à Montréal

M. Mathias Glaus, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Robert Hausler, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 31 AOÛT 2010

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Frédéric Monette, mon co-directeur Abdelkrim Azzouz pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés ainsi que les précieux conseils que j'ai reçus de leur part. Un merci chaleureux aussi à toute l'équipe de la STEPPE, spécialement Maria, Samir, François-René et Mirella.

Je remercie également les membres de jury Monsieur Mathias Glaus et Monsieur Robert Hausler d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes parents pour leur soutien et sacrifices. Je remercie aussi ma femme pour le soutien et l'encouragement pour le mieux et le pire. Un grand merci à mes frères, mes sœurs et tous mes amis, spécialement Messaoud, Abdessamie, et Abdenour.

Enfin, un grand bizou pour mes deux fils Abdou et Younesse.

OPTIMISATION DE LA RÉDUCTION DES NITRATES PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

Bachagha TALHI

RÉSUMÉ

L'objectif de la présente recherche consistait à modéliser et optimiser le rendement de l'électroréduction des nitrates en milieu aqueux et la consommation d'énergie. Après une série d'expériences préliminaires, l'acier inoxydable s'est avéré le meilleur matériau pour les électrodes, par rapport à l'aluminium et le graphite qui ont subi de la corrosion ou de l'érosion. Les effets individuels et les interactions ont par la suite été évalués avec des électrodes en acier inoxydable 316L pour plusieurs paramètres sélectionnés à partir des expériences préliminaires et une revue de la littérature. La distance entre les électrodes, le potentiel (voltage) appliqué, le pH et le temps de réaction ont été les principaux paramètres pris en considération pour la modélisation et l'optimisation. Un plan expérimental factoriel 3^4 a été adopté pour modéliser le rendement et l'énergie consommée. Dans des conditions optimales, le rendement de la réduction a atteint 80 %. Combiné à une consommation d'énergie minimale de $0,8 \cdot 10^{-3}$ kWh/g-N, le rendement a été de 67 %. Dans un volume de 300 mL, la concentration en nitrates a diminué de 200 à 40 mg-N/L après 120 minutes de réaction. La distance entre les électrodes et le potentiel ainsi que leur interaction ont été les paramètres les plus influents dans le modèle mathématique obtenu. Les résultats de la modélisation ont également été bien corrélés avec ceux expérimentaux. La comparaison des quantités d'hydroxydes théoriques et mesurés a permis de mettre en évidence les effets des réactions secondaires qui influent sur la réduction des nitrates. La meilleure performance a été obtenue pour une distance entre les électrodes d'environ 10 mm, un potentiel de 6,0 V et un temps de réaction de 120 minutes. Les résultats obtenus fournissent des perspectives prometteuses pour développer une technologie peu coûteuse pour éliminer les nitrates.

Mots-clés : électroréduction des nitrates, plan expérimental, rendement, énergie consommée, modélisation, optimisation.

OPTIMISATION DE LA RÉDUCTION DES NITRATES PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE

Bachagha TALHI

ABSTRACT

The purpose of the present investigations was to model and optimize the performance of nitrate electroreduction in aqueous media in terms of yield and energy consumption. In preliminary attempts, stainless steel turned out to be the best material for electrodes, as compared to aluminum and graphite which were prone to severe corrosion and erosion. The individual effects and interactions were evaluated on 316L stainless steel electrodes for several parameters selected from preliminary experiments and literature review. The distance between the electrodes, the electric potential (voltage) applied, pH and reaction time are the main parameters considered for modeling and optimization. An 3^4 factorial design of experiments and measurements was used to model both the yield and energy consumed during the nitration electroreduction process. In optimal operating conditions, the nitrate reduction yield increased up to 80 %. When correlated to a minimum energy consumption of $0.8 \cdot 10^{-3}$ kWh/g-N, the yield was of 67 %. For a volume of 300 mL, the concentration of nitrate decreased from an initial value of 200 to 40 mg-N/L after 120 minutes of processing. The individual effects and interactions of the distance between the electrodes, electric potential were the predominant factor in the mathematical model obtained. Accurate measurements generated high model adequacy, and the calculation data correlated well with the experimental results. Comparison of the calculated and measured amounts of OH^- ions was discussed in terms of undesirable side-chain reactions that affect nitrate reduction. The best electroreduction performance was obtained for distances between the electrodes around 10 millimeters, an electric potential of 6.0 V and a reaction time of 120 minutes. Regardless to the pollution level, the results obtained provide herein promising prospects to develop a low-cost and very affordable electroreduction technology for nitrate removal.

Key-words: electroreduction of nitrate, experimental design, performance, energy consumption, modeling, optimization.

2.2.2	Solution initiale.....	28
2.2.3	Conditions opératoires de la réaction.....	29
2.2.4	Électrodes utilisés.....	29
2.3	Conception du plan expérimental.....	30
2.3.1	Introduction.....	30
2.3.2	Objectifs.....	31
2.3.3	Les paramètres et les fonctions-réponses.....	31
2.3.3.1	Rendement de la réduction des nitrates.....	32
2.3.3.2	L'énergie consommée.....	32
2.3.4	Domaines de variation.....	33
2.4	Validation du modèle.....	33
2.5	Instruments, dispositifs et composés chimiques utilisés.....	34
2.6	Dispositif expérimental.....	35
2.6.1	Description du dispositif.....	35
2.6.2	Fonctionnement du dispositif.....	36
2.7	Mesures.....	37
2.8	Analyses.....	37
CHAPITRE 3 RÉSULTATS.....		39
3.1	Résultats des expériences préliminaires.....	39
3.1.1	Électrode d'aluminium.....	39
3.1.2	Électrodes de graphite.....	41
3.1.3	Électrode en acier inoxydable.....	43
3.1.3.1	Le rendement en fonction de la concentration initiale.....	46
3.1.3.2	Rendement en fonction de la quantité d'ions d'hydroxydes produits.....	47
3.1.3.3	Énergie consommée dans la réaction.....	48
3.1.4	Détermination des paramètres et des intervalles de variation.....	49
3.2	Essais d'optimisation.....	51
3.2.1	Analyse des résultats des expériences.....	51
3.2.1.1	Rendement d'électroréduction des nitrates.....	52
3.2.1.2	Rendement par rapport à la formation d'hydroxyles.....	52
3.2.2	Construction du modèle mathématique.....	54
3.2.3	Validation du modèle de rendement.....	57
3.2.4	Validation du modèle de l'énergie consommée.....	59
3.2.5	Discussion des résultats.....	61
3.2.5.1	Analyse des effets sur le modèle de rendement.....	61
3.2.5.2	Analyse des effets sur le modèle de l'énergie consommée.....	64
3.2.6	Optimisation du rendement et de la consommation d'énergie.....	66
3.2.6.1	Optimisation du rendement.....	66
3.2.6.2	Optimisation de l'énergie consommée.....	69
3.2.6.3	Optimisation simultanée rendement-consommation d'énergie.....	70
3.3	Implication pratique des résultats obtenues.....	72
CONCLUSION.....		73

RECOMMANDATIONS	76
ANNEXE I A.I.1 MATRICE DES MESURES EPÉRIMENTALES.....	77
ANNEXE II A.II.1 CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE QUELQUES CATIONS ET ANIONS	80
ANNEXE III RENDEMENT EN FONCTION DU pH ET DU TEMPS.....	81
ANNEXE IV ÉNERGIE CONSOMMÉE EN FONCTION DU pH ET DU TEMPS	82
RÉFÉRENCES	83

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1.1	Résumé des normes et recommandations.....	11
Tableau 1.3	Quelques milieux électrolytes parmi les plus utilisés	22
Tableau 1.4	Rendement de la réduction des nitrates en fonction du volume pour quelques études antérieures	25
Tableau 2.1	Conception d'un plan factoriel 3^4	31
Tableau 3.2	Résumé de la matrice des résultats (électrodes en acier inoxydable).....	51
Tableau 3.4	Calcul des coefficients.....	56
Tableau 3.7	Effets des paramètres sur le rendement d'électroréduction des nitrates....	61
Tableau 3.8	Effets des paramètres sur la consommation d'énergie pour l'électroréduction.....	64
Tableau 3.9	Optimum du rendement obtenu par <i>Stat-graphique</i>	68

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Eutrophisation d'un lac.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1.2	Cycle de l'azote.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1.3	Facteurs qui influent la réaction électrochimique	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1.4	Cellule électrochimique.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 1.5	Forces qui influent le déplacement des ions.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2.1	Dispositif expérimental.	36
Figure 3.1	Rendement de réduction des nitrates sur électrodes d'aluminium (d = 10 mm).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.2	Oxydation des électrodes d'aluminium et le dépôt blanc à la fin.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.3	Rendement de réduction des nitrates sur électrodes de graphite pour ((a) d = 10 et (b) d = 3 mm).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.4	Solution trouble à la fin de la réaction (électrodes de graphites)	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.5	Rendement de la réduction des nitrates pour en fonction du potentiel (électrodes en acier inoxydable; d = 10 mm; v = 300mL).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.6	Trouble de la solution à la fin de la réaction (électrodes en acier inoxydable).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.7	Rendement sur acier inoxydable en fonction du potentiel (d = 5 mm; v = 175 mL).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.8	Rendement sur acier inoxydable pour les potentiels de 4,0 et 7,0 V (d = 3 mm, v = 175 mL)	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3.9	Rendement sur acier inoxydable en fonction de la concentration initiale (d = 5 mm; potentiel = 4,0 V; v = 300 mL)	47
Figure 3.10	Différence entre la quantité de OH ⁻ théorique et celle mesurée (électrodes en acier inoxydable) (d = 5 mm, potentiel = 4,0 V; v = 300 mL).	48

Figure 3.11	Énergie consommée en fonction des concentrations initiales de nitrates (électrodes en acier inoxydable) ($d = 5\text{mm}$, potentiel = $4,0\text{V}$; $v = 300\text{ mL}$).....	49
Figure 3.12	Ratio R en fonction de la distance et du potentiel (électrodes en acier inoxydable).	54
Figure 3.13	Effets individuels (directs) des paramètres sur le rendement (électrodes en acier inoxydable).....	62
Figure 3.14	Effet de l'interaction distance-potentiel sur le rendement (électrodes en acier inoxydable).	63
Figure 3.15	Effets individuels des paramètres (directs) sur la consommation d'énergie (électrodes en acier inoxydable).	65
Figure 3.16	Effet de l'interaction distance-potentiel sur la consommation d'énergie (électrodes en acier inoxydable).....	66
Figure 3.17	Variation du rendement pour un pH de 7 et un temps de 120 min (électrodes en acier inoxydables).	67
Figure 3.18	Variation de l'énergie pour un pH de 6,2 et un temps de 120 min (électrodes en acier inoxydables).	69
Figure 3.19	Contours des surfaces de réponses estimées pour l'énergie (électrodes en acier inoxydables).....	70

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

OMS	Organisation mondiale de la santé
DJA	Dose journalière acceptable
DSENO	Dose sans effet nocif observé
CMA	Concentration maximale acceptable
MES	Matières en suspension

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Mesure de distance, de surface et du volume

D	Distance entre les électrodes (mm)
S	Surface (cm ²)
V	Volume (mL)

Mesures électriques

U	Tension (potentiel) en volts (V) et en millivolts (mV)
E ₀	Potentiel standard en volts (V)
I	Intensité du courant en ampères (A)
R	Résistance en ohm (Ω)
G	Conductance en siemens (S)
σ	Conductivité en siemens/mètre (S/m)
E	Énergie consommée par gramme de N-NO ₃ ⁻ réduit en N ₂ (KW-h/g-N _{réduit})
Q	Charge en coulomb (C)
Λ	Conductivité ionique molaires m·m ² /mol
F	Nombre de Faraday (F = 96485 coulomb/mole)

Mesure de la masse

m	Masse (gramme)
M	Masse moléculaire du produit (g/mole)
n	Nombre d'électron par mole de produit formé
Nb	Nombre de moles
C _i	Concentration initiale (mg-N/L)
C _f	Concentration finale (mg-N/L)
g-N	Gramme d'azote

Mesures statistiques

X ₁	Paramètre 1
a _i	Coefficient du modèle mathématique lié au paramètre X _i
Y ₁	Réponse 1 (valeur mesurée du rendement)

Y_2	Réponse 2 (valeur mesurée de la consommation d'énergie)
Y_0	Moyenne au point (0, 0, 0) dans le modèle
Y_m	Moyenne des Y (moyenne des valeurs mesurées)
S	Variance
S_r	Variance résiduelle
Δa_i	Erreur sur le coefficient
$ d $	Divergence sur le rendement moyen
$ \Delta d $	Erreur sur la moyenne divergente
$F_{0,95,3,4}$	Valeur du facteur Fisher F (tabulée) pour un niveau de confiance de 95 %, degré de liberté 3 et degré de liberté résiduel 4; il est égal à 6,6

D'autres mesures

t	Temps en minutes (min) et en heures (h)
°C	Degré Celsius
ρ	Rendement (%)
pH	Potentiel hydrogène

INTRODUCTION

Les nitrates figurent parmi les nutriments nuisibles pour l'environnement lorsque leur teneur devient trop importante. Après les phosphates, ils sont considérés comme étant la deuxième cause d'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. L'eutrophisation est un phénomène qui dégrade surtout les milieux aquatiques par des surplus en éléments nutritifs, comme la matière organique, l'azote et le phosphore. Les nitrates peuvent également avoir un impact direct sur la santé humaine, car leur trop grande consommation peut causer la méthémoglobinémie (perte de la capacité du sang à transporter l'oxygène vers l'organisme). Ce phénomène est particulièrement critique chez les femmes enceintes et les nourrissons.

Ainsi, il est impératif de mettre en œuvre de nouvelles méthodes ou techniques pour éliminer ces polluants d'où la priorité pour de nombreuses recherches. Les méthodes de traitement actuelles présentent chacune des inconvénients. La voie biologique demande des installations de grandes envergures, des durées de traitement plus longues et, à la fin du processus, il en résulte une boue résiduelle à traiter et disposer. La voie chimique ou physicochimique utilise des produits chimiques et/ou génère également des boues qu'il faudra traiter et disposer. La combinaison de différentes méthodes atténue certains inconvénients, mais ne les élimine pas complètement.

L'une des voies de traitement prometteuse et qui pourrait conduire à des solutions intéressantes, est celle de l'électrochimie. La réduction des nitrates par électrochimie, une technique relativement récente, présente des avantages écologiques, technologiques et possiblement économiques. Le produit de la réaction est l'azote N_2 , un gaz non nocif pour l'environnement. Les installations sont relativement faciles à mettre en œuvre et elles seraient également moins coûteuses. Plusieurs travaux de recherches ont d'ailleurs porté sur l'amélioration des rendements de la réaction d'électroréduction à l'échelle de laboratoire et ce, en vue de réaliser des travaux à plus grandes échelles.

L'objectif principal de la présente étude réside d'une part, à hiérarchiser les principaux facteurs influençant la réduction des nitrates par électrochimie dans les effluents, afin d'en

évaluer les effets individuels et les interactions et, d'autre part, à optimiser le rendement et les coûts (consommation d'énergie, matériel d'électrodes, etc.) pour une éventuelle mise en œuvre de ce procédé. Pour atteindre cet objectif, plusieurs paramètres ont été pris en considérations, comme le potentiel appliqué au système (voltage), la concentration initiale en nitrates de la solution, le pH de la solution, les matériaux (électrodes), la distance entre les électrodes ainsi que le temps. Une série d'expériences préliminaires a été réalisée dans une première étape pour déterminer les paramètres les plus influents.

L'optimisation du procédé de réduction électrochimique des nitrates a été réalisée sur la base d'une modélisation mathématique de deux fonctions-réponses, à savoir le rendement de la réaction proprement dite et la consommation d'énergie. Cette modélisation a été réalisée en fonction des paramètres les plus influents, déterminés à l'étape préliminaire. La détermination des conditions optimales pour la réalisation des rendements les plus élevés avec une consommation énergétique minimale fait appel à un plan expérimental du type factoriel 3^k , construit à partir des paramètres choisis. Aucune étude similaire n'a, jusqu'à présent, été rapportée par la littérature scientifique, et ce qui accroît l'originalité et l'intérêt de la présente recherche. Un minimum d'essais expérimentaux (3^k expériences) réalisées en combinant les différents niveaux de variation des paramètres choisis a permis de générer les données nécessaires à l'élaboration du modèle mathématique (fonction polynomiale du second degré). Ce dernier décrit avec une précision appréciable l'évolution des deux fonctions-réponse (rendement et énergie consommée) en fonction des différents paramètres. La précision d'une telle étude est bien supérieure à celle des études paramétriques classiques qui négligent à tort les effets des interactions des paramètres, et qui nécessitent généralement un nombre plus important d'expériences.

Le premier chapitre de ce mémoire présente la problématique et les objectifs fixés, un survol des différentes techniques de traitement des nitrates et les travaux jugés pertinents pour la présente étude. Il sera suivi par le chapitre 2 qui traitera la méthodologie expérimentale. Les facteurs qui influent le plus l'électroréduction des nitrates et l'énergie consommée et leurs domaines de variations seront déterminées après une série de test préliminaires. Le chapitre 3 présente les résultats des essais du plan factoriel 3^4 , les paramètres qui influent le plus les

deux fonctions-réponses (rendement de l'électroréduction des nitrates et énergie consommée) et le modèle mathématique, qui résulte de l'analyse statistique des résultats pour effectuer l'optimisation des deux fonctions-réponses à la fin. Le mémoire se termine par une conclusion et quelques recommandations.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Problématique

En plus de leurs présences naturelles dans les fumiers et dans la matière organique en décomposition, les nitrates sont utilisés comme engrais minéraux, agents oxydants dans l'industrie chimique et agents de conservation. La présence des nitrates dans les effluents aqueux déversés dans l'environnement peut conduire à des problèmes de contamination des eaux souterraines et superficielles. Pour la santé humaine et les écosystèmes, l'enjeu est important.

1.1.1 Nitrates et environnement

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 (figure 1.1). 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 (Santé Canada, 1992). En Europe, en Asie et en Amérique, plus de 40 % des lacs seraient déjà eutrophiés (Groupe scientifique sur l'eau, 2003). 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.



Figure 1.1 Eutrophisation d'un lac.
Tirée de CPEPESC (2009)

Contrairement aux phosphates, les nitrates sont très solubles dans l'eau, ce qui explique que leurs concentrations sont généralement élevées par rapport à celles des phosphates dans les nappes contaminées. La pénétration des nitrates dans les sols est lente et a lieu avec une vitesse de migration d'environ 1 m/an (Santé Canada, 1992). Le risque de contamination est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est friable, meuble et perméable (ex. : sablonneux) et si la nappe est peu profonde (puits de surface).

1.1.2 Nitrates et santé humaine

La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites et de la formation de la méthémoglobine, spécialement chez les femmes enceintes et les nourrissons. Celle-ci survient surtout chez les enfants de moins de trois mois exposés à des concentrations de nitrates dépassant les 20 mg-N/L dans l'eau utilisée pour la préparation des biberons (Santé Canada, 1992).

La méthémoglobinémie résulte de la réduction des nitrates en nitrites par les microorganismes du système digestif, suivie de l'oxydation par les nitrites du fer ferreux (Fe^{2+}) de l'hémoglobine en fer ferrique (Fe^{3+}). Contrairement à l'hémoglobine, la méthémoglobine est une protéine incapable de fixer l'oxygène, ce qui contribue à réduire le transport de l'oxygène des poumons vers les tissus (Levallois *et al.*, 1998).

D'autres études épidémiologiques (National Toxicology Program, 2001) ont commencé à corréler les teneurs importantes en nitrites aux problèmes de cancer dans l'estomac (formation de produits N. nitrosés). D'autres études ont permis de constater une faiblesse de la reproduction et du développement chez les animaux à la suite d'une exposition à de très fortes doses de nitrites (Levallois *et al.*, 1998).

1.1.3 L'électrochimie - une technique propre

Les techniques d'élimination des nitrates sont nombreuses, mais elles présentent toutes des inconvénients. Les traitements biologiques requièrent beaucoup d'espace et de temps (coût d'installation, d'exploitation et de maintenance) et génèrent des boues biologiques qu'il faudra traiter et disposer. Les traitements chimiques et physicochimiques utilisent des produits chimiques qu'on trouve à la fin du processus (seuls ou combinés sous forme de boues) et dont l'élimination nécessite aussi des traitements adéquats (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

La réduction électrochimique est une méthode qui ne génère pas de boues, n'émet pas de polluants, et présente en plus une économie d'espace. Cette technique produit simplement de l'azote gazeux (N_2) et l'oxygène (O_2), et s'avère être un procédé simple, efficace et intéressant sur le plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux usées agricoles (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

1.2 Sources de nitrates

Présents naturellement dans l'environnement, les ions nitrate (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-) sont tous les deux des produits de l'oxydation de l'azote (qui constitue 78 % de l'atmosphère). L'ion nitrate est relativement stable, et la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates. Ainsi, toutes les sources d'azote tels que l'azote organique, l'ammoniaque et les engrais peuvent être considérées comme des sources potentielles de nitrates (Beatson, 1978).

1.2.1 Cycle de l'azote

L'azote total est réparti en trois formes essentielles (figure 1.2) :

1. l'azote atmosphérique;
2. l'azote dans le sol et l'eau;
3. l'azote dans la biomasse.

