

FACULTÉ DES SCIENCES
Unité Assainissement et Environnement

**ÉTUDE DE L'AUTOFLOCCULATION DANS UN CHENAL ALGAL À
HAUT RENDEMENT**



Soutenue le **30-01-2012** devant le Jury composé de:

Professeur Benoît Henrichs : Président du jury (Belgique)
Professeur Jean Luc Vasel : Promoteur (Belgique)
Professeur Fabrice Franck : Secrétaire (Belgique)
Professeur Patrick Gerin : Membre (Belgique)
Professeur Naïla Ouazzani : Membre (Maroc)
Professeur Bernadette Picot : Membre (France)

Année académique 2011-2012

Dissertation présentée par
Dehenould Guy Stephane Tresor BAYA
en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Département Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université de Liège au Campus d'Arlon dans l'unité « Assainissement et Environnement ».

C'est avec un réel plaisir que je tiens à remercier :

L'État de Côte d'Ivoire pour m'avoir octroyé une bourse d'études, sans laquelle je n'aurais pas pu effectuer mes études de 3^{ème} cycle en Belgique. Tous mes vœux de paix pour ce beau pays.

Toute l'équipe de l'ambassade de Côte d'Ivoire auprès le Benelux pour tous les efforts consentis pour le bien-être des étudiants.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à M. le professeur Jean Luc Vassel, directeur du laboratoire Assainissement et Environnement de l'Université de Liège qui m'a accordé sa confiance dès la réalisation de mes travaux de Diplôme d'Études spécialisées (DES) en Gestion intégrée des Ressources Hydriques Option Technologie de l'Eau et qui m'ont permis ensuite d'entamer cette thèse de Doctorat. Je le remercie d'avoir d'une part, accepté de m'accueillir dans son laboratoire et d'autre part pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Sa rigueur scientifique, ses analyses pertinentes et innovantes, mais aussi ses remarques, critiques et propositions, et surtout sa disponibilité à me recevoir sans hésitation malgré son agenda chargé m'ont permis d'améliorer la qualité de ce travail.

Mon comité de thèse constitué du professeur Jean Luc Vassel, du Professeur Fabrice Franck et du Professeur Patrick Gerin pour m'avoir suivi et accompagner scientifiquement durant toute la durée de ma thèse de doctorat. Les nombreuses réunions de comité de thèse au cours desquelles nous avons discuté mes résultats m'ont permis de faire progresser la qualité de ma recherche.

M. le professeur Fabrice Franck, directeur du laboratoire de Photobiologie à l'Université de Liège et M. le professeur Henri Michel Cauchie, directeur du laboratoire Écosystèmes Aquatiques et Terrestre au Centre de Recherche Gabriel Lippmann (CRP) au Luxembourg pour avoir mis à ma disposition du matériel végétal d'une part, et d'autre par

Remerciements

pour m'avoir ouvert les portes de leurs laboratoires respectifs pour que je puisse y mener mes mesures et analyses.

Mme. le professeur Leila Mandi et Mme. le professeur Naila Ouazzani codirectrice du laboratoire Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement à l'Université Caddy Ayaat au Maroc pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire durant mon stage de terrain au Maroc.

M. le docteur Mathieu Koné, M. le docteur Bakary Djaby, M. le docteur Émile Bolou pour leurs conseils et remarques sur la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également, M. le docteur Fouad Zouhir, Mme. le docteur Rose Effebe, M. le docteur Marcelo Galliero, M. le docteur Said Dekayir, Mme. le docteur Chema Keffala, Mme. le docteur Polé Sikulisimoi, Mme. le docteur Viet Hoang, M. le docteur Casimir Harerimana, les doctorants : Thierry Tangou, Gaston Nsavyimana, Leonard Mindelé, Dine Liady, Elodie Van Daele, Patrice Bigumandondera, Emilienne Ngahana, et les techniciens : Jean Phillip et David, pour nos échanges conviviaux et sympathiques ayant contribué à l'ambiance de travail agréable et propice à la recherche.

M. l'ingénieur Jupsin Hugues, l'étudiant Nicolas Digiovani pour leur aide considérable dans la réalisation de certaines expériences au laboratoire et sur le terrain.

Je ne peux oublier de remercier les doctorants : Louis Amani, Guy-Éric Kouassi, Farid Traoré, Marius Bessekon, Abel Guéadé, Mané Djéneba pour leur soutien moral et leur encouragement qui m'ont permis de faire évoluer mes travaux. Qu'ils en soient tous et toutes profondément remercier du fond du cœur.

L'université de Liège pour avoir financé mon billet d'avion et mes frais de séjour lors de mon stage au Maroc.

Je remercie, M. Thierry Salomon, M. le professeur Benoît Henrichs, Mme le docteur Christine Lambert pour leur disponibilité et pour m'avoir permis d'effectuer des mesures dans leur laboratoire.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les doctorants, technicien et stagiaires : Faissal, Mouhsine, Rachid, Abdallah, Nawal, Salwa du laboratoire Hydrobiologie, Ecotoxicologie et Assainissement à l'Université Caddy Ayaat au Maroc pour leur convivialité. Ils ont contribué à l'ambiance de travail agréable et propice à la recherche.

Également, j'exprime ma gratitude à l'endroit de M. Kharbouch pour m'avoir permis de résoudre les nombreux problèmes techniques qui se sont posés à moi tout au long de mon stage de terrain au Maroc.

La CUD qui au travers du CECODEL pour m'avoir accordé une aide financière m'ayant permis de terminer plus sereinement ma thèse de doctorat.

Je remercie Catherine Heymann, Corine Antoine, Chantal Bartholomé pour leur disponibilité.

Je ne saurais clôturer cette liste de remerciements sans m'adresser à Mesdames et Messieurs :

Benoît Henrichs, Professeur Ulg (Belgique): Président du jury

Jean Luc Vasel, Professeur Ulg (Belgique): Promoteur

Fabrice Franck, Professeur Ulg (Belgique): Secrétaire

Patrick Gerin, Professeur Ucl (Belgique): Membre

Näila Ouazzani, Professeur (Maroc): Membre

Bernadette Picot, Professeur (France): Membre

qui ont accepté de participer au Jury de cette thèse et d'évaluer le travail. Qu'ils soient tous et toutes profondément remerciés pour le temps consacré à cette tâche.

Je termine par remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Que Dieu vous bénisse

DÉDICACE

À la mémoire de mon père

À la mémoire de mon grand frère

*À la mémoire de toutes les victimes de la guerre en Côte
d'Ivoire*

Je dédie ce mémoire de doctorat à :

À mon père

À ma mère

À ma femme

À toute la famille BAYA

Résumé

RÉSUMÉ

Dans la technique du Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR), l'effluent récupéré est très riche en microalgues. Les caractéristiques particulières de ce système (faible profondeur, faible temps de séjour, agitation mécanique) combinées avec la présence d'ions inorganiques dans l'effluent sont les principaux éléments qui favorisent le développement intensif d'algues. Le rejet d'un tel effluent sans récupération préalable des microalgues est nuisible aux ressources biologiques terrestres et aquatiques et, plus généralement à l'ensemble des écosystèmes naturels. Par ailleurs, les microalgues peuvent être valorisées à des fins alimentaires ou d'extraction de sous-produits à valeur ajoutée. De plus, la récupération de la biomasse algale permettrait la réutilisation possible de la fraction liquide en irrigation notamment. Dans ce contexte, la récolte de la biomasse algale issue du CAHR constitue un enjeu majeur. Cependant, la petite taille des microalgues, la faible densité et les concentrations limitées rencontrées dans le CAHR comparées à celles de bioréacteurs industriels soulèvent un problème de rentabilité économique pour leur récupération en raison des énormes volumes d'eau à traiter. Les techniques usuelles de récupération de ces biomasses (en particulier par centrifugation) ont des coûts prohibitifs vis-à-vis de la valeur des produits récupérés. Dans ce cadre l'autofloculation qui est définie comme la formation et le rassemblement spontané de microalgues se présente comme une alternative aux problèmes rencontrés par les techniques conventionnelles de récupération des algues. C'est dans cette dynamique de recherche de s'inscrit cette thèse dont l'objectif est de déterminer les mécanismes impliqués dans l'autofloculation ainsi que les conditions optimales nécessaires à la réalisation de ce phénomène.

Ce document est divisé en six grands chapitres :

Les deux premiers chapitres sont consacrés à une revue des connaissances sur CAHR et la biomasse algale se développant dans ce système d'épuration. Également, un état de l'art concernant les méthodes de récolte de la biomasse algale notamment l'autofloculation est réalisé.

Les simulations réalisées dans le chapitre III grâce à notre modèle thermodynamique de calcul de l'indice de saturation (IS) de différents composés mettent en évidence que les phosphates

Résumé

de calcium et formes substituées (Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate de calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et chloroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) sont les principaux composés inorganiques susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation.

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation des charges de surface, du potentiel zêta et des points isoélectriques de quelques phosphates de calcium et de la biomasse algale qui se développe dans le CAHR. Ces trois caractéristiques ont été déterminées respectivement par titrage colloïdal, par la méthode électrophorétique et par la méthode de Park et Regalbuto (1995) (détermination du pH d'équilibre à charge élevée). Cette étude a permis de conclure que la neutralisation des charges de surface des algues par les phosphates de calcium est probablement un moteur de l'autofloculation.

Dans le chapitre V, des essais d'autofloculation simulée sur une biomasse provenant du CAHR et d'un milieu de culture ont été réalisés. Cette étude a essentiellement porté sur la détermination des concentrations optimales en ions calciums et orthophosphates, mais également sur la détermination des rapports de masse et de charge optimum entre les phosphates de calcium et algues pour une floculation maximale de la biomasse. Les résultats obtenus démontrent que les rendements d'autofloculation simulée sont très sensibles aux variations des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} et qu'il est indispensable de déterminer les concentrations optimales en ions calciums et orthophosphates pour obtenir les rendements maximums. En outre, les résultats permettent également de conclure que la neutralisation des charges des algues par les phosphates de calcium (purs ou substitués) se fait avec une stoechiométrie 1:1. Les doses de floculant nécessaires sont donc liées à la charge et peuvent être déterminées a priori sur cette base.

Enfin, le chapitre VI porte sur le suivi expérimental de l'évolution de la biomasse algale dans une installation pilote et une installation réelle de traitement d'effluents par culture de microalgues installées au campus d'Arlon (eaux usées synthétiques) et Marrakech (eaux usées domestiques prétraitées). Les paramètres physiques, chimiques et biologiques ont été investigués, suivant les variations des conditions du milieu. Les résultats obtenus démontrent que l'installation de l'autofloculation entraîne une déstabilisation du CAHR et une réduction de l'activité photosynthétique des algues.

Résumé

Ainsi, nous avons à notre disposition pour une eau de composition donnée, les outils pour prévoir la quantité d'algues qui pourra être récupérée sans ajouts de réactifs, encore faut il pouvoir gérer le réacteur pour atteindre ces conditions dans un délai court.

CE TRAVAIL A PERMIS LA RÉDACTION DE QUATRE PUBLICATIONS

Baya, D. T., S. Dekayir and J. L. Vasel (2007). Étude de l'autofloculation de la biomasse algale dans le chenal algal à haut rendement. Geproc « Génie des procédés ». Sartilman, Liège, Belgique.

Baya, D. T., S. Dekayir and J. L. Vasel (2008). Évolution de la biomasse algale en condition d'autofloculation dans le Chenal Algal à Haut Rendement. Colloque d'informations du génie sanitaire. Gembloux, Belgique.

Baya, D., K. Effebe, S. Dekayir and J. L. Vasel (2009). Evolution des paramètres physico-chimiques et nycthémeraux dans le chenal algal à haut rendement en condition d'autofloculation. Ressource en eau : Quels outils scientifique pour une gestion durable de la qualité de l'eau? Nancy, France. **8**: 197-200.

Baya, D. T., K. R. Effebe and J. L. Vasel (2011). Autofloculation conditions in high rate algal ponds. 9th IWA Specialist Group Conference Waste Stabilisation Ponds. Stamford Grand Adelaide, Glenelg, Adelaide, Australia.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Introduction.....	2
Objectifs de l'étude	4
Bibliographie	6
ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LE CHENAL ALGAL A HAUT RENDEMENT (CAHR) ET SUR LES MICROALGUES QUI S'Y DÉVELOPPENT	8
I. Introduction	9
II. Définition du Chenal Algal à Haut Rendement	12
III. Principe de fonctionnement du Chenal Algal à Haut Rendement	13
IV. Espèces présentes dans le Chenal Algal à Haut Rendement.....	14
V. Production d'algues et oxygène dans le Chenal Algal à Haut Rendement	16
V.1. Production d'algue	16
V.2. Production d'oxygène	17
VI. Rôle des algues dans le Chenal Algal à Haut Rendement	17
VI.1. Définition d'une algue	17
VI.1.1. Mode de nutrition des algues.....	18
VI.1.1.1. Les algues mixotrophes.....	18
VI.1.1.2. Les algues hétérotrophes	18
VI.2. Rôles des algues dans l'épuration.....	19
VI.3. Rôle de la température et de la lumière dans l'épuration.....	20
VII. Paramètres affectant la production	21
VII.1. La luminosité.....	21
VII.1.1. Effet de la photopériode	21
VII.1.2. Intensité lumineuse	22
VII.2. La Température	22
VII.3. Sels nutritifs.....	23
VII.4. Effet du pH	24
VII.5. Effet du Brassage	24
VII.6. L'oxygène dissous	25
VII.7. Le broutage zooplanctonique	25
VIII. Transformation des nutriments	26
VIII.1. Principe de la photosynthèse	26
VIII.1.1. La phase claire	26
VIII.1.2. La phase obscure.....	27
VIII.2. Transformation du carbone	27
VIII.3. Transformation des nitrates et phosphates	28

VIII.3.1. Cas de l'azote.....	28
VIII.3.2. Cas du phosphore.....	29
IX. Croissance algale	29
IX.1. La phase de latence ou d'induction.....	30
IX.2. La Phase exponentielle.....	30
IX.3. La Phase stationnaire.....	30
IX.4. La Phase de déclin.....	31
X. Valorisation de la biomasse algale	31
XI. Performance épuratoire du Chenal Algal à Haut Rendement	33
XII. Conclusion.....	36
Bibliographie	37
THÉORIE SUR L'AUTOFLOCCULATION	43
I. Introduction	44
II. Problématique de la récupération des algues.....	45
III. Quelques techniques classiques de récolte des microalgues.....	47
III.1. Coagulation et floculation chimique.....	47
III.1.1. Définition de la coagulation.....	47
III.1.2. Définition de la floculation.....	47
III.1.3. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par coagulation	47
III.2. Centrifugation	48
III.2.1. Définition de la centrifugation.....	48
III.2.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par centrifugation	49
III.3. Filtration	49
III.3.1. Définition de la filtration	49
III.3.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par filtration.....	49
III.4. Décantation	50
III.4.1. Définition.....	50
III.4.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par décantation	50
III.5. Flottation.....	51
III.5.1. Définition.....	51
III.5.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par flottation	51
IV. Autofloculation	52
IV.1. Définition et avantages de l'autofloculation	52
IV.1.1. Définition	52
IV.1.2. Avantages de l'autofloculation	52
IV.2. Mécanismes de l'autofloculation.....	53
IV.2.1. Précipitation de phosphates de calcium	55
IV.2.1.1. Saturation.....	56
IV.2.1.2. Solubilité.....	56
IV.2.2. Précipitation des phosphates de calcium dans le Chenal Algal à Haut Rendement.....	57
IV.2.3. Autres mécanismes complémentaires de l'autofloculation	58
IV.2.3.1. Biofloculation	58
IV.2.3.2. Co-floculation.....	59
V. Conclusion.....	61

Bibliographie	63
MODÈLE THERMODYNAMIQUE DE CALCUL DE LA SATURATION DE DIFFÉRENT COMPOSES	69
I. Introduction	70
II. Matériels et méthodes	71
II.1. Principe de calcul du modèle d'étude	71
II.1.1. Détermination des concentrations	71
II.1.2. Détermination des activités et coefficient d'activités des ions	72
II.1.3. Calcul des produits d'activité et de l'indice de saturation	73
II.1.4. Détermination de la force motrice	74
II.2. Hypothèses du modèle.....	74
II.3. Validation des résultats.....	75
II.3.1. Principe de calcul de Visual MINTEQ.....	76
II.3.1.1. Calcul des concentrations.....	76
II.3.1.2. Calcul de la force ionique.....	76
II.3.1.3. Calcul des activités.....	76
II.3.1.4. Calcul des coefficients d'activités.....	77
II.3.1.5. Calcul de l'indice de saturation	78
III. Résultats et discussions	78
III.1. Cas du modèle d'étude.....	78
III.1.1. Indice de saturation de différents composés	78
III.1.2. Force motrice de différents composés en fonction du pH	81
III.2. Cas de Visual MINTEQ.....	82
III.3. Comparaison entre le modèle de l'étude et Visual MINTEQ.....	83
III.3.1. Comparaison des indices de saturation pour le calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ	84
III.3.2. Comparaison des indices de saturation en Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ	85
III.3.3. Comparaison des indices de saturation en Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ.....	85
III.3.4. Comparaison des indices de saturation en Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ	86
III.3.5. Comparaison des indices de saturation en Fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ	87
IV. Conclusion.....	89
Bibliographie	90
ÉTUDE DES CHARGES DE SURFACE DES ALGUES ET DES PHOSPHATES DE CALCIUM.....	93
I. Introduction	94
II. Généralités	95
II.1. Origine de la stabilité.....	95
II.2. Double couche et potentiel zêta.....	96
II.2.1. Couche de Stern et Couche de Gouy (Edeline, 1988).....	96
II.2.2. Potentiel zêta.....	97
II.3. Origine des charges de surface	97
III. Matériels et méthodes	98
III.1. Matériels végétal et composé phosphaté.....	98

III.1.1.	Matériel végétal et condition de culture	98
III.1.2.	Phosphates de calcium.....	100
III.2.	<i>Techniques de mesure</i>	100
III.2.1.	Titration colloïdal	101
III.2.1.2.	Choix de l'indicateur	101
III.2.1.3.	Titration des réactifs.....	101
III.2.1.4.	Algues	102
III.2.1.5.	Phosphates de calcium	103
III.2.2.	Mesure du potentiel zêta des algues et des phosphates de calcium	103
III.2.2.1.	Algues	103
III.2.2.2.	Phosphates de calcium	104
III.2.3.	Détermination du point isoélectrique.....	104
IV.	Résultats et discussions	105
IV.1.	<i>Charge surfacique des algues et des phosphates de calcium par titration colloïdal</i>	105
IV.1.1.	Algues	105
IV.1.2.	Phosphates de calcium.....	107
IV.1.3.	Conclusion partielle.....	109
IV.1.4.	Rapport de charge.....	109
IV.2.	<i>Mesure du potentiel zêta</i>	113
IV.2.1.	Algues	113
IV.2.2.	Phosphates de calcium.....	114
IV.2.3.	Conclusion partielle.....	116
IV.3.	<i>Détermination du point isoélectrique</i>	117
IV.3.1.	Détermination du point isoélectrique des algues	117
IV.3.2.	Détermination du point isoélectrique du phosphate de calcium	119
IV.3.3.	Conclusion partielle.....	120
V.	Conclusion.....	121
	Bibliographie	124
	ESSAIS D'AUTOFLOCCULATION.....	127
I.	Introduction	128
II.	Matériels et méthodes	129
II.1.	<i>Biomasse algale</i>	129
II.1.1.	Chlorelles	129
II.1.2.	Scenedesmus	129
II.1.3.	Chlamydomonas	129
II.2.	<i>Taille des algues</i>	130
II.3.	<i>Essais d'autoflocculation</i>	131
II.3.1.	Essais en jar test à partir de biomasse provenant du chenal algal à haut rendement d'Arlon	132
II.3.2.	Essais en jar test à partir de biomasse provenant du milieu de culture et du CAHR d'Arlon.....	134
III.	Résultats et discussions	135
III.1.	<i>Essais d'autoflocculation avec de la biomasse algale du CAHR</i>	135
III.1.1.	Influence du pH	135
III.1.2.	<i>Effet du calcium et du phosphate</i>	136
III.1.3.	<i>Conclusion partielle</i>	140
III.2.	<i>Essais d'autoflocculation avec la biomasse du CAHR et des souches pures</i>	141
III.2.1.	Essais avec les algues du CAHR	141
III.2.1.1.	Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	141
III.2.1.2.	Effet du calcium phosphate amorphe ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)	143
III.2.1.3.	Effet de l'Octacalcium Phosphate ($\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$)	145

III.2.1.4. Effet de l'Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).....	147
III.2.2. Essai avec des souches pures.....	148
III.2.2.1. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et <i>Scenedesmus</i>	149
III.2.2.2. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et <i>Chlorelle</i>	154
III.2.2.3. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et <i>Chlamydomonas</i>	157
V. Conclusion.....	161
SUIVI ET GESTION DU CHENAL ALGAL A HAUT RENDEMENT	165
I. Introduction	166
II. Matériels et méthodes	167
II.1. Description des pilotes.....	167
II.1.1. Description du Chenal algal pilote d'Arlon (Belgique)	167
II.1.2. Description du Chenal algal de Marrakech (Maroc)	169
II.2. Echantillonnage.....	171
II.3. Méthodes d'analyse	171
II.3.1. Température, oxygène dissous, pH, conductivité	171
II.3.2. Matières en suspension, volatiles et sels nutritifs	171
II.3.3. Identification et dénombrement des cellules algales	172
II.3.4. Mesure de l'activité photosynthétique	172
III. Résultats et discussions	172
III.1. Conditions expérimentales	172
III.1.1. Cas du chenal algal pilote d'Arlon	172
III.1.2. Cas du Chenal algal de Marrakech	174
III.2. Évolution de la densité relative	175
III.2.1. Cas du CAHR pilote d'Arlon	175
III.2.2. Cas du CAHR de Marrakech	177
III.3. Évolution de la densité algale et des matières en suspensions (MES)	178
III.3.1. Cas du CAHR pilote d'Arlon	178
III.3.2. Cas du CAHR de Marrakech	180
III.4. Évolution des ions orthophosphates et calciums	181
III.4.1. Cas du chenal pilote d'Arlon	181
III.4.2. Cas du CAHR de Marrakech.....	183
III.4.3. Conclusion partielle.....	185
III.5. Variation des paramètres nycthémeraux.....	186
III.5.1. Évolution de l'oxygène dissous, pH, température et la conductivité avant la phase d'autofloculation	186
III.5.2. Evolution de l'oxygène dissous, pH, température et la conductivité pendant les épisodes d'autofloculation.....	188
III.5.3. Conclusion partielle	189
III.6. Étude de l'activité photosynthétique des microalgues du chenal.....	190
III.6.1. L'efficacité photosynthétique par mesures fluorimétriques.....	190
III.6.2. L'efficacité photosynthétique par mesure d'oxymétrie	191
V. Conclusion.....	193
Bibliographie	196
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	198
ANNEXES	204