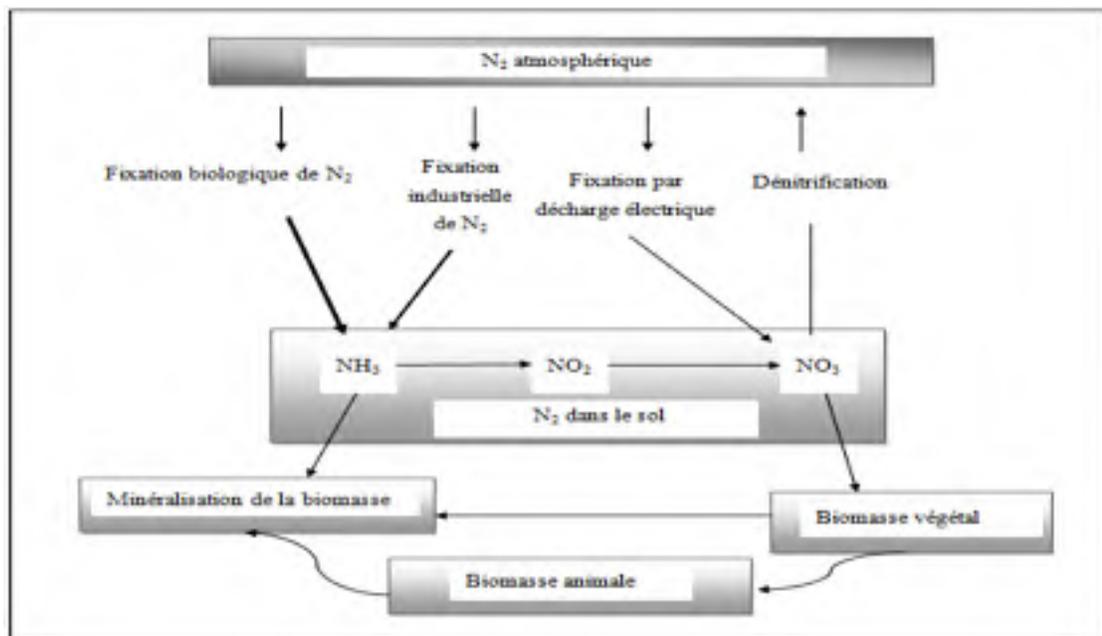


Figure 1.2 Cycle de l'azote.
Tirée de Hopkins (2003)

Les échanges complexes entre ces trois formes sont connus sous le nom de cycle de l'azote (Hopkins, 2003). L'azote du sol pénètre dans la biomasse en grande partie sous forme de nitrates qui seront absorbés par les plantes et les microorganismes. L'azote nitrique est converti en azote organique sous forme d'acides aminés et sous forme d'autres composants azotés qui constituent les protéines et d'autres macromolécules.

L'azote passe chez l'animal par les plantes, puis retourne au sol sous forme de déchets ou de matière organique décomposée. Au cours de sa décomposition, l'azote organique subit une ammonification, soit une transformation en ammoniac par une série de microorganismes. Une partie de l'ammoniac se volatilise dans l'atmosphère, mais la majorité est recyclée en nitrates par des bactéries de sol. Au début, l'ammoniac est oxydé en nitrite (NO_2^-) par des bactéries du genre (*Nitrosomonas* et *Nitrococcus*), et ensuite le nitrite est oxydé en nitrate par d'autres bactéries du genre *Nitrobacter* (Hopkins, 2003).

Des bactéries dénitrificatrices entrent en compétition avec les plantes en réduisant les nitrates en azote gaz (N_2) qui retourne à l'atmosphère. La réduction de l'azote atmosphérique en ammoniac (fixation de l'azote) se fait biologiquement par des organismes vivants.

Les éclairs lors d'orage et la lumière ultraviolette transforment quant à eux l'azote gazeux en oxydes d'azote (NO , N_2O). On trouve d'autres sources de ces oxydes qui sont liés aux activités humaines telles que la combustion industrielle, les gaz d'échappement, les centrales thermiques et les feux de forêt, qui provoquent ce que l'on appelle communément le « smog ». Les oxydes d'azote, au contact de l'humidité atmosphérique, se transforment en acide nitrique (HNO_3) qui atteint le sol par les pluies dites « acides ». Une autre partie de l'acide nitrique est absorbé par des particules de l'atmosphère et se dépose sous forme de particules sèches.

1.2.2 Nitrates dans les aliments

L'exposition de la population aux nitrates vient principalement des aliments et occasionnellement de l'eau de consommation. Par ailleurs, l'apport de nitrates provenant de l'air est très faible et peut être considéré négligeable par rapport aux apports alimentaires et hydriques (Santé Canada, 1992).

Les légumes comme les betteraves, le céleri, la laitue, les radis et les épinards représentent près de 85 à 90 % de l'apport alimentaire en nitrates chez les adultes, les concentrations dans ces aliments pouvant être de l'ordre de 1 700 à 2 400 mg/kg. Fort heureusement, la cuisson à l'eau réduit la teneur en nitrates (Fletcher, Law et Walters, 1987). L'apport quotidien en nitrates provenant des aliments varie selon le régime alimentaire. Pour le Canadien moyen, l'apport est estimé à 10 mg-N (44 mg de NO_3^-). L'apport en nitrates attribuable à l'eau potable devient important dans l'alimentation quotidienne lorsque les concentrations des nitrates sont anormalement élevées (Santé Canada, 1992).

1.2.3 Nitrates dans l'eau

La présence de nitrates dans l'eau de consommation est principalement attribuable aux activités humaines. Les nitrates dans l'eau (en particulier les eaux souterraines) proviennent spécialement des matières animales et végétales en décomposition, des engrais agricoles, du fumier, des eaux usées domestiques et des formations géologiques contenant des composés azotés solubles. Entre 1995 et 2000, des niveaux de nitrates et nitrites supérieurs à 3 mg-N/L ont été observés dans seulement 4,3 % des prélèvements réalisés dans les réseaux suivis dans le cadre du règlement sur la qualité de l'eau potable au Québec (Groupe scientifique sur l'eau, 2003).

1.3 Normes et critères applicables

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

1.3.1 Critères de l'OMS

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 (Groupe scientifique sur l'eau, 2003).

1.3.2 Réglementation québécoise

Selon l'article 53 du Règlement sur la qualité de l'eau potable du Québec modifiée le 25 juin 2008, la concentration des nitrates et nitrites ensemble dans l'eau potable ne doit pas dépasser les 10 mg-N/L en considérant que la concentration des nitrites n'excède pas le niveau de 1 mg-N/L.

1.3.3 Recommandation canadiennes

La concentration maximale acceptable (CMA) de nitrates dans l'eau potable fixée par Santé Canada est de 10 mg-N/L (équivalent à 44 mg/L de NO_3^-). Pour les nitrites, la concentration ne doit pas dépasser 1 mg-N/L (équivalent à 3,2 mg/L de NO_2^-) lorsque ces derniers sont dosés séparément des nitrates (Santé Canada, 1992). Le tableau 1.2 résume les normes et les recommandations pour l'OMS, le Canada, les États-Unis et le Québec.

Tableau 1.1 Résumé des normes et recommandations
Tiré de Groupe scientifique sur l'eau (2003)

Agents chimiques	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	-

1.4 Traitement des nitrates

Les méthodes de traitement des eaux polluées industrielles ou domestiques sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour mise en place du procédé de traitement. Au cours des dernières décennies, il y a eu un développement important dans les procédés et les techniques d'épuration de l'eau, et souvent une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est indispensable selon les besoins spécifiques de chaque effluent. On peut classer les techniques d'enlèvement des nitrates des effluents en deux grandes catégories : 1. Biologique et 2. Physicochimique. Des techniques comme l'adsorption, filtration membranaire et technique d'oxydation sont souvent complémentaires et non compétitives (Cheremisinoff, 1996).

1.4.1 Traitements biologiques

Le principe de traitement biologique est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont employés 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 bio-filtration (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

1.4.1.1 Biodégradation par microorganisme (bactéries, champignon, levures)

Grâce à leurs capacités digestives et oxydantes, les microorganismes dégradent les composés chimiques à l'aide de processus biologiques en présence d'air (biodégradation aérobie) ou non (biodégradation anaérobie). Le processus de nitrification, où l'azote ammoniacal est transformé en nitrites puis en nitrates, en est un exemple. La biodégradation se fait en culture bactérienne de type libre (boues activées) ou fixe (lit bactérien ou biofiltration). La dénitrification biologique transforme les nitrates en azote gazeux par une action bactérienne et ce, en milieu anoxique. La présence de métaux polluants ou autres composés présents peut inhiber l'action des microorganismes dans de tels processus. Les paramètres à considérer sont spécialement la composition du polluant, sa concentration, la toxicité de l'effluent pour les microorganismes et le volume à traiter (Burton, Jaouen et Martinez, 2006).

1.4.1.2 Traitement par lagunage aéré

L'une des techniques de traitement biologique les plus couramment employée au Québec consiste au traitement par lagunage aérés (étangs aérés). Elle consiste à laisser séjourner l'eau dans plusieurs bassins successifs (lagunes) de grandes tailles pour assurer son épuration par l'action commune des microorganismes et parfois même des plantes. Le lagunage permet essentiellement une transformation plus ou moins complète, par les microorganismes présents, de la matière organique en dioxyde de carbone (et en eau) et de

l'azote ammoniacal en nitrates. Ces processus mènent également à la production de nouveaux microorganismes qui se déposent au fond des différents bassins pour être ensuite « digérés » par voie anaérobie.

1.4.1.3 Inconvénients et limites des procédés biologiques

Les procédés biologiques présentent quelques inconvénients et limites d'utilisation, dont les plus importants sont les suivants :

- coûts d'investissement, de fonctionnement et d'entretien généralement élevés;
- temps de séjour hydraulique importants requis pour le traitement, d'où des surfaces de bassin étendues;
- étanchéité des bassins nécessaires pour empêcher l'infiltration des polluants dans le sol (requiert des investissements supplémentaires);
- formation de quantités importantes de boues biologiques (biomasse) nécessitant une gestion particulière.

1.4.2 Traitements physico-chimiques

Les méthodes physiques les plus utilisées dans le traitement des eaux sont généralement conçues pour les matières flottantes ou en suspension ou d'autres molécules de tailles suffisantes ou ayant des propriétés particulières (ex. : volatile dans certaines conditions) pour entrevoir leur interception sur un milieu physique ou par voie physique. Parmi celles-ci, on peut citer la flottation, la décantation, la filtration, la sédimentation, le dégazage et l'évaporation. Les nitrates étant très solubles dans l'eau, les méthodes physiques seules ne peuvent suffire.

1.4.2.1 Filtration par membrane

Les techniques de filtration membranaire sont très variées et connaissent de multiples applications. La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus répandues des techniques membranaires. Le colmatage des pores des membranes en est le principal inconvénient, mais une avancée technologique importante a eu lieu ces dernières décennies grâce à la synthèse de nouveaux matériaux membranaires.

La microfiltration s'effectue en général à basse pression (moins de trois bars) avec des pores de l'ordre de micromètres. Elle trouve des applications dans la clarification des eaux et l'épuration des eaux résiduelles de l'industrie papetière et municipales (bioréacteur à membranes immergées). L'ultrafiltration, dite tangentielle (où le fluide circule presque parallèlement à la membrane pour éviter les dépôts sur la surface de filtration), utilise de plus fortes pressions (3 à 10 bars). Les particules traversant la membrane ont des tailles de l'ordre de 2 à 10 nanomètres. L'ultrafiltration ainsi que la nanofiltration (pores moins de 2 nanomètres) sont utilisées à l'échelle industrielle dans la concentration et l'épuration d'effluents (récupération de peintures, bain de rinçage ou de dégraissage), ou la clarification des jus et des boissons (bière, vin et fruits).

L'osmose inverse est une technique de séparation en phase liquide. Elle fait appel à des membranes semi-sélectives et semi-imperméables qui permettent un transfert de matière entre deux milieux sous l'effet d'une différence de pression osmotique. Le principe consiste à mettre dans une cellule une solution concentrée d'un côté et une eau pure de l'autre côté de la membrane. L'eau pure migre alors vers la solution concentrée à une pression dite « pression osmotique » jusqu'à l'équilibre entre les deux solutions. L'osmose inverse consiste à appliquer une pression supérieure à celle de la pression osmotique dans la partie concentrée de la cellule, ce qui favorise une migration de la solution concentrée vers la solution diluée. Cette technique est utilisée spécialement dans l'élimination des herbicides et la production d'eau ultra-pure pour l'industrie pharmaceutique.

1.4.2.2 Neutralisation et précipitation

La neutralisation suivie en général de la précipitation est utilisée pour les effluents contenant des métaux dissous en ajoutant des réactifs chimiques nécessaires (CO_2 , chaux, etc.) pour amener le pH à une valeur donnée à laquelle se forment les hydroxydes métalliques précipitables. Les boues chimiques produites doivent par la suite subir une déshydratation avant leur disposition.

1.4.2.3 Coagulation-floculation

L'un des procédés les plus importants dans ce groupe de méthodes est la coagulation-floculation qui est utilisée autant pour le traitement des effluents municipaux que ceux industriels (agroalimentaire, textile, des pâtes à papier, etc.). Le principe consiste à ajouter un ou plusieurs composés chimiques (coagulants), aider parfois d'aide-coagulant (ex. : sable, bentonite). Les coagulants les plus usuels sont les sels métalliques trivalents d'aluminium (Al (III)) et de fer (Fe (III)) qui permettent de déstabiliser les particules colloïdales pour former des micro-flocons. Un adjuvant de floculation (ex. : polyélectrolytes), ajouté après le coagulant, permet d'obtenir des flocons plus volumineux, plus faciles à séparer par décantation ou flottation.

Les coagulants les plus utilisés sont les sulfates d'aluminium ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), l'aluminate de sodium (NaAlO_2), le chlorure d'aluminium (AlCl_3), le sulfate ferreux ($\text{Fe}(\text{SO}_4)$) et le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Les sels d'aluminium et de fer, en réaction avec l'alcalinité de l'eau, génèrent des hydroxydes ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insolubles dans l'eau ayant généralement de bonnes propriétés de décantation (Desjardins, 1997). Il est aussi possible de substituer ces agents chimiques de coagulation et de floculation par des structures naturelles recyclables dans la nature comme le chitosan (Assaad *et al.*, 2007; Azzouz, 2009). Bien que la coagulation-floculation est une technique utilisée fréquemment dans les stations, elle n'est

toutefois pas spécifiquement employée pour l'élimination des nitrates en raison de son efficacité limitée à l'égard de ce polluant.

1.4.2.4 Électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé qui fonctionne selon le même principe, mais le coagulant est le produit de la réaction de l'oxydation du métal (aluminium ou fer) à l'anode d'une cellule électrochimique. Des potentiels de (20 à 80 volts) permettent de réduire la teneur en nitrates de 100-300 mg-N/L à 30 mg-N/L après 100 minutes (Koparal et Ögütveren, 2002).

L'anode, en métal de fer, s'oxyde selon la demi-réaction d'oxydation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), et à la cathode a lieu la réduction de l'eau ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Dans la solution, les Fe^{2+} réagissent avec OH^- pour donner les hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon la réaction $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. Avec l'oxygène dissous dans la solution, l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) devient un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insoluble, qui va coaguler les particules de nitrates.

1.4.3 Électroréduction

Parmi les méthodes de traitement des nitrates, la voie électrochimique semble l'une des plus prometteuse, car elle produit deux gaz atmosphérique totalement inoffensifs, soit l'azote, N_2 , et l'oxygène, O_2 . Cette technique fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de nombreux chercheurs pour son efficacité et son aspect écologique.

1.4.3.1 Principe

Le principe de la technique se base sur la réduction des nitrates en azote gazeux à la cathode et l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à l'anode. Selon les conditions opératoires, la

réduction électrochimique peut être plus ou moins complète et peut donner naissance à divers produits tels les nitrites, l'ammoniac ou l'azote gazeux.

Les principales réactions cathodiques dans la réduction électrochimique des ions nitrates (avec leurs potentiels standards) sont les suivantes (Koparal et Ögütveren, 2002) :



Une autre réaction compétitive à la cathode implique la formation de l'hydrogène par électrolyse de l'eau :



La principale réaction anodique est la formation de l'oxygène par électrolyse de l'eau :



La réaction désirée, soit la réaction (2), a lieu lorsque l'électroréduction des nitrates est complète :



En plus des deux gaz principaux formés, le processus d'électroréduction des nitrates génère des groupements hydroxyles, ce qui devrait faire accroître l'alcalinité du milieu réactionnel.

1.4.3.2 Paramètres qui influent l'électroréduction

Une réaction électrochimique peut être influencée par plusieurs facteurs (figure 1.3) liés à l'électrode, la composition de la solution, des conditions externes et les variables électriques telles que le potentiel et la quantité du courant. Dans les recherches réalisées à ce jour, une grande variété de matériaux, purs ou en alliage, ont été utilisés comme électrodes dans l'électroréduction des nitrates dans des milieux acides ou basiques. Les potentiels appliqués varient d'une étude à l'autre, selon le matériau de l'électrode et les constituants de la solution (électrolytes).

Lors des différents travaux réalisés, les volumes utilisés varient généralement entre 150 mL (Durivault *et al.*, 2007) et 400 mL (Wang *et al.*, 2006). Katsounaros et Kyriacou, (2007) ont même utilisé un volume de 24 mL avec lequel le rendement en azote gazeux obtenu était de 92 %.

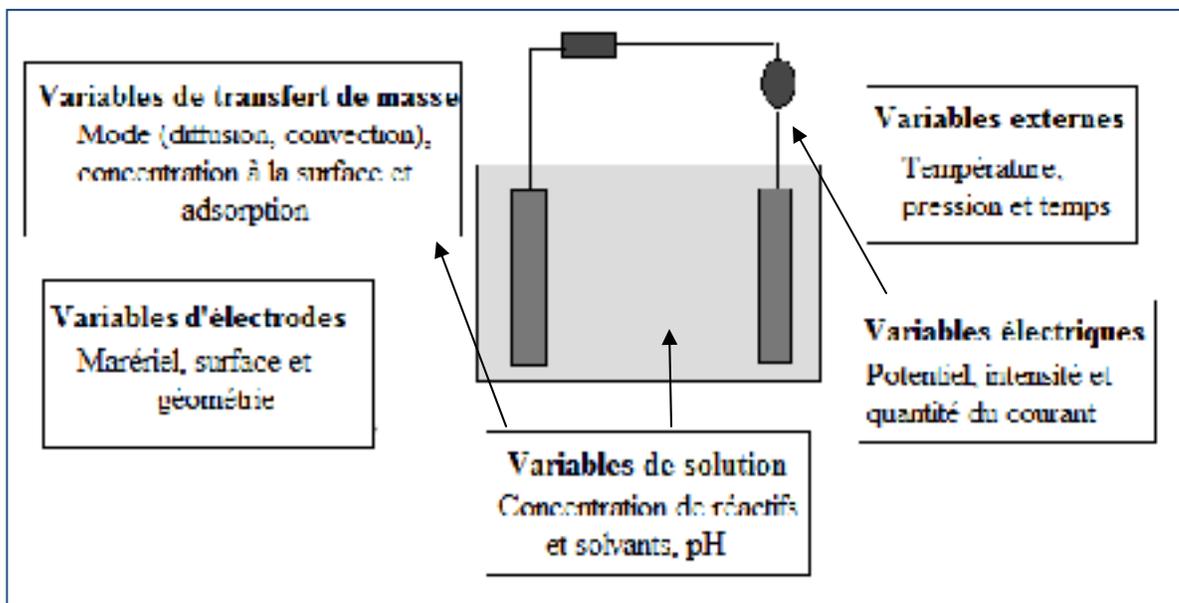


Figure 1.3 Facteurs qui influent la réaction électrochimique.

Adapté de Bard et Faulkner (1980)

Dans la présente recherche, les paramètres pris en considération sont le potentiel électrique, la concentration et le pH du milieu liquide, le temps, la température, la nature du matériau d'électrode, la surface de cette dernière, ainsi la distance entre les électrodes.

1.4.3.3 Potentiel (voltage) et matériel d'électrode

Les potentiels utilisés par les différents chercheurs varient d'une expérience à l'autre en fonction des matériaux des électrodes. Des potentiels faible (-0,20 à -0,46 V) sont appliqués avec des électrodes en aluminium, en graphite, en fer et en titane (Dash et Chaudhari, 2005). Le graphite a offert un rendement faible de 8 %, comparativement aux autres types matériaux qui peuvent fournir des taux de réduction de nitrates de près de 70 et 97 % pour des concentrations initiales variant de 100 à 200 mg-N/L. Des potentiels élevés ont été appliqués (-2,9 V) avec des électrodes en étain (Katsounaros *et al.*, 2006) avec un rendement de 92 % en N₂.

Wang *et al.* (2006) ont opéré avec un potentiel plus élevé (4,0 à 4,2 V) à l'aide d'électrodes en Pb/Sn modifiés, et ont réussi à obtenir des taux de réduction des nitrates de 96 % après 240 minutes. L'électrode en graphite a aussi offert un bon rendement (90 %) avec un potentiel plus élevé (2,9 V) comparé aux rendements obtenus aux potentiels faibles (-0,20 à -0,46 V) qui ne dépassent pas les 8 % pour Dash et Chaudhari (2005). Le tableau 1.2 récapitule les valeurs de potentiels appliqués lors de différentes études pour différents matériaux d'électrodes ainsi que les rendements obtenus.

Tableau 1.2 Matériaux et potentiels utilisés

Matériel de l'électrode	Rendement	Potentiel	Référence
Sn	Sélectivité N ₂ (92 %)	-2,9 V	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
Rh/graphite	60 % après 45 h	- 0,89 à -1,04 V	(Brylev <i>et al.</i> , 2007)
Ti/Pd-Cu-Co	75 % après 5 h	0,9 V	(Tada et Shimazu, 2005)
Graphite (C)	90 % après 150 min	2,9 V	(Koparal et Ögütveren, 2002)
Pd/Sn modifié	96 % après 240 min	4,0 à 4,2 V	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
Sn	85 %	-1,8 à -2,8 V	(Katsounaros et Kyriacou, 2007)
Al, graphite (C), Fe et Ti	80 % après 5 h (8 % avec graphite)	-0,20 à -0,46 V	(Dash et Chaudhari, 2005)
Cu	60 – 70 % après 200 h	-0,9 à -1,6 V	(Durivault <i>et al.</i> , 2007)

1.4.3.4 Conductivité du milieu

La conductivité du milieu réactionnel, sa concentration, son pH, la surface des électrodes, la distance entre les électrodes et la température sont les paramètres qui influent le plus sur le passage du courant dans une cellule électrochimique.