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Schématisation du Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR)

Figure I-2 : Procédés de l'épuration des eaux usées par la symbiose algues-bactéries (Oswald, 1977)

Figure I-3 : Exemple de courbe de croissance

Figure I-4: A conceptual process for producing microalgal oil for biodiesel (Chisti, 2007)

Figure III-1 : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques et non apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

Figure III-2 : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

Figure III-3 : Évolution de la force motrice de différents composés apatiques et non apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

Figure III-4 : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide de Visual MINTEQ

Figure III-5: Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide de Visual MINTEQ

Figure III-6 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Figure III-7 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Figure III-8 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Figure III-9 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Figure III-10 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual Minteq

Figure IV-1 : Répartition des contre-ions dans la double couche entourant une particule chargée négativement colloïdale

Figure IV-2 : Représentation du potentiel zêta en fonction la distance de la particule

Figure IV-3 : Préparation du milieu de culture

Figure IV-4 : protocole de repiquage des algues

Figure IV-5 : Culture algale

Figure IV-6 : Montage expérimental mis en œuvre pour les titrages colloïdaux

Figure IV-7 : Montage expérimental mis en œuvre pour la détermination des PZC

Figure IV-8 : Charge surfacique de trois souches pures d'algues (*Chlorelles* ($1,9 \cdot 10^7$ cell/mL, $12,3$ m²/L), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^7$ cell/mL, $56,5$ m²/L), *Chlamydomonas* ($1,6 \cdot 10^7$ cell/mL, $32,1$ m²/L)) cultivées sous une intensité lumineuse de 55 μmol/m².s et à 25°C et un mélange de ces trois souches algales ($6,8 \cdot 10^6$ cell/mL, $4,32$ m²/L) provenant du CAHR en fonction du pH

Liste des figures

Figure IV-9 : Charge de surface des phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (89 m^2/g), $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (106 m^2/g), $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, (118,37 m^2/g) et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (19,5 m^2/g)) en fonction du pH. La détermination des charges s'est faite par titrage direct avec le PVSK (0,59 méq/g) comme polymère anionique à 25°C

Figure IV-10 : Évolution du rapport de charge entre coagulant et algues du chenal en fonction du pH

Figure IV-11 : Évolution du rapport de charge entre coagulant-*Chlorelle* en fonction du pH

Figure IV-12 : Évolution du rapport de charge entre coagulant –*Chlamydomonas* en fonction du pH

Figure IV-13 : Évolution du rapport de charge entre coagulant –*Scenedesmus* en fonction du pH

Figure IV-14 : Masse précipitables de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES maximales dans le chenal pilote d'Arlon

Figure IV-15 : Mesure du potentiel zêta de trois souches pures d'algues (*Chlorelles* ($1,9 \cdot 10^7$ cell/mL, 1,2 m^2/L), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^7$ cell/mL, 5,65 m^2/L), *Chlamydomonas* ($1,6 \cdot 10^7$ cell/mL, 3,21 m^2/L)) cultivées sous une intensité lumineuse de 55 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ et à 25°C et un mélange de ces trois souches algales ($6,8 \cdot 10^6$ cell/mL, 0,13 m^2/L) provenant du CAHR en fonction du pH. Ces cultures subissent sonification de 1 minute avant la mesure électrophorétique du potentiel

Figure IV-16 : Mesure du potentiel zêta des phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (89 m^2/g), $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (106 m^2/g), $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, (118,37 m^2/g) et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (19,5 m^2/g)) en fonction du pH. Les phosphates de calcium sont placés dans une solution d'eau déminéralisée, subissent une sonification pendant 5 minutes suivies d'une agitation pendant 15 minutes avant la mesure électrophorétique du potentiel

Figure IV-17 : Mesure du potentiel zêta et l'électromobilité à différents pH. Étude réalisée par Ma *et al.* (2003)

Figure IV-18 : Potentiel zêta de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ en fonction du pH. Valeurs expérimentales obtenues par Burke et Nancollas (1999)

Figure IV-19 : Détermination du PZC de trois souches pures d'algues (*Chlorelles* ($1,9 \cdot 10^8$ cell/mL, 0,012 m^2/g), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^8$ cell/mL, 0,056 m^2/g), *Chlamydomonas* ($1,6 \cdot 10^8$ cell/mL, 0,03 m^2/g)) cultivées sous une intensité lumineuse de 55 $\mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ et à 25°C fonction du pH

Figure IV-20: Détermination du PZC du $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (106 m^2/g) en fonction du pH

Figure V-1 : Photographie du Granulomètre Laser Coulter LS 100

Figure V-2 : Photographie d'essais d'autofloculation en jar-tests

Figure V-3: Effet du pH sur l'efficacité moyenne de récolte d'une biomasse algale constitué à 87 % de *Chlorelle*, 6,4 % de *Chlamydomonas* et 6,6 % de *Scenedesmus*. La densité algale de la suspension est de $6,3 \cdot 10^6$ cell/mL correspondants à une biomasse fraîche de 356 mg /L avec des concentrations initiales en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectives de 1,3 mM et 0,54 mM

Figure 4: Effet des ions Ca^{2+} sur l'efficacité de la floculation de mélange algal (95 % de *Chlorelle*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et PO_4^{3-} 0,1 mM. La densité algale de la suspension est de $1 \cdot 10^6$ cell/mL correspondant à une biomasse fraîche de 256 mg /L

Figure V-5 : Effet des ions Ca^{2+} sur l'efficacité de la floculation du mélange algal (95 % de *Chlorelle*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et PO_4^{3-} 0,2 mM. La densité algale de la suspension est de $1 \cdot 10^6$ cell/mL correspondant à une biomasse fraîche de 256 mg /L

Figure V-6 : Effet des ions PO_4^{3-} sur l'efficacité de l'autofloculation du mélange algal (95 % de *Chlorelle*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et Ca^{2+} 2,5 mM. La densité algale de la suspension est de $1 \cdot 10^6$ cell/mL correspondant à une biomasse fraîche de 256 mg /L

Figure V-7 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-7

Liste des figures

- Figure V-8** : Efficacité de la floculation en fonction $\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / μeq algal suivant les rapports de charge définie dans le tableau V-7 et le rapport de masse (Figure V-7) à différents pH
- Figure V-9** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-8
- Figure V-10** : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / μeq mélange algal suivant les rapports de charge définie au tableau V-8 et le rapport de masse (Figure V-9) à différents pH
- Figure V-11** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-9
- Figure V-12** : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / μeq mélange algal suivant les rapports de charges définis au tableau V-9 et le rapport de masse (Figure V-11) à différents pH
- Figure V-13** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-10
- Figure V-14** : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / μeq mélange algal suivant les rapports de charges définis au tableau 10 et le rapport de masse (Figure 13) à différents pH
- Figure V-15** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Scenedesmus* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-11
- Figure V-16** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Scenedesmus* suivant les rapports de charges définis au tableau V-11 et le rapport de masse (Figure V-15) à différents pH
- Figure V-17** : Volume occupé par des particules de *Scenedesmus non* floculées (pH 7, 25°C, MES = 970 mg/L) en fonction leur taille
- Figure V-18** : Volume occupé par des particules de *Scenedesmus* floculées en fonction leur taille
- Figure V-19** : Observation microscopique des floes de *Scenedesmus* obtenus après floculation
- Figure V-20** : Images prises lors des essais de floculation
- Figure V-21** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlorelle* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-12
- Figure V-22** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Chlorelles* suivant les rapports de charges définies dans le tableau V-12 et le rapport de masse (Figure V-21) à différents pH
- Figure V-23** : Volume occupé par des particules de *Chlorelles non* floculé (pH 7, 25°C, MES = 647 mg/L) en fonction leur taille
- Figure V-24** : Volume occupé par des particules de *Chlorelles* floculées en fonction leur taille
- Figure V-25** : Observation microscopique des floes de *Chlorelles* obtenus après floculation
- Figure V-26** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlamydomonas* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-13
- Figure V-27** : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Chlamydomonas* suivant les rapports de charges définies dans le tableau V-13 et les rapports de masse (Figure V-26) à différents pH
- Figure V-28** : Volume occupé par des particules de *Chlamydomonas non* floculé (pH 7, 25°C, MES = 460 mg/L) en fonction leur taille
- Figure V-29** : Volume occupé par des particules de *Chlamydomonas* floculées en fonction
- Figure V-30** : Observation microscopique des floes de *Chlamydomonas* obtenus après floculation leur taille

Liste des figures

Figure VI-1 : Chenal algal en plexiglas installé à Arlon

Figure VI-2 : Système d'air lift

Figure VI-3 : Le Chenal Algal à Haut Rendement de Marrakech avec ses deux systèmes d'agitation (roue à aubes ou air lift)

Figure VI-4 : Moyenne journalière du rayonnement solaire et de la température de l'air sur le site de Marrakech (février 2010 à mai 2010). *Données obtenues de la station météo de Saada (Marrakech). Les valeurs représentées sont les moyennes des données journalières pendant la durée de l'étude*

Figure VI-5 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sorties du CAHR d'Arlon (Période II, III et IV)

Figure VI-6 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sorties du CAHR d'Arlon (période V et VI)

Figure VI-7 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sortie du CAHR de Marrakech (période VII)

Figure VI-8 : flocs d'algues dans l'effluent du CAHR, (A) après 50 jours, (B) après 78 jours, (C) decantabilité des flocs après 78 jours: échantillon initial complètement mélangé, (D) échantillon après 30 min de sédimentation

Figure VI-9 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période II

Figure VI-10 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période VII

Figure VI-11 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphates dans le CAHR à Arlon en période II

Figure VI-12 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR à Arlon en période II

Figure VI-13 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphate dans le CAHR de Marrakech (Période VII)

Figure VI-14 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR de Marrakech (Période VII)

Figure VI-15 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avant l'autofloculation en période II

Figure VI-16 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR de Marrakech avant réalisation de l'autofloculation en période VII

Figure VI-17 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avec la réalisation de l'autofloculation en période II

Figure VI-18 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR de Marrakech avec la réalisation de l'autofloculation pendant la période VII

Figure VI-19 : Vitesse de transport des électrons (u.a) en fonction de l'intensité lumineuse ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) avant et après l'autofloculation (Période VI)

Figure VI-20: Évolution de la vitesse d'échange d'oxygène en fonction du flux de photons photosynthétiques avant et après l'établissement de l'autofloculation (période VI)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Comparaison entre les paramètres hydrodynamiques de différentes installations CAHR (Zouhir, 2008)

Tableau I-2 : Comparaison des paramètres physiques des installations CAHR

Tableau II-1 : Différents composés de phosphates de calcium (Molle, 2003)

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'effluent utilisé pour les simulations thermodynamiques

Tableau IV-1 : Concentration des différents composés du milieu de culture

Tableau IV-2 : Milieu de culture

Tableau IV-3 : Masse des différents phosphates de calcium susceptibles de précipiter en fonction du pH

Tableau IV-4 : Plage de pH pour la réalisation de l'autofloculation en fonction des phosphates de calcium et les algues

Tableau IV-5 : Tableau synthétique des charges algales et des phosphates de calcium obtenus par différents techniques

Tableau V-1 : Caractérisation de l'effluent

Tableau V-2 : Caractérisation de l'échantillon

Tableau V-3 : Caractérisation du milieu testé

Tableau V-4 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 2,25 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,09$

Tableau V-5 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,25 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,17 \text{ mM}$

Tableau V-6 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 2,1 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,098 \text{ mM}$

Tableau V-7 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le rapport de charge à différents pH

Tableau V-8 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et du rapport de charge à différents pH

Tableau V-9 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et du rapport de charge à différents pH

Tableau V-10 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et du rapport de charge à différents pH

Tableau V-11 : Charge des *Scenedesmus*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du rapport de charge en fonction du pH

Tableau V-12 : Charge des *Chlorelles*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le rapport de charge à différent pH

Liste des tableaux

Tableau V-13 : Charge des *Chlamydomonas*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le rapport de charge à différents pH

Tableau VI-1 : Composition de l'eau usée synthétique utilisée pour la culture des algues dans un chenal algal pilote (Reinsink, 1974)

Tableau VI-2 : Caractérisation du milieu synthétique

Tableau VI-3 : Caractérisation de l'effluent (valeurs moyennes) alimentant le CAHR de Marrakech

Tableau VI-4 : Conditions expérimentales appliquées au CAHR d'Arlon

Tableau VI-5 : Conditions expérimentales appliquées au CAHR de Marrakech

Tableau VI-6 : Tableau récapitulatif des conditions externes et internes de fonctionnement du CAHR juste avant la floculation des algues

Tableau VI-7: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,25 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,1 \text{ mM}$

Tableau VI-8: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,99 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,17 \text{ mM}$

Tableau VI-9 : Tableau comparatif des conditions d'autofloculation

Tableau VI-10 : Variables physico-chimiques et photosynthétiques mesurées avant la réalisation de l'autofloculation des les CAHR d'Arlon et Marrakech

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ai	Activités des espèces i
ABS_{PSII} :	Flux de lumière absorbée par le photosystème II
ADP :	Adénosine Diphosphate
ATP :	Adénosine Triphosphate
BDS :	Bassins de stabilisation
BF :	Bassins facultatifs
C :	Carbone
C_i :	Concentration molaire de l'espèce i,
C_m :	Concentration massique
CAHR :	Chenal Algal à Haut Rendement
Ca^{2+} :	Ions
$CaCO_3$:	Calcite
Ce:	Concentration de l'élément polluant à l'entrée de la filière
Cs:	Concentration de l'élément polluant à la sortie de la filière
CF :	Coliformes fécaux
cal/cm ² .j :	Calorie par centimètre carré et par jour
CO ₂ :	Dioxyde de carbone
cm/s :	Centimètre par seconde
$Ca_5(PO_4)_3OH$:	Hydroxyapatite
$Ca_4H(PO_4)_3$:	Octacalcium phosphate
$Ca_5(PO_4)_3Cl$:	Chloroapatite,
$Ca_3(PO_4)_2$ cristallin :	Tricalcium phosphate
$Ca_3(PO_4)_2$ amorphe :	Phosphate de calcium amorphe
CTAB :	Bromure d'hexadécylcéthyl-triméthylammonium
Cell/mL :	Cellules par millilitre
DBO :	Demande biochimique en oxygène
DCO :	Demande chimique en oxygène
Div.J ⁻¹ :	Nombre de Divisions par jour ou temps de dédoublement
Ez :	Coefficient de diffusion axiale
ETR :	Vitesse du transport d'électrons
F' _M :	Intensité de fluorescence maximale pendant l'éclair saturant
F _S :	Intensité de fluorescence initiale au début de l'éclair saturant
FSE :	Flux spécifique éliminé
Gent't :	Durée d'une génération
H ⁺ :	Ions hydrogène
HCO ₃ ⁻ :	Bicarbonate
HCl :	Chlorure d'hydrogène
ha :	Hectare
I :	Insolation
IP :	Produit ionique
IS :	Indice de saturation
j :	Jour
KWH :	Kilowatt heure
LHR :	Lagunage à haut rendement

Liste des abréviations

MES :	Matières en suspension
m :	Mobilité
m/s :	Mètre par seconde
mg/L :	Milligramme par litre
mM :	Millimolaire
PEC :	Polymères Exo-Cellulaires
MM :	Masse molaire
mV :	Millivolt
méq :	Milliéquivalent
n :	Nombre de réacteurs en série
NADPH :	Nicotinamide Adénine Dinucléotide phosphate
N :	Azote
NH ₄ ⁺ :	Ammonium
NaOH :	Hydroxyde de sodium
O ₂ :	Dioxygène
OH ⁻ :	Hydroxide
o-Tb :	3-amino-7-diméthylamino- 2-méthyl-phénothiazine-5-ium chlorure
P :	Phosphate
Pe :	Nombre de Peclets
PO ₄ ³⁻ :	Orthophosphate
pH :	Potentiel d'hydrogène
PZC :	Point isoélectrique
PVSK :	Poly-VinylSulfate de Potassium
PDDA :	Chlorure de poly diallyldiméthylammonium
PFD :	Intensité de la lumière incidente
Q _e :	Débit à l'entrée
Q _s :	Débit à la sortie
T :	Température absolue en degrés kelvins
t :	Température en degrés centigrades
T _c :	Temps de circulation
U _c :	Vitesse de circulation
UV :	Ultra violet
W/m ² :	Watt par mètre carré
Y :	Quantité de pollution éliminée
Z _i :	Valence de l'espèce ionique i.
g/mol :	Gramme par mole
°C :	Degré Celsius
γ _i :	Coefficient d'activité de l'ion i
ζ :	Potentiel zêta
η :	Viscosité de la solution
ε :	Permittivité électrique de la solution.
σ :	Charge par unité de surface
µéq/g MS :	Microéquivalent par gramme de matières sèches
ΦPSII :	Rendement photochimique du PSII à la lumière.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction

La communauté internationale est confrontée à deux situations paradoxales, d'une part elle doit faire face à la rareté des ressources en eau, et d'autre part elle doit gérer l'excès d'eau en période de risques hydrométéorologiques. À ceci s'ajoutent les pollutions de l'eau résultant des différentes utilisations de celle-ci (agriculture, industrie et ménages). Dans certains pays cette pollution des eaux liée aux activités anthropiques s'est considérablement accrue pour atteindre ces dernières années des seuils inquiétants. Afin de préserver le milieu naturel et les ressources en eau, ainsi que préserver la santé des populations, il apparaît dès lors nécessaire que les eaux usées soient épurées avant leur rejet ou avant leur réutilisation en agriculture. Dans cette optique, les eaux usées sont généralement acheminées dans des stations d'épuration pour y subir trois grands types de traitement : un traitement primaire suivi d'un traitement secondaire pour finir par un éventuel traitement tertiaire.

Le traitement primaire consiste à la suppression des matières flottantes ou en suspension dans le milieu par des techniques physiques ou chimiques (décantation, filtration, coagulation, floculation). Quant au traitement secondaire (biologique), il permet la décomposition de la matière organique grossière (complexe) en de molécules simples en faisant appel à des bactéries soit aérobies ou anaérobies. On distingue entre autres, les boues activées, les disques biologiques, le lit bactérien, les différents types de lagunage et filtres plantés. Par ailleurs, la plupart des effluents présentent généralement de fortes concentrations en azote et phosphore, causes de l'eutrophisation des cours d'eau récepteurs. Ainsi, après le traitement secondaire, si les eaux contiennent encore des teneurs en azote et phosphate au-delà des seuils permis, celles-ci peuvent subir un traitement tertiaire. Le traitement tertiaire qui est un traitement plus poussé vise à réduire la teneur en azote en phosphore à des valeurs très basses et la désinfection éventuelle des eaux. Parmi les différents types de traitements tertiaires développés on retrouve principalement les procédés physico-chimiques comme la coagulation au moyen de produits chimiques et la filtration (Metcalf et Eddy, 1991). Ces traitements bien qu'efficaces présentent néanmoins des inconvénients majeurs tels que leurs coûts élevés. Un autre inconvénient majeur de ces traitements du point de vue des ressources, est la perte de nutriments potentiellement utilisables par la génération de boues difficilement valorisables à cause des produits chimiques qu'elles contiennent (De la Noüe *et al.*, 1992). Cependant, il existe des traitements tertiaires biologiques qui, par l'utilisation des microorganismes, permettent de contourner certains des problèmes associés aux technologies conventionnelles. Un des modes d'épuration tertiaire biologique possible des eaux usées consiste à éliminer, par le biais de la croissance de micro-algues, les ions inorganiques (NH_4^+ ,

Introduction générale

NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) présents dans l'effluent secondaire des stations d'épuration (Lavoie et De la Noüe, 1984). Ce type de traitement vise la réutilisation possible de la fraction liquide et l'utilisation de la biomasse produite à des fins alimentaires ou d'extraction de sous-produits à valeurs ajoutées (Lavoie et De la Noüe, 1984). L'utilisation des systèmes de lagunage, notamment le Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR) pour l'épuration des eaux usées, représente une alternative économique et efficace face aux systèmes traditionnels de traitement des eaux. Le faible temps de séjour, la faible profondeur des bassins combinés à l'agitation mécanique dans le CAHR, sont les principaux éléments qui optimisent la production de microalgues, offrant la possibilité de récupération des eaux traitées par son utilisation en irrigation notamment et la valorisation de la biomasse produite (Lavoie et De la Noüe, 1984; Borowitzka, 1986; El Halouani, 1990; Pulz, 2001; Dekayir, 2008). C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il est nécessaire de séparer la biomasse de l'effluent traité, même si la biomasse algale elle-même en faibles concentrations, peut avoir un effet bénéfique sur ces cultures.

Cependant, la récupération de la biomasse algale produite par le CAHR peut-être entravée par :

- Le niveau technologique requis et l'aspect économique (Lavoie et De la Noüe, 1984; Lavoie *et al.*, 1986) ;
- La petite taille des microalgues (5-50 μm) (Tenney *et al.*, 1969);
- Leur faible densité, en moyenne 1,2 g/cm^3 et pouvant descendre jusqu'à 1,02 g/cm^3 (Lavoie *et al.*, 1986; Pieterse et Cloot, 1997), qui limite de ce fait la capacité de sédimentation ;
- La faible concentration, entre 200 et 600 mg/L (Oswald *et al.*, 1960);
- La mobilité des algues qui diminue la stabilité des floccs (Suknik et Shelef, 1984).

Tous ces éléments font que la récupération de la biomasse algale qui constitue un aspect important du système d'épuration est considérée comme un obstacle technologique et économique majeur (Lavoie et De la Noüe, 1984; Suknik et Shelef, 1984; Suknik *et al.*, 1985; Poelman *et al.*, 1997; Grima *et al.*, 2003). Toutefois, suivant les conditions naturelles du milieu, il peut y avoir formation et rassemblement spontané de floccs de microalgues photosynthétiquement actives (Oswald, 1978; Lavoie et De la Noüe, 1987). Ce phénomène connu sous le nom d'autofloculation, se présente comme une piste prometteuse pour la récolte des microalgues. C'est dans ce cadre qu'intervient notre étude dont le thème : « **Étude l'autofloculation de la biomasse algale dans un chenal algal à haut rendement** ».

Objectifs de l'étude

Cette étude permettra de rassembler des informations sur des travaux déjà réalisés (Présentation du CAHR et des microalgues, théories et mécanismes de l'autofloculation) afin de mieux comprendre le fonctionnement du CAHR et établir des hypothèses de travail sur l'autofloculation dans un premier temps. Dans un second temps, il s'agira de déterminer les mécanismes réellement impliqués dans l'autofloculation ainsi que les conditions optimales nécessaires à la réalisation de ce phénomène en vue d'une part, d'optimiser le procédé de récolte des microalgues et d'autre part, de réduire les coûts de gestion de la station.

Afin de parvenir à cet objectif, nous suivrons la démarche suivante :

- ✚ Réaliser une étude bibliographique sur le CAHR, les microalgues et l'autofloculation ;
- ✚ Déterminer les précipités impliqués dans le phénomène d'autofloculation à partir d'une étude thermodynamique ;
- ✚ Étudier l'interaction algues-floculants au travers d'une étude des charges de surface ;
- ✚ Réaliser de tests d'autofloculation (simulée, puisqu'ici on ajoute les produits qui devraient être obtenus par précipitation naturelle) en jar test à partir d'une biomasse provenant d'un CAHR et d'un milieu de culture ;
- ✚ Suivre l'évolution de la biomasse algale et des paramètres physiques, chimiques et biologiques dans le CAHR en fonction de la variation des conditions environnementales et du milieu.

Ce document est divisé en six grands chapitres :

Dans le chapitre 1, l'accent sera mis d'une part, sur la présentation générale du CAHR et d'autre part, sur le rôle de la biomasse algale se développant dans ce système d'épuration et sur les voies possibles de valorisation des microalgues. Le deuxième chapitre présente un état des connaissances sur les différentes méthodes de récolte de la biomasse algale existante en général, mais est essentiellement consacré à l'autofloculation (hypothèses, théories, mécanismes et conditions optimales de réalisation).

Cette étude a engendré la mise en place d'un modèle thermodynamique de calcul de l'indice de saturation (IS) de différents composés susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation et dont les résultats sont comparés à ceux d'un modèle d'équilibre chimique existant (Visual MINTEQ) constitue le troisième chapitre.

Introduction générale

Le chapitre 4 présente les mesures des charges de surface, le potentiel zêta et les points isoélectriques des phosphates de calcium et de la biomasse algale qui se développent dans le CAHR.

Le chapitre 5 permet de déterminer les doses optimales en ions calciums et orthophosphates ainsi que les rapports de masse et de charge optimum entre flocculant (Dicalcium Phosphate Dihydrate, Octacalcium Phosphate, Hydroxyapatite et Calcium Phosphate Amorphe) et algue nécessaires pour une floculation maximale de la biomasse. En outre, la taille de particules floculées est également caractérisée afin de démontrer l'effectivité de l'autofloculation.

Enfin, le chapitre 6 porte sur le suivi de l'influence de conditions environnementales et expérimentales sur l'évolution de la biomasse algale dans une installation pilote et une installation réelle de traitement d'effluents par culture de microalgues installées au campus d'Arlon (eaux usées synthétiques) et Marrakech (eaux usées domestiques).

Nous terminerons par la conclusion générale et les perspectives.

Bibliographie

- **De la Noüe, J., G. Laliberte and D. Proulx (1992).** "Algae and wastewater." *Journal of Applied Phycology* 4: 247-254.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. Thèse de Doctorat, Sciences et Gestion de l'Environnement, Campus d'Arlon, Université de Liège: 184p.
- **El Halouani, H. (1990).** Lagunage à haut rendement: Caractérisation physico-chimique de l'écosystème. Etude de son aptitude à l'élimination de l'azote et du phosphate dans l'épuration des eaux usées. Thèse de Doctorat, Unité de formation et de recherche pharmaceutique. Montpellier I: 154p.
- **Grima, E. M., E.-H. Belarbi and F. G. A. Fernandez (2003).** "Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics." *Biotechnology Advances* 20: 491-515.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1984).** "Récupération de microalgues en eaux usées: études comparative de divers agents flocculants." *Canadian Journal of Civil Engineering* 11: 266-272.
- **Lavoie, A., J. L. Mouget and J. De la Noüe (1986).** "Measurement of freshwater micro-algal cell density with Percoll density gradients." *Journal of Microbiological Methods* 4(5-6): 251-259.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: Auto- or bioflocculation?" *Biotechnology and bioengineering* 30: 852-859.
- **Metcalf and Eddy (1991).** *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse.* 3rd edition, McGraw-Hill Int. Ed., Singapore.
- **Oswald, W. J. (1978).** The engineering aspects of microalgae. *CRC Handbook of Microbiology* 2: 519-552.
- **Oswald, W. J., C. G. Golueke and W. U. Wayne (1960).** *Biological Transformation of Solar Energy. Advances in Applied Microbiology*, Academic Press 2: 223-262.
- **Pieterse, A. J. H. and A. Cloot (1997).** "Algal cells and coagulation, flocculation and sedimentation processes." *Water Science Technology* 36(4): 111-118.

Introduction générale

- **Poelman, E., N. De Pauw and B. Jeurissen (1997).** "Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae." *Resources, Conservation and Recycling* **19**(1): 1-10.
- **Pulz, O. (2001).** "Photobioreactor: production système for phototrophic Microorganism." *Applied Microbial Biotechnology* **57**: 287-293.
- **Sukenik, A., W. Schröder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal Autoflocculation-Verification and Proposed Mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**: 142-147.
- **Tenney, M. W., W. F. Echelberger Jr, R. G. Schuessler and J. L. Pavoni (1969).** "Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes." *Applied microbiology* **18**(6): 965-971.

Chapitre I

ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LE CHENAL ALGAL A HAUT RENDEMENT (CAHR) ET SUR LES MICROALGUES QUI S'Y DÉVELOPPENT

I. Introduction

Les eaux usées domestiques et industrielles déversées sans prétraitement dans les cours d'eau ou infiltrées dans la nappe posent des problèmes sérieux pour l'homme et les écosystèmes adjacents. En effet, le rejet de ces eaux usées urbaines constitue l'un des principaux moyens de dissémination des maladies à transmission hydrique tels que le choléra et la diarrhée. La préservation de la santé publique et la préservation des écosystèmes nécessite alors le recours à l'épuration des eaux usées avant leur rejet dans les milieux récepteurs. Pour cela, diverses méthodes de traitements des eaux usées ont été mises en place pour rejeter dans la nature des eaux relativement « propres » (Edeline, 1997). Parmi ces méthodes, on peut citer les méthodes intensives (la boue activée, le lit bactérien, les biodisques) et les méthodes extensives (le lagunage, les filtres plantés de roseaux, etc). Les méthodes intensives permettent de réduire la Demande Biochimique en Oxygène (DBO), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), les teneurs en azote et phosphore. Cependant, elles posent non seulement des problèmes tels que le coût élevé d'investissement et de fonctionnement et nécessitent un personnel de qualité pour le suivi et l'entretien (Berland *et al.*, 2001; Rami et El Hamouri, 2001; Pearson, 2005). Pour combler en partie ces limites, il s'est développé depuis quelques années les systèmes de lagunage notamment le Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR) afin d'épurer les eaux usées (Koné *et al.*, 2002; Radoux *et al.*, 2002; Vassel *et al.*, 2004).

Ce type de traitement a l'avantage de la réutilisation possible de la fraction liquide et l'utilisation de la biomasse produite à des fins alimentaires ou d'extraction de sous-produits à valeur ajoutée (Lavoie et De la Noüe, 1984). Ce système se distingue des bassins facultatifs classiques (BF) par trois caractéristiques : la faible profondeur des bassins (0,3 à 0,6 m), l'agitation mécanique permanente et le temps de séjour court (2 à 12 jours selon les conditions climatiques d'implantation de la step). Il peut donc représenter une alternative économique et efficace aux systèmes traditionnels des eaux. Ces caractéristiques permettent une réduction des surfaces nécessaires aux traitements des eaux usées (Oswald *et al.*, 1957; Nurdogan, 1988; El Halouani, 1990; El Halouani *et al.*, 1992). Toutefois, diverses études soulignent que l'efficacité de ce système peut varier largement selon les conditions expérimentales choisies à savoir le temps de séjour, la profondeur, le rapport surface/volume, la vitesse de circulation, la localisation, etc. Ainsi, une base de données décrite auparavant par

Effebe *et al.* (2004) et actualisée par Zouhir (2008) résume dans les tableaux I-1 et I-2 les paramètres physiques et hydrodynamiques de CAHR à travers le monde.

Tableau I-1 : Comparaison entre les paramètres hydrodynamiques de différentes installations CAHR (Zouhir, 2008)

Station	Surface (m ²)	Profondeur (m)	Uc (cm.s ⁻¹)	Tc (min)	Pe	Ezl (m ² .s ⁻¹)	n
Saada (Marrakech)	510-544	0,55	7,69 – 13,47	30 – 52	74 - 199	0,09 – 0,44	37 - 100
Pilote Arlon	2,4	0,12	7,51 – 13,72	4,46 – 2,43	255- 280	0,005 – 0,009	128 - 141
Ouarzazate	3023	0,4	5,14	251	100	0,4	50
Rabat	976	0,35 – 0,5	7,92	78	192	0,66	96

Avec:

Tc: temps de circulation (min)

Uc: vitesse de circulation (cm.s⁻¹)

Pe : nombre de Peclet (sans dimension)

Ezl : coefficient de diffusion axiale (m².s⁻¹)

n : nombre de réacteurs en série

Tableau I-2 : Comparaison des paramètres physiques des installations CAHR

Site	Surface (m ²)	Volume (m ³)	Vitesse des fluides (cm.s ⁻¹)	Profondeur (m)	Temps de séjours (j)	Auteurs
Essada- Marrakech (Air Lift)	544	288	7,69-13,48	0,55	6,6	(Zouhir <i>et al.</i> , 2006)
Essada- Marrakech (Roue à Aubes)	510	255	5,19-12,6	0,55	6,6	(Zouhir <i>et al.</i> , 2006)
Sidi bou Ali –Tunisie	0,6	0,09		0,16	10	(Allay <i>et al.</i> , 2003)
Rabat-Maroc	976	390		0,35 - 0,5	4	(El Hamouri <i>et al.</i> , 1995)
Auchincruive – Ecosse	13,1	3,1		0,24	5	(Cromar <i>et al.</i> , 1996)
Ecosse	13,2		21	0,12 - 0, 34		(Azov et Shelef, 1982)
	8,6	5,2		0,6		
Adelaïde –Australie	8,8	5,3		0,6		
	8,7	2,6		0,3		(Kroon <i>et al.</i> , 1989)
	8,4	2,5		0,3		
Mèze – France	48		15 - 20	0,35	8	
	100		15 - 20	0,3 – 0,6	4 - 8	(Picot <i>et al.</i> , 1991)
Californie – USA	2185		5 - 30	0,6		(Nurdogan et Oswald, 1995)
Pilote- Marrakech	2,4	0,290	7,51-13,72	0.12	4-10	(Vasel <i>et al.</i> , 2004)
Attaouia- Marakech	6400	3200		0,5		(El Hamouri <i>et al.</i> , 1995)
Méze – France	48	16,8	15	0,35	8	(Canovas <i>et al.</i> , 1996)
Ngatea – Nouvelle-Zélande	128	37,5	15	0,3		(Craggs <i>et al.</i> , 2002)
Barcelone-Espagne	1,54		9	0,3		(García <i>et al.</i> , 2002)
Santa Catarina- Brésil		4,4	13	0,35		(Costa <i>et al.</i> , 2000)
Ouarzazate – Maroc	3023		15	0,40	4,2	(El Hamouri <i>et al.</i> , 1995)

II. Définition du Chenal Algal à Haut Rendement

Le lagunage dont fait partie le Chenal Algal à Haut Rendement est un système d'épuration très répandu de traitement biologique des eaux usées. Il s'agit de bassins, exposés à l'air libre, et destinés aux traitements biologiques des eaux domestiques usées. Elle stimule, en l'amplifiant, l'action autoépuratrice des étangs et lacs (Edeline, 1997). Les procédés d'épuration par lagunage peuvent être aérobies ou anaérobies. L'aérobiose dans le système lagunaire est obtenue grâce à un apport d'oxygène en partie lié à la photosynthèse, au contraire d'un système biologique telles les boues activées, par une agitation mécanique (Bontoux et Picot, 1994). Le CAHR est un système, qui en plus de l'épuration des eaux usées en raison de l'importante efficacité d'assimilation de l'azote et du phosphore par les microalgues (Suknik et Shelef, 1984; El Halouani, 1990), permet une production importante de biomasse algale. Cette biomasse algale offre de grandes possibilités de valorisation (Borowitzka, 1986; El Halouani, 1990; Pulz, 2001; Banerjee *et al.*, 2002; Dekayir, 2008). En effet, les microalgues sont utilisées comme aliment depuis longtemps par les indigènes aztèques (Coute, 1992). Par ailleurs, les microalgues présentent une richesse en produits à hautes valeurs ajoutées (chromoprotéines, caroténoïdes, astaxanthines, vitamines) et entrent dans la composition de produits pharmaceutiques (antibiotiques, antiviraux, antitumoraux) (Borowitzka, 1986; El Halouani, 1990; Pulz, 2001; Banerjee *et al.*, 2002; Dekayir, 2008). En outre, sous des conditions favorables, les microalgues peuvent produire pour la même surface 20 à 30 fois plus de protéine que le soja et 50 fois plus que le riz, le blé ou le maïs (Soeder et Hegewald, 1988; Bouarab *et al.*, 2004; Bourab *et al.*, 2005). Compte tenu de la valorisation possible de la biomasse algale et des rendements épuratoires du CAHR, ce système connaît un grand succès notamment dans les pays du moyen orient et de l'Afrique du Nord. Il a dès lors fait l'objet de nombreux travaux de recherche (Mc-Garry et Tongkasame, 1971; Dodd et Anderson, 1976; Beneman *et al.*, 1980; Azov et Shelef, 1982; El Halouani, 1990; Zulkifli, 1992; El Hamouri, 1996; Rami, 2001; Ouarghi, 2003; Dekayir, 2008).

Le Chenal Algal à Haut Rendement a été développé et mis en place par (Oswald *et al.*, 1957). C'est un bassin rectangulaire subdivisé en plusieurs pistes de faible profondeur dans lesquelles l'eau circule grâce à une agitation mécanique permanente pour obtenir une vitesse moyenne de 0,15 à 0,3 m/s (Figure I-1) (Craggs, 2005). Le faible temps de séjour de l'eau, combiné à l'agitation mécanique sont les principaux éléments qui optimisent la production de microalgues (Lavoie et De la Noüe, 1984; Borowitzka, 1986; El Halouani, 1990; Dekayir,

2008). Ce système d'épuration peut être utilisé sous différents climats, tropical comme tempéré pour traiter les effluents de divers types notamment domestiques, agricoles ou industriels (Picot *et al.*, 1991; El Hamouri, 1996; Ouarghi, 2003; Gutzeit *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2011). Pour De Pauw et Salomoni (1991), les eaux usées domestiques englobent les eaux pluviales de ruissellement, les eaux usées en provenance des habitations et des activités commerciales. Quant aux eaux usées d'origine agricole, elles proviennent des abattoirs, de l'épandage des sols agricoles. Les eaux usées industrielles comprennent les eaux provenant d'industries agroalimentaires suite à la transformation des produits pour la nourriture du bétail, l'alimentation humaine, les boissons, etc.

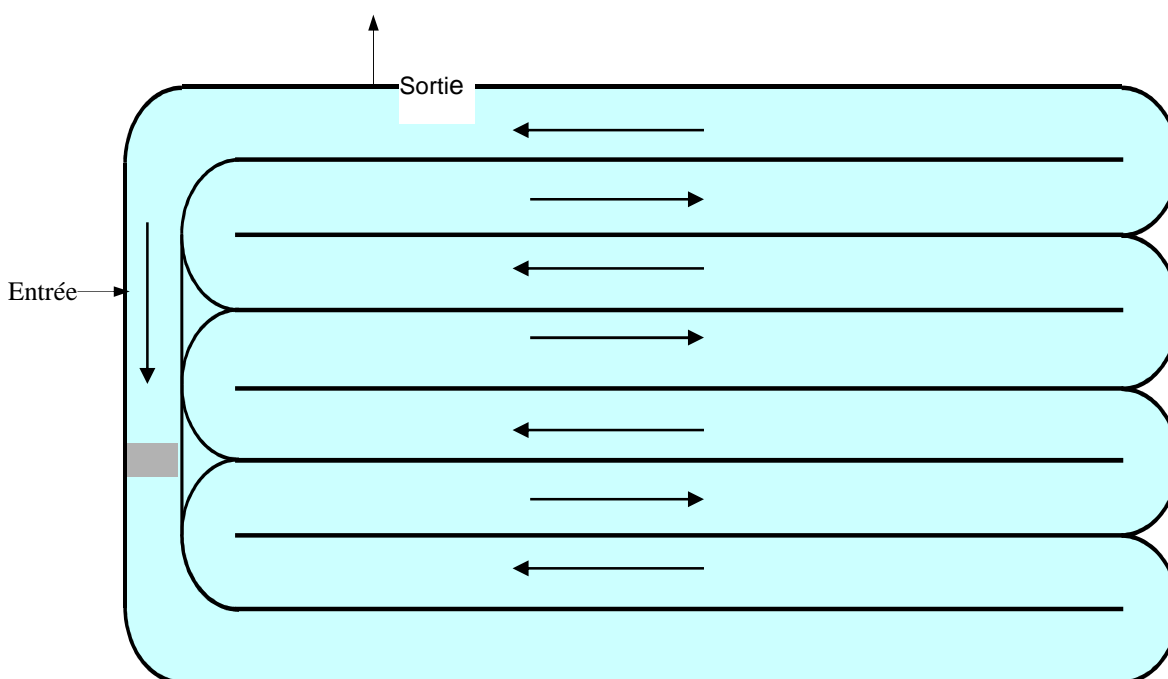


Figure I-1 : Schématisation du Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR)

III. Principe de fonctionnement du Chenal Algal à Haut Rendement

Le CAHR présente une grande capacité de capture de l'énergie solaire du fait de la présence intensive de la biomasse algale, ainsi pour son bon fonctionnement, une bonne pénétration de la lumière à travers la colonne d'eau est essentielle (El Hamouri, 1996). De ce fait, la faible profondeur des bassins joue un rôle primordial au bon équilibre du système. Par ailleurs, ce système d'épuration repose essentiellement sur la symbiose qui s'établit entre algues photoautotrophes et bactéries hétérotrophes (Gutzeit *et al.*, 2005; Gutzeit *et al.*, 2007) (Figure I-2). L'épuration aérobie est assurée essentiellement par les bactéries hétérotrophes

(Edeline, 1997). Ces bactéries hétérotrophes dégradent la matière organique pour la transformer en dioxyde de carbone (CO_2), en azote ammoniacal et en phosphates nécessaires au développement des microalgues (Gutzeit *et al.*, 2005; Gutzeit *et al.*, 2007). Grâce à la fonction chlorophyllienne, les microalgues synthétisent la matière organique à partir de l'énergie solaire, du gaz carbonique et des sels dissous en libérant de l'oxygène qui peut être consommé par les bactéries minéralisantes (Gutzeit *et al.*, 2005; Gutzeit *et al.*, 2007). En effet, dans l'effluent qui entre dans le système d'épuration, la pollution se présente sous forme inorganique, organique, organique particulaire, sédiments. Les microalgues pour leur croissance consomment alors préférentiellement pendant la photosynthèse les formes inorganiques dissoutes des minéraux dans l'effluent.