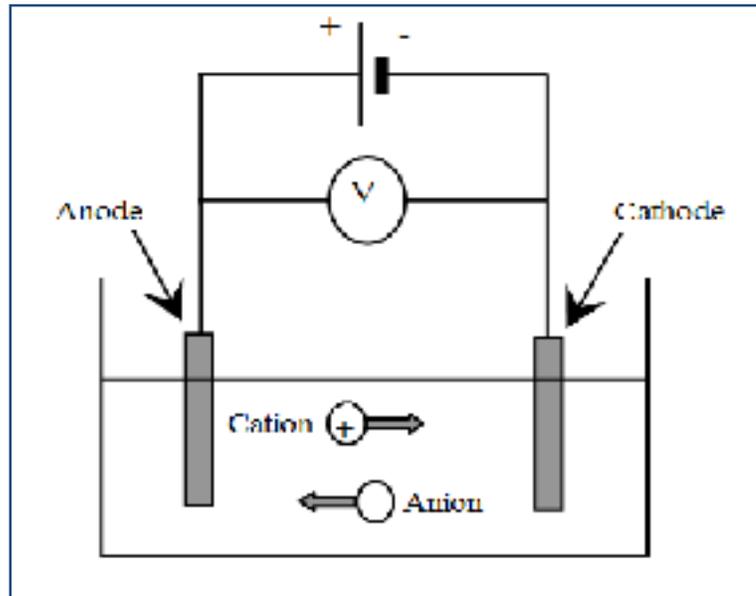


Figure 1.4 Cellule électrochimique.

Dans une cellule électrochimique (figure 1.4), la conductivité est une mesure de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle est inversement proportionnelle à distance séparant les deux électrodes.

Le rendement de la réaction est le rapport du nombre de moles de nitrates réduit par rapport au nombre de moles initial. Le rendement est donc proportionnel à la surface, le temps et le potentiel appliqué, mais il est inversement proportionnel à la distance entre les électrodes.

La conductivité d'une solution dépend du nombre d'ions présents (porteurs de charge). Les conductivités ioniques des substances varient selon la dissociation de ces substances. Les substances dites électrolytes forts (forte dissociation) ont des conductivités ioniques plus élevées que celle des électrolytes dits faibles.

Tableau 1.3 Quelques milieux électrolytes parmi les plus utilisés

Électrolytes utilisés	Références
0,1 M K ₂ SO ₄ et 0,05 M KNO ₃	(Katsounaros <i>et al.</i> , 2006)
1 M NaCl + 1 M NaNO ₃	(Brylev <i>et al.</i> , 2007)
0,1 M NaClO ₄	(Tada et Shimazu, 2005)
NaOH (cathode) et H ₂ SO ₄ (anode)	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
2 M NaCl	(Katsounaros et Kyriacou, 2007)
0,01 M Na ₂ SO ₄ et 0,01 M NaCl	(Dash et Chaudhari, 2005)
0,1 M NaNO ₃ + 1 M NaOH	(Durivault <i>et al.</i> , 2007)

Dans la plupart des recherches réalisées à ce jour, l'électroréduction des nitrates s'effectue soit en milieu acide soit en milieu basique afin d'augmenter la conductivité. Le tableau 1.3 récapitule les cations et anions les plus utilisés dans quelques recherches récentes.

La conductibilité électrique des cations et des anions dispersés dans un milieu aqueux dépend grandement de la facilité de ces espèces à se mouvoir dans ce milieu. Par conséquent, la viscosité du milieu et plus particulièrement la mobilité des ions devrait jouer un rôle très important dans la conductibilité du milieu.

1.4.3.5 Mobilité ionique

Le passage du courant est lié directement aux déplacements des ions qui sont les transporteurs des charges électriques. Le déplacement des ions dans la solution est complexe, et la conductivité seule ne peut expliquer le phénomène. La figure 1.5 montre les différentes forces que subissent les ions dans leurs déplacements. La force la plus importante

qui agit dans le déplacement des ions est la mobilité des ions, qui est la migration des ions entre les électrodes. La zone entre ces électrodes est sous l'influence d'un champ électrique. Cette mobilité explique la différence de conductivité molaire (tableau de l' ANNEXE II) entre les substances (Atkins et De Paula, 2004).

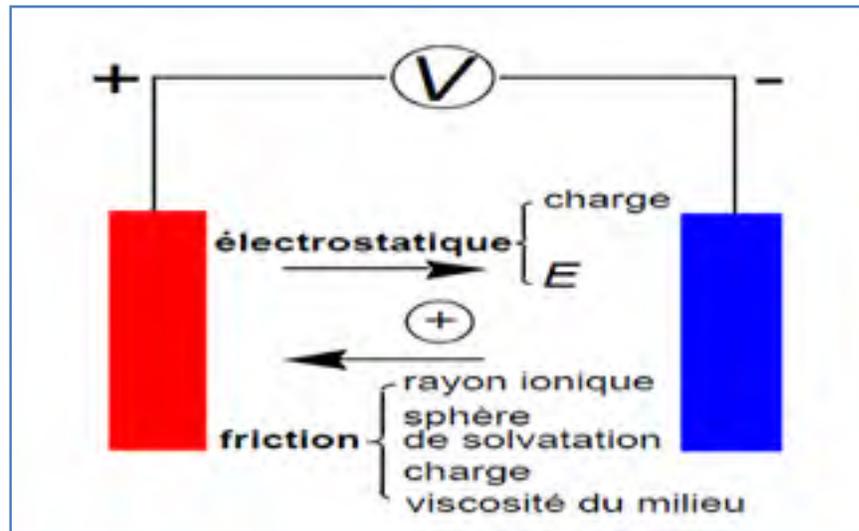


Figure 1.5 Forces qui influent le déplacement des ions.
Adapté de Atkins et De Paula (2004)

Le champ électrique appliqué accélère le mouvement des cations (charge (+)) vers l'électrode (-) et celui des ions (charge (-)) vers l'électrode (+). L'effet du champ est proportionnel au potentiel appliqué et inversement proportionnel à la distance entre les électrodes. Une force de friction (frottement) freine les ions dans leurs déplacements dans le sens opposé de la mobilité de ces ions. Cette force dépend de la géométrie, du volume et de la charge des ions, ainsi que de la viscosité du milieu.

Le pH est lié à la concentration des ions H^+ . La variation du pH mène à une variation de la conductivité et pas nécessairement à une variation du rendement de la réduction des nitrates (Durivault *et al.*, 2007). Cette variation diminue à fur et à mesure que la réaction évolue dans le temps (Koparal et Ö ütveren, 2002).

La variation de la température influe également sur les autres paramètres comme le pH, la conductivité, le potentiel et les concentrations. Le maintien de la température à un niveau constant permet d'éviter des variations de ces paramètres.

1.5 Objectif

L'objectif principal de cette recherche réside d'une part, à déterminer les principaux facteurs influençant l'électroréduction des nitrates dans les effluents, pour évaluer les effets individuels et les interactions. D'autre part, la recherche vise à optimiser le rendement et les coûts (consommation d'énergie, matériel d'électrodes, etc.) pour une éventuelle mise en œuvre de ce procédé. Pour atteindre cet objectif, plusieurs paramètres ont été pris en considérations, tel que le potentiel (voltage) appliqué, la concentration initiale en nitrates de la solution, le pH, les matériaux (électrodes), la distance entre les électrodes ainsi que le temps.

1.5.1 Optimisation du rendement

L'optimisation du rendement de réduction des nitrates en azote gazeux est l'objectif pratique principal de la recherche. Le rendement est ainsi défini comme la quantité de nitrates réduite rapportée à la quantité initiale. Les rendements obtenus dans des recherches antérieures sont récapitulés au tableau 1.4. Dans le cadre des présents travaux, la quantité réduite et le délai (temps) nécessaire pour y arriver constitueront deux facteurs majeurs qui seront mis en évidence.

Tableau 1.4 Rendement de la réduction des nitrates en fonction du volume pour quelques études antérieures

Volume (mL)	Rendement (%)	Temps de réaction (min)	Références
24	92	-	(Katsounaros <i>et al.</i> , 2006)
600	75	300	(Tada et Shimazu, 2005)
160	> 90	150	(Koparal et Ögütveren, 2002)
400	96	240	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
24	85	-	(Katsounaros et Kyriacou, 2007)
300	80	300	(Dash et Chaudhari, 2005)
150	60 – 70	12 000 (200 h)	(Durivault <i>et al.</i> , 2007)

1.5.2 Optimisation des facteurs économiques

L'aspect économique est un facteur clé dans le cadre de recherches en génie des procédés dans les différents domaines. Dans notre la présente recherche, l'aspect économique peut être considéré au niveau :

1. des coûts liés aux matériaux des électrodes;
2. de la conception, de la mise en fonctionnement et de l'exploitation du procédé;
3. des produits chimiques;
4. de la consommation d'énergie.

Les prix des matériaux et leurs durabilités sont deux facteurs importants (tableau 1.2). L'objectif premier est de choisir un matériau abondant, disponible et qui résiste aux conditions extrêmes de basicité, d'acidité et de potentiel élevé, sans compromettre sa conductivité électrique. La consommation d'énergie est liée directement au potentiel (voltage) appliqué et au courant électrique qui passe dans la solution. Pour améliorer les conditions de conductivité de la solution, l'utilisation de concentrations plus

élevées sera une voie intéressante à explorer (Koparal et Ögütveren, 2002). Une autre manière de réduire le coût du procédé réside dans la diminution des quantités de produits chimiques utilisés.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre présente les différentes étapes de l'étude du processus d'électroréduction des nitrates en milieu aqueux afin d'en optimiser le rendement et la consommation d'énergie.

Ces étapes sont les suivantes :

- détermination des paramètres qui influent le plus sur l'électroréduction des nitrates et sélection des paramètres-clés dont les effets seront étudiés (étape de tamisage ou de screening);
- définition des domaines de variation pour chaque paramètre choisi;
- élaboration d'un plan expérimental de type factoriel à partir de ces paramètres et de leurs domaines;
- élaboration du modèle mathématique et vérification de sa validité;
- simulation des effets et des interactions des différents paramètres;
- essais d'optimisation du rendement de réduction des nitrates en azote gazeux;
- essais d'optimisation de la consommation d'énergie;
- optimisation technico-économique du procédé en vue d'en proposer une variante viable.

Une revue bibliographique a permis de cerner préliminairement les principaux paramètres d'influence et leurs domaines de variations et ce, pour plusieurs matériaux d'électrodes. Néanmoins, des expériences préliminaires se sont avérées nécessaires pour hiérarchiser l'importance relative des différents paramètres et préciser les limites de leurs domaines de variation.

2.1 Expériences préliminaires

Les paramètres susceptibles d'influer le plus sur la réduction électrochimique sont les suivants :

- la surface des électrodes; dans cette étude elle sera fixe pour toutes les expériences;
- la nature des électrodes;
- la concentration initiale en nitrates et le volume réactionnel;
- le potentiel (voltage) appliqué;
- le temps de la réaction;
- la distance entre les électrodes;
- le pH.

2.2 Conditions opératoires des expériences

2.2.1 Volume réactionnel

La réaction électrochimique se déroule entre les électrodes. Le volume mort est le volume de la solution qui se trouve hors du champ électrique qui s'exerce entre les électrodes. L'influence de ce volume mort dans le mélange réactionnel peut être minimisée par une accentuation de la turbulence de la solution à l'aide d'un agitateur (magnétique ou autre). Ceci assure une homogénéisation de la concentration et une circulation du liquide entre les électrodes (Wang *et al.*, 2006).

2.2.2 Solution initiale

Des solutions réactionnelles de 100 à 1000 mg-N/L simulant un milieu aqueux riche en nitrates sont préparées à partir de cristaux de nitrates de potassium (KNO_3) dilués dans de l'eau de robinet (Ville de Montréal, Canada). L'utilisation de l'eau de robinet a pour but d'améliorer la conductivité électrique de la solution. La concentration initiale des solutions

est déterminée par l'analyse d'un prélèvement d'un échantillon témoin de la solution avant le démarrage de la réaction ($t = 0$).

2.2.3 Conditions opératoires de la réaction

Toutes les expériences préliminaires sont réalisées à la température ambiante (22 à 25°C) du laboratoire. Le pH de la solution réactionnelle préparée initialement est fixé dans l'intervalle 7 - 8. Les analyses des nitrates sont effectuées sur des prélèvements de la solution de 2,5 mL dilués 10 fois pour ramener la concentration à la gamme 0-30 mg-N/L de la courbe d'étalonnage du spectrophotomètre.

Divers tests préliminaires d'électroréduction des nitrates ont été réalisés en utilisant différents matériaux électrodes. Le choix des matériaux des électrodes est basé essentiellement sur la résistance du matériau aux différentes conditions de pH et de potentiels et sur sa conductivité électrique.

2.2.4 Électrodes utilisés

Les trois matériaux choisis dans cette étude sont trois bons conducteurs d'électricité et faciles à manipuler : l'aluminium, le graphite et l'acier inoxydable.

- Aluminium : le premier matériau choisi est l'aluminium, un bon conducteur d'électricité disponible sur le marché à des prix abordables.
- Graphite : un bon conducteur d'électricité qui est fréquemment utilisé dans les applications électrochimique et électrique; c'est un matériau résistant aux conditions de pH et de potentiels élevés.
- Acier inoxydable : il s'agit d'un alliage à base de fer, caractérisé par une bonne conductivité électrique et une résistance élevée à la corrosion chimique à des bas pH et des potentiels élevés. Un alliage est considéré inoxydable s'il contient au moins 10 % de

chrome dans sa composition. L'acier inoxydable utilisé ici est du type 316L (C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (molybdène) : 2 %). Il est utilisé non seulement dans les industries chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agro-alimentaires, mais également en milieu nautique.

Une série d'expériences sur chaque matériel a été effectuée préliminairement pour déterminer le rendement de la réduction des nitrates, la consommation d'énergie et la génération des hydroxydes. Plusieurs paramètres (matériel de l'électrode, distance entre les électrodes, potentiel (voltage), concentration initiale et temps) ont été testés pour connaître leurs effets sur le rendement d'électroréduction, la production en ions hydroxydes et la consommation d'énergie. Les résultats de ces expériences préliminaires et le choix des paramètres et des domaines de variations sont présentés dans le chapitre des résultats.

2.3 Conception du plan expérimental

2.3.1 Introduction

Un plan expérimental sert à optimiser l'organisation des expériences afin d'en minimiser le nombre et en augmenter la fiabilité. Il vise à réaliser des expériences-clés dont les résultats permettront d'élaborer un modèle mathématique décrivant avec fidélité le processus étudié (Goupy, 1999).

La conception du plan se base sur une sélection préalable rigoureuse des paramètres et leurs domaines de variation pour pouvoir étudier systématiquement les effets individuels, les interactions et la possible synergie de ces paramètres sur les deux fonctions de réponses considérées, soit le rendement de réduction des nitrates et la consommation d'énergie.

2.3.2 Objectifs

Dans cette étude les deux fonctions-réponses à modéliser et optimiser sont le rendement de l'électroréduction (maximum) et la consommation d'énergie (minimum). Une analyse de l'influence individuelle de chaque paramètre sur ces deux fonctions-réponses, ainsi que leurs interactions possibles, c'est-à-dire les effets combinés de toutes les paires possibles de paramètres sont à déterminer, afin de pouvoir procéder à une simulation des différentes influences et ce, même pour des conditions opératoires autres que celles étudiées.

Le tableau 2.1 présente la conception d'un plan expérimental de quatre paramètres à trois niveaux.

Tableau 2.1 Conception d'un plan factoriel 3^4

Paramètres	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
Niveau bas	-1	-1	-1	-1
Niveau moyen	0	0	0	0
Niveau haut	1	1	1	1

2.3.3 Les paramètres et les fonctions-réponses

Le choix des paramètres est basé en général sur des données issues de recherches bibliographiques, supportée par des essais préliminaires. Chaque paramètre est varié sur trois niveaux : bas, moyen et haut, symbolisés respectivement par -1, 0 et +1. Chaque expérience sera réalisée avec une combinaison de paramètres et de niveaux. Ainsi, un plan expérimental avec la variation de quatre paramètres sur trois niveaux sera du type factoriel 3^4 et sera constitué de 81 (3^4) expériences. Ce nombre d'expériences représente toutes les combinaisons possibles entre ces quatre paramètres et leurs trois niveaux. Les deux fonctions-réponses considérées sont le rendement de réduction des nitrates et la consommation d'énergie.

2.3.3.1 Rendement de la réduction des nitrates

La détermination du rendement passe par la mesure de la concentration de nitrate de la solution réactionnelle au début et à la fin de chaque essai expérimental réalisé dans des conditions opératoires déterminées. Le volume de la solution réactionnelle étant considéré pratiquement constant compte tenu des faibles volumes prélevés, l'expression du rendement sera donnée par la variation de concentration de nitrates sous l'effet d'un courant électrique, rapportée à la concentration initiale, conformément à la relation :

$$\rho = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (2.1)$$

ρ Rendement (%)

C_i Concentration initiale (mg-N/L)

C_f Concentration finale (mg-N/L)

2.3.3.2 L'énergie consommée

L'énergie consommée rapportée à 1 g d'azote (g-N) est calculée en kWh/g-N_{réduit} comme suit :

$$1 \text{ KWh} = 10^3 \cdot 3600 \text{ J} = 3,6 \cdot 10^6 U \cdot I \cdot t \quad (2.2)$$

Pour un gramme-N de nitrate réduit, la consommation d'énergie est exprimée par :

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \cdot 3,6 \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

E Énergie consommée (KWh/g-N)

U Potentiel (voltage) (V)

m Masse de nitrate réduite (g-N)

I Intensité du courant (A)

t Temps (min)

2.3.4 Domaines de variation

Dans les expériences, les conditions suivantes sont prises en considération :

- la température est maintenue constante à 25°C pour éviter les modifications de pH et de conductivité électrique;
- le potentiel (voltage) appliqué est fourni directement par un générateur électrique sur les deux bornes des électrodes. L'électrode de référence n'est pas utilisée ici, ce qui a eu pour effet que des valeurs de potentiel (voltage) plus élevées ont été appliqués lors des expériences préliminaires. Les valeurs de potentiel indiquées dans la littérature sont fournies par rapport à une électrode de référence d'hydrogène;
- les analyses des concentrations initiales sont effectuées sur des prélèvements de 2,5 mL de solution réactionnelle. Le prélèvement de 2,5 mL peut être considéré comme négligeable par rapport au volume total de 300 mL. Ceci permet de considérer que le volume du mélange réactionnel reste relativement constant, et cela, même après une dizaine de prélèvements.

Une fois les paramètres et leurs domaines de variation bien déterminés, les essais expérimentaux sont réalisés dans toutes les combinaisons possibles des trois paramètres dans leurs trois niveaux de variation.

2.4 Validation du modèle

L'analyse des résultats générés par les 81 expériences mène à la construction d'un modèle mathématique (statistique) en fonction de quatre paramètres. Toutefois, il est impératif de

vérifier la validité de ce modèle au moyen de tests statistiques tel que tests des résidus, analyse de la variance et tests t-Student et de Fischer (Vigier, 1988).

La première analyse faite sur le modèle est celle de la variance. L'analyse de variance permet de tester l'influence des paramètres sur les réponses (rendement de réduction des nitrates et consommation d'énergie). Cette analyse permet aussi d'estimer si les effets proviennent de paramètres non contrôlés (Gillon, 1997). L'erreur sur les coefficients (calculée à partir de la variance) fournit une grandeur significative des coefficients du modèle. Les coefficients qui ont des valeurs inférieures à cette erreur ont une influence négligeable par rapport aux autres coefficients et seront éliminés du modèle.

Le deuxième test de validation est le test de Fisher tiré du calcul des variances résiduelles. La valeur du facteur F calculé (le rapport de la variance au carrée et la variance résiduelle au carrée) est comparée à celle tirée des tableaux du facteur F. Pour un seuil de confiance de 95 %, un degré de liberté de 3 et un degré de liberté résiduel de 4, la valeur du facteur de Fisher F est de 6,59. La valeur de F calculée doit être supérieure à cette dernière (6,59) pour la validation du modèle. L'application de ces deux tests de validation sera vérifiée sur les résultats dans le chapitre 3.

Le logiciel *Stat-graphique* (STATGRAPHICS Centurion XV, 2009) est utilisé pour les analyses statistiques nécessaires des modèles du rendement et consommation d'énergie.

2.5 Instruments, dispositifs et composés chimiques utilisés

Plusieurs appareils ont été utilisés lors des expériences afin d'atteindre les différents objectifs spécifiques. Leurs caractéristiques sont regroupées au tableau 2.2.

Tableau 2.2 Appareils utilisés dans les expériences

Appareil/matériel	Utilisation	Performances	Modèle
Plaques d'Al, de graphite et d'acier inoxydable	électrodes	-	-
Générateur de courant continu	<ul style="list-style-type: none"> • Imposition d'un potentiel • Lecture de la densité du courant 	Voltage : 15 V Intensité : 5 A	KOCOUR CO Chicago 1429
pH mètre	Mesurer le pH	Précision de 0,1	OAKTON OH/Con 510 série
Thermomètre	Mesurer la température	0 à 110°C	---
Agitateur magnétique	Agitation de la solution	0 à 1200 rpm	Fisher Scientific
Spectrophotomètre	Analyse de nitrates et nitrites	0 à 30 mg-N/L	HACH DR 2700
Filtre en fibre de verre	Filtration MES	1,2 µm	AHLSTROM

En ce qui concerne la préparation des solutions enrichies en nitrates, elles ont été préparées en utilisant des cristaux de KNO_3 de la compagnie ANACHEMIA. Le pH des solutions a été contrôlé en ajoutant quelques gouttes de NaOH (0,1 N) ou d'acide nitrique (10 %) de la compagnie ANACHEMIA.