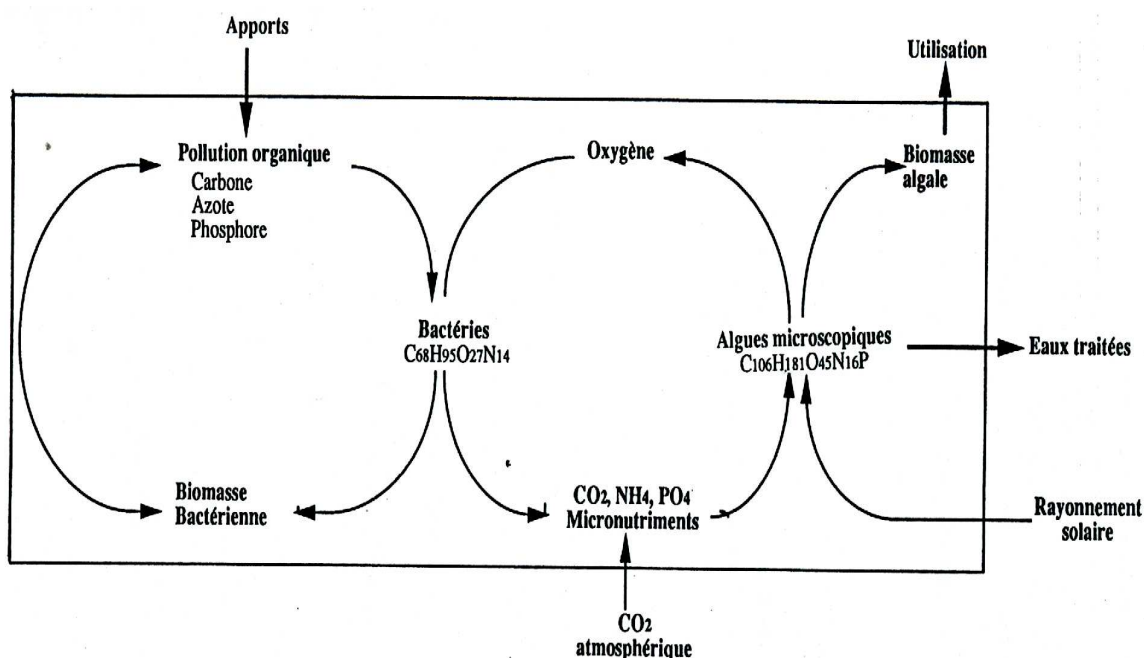


Figure I-2 : Procédés de l'épuration des eaux usées par la symbiose algues-bactéries (Oswald, 1977)

IV. Espèces présentent dans le Chenal Algal à Haut Rendement

Palmer (1974), dans son étude sur 72 installations de lagunage à travers les Etats-Unis, a mis en évidence 75 genres d'algues dont les principaux genres dans l'ordre de décroissant de tolérance à la pollution sont: *Chlorella*, *Ankistrodesmus*, *Scenedesmus*, *Euglena*, *Chlamydomonas*, *Oscillatoria*, *Micractium* et *Golenkinia*. Pour le Chenal Algal à Haut Rendement, les genres les plus communément rencontrés sont : *Chlorella*, *Scenedesmus*,

Chlamydomonas, *Euglena*, *Micractinium*, *Clorogonium*, *Oocystis*, *Closteriococcus* et *Radiococcus*. Cependant, toutes ces algues ne sont pas toutes fréquentes et abondantes dans les divers CAHR. En effet, le CAHR est un milieu très simplificateur par rapport aux systèmes lagunaires classiques, à cause de son agitation. Il s'en suit au cours de cette agitation permanente une sélection des espèces. De ce fait, le CAHR est un système dynamique et en perpétuelle évolution (Bontoux et Picot, 1994). Ainsi dans ses travaux sur le CAHR de Rabat, Ouarghi (2003) a mis en évidence la dominance des *Euglènes* et *Micratiniums* au détriment des *Chlorelles*, *Chlamydomonas* et *Scenedesmus*. Il justifie cette distribution algale par la forte charge organique et au broutage zooplanctonique. Par contre dans ses travaux sur le CAHR de Marrakech, Dekayir (2008) montre plutôt la dominance des *Euglènes* (70 %) et des *Chlorelles* (30 %). Les résultats obtenus sur la répartition des espèces varient donc d'un milieu à un autre. Cette limitation du peuplement faunistique qui se développe dans le CAHR pourrait s'expliquer par les conditions particulières qui y sont rencontrées (fluctuations journalières très importantes des concentrations en oxygène dissous, du pH, temps de séjour, les sources d'alimentation en eau usée, charges organiques, conditions climatiques, etc.). C'est ainsi qu'à partir de son étude descriptive de l'évolution saisonnière du phytoplancton dans les bassins du CAHR de Mèze à temps de séjour variables, Zulkifli (1992) met en évidence des fluctuations importantes et une grande instabilité du peuplement. Elle attribue cette fluctuation à une alternance entre peuplements lorsque les eaux sont chargées et que le pH est bas et les populations adaptées à des pH élevés. Rami et Hamouri (2001), quant à eux estiment que la faible profondeur des bassins (entre 0,35 et 0,40 m) et l'agitation mécanique permanente favorisent la pénétration de la lumière sur toute la colonne d'eau ainsi que le contact régulier de la plupart des cellules algales avec la lumière. Ceci a pour conséquence une augmentation du taux de croissance des algues dans le CAHR d'où une forte activité photosynthétique. Ces auteurs constatent dans le CAHR la dominance des espèces immobiles que sont *Micractinium pusillum* (96%), *Chlorella sp.* (4%) alors que dans les bassins facultatifs, les espèces dominantes sont les algues mobiles que sont *Chlamydomonas sp.* (62%), *Euglena sp.* (32%). Ils justifient cette distribution par le fait que la mobilité algale est une nécessité de survie dans les bassins facultatifs non agités. En effet, les algues et bactéries doivent être en mesure de venir s'aérer et capter la lumière solaire en surface et avoir aussi la faculté de fuir les intensités solaires élevées enregistrées en saison chaude.

En somme, la distribution et l'abondance des microalgues sont déterminées par leur capacité physiologique à s'adapter à l'environnement physique et chimique, mais aussi par la différence au niveau de leurs constantes écophysiologiques spécifiques (Guerri *et al.*, 1981;

Hee-Mock et Rhee, 1991; Bouarab et al., 2002). De plus, la croissance algale est influencée par des variables externes que sont : l'intensité lumineuse, la photopériode, la température, le pH, les nutriments (rapport N/P et quotas cellulaires en C, N, P), les matières organiques, concentration en dioxyde de carbone (CO₂) et en dioxygène (O₂) et l'état physiologique des cellules (Caperon et Meyer, 1972).

V. Production d'algues et oxygène dans le Chenal Algal à Haut Rendement

V.1. Production d'algue

Des formules empiriques sont utilisées pour exprimer la production phytoplanctonique dans le Chenal Algal à Haut Rendement. Mc-Garry *et al.* (1973) expriment la production algale par la formule suivante:

$$P = (z/\theta) * PK \quad (\text{eq. 1})$$

où P , z , θ et PK représentent respectivement la production algale (g sec/m².j), la profondeur de la lagune (m), de temps de séjour (j), la concentration en phytoplancton (mg/L). La variable PK est estimée avec la formule suivante :

$$PK = a * MES \quad (\text{eq. 2})$$

où a est la proportion de phytoplanctons dans les matières en suspension (MES). Cromar et Fallowfield (1992) estiment cette proportion varie entre 40 et 60 %.

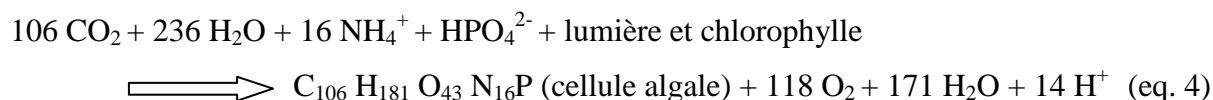
Par ailleurs, la production d'algues dans le CAHR peut également être liée à l'énergie lumineuse reçue (Edeline, 1997). Il exprime donc la production algale grossièrement par la formule ci-dessous :

$$\dot{A} = 0,54 * I \quad (\text{eq. 3})$$

Avec A = kg d'algues/ha.j et I = insolation en cal/cm².j

V.2. Production d'oxygène

Selon Dekayir (2008), il est possible de déterminer la quantité d'oxygène pouvant être apportée par les micro-algues au cours de leur croissance à partir de l'équation de la photosynthèse ci-dessous :



Ainsi dans son étude, il quantifie le poids moléculaire des cellules algales évalué à 2429 g/mol et celui de l'oxygène produit à 3776 g/mol. Il s'en suit alors que pour 1g d'algues photosynthétisées, 1,55 g d'O₂ et 1,92 g de CO₂ seront relâchés et prélevés dans l'eau.

D'autres formules empiriques peuvent être utilisées pour évaluer la production d'oxygène. Ainsi, Edeline (1997) exprime la production d'oxygène dans les bassins à algues en fonction de l'énergie lumineuse reçue suivant la formule ci-dessous:

$$\text{O}_2 = 0,90 * I \quad (\text{eq. 5})$$

où O₂ = kg d'O₂/ha.j et I = insolation en cal/cm².j

VI. Rôle des algues dans le Chenal Algal à Haut Rendement

VI.1. Définition d'une algue*

Les algues sont l'ensemble des organismes autotrophes, c'est-à-dire capables de se développer par photosynthèse, c'est-à-dire des organismes capables de synthétiser, à partir de gaz carbonique, d'eau et de sels minéraux, les sucres, protéines et autres substances organiques essentiels à leur croissance. On dit alors de ces organismes qu'ils sont autotrophes. Toutefois, il existe des espèces hétérotrophes ou mixotrophes. Ces organismes se reproduisent par voie non sexuée et présentent une croissance rapide par division cellulaire (Pelczar, 1993). Leur taille varie du micron à la centaine de microns, elles se trouvent en abondance dans les

*http://www.activalg.fr/p_index.php, 13/04/2011

milieux aquatiques (océans, rivières, lacs, etc.). Leur classification s'effectue sur base de la couleur (contenu pigmentaire): chlorophycées (algues vertes), rhodophycées (algues rouges), cyanophycées (algues bleues, cyanobactéries). Le choix du pigment comme critère de classification se justifie aisément. En effet, les pigments chez les végétaux jouent un rôle essentiel dans la transformation de l'énergie des photons de la lumière en énergie chimique (transfert d'électrons) nécessaire au bon fonctionnement des réactions chimiques de la plante. Toutefois, d'autres critères de classification peuvent être établis. Ainsi, les algues peuvent classer selon l'organisation du thalle (thalle unicellulaire (microphytes) ou thalle pluricellulaire (macrophytes)), l'habitat (algues d'eau douce ou algues marines) et la taille. En outre, une classification plus détaillée basée sur l'analyse du génome peut être réalisée, mais sortirait du cadre de notre sujet de recherche.

VI.1.1. Mode de nutrition des algues

VI.1.1.1. Les algues mixotrophes

Les algues mixotrophes sont les microorganismes susceptibles d'adopter soit l'autotrophie soit l'hétérotrophie comme mode de nutrition (Ouarghi, 2003).

VI.1.1.2. Les algues hétérotrophes

Ces organismes ne peuvent pas synthétiser eux-mêmes les substances organiques dont ils ont besoin pour leur croissance et sont par conséquent obligés d'utiliser celles produites par d'autres organismes. L'hétérotrophie est donc le mode de nutrition qui permet l'assimilation directe des substances organiques, de façon plus ou moins indépendante de la photosynthèse. Ce processus se produit dans les conditions de faible illumination où le glucose peut remplacer la lumière comme source d'énergie (De La Noüe et Choubert, 1985; Huang *et al.*, 2010).

VI.2. Rôles des algues dans l'épuration

Les algues dans le CAHR favorisent le traitement et la désinfection de l'effluent par une action directe et indirecte (Ganapati, 1975; Dor et Svi, 1980). Le rôle direct des algues se traduit par la production d'oxygène d'une part lors de la photosynthèse ce qui permet la survie des bactéries épuratrices (Oswald, 1981; Gutzeit *et al.*, 2007) et d'autre part, par l'assimilation et conversion des nutriments des eaux usées notamment l'azote et du phosphore (Redalje *et al.*, 1989). De plus, les algues assurent le traitement tertiaire des effluents grâce un ensemble d'effet (Pouliot et De la Noüe, 1985):

- Récupération du CO₂ dissous et gazeux par le biais de la photosynthèse,
- diminution de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO) grâce à la fonction hétérotrophe des algues, l'action bactérienne, ou les deux à la fois,
- oxygénation de l'eau qui contribue à l'oxydation de la matière organique résiduelle,
- action bactéricide des algues qui réduit les risques de survie de pathogène.

L'activité photosynthétique des algues induit indirectement une perte d'azote par stripping de l'ammoniac lorsque le pH augmente (Picot *et al.*, 1991) bien que l'effet de stripping soit limité. Les pertes en phosphore sont liées à la précipitation du phosphate avec les cations divalents comme le calcium, le magnésium suite à une augmentation du pH (Beneman *et al.*, 1980; Sukenik et Shelef, 1984; Sukenik *et al.*, 1985; Lavoie et De la Noüe, 1987; Sukenik *et al.*, 1988; El Halouani, 1990). Par ailleurs, les variations journalières de pH au sein du CAHR lié à l'activité photosynthétique des algues, entraînent un abattement croissant des germes pathogènes en fonction de l'augmentation du pH, avec une accélération de la mortalité à partir de pH 9,6 et principalement quand la température est élevée (Mezrioui et Baleux, 1992). Les pH alcalins et les fortes teneurs en oxygènes dissous inactivent les bactéries coliformes (El Hamouri *et al.*, 1995). Setyo (1992) montre que les algues peuvent exercer deux pressions sur les bactéries d'origines entériques:

- l'excrétion de substances chimiques possédant des propriétés abiotiques (acides acycliques, des nucléosides, acides gras...).
- l'élévation du pH lié aux processus de photosynthèse qui rend les eaux basiques. Cette augmentation du pH entraine une croissance du taux de mortalité pour les coliformes thermotolerants.

Par ailleurs, Jupsin *et al.* (2004) ont montré que l'effet combiné de la lumière, du pH et de la température permet d'améliorer l'élimination des bactéries. Ces auteurs poursuivent en affirmant que la désinfection est également dépendante de l'intensité lumineuse qui entraîne des cycles journaliers de l'abattement des bactéries. Par ailleurs, Vassel *et al.* (2004) ont proposé un outil intégrant le processus de désinfection dans un modèle mathématique général du CAHR combinant l'hydrodynamique du réacteur, le pH, la demande biochimique en oxygène, la concentration en algue, et des variations journalières de la lumière.

VI.3. Rôle de la température et de la lumière dans l'épuration

L'épuration des eaux usées doit comprendre une étape de désinfection dont l'objectif est de réduire la teneur en agents pathogènes de ces eaux. Cette étape peut consister en un traitement chimique comme l'utilisation de l'ozone (Sobsey, 1989), physique comme l'utilisation des rayons UV ou naturel (Brissaud *et al.*, 2000). Ce dernier type de traitement est la combinaison d'actions de facteurs physiques, environnementaux comme les rayons solaires, la température, le pH et l'oxygène (Pearson *et al.*, 1987). Dans les bassins de stabilisation, où la désinfection naturelle est mise en œuvre, la géométrie et les paramètres hydrauliques des bassins de maturation sont étudiés pour conduire à de fortes réductions des concentrations des coliformes fécaux (CF) (WHO, 1987; Brissaud *et al.*, 2003). Dans le CAHR, l'élimination des germes pathogènes est contrôlée par la température. En effet, les faibles températures limitent les effets du pH défavorables à la survie bactérienne (Mezrioui et Baleux, 1992). Toutefois, les températures élevées agissent sur la survie bactérienne. En effet, les fortes températures permettent l'augmentation de la constance de diffusion de produits toxiques et favorise donc leur contact avec les cellules bactériennes, d'où une augmentation de la mortalité bactérienne (Mezrioui et Baleux, 1992). De même, les fortes températures agissent sur la survie bactérienne en stimulant la multiplication des prédateurs bactériens ou en rendant ces prédateurs plus actifs. Par ailleurs, le rayonnement solaire contribue pour une part importante dans l'élimination des bactéries pathogènes et coliformes fécaux. Cependant, de meilleurs rendements sont obtenus en couplant l'action du pH et celle du rayonnement solaire (Mezrioui et Baleux, 1992). La lumière solaire et les radiations UV agissent différemment sur les bactéries. L'effet des radiations sur les bactéries est direct alors que l'action de la lumière est indirecte et est provoquée par la croissance des algues qui élève le pH et l'oxygène dissous par photosynthèse (Mezrioui et Baleux, 1992).

En outre, Ouali *et al.* (2011) ont également montré que la cinétique de mortalité des *E. coli* et enterococci est dépendante des paramètres physicochimiques du milieu (pH, oxygène dissous, la température de l'eau et l'intensité lumineuse). Pour ces auteurs, la mortalité des bactéries augmente avec le pH, l'intensité lumineuse et la température. Les *E.coli* sont essentiellement inactivés par des dommages internes liés à la photo-oxydation qui est étroitement dépendante du pH et de l'oxygène dissous. Par contre, les enterococci sont inactivés par photo-oxydation catalysée par des dommages photosensibilisants exogènes.

VII. Paramètres affectant la production

La croissance des microalgues repose sur plusieurs facteurs, dont la luminosité, la température, les nutriments, le pH, CO₂ du milieu, le brassage de la culture, le broutage zooplanctonique ainsi que l'oxygène dissous (Caperon et Meyer, 1972; Nurdogan et Oswald, 1995; Pulz, 2001; Torzillo *et al.*, 2003; Richmond, 2004).

VII.1. La luminosité

Si l'action d'un facteur physique comme la turbulence est écartée, en présence de teneurs en nutriments non limitantes, l'efficacité des systèmes utilisant les microalgues reste principalement contrôlée par le taux de pénétration de la lumière et des conditions thermiques (De la Noue et De Pauw, 1988). La croissance des algues est limitée par la lumière si la moyenne de l'intensité lumineuse reçue est inférieure à ce qu'exige la saturation de la photosynthèse (Knowlton et Jones, 1996). En agissant sur la photosynthèse, la luminosité influence la croissance algale et l'efficacité avec laquelle les algues réduisent les nutriments. De la Noue et Proulx (1986) estiment qu'une faible profondeur de bassins avec une certaine densité algale est nécessaire pour une utilisation optimale de la lumière. Par luminosité nous sous-tendons deux notions, la durée d'exposition (ou la photopériode) et l'intensité lumineuse.

VII.1.1. Effet de la photopériode

La photopériode qui est définie comme la durée de clarté et d'obscurité à laquelle la culture est exposée chaque jour représente donc le rapport entre la durée du jour et la durée de la nuit. Ce paramètre joue un rôle important dans le processus de vie de la plante. Ainsi, en

jouant sur la photopériode, il est possible d'influer significativement de nombreuses activités physiologiques et écologiques comme la croissance, la reproduction, la migration, la floraison, etc. L'effet de la photopériode est davantage marqué par les changements saisonniers (les périodes de clarté croissant graduellement à l'approche de l'été). Par ailleurs, une trop courte photopériode peut affecter la croissance et retarder le développement de la plante, tout comme une photopériode de plus de 18 heures peut inhiber la croissance.

VII.1.2. Intensité lumineuse

L'intensité à laquelle sont exposées les cultures joue un rôle prépondérant sur leur comportement. De façon générale, chaque espèce voit sa croissance optimisée à l'intérieur d'une plage spécifique de valeurs de luminosité en dehors de laquelle certains effets néfastes peuvent se produire. Par exemple, lorsque l'intensité lumineuse se situe au-delà des valeurs optimales pour une espèce, un phénomène de photo-inhibition se produit. Des dommages sont alors causés aux systèmes de photosynthèse (les récepteurs de la lumière), résultant en une diminution du rendement des pigments avec comme corollaire un ralentissement de l'activité photosynthétique et de la productivité (Tillett, 1988; Walker, 2002; Walker, 2009). Bouarab *et al.* (2002) montrent que le taux de croissance de *Micractinium Pusillum* en fonction de l'intensité lumineuse présente une évolution à deux phases: une première phase où il y a une relation linéaire entre croissance et intensité lumineuse jusqu'à une valeur maximale (μ_{max}) correspondante à une intensité optimale, au-delà de laquelle, il se produit la deuxième phase caractérisée par une diminution des taux de croissance en fonction de l'intensité lumineuse. Ils expliquent cette deuxième phase par la photo-inhibition de la croissance. Dauta *et al.* (1990) présentent la photo-inhibition comme un mécanisme purement photochimique associé à l'intensité lumineuse élevée avec un effet synergique de la température. Pour Ogbonna et Tanaka (2000) puis Torzillo *et al.* (2003), la croissance algale est inhibée pour des intensités lumineuses supérieures à $200 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ce qui représente 17 % des intensités lumineuses enregistrées en période estivale.

VII.2. La Température

La température a une influence directe sur le métabolisme (vitesse d'assimilation, respiration, photosynthèse) (Goldman, 1979). Les fluctuations de ce facteur constituent une

des limitations majeures de la production de biomasse des microalgues (Torzillo *et al.*, 1991). Selon Vonshak et Richmond (1988), le rendement maximal de production de la biomasse ne peut être atteint dans les bassins ouverts, utilisés pour produire la biomasse algale à cause principalement des difficultés à maintenir la température optimale pendant la journée et durant toute l'année. À taux de croissance fixe, les vitesses d'assimilation pour le carbone et l'azote varient beaucoup avec la température (Goldman, 1979). Richmond (1992) rapporte que l'énergie lumineuse est d'autant plus utilisée que la température est optimale. Ceci implique qu'une bonne partie de l'énergie lumineuse incidente en surface des écosystèmes aquatiques n'est pas utilisée de façon optimale à des faibles températures. En outre, Bouarab *et al.* (2002) ont montré que la lumière joue un rôle dans la croissance des algues à 20 °C, mais encore plus important à 35°C.

La température agit directement sur la cinétique des réactions enzymatiques des algues. Ainsi, une diminution de la température ralentira le processus d'épuration (Raven, 1970). Elle peut également modifier les équilibres ioniques, le pH et la solubilité de gaz (oxygène et le CO₂) des eaux dans le CAHR (Bouterfas, 2002). De façon générale les températures optimales mesurées dans des conditions de taux de croissance maximale (éléments nutritifs en quantité suffisante, et des conditions de lumière idéales) pour la plupart des espèces d'algues se situent entre 15 et 35°C (Soeder *et al.*, 1985; De la Noüe et Proulx, 1986; De la Noüe et De Pauw, 1988). Toutefois, au-delà de cette plage de température optimale, il ya une augmentation de la respiration et photorespiration des algues avec pour conséquence la réduction la productivité (Tillett, 1988; Sheehan *et al.*, 1998; Pulz, 2001).

VII.3. Sels nutritifs

Deux types de nutriments sont essentiels à la croissance des algues:

- les nutriments majeurs
- les oligo-éléments.

Les nutriments majeurs limitants pour la croissance des algues comme le phosphore, l'azote, le carbone et l'oxygène sont assimilés en quantités importantes pour contribuer à la structure même des algues.

Les oligo-éléments, tels le manganèse, le cuivre, le zinc, le cobalt et le nickel, ne sont nécessaires qu'en quantité minimale.

L'épuration optimale par les microalgues dépend également de la concentration relative dans le milieu de certains nutriments comme les rapports N/P et N/Si dont les valeurs varient selon l'espèce (Kaplan *et al.*, 1986). De façon générale le rapport pondéral N/P optimal se situe aux alentours de 12: 1 (De la Noüe *et al.*, 1983). Néanmoins, Craggs (2005), sur base de la composition typique de la biomasse algale ($C_{106}H_{181}O_{45}N_{16}P$), estime qu'un ratio N/P de 7,3:1 permettrait d'obtenir une bonne productivité. Par conséquent dans le CAHR, de fortes productivités algales peuvent être obtenues pour de faibles ratios N/P.

VII.4. Effet du pH

Le pH de l'eau affecte de nombreux processus biochimiques associés à la croissance des algues et au métabolisme, y compris les biodisponibilités de CO_2 pour la photosynthèse et de la disponibilité et l'absorption des ions nutritifs (Park *et al.*, 2011). Le pH est une fonction feedback de l'activité photosynthétique des microalgues, l'alcalinité et de la composition ionique du milieu de culture (García *et al.*, 2000; Craggs, 2005; Heubeck *et al.*, 2007; Park et Craggs, 2010). La consommation de CO_2 et HCO_3^- par les algues au cours de la photosynthèse va principalement se traduire par une augmentation du pH (Craggs, 2005; Heubeck *et al.*, 2007; Park et Craggs, 2010). Cette augmentation du pH affecte alors l'équilibre du système carbonaté et vont se produire les réactions de précipitation des ions phosphates avec les cations métalliques multivalents (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ...) (Bechac *et al.*, 1983). Pour Azov et Goldman, (1982), le pH pourrait influencer la croissance des algues en l'inhibant de manière significative suite à des carences avec le stripage de l'azote à pH élevé.