2.6 Dispositif expérimental

2.6.1 Description du dispositif

Le réacteur d'électroréduction des nitrates (figure 2.1) est un bécher de 500 mL (3), muni d'un agitateur magnétique (7) et entouré et thermostaté par un serpentin en tube de plastique (6) pour maintenir la température de la solution constante. Le réacteur contient une électrode de pH (5) et un thermomètre (4). Les électrodes sont assemblées sur une plaque en

plastique (8) fixée par un support métallique et connectées par deux pinces, l'une à l'anode (2) et l'autre à la cathode (1).

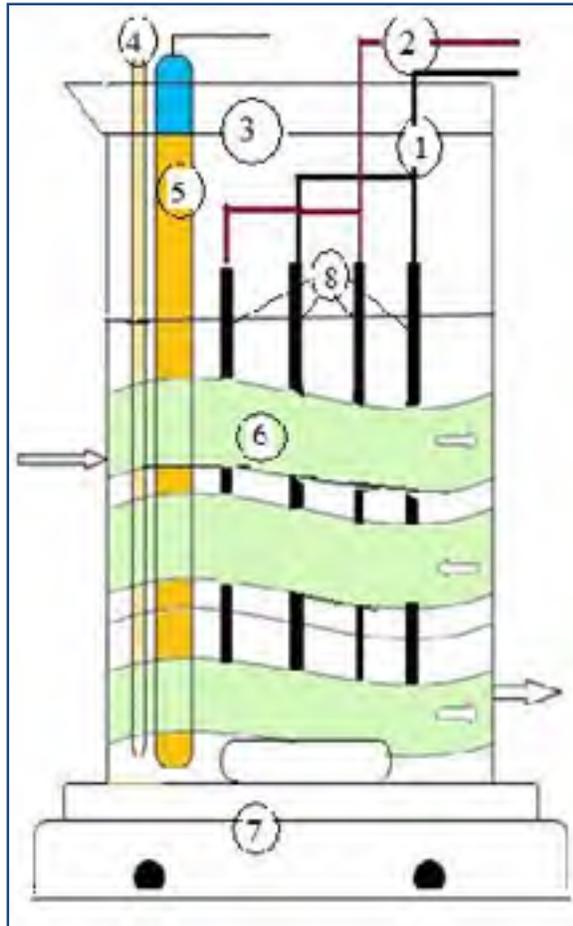


Figure 2.1 Dispositif expérimental.

2.6.2 Fonctionnement du dispositif

Un volume de 300 mL de solution initiale de concentration fixée est introduit dans le réacteur, et ensuite la hauteur des électrodes est ajustée pour laisser un espace suffisant pour le mouvement du barreau aimanté. Une température de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ est maintenue durant toute la durée de la réaction. Le pH initial est mesuré et le générateur électrique est déclenché, tandis que le voltage est réglé au niveau désiré de potentiel.

Des échantillons de 2,5 mL sont périodiquement prélevés pour les fins d'analyse de nitrates. Le débit du liquide refroidissant est réglé après chaque prélèvement pour maintenir la température constante. À la fin de la réaction, un prélèvement de 50 mL est effectué pour effectuer une analyse d'alcalinité.

2.7 Mesures

Le pH et surtout l'alcalinité sont des indicateurs du degré d'avancement de la réaction parce que l'ion hydroxyde est un produit du processus d'électroréduction des nitrates en azote gazeux. Pour cela, des mesures d'alcalinité sont indispensables pour corrélérer le rendement de la réaction. L'électrode de mesure du pH est utilisée seulement lorsque le générateur électrique n'est pas déclenché. Un calibrage de l'électrode est nécessaire avant le démarrage de chaque expérience.

La mesure de l'intensité s'effectue directement sur le générateur électrique. Cette mesure est nécessaire pour le calcul de l'énergie consommée pendant la réaction. Le générateur donne une lecture du voltage et de l'intensité avec une précision de 0,05 A et 0,05 V. Une mesure de la distance entre les électrodes est faite au début de chaque expérience.

2.8 Analyses

Les analyses des produits de la réaction concernent particulièrement les nitrates et quelques fois la mesure de nitrites dans la solution à la fin de certaines expériences préliminaires. Les analyses des nitrates ont été effectuées selon la méthode spectrophotométrique N°8039 de HACH en utilisant le réactif Nitriver. Quant aux analyses de nitrites, elles ont été réalisées selon la méthode spectrophotométrique N°8153 de HACH en utilisant le réactif Nitriver. Ces méthodes sont en accord avec celles normalisées tirées du manuel *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (ALPHA *et al.*, 1995). Des analyses de matières en suspension (MES) ont également été effectuées pour quelques expériences utilisant des électrodes d'aluminium et ce, en accord avec la méthode normalisée N°2540 du manuel

Standards Methods. Finalement, les analyses d'alcalinité ont été réalisés selon la méthode N° 2320 (parties A et B) de *Standards Methods*.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

3.1 Résultats des expériences préliminaires

Les résultats expérimentaux sont présentés pour divers matériaux d'électrode et différentes valeurs de distances entre les électrodes et de potentiels appliqués (voltage). Les conditions opératoires communes à tous les essais expérimentaux sont les suivantes :

- surface des électrodes : $69,7 \text{ cm}^2$;
- volume réactionnel : 300 mL;
- concentration initiale en nitrates : 200 mg-N/L;
- température ambiante : 22 à 25°C;
- pH de la solution préparée : 7 à 8.

3.1.1 Électrode d'aluminium

Avec une distance (d) entre les électrodes de 10 mm et une concentration initiale de 100 mg-N/L, le rendement de la réduction des nitrates a été inférieur à 40 % après plus de 240 min de réaction et cela pour des potentiels variant entre 0,3 et 5,0 V. La figure 3.1 présente un exemple de rendement d'électroréduction de nitrate dans cet intervalle (40 %) pour un potentiel de 0,5 V. La température du milieu réactionnel et le pH ont augmenté respectivement de 22 à 30°C et de 7,0 à 13,0 après 210 min de réaction.

À partir d'un potentiel de 6,0 V, le rendement de la réduction des nitrates devient plus important. Ce rendement a atteint plus de 80 % de réduction des nitrates après 210 min sous un potentiel de 7,0 V (figure 3.1). Pour une même durée de 200 minutes d'électroréduction,

le rendement de la réduction sous un potentiel de 7,0 V est le double de celui obtenu sous un potentiel de 0,5 V (figure 3.1).

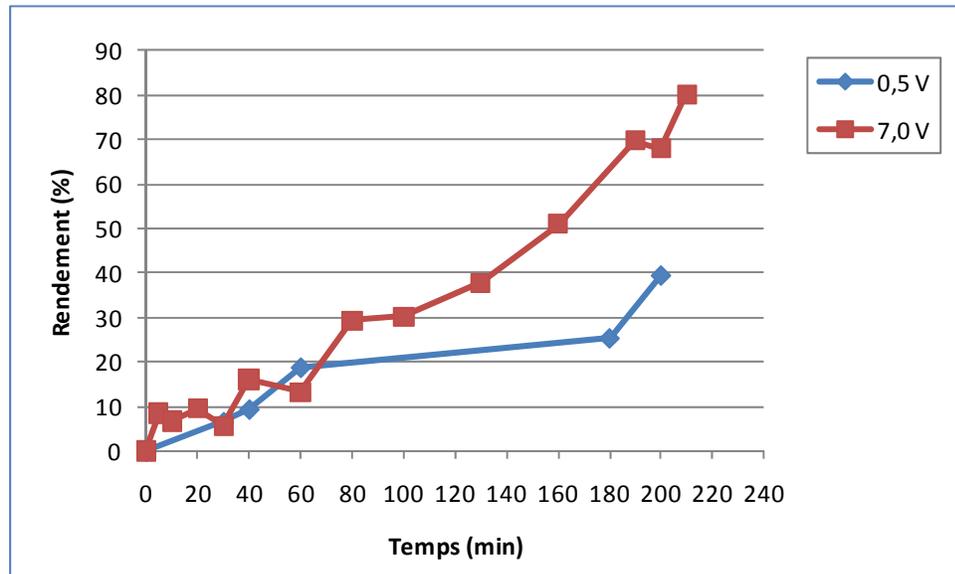


Figure 3.1 Rendement de réduction des nitrates sur électrodes d'aluminium (d = 10 mm).

Malgré les résultats obtenus, les essais réalisés à des potentiels supérieurs à 6,0 V provoquent une altération de l'aluminium à l'anode. Une perte de poids de plus de 5 % a été observée après 180 min de réaction accompagnée d'un dépôt de couleur blanche à la fin de la réaction. Une mesure de matières en suspension (MES) a révélé une concentration de plus de 2800 mg/L dans la solution finale (figure 3.2). La perte de poids de 5 % donne l'équivalent de 2636 mg/L (en $\text{Al}(\text{OH})_3$) ce qui est cohérent avec la concentration des MES mesurée. Ce phénomène est en accord avec les résultats d'électrocoagulation des nitrates obtenus par Kobya, Can et Bayramoglu (2003) avec des électrodes en aluminium.



Figure 3.2 Oxydation des électrodes d'aluminium et dépôt blanc à la fin.

3.1.2 Électrodes de graphite

Les expériences sur une électrode de graphite ont menés à des rendements plus faibles. Avec une distance d entre les électrodes de 10 mm, des rendements de moins de 30 % ont été obtenus, et cela, même pour des potentiels élevés (8,0 V) et une durée de réaction de 120 min, tel que le montre la figure 3.3 (a). La solution réactionnelle est devenue trouble à partir de la deuxième heure de réaction avec l'apparition d'un dépôt noir à la fin du processus (figure 3.4).

Pour obtenir des rendements plus importants, des tests expérimentaux avec des distances d plus petites ont été réalisés. Pour une distance entre les électrodes de 3 mm et des potentiels de l'ordre de 6 V, le rendement de réduction des nitrates a atteint 50 % (figure 3.3 (b)). Avec un pH initial de 6,0 et un potentiel de 6,0 V, le rendement a été presque le double de celui obtenu à 4,5 V pour une durée de 120 min d'expérience (figure 3.3 (b)).

En résumé, avec des électrodes en graphite, le rendement de la réduction des nitrates n'a guère dépassé 55 %, même à des potentiels élevés (6,0 V) et de plus faibles distances entre

les électrodes (3 mm). Le pH a peu varié (de 6,0 à 6,5) pour toutes les expériences. De plus, le mélange réactionnel a mené à la création de turbidité (figure 3.4). Cette turbidité est due à la dégradation du graphite sous l'effet de l'agitation. L'utilisation d'un graphite plus résistant permettrait possiblement de palier à ce problème.

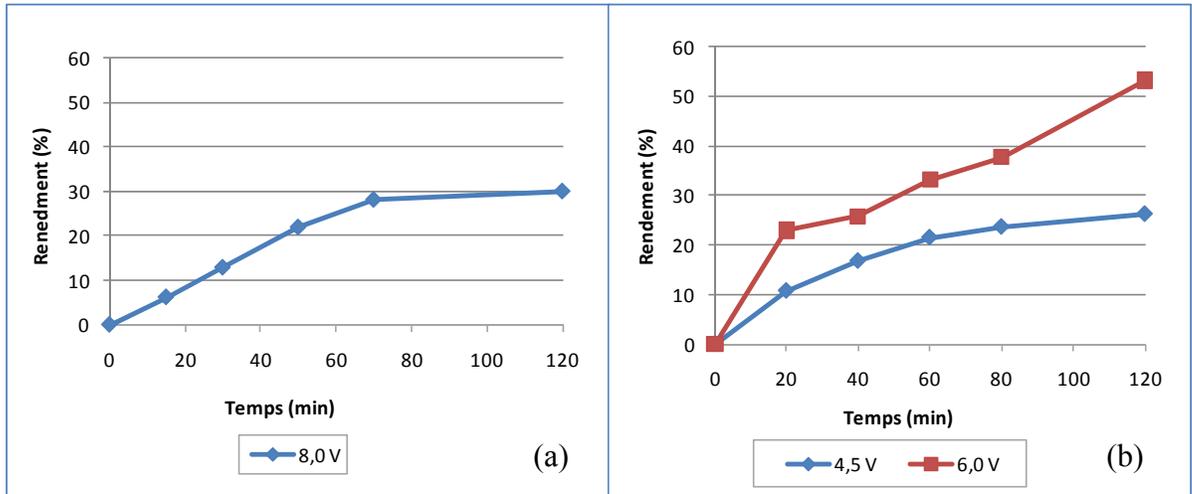


Figure 3.3 Rendement de réduction des nitrates sur électrodes de graphite pour ((a) d = 10 et (b) d = 3 mm).



Figure 3.4 Solution trouble à la fin de la réaction (électrodes de graphite).

3.1.3 Électrode en acier inoxydable

Plusieurs expériences ont été effectuées avec des électrodes en acier inoxydable et ce pour différents potentiels et distances d entre les électrodes. Comme le montre la figure 3.5, pour une distance de 10 mm et à partir d'un potentiel de 5,0 V, la réaction d'électroréduction commence à offrir un rendement significatif de plus de 20 % dans la limite de 100 à 120 min spécialement pour le potentiel 6,0 V.

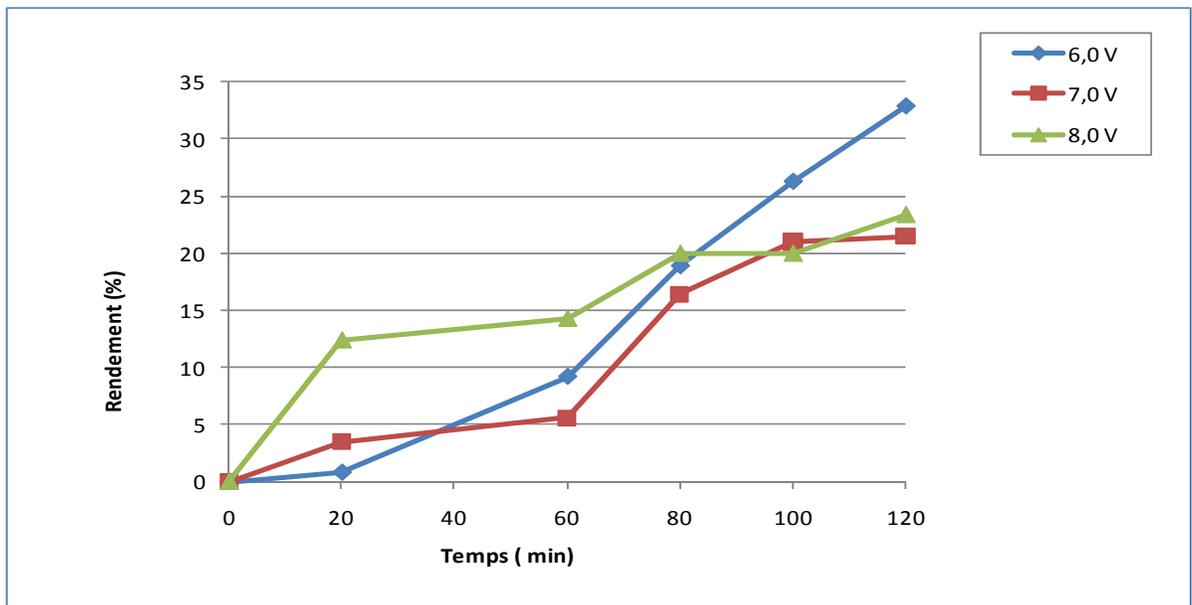


Figure 3.5 Rendement de la réduction des nitrates en fonction du potentiel (électrodes en acier inoxydable; $d = 10$ mm; $v = 300$ mL).

Une coloration orange trouble est apparue dans la solution avec un dépôt de couleur orange foncé observé en fin d'expérience (figure 3.6). Une analyse de cette solution a révélé un pourcentage de chrome de 15 mg/L. Le pH de la solution a quand à lui évolué de 7,0 à 9,5.



Figure 3.6 Solution trouble à la fin de la réaction (électrodes en acier inoxydable).

Pour une distance d de 5 mm, la circulation de la solution entre les surfaces des électrodes a également été considérée. Pour cela, le volume de la solution réactionnelle a été réduit à 175 mL en maintenant une bonne agitation. Tel que le montre la figure 3.7, cette distance a permis d'obtenir des rendements élevés entre 70 et 95 % après 120 minutes pour les potentiels de 4,5 et 5,5 V. La courbe du potentiel de 5,5 V présente un rendement de plus que 80 % de réduction des nitrates après 60 minutes et allant jusqu'à 95 % après 120 minutes.

Pour une durée de réaction de 120 minutes (figure 3.7 (b)), les rendements de l'électroréduction des électrodes en acier inoxydable varient selon une courbe en cloche avec l'augmentation des potentiels appliqués (4,0 à 6,5 V). En effet, les rendements évoluent favorablement lorsque les potentiels augmentent de 4,0 à 5,5 V et défavorablement à un potentiel de 6,5 V (figure 3.7 (b)). Le rendement faible au potentiel 6,5 V peut être expliqué par la formation des hydroxydes de chrome qui se déposent sur la cathode et freinent la réduction (Duarte, Jha et Weidner, 1998). Le chrome dans la solution provient de l'oxydation de l'anode, le chrome étant un des composants de l'acier inoxydable. Le pH

final des solutions passe de 7,0 à 12,6 pour les potentiels (4,0, 5,0 et 5,5 V), mais ne dépasse pas un pH de 10 pour le potentiel 6,5 V mettant en évidence un problème réactionnel.

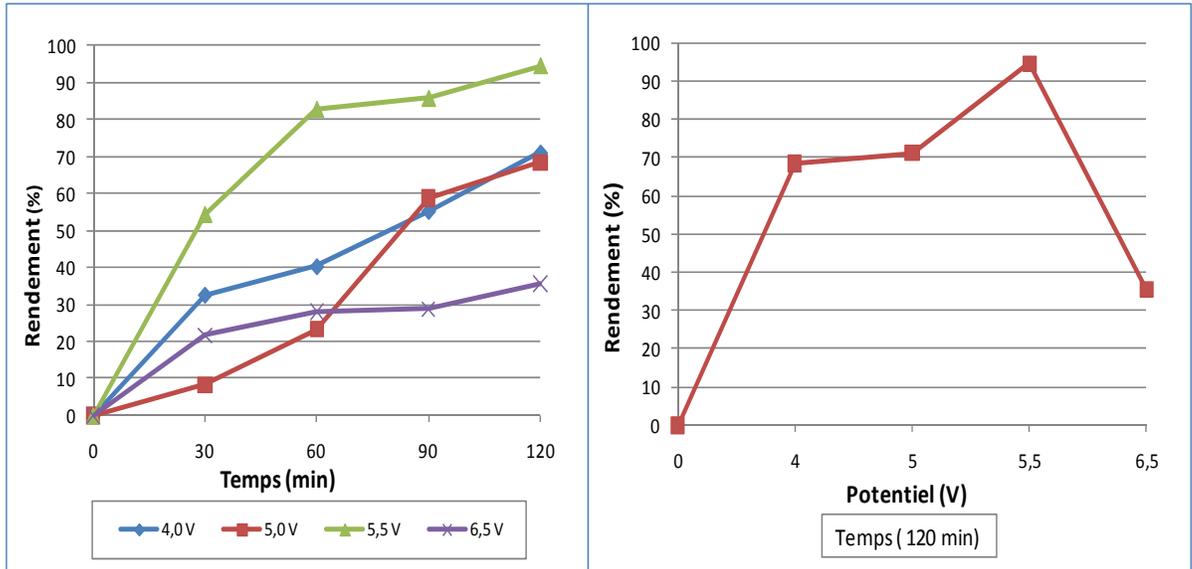


Figure 3.7 Rendement sur acier inoxydable en fonction du potentiel (d = 5 mm; v = 175 mL).

Deux autres essais expérimentaux ont été réalisés à deux potentiels de 4,0 et 7,0 V avec une distance entre les électrodes de 3 mm, et ce dans un volume de 175 mL sous une agitation continue. La figure 3.8 met en évidence un rendement supérieur à 90 % pour le potentiel de 4,0 V (figure 3.8). Toutefois, tout comme lors des essais précédents (figure 3.7 (b)), le rendement de réduction des nitrates diminue à moins de 40 % avec une augmentation du potentiel (7,0 V). Il est important de noter que la valeur du rendement obtenu à 4,0 V est élevée par rapport aux expériences précédentes. Il semble essentiellement être lié au volume réduit de solution utilisé (175 mL au lieu de 300 mL).

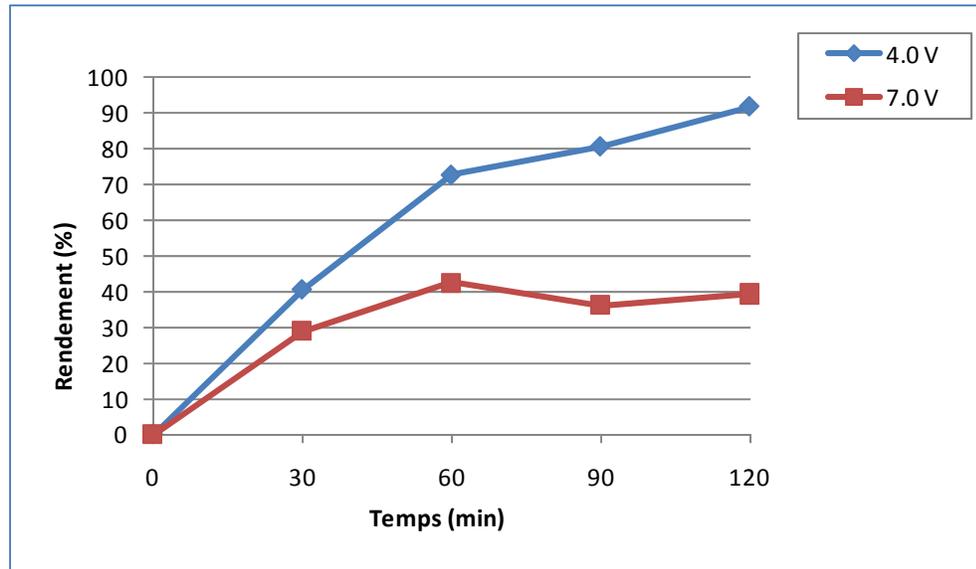


Figure 3.8 Rendement sur acier inoxydable pour les potentiels de 4,0 V et 7,0 V ($d = 3 \text{ mm}$; $v = 175 \text{ mL}$).

3.1.3.1 Le rendement en fonction de la concentration initiale

Après les effets de la distance d entre les électrodes et du potentiel, l'influence de la concentration initiale en nitrates sur le rendement de l'électroréduction et la consommation d'énergie a été également examinée. Pour cela, sur la base des résultats des essais précédents, la distance et le potentiel ont été fixés respectivement à 5 mm et 4,0 V. Les expériences ont été réalisées avec des solutions à concentration initiale de nitrates variant entre 200 et 1000 mg-N/L. Les deux parties de la figure 3.9 (a) et (b) présentent respectivement, en fonction des concentrations initiales de la solution, la quantité de nitrates éliminés (en mg-N) ainsi que les rendements d'électroréduction des nitrates (en %). La figure 3.9 (a) indique que la quantité de nitrates éliminés est plus importante pour les concentrations initiales élevées. Ceci serait essentiellement dû à l'augmentation de la conductivité de la solution. En termes d'efficacité (figure 3.9 (b)), c'est pour des concentrations faibles (200 mg-N/L) que le rendement est le plus important.

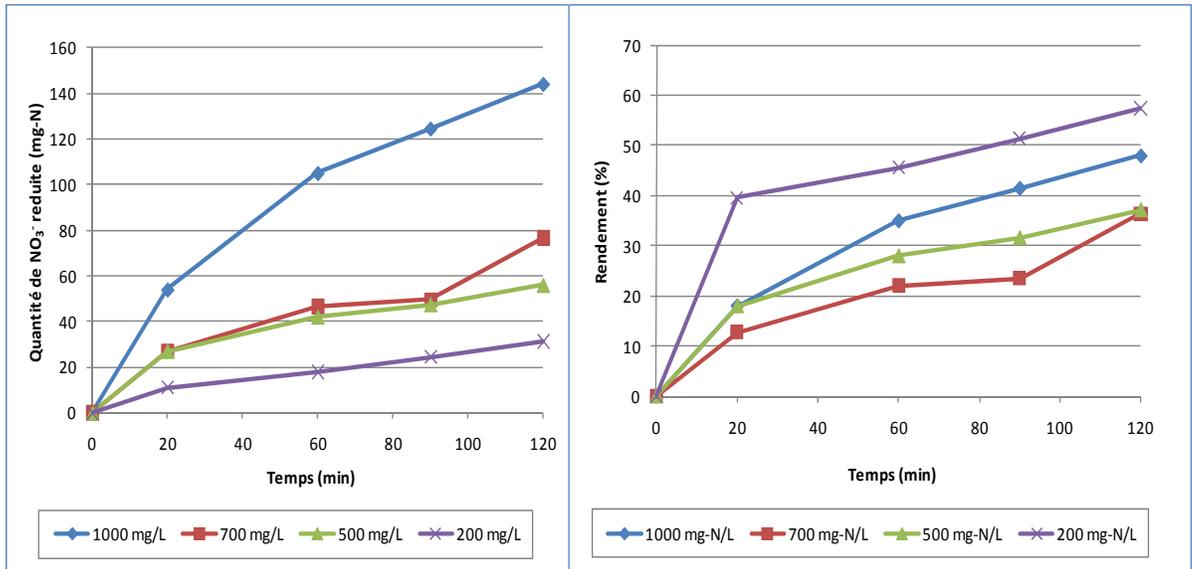
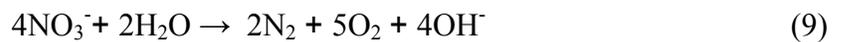


Figure 3.9 Rendement sur acier inoxydable en fonction de la concentration initiale (d = 5 mm; potentiel = 4,0 V; v = 300 mL).

3.1.3.2 Rendement en fonction de la quantité d'ions d'hydroxydes produits

La mesure du pH donne une idée sur l'évolution de la réaction selon l'équation stœchiométrique suivante :



La réalisation de cette réaction selon une sélectivité maximale est l'objectif recherché dans la présente étude. Théoriquement, selon l'équation précédente, la réduction électrochimique d'une mole de nitrates génère une mole d'hydroxyde (OH⁻). Ainsi, des mesures du pH et d'alcalinité pourraient fournir des indications sur le degré d'avancement de la réaction et la sélectivité du processus pour la réaction principale désirée. Toute déviation du rapport au ratio $[\text{OH}^-]_{\text{mesuré}}/[\text{OH}^-]_{\text{théorique}}$ informe sur l'occurrence de réactions secondaires compétitives et indésirables (plus particulièrement l'électrolyse de l'eau) pouvant affecter le rendement d'électroréduction. L'expérience a été réalisée dans des conditions favorables à l'obtention de rendements d'intérêt (d = 5 mm; potentiel = 4 V; volume = 300 mL).

La différence entre la quantité réelle de OH^- (mesurée à partir de la différence d'alcalinité des solutions initiales et finales) et la quantité théorique générée par l'électroréduction des nitrates (calculée à partir de la quantité des nitrates réduits) présente la contribution de la réaction d'électrolyse de l'eau (réaction secondaire). Cette dernière, source d'hydroxydes (réaction 7), est en concurrence avec la réaction d'électroréduction des nitrates à la cathode. La figure 3.10 montre que la participation de l'électrolyse de l'eau est plus importante pour des concentrations initiales en nitrates plus élevées. Ces dernières offrent possiblement à la solution une plus grande conductivité, ce qui favorise les réactions électrochimiques.

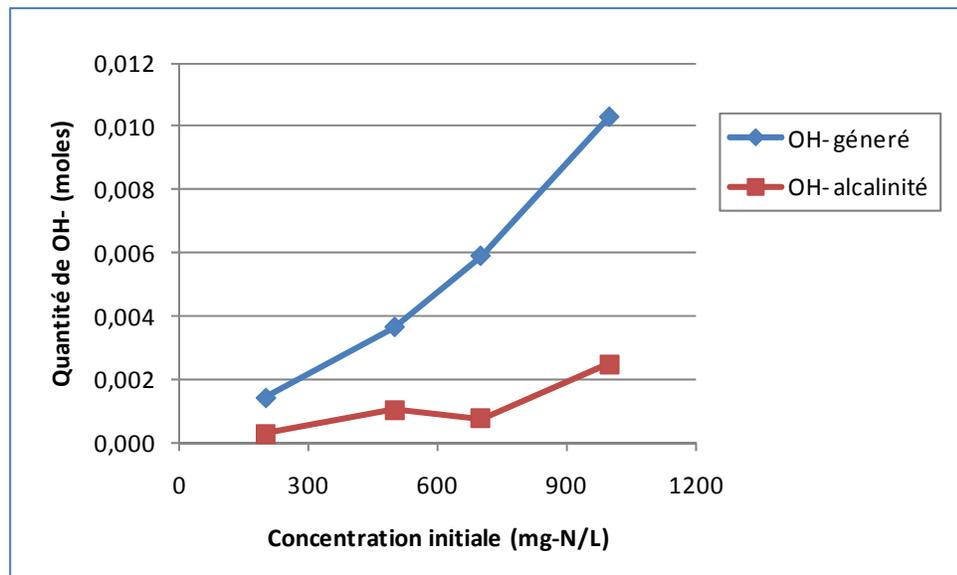


Figure 3.10 Différence entre la quantité de OH^- théorique et celle mesurée (électrodes en acier inoxydable, $d = 5$ mm; potentiel = 4,0 V; $v = 300$ mL).

3.1.3.3 Énergie consommée dans la réaction

L'énergie nécessaire pour réduire un gramme de nitrates augmente en allant vers des concentrations initiales plus faibles (figure 3.11). Pour des concentrations initiales de 500 et 1000 mg-N/L, les énergies consommées pendant la première heure sont voisines, mais commencent à diverger dans la deuxième heure. L'influence de la concentration initiale sur

la quantité réduite de nitrates et la consommation d'énergie est encore plus apparente lorsque l'on compare les concentrations initiales en nitrates de 200 et 1000 mg-N/L. En effet, l'énergie consommée, rapportée à un gramme de quantité de nitrates réduits, est plus élevée pour les faibles concentrations initiales (figure 3.11). Cela va de concert avec la quantité réduite qui est moins importante pour les concentrations initiales en nitrates plus faibles (figure 3.9 (a)). De même, l'utilisation de concentrations plus élevées en nitrates permet une économie en consommation d'énergie pour l'électroréduction des nitrates (figure 3.11), conduit à de plus grandes quantités de nitrates réduits (figure 3.1 (a)) mais selon des rendements plus faibles (figure 3.9 (b)).

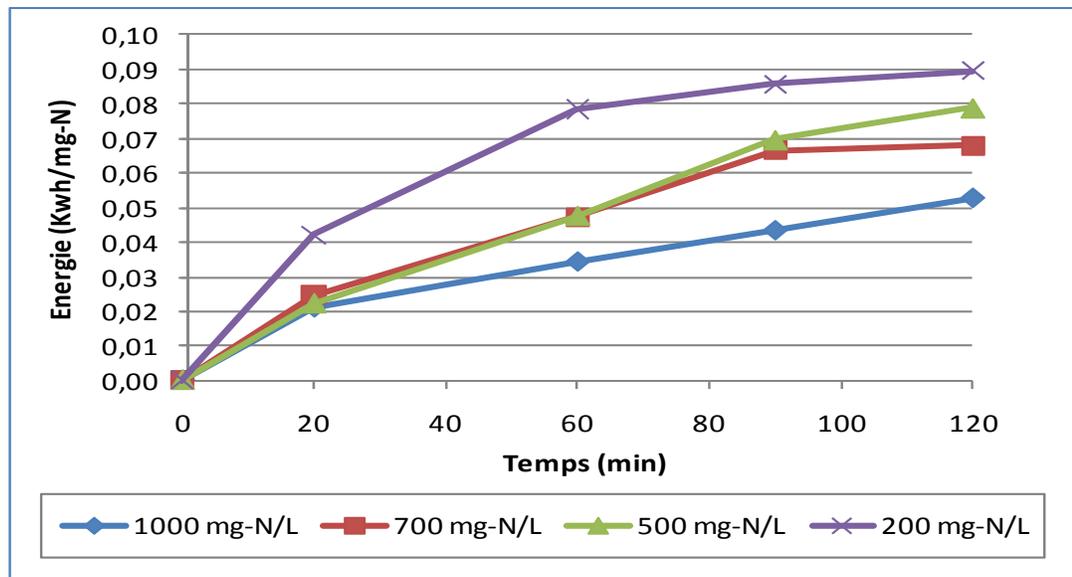


Figure 3.11 Énergie consommée en fonction des concentrations initiales de nitrates (électrodes en acier inoxydable) ($d = 5\text{mm}$, potentiel = $4,0\text{ V}$ et $v = 300\text{ mL}$).

3.1.4 Détermination des paramètres et des intervalles de variation

À partir des expériences préliminaires, le choix de l'acier inoxydable comme électrode paraît évident vu les rendements élevés obtenus sans détérioration du métal. Les rendements élevés de l'aluminium sont accompagnés d'un dépôt d'hydroxydes d'aluminium et d'une corrosion

de l'anode en aluminium. Le graphite utilisé a donné des rendements qui ne dépassent pas les 55 % en plus de la dégradation des électrodes. Les essais préliminaires permettent également de dégager les paramètres les plus influents dans l'électroréduction :

- la distance entre les électrodes (mm);
- le potentiel (V);
- la concentration initiale en nitrates (mg-N/L);
- le temps (s).

Les paramètres sélectionnés pour les essais d'optimisation subséquents et la modélisation sont la distance entre les électrodes, le potentiel d'électrodes, le temps de réaction et le pH. Ce dernier a été sélectionné sur la base de travaux antérieurs (Koparal et Ögütveren, 2002). Dans cette tentative de modélisation, et pour simplifier la démarche, la concentration initiale en nitrates a été fixée à 200 mg-N/L. Cette concentration offre d'ailleurs de meilleurs rendements (figure 3.9 (b)) et permet de minimiser la réaction parasite d'électrolyse (figure 3.10). Les domaines de variations des paramètres retenus ont été fixés de telle manière à augmenter la probabilité d'inclure les valeurs optimales permettant d'obtenir les rendements de réduction des nitrates les plus élevés avec un minimum de consommation d'énergie. Le tableau 3.1 regroupe les paramètres et les intervalles considérés pour la modélisation.

Tableau 3.1 Paramètres et niveaux

Paramètres	Distance d (mm)	Potentiel (V)	pH	Temps (min)
Variable	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
Niveau bas (-1)	2,0	3,0	6,0	40
Niveau moyen (0)	6,0	4,5	7,0	80
Niveau haut (1)	10,0	6,0	8,0	120

Tel qu'indiqué au chapitre *Matériel et méthodes*, le plan expérimental choisi est un plan factoriel 3^4 avec les quatre paramètres considérés et trois niveaux de variation pour chaque paramètre: 1. niveau bas (-1); 2. niveau élevé (+1) et 3. niveau moyen (0)). Un nombre d'expériences de $4^3 = 81$ expériences ont donc été effectuées avec les combinaisons possibles entre les quatre paramètres et les trois niveaux et ce, sur la base de trois variables de réponse pour chaque expérience, soit le rendement d'élimination des nitrates, l'alcalinité (ratio $[\text{OH}^-]_{\text{mesuré}}/[\text{OH}^-]_{\text{théorique}}$) et l'énergie consommée.

3.2 Essais d'optimisation

3.2.1 Analyse des résultats des expériences

Les résultats obtenus pour chacune des trois variables de réponse (rendement d'électroréduction des nitrates; ratio de OH⁻; énergie consommée) des 81 expériences réalisées sont présentés en détail à l'Annexe I. Le tableau 3.2 présente une synthèse des résultats obtenus selon les trois variables (fonctions) de réponse correspondant au temps de réaction 120 min (meilleurs rendements). Afin d'alléger sa présentation, et en raison du peu d'effets obtenus sur les fonctions de réponse, les résultats obtenus pour le paramètre « pH » ne sont pas présentés au tableau 3.2.

Tableau 3.2 Résumé de la matrice des résultats (électrodes en acier inoxydable)

Distance mm	Potentiel (V)	Rendement (%)	Énergie·10 ⁻³ (KWh/g-N)	Ratio de OH ⁻ (mesuré/théorique)
2,0	3,0	35,0	0,28	2,68
	4,5	22,0	3,80	1,56
	6,0	13,0	8,80	1,76
6,0	3,0	38,5	0,17	2,43
	4,5	50,0	0,30	0,63
	6,0	56,5	2,80	0,85
10,0	3,0	13,5	1,20	1,50
	4,5	60,0	0,65	0,66
	6,0	80,0	0,90	0,67

3.2.1.1 Rendement d'électroréduction des nitrates

Tel qu'attendu, les résultats (tableau 3.2) montrent un accroissement du rendement dans le temps, les valeurs les plus élevées étant généralement obtenues pour des durées d'électroréduction de l'ordre de 120 minutes. À un potentiel de 4,5 V, le rendement est généralement supérieur qu'à des potentiels de 3,0 et 6,0 V pour des distances entre les électrodes de l'ordre de 2 à 6 mm, mais plus faibles que celui obtenu à 6,0 V pour une distance de 10 mm (Annexe I). Des rendements de plus de 50 % sont obtenus à des potentiels de 4,5 et 6,0 V pour des distances de 6 et 10 mm. Pour des électrodes excessivement rapprochées (2 mm), une diminution du rendement est observée spécialement pour des potentiels plus élevés (4,5 et 6,0 V); on constate une coloration de la solution, très vraisemblablement dû à l'oxydation du chrome à l'anode. Sur la base des travaux de Duarte, Jha et Weidner (1998), les hydroxydes de chrome formés dans la solution pourraient s'être déposés sur la cathode et avoir empêché la réduction des nitrates. Le rendement le plus élevé (80 %) est enregistré à un potentiel de 6,0 V et une distance de 10 mm, pour un temps de réaction de 120 minutes.

Pour les distances de plus de 6 mm et des potentiels de plus de 4,5 V, l'énergie consommée est relativement faible ($0,1 - 0,8 \cdot 10^{-3}$ KWh/g azote) avec des rendements élevés atteignant 80 % (Annexe I). Le maximum de l'énergie consommée ($8,8 \cdot 10^{-3}$ KWh/g azote) est enregistré pour une distance de 2 mm et un potentiel de 6,0 V, à cause de l'intensité élevée du courant (1,2–1,25 ampères) produite dans ces conditions opératoires.

3.2.1.2 Rendement par rapport à la formation d'hydroxydes

La stœchiométrie de la réaction totale est la suivante :



Ainsi, une mole de nitrates réduits donne théoriquement une mole d'hydroxyde (OH⁻). Le ratio R entre la quantité réelle de OH⁻ dans la solution (mesurée par différences d'alcalinité

des solutions initiales et finales) et celle produite par la réaction d'électroréduction (théorique) permet d'apprécier l'efficacité de la réaction. Les mesures montrent, pour plusieurs essais, un excès d'alcalinité dans la solution par rapport au niveau prévu (Annexe I). Ceci est valable pour la plupart des expériences réalisées au potentiel 3,0 V. Dans ces conditions, le ratio $R = [\text{OH}^-]_{\text{mesuré}}/[\text{OH}^-]_{\text{théorique}}$, varie entre 1,66 et 2,68 alors que la valeur de ce rapport devrait être égale à l'unité en théorie.

Le ratio R pour les essais à 2 mm est nettement supérieur à l'unité. L'excès de OH^- est dû à la dominance de la réaction de l'électrolyse de l'eau à la cathode. L'hydrogène que dégage l'électrolyse contribuerait à la passivation de la cathode qui expliquerait le faible rendement de l'électroréduction (moins de 35 %). Le ratio R est inférieur à l'unité aux potentiels 6,0 et 4,5 V combinés aux distances 6 et 10 mm; la quantité de OH^- produits par l'électroréduction est supérieure à celle mesurée dans la solution. Les OH^- manquants dans la solution ont été possiblement consommés pour former des hydroxydes de chrome.

La figure 3.12 donne la variation du ratio R en fonction de la distance et le potentiel. Il est évident que le ratio R varie légèrement en fonction de la distance et le potentiel. Ce ratio est plus faible vers les hauts potentiels et les grandes distances.

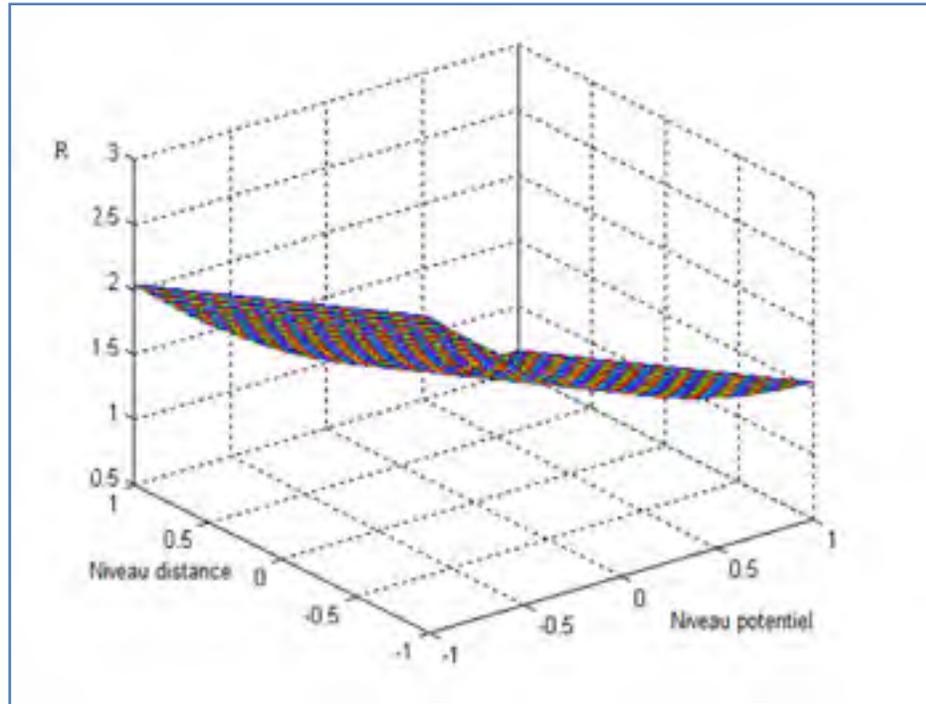


Figure 3.12 Ratio R en fonction de la distance et du potentiel (électrodes en acier inoxydable, pH 7 et temps 120 min).

3.2.2 Construction du modèle mathématique

Le modèle mathématique adopté est une fonction polynomiale qui relie la fonction-réponse (variable-réponse) aux paramètres choisis comme suit :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^m a_i X_i + \sum_{i,j=1}^m a_{ij} X_{ij} + \sum_{i,j,k=1}^m a_{ijk} X_{ijk} + \sum_{i,j,k,l=1}^m a_{ijkl} X_{ijkl} + \sum_{i=1}^m a_{ii} X_i^2 \quad (3.1)$$

où m est le nombre de paramètres (égal à 4 dans la présente étude). La forme de cette équation pour quatre paramètres est donnée comme suit :

$$\begin{aligned}
Y = & a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + \\
& a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + \\
& a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2
\end{aligned} \quad (3.2)$$

Y étant la variable réponse (rendement et énergie consommée) et les X_i sont les paramètres. Seul les deux fonction-réponses rendement et énergie consommée vont être modélisé et à la suite optimisé. Le tableau 3.3 définit les quatre paramètres et les deux réponses.