VII.5. Effet du Brassage

Le brassage est un élément très important dans la culture de microalgues, car il permet de garder non seulement la culture en suspension, mais il assure également à la culture, une exposition constante et le plus uniforme possible à la lumière. De plus, Bontoux et Picot, (1994) affirment que l'agitation permet une homogénéisation du bassin et par le renouvellement de l'eau de la zone superficielle, elle permet une meilleure utilisation de l'énergie absorbée et donc une réduction des surfaces nécessaires aux systèmes d'épuration.

Selon Zulkifli (1992), la symbiose décrite par Oswald en 1957, s'effectue dans tout le volume d'eau des bassins à haut rendement et est optimisé par le brassage de l'eau. Ceci permet en conséquence d'accroître le rendement épuratoire et la production algale. Dès lors, pour Dekayir (2008), l'agitation offre les avantages suivants:

- éviter le phénomène de photo-inhibition.
- permettre le contact des cellules algales avec les nutriments en solution
- permettre l'empêchement la formation de thermocline.

VII.6. L'oxygène dissous

La concentration en oxygène dissous présent dans le milieu aquatique dépend en grande partie de la solubilité de l'oxygène qui est principalement fonction de la température, et de la composition ionique de la solution (Richmond, 1986). De façon générale, une augmentation de la température aura pour effet de diminuer la concentration d'oxygène dissous en solution (Ben-Yaakov, 1979). Avec l'activité photosynthétique des microalgues, l'on observe des taux en oxygène dissous souvent supérieurs à 200 % (García *et al.*, 2000; Molina *et al.*, 2001). Cet état de sursaturation (excès d'oxygène dissous) tout comme l'excès la luminosité, occasionnera des dommages aux enzymes responsables de protéger les cellules contre la toxicité de l'oxygène. Ce qui aurait pour conséquence de réduire la productivité algale (Molina *et al.*, 2001). Ainsi, à des taux de sursaturation en oxygène de 200 à 300 %, il ya une réduction de la production algale de 17-25 % (Molina *et al.*, 2001).

VII.7. Le broutage zooplanctonique

Benemann (2008) montre que dans le CAHR, la croissance des algues est affectée par le broutage des protozoaires et du zooplancton (rotifères et des cladocères). Ceci peut provoquer en quelques jours une réduction des concentrations algales. De même, Cauchie, (2000) montre une réduction en quelques jours de 99 % de la concentration algale à cause du broutage des daphnies.

VIII. Transformation des nutriments

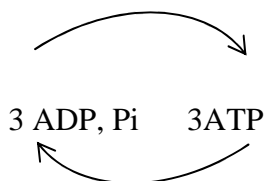
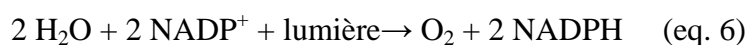
Seules les formes inorganiques dissoutes des nutriments sont disponibles pour la croissance algale. Elles sont extraites de la colonne d'eau durant la photosynthèse.

VIII.1. Principe de la photosynthèse

Le terme photosynthèse est utilisé pour désigner la capacité des végétaux chlorophylliens à assimiler le dioxyde de carbone, à la lumière, avec formation de substances organiques. La photosynthèse permet donc l'utilisation de l'énergie lumineuse pour réduire le CO₂, donneur d'hydrogène (ou d'électrons + protons), avec synthèse de glucide et libération d'oxygène. Ce processus se déroule en deux phases : une phase claire et une phase sombre.

VIII.1.1. La phase claire

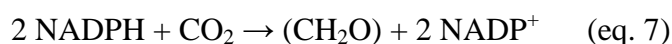
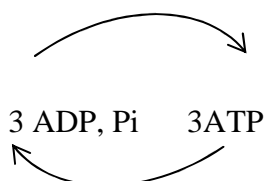
Durant la phase claire, il y a une production d'un pouvoir réducteur (Nicotinamide Adénine Dinucléotide phosphate (NADPH) (capables de fournir de l'énergie lors du transfert de leur atome d'hydrogène: il rend possible les réactions de réduction nécessaires à la cellule) et synthèse d'Adénosine Triphosphate (ATP) par phosphorylation de l'Adénosine Diphosphate (ADP). L'énergie lumineuse absorbée par les algues est d'abord stockée dans les intermédiaires réducteurs bio chimiques (NADPH₂ et ATP), qui sont ensuite utilisés par les cellules d'algues pour produire de la biomasse nouvelle (CH₂O) (Tillett, 1988). Franck (2009), représente l'équation de la phase claire comme suit:



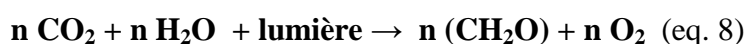
VIII.1.2. La phase obscure

En l'absence de lumière, les réactions photosynthétiques sont suspendues. Il se produit alors dans un procédé inverse appelé respiration. Au cours de la phase obscure, le CO_2 est réduit grâce au NADPH avec une production de sucre et de deux molécules de NADP^+ .

La photosynthèse est un processus non linéaire, car couplé avec une activité enzymatique (phase sombre) qui elle est limitée (Franck, 2009).

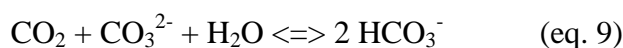


L'équation finale simplifiée de la photosynthèse est donc la suivante :

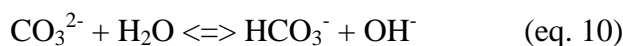


VIII.2. Transformation du carbone

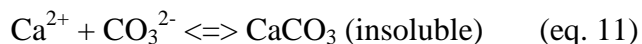
Le dioxyde de carbone nécessaire à la réalisation de la photosynthèse peut provenir de diverses sources : atmosphère, bicarbonates, respiration des autres organismes vivants. En dessous de certaines teneurs, il peut être limitant pour la croissance algale. La consommation de CO_2 par les algues au cours de la photosynthèse va principalement se traduire par une augmentation du pH (Sukénik et Shelef, 1984; Sukénik *et al.*, 1985). Le CO_2 réagit en effet avec les carbonates comme suit:



Ainsi, pour chaque molécule de dioxyde de carbone mobilisée, deux molécules de HCO_3^- vont se dissocier et une molécule de CO_3^{2-} sera produite (Boyd, 1986). Cette molécule surnuméraire va ensuite s'hydrolyser selon la réaction ci-dessous:



Il se reconstitue une molécule de bicarbonate, mais il y a augmentation du pH, du fait de la libération de l'ion OH⁻. Cette augmentation peut cependant être tamponnée en présence d'ions calcium Ca²⁺. Cette réaction se présente de la façon qui suit :



VIII.3. Transformation des nitrates et phosphates

L'assimilation algale, la relative volatilisation de l'azote, la sédimentation des formes particulières, la précipitation chimique de phosphore sous forme de sels de phosphates sont les principaux mécanismes usuellement cités pour expliquer l'élimination de N et P (El Halouani, 1990; El Halouani *et al.*, 1992; Bouarab *et al.*, 1999; El Hafiane *et al.*, 2003). Ces mécanismes sont contrôlés par la photosynthèse, qui régule la croissance algale et le pH.

VIII.3.1. Cas de l'azote

L'azote est majoritairement sous forme de NH₄⁺ dans les CAHR (Halouani *et al.*, 1993; El Hamouri *et al.*, 1995). L'assimilation biologique des nutriments par les algues permet de réduire cette fraction minérale au profit de la fraction particulière. Toutefois, l'assimilation biologique est influencée par plusieurs facteurs dont : la température, la charge organique, le temps de séjour et les caractéristiques des eaux usées (Bouarab *et al.*, 1999). Pour Rhee, (1978), l'assimilation du phytoplancton dépend de l'état physiologique des cellules, des quotas intracellulaires, du rapport biosurface/biovolume et du rapport N/P. Une autre voie d'élimination de l'azote dans le CAHR est le «stripping de l'azote». En effet, l'activité algale intense entraîne une augmentation du pH avec la consommation du bicarbonate. Les pertes par stripage sont surtout liées au pH, à la température, aux conditions du mélange et à la charge hydraulique (Bouarab *et al.*, 1999). Les milieux fort alcalins favorisent la conversion de NH₄⁺ en NH₃ qui est transféré de la solution aqueuse vers l'atmosphère avec l'agitation présente dans les lagunes (De La Noüe et Choubert, 1985; Picot *et al.*, 1991; El Halouani *et al.*, 1992; El Hafiane *et al.*, 2003). Les travaux récents montrent cependant que ce mécanisme reste relativement limité.

VIII.3.2. Cas du phosphore

Le phosphore est essentiel à la croissance des algues et est principalement assimilé sous forme de phosphate inorganique (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) (Becker, 1994; Ouazzani *et al.*, 1997). En outre, avec l'activité photosynthétique des algues, l'assimilation des bicarbonates le jour entraîne un déplacement des équilibres calcocarboniques et donc une augmentation du pH du milieu suite à la libération d' OH^- . Pendant le jour, l'activité algale augmente pour atteindre un maximum, avec des valeurs élevées de pH. Cette augmentation du pH a une forte influence sur la chimie de l'eau. Ainsi, les ions phosphates peuvent précipiter avec les cations métalliques pour former le plus souvent des phosphates de calcium (Nurdogan et Oswald, 1986; Nurdogan, 1988; Moutin *et al.*, 1992; Mesplé *et al.*, 1995; El Hafiane *et al.*, 2003). Il existe différents types de phosphates de calcium qui peuvent précipiter dans les eaux usées avec un ratio Ca/P entre 1 et 1,67. Certains sels, comme le phosphate de calcium amorphe, le phosphate dicalcique peuvent être les précurseurs d'hydroxyapatite (Avrin, 1983). Toutefois, la formation d'hydroxyapatite peut être entravée par de fortes concentrations de magnésium, de carbonate et de pyrophosphates (Avrin, 1983). L'effet du magnésium est marqué lorsque le Mg/Ca ratio supérieur à 0,45.

IX. Croissance algale

La croissance algale a été étudiée par différents auteurs (Tillett, 1988; Melis, 2009; Walker, 2002; Walker, 2009). Ainsi, la courbe de croissance des microalgues est caractérisée par quatre phases (Figure I-3) que sont la phase de latence ou d'induction (1), la phase exponentielle (2), la phase stationnaire (3) et la phase de déclin (4) (Bouarab *et al.*, 2002).

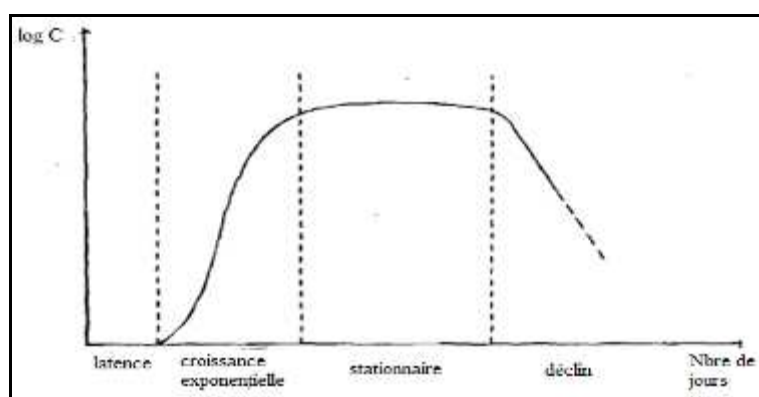


Figure I-3 : Exemple de courbe de croissance

IX.1. La phase de latence ou d'induction

C'est la phase d'adaptation aux conditions du milieu et caractérisée par une croissance lente des cellules algales. Pendant cette phase, la biomasse algale synthétise les enzymes adaptées au nouveau substrat. Cependant si le repiquage se fait à partir d'un milieu identique au précédent cette phase est réduite.

IX.2. La Phase exponentielle

Le taux de croissance d'une population de microalgues est une mesure de l'augmentation de la biomasse dans le temps et il est déterminé à partir de la phase exponentielle. Durant cette seconde phase, la croissance des cellules algales est constante et maximum. Le taux de croissance qui aussi appelé vitesse de croissance spécifique est calculé comme suit :

$$K' = \ln(N_2 / N_1) / (t_2 - t_1) \quad (\text{eq. 12})$$

Avec N_1 et N_2 = biomasse au temps 1 (t_1) et temps 2 (t_2), (Bouarab *et al.*, 2002)

Le nombre de Divisions par jour ou temps de dédoublement est le rapport entre la vitesse de croissance spécifique et le logarithme népérien de 2

$$\text{Div.J}^{-1} = K' / \ln 2 = K' / 0,69 \quad (\text{eq. 13})$$

Durée d'une génération; ($\text{Gen}'t$) correspond à l'inverse du nombre de divisions par jour.

$$\text{Gen}'t = 1 / \text{Div.J}^{-1} \quad (\text{eq. 14})$$

IX.3. La Phase stationnaire

Au cours de cette phase, l'on assiste à une stabilisation de la croissance des algues. Le taux de croissance de celles-ci est alors en équilibre avec les facteurs limitants. Cette phase peut être déclenchée par un certain nombre d'éléments:

- ❖ épuisement des éléments nutritifs essentiels,
- ❖ excrétion de produits inhibiteurs de croissance,
- ❖ phénomène de compétition intra et inter spécifique,
- ❖ augmentation de la densité algale, il ya une limitation de la lumière suite au phénomène d'ombrage des cellules algales l'une envers l'autre (Self-shading).

Ces processus peuvent être intégrés dans un modèle mathématique du CAHR qui calcule une cinétique de croissance tenant compte de la température, de la lumière, des stœchiométries (N, P), etc. (Jupsin *et al.*, 2003; Vassel *et al.*, 2004).

IX.4. La Phase de déclin

Durant cette phase finale, la quantité des nutriments est très basse et incapable pour soutenir la croissance algale. La densité des cellules diminue rapidement.

X. Valorisation de la biomasse algale

Les algues produites dans le CAHR sont utilisées dans divers domaines à savoir l'alimentation, les produits pharmaceutiques, le biocarburant, etc. En effet, en raison de la richesse des algues, notamment des *chlorelles* et de la *spiruline*, en protéines, vitamines, sels minéraux, pigments, antioxydants, acides gras polyinsaturés à longue chaîne, la biomasse algale est utilisée dans le domaine de la cosmétique et des compléments alimentaires (Pulz et Gross, 2004; Spolaore *et al.*, 2006). Les algues peuvent servir en aquaculture pour l'alimentation du zooplancton et nourrir les larves de poissons ainsi que des bivalves.

Le second domaine dans lequel la biomasse produite revêt une importance capitale est celui des énergies renouvelables. Les microalgues accumulent, dans certaines circonstances, le carbone absorbé sous forme de lipides (principalement triglycérides). Cette richesse en lipide, couplée à la biomasse produite permet leur utilisation pour la production de biocarburants (Cadoret et Bernard, 2008). À l'heure actuelle, les biocarburants les plus répandus sont le biodiesel (fabriqué à partir de plantes oléagineuses comme la betterave à sucre, le tournesol, le colza) et le bioéthanol (à base de plantes sucrières ou contenant de l'amidon). Cependant, la fabrication des biocarburants à base de culture classique pose la contrainte de surfaces cultivables disponibles (Chisti, 2007). En effet, il a été estimé sur la

base des consommations de 2004 qu'il faudrait des surfaces de production couvrant 6 fois la surface terrestre si l'on voulait remplacer tous les carburants fossiles par les biocarburants (Chisti, 2007). Cette contrainte de terre cultivable pourrait conduire dans certains pays au défrichement de forêts vierges et à une réduction de la biodiversité. Également, le recours aux biocarburants produits à partir des cultures habituelles pourrait inciter les agriculteurs à consacrer des terres arables aux besoins énergétiques, réduirait la quantité de nourriture produite et accentuerait la faim et la sous-alimentation dans le monde. L'utilisation des microalgues pour la production de biocarburant pourrait donc résoudre non seulement de nombreux problèmes environnementaux, mais également réduire la crise alimentaire.

Les microalgues présentent des rendements de croissance élevés et par conséquent des productions d'huile à l'hectare supérieures d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. En outre, chez les microalgues, la fraction directement utilisable pour la synthèse des biocarburants est bien plus élevée par rapport aux espèces terrestres. De plus selon les travaux de Sheehan *et al.* (1998), il est possible d'accroître significativement la production de lipides essentiels à la production de biocarburants. En effet, dans des conditions de carence en azote, la production de lipides est stimulée et le rapport lipide/ protéine peut augmenter (Huntley et Redalje, 2007). Cependant, toutes les microalgues ne peuvent être utilisées pour la production de biodiesel, seules celles qui ont de fortes teneurs en huile seront utilisées. Certaines microalgues peuvent accumuler des acides gras jusqu'à 80% de leur poids sec et peuvent fournir différents types de biocarburants renouvelables (Chisti, 2007). Il s'agit notamment de méthane produit par digestion anaérobie de la biomasse algale (Spolaore *et al.*, 2006), le biodiesel dérivé d'huile de microalgues (Banerjee *et al.*, 2002; Gavrilescu et Chisti, 2005), et du biohydrogène (Melis, 2002; Fedorov *et al.*, 2005). Toutefois, des mesures et des stratégies doivent être élaborées pour obtenir une biomasse algale à faible coût. Par exemple, une partie du biogaz produit pourrait être transformé en électricité, faire recours à des améliorations génétiques des espèces algales plus productives et en améliorant l'ingénierie des réacteurs utilisés pour la production algale. Chisti (2007) résume le processus de production d'huile à partir de biomasse algale pour la production de biodiesel dans la Figure I-4. Cette figure présente également d'autres voies de valorisation complémentaires des résidus de biomasse obtenus après extraction de l'huile.

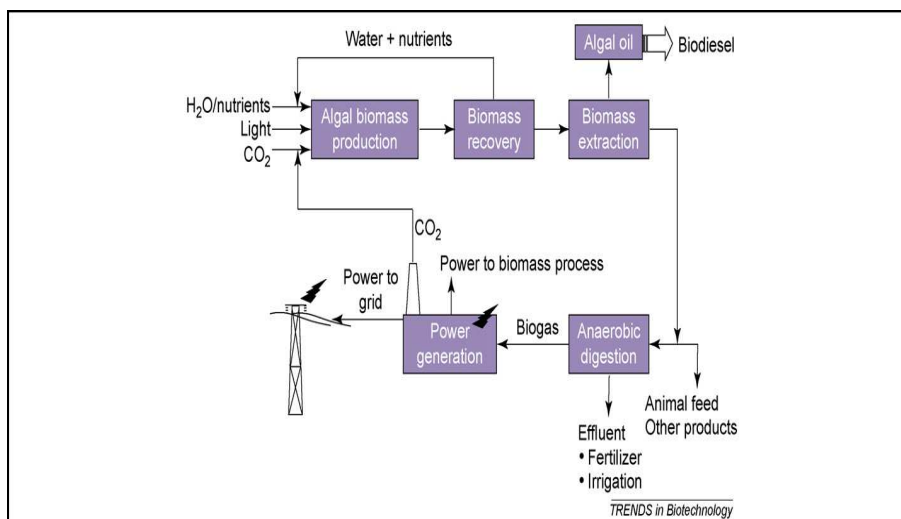


Figure I-4: A conceptual process for producing microalgal oil for biodiesel (Chisti, 2007).

XI. Performance épuratoire du Chenal Algal à Haut Rendement

L'élimination des sels nutritifs par le CAHR s'avère plus efficace que les Bassins facultatifs (BF) (Picot *et al.*, 1991; Rami et Hamouri, 2001). Selon plusieurs études comparatives, le CAHR élimine entre 66 % à 89 % de l'ammonium (NH_4^+) et 59 % à 60 % des orthophosphates (PO_4^{3-}) de dans la filière de lagunage à haut rendement contre 48 % pour NH_4^+ et 44 % pour PO_4^{3-} dans la filière de Bassins de stabilisation, soit une différence d'environ 25% en faveur de la filière LHR (Rami et Hamouri, 2001; El Hamouri *et al.*, 2003). Afin de tenir compte des surfaces occupées par les systèmes de traitement des eaux dans la comparaison, Rami et Hamouri (2001), définissent le flux spécifique éliminé (FSE). Celui-ci exprime les performances en termes de quantité de pollution éliminée (Y) par unité de surface (S) occupée par chacune des unités comparées. Ils expriment le FSE selon l'équation ci-dessous :

$$\text{FSE} = (\text{QeCe} - \text{QsCs})/\text{S} \quad (\text{eq 15})$$

avec Ce: Concentration en g/m^3 de l'élément polluant à l'entrée de la filière, Cs: Concentration en g/m^3 de l'élément polluant à la sortie de la filière ou de chacun des bassins qui les composent, Qe: Débit à l'entrée en m^3/j , Qs : Débit à la sortie en m^3/j , FSE exprimé en $\text{g/m}^2.\text{j}$ et S exprimé en m^2 .

Au regard des FSE, ils constatent une supériorité des filières CAHR sur la filière classique. En effet, le FSE de la DCO est de 24,1 g/m².j pour le CAHR contre 16,1 g/m².j pour les filières classiques (Rami et Hamouri, 2001). Le FSE du NH₄⁺ est de 1,6 g/m².j pour le CAHR contre 0,8 g/m².j pour les filières classiques. Le FSE des PO₄³⁻ est de 0,8 g/m².j pour le CAHR contre 0,4 g/m².j pour les filières classiques (Rami et Hamouri, 2001). Par ailleurs, ces auteurs concluent que le CAHR améliore les FSE de 33% pour la DCO, de 218 % pour NH₄⁺ et de 156 % pour PO₄. Ils montrent ainsi clairement la supériorité constatée des FSE globaux du CAHR sur les filières classiques. La supériorité du CAHR sur les trois bassins facultatifs peut être attribuée à l'importante activité photosynthétique qui se déroule dans le premier. En effet, les résultats montrent que les algues connaissent un taux de croissance plus élevé dans le CAHR que dans les bassins facultatifs (Rami et Hamouri, 2001). La forte croissance algale enregistrée dans le CAHR est également à l'origine de la forte élimination des éléments nutritifs N et P. Outre la croissance algale (élimination par assimilation algale), la sédimentation des formes particulières et à la précipitation des orthophosphates sous forme de sels de phosphate de calcium, sont les mécanismes régulièrement cités pour expliquer l'élimination de N et P dans le CAHR (Wash *et al.*, 1972; Shirt, 1981; Picot *et al.*, 1991; Moutin *et al.*, 1992; El Halouani *et al.*, 1993; El Hamouri *et al.*, 1994; Mesple *et al.*, 1995; Nurdogan et Oswald, 1995; El Hafiane *et al.*, 2001; El Hamouri *et al.*, 2003).