Tableau 3.3 Paramètres de modélisation

X_i	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2
Paramètres	Distance (mm)	Potentiel (V)	pH	Temps (min)	Rendement (%)	Énergie consommée (KWh·10 ⁻³ /g-N)

La modélisation du rendement et de l'énergie consiste à déterminer en premier lieu les coefficients a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ijk} , a_{ijkl} et a_{ii} pour chacune des deux fonction-réponse.

Les formules mathématiques (Azzouz, 2001), (Assaad *et al.*, 2007) des coefficients détaillés ainsi que les résultats des calculs sont présentés au tableau 3.4.

Tableau 3.4 Calcul des coefficients

Coefficients	Formule	Y ₁ (rendement) (%)	Y ₂ :(Énergie) (10 ⁻³ ·KWh/g-N)
Y_0	$Y_0 = \frac{\sum_{i=1}^{81} Y_i}{81}$	26,7	1,30
a_0	$a_0 = Y_0 - \frac{2}{3}(a_{11} + a_{22} + a_{33} + a_{44})$	38,5	0,31
Coefficients individuels			
a_1	$a_m = \frac{\sum_{i=1}^{81} X_{mi} Y_i}{\sum_{i=1}^{81} X_{mi}^2}$	8,92	-0,98
a_2		8,20	1,35
a_3		0,41	0,23
a_4		8,92	0,01
Coefficients quadratiques			
a_{11}	$a_{mm} = \frac{\sum_{i=1}^{81} (X_{mi}^2 - \frac{2}{3}) Y_i}{\sum_{i=1}^{81} (X_{mi}^2 - \frac{2}{3})^2}$	-11,9	0,51
a_{22}		-6,42	0,94
a_{33}		-0,87	0,06
a_{44}		1,51	-0,02
Coefficients binaires			
a_{12}	$a_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^{81} (X_j X_k)_i Y_i}{\sum_{i=1}^{81} (X_j X_k)_i^2}$	14,93	-1,31
a_{13}		-1,14	-0,16
a_{14}		2,51	2,00 10 ⁻⁴
a_{23}		-0,43	0,34
a_{24}		2,05	-0,07
a_{34}		-0,24	0,20
Coefficients tertiaires			
a_{123}	$a_{jkl} = \frac{\sum_{i=1}^{81} (X_j X_k X_l)_i Y_i}{\sum_{i=1}^{81} (X_j X_k X_l)_i^2}$	3,27	-0,24
a_{124}		2,56	0,04
a_{134}		-0,46	0,01
a_{234}		0,00	-0,32
Coefficient synergique			
a_{1234}	$a_{1234} = \frac{\sum_{i=1}^{81} X_1 X_2 X_3 X_4 Y_i}{\sum_{i=1}^{81} (X_1 X_2 X_3 X_4)_i^2}$	0,31	0,06

L'erreur sur la mesure du rendement est due à celles sur les mesures des concentrations initiale et finale. La précision sur la mesure de la concentration étant de $\pm 0,5$ mg-N/L, l'erreur absolue pour les concentrations initiale et finale sont inférieurs à 3 %. L'erreur sur le rendement ne dépasse alors pas 3 % dans toutes les mesures.

Pour l'énergie consommée, l'erreur est due à celle sur la mesure de l'intensité du courant (entre 10 % à de faibles intensité et 3 % aux intensités importantes), le potentiel d'électrodes (moins de 3 %) et le temps. L'erreur absolue sur la mesure de l'énergie consommée ne dépasse alors pas 6 %.

3.2.3 Validation du modèle de rendement

Un modèle polynomial sur la base de ces 20 coefficients (équation 3.2) nécessite une validation après avoir éliminé les coefficients qui présentent des effets négligeables sur la fonction-réponse « rendement ». Pour cela, l'analyse de la variance effectuée sur le modèle a donné une erreur sur les coefficients pour le test t-Student égale à 0,89 (Tableau 3.5). Ainsi, les coefficients qui ont des valeurs inférieures à ce test sont considérés avoir une influence négligeable par rapport aux autres coefficients et seront donc éliminés du modèle. Les coefficients à éliminer sont a_3 , a_{33} , a_{23} , a_{34} , a_{134} , a_{234} et a_{1234} . Les 13 coefficients restants dans le modèle sont donc a_0 , a_1 , a_2 , a_4 , a_{12} , a_{13} , a_{14} , a_{24} , a_{123} , a_{124} , a_{11} , a_{22} et a_{44} .

Tableau 3.5 Validation du modèle pour le rendement

Explication	Symbole/équation	Valeurs
Nombre de paramètres	P	4
Niveau	L	3
Nombre d'expériences	N	81
Nombre de tests au point (0, 0, 0)	n	3
Modèle de variance	ν	2
Points (0, 0, 0)	Y_{01}	46,5
	Y_{02}	51
	Y_{03}	44
Moyenne au point (0, 0, 0)	$Y_0 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 Y_{0i}$	47,2
Variance carrée	$S^2 = \sum_{i=1}^3 (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	12,6
Variance	S	3,55
Facteur de risque (95 % de confiance)	α_a	0,05
Test t-Student (facteur)	P	4,3
Erreur sur le coefficient pour le test t-Student	$\Delta a_i = \rho \left(\frac{S}{N} \right)^{0,5}$	0,89
Les coefficients dont la valeur est inférieure à l'erreur (Δa_i) vont être éliminés. Les coefficients à éliminer sont : $a_3, a_{33}, a_{23}, a_{34}, a_{134}, a_{234}$ et a_{1234} , il reste 13 coefficients		
Réponse du modèle à Y (0, 0, 0)	$Y(0, 0, 0) = a_0$	38,5
Divergence sur le rendement moyen	$d = Y_0 - a_0$	8,63
Erreur sur la moyenne divergente	$\Delta d = \rho S \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{\nu} \right)^{0,5}$	10,9
Le premier test de validité du modèle est l'erreur sur la divergence; $ d < \Delta d $ avec 95 % de seuil de confiance		
Moyenne des Y	Y_m	26,7
Variance résiduelle	$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{81} (Y_i - Y_m)^2}{(N - R)}$	680
Test Fischer	$F = \frac{S_r^2}{S^2}$	54,1
Degré de liberté		3
Degré de liberté résiduel		4
Loi Fisher-Snedecor	$F_{0,95,3,4}$ (tableau)	6,6
Le deuxième test de validité du modèle est le test Fisher $F \gg F_{0,95,3,4}$ avec 95 % de seuil de confiance.		

Le calcul de l'erreur sur la moyenne divergence est la deuxième étape de validation. Cette erreur, calculée à partir de la moyenne sur le rendement au point (0, 0, 0), a donné la valeur 10,92. Cette valeur est supérieure en valeur absolue à la moyenne sur le rendement (8,63), ce qui constitue une exigence pour la validation du modèle (Assaad *et al.*, 2007).

Le calcul du facteur F a donné la valeur 54,1 qui vérifie le test de Fischer-Snodcor (Cette valeur doit être nettement supérieure à la valeur de 6,6 fournie par les tables du facteur F pour un seuil de confiance de 95 %, un degré de liberté de 3 et un degré de liberté résiduel de 4). Le modèle raffiné pour le rendement est un modèle du deuxième degré avec des interactions binaires et tertiaires des paramètres étudiés. L'expression du modèle validé est donnée comme suit :

$$Y = 38,5 - 8,92X_1 + 8,29X_2 + 8,92X_4 + 14,9X_1X_2 - 1,14X_1X_3 + 2,51X_1X_4 + 2,05X_2X_4 + 3,27X_1X_2X_3 + 2,56 X_1X_2X_4 - 11,9X_1^2 - 6,42X_2^2 + 1,51X_4^2 \quad (3.3)$$

3.2.4 Validation du modèle de l'énergie consommée

Pour le modèle mathématique décrivant les effets des paramètres opératoires sur la fonction-réponse « énergie consommée », l'analyse de variance a donné une erreur sur les coefficients pour le test t-Student de 0,096 (Tableau 3.6). Les coefficients dont l'influence est considérée négligeable sont : a_4 , a_{14} , a_{24} , a_{124} , a_{134} , a_{1234} , a_{33} et a_{44} . L'erreur sur la moyenne divergente est de 0,123, soit une valeur supérieure en valeur absolue à la moyenne sur le rendement (0,05).

Le test de Fisher a donné une valeur de facteur F calculé de 6950, soit une valeur largement supérieure à la valeur 6,6 fournie par les tables du facteur F de Fischer. Finalement, le modèle raffiné pour l'énergie consommée est le suivant :

$$Y = 0,31 - 0,98X_1 + 1,35X_2 + 0,23X_3 - 1,31X_1X_2 - 0,16X_1X_3 + 0,34X_2X_3 + 0,20X_3X_4 - 0,24X_1X_2X_3 - 0,32X_2X_3X_4 + 0,51 X_1^2 + 0,94X_2^2 \quad (3.4)$$

Tableau 3.6 Validation du modèle de l'énergie consommée

Explication	Symbole/équation	Valeurs
Points (0, 0, 0)	Y_{01}	0,26
	Y_{02}	0,23
	Y_{03}	0,30
Moyenne au point (0, 0, 0)	$Y_0 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 Y_{0i}$	0,26
Variance carrée	$S^2 = \sum_{i=1}^3 (Y_{0i} - Y_0)^2 / \nu$	0,02
Variance	S	0,04
Facteur de risque (95 % de confiance)	α_a	0,05
Erreur sur le coefficient pour le test t-Student	$\Delta a_i = \rho \left(\frac{S}{N} \right)^{0,5}$	0,096
Les coefficients à éliminer sont : $a_4, a_{14}, a_{24}, a_{124}, a_{134}, a_{1234}, a_{33}$ et a_{44} , le nombre de coefficient restant R est 12		
Réponse du modèle à Y (0, 0, 0)	$Y(0, 0, 0) = a_0$	0,31
Divergence sur le rendement moyen	$d = Y_0 - a_0$	-0,05
Erreur sur la moyenne divergente	$\Delta d = \rho S \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{\nu} \right)^{0,5}$	0,12
Le premier test de validité du modèle est l'erreur sur la divergence; $ d < \Delta d $ avec 95 % de seuil de confiance		
Moyenne des Y	Y_m	1,305
Variance résiduelle	$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{81} (Y_i - Y_m)^2}{(N - R)}$	139,1
Test Fischer	$F = \frac{S_r^2}{S^2}$	6900
Loi Fisher-Snodcor	$F_{0,95,3,4}$ (tiré du tableau)	6,6
Le deuxième test de validité du modèle est le test Fisher $F \gg F_{0,95,3,4}$ avec 95 % de seuil de confiance.		

3.2.5 Discussion des résultats

3.2.5.1 Analyse des effets sur le modèle de rendement

Une analyse effectuée à l'aide du logiciel Stat-graphique (STATGRAPHICS Centurion XV, 2009) sur le modèle mathématique décrivant l'évolution du rendement d'électroréduction des nitrates a donné des valeurs des coefficients identiques à celles calculées antérieurement (Tableau 3.7). Ceci valide ainsi la fiabilité des calculs. Les effets avantageux ou désavantageux des paramètres étudiés seront discutés et interprétés dans les paragraphes qui suivent en termes de valeur absolue et de signe de chaque coefficient du modèle mathématique élaboré.

Tableau 3.7 Effets des paramètres sur le rendement d'électroréduction des nitrates

Type d'effet	Paramètre*	Coefficient	Estimation du logiciel <i>Stat-graphique</i>	Valeur calculée	Effet sur le rendement
-	Variable Dummy	a_0	38,53	38,5	-
Effet individuel	Distance	a_1	8,92	9,92	Favorable
	Potentiel	a_2	8,20	8,2	Favorable
	Temps	a_4	8,92	8,92	Favorable
Interactions binaires	Distance-Potentiel	a_{12}	14,93	14,9	Très favorable
	Distance-pH	a_{13}	-1,14	-1,14	Faiblement défavorable
	Distance-Temps	a_{14}	2,51	2,51	Faiblement favorable
	Potentiel-Temps	a_{24}	2,05	2,05	Faiblement favorable
Interactions ternaires	Distance-Potentiel-pH	a_{123}	-	3,27	Assez favorable
	Distance-Potentiel-Temps	a_{124}	-	2,56	Favorable
Effet sur la forme de l'optimum	Termes quadratiques (dérivée seconde du modèle polynomial)	a_{11}	-11,9	-11,9	Maximum prononcé
		a_{22}	-6,42	-6,42	Maximum assez prononcé
		a_{44}	1,52	1,51	Minimum assez aplati

*les coefficients tertiaires sont négligés par le logiciel *Stat-graphique*.

Les coefficients a_i mesure l'effet individuel (l'effet direct) de chaque paramètre qui est mis en jeu. Les trois coefficients a_1 , a_2 et a_4 influencent favorablement le modèle de façon presque comparable. Ainsi, les trois paramètres X_1 (la distance), X_2 (le potentiel) et X_4 (le temps) influent individuellement d'une manière avantageuse le rendement d'électroréduction des nitrates, l'influence du paramètre X_3 (le pH) ayant un effet négligeable sur le modèle comme le montre les graphes de la figure 3.13.

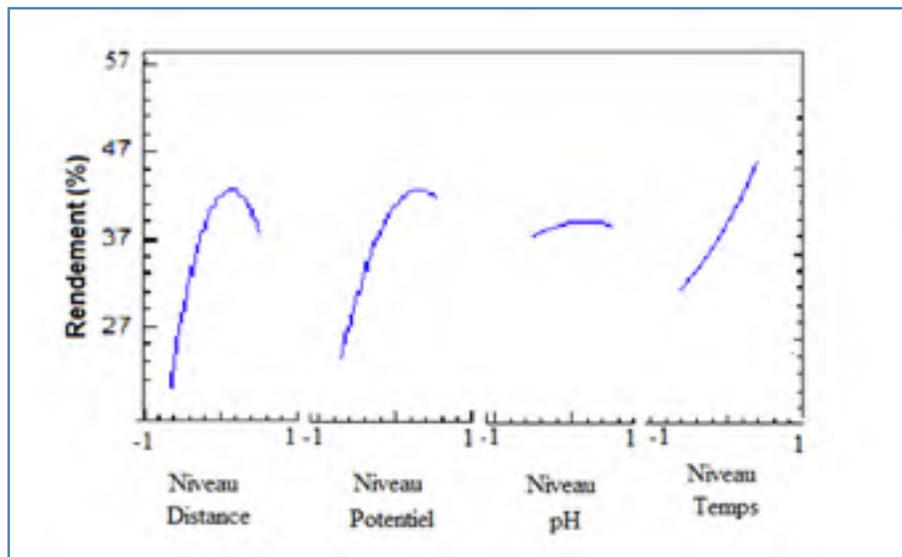


Figure 3.13 Effets individuels (directs) des paramètres sur le rendement (électrodes en acier inoxydable).

Les coefficients a_{ij} décrivent les interactions binaires de deux paramètres. Sur la base de la valeur absolue des coefficients, il est possible d'affirmer que le coefficient a_{12} représente l'influence favorable de l'interaction distance-potential. Cette interaction est environ six fois plus favorables que les interactions distance-pH et potentiel-temps illustrées respectivement par les coefficients a_{13} et a_{24} (tableau 3.7). L'interaction distance-temps (coefficient a_{13}) semble exercer un effet légèrement défavorable.

Les surfaces du modèle décrivant l'évolution du rendement estimé présentent des valeurs maximales du rendement par rapport à X_1 (la distance) et X_2 (le potentiel) à des valeurs

adimensionnelles de ces deux paramètres proches de 1 (équivalentes à 10 mm et 6,0 V respectivement) (figure 3.14).

Les coefficients a_{ijk} illustrent l'interaction ternaire de trois paramètres. Des interactions favorables correspondent aux coefficients a_{123} et a_{124} . Seules les deux interactions entre X_1 , X_2 et X_3 ou X_4 ont lieu, et présentent un effet favorable sur le rendement.

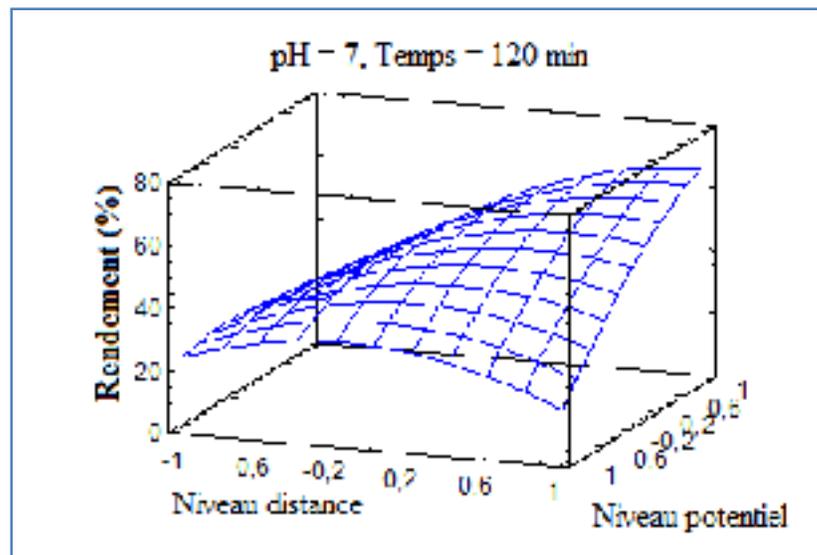


Figure 3.14 Effet de l'interaction distance-potential sur le rendement (électrodes en acier inoxydable).

Les coefficients quadratiques a_{ii} permettent de prévoir l'existence et la forme accentuée ou aplatie d'un optimum donné. Il semblerait que seul le potentiel et, à degré moindre, la distance entre les électrodes présente des valeurs optimales pour lesquelles le rendement est maximal (Annexe III). En effet, la valeur du coefficient a_{22} (potential) indique un maximum plus prononcé que celui correspondant au coefficient a_{11} (distance) (Figure 3.14). Les optima par rapport aux autres paramètres sont assez aplatis et ne méritent pas une attention particulière.

3.2.5.2 Analyse des effets sur le modèle de l'énergie consommée

Dans ce cas aussi, une analyse a été effectuée à l'aide du logiciel *Stat-graphique* sur le modèle mathématique décrivant l'évolution de la consommation d'énergie ce qui a permis à nouveau de valider les valeurs des coefficients calculées antérieurement (Tableau 3.8). L'intensité et le sens des effets des paramètres étudiés sont également expliqués et interprétés en termes de valeur absolue et de signe de chaque coefficient du modèle mathématique élaboré pour l'énergie consommée.

Tableau 3.8 Effets des paramètres sur la consommation d'énergie pour l'électroréduction

Type d'effet	Paramètre*	Coefficient	Estimation du logiciel <i>Stat-graphique</i>	Valeur calculée	Effet sur la consommation d'énergie
-	Variable Dummy	a_0	0,31	0,31	-
Effet individuel	Distance	a_1	-0,98	-0,98	Défavorable
	Potentiel	a_2	1,37	1,35	Très favorable
	pH	a_3	0,20	0,23	Faiblement favorable
Interactions binaires	Distance-Potentiel	a_{12}	-1,31	-1,31	Très défavorable
	Distance-pH	a_{13}	-0,16	-0,10	Faiblement défavorable
	Distance-Temps	a_{24}	0,31	0,34	Faiblement favorable
	pH-Temps	a_{34}	-0,22	0,20	Faiblement défavorable
Interactions ternaires	Distance-Potentiel-Temps	a_{123}	-	-0,24	Faiblement défavorable
	Distance-Potentiel-pH	a_{234}	-	-0,32	Faiblement défavorable
Effet sur la forme de l'optimum	Termes quadratiques (dérivée seconde du modèle polynomial)	a_{11}	0,48	0,51	Maximum prononcé
		a_{22}	0,96	0,94	Maximum assez prononcé

*les coefficients tertiaires sont négligés par le logiciel *Stat-graphique*.

La distance entre les électrodes (X_1), seul ou combinée au potentiel (X_2) est probablement le paramètre qui influe le plus défavorablement pour la consommation d'énergie. Le potentiel, seul, semble avoir un effet favorable.

Le paramètre X_3 (pH), individuellement ou combiné, présente des effets négligeables (ANNEXE IV). Le quatrième paramètre X_4 (temps) a un effet négligeable par rapport à la distance et le potentiel (figure 3.15), ce qui explique son élimination du modèle. Au niveau des coefficients quadratiques, il apparaît que la distance et le potentiel entre les électrodes présentent des minima distincts (figure 3.16).

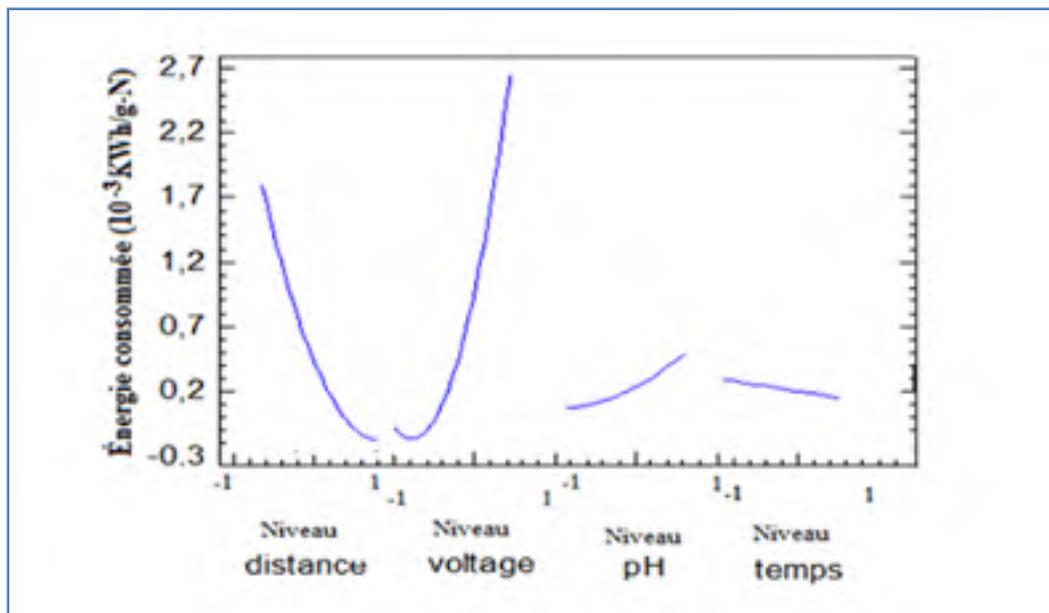


Figure 3.15 Effets individuels des paramètres (directs) sur la consommation d'énergie (électrodes en acier inoxydable).

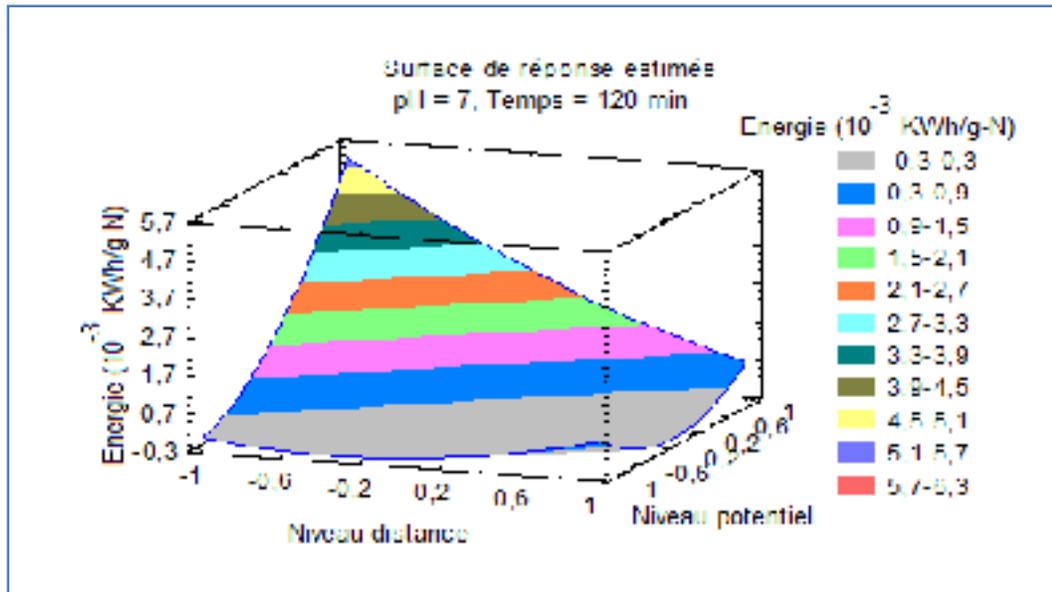


Figure 3.16 Effet de l'interaction distance-potentiel sur la consommation d'énergie (électrodes en acier inoxydable).

3.2.6 Optimisation du rendement et de la consommation d'énergie

3.2.6.1 Optimisation du rendement

L'optimisation des deux fonctions-réponses consiste à trouver le rendement maximal pour une consommation d'énergie minimale. Pour pouvoir tracer des courbes 3-D à partir du modèle polynomial du rendement d'électroréduction, il faudrait faire varier la fonction rendement en fonction de deux paramètres seulement, en fixant les autres variables à des valeurs proches du domaine où la probabilité de présence d'un optimum est la plus élevée. En se référant aux graphes des figures 3.14 et 3.15, le pH semble présenter peu d'influence et le rendement croît quasi-proportionnellement dans le temps. Pour déterminer le maximum du rendement, la valeur adimensionnelle moyenne du pH sera considérée ($X_3 = 0$, soit pH = 7,0), pour un temps maximal 120 minutes ($X_4 = 1$). L'équation du rendement (3.3) pour $X_3 = 0$ et $X_4 = 1$ aura la forme suivante :

$$Y = 49,0 + 11,4X_1 + 10,2X_2 + 17,5X_1X_2 - 11,1X_1^2 - 6,42X_2^2 \quad (3.5)$$

Le graphique représentant cette équation a été tracé par le logiciel *Autocad* (figure 3.16). La figure 3.16 montre un maximum de rendement dans les intervalles des valeurs de X_1 et X_2 proches de la valeur maximale.

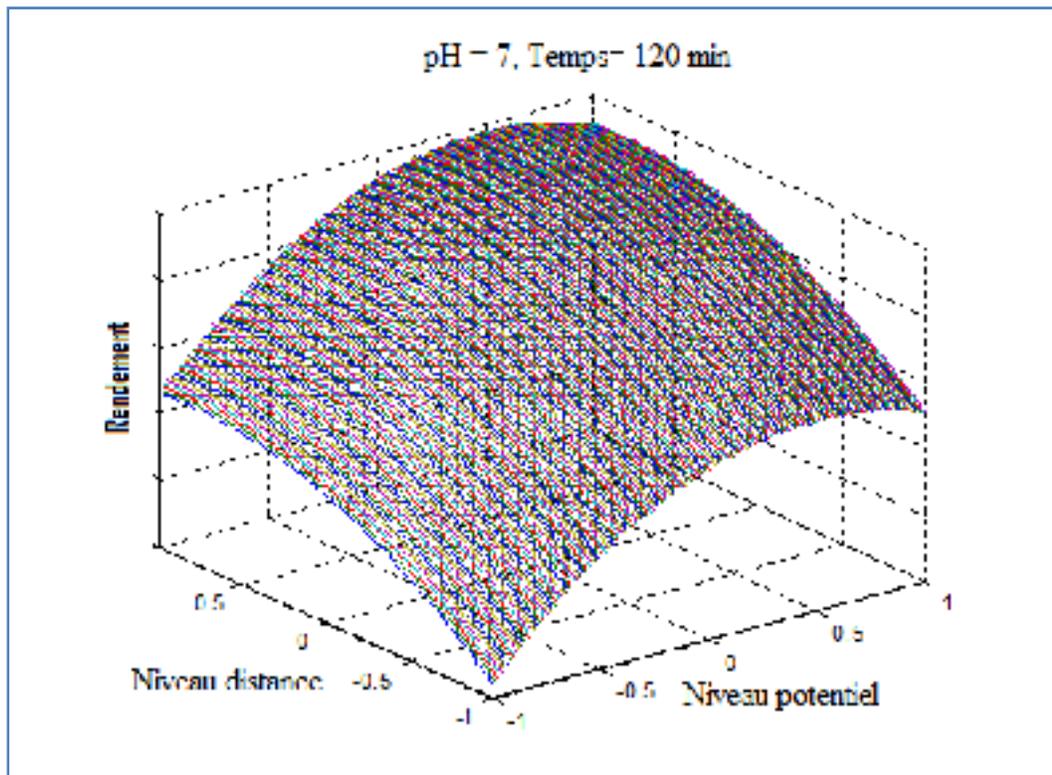


Figure 3.17 Variation du rendement pour un pH de 7 et un temps de 120 min (électrodes en acier inoxydable).

L'optimisation analytique de la fonction-réponse du rendement nécessite une annulation des premières dérivées partielles du modèle polynomial correspondant, qui donne un système de deux équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y}{\partial X_1} = 11,4 + 17,5X_2 - 22,2X_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial X_2} = 10,2 + 17,5X_1 - 12,8X_2 = 0 \end{array} \right. \quad (3.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial y}{\partial X_1} = 11,4 + 17,5X_2 - 22,2X_1 = 0 \\ \frac{\partial y}{\partial X_2} = 10,2 + 17,5X_1 - 12,8X_2 = 0 \end{array} \right. \quad (3.7)$$

La résolution du système donne les valeurs de X_1 et X_2 supérieur à 1 ($X_1 = 2,3$ et $X_2 = 2,3$). Les valeurs optimales de cette équation dépassent les bornes supérieures des domaines de variation des deux paramètres. Ceci signifie qu'une étude du rendement pour des valeurs plus importantes de distances entre les électrodes et de potentiels pourrait conduire à de meilleurs résultats. Par conséquent, dans les domaines étudiés de variation des paramètres (dans le cadre de la présente étude), les valeurs optimales prises en considération sont les valeurs maximales de la distance et du potentiel $X_1 = 1$ et $X_2 = 1$, soit 10 mm et 6,0 V, pour lesquelles le rendement calculé à partir du modèle est de 67,6 %.

L'étude statistique faite avec *Stat-graphique* (tableau 3.9) donne la valeur optimale du rendement 67,8 % pour les mêmes valeurs de la distance, du potentiel et du temps mais à un pH plus faible de 6,2. Dans les mêmes conditions opératoires (10 mm; 6,0 V, 120 minutes; pH de 6,2) l'expérience a donné un rendement 64,8 % ce qui est proche de la valeur trouvée analytiquement (67,8 %).

Tableau 3.9 Optimum du rendement obtenu par *Stat-graphique*

Paramètre	Optimum (niveau)	Valeur réelle
Distance entre les électrodes	1,00	10 mm
Potentiel	1,00	6,0 V
pH	-0,80	6,2
Temps	0,99	120 min
Rendement optimum	67,8 %	
Rendement vérifié par expérience	64,8 %	

3.2.6.2 Optimisation de l'énergie consommée

La même méthode a été suivie pour l'optimisation de la fonction-réponse « énergie consommée ». À partir des graphiques des figures 3.14 et 3.15 on constate que l'influence du pH et du temps n'est pas significative, ce qui signifie que le choix des paramètres X_3 et X_4 sera le même que pour le rendement (pH de 6,2 et le temps de 120 minutes).

La résolution analytique du modèle polynomial de consommation d'énergie (3.4) a donné un minimum de consommation d'énergie de $0,083 \cdot 10^{-3}$ KWh/g-N d'azote dans les valeurs de la distance de 6,01 mm ($X_1 = 0,097$) et du potentiel de 3,525 V ($X_2 = -0,65$). Le graphique de la consommation d'énergie (figure 3.17) montre un minimum dans la région de X_1 et X_2 proche de 1 (10 mm et 6,0 V).

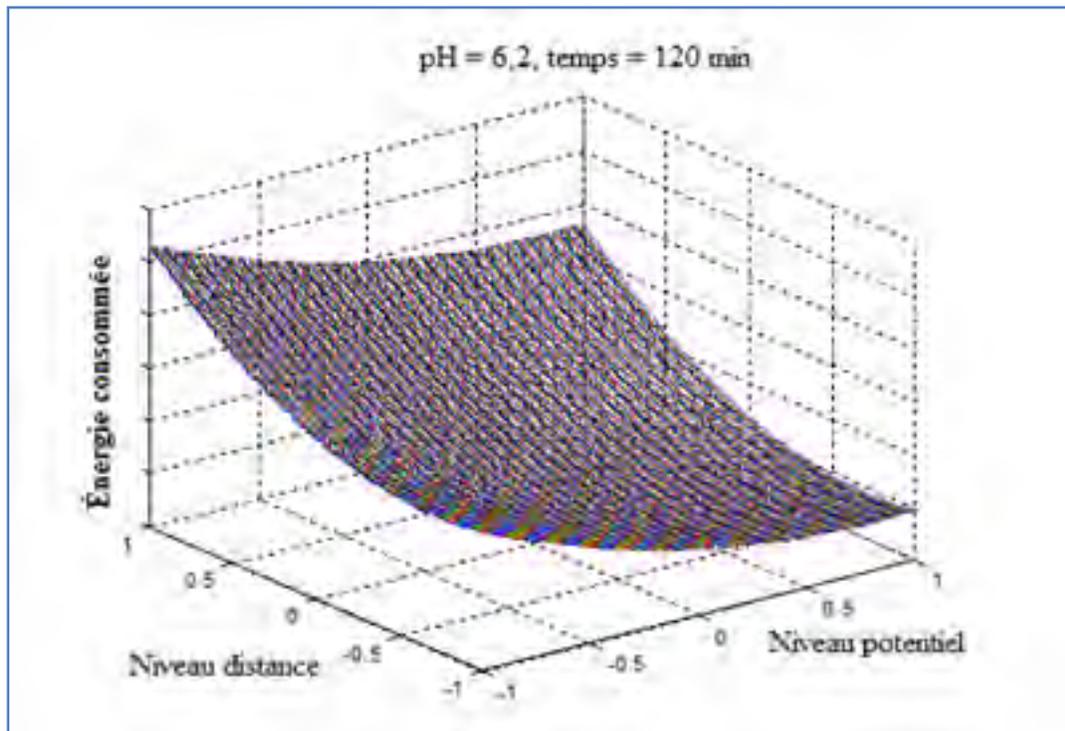


Figure 3.18 Variation de l'énergie pour un pH de 6,2 et un temps de 120 min (électrodes en acier inoxydable).

Pour plus de précision, un graphique 2-D représentant une corrélation distance-potential entre les électrodes a également été tracé (figure 3.18). La zone en gris correspond ainsi aux valeurs minimales de la consommation d'énergie, soit entre 0 et $0,8 \cdot 10^{-3}$ KWh/g-N d'azote confirmant les conclusions tirées précédemment.

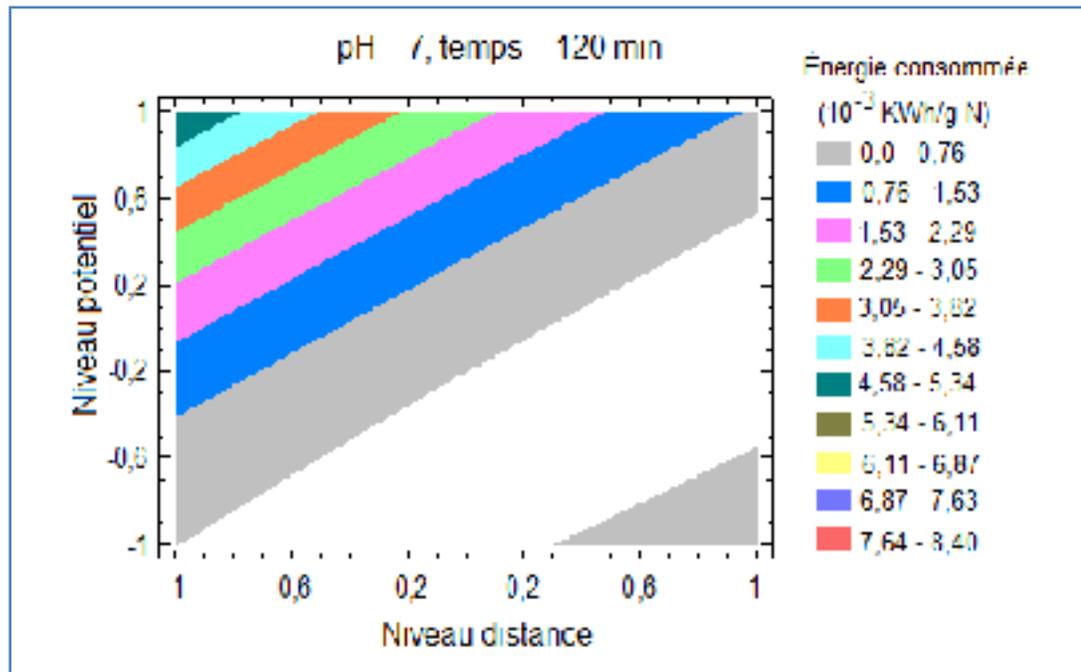


Figure 3.19 Contours des surfaces de réponses estimées pour l'énergie (électrodes en acier inoxydable).

3.2.6.3 Optimisation simultanée rendement-consommation d'énergie

L'optimisation du rendement passe aussi par la recherche d'une consommation d'énergie minimale. Les surfaces de réponse estimée (figure 3.18) montrent la zone de consommation d'énergie minimale (0 à $0,8 \cdot 10^{-3}$ KWh/g azote). Pour des valeurs respectives de la distance et du potentiel de 6,01 mm et de 3,525 V, équivalant à $X_1 = 0,097$ et $X_2 = -0,65$, le minimum de la consommation d'énergie donne un rendement de 39,5 %, ce qui est loin du rendement optimal trouvé de l'ordre de 68 %.

Un compromis entre les deux fonctions de réponse est nécessaire, c'est-à-dire le meilleur rendement possible avec une consommation d'énergie minimale. Le domaine des valeurs minimales d'énergie s'étend jusqu'aux valeurs maximales de X_1 et X_2 (10 mm et 6,0 V). Pour ces valeurs, le rendement est optimal. Le choix de la valeur optimale du rendement et de la consommation d'énergie est présenté au tableau 3.10.

Tableau 3.10 Optimum simultané du rendement et de l'énergie

paramètre	Optimum	Valeur réelle
Distance	1	10 mm
Potentiel	1	6,0 V
pH	-0,8	6,2
Temps	1	120 minutes
Rendement théorique	67,8 %	
Rendement expérimenté	64,8 %	
Énergie théorique	$0,79 \cdot 10^{-3}$ KWh/g-N	
Énergie expérimentée	$0,8 \cdot 10^{-3}$ KWh/g-N	

Un tel rendement permet d'abaisser la concentration d'un volume de 300 mL d'une solution de nitrates de 200 mg-N/L à 64,3 mg-N/L, après 120 minutes en utilisant des électrodes d'une surface de 70 cm² en acier inoxydable 316L. À une échelle plus grande (volumes plus importants), il faudra prendre en considération les surfaces des électrodes et les concentrations des solutions initiales.

Dans les domaines de variations des quatre paramètres choisis, l'optimisation a donné les valeurs citées dans le tableau 3.10. La recherche d'autres valeurs hors de ces domaines nécessite une étude supplémentaire.

3.3 Implication pratique des résultats obtenues

Les rendements obtenus pour les trois matériaux mis à l'essai (aluminium, graphite et acier inoxydable) dépassent généralement les 50 %. Le dépôt de couleur blanche à la fin de la réaction pour l'aluminium (oxydation du métal) à de grands potentiels (6,0 V et plus) limite son utilisation à l'électrocoagulation. Le dépôt noir avec l'électrode en graphite indique son érosion et limite ainsi son utilisation.

L'acier inoxydable a présenté plus de résistance à l'oxydation avec des rendements plus importants (jusqu'à 80 %). Dans les domaines de variation des paramètres étudiés, les deux paramètres les plus influents sont la distance entre les électrodes et le potentiel appliqué. La distance étant un paramètre de dimensionnement, avec la surface des électrodes, a donné un rendement optimum dans la limite de 10 mm. Le potentiel est un paramètre de fonctionnement, son optimum étant dans la limite de 6,0 V. L'utilisation d'un volume plus grand à traiter implique nécessairement une surface plus importante.

La concentration initiale influe sur la quantité de nitrate réduite, l'utilisation de solutions concentrées favorise la réduction. Le paramètre pH étant moins influent, la réaction n'a pas besoin de contrôles particuliers de pH. Ce résultat est important, car il montre qu'une variation possible du pH durant l'électroréduction des nitrates n'influencerait pas les performances du processus, et que la mise en œuvre d'une telle technologie de dépollution à l'échelle industrielle ne requerrait pas l'utilisation de tampons pour fixer le pH. Le pH élevé de la solution obtenu peut toutefois nécessiter une neutralisation avant son rejet au milieu récepteur (ex. : cours d'eau), à moins que cette solution soit directement réutilisée à d'autres fins (ex. : modification de pH en industrie).

La réduction des nitrates par électrochimie, par rapport aux autres techniques, peut être considérée comme une approche plus écologique et plus rentable compte tenu des produits inoffensifs de réaction (N_2 et O_2) et du temps de réaction limité (120 min).

CONCLUSION

Les effets néfastes des nitrates en excès sur l'environnement (deuxième cause du phénomène d'eutrophisation) et la santé humaine (méthémoglobine spécialement chez les enfants) sont à la base des recherches de techniques écologiques et économiques. La réduction des nitrates par voie électrochimique présente l'avantage principal de n'émettre aucun produit nocif à l'atmosphère (seulement les deux gaz oxygène et azote). L'objectif de la présente étude étant la modélisation et l'optimisation de l'électroréduction des nitrates, une série d'expériences préliminaires a été réalisée pour sélectionner les paramètres-clés et leurs domaines de variation.

L'électroréduction des nitrates sur les électrodes d'aluminium, de graphite et d'acier inoxydable a donné des rendements de plus de 35 % dans les différentes conditions opératoires testées, rendements pouvant atteindre jusqu'à 95 % dans des conditions spécifiques. Les essais préliminaires ont ainsi conduit aux conclusions spécifiques suivantes :

- les électrodes en aluminium ont donné de faibles rendements d'environ 35 % pour la plupart des expériences. À des potentiels plus élevés (7,0 V et plus), l'oxydation de l'anode (aluminium) a été constatée et le rendement de réduction des nitrates a dépassé 80 %. À ces niveaux élevés de potentiel, c'est le processus d'électrocoagulation qui semble prendre place avec formation d'un dépôt blanc à la fin de la réaction;
- l'électrode de graphite a offert des rendements de près de 55 % pour les conditions favorables, valeurs appréciables et encourageantes si l'on tient compte du faible coût et de la disponibilité de ce matériau. Cependant, l'érosion et l'effritement du graphite dans la solution empêchent d'envisager l'utilisation de ce matériau, à moins d'en augmenter la résistance;

- l'acier inoxydable a présenté une résistance à l'oxydation remarquable et un rendement d'électroréduction des nitrates allant de 65 à 80 % pour des valeurs respectives élevées de la distance et du potentiel entre les électrodes (10 mm de distance; 6,0 V de potentiel). Pour des distances plus faibles (6 mm et moins), combinées à des potentiels plus de 4,5 V, le rendement a diminué à moins de 50 %. Cette baisse est vraisemblablement due à l'oxydation du chrome entrant dans la composition de l'acier inoxydable utilisé comme matériau à l'anode. Les hydroxydes de ce métal se déposeraient sur les surfaces de la cathode et empêcheraient la réaction de réduction de nitrate.