Entre outre, selon El Hamouri (2003), les algues assimileraient 39 % d'azote et 25 % pour le phosphore admis dans le CAHR. Également, 25 % du phosphore admis dans le CAHR est perdu par précipitation. On peut également constater que l'élimination DCO et DBO₅ par le CAHR s'avère plus efficace que dans les bassins de maturation (BM). Les rendements épuratoires de 55 à 70 % sont enregistrés sur la DCO et DBO₅ (Nurdogan et Oswald, 1986; Picot *et al.*, 1991; Nurdogan et Oswald, 1995) dans le CAHR alors qu'il est d'environ 30 % dans le BM (Hamouri, 2003). Toutefois, un certain nombre de facteurs affectent l'efficacité épuratoire dans le CAHR. L'effet saisonnier est un des facteurs qui agissent sur l'efficacité du CAHR. En périodes hivernales on assiste à une baisse de rendement d'épuration (El Halouani, 1990; El Halouani *et al.*, 1992; El Hamouri, 1996). Le rapport molaire (N/P) et le temps de séjours jouent également un rôle important dans les performances du système. Goldman *et al.* (1974) pensent que le faible rapport N/P (4,9:1) impose un faible rendement épuratoire du phosphore. Par ailleurs, selon El Halouani (1990), les temps de séjours bas sont responsables des faibles rendements épuratoires observés dans le CAHR, d'où l'intérêt de changer les temps de séjours selon les variations saisonnières (12 jours en période hivernale (septembre à

janvier), 8 jours en période printanière (février à mai) et de 4 jours en période estivale juin à septembre). En plus, Cromar *et al.* (1996), établissent une relation significative entre l'abatement en nutriment et la photopériode. L'implication des phénomènes saisonniers sur l'activité photosynthétique des algues induit des variations du niveau du pH de l'eau et réduit les phénomènes de volatilisation et de précipitation lorsque celui-ci est inférieur à 8,5 (Hemens et Mason, 1968; Hemens et Standler, 1969; Soeder et Hegewald, 1988; Moutin *et al.*, 1992).

XII. Conclusion

Dans cette partie de notre travail, l'accent a été mis d'une part, sur la présentation générale du Chenal Algal à Haut Rendement et d'autre part, sur la biomasse algale se développant dans ce système d'épuration. Au terme de ce chapitre, nous pouvons retenir que le CAHR permet non seulement d'obtenir une production importante de biomasse algale, mais aussi d'obtenir une bonne épuration des eaux usées et peut être utilisé comme alternative au lagunage classique (Borowitzka, 1986; El Halouani, 1990; Pulz, 2001; Banerjee *et al.*, 2002; Dekayir, 2008). Toutefois, l'efficacité du CAHR varie en fonction des conditions expérimentales et la capacité physiologique des espèces algales à s'adapter à l'environnement physique et chimique (Guerri *et al.*, 1981; Hee-Mock et Rhee, 1991; El Halouani *et al.*, 1992; El Hamouri, 1996; Bouarab *et al.*, 2002). Néanmoins, la biomasse algale issue de ce système d'épuration pourrait être valorisée notamment dans la production de biocarburant avec un impact environnemental minimum (Park *et al.*, 2011). Cependant, avant la phase de valorisation des microalgues il est nécessaire de passer par une phase de récolte. Cette phase est problématique. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous présenterons un état des connaissances sur les méthodes de récolte notamment l'autofloculation de la biomasse algale produite dans le CAHR.

Bibliographie

- **Allay, H., M. El-Bour, H. Ben-Ouada and A. El-Abed (2003).** Etude comparative des interactions entre bactéries et microalgues au cours de l'épuration des eaux usées par lagunage naturel et *Chenal Algal à Haut Rendement*. Réutilisation des eaux usées traitées et des sous produits de l'épuration: optimisation, valorisation et durabilité. Tunis.
- **Avrin, E. (1983).** "Observations supporting phosphate removal by biologically mediated chemical precipitation." *Water Sciences and Technology* **15**: 43-46.
- **Azov, Y. and G. Shelef (1982).** "Operation of high-rate oxidation ponds: theory and experiments." *Water Research* **16**(7): 1153-1160.
- **Azov, Y. and J. C. Goldman (1982).** "Free ammonia inhibition of algal photosynthesis in intensive cultures." *Applied and Environmental Microbiology* **43**: 735-739.
- **Banerjee, A., R. Sharma, Y. Chisti and B. Botryococcus (2002).** "renewable source of hydrocarbure and other chemicals." *Critical Reviews in Biotechnology* **22**: 244-279.
- **Bechac, J. P., P. Boutin, B. Mercier and P. Nuer (1983).** *Traitement des eaux usées*. Ed.Eyrolles, 281p.
- **Becker, E. W. (1994).** "Microalgae." *biotechnology and microbiology*, cambridge university press.
- **Beneman, J., B. Kopman, J. Weissman and R. Goebel (1980).** "Development of microalgae harvesting and high rate pond technologie in california. In Shelef G, Soeder C.J, editors." *Algal biomass*: 457.
- **Benemann, J. R. (2008).** *Open Ponds and Closed Photobioreactors – Comparative Economics* 5th Annual World Congress on Industrial Biotechnology and Bioprocessing. Chicago.
- **Ben-Yaakov, S. (1979).** "A portable dissolved oxygen analyser for the fish farming industry." *Bamidgeh* **31**: 69-73.
- **Berland, J. M., C. Boutin, P. Molle and P. Cooper (2001).** *Guide procedes extensifs d'epuration des eaux usees adaptes aux petites et moyennes collectivites (500-5000 eq-hab): mise en oeuvre de la directive du conseil n°91-271 du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines residuaires*. Luxembourg, office international de l'eau: 41p.
- **Bontoux, J. and B. Picot (1994).** "Possibilités et limites des bassins lagunaires dans l'épuration des eaux usées." *Water pollution Research* **29**(4): 545-556.
- **Borowitzka, M. A. (1986).** "Microalgae as source of chemicals." *Microbial Science* **3**: 372-375.
- **Bouarab, L., M. O. E. Mehdi, A. A. Melloul, B. Oudra, M. Loudiki, L. Hassani and A. Dauta (1999).** "Étude expérimentale des voies d'élimination de l'azote en presence de trois microalgues-*Synechocystis*, *Chlorella*, *Micractinium*: évaluation de l'assimilation algale, de la nitrification et du stripping de l'ammoniac." *Annales de Limnologie* **35**(1): 13-22.
- **Bouarab, L., M. Loudiki and A. Dauta (2002).** croissance en autotrophie et mixotrophie de la microalgue *Micractinium pusillum* Fres. isolée d'un lagunage naturel: influence de la lumière et de la température. *Revue des Sciences de l'Eau*. **15**: 73-86.
- **Bouarab, L., A. Dauta and M. Loudiki (2004).** "hetrotrophic and mixotrophic growth of *Micractinium pusillum* fressenius in the presence of acetate and glucose: effect of light and acetate concentration." *Water Research* **38**: 2706-2712.
- **Bourab, L., G. Bourbigot, M. Simon and Y. De Roeck-Holtzhauer (2005).** Composition en acides aminés libres et combinés et en vitamines de la microalgues *Micratinium pusillum* fres. issue d'un lagunage naturel. *Revue des Sciences de l'Eau*. **18**: 471-483.
- **Bouterfas, R., Belkoura, M., Dauta, A (2002).** "Light and temperature effects on the growth rate of three freshwater [2pt] algae isolated from a eutrophic lake." *Hydrobiologia* **489**: 207-217.
- **Boyd, C. E. (1986).** Water quality and fertilisation L'aquaculture des cyprinidés. In: Dabbadie, L. (1992).
- **Brissaud, F., V. Lazarova, C. Ducoup, C. Joseph, B. Levine and M. G. Tournoud (2000).** "Hydrodynamic behaviour and faecal coliform removal in a maturation pond." *Water Science Technology* **42**(10-11): 119-126.
- **Brissaud, F., M. G. Tournoud, C. Drakides and V. Lazarova (2003).** "Mixing and its impact on faecal coliform removal in a stabilization pond." *Water Science Technology* **48**(2): 75-80.
- **Cadore, J.-P. and O. Bernard (2008).** "La production de biocarburant lipidique avec des microalgues :promesses et défis." *journal de la Société de Biologie* **202**(3): 201-211.

- **Canovas, S., B. Picot, C. Casellas, H. Zulkifi, A. Dubois and J. Bontoux (1996).** "Seasonal development of phytoplankton and zooplankton in a high-rate algal pond." *Water Science and Technology* **33**(7): 199-206.
- **Caperon, J. and J. Meyer (1972).** "Nitrogen limited growth of marine phytoplankton. I. changes in population characteristics with steady-state growth." In: Bouarab, L., M. Loudiki and A. Dauta (2002).
- **Cauchie, H.-M. (2000).** Production de *Daphnia magna* (Crustacea, Anomopoda) dans un bassin de lagunage: impact sur les processus d'épuration des eaux et valorisation comme source de chitine. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université de Liège: 295p.
- **Chisti, Y. (2007).** "Biodiesel from microalgae." *Biotechnology Advances* **25**: 294-306.
- **Costa, R. H., W. Medri and C. C. Perdomo (2000).** "High rate pond for treatment of Piggery waste." *Water Science and Technology* **42**(10): 357-362.
- **Coute, A. (1992).** Le monde secret des microalgues. Séminaire sur la cosméto-technie des produits marins. Nante (France).
- **Craggs, R. J., R. J. Davies-Colley, C. C. Tanner and J. P. Sukias (2002).** Advanced Pond System: performance with high rate algal ponds of different depths and areas. 5th international IWA specialist group conference on Waste Stabilization Ponds. Ponds Technology for the new millennium. Auckland (New Zealand): 25-33.
- **Craggs, R. J. (2005).** Advanced integrated wastewater ponds. In: Shilton, A. (Ed.), Pond Treatment Technology. A. E. Shilton. London, UK, IWA Scientific and Technical Report Series: 282-310.
- **Cromar, N. J. and H. J. Fallowfield (1992).** "Separation of components of the biomass from high rate algal ponds using Percoll density gradient centrifugation." In: Pagand, P. (1999).
- **Cromar, N. J., H. J. Fallowfield and N. J. Martin (1996).** "Influence of environmental parameters on biomass production and nutrient removal in a high rate algal pond operated by continuous culture." *Water Science and Technology* **34**(11): 133-140.
- **Dabbadie, L. (1992).** Culture intensive de microalgues sur lisier de porc: performances, contraintes, utilisation des biomasses. Montpellier, Ecole nationale supérieure agronomique 215p.
- **Dauta, A., J. Devaux, F. Piquemal and L. Boumnick (1990).** "Growth rate of four fresh water algae in relation to light and temperature." *Hydrobiologia* **207**: 221-226.
- **De la Noüe, J., R. v. Coillie, C. Thellen, G. Picard and J. Turcotte (1983).** "production of algal biomass from wastewater in a cold climate: quantitative and qualitative aspects." *Reviews in Food Science and Nutrition* **2**: 805-812.
- **De la Noüe, J. and G. Choubert (1985).** "Apparent digestibility of invertebrate biomasses by rainbow trout." *Aquaculture* **50**(1-2): 103-112.
- **De la Noüe, J. and D. Proulx (1986).** Intérêt des biomasses d'algues et d'invertébrés obtenues par recyclage. *Entropie*: 17-32.
- **De la Noüe, J. and N. De Pauw (1988).** "The potential of microalgal biotechnology: A review of production and uses of microalgae." *Biotechnology Advances* **6**(4): 725-770.
- **De Pauw, N. and C. Salomoni (1991).** "The use of microalgae in wastewater treatment : achievements and constraints." *Agriculture and Food Sciences* 329-352.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Université de Liège: 184p.
- **Dodd, J. C. and P. A. Anderson (1976).** Integrated high-rate pond algal harvesting system. Sydney conference International Association Water Pollution Research.
- **Dor, I. and B. Svi (1980).** Effect heterotrophic bacteria on the green algae growing on wastewater nutrients. Algae biomass. G. Shelef and C. J. Soeder. Elsevier/North Holland Biomedical press, Amsterdam: 431-435.
- **Edeline, F., Ed. (1997).** L'épuration biologique des eaux: théorie et technologie des réacteurs. Liège, Cebedoc éditeur.
- **Effebe K.R., Jupsin H., Vassel J.L (2004).** Proposal of data base for waste stabilization ponds as tool for modelization. 6th International IWA specialist group conference on Waste Stabilization Ponds, Avignon, France.
- **El Hafiane, F., A. Rami and B. E. Hamouri (2001).** Devenir de l'azote et du phosphore en période d'adaptation et en phase stationnaire d'un chenal algal à haut rendement. Maroc.
- **El Hafiane, H., A. Rami and B. E. Hamouri (2003).** Mécanismes d'élimination de l'azote et du phosphore dans un chenal algal à haut rendement. *Revue des Sciences de l'Eau*. **16**: 157-172.
- **El Halouani, H. (1990).** Lagunage à haut rendement: Caractérisation physico-chimique de l'écosystème. Étude de son aptitude à l'élimination de l'azote et du phosphate dans l'épuration des eaux

usées. thèse de Doctorat, Unité de formation et de recherche pharmaceutique, Université Montpellier I: 154p.

- **El Halouani, H., B. Picot, C. Casellas, G. Pena and J. Bontoux (1992).** "Élimination de l'azote et du phosphore dans un lagunage à haut rendement." *Revue des Sciences de l'Eau* **6**(1): 47-61.
- **El Hamouri, B., K. Khallayoune, K. Bouzoubaa, N. Rhallabi and M. Chalabi (1994).** "High-rate algal pond performances in faecal coliforms and helminth egg removals." *Water Research* **28**(1): 171-174.
- **El Hamouri, B., J. Jellal, H. Outabih, B. Nebri, K. Khallayoune, A. Benkerroum, A. Hajli and R. Firadi (1995).** "The performance of a high-rate algal pond in the moroccan climate." *Water Science and Technology* **31**(12): 67-74.
- **El Hamouri, B. (1996).** Réacteur Anaérobie et Chenal à Haut Rendement pour l'épuration des eaux usées des petites communautés. Thèse de Doctorat, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II: 112p.
- **El Hamouri, B., A. Rami and J. L. Vassel (2003).** "The reasons behind the performance superiority of a high rate algal pond over three facultative ponds in series." *Water Science and Technology* **48**(2): 269-276.
- **Fedorov, A. S., S. Kosourov, M. L. Ghirardi and M. Seibert (2005).** "Continuous H₂ photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii* using a novel two-stage, sulfate-limited chemostat system." *Biotechnology and Applied Biochemistry Advances* **121124**: 403-412.
- **Franck, F. (2009).** Méthodes d'évaluation de l'activité photosynthétique des plantes et des algues. Liège, Université de Liège.
- **Ganapati, S.V. (1975).** "Biochemical studies of algal bacterial symbiosis in high-rate oxidation ponds with varying detention periods and algae." *Archiv fuer Hydrobiologie* **76**: 267-302.
- **García, J., R. Mujeriego and M. Hernandez-Marine (2000).** "High rate algal pond operating strategies for urban wastewater nitrogen removal." *Journal of Applied Phycology* **12**: 331-339.
- **García, J., M. Hernandez-Marné and R. Mujeriego (2002).** "Analysis of key variables controlling phosphorus removal in high rate oxidation pond provided with clarifiers." *Water Science and Technology* **28**(1): 55-62.
- **Gavrilescu, M. and Y. Chisti (2005).** "Biotechnology—a sustainable alternative for chemical industry." *Biotechnology Advances* **23**: 471-499.
- **Goldman, J. C., K. R. Tenore, J. H. Ryther and N. Norwin (1974).** "Inorganic nitrogen removal in a combined tertiary treatment-marine aquaculture system-I. Removal efficiencies." *Water Research* **8**: 45-54.
- **Goldman, J. C. (1979).** "Outdoor algal mass cultures--I. Applications." *Water Research* **13**(1): 1-19.
- **Grobbelaar, J. (1994).** "Turbulence in mass algal cultures and the role of light/dark fluctuations." *Journal of Applied Phycology* **6**(3): 331-335.
- **Grobbelaar, J. U. (2009).** "Factors governing algal growth in photobioreactors: the "open" versus "closed" debate." *Journal of Applied Phycology* **21**: 489-492.
- **Guerri, M. M., L. Brunel and A. Dauta (1981).** "Interaction de la lumière et de la température sur le taux de croissance de *Scenedesmus craus*." *Annals de Limnologie* **17**(2): 97-104.
- **Gutzeit, G., D. Lorch, A. Weber, M. Engels and U. Neis (2005).** "Biofloculent algal-bacterial biomass improves low-cost wastewater treatment." *Water Science and Technology* **52**(12): 9-18.
- **Hee-Mock, O. and G. Y. Rhee (1991).** "A comparative study of microalgae isolated from flooded rice paddies : light-limited growth, C fixation, growth efficiency and relative N and P requirement." In: Bouarab, L., M. Loudiki and A. Dauta (2002).
- **Hemens, J. and M. H. Mason (1968).** "Sewage nutrient removal by shallow algal stream." *Water Research* **2**: 277-287.
- **Hemens, J. and C. Sandler (1969).** Nutrient removal from sewage effluent by algal activity. 4th International Conference Water Pollution Research. Prague, *Advances Water Pollution Research*: 701-711.
- **Heubeck, S., R. J. Craggs and A. Shilton (2007).** "Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond." *Water Science and Technology* **55**: 193.
- **Huang, G. H., F. Chen, D. Wei, X. W. Zhang and G. Chen (2010).** "Biodiesel production by microalgal biotechnology." *Applied Energy* **87**: 38-46.
- **Huntley, M. and D. G. Redalje (2007).** "CO₂ Mitigation et Renewable Oil from Photosynthetic Microbes: A New Appraisal." *Mitigation et Adaptation Strategies for Global Change* **12**: 573-608.
- **Jupsin, H., Davies-Colley, J.-L. Vassel and R. J. Craggs (2004).** Including disinfection in pond models. 6th International IWA Specialist Group Conference on Stabilisation Ponds. Avignon: 10.

- **Jupsin, H., E. Praet and J.-L. Vasel (2003).** "Dynamic mathematical model of High Rate Algal Pond (HRAP)." *Water Science and Technology* **48**(2): 197-204.
- **Kaplan, D., Z. Cohen and A. Abeliovich (1986).** "Optimal growth conditions for *Isochrysis galbana*." *Biomass* **9**(1): 37-48.
- **Knowlton, M. F. and J. R. Jones (1996).** "Experimental evidence of light and nutrient limitation of growth in turbid mid-west reservoir." In: Bouarab, L., M. Loudiki and A. Dauta (2002).
- **Koné, D., C. Guéladio, C. Seigneux and C. Holliger (2002).** "Le lagunage à laitue d'eau (*Pistia stratiotes*) à Ouagadougou : une alternative pour l'épuration des eaux usées destinées à l'irrigation." *Cahiers Agricultures* **11**(1): 39-43.
- **Kroon, B. M., H. A. Ketelaars, H. J. Fallowfield and L. J. Mur (1989).** "Modelling microalgal productivity in High rate algal pond based on wavelength dependent optical properties." *Journal of Applied Phycology* **1**: 247-256.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1984).** "Récupération de microalgues en eaux usées: études comparative de divers agents flocculants." *Canadian Journal Civil Engineering* **11**: 266-272.
- **Lavoie, A. and J. de la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: Auto- or bioflocculation?" *Biotechnology and Bioengineering* **30**(7): 852-859.
- **Mc-Garry, M. G. and Tongkasame (1971).** "Water reclamation and algae harvesting." *Journal Water Pollution Control Federation* **43**(5): 824-835.
- **McGarry, M. G., C. D. Lin and J. L. Merto (1973).** Photosynthetic yields and by-product recovery from sewage oxidation ponds. Pergamon Press. Jerusalem, *Advances in water pollution research*: 521-535.
- **Melis, A. (2002).** "Green alga hydrogen production: progress, challenges and prospects." *Int J Hydrogen Energy* **27**: 1217-1228.
- **Melis, A. (2009).** "Solar energy conversion efficiencies in photosynthesis: minimizing the chlorophyll antennae to maximize efficiency." *Plant Science* **177**: 272-280.
- **Mesple, F., C. Casellas, M. Troussellier and J. Bontoux (1995).** "Some difficulties in modelling chlorophyll a evolution in a high rate algal pond ecosystem." *Ecological Modelling* **78**(1-2): 25-36.
- **Mezrioui, N. and B. Baleux (1992).** Effets de la température, du pH et du rayonnement solaire sur la survie de différents bactéries d'intérêt sanitaire dans une eau usée épurée par lagunage. *Revue des Sciences de l'Eau*. **5**: 573-591.
- **Molina, E., J. Fernández, G. Acién Fernandez and Y. Chisti (2001).** "Tubular photobioreactor design for algal cultures." *Journal of Biotechnology* **92**: 113-131.
- **Moutin, T., J. Y. Gal, H. El Halouani, B. Picot and J. Bontoux (1992).** "Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: Theoretical and experimental results." *Water Research* **26**(11): 1445-1450.
- **Nurdoğan, Y. and W. J. Oswald (1986).** "Tube setting of settling of high rate pond algae" *Water Science and Technology* **33**: 229-241.
- **Nurdoğan, Y. (1988).** Large scale algal culture systems (engineering aspects). *Microalgal biotechnology*. Cambridge: 357-394.
- **Nurdoğan, Y. and W. J. Oswald (1995).** "Enhanced nutrient removal in high-rate ponds." *Water Science and Technology* **31**(12): 33-43.
- **Ogbonna, J. C. and H. Tanaka (2000).** "Light requirement and photosynthetic cell cultivation—Development of processes for efficient light utilization in photobioreactors." *Journal of Applied Phycology* **12**: 207-218.
- **Oswald, W. J., H. B. Gootaas, C. G. Golueke and W. C. Kellen (1957).** "Research forum algae in waste treatment." **29**(4): 437-457.
- **Oswald, W. J. (1977).** A syllabus on waste pond fundamentals. BEHS 259. Biomedical Health School of Public Health, University of Berkley: 112.
- **Oswald, W. J. (1981).** "Algal Bioflocculation and energy conservation in microbial sewage ponds." *Biotechnology and bioengineering symposium*(11): 429-448.
- **Ouali, A., H. Jupsin, T. Andrianarison, J.-L. Vasel and A. Ghrabi (2011).** Kinetic modelling of *E.coli* and enterococci disinfection in wastewater maturation ponds : effects of physicochemical parameters. 9th IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilisation Ponds. Stamford Grand Adelaide, Glenelg, Adelaide (Australia).
- **Ouarghi, H. E. (2003).** Interaction phytoplancton qualité physico-chimique des eaux dans les Lagunes Naturelles et Lagunes à haut rendement Algal. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Fondation Universitaire Luxembourgeoise: 199p.

- **Ouazzani, N., L. Bouarab, B. Picot, H. B. Lazrek, B. Oudra and J. Bontoux (1997).** Variations saisonnières des formes de phosphore dans une station de traitement des eaux usées par lagunage, sous climat aride de Marrakech (Maroc). *Revue des Sciences de l'Eau*. **10**: 527-544.
- **Pagand, P. (1999).** Traitement des effluent piscicoles par Lagunage à Haut Rendement Algal. Thèse de Doctorat, Faculté de pharmacie, Université de Montpellier I: 220p.
- **Palmer, C. M. (1974).** "Algae in American sewage stabilization ponds." In: Ouarghi, H. E. (2003).
- **Park, J. B. and R. J. Craggs (2010).** "Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition." *Water Science and Technology* **61**: 633-639.
- **Park, J. B. K., R. J. Craggs and A. N. Shilton (2011).** "Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production." *Bioresource Technology* **102**(1): 35-42.
- **Pearson, H. W., D. D. Mara and S. W. Mills (1987).** "Physicochemical parameters influencing fecal bacterial survival in waste stabilization ponds." *Water Science and Technology* **19**(12): 145-152.
- **Pearson, H. (2005).** Microbiology of waste stabilisation ponds. *Pond Treatment Technology*. London, IWA Publishing: 14-48.
- **Pelczar MJ, Chan ECS, Krieg NR (1993).** Microbiology: Concepts and Applications. 1st Ed. McGraw-Hill Inc., New York, USA: 80-100.
- **Picot, B., H. El Halouani, C. Cassellas, S. Moersidik and J. Bontoux (1991).** "Nutrient removal by high rate pond system in Mediterranean climate(France)." *Water Science and Technology* **23**: 1535-1541.
- **Pouliot, Y. (1985).** Épuration des eaux usées et production de microalgues: Etudes de faisabilités. Québec, Université Laval: 74p.
- **Pouliot, Y. and J. De la Noüe (1985).** "Mise au point d'une installation –pilote d'épuration tertiaire des eaux usées par production de microalgues." *Revue Française des Science de l'Eau* **4** 207-222.
- **Powell, N., A. Shilton, Y. Chisti and S. Pratt (2009).** "Towards a luxury uptake process via microalgae – defining the polyphosphate dynamics." *Water Research* **43**: 4207-4213.
- **Powles, S. B. (1984).** "Photosynthesis induced by visible light." *Annual Review of Plant Physiology* : 15-44.
- **Pulz, O. (2001).** "Photobioreactor: production système for phototrophic Microorganism." *Applied Microbial Biotechnology* **57**: 287-293.
- **Pulz, O. and W. Gross (2004).** "Valuable products from biotechnology of microalgae." *Applied Microbiology et Biotechnology Advances* **65**: 635-648.
- **Radoux, M., M. Nemcova and D. Cadelli (2002).** Épuration et réutilisation des eaux usées domestiques et urbaines dans les régions en développement. Exemples au Sénégal (Dakar–Cambérène) et au Maroc (Tétouan–M'Diq). Colloque International Francophonie et développement durable 96. Dakar, Sénégal.
- **Rami, A. (2001).** Épuration des eaux usées urbaines dans un chenal Algal à Haut Rendement: Comparaison avec les bassins facultatifs et détermination des paramètres de dimensionnement et de conduite optimale. Thèse de Doctorat, Faculté de sciences Rabat-Agdal, Université Mohamed V: 116p.
- **Rami, A. and B. El Hamouri (2001).** "Performances physico-chimiques d'épuration des bassins de stabilisation et du lagunage à haut rendement dans les conditions marocaines." *Acte Institut Agronomique et Vétérinaire* **21**(2): 65-73.
- **Raven, J. A. (1970).** Exogenous inorganic carbon sources in plant photosynthesis. *Review of Biology* **45**: 167-179.
- **Redalje, D. G., E. O. Duerr, J. De la Noüe, N. A. M. Mayzaud P and R. C. Cassin (1989).** "Algae as ideal waste removers: biochemical pathways." In: De Pauw, N. and C. Salomoni (1991).
- **Rhee, G. Y. (1978).** "Effects of N:P atomic ratios and nitrite limitation on algal growth, cell composition, and nitrate uptake." *Limnology and Oceanography* **23**(1): 10-23.
- **Richmond, A., A. Vonshak and S. Arad (1980).** "Environmental limitations in outdoor production of algal biomass."
- **Richmond, A. (1986).** Ed. Handbook of Microalgal Mass Culture. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- **Richmond, A. (1992).** "Open systems for the mass production of photoautotrophic microalgae outdoors : physiological principles." In: De Pauw, N. and C. Salomoni (1991).
- **Richmond, A., Z. Cheng-Wu and Y. Zarmi (2003).** "Efficient use of strong light for highphotosynthetic productivity: interrelationships between the optical path, the optimal population density and cell-growth inhibition." *Biomolecular Engineering* **20**: 229-236.
- **Richmond, A. (2004).** "Principles for attaining maximal microalgal productivity in photobioreactors: an overview." *Hydrobiologia* **512**: 33-37.
- **Setyo, M. S. (1992).** Gestion de l'écosystème et comparaison des performances épuratoires avec un lagunage traditionnel. Thèse de Doctorat, Montpellier, Université de Montpellier I: 204p.

- **Sheehan, J., T. Dunahay, J. Benemann and P. Roessler (1998).** "A look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program—biodiesel from algae." NREL/TP-580-24190 Department of Energy's Office of Fuels Development.
- **Shirt, E. (1981).** "Role of hydrodynamic factors in ammonia desorption by diffused aeration." *Water Research* **15**: 739-743.
- **Sobeck, D. C. and M. J. Higgins (2002).** "Examination of three theories for mechanisms of cation-induced bioflocculation." *Water Research* **36**(3): 527-538.
- **Sobsey, M. D. (1989).** "Inactivation of Health-Related Microorganisms in Water by Disinfection Processes." *Water Science and Technology* **21**(3): 179–195.
- **Soeder, C. J., E. Hegewald, E. Fiolitakis and J. U. Grobbelaar (1985).** "Temperature dependence of population growth in a green microalga: thermodynamic characteristics of growth intensity and the influence of cell concentration." *Zeitschrift fur Naturforschung* **40**: 227–233.
- **Soeder, C. J. and E. Hegewald (1988).** *Scenedesmus*. in *Microalgal Biotechnology*, Borowitzka, M.A. et Borowitzka, L.J (eds), Cambridge University Press, Cambridge, 477p.
- **Spolaore, P., C. Joannis-Cassan, E. Duran and A. Isambert (2006).** "Commercial applications of microalgae." *Journal of Bioscience and Bioengineering* **101**(2): 87-96.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal Autoflocculation-Verification and Proposed Mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**: 142-147.
- **Sukenik, A., W. Schröder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.
- **Sukenik, A., D. Bilanovic and G. Shelef (1988).** "Flocculation of microalgae in brackish and sea waters." *Biomass* **15**(3): 187-199.
- **Tillett, D. M. (1988).** Lipid productivity and species competition in laboratory models of algae mass cultures. The School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology.
- **Torzilla, G., A. Sacchi, R. Materassi and A. Richmond (1991).** "Effect of temperature on yield and night biomass loss in *Spirulina platensis* grown outdoors in tubular photobioreactors." *Journal of Applied Phycology* **3**(2): 103-109.
- **Torzilla, G., B. Pushparaj, J. Masojidek and A. Vonshak (2003).** "Biological constraints in algal biotechnology." *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **8**: 338–348.
- **Vasel, J. L., H. Jupsin and B. Picot (2004).** Progress in modelization of HRAP. 6th International IWA Conference on Waste Stabilization Ponds. Avignon (France): 433-439.
- **Vonshak, A. and A. Richmond (1988).** "Mass production of the blue-green algae *Spirulina*:an overview." *Biomass* **15**: 233-247.
- **Walker, D. A (2002).** "The Z-scheme – down hill all the way." *Trends in Plant Science* **7**: 183–185.
- **Walker, D. A. (2009).** "Biofuels, facts, fantasy and feasibility." *Journal of Applied Phycology* **21**:509–517.
- **Wash, A. M., F. Y. and Shemesh (1972).** "Use of surface stirrers for ammonia desorption from ponds." *Water Technology* **1**: 263-271.
- **WHO (1987).** "Wastewater stabilization ponds: principles of planning and practice." WHO EMRO Technical publication **10**: 138.
- **Zouhir, F., H. Jupsin, L. Mandi and J. L. Vasel (2006).** Comparaison of two agitation systems in High Rate Algal Ponds. 7th IWA Spécialist Group Conference on Waste Stabilization Ponds Advances in pond technology and Management.
- **Zouhir, F. (2008).** Modelisation d'une filiere de traitement des eaux uses chenel algal a haut rendement. département des sciences et gestion de l'environnement. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Université de Liège: 156.
- **Zulkifli, H. (1992).** Traitement des eaux par Lagunage à Haut Rendement: Structure et dynamique des peuplements phytoplanctoniques. Thèse de Doctorat, Hydrologie (Sciences de l'Eau et Amenagement), Université de Montpellier I: 177.

Webographie

- http://www.activalg.fr/p_index.php, 13/04/2011.
- **Gutzeit, G., D. Lorch, A. weber, M. Engels and U. Neis (2007).** "Improvement of pond technology by the use of a flocculent algal bacterialbiomass." http://www.tuharburg.de /aww/publikationen/pdf/KA_Gutzeit_Neis_54_Juli2007.pdf, 02/05/2011

Chapitre II

THÉORIE SUR L'AUTOFLOCCULATION

I. Introduction

Dans la technique du Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR), le rendement en terme de production protéique pourrait s'avérer 20 à 50 fois supérieur à celui de champs de soja de même superficie (El Halouani, 1990). Par-ailleurs, l'effluent récupéré du CAHR est très riche en microalgues qui se développent en consommant l'azote et le phosphore pour atteindre des concentrations jusqu'à 400 mg/L (Nurdogan et Oswald, 1996). Les caractéristiques particulières de ce système (faible profondeur, faible temps de séjour, agitation mécanique) combinés avec la présence d'ions inorganiques dans l'effluent sont les principaux éléments qui favorisent le développement intensif d'algue. Cependant, le rejet d'un tel effluent, sans récupération préalable des microalgues, dans le milieu récepteur (soit un milieu aquatique ou le sol) conduirait aux effets nuisibles suivants:

- une détérioration de la qualité du milieu aquatique, ainsi qu'une perturbation de l'écosystème due à une dominance des algues,
- un colmatage du sol, à une vitesse variable suivant la porosité de ce dernier,
- un bouchage accru des systèmes d'irrigation dans le cas de la micro-irrigation,
- un risque de contamination de la nappe phréatique par percolation des éléments azotés et phosphorés dans une moindre mesure

Dans ce contexte, la récolte de la biomasse algale qui sort du CAHR revêt alors une importance capitale dans les systèmes d'épuration des eaux usées. Toutefois, cette étape du processus s'avère être un obstacle compte tenu du manque de techniques efficaces et constituerait alors un gouffre économique (Lavoie et De la Noüe, 1984; Poelman *et al.*, 1996). Les techniques de récupération des algues sont nombreuses et très variées. Leur efficacité ainsi que leur rentabilité varient d'une technique à l'autre. Par conséquent, le choix d'une technique dépendra à la fois de la nature, de la composition de la biomasse algale, des facteurs économiques et environnementaux (Dekayir, 2008). Ainsi, dans la perspective de mettre au point un procédé peu onéreux, efficace, fiable, l'autofloculation se présente comme une piste prometteuse (Lavoie et De la Noüe, 1987).

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons des différentes techniques de récolte existantes tout en mettant un accent particulier sur l'autofloculation. Nous discutons

également des différents mécanismes qui pourraient sous-tendre ce phénomène d'autofloculation ainsi que la valorisation qui pourrait faite de la biomasse récoltée.

II. Problématique de la récupération des algues

En Afrique, le pourcentage de la population raccordé à un réseau d'assainissement reste très faible par rapport aux populations européennes. Dans cette zone, l'épuration des eaux usées, qui doit garantir la santé des usagers, la protection du milieu récepteur et maintenir la qualité des masses d'eau pour garantir d'autres usages de celles-ci, est quasi inexistante. Quelques rares stations, basées sur des systèmes intensifs sophistiqués, ont été construites seulement dans les pays nord-africains (Maroc, Tunisie, Égypte, etc). Cependant, leur gestion et leur entretien ont souvent été défectueux, conduisant à leur abandon au bout de quelques années (Kone *et al.*, 2002). Ainsi, le lagunage apparaît comme la solution appropriée pour le traitement des eaux en Afrique. Ce système de traitement des eaux usagées présente l'avantage, comme discuté dans le chapitre I (cf bibliographie), d'être à la fois efficace, robuste, consommant peu d'énergie et ne demandant pas un personnel qualifié (Vasel, 1988; Berland *et al.*, 2001; Koné *et al.*, 2002; Radoux *et al.*, 2002). Par-ailleurs, ce système d'épuration offre la possibilité d'utiliser soit de l'eau traitée pour l'irrigation des cultures ou soit la biomasse produite (nourriture des animaux, biogaz, extraits pigmentaires, pisciculture, cosmétique) (Grima *et al.*, 2002; Pulz et Gross, 2004; Spolaore *et al.*, 2006). Dans cette optique de revalorisation de l'eau et de la biomasse algale, le Chenal Algal à Haut Rendement est une technologie plus appropriée que le lagunage conventionnel, du fait de la faible profondeur des bassins, de l'agitation mécanique continue, et de la richesse en micro-algues (400 mg/L) des effluents provenant du CAHR (Nurdogan et Oswald, 1996). Toutefois, le rejet direct d'effluents contenant une concentration aussi importante en micro-algues aurait donc des conséquences néfastes pour le milieu récepteur:

- une détérioration de la diversité aquatique ainsi qu'une perturbation de l'écosystème due à une dominance d'algues,
- une diminution de la teneur en oxygène dissous, due à la dégradation des micro-algues mortes entraîneraient l'établissement de conditions d'anaérobiose. En effet un (1) gramme (g) d'algues consomme 0,67 à 1,2 g d'oxygène (Rance Bare *et al.*, 1975; Friendman et Nichols, 1977).

Il est donc nécessaire de séparer les micro-algues de l'effluent traité, car en plus de la valorisation qui peut en être faite, on contribue à préserver le milieu récepteur. En outre, la biomasse algale possède une valeur nutritive comparable au soja, sur base de son contenu protéique et de sa composition en acides aminés (Bourab *et al.*, 2005). Cependant, les techniques usuelles de récupération de ces biomasses (en particulier par centrifugation) ont des coûts prohibitifs vis-à-vis de la valeur des produits récupérés, principalement liés au fait que les concentrations en algues les CAHR sont trop faibles, comparées à celles de bioréacteurs industriels (Chisti, 2007). La récupération de la biomasse algale qui constitue un aspect important du système d'épuration est considérée comme un obstacle technologique et économique majeur (Lavoie et De la Noüe, 1984; Poelman *et al.*, 1996), compte tenu de leur petite taille (3 à 30 μm de diamètre), leur faible densité, des charges négatives à leur surface (Lavoie et De la Noüe, 1984; Sukenik et Shelef, 1984a; Grima *et al.*, 2002). Toutefois, diverses méthodes telles que la floculation, sédimentation, centrifugation, flottation à air dissous ou filtration ont été testées dans le passé pour la récolte des microalgues. Ces méthodes sont basées soit sur le principe que les petites particules ont une charge de surface qui les repousse les uns des autres, soit et sur un principe de séparation physique (Poelman *et al.*, 1996; Grima *et al.*, 2002; Schlesinger *et al.*, 2011). Malheureusement, ces différentes techniques de récolte des microalgues présentent des désavantages majeurs :

- la filtration est trop lente face aux énormes volumes d'eau à traiter (Sim *et al.*, 1988a),
- les échanges ioniques et les champs électriques sont trop onéreux,
- la centrifugation ne peut être rentable que pour une concentration de 10 g/L en poids sec (Golueke et Oswald, 1965; Lavoie *et al.*, 1986; Lavoie et De la Noüe, 1987; Grima *et al.*, 2002),
- l'inefficacité de certains agents flocculants qui, en plus peuvent également être coûteux et dangereux pour la santé (Sim *et al.*, 1988a),
- la dégradation de la qualité des microalgues (Poelman *et al.*, 1996).

Le choix de la technique de séparation dépendra donc du coût d'investissement, de l'énergie consommée et du maintien des installations, mais aussi du type et de la nature des microalgues (Shelef *et al.*, 1984). Les algues récupérées pourront être revalorisées à des fins alimentaires ou d'extraction de sous-produits à valeurs ajoutées, ce qui peut permettre de

maintenir l'équilibre financier du système d'épuration (Lavoie et De la Noüe, 1984; Borowitzka, 1986; Pulz, 2001; Banerjee *et al.*, 2002). Toutefois, la rentabilité de la récupération ne pourra être atteinte que si on peut obtenir une préconcentration à coût nul ou très faible. Dans certaines conditions, cette préconcentration s'opère par un processus d'autofloculation (Sukenic et Shelef, 1984). Ce processus est encore mal connu et non maîtrisé, mais cette technique de récupération des microalgues semble prometteuse.

III. Quelques techniques classiques de récolte des microalgues

III.1. Coagulation et floculation chimique

III.1.1. Définition de la coagulation

La coagulation est un procédé chimique qui vise à diminuer les forces de répulsion électrostatiques, provoquées par des électrolytes quelconques, qui compriment le nuage ionique autour de la particule. Elle est obtenue par des ions de signe contraire, fortement chargés, qui diminuent le potentiel à la limite de la couche de STERN (Edeline, 1988).

III.1.2. Définition de la floculation

La floculation est un traitement préliminaire, utilisé pour déstabiliser la structure des suspensions colloïdales par l'ajout de réactifs qui entraînent une augmentation de la taille des particules, avant la séparation entre la phase liquide et la phase solide (Baraniak et Walerianczyk, 2003).

III.1.3. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par coagulation

Sim *et al.* (1988a) ont testé l'efficacité de différents flocculants (l'alun (qui est un sulfate hydraté aluminium et de potassium), des polymères polyacrylamide et le chitosan) pour la récolte des microalgues en jar test. Il ressort de leur étude que l'alun permet d'obtenir la meilleure floculation de la biomasse. Toutefois, le coût élevé de ce flocculant et la toxicité de la biomasse récoltée sont un frein à son utilisation dans l'alimentation animale. Également,

le chitosan a été utilisé comme flocculant par de nombreux auteurs pour la récolte des algues. Nigam *et al.* (1980) ont montré qu'une concentration de 50 mg/L de chitosan permet d'obtenir une efficacité de 95 % de récolte des microalgues. Ces auteurs signalent cependant que ce polymère à un coût élevé ce qui limite sa vulgarisation.

Dans la littérature d'autres techniques autres que la floculation chimique sont évoquées pour la récolte des microalgues. C'est le cas des travaux de Poelman *et al.* (1996). Ces auteurs développent une technique de floculation électrolytique (électrolyse) pour séparer la biomasse algale de l'eau. Cette technique utilise une anode en aluminium pour la production de flocculant et une cathode en titane pour générer des bulles de gaz pour la flottation. Ainsi pendant les essais, il y a un déplacement de particules chargées électriquement créant ainsi un champ électrique. De ce fait, les microalgues chargées négativement sont entraînées vers l'anode durant l'électrolyse de la suspension algale. L'anode libère des charges positives permettant la formation d'agrégats d'algues qui décante. Par contre à la cathode il y a production de molécules d'hydrogène. Ce composé gazeux se fixe sur les flocculats formés, entraînant alors la flottation de ces flocculats. Pour ces auteurs, cette technique de séparation est fiable et permet d'obtenir une efficacité supérieure à 95 %. Aragón *et al.* (1992) vont plus loin en affirmant que la méthode de l'électrolyse présente de réels avantages par rapport à la coagulation-floculation chimique.

III.2. Centrifugation

III.2.1. Définition de la centrifugation[†]

La centrifugation est une opération de séparation mécanique qui se fait par action de la force centrifuge sur deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide. Il s'agit de décupler le pouvoir séparateur du champ de pesanteur vertical en lui substituant un champ centrifuge radial. Il s'agit donc d'entraîner un appareil à grande vitesse, en rotation autour d'un axe. Son accélération, proportionnelle à la distance à l'axe de rotation, varie comme le carré de la vitesse.

[†] http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich4_5.htm, 18/04/2011

III.2.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par centrifugation

Sim *et al.* (1988a) ont montré que le recours à la centrifugation pour la récolte des microalgues permet d'obtenir des rendements supérieurs à 90 %, mais dépend du débit d'entraînement de l'effluent. Ils poursuivent en affirmant que l'utilisation de la centrifugation est toutefois limitée par son coût élevé suite à la demande importante d'énergie (1,3 kWh / m³ d'eau). De même, Badri (1998), dans ses travaux de récupération des *Scenedesmus obliquus* a obtenu des rendements de 93 % de récupération de la biomasse. Toutefois, il insiste sur le fait que la consommation électrique de la centrifugeuse s'élève à 10,65 KWH pour 1 kg (poids sec d'algues produit), ce qui montre qu'économiquement, l'utilisation de la centrifugation est coûteuse. Également, d'autres auteurs tels que Heasman *et al.* (2000), ont obtenus des taux de récupération de la biomasse algale de l'ordre de 95 % à 13000 g, mais, l'efficacité de la récolte diminue à 60 % à 6000 g et 40 % à 1300 g. Dekayir (2008) obtient un rendement de 94 et 98% de récolte des microalgues pour une durée de centrifugation respective de 3 et 7 minutes à 200 g.

III.3. Filtration

III.3.1. Définition de la filtration[‡]

La filtration est un processus de séparation des matières en suspension dans le liquide lors du passage de ce dernier sur un corps poreux. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les pores du filtre (porosité).