Le plan expérimental de systématisation des essais expérimentaux a permis de modéliser les deux fonctions-réponse, à savoir le rendement de réduction des nitrates et la consommation d'énergie pour ainsi déterminer les paramètres les plus influents. Il en est ressorti que les paramètres qui influent le plus sont la distance entre les électrodes et le potentiel (voltage) appliqué entre celles-ci. L'étude a aussi démontré que l'interaction entre ces deux paramètres avec le temps a davantage d'effet sur le rendement que les effets des trois paramètres séparés. L'influence individuelle ou combinée du paramètre temps est moins importante pour l'énergie consommée. Le pH a eu peu d'influence par rapport aux autres paramètres sur les deux fonctions-réponse étudiées. La réaction ne nécessite pas l'utilisation de tampons pour fixer le pH.

L'optimisation du rendement a été réalisée, en concomitance, par voies graphiques et analytiques, suivies d'une vérification de l'optimum par l'expérience. L'énergie consommée a été optimisée à travers les surfaces de réponse estimées pour des valeurs de la distance et du potentiel entre les électrodes qui donnent des rendements maximaux. Les valeurs des paramètres optimums (temps et pH) ont été fixées à leurs niveaux maximaux dans leurs domaines de variation respectifs (120 minutes et pH moyen de 7). Le rendement optimal obtenu en laboratoire est de 67,8 %.

Les deux paramètres d'influence identifiés dans le cadre de la présente recherche, soit la distance entre les électrodes et le potentiel ont des implications sur une éventuelle unité d'électroréduction des nitrates. Le paramètre du dimensionnement de la cellule électrochimique, ici la distance entre les électrodes, a été optimisé pour obtenir une valeur de 10 mm. Le paramètre du fonctionnement de la cellule, ici le potentiel appliqué en volt, a quant à lui été optimisé pour obtenir une valeur de 6,0 V. À une échelle plus grande, il faudra aussi prendre en considération les surfaces des électrodes et les concentrations des solutions initiales. Pour des volumes plus importants, il faudra nécessairement utiliser des surfaces plus imposantes.

RECOMMANDATIONS

Les travaux réalisés ont mis en valeur trois paramètres, parmi les quatre paramètres considérés, qui influent sur l'électroréduction des nitrates. La distance entre les électrodes, le potentiel appliqué et le temps de réaction sont les facteurs les plus influents. Ces travaux n'étant pas exhaustifs, il en ressort les différentes recommandations suivantes :

- d'autres paramètres, dont l'influence est connue dans les réactions électrochimiques, méritent d'être étudiés, soit la surface des électrodes et la circulation de la solution entre les électrodes;
- des essais en cuvette devraient être menés à des dimensions plus grandes pour traiter des volumes plus importants en prenant en considération les surfaces des électrodes nécessaires. Ces essais seraient éventuellement complétés par d'autres en réacteur à débit continu (échelle pilote) afin d'obtenir davantage de résultats applicables à l'échelle d'une éventuelle station de traitement d'eau;
- et, finalement, il serait pertinent d'élargir les domaines de variation des paramètres (distance, potentiel, etc.) pour en étudier les effets sur les rendements ainsi que les consommations d'énergie.

ANNEXE I

MATRICE DES MESURES EPÉRIMENTALES

N° exp	d (mm)	Potentiel (V)	pH	Temps (min)	I (A)	NO ₃ ⁻ (%)	E·10 ⁻³ (KWh/g)	R = [OH]mes/[OH]théo
1	2	3	6	40	0,15	18	0,24	
2	2	3	6	80	0,2	18,5	0,16	
3	2	3	6	120	0,2	22,5	0,22	2,19
3	2	3	7	40	0,15	7,5	0,12	
5	2	3	7	80	0,2	11	0,19	
6	2	3	7	120	0,2	22	0,15	3,14
7	2	3	8	40	0,15	30	0,28	
8	2	3	8	80	0,2	33	0,2	
9	2	3	8	120	0,2	35	0,18	2,68
10	2	4,5	6	40	0,45	4,5	1,62	
11	2	4,5	6	80	0,65	7	0,67	
12	2	4,5	6	120	0,65	20	0,72	1,13
13	2	4,5	7	40	0,65	6	1,95	
14	2	4,5	7	80	0,7	6,5	3,88	
15	2	4,5	7	120	0,75	20	2,02	4,35
16	2	4,5	8	40	0,6	4	1,03	
17	2	4,5	8	80	0,65	7,5	1,02	
18	2	4,5	8	120	0,65	22,5	0,86	1,56
19	2	6	6	40	1,2	6,5	4,11	
20	2	6	6	80	1,2	10	5,01	
21	2	6	6	120	1,2	13	5,24	1,98
22	2	6	7	40	1,2	5,5	5,24	
23	2	6	7	80	1,2	8,5	5,24	
24	2	6	7	120	1,2	13,5	6,17	2,41
25	2	6	8	40	1,2	4	6,4	
26	2	6	8	80	1,2	6,5	7,2	
27	2	6	8	120	1,2	11,5	6,17	1,76

N° exp	d (mm)	Potentiel (V)	pH	Temps (min)	I (A)	NO ₃ ⁻ (%)	E·10 ⁻³ (KWh/g)	R = [OH] _{mes} /[OH] _{théo}
28	6	3	6	40	0,05	8,5	0,08	
29	6	3	6	80	0,05	13,5	0,1	
30	6	3	6	120	0,05	31	0,12	2,14
31	6	3	7	40	0,05	5	0,08	
32	6	3	7	80	0,05	7	0,14	
33	6	3	7	120	0,05	36	0,15	1,93
34	6	3	8	40	0,05	15	0,08	
35	6	3	8	80	0,05	18	0,14	
36	6	3	8	120	0,05	38,5	0,17	2,43
37	6	4,5	6	40	0,3	44,5	0,1	
38	6	4,5	6	80	0,35	47,5	0,23	
39	6	4,5	6	120	0,35	57,00	0,31	1,54
40	6	4,5	7	40	0,3	37,5	0,09	
41	6	4,5	7	80	0,35	44	0,21	
42	6	4,5	7	120	0,35	48	0,27	1,24
43	6	4,5	8	40	0,3	40	0,08	
44	6	4,5	8	80	0,35	48	0,19	
45	6	4,5	8	120	0,35	49,9	0,28	0,63
46	6	6	6	40	0,65	16	0,94	
47	6	6	6	80	0,7	33,5	2,8	
48	6	6	6	120	0,7	51	1,28	0,71
49	6	6	7	40	0,65	28	2,23	
50	6	6	7	80	0,75	42	1,14	
51	6	6	7	120	0,75	56,5	1,56	0,53
52	6	6	8	40	0,7	20,5	2,8	
53	6	6	8	80	0,75	32	2,67	
54	6	6	8	120	0,75	50,5	2,08	0,85

N° exp	d (mm)	Potentiel (V)	pH	Temps (min)	I (A)	NO ₃ ⁻ (%)	E·10 ⁻³ (KWh/g)	R = [OH] _{mes} /[OH] _{théo}
56	10	3	6	80	0,05	9	0,34	
57	10	3	6	120	0,05	13,5	0,36	1,61
58	10	3	7	40	0,05	2	0,06	
59	10	3	7	80	0,05	3,5	0,11	
60	10	3	7	120	0,05	6,5	0,12	0,56
61	10	3	8	40	0,05	2,5	1,2	
62	10	3	8	80	0,05	6	0,48	
63	10	3	8	120	0,05	7	0,45	1,5
64	10	4,5	6	40	0,1	10	0,19	
65	10	4,5	6	80	0,15	41	0,49	
66	10	4,5	6	120	0,15	48	0,6	0,98
67	10	4,5	7	40	0,05	30	0,07	
68	10	4,5	7	80	0,1	42	0,21	
69	10	4,5	7	120	0,1	60	0,26	0,67
70	10	4,5	8	40	0,1	20	0,13	
71	10	4,5	8	80	0,15	22	0,29	
72	10	4,5	8	120	0,15	48	0,38	0,66
73	10	6	6	40	0,55	35	0,52	
74	10	6	6	80	0,6	47	0,94	
75	10	6	6	120	0,6	54,5	0,84	0,5
76	10	6	7	40	0,5	50	0,5	
77	10	6	7	80	0,55	56,5	0,85	
78	10	6	7	120	0,55	80,5	0,89	0,62
79	10	6	8	40	0,55	36,5	0,36	
80	10	6	8	80	0,7	56,5	0,63	
81	10	6	8	120	0,7	60,5	0,75	0,67

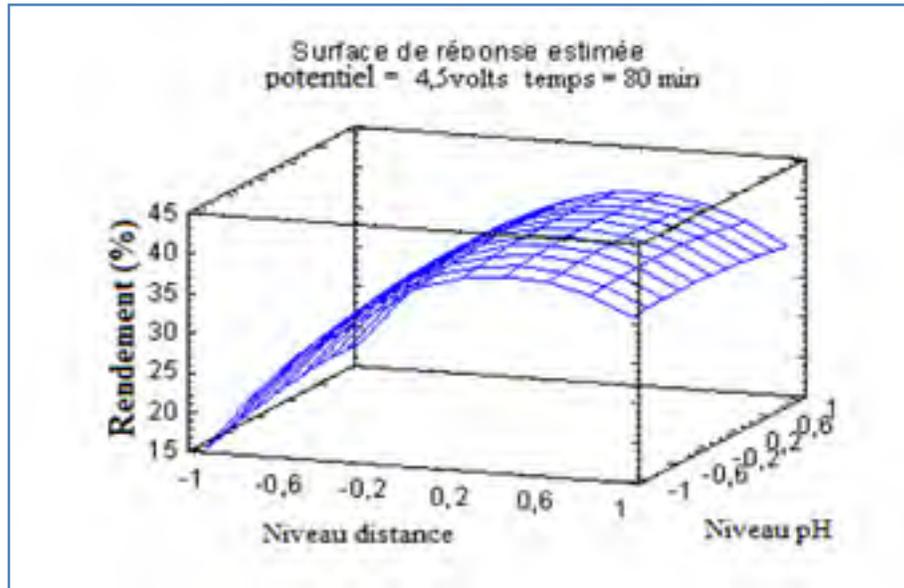
ANNEXE II

CONDUCTIVITÉ IONIQUE DE QUELQUES CATIONS ET ANIONS

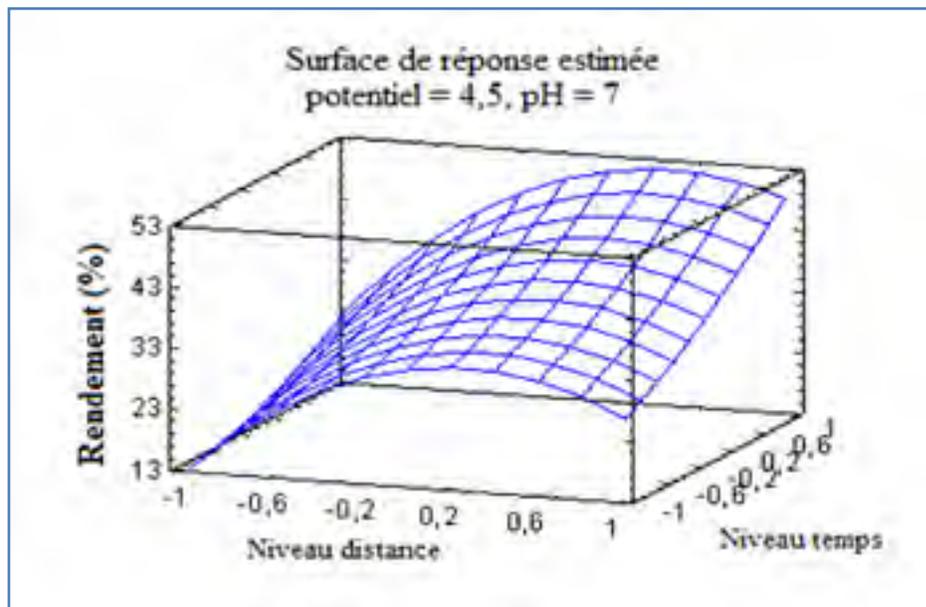
Cations et anions	Λ Conductivité ionique molaire (mS·m ² /mol)
H ⁺	34,96
OH ⁻	19,91
SO ₄ ²⁻	16,00
CO ₃ ²⁻	13,86
Ca ²⁺	11,90
Mg ²⁺	10,60
Cl ⁻	7,64
NH ₄ ⁺	7,35
NO ₃ ⁻	7,14
Na ⁺	5,01
Li ⁺	3,87

ANNEXE III

RENDEMENT EN FONCTION DU pH ET DU TEMPS



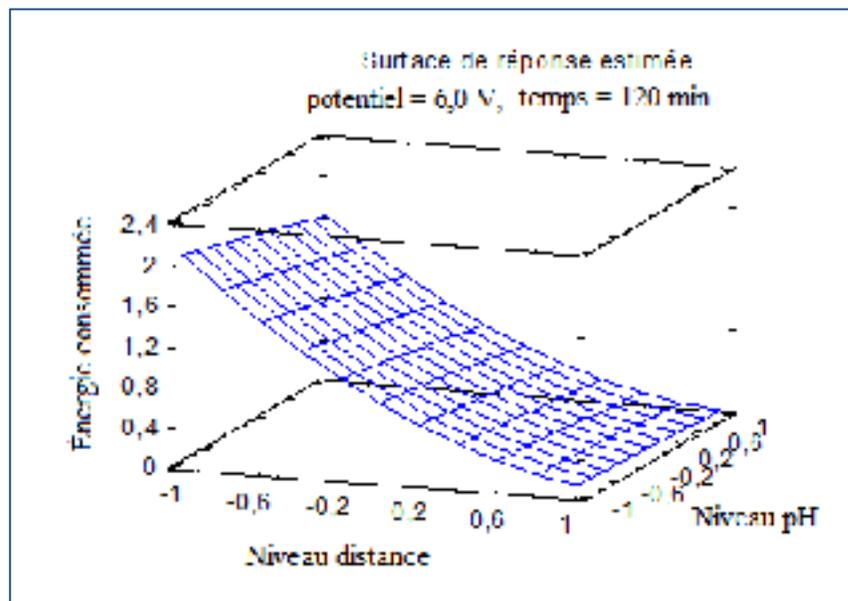
A.III.1 Le rendement en fonction du pH et la distance.



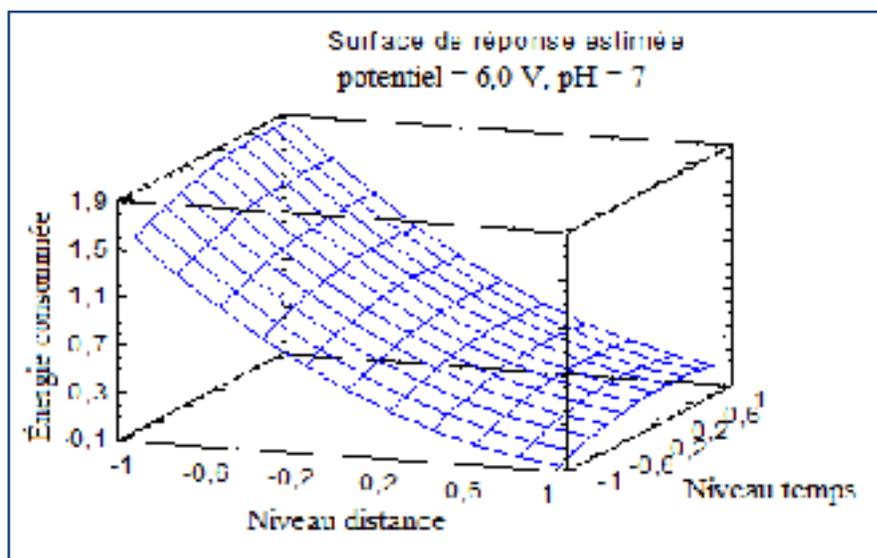
A.III.2 Le rendement en fonction du temps et la distance.

ANNEXE IV

ÉNERGIE CONSOMMÉE EN FONCTION DU pH ET DU TEMPS



A.IV.1 Énergie consommée en fonction de la distance et le pH.



A.IV.1 Énergie consommée en fonction de la distance et le temps.

RÉFÉRENCES

- Assaad, E., A. Azzouz, D. Nistor, A. V. Ursu, T. Sajin, D. N. Miron, F. Monette, P. Niquette et R. Hausler. 2007. « Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system ». *Applied Clay Science*, vol. 37, n° 3-4, p. 258-274.
- Atkins, P.W., et J. De Paula. 2004. *Chimie physique*, 2^e éd. Paris: De Boeck, xxiii, 1151 p.
- Azzouz, A. 2001. *Concepte de modelare si elemente de strategie in design-ul industrial*. Tipogr Chişinău: Tehnica-Info, 256 p.
- Azzouz, A. 2009. « Interactions chitosane–particules colloïdales: Synergie avec les argiles ». In *Chitine et chitosane : du biopolymère à l'application*, chapitre 12, sous la dir. de Crini, G., P.-M. Badot et É. Guibal. 303 p. Besançon [France]: Presses universitaires de Franche-Comté.
- Bard, A. J., et L. R. Faulkner. 1980. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. New York, N.Y.: J. Wiley and Sons, xviii, 718 p.
- Beatson, C.G. 1978. « Methaemoglobinaemia—Nitrates in drinking water ». *Environ. Health*, vol. 86, 31 p.
- Brylev, O., M. Sarrazin, L. Roué et D. Bélanger. 2007. « Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 21, p. 6237-6247.
- Burton, C., V. Jaouen et J. Martinez. 2006. *Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants*. Editions Quae.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008. « Détermination des solides en suspension totaux et volatils dans l'eau : méthode gravimétrique, MA. 104 – S.S. 1.1, ». Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2009. « Détermination des nitrates et des nitrites colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D : méthode, MA. 300 - NO₃ 1.1 ». Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.
- Dash, B. P., et S. Chaudhari. 2005. « Electrochemical denitrification of simulated ground water ». *Water Research*, vol. 39, n° 17, p. 4065-4072.

- Desjardins, R. 1997. *Le traitement des eaux: 2^e édition revue et améliorée*. Éditions de l'École polytechnique de Montréal.
- Duarte, H.A., K. Jha et J.W. Weidner. 1998. « Electrochemical reduction of nitrates and nitrites in alkaline media in the presence of hexavalent chromium ». *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 28, n^o 8, p. 811-817.
- Durivault, L., O. Brylev, D. Reyter, M. Sarrazin, D. Bélanger et Lionel Roué. 2007. « Cu-Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, n^o 1-2, p. 323-332.
- Fletcher, J.R., S.J. Law et A.H. Walters. 1987. « Effect of cooking on the nitrate levels in vegetables ». *Nutrition and health (Berkhamsted, Hertfordshire)*, vol. 5, n^o 1-2, p. 61.
- Gillon, F. 1997. « Modélisation et Optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques ». 150 p.,
<<http://12ep.univ-lille1.fr/fileupload/file/theses/FredericGillon.pdf>>. Consulté le 10 Janvier 2010.
- Goupy, J. 1999. *La méthode des Plans d'expériences*. Dunod Paris, 300 p.
- Groupe scientifique sur l'eau. 2003. *Nitrates / Nitrites*. Coll. « Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine ». Institut national de santé publique du Québec, 212 p.
<http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/198-CartableEau/198_FichesSynthesesEauPotable_Nov2009.pdf>. Consulté le 25 septembre 2009.
- Hopkins, W. G. 2003. *Physiologie végétale*, 1re éd. Bruxelles: De Boeck, xvii, 514 p.
- Katsounaros, I., D. Ipsakis, C. Polatides et G. Kyriacou. 2006. « Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n^o 3, p. 1329-1338.
- Katsounaros, I., et G. Kyriacou. 2007. « Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n^o 23, p. 6412-6420.
- Kobyas, M., O. Taner Can et M. Bayramoglu. 2003. « Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 100, n^o 1-3, p. 163-178.
- Koparal, A. Savas, et Ülker Bakir Ögütveren. 2002. « Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 89, n^o 1, p. 83-94.

- Koparal, A.S., et Ü.B. Ö, ütveren. 2002. « Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 89, n° 1, p. 83-94.
- Levallois, P., M. Theriault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, M. Girard, S. Gingras, D. Gauvin et C. Chiasson. 1998. « Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Quebec ». *Science of the Total Environment, The*, vol. 217, n° 1-2, p. 91-101.
- National Toxicology Program. 2001, *NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of sodium nitrite (CAS No. 7632-00-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies)*, U.S. Department of Health and Human services, Public Health Service, National Institutes of Health, 14 p.
- Cheremisinoff, N, P. 1996. *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. New Jerzey, USA: Noyes Publications, 231 p.
- 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>. Consulté le 29 septembre 2009.
- STATGRAPHICS Centurion XV. 2009. *Statgraphics Centurion XV*, version. XV. École de technologie superieur (Montréal) <<http://www.etsmtl.ca/>>. Consulté le 20 décembre 2009.
- Tada, K., et K. Shimazu. 2005. « Kinetic studies of reduction of nitrate ions at Sn-modified Pt electrodes using a quartz crystal microbalance ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 577, n° 2, p. 303-309.
- Vigier, M. 1988. *Pratique des plans d'expériences : methodologie Taguchi*. Coll. « La petite encyclopédie de la qualité ». Paris: Éditions d'Organisation, 155 p.
- Wang, Y., J. Qu, R. Wu et P. Lei. 2006. « The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode ». *Water Research*, vol. 40, n° 6, p. 1224-1232.