III.3.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par filtration

La filtration par l'utilisation des filtres de sable ou par des fibres de cellulose ne s'avère pas pratique pour les petites cellules comme *Dunaliella* (Ben-Amotz et Avron, 1987). Par ailleurs, en ayant recours à la filtration par sable, Mouchet (1986) a montré que le

[‡] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Filtration>, 18/04/2011

rendement d'élimination obtenu dépend de la granulométrie du matériau et de la vitesse. En outre, il affirme que la filtration conventionnelle peut être remplacée par l'utilisation de membranes poreuses plus adaptées pour les organismes s'approchant des dimensions bactériennes. De plus, selon les travaux de Ma *et al.* (2007), la morphologie des cellules algales pourrait avoir un impact négatif sur l'efficacité de récolte des algues. Pour ces auteurs, la structure des algues est un facteur important dans la récolte de la biomasse par filtration. Ainsi, ils suggèrent que ce critère soit considéré dans la sélection du processus approprié pour la récupération des algues. Néanmoins, la technique de filtration permet une récupération douce des microalgues par le passage de la suspension algale au travers d'une membrane type millipore (Bisalputra *et al.*, 1973). Toujours selon ces auteurs, la technique permet d'obtenir une bonne qualité de la biomasse récoltée et elle permet d'avoir un rendement de filtration 95 %. Cette technique permet également une excellente conservation de la morphologie des cellules d'algues fragiles (Bisalputra *et al.*, 1973). Dans cette même logique Beneman *et al.* (1980) puis Sim *et al.* (1988a) estiment que les microfiltres sont efficaces pour la récolte des microalgues avec une efficacité de récupération des microalgues supérieure à 80 %. Toutefois, pour ces mêmes auteurs, les microfiltres présentent des contraintes telles la nécessité de lavage des filtres et surtout le colmatage de ces filtres, compte tenu de l'abondance d'effluents à traiter. Cette dernière contrainte a donc pour conséquence de réduire l'efficacité de la méthode. Cependant, la filtration convient particulièrement bien pour traiter de petites quantités de cultures d'algues.

III.4. Décantation

III.4.1. Définition

Il s'agit d'un procédé de séparation solide /liquide basé sur la pesanteur. On parle de décantation lorsque l'on veut obtenir un liquide clarifié par sédimentation lorsque l'on cherche à former une suspension concentrée (Edeline, 1988).

III.4.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par décantation

Dans des essais de décantation réalisés sur un concentrât obtenu par filtration membranaire sur une colonne de décantation, Dekayir, (2008) estime à 91 % le taux de

récupération des matières en suspension. Selon les travaux de Letourneau *et al.* (1988) réalisés avec un réacteur basé sur la floculation-décantation lamellaire, le rendement de récupération des microalgues est estimé à 85%.

III.5. Flottation

III.5.1. Définition

La flottation est également un procédé de séparation solide/liquide. La différence fondamentale avec les précédentes méthodes est qu'elle consiste à former un ensemble plus léger que l'eau par la fixation de bulles d'air sur des particules solides. Ceci induit alors la flottation de cet ensemble air-particule. Ce procédé permet l'élimination des petites particules de diamètre compris entre 1 et 400 μ sous forme d'écume. Dans le mécanisme de flottation, on assiste à la formation d'un ensemble (particule+ bulle d'air + réactif) (Edeline, 1988).

III.5.2. Description et bilan de l'utilisation de quelques techniques de séparation par flottation

La flottation à air dissous fait référence à la dissolution d'air dans l'eau par pressurisation suivie d'une détente, ce qui favorise la formation de microbulles ayant une faible vitesse ascendante (Sim *et al.*, 1988a). Les bulles d'air, introduites dans la solution, adhèrent aux particules d'algues, augmentant ainsi la flottabilité des floccs d'algues formés. Sim *et al.* (1988a) mettent cependant en exergue que des bulles de grande dimension peuvent déstabiliser les floculats formés. En effet, la taille des bulles est un facteur important puisque, plus elle est petite, plus la surface spécifique totale est grande et plus les chances de la formation d'un agglomérat bulle-solide sont augmentées (Édeline, 1988). De plus, de grosses bulles entraînent un phénomène de turbulence qui provoque le cisaillement des floccs, ce qui abaisse l'efficacité du traitement. Néanmoins, Bratby et Parker (2009) affirment que le processus de flottation à air dissous reste le moyen le plus efficace de séparer une concentration relativement faible d'algues à partir d'un vaste plan d'eau. Bratby et Parker (2009) confirment les résultats de Badri, (1998) dans ses essais de sur la floculation-flottation. Il obtient pour une concentration de 136 mg/l de *Chlorella vulgaris*, une efficacité maximale de récupération de 95 % pour un ratio air/solide (quantité d'air par quantité de matières en

suspension) de 0,116 (kg air/kg solide), et pour *Scenedesmus obliquus*, à une concentration de 260 mg/l, il atteint un rendement de récupération des cellules algales de 96 % pour un ratio air/solide de 0,06 (kg air/kg solide).

IV. Autofloculation

IV.1. Définition et avantages de l'autofloculation

IV.1.1. Définition

L'autofloculation se définit comme un rassemblement spontané de floccs de microalgues photosynthétiquement actives en conditions naturelles (Suknik et Shelef, 1984; Suknik *et al.*, 1985). L'autofloculation peut aussi être définie comme une co-précipitation, car il y a une précipitation d'ions inorganiques avec les cellules algales quand le pH augmente (Suknik et Shelef, 1984). Pour ces auteurs, la formation de floccs d'algue peut aussi être due à l'excrétion de molécules organiques et à l'agrégation entre les cellules algales et les cellules bactériennes. Ils poursuivent en affirmant que dans les pays chauds, l'autofloculation peut être obtenue en ajustant le pH et les conditions du milieu.

IV.1.2. Avantages de l'autofloculation

Ce phénomène est une voie prometteuse de récolte des algues, car elle conjugue plusieurs qualités :

- coût d'investissement (matériel) faible,
- traitement simple à réaliser, peu technologique.
- efficacité de séparation élevée,
- risques de contamination limités par rapport à la coagulation chimique, sauvegarde de leur valorisation et risque réduit pour la santé,
- bonne élimination du phosphore par précipitation de phosphates de calcium essentiellement récupérables, en plus de la consommation d'azote et de phosphore liée à la croissance algale,
- gain économique puisque qu'on n'a pas besoin d'ajouter des coagulants,

- gain environnemental, car le coagulant est formé naturellement d'où les impacts liés à la production au transport sont éliminés.

IV.2.2. Mécanismes de l'autofloculation

Le principal processus qui gouverne l'autofloculation est la précipitation de sels inorganiques (phosphates de calcium notamment) puis à leur adsorption à la surface des algues suite à l'augmentation de pH lié à l'activité photosynthétique des algues (Beneman, 1980). En effet, les algues consomment les ions bicarbonates entraînant une augmentation du pH (Beneman *et al.*, 1980). Ce phénomène induit une neutralisation des charges de surface négatives des cellules algales par les composés, issus d'espèces naturellement présentes dans les eaux (ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} , OH^- , F^- , CO_3^{2-} ...). Toutefois, les précipités impliqués dans l'autofloculation varient selon les auteurs, des phosphates, des carbonates de magnésium et de calcium (Beneman *et al.*, 1980) ou seulement des phosphates de calcium (Suknik et Shelef, 1984; Suknik *et al.*, 1985; Lavoie et De la Noüe, 1987).

De même, Suknik *et al.* (1985) expliquent que l'autofloculation est associée à l'élévation du pH due à la consommation du CO_2 pendant l'activité photosynthétique des microalgues. Les conditions alcalines résultantes de la forte activité photosynthétique peuvent causer une précipitation chimique et affecter les charges négatives des microalgues. Par conséquent, en condition fortement alcaline ($\text{pH} > 10,5$), l'hydroxyde de magnésium précipite et constitue un très bon agent floculant de la biomasse algale. Toutefois, l'autofloculation peut être observée à des pH compris entre 8,5-10 sans formation d'hydroxyde, mais plutôt formation de phosphates de calcium (Suknik *et al.*, 1985). Baya *et al.* (2009) dans leurs travaux sur l'autofloculation confirment les résultats de Suknik *et al.* (1985) en évoquant la précipitation des phosphates de calcium avec les microalgues. Ces auteurs soulignent qu'il faudrait des teneurs en Ca^{2+} comprises entre 1 et 1,75 mM et des teneurs en PO_4^{3-} de l'ordre de 0,1 mM lorsque le pH est compris entre 10 et 11. Cependant, Vandamme *et al.* (2011) aboutissent à une conclusion différente de celle de Baya *et al.* (2009) et identifient l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comme responsable de la floculation des algues marines à $\text{pH} > 9,5$ et $\text{pH} > 10,5$ dans le cas des algues d'eau douce.

En général, l'autofloculation est présentée par différents auteurs comme étant

dépendante de l'activité photosynthétique des microalgues qui entraîne une consommation de CO_2 par le biais de la consommation des carbonates. Ceci provoque une élévation de pH, et conduit à saturer le milieu vis-à-vis des ions calciques et phosphates (Picot *et al.*, 1991; El Halouani *et al.*, 1992). Des phosphates de calcium se forment, d'autant que leur nucléation est favorisée par la présence des particules algales servant de surface solide. En présence d'un excès de calcium, les précipités formés auraient une charge de surface positive qui permet l'adsorption à la surface des algues et la neutralisation de la charge de ces dernières (El Halouani, 1990). Cette compensation de charge permet l'agglomération et donc la floculation des algues (El Halouani, 1990).

Dans leurs travaux Sukenik et Shelef (1984) identifient également la précipitation du phosphate de calcium comme étant le moteur de l'autofloculation. Ils ont aussi quantifié les concentrations de calcium et d'orthophosphate nécessaires à l'établissement de l'autofloculation et rapportent de bons rendements de floculation pour des concentrations de 0,1 à 0,2 mM en orthophosphate et 1 à 2,5 mM en ions calcium à pH 8,5 à 9. La diminution de la teneur des ions calcium, orthophosphates et de l'alcalinité dans le milieu de culture pendant l'autofloculation leur a permis de conclure que ces composés ont précipité avec la biomasse algale. De ce fait, il ressort que les ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-} , sont responsables de l'autofloculation des microalgues. Enfin, ces auteurs considèrent que l'autofloculation peut être induite lorsque le CO_2 devient limitant en présence d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} en concentrations suffisantes.

Pour Lavoie et De la Noüe (1987), également le phénomène d'autofloculation est aussi lié à la précipitation de phosphate de calcium. Pour justifier leur affirmation, ils se basent sur leur étude réalisée sur une culture de *Scenedesmus Obliquus*, cultivée sur eau usée. Ils ont pu ainsi établir qu'une concentration en calcium de 2,5 mM et une concentration en orthophosphate de 0,2 mM est souhaitée pour l'obtention l'autofloculation des *Scenedesmus Obliquus* avec pour des pH supérieurs à 10. Ces auteurs montrent également que l'âge et l'état physiologique de la culture algale influencent fortement sur l'autofloculation. En effet, l'efficacité du phénomène décroît rapidement dès que la culture entre dans la phase de déclin, malgré l'addition de calcium et de phosphate. L'efficacité de l'autofloculation, est maximale pendant la phase exponentielle (67 %) alors qu'elle décroît rapidement en phase de déclin (14 %). Pendant la phase de déclin, l'accumulation de polymères extracellulaires peut entraîner la

formation d'une surface colloïdale qui masque la surface des algues entraînant une réduction de l'efficacité de floculation.

Par ailleurs, Moutin *et al.* (1992) ont montrés l'importance du pH et des concentrations en ions calciums et orthophosphates dans le processus de précipitation des apatites. Ainsi, ils relèvent que les valeurs en ions calcium de 1,25 à 3,75 mM et des pH élevés (8 à 10) induisent la précipitation de phosphate de calcium qui s'adsorbe avec les algues. Badri, (1998) conclut dans ses travaux sur la récolte des microalgues que le phénomène d'autofloculation des algues est régi par les concentrations en ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} . Il a pu ainsi obtenir, une efficacité de récolte des microalgues de l'ordre de 91-93 % avec des concentrations respectives en PO_4^{3-} de 0,1 mM ou 0,2 mM et Ca^{2+} de 3,15 mM à pH 11. Toutefois, il obtient une meilleure floculation des cellules algales (95 %) à pH 12 pour des concentrations respectives en PO_4^{3-} et Ca^{2+} de 0,2 mM et 2,98 mM. Tout comme Badri, (1998), Dekayir, (2008), dans ses essais de floculation sur la biomasse provenant du CAHR de Marrakech, obtient une efficacité de floculation de 90 % à pH 11 avec des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectives de 3 et 0,1 mM. Également, cet auteur en portant la concentration de PO_4^{3-} à 0,2 mM, obtient une efficacité maximale de 84 % toujours à pH 11 et une concentration en Ca^{2+} de 3 mM. Ceci montre l'importance qu'occupent les ions calciums dans le processus d'autofloculation.

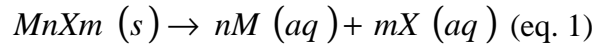
Les différents auteurs dans la littérature identifient la précipitation des phosphates de calcium (ou apatites substituées) comme étant le moteur de l'autofloculation. Ainsi pour mieux comprendre ce phénomène il est nécessaire de connaître les conditions de précipitation de ces formes apatiques.

IV2.2.1. Précipitation de phosphates de calcium

Molle (2003) définit la précipitation comme l'accumulation d'une substance formant une nouvelle phase solide tridimensionnelle. Pour lui, la distribution des formes phosphatées et donc leur précipitation est gouvernée par le pH. Par conséquent, la solubilité des précipités sera fortement régie par le pH.

IV.2.2.1.1. Saturation

La saturation se définit comme la concentration maximale d'un soluté dans un solvant. Lorsqu'on est à saturation, on ne peut plus dissoudre un soluté à une température et une pression déterminées (Molle, 2003). La réaction de dissolution-précipitation d'un composé minéral $M_nX_{m(s)}$ s'écrit:



L'état de saturation d'une solution peut être caractérisé par le calcul de l'indice de saturation (IS) qui est le logarithme du rapport du produit ionique et de la constante d'équilibre (Molle, 2003):

$$IS = \text{Log} \left(\frac{IP}{K_s} \right) \quad (\text{eq. 2})$$

IP représente le produit ionique alors que K_s est le produit de solubilité

Selon la valeur de IS , il est possible de déterminer l'état de la solution. Ainsi, lorsque la valeur de IS qui est positive, nous sommes en présence d'une la solution sursaturée. Dans le cas contraire, c'est-à-dire IS négatif, la solution est sous-saturée. Pour une valeur de IS nulle, la solution se trouve en équilibre.

IV.2.2.1.2. Solubilité

La solubilité est l'une des propriétés les plus importantes de sels de phosphate de calcium (Chow, 2001). C'est la solubilité qui détermine la direction de nombreuses réactions qui impliquent de phosphate de calcium tel que les précipitations, la dissociation, l'hydrolyse et la transformation de phase (Chow, 2001). La solubilité peut être définie comme la proportion de substance dissoute dans une masse, un nombre de moles ou un volume donné de solvant, à saturation, pour une température et une pression déterminée.

Le procédé de calcul du produit de solubilité est basé sur les équilibres chimiques traditionnels pour certains, mais aussi sur base de programmes informatiques pour d'autres, compte tenu de l'incapacité dans certains cas de prévoir correctement les changements entre les différentes formes ou les précipités formés (Stum et Morgan, 1981; Ekama *et al.*, 2006). Les programmes informatiques utilisés permettent de résoudre les équations de l'équilibre calcocarbonique par des méthodes de calcul numérique en utilisant les notions d'acidité potentielle totale, de pH, de PO_4 et d'alcalinité à partir de l'analyse des eaux (Vasel, 1988). Le calcul des différents équilibres dans un système aqueux a souvent fait l'objet de recherche et d'études où interviennent toujours les systèmes généraux d'équations établis en chimie (proportionnalité entre les concentrations individuelles et concentrations totales). En effet, il est nécessaire de connaître les équilibres et leurs conditions. Dans les premiers calculs, de nombreuses simplifications étaient faites pour le calcul des équilibres suivis d'utilisation d'abaques, ce qui ne permettait pas de prévoir correctement les changements qui interviennent dans le temps et la précipitation des minéraux multiples (Ekama *et al.*, 2006). Cependant, les programmes informatiques via des calculs numériques ont permis de résoudre les calculs les plus complexes et ceci de manière rigoureuse et rapide (Ouarghi, 2003).

IV2.2.2. Précipitation des phosphates de calcium dans le Chenal Algal à Haut Rendement

Pour Bechac *et al.* (1983) au niveau du Chenal Algal à Haut Rendement, le processus de précipitation chimique reste la technique la plus fiable et la plus efficace pour l'élimination des composés phosphorés. Les ions phosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) révèlent une grande affinité avec les cations métalliques multivalents (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc.). L'affinité d'un tel cation métallique pour les phosphates est contrôlée par le pH (Bechac *et al.*, 1983). Selon Eckenfelder (1982), dans les domaines de $5 < \text{pH} < 6$, $6 < \text{pH} < 7$ et $\text{pH} > 8$ les phosphates précipitent avec le fer, l'aluminium et le calcium respectivement. Dans le cas du calcium, les phosphates sont précipités sous forme d'Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Les algues, par leur activité photosynthétique intense, augmentent le pH suite à l'assimilation des ions bicarbonates (HCO_3^-), ce qui peut entraîner la précipitation des phosphates de calcium (El Halouani, 1990; Picot *et al.*, 1991). Parmi les différentes formes solides de phosphates de calcium, les apatites sont les plus stables. Plusieurs substitutions

isomorphiques sont possibles dont les formes les plus connues sont l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Tableau II-1). La phase initiale formée lors de la précipitation de phosphates de calcium dépend des caractéristiques de la solution. Zoltek, (1974) rappelle que les formes trouvées dans la littérature diffèrent énormément. La théorie de *Ostwald-Gay Lussac*, généralement admise, établit que la forme thermodynamique la moins stable donc la plus soluble est souvent la plus facilement précipitable (Molle, 2003). Dans ces conditions, l'ordre de formation de précipités de phosphate de calcium serait: phosphate dicalcique, phosphate tricalcique, phosphate octacalcique puis les apatites si des impuretés ne perturbent pas le système. La précipitation du phosphate de calcium dépend fortement des conditions physico-chimiques de la solution.

Tableau II-1 : Différents composés de phosphates de calcium (Molle, 2003)

Composés	Formule chimique	Produit de solubilité	Ca/P	T°C	Auteurs
Phosphate octacalcique	$\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$10^{-46,9}$	1,33	25°C	(Stumm et Morgan, 1981)
Phosphatetricalcique	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$10^{-25,2}$	1,5	25°C	(Meyer et Eanes, 1978)
Phosphate dicalcique	$\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$	$10^{-15,085}$	1	25°C	
Phosphate monocalcique	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$10^{-3,6}$	0,5	25°C	(Moreno <i>et al.</i> , 1970)
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$10^{-54,6}$	1,67	20°C	(Moreno <i>et al.</i> , 1968)
Fluoroapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$10^{-59,6}$		20°C	(Mccann, 1968)
Brushite	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6,6}$	1	20°C	(Stumm et Morgan, 1981)

Notons que ces mécanismes d'autofloculation ont été assez souvent évoqués, mais les travaux expérimentaux de confirmation ces mécanismes sont très rares.

IV.2.3. Autres mécanismes complémentaires de l'autofloculation

IV.2.3.1. Biofloculation

Un autre phénomène utilisé pour obtenir une floculation des algues est baptisé sous le nom de biofloculation. Ce phénomène s'explique d'une part, par la sécrétion de biopolymères

(polysaccharides, protéines, acides nucléiques, lipides) par les algues, produits en grande quantité en phase de croissance exponentielle qui peuvent agir comme agents flocculant et provoquer la floculation des algues (Lavoie et De la Noüe, 1984).

Les algues peuvent établir des ponts entre elles par l'intermédiaire de protéines spécifiques, de certaines espèces de cations ou encore d'agents flocculants comme le chitosan. En effet, certains cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et parfois mineurs (Cu^{2+} , Mn^{2+}) sont fortement impliqués dans la structure des floccs. Parmi ceux-ci, le calcium est considéré comme le cation ayant la plus forte influence dans le processus de biofloculation, notamment du fait de sa forte affinité pour les Polymères Exo-Cellulaires (PEC) (Sanin et Vesilind, 2000).

La biofloculation est aussi favorisée par la forte concentration algale, mais une grande accumulation des biopolymères peut agir cependant comme écran protecteur de la surface des cellules algales et réduire ainsi leur capacité d'autofloculation durant la phase stationnaire de croissance.

IV.2.3.2. Co-floculation

Des processus de co-floculation entre les bactéries et les cellules algales peuvent également se produire (Eisenberg *et al.*, 1981; Gutzeit *et al.*, 2005; Gutzeit *et al.*, 2007). En effet, l'apparition des bactéries filamenteuses s'attaquant aux algues mortes, ainsi qu'aux biopolymères extracellulaires ou intracellulaires libérés lors de la lyse de cellules âgées peut également contribuer à l'augmentation de la capacité des cellules algales à flocculer lorsqu'elles atteignent le stade plateau. Ces auteurs ont ainsi noté que les floccs formés étaient composés de cellules algales incorporées dans une matrice de bactéries filamenteuses. Les microorganismes filamenteux forment une part importante de la population bactérienne qui joue un rôle prépondérant dans la formation des floccs, ils leur servent en effet de « squelette » et favorisent ainsi leur croissance (Cenens *et al.*, 2000). Toutefois, leur prolifération est reconnue comme étant l'une des principales causes conduisant à l'obtention de floccs ayant une faible aptitude à sédimenter (Duchene et Cotteux, 1998; Madoni *et al.*, 2000) .

Selon Pavoni *et al.* (1972), ce processus intervient pour des pH supérieurs à 10 avec des algues âgées. Les polymères extra cellulaires (PEC) sont reportés dans de nombreuses

études comme favorisant la formation et la croissance des floes par agglomération des bactéries et des cellules algales (Urbain *et al.*, 1993; Sponza, 2003). Ils développent notamment une grande surface d'échange par unité de volume et permettent des pontages favorables à la floculation et donc une meilleure sédimentation des floes.

V. Conclusion

La récupération de la biomasse algale constitue un aspect important du système d'épuration CAHR et est considérée comme un obstacle technologique et économique majeur à la valorisation des algues. En effet, en raison de leur petite taille (3 à 30 μm de diamètre), leur faible densité, des charges négatives à leur surface, la récupération des algues par les procédés classiques comme la flottation, la sédimentation, la centrifugation, la filtration et la floculation est difficile et coûteuse (Lavoie et De la Noüe, 1984; Sukenik et Shelef, 1984; Grima *et al.*, 2002). Toutefois, l'autofloculation comme moyen de récolte de la biomasse algale se présente comme une piste prometteuse, car une fois les algues floculées, leur récupération par divers processus de séparation solide/liquide sont grandement facilitée.

L'autofloculation est un processus dépendant de l'activité photosynthétique des algues, l'élévation du pH suite à la consommation de CO_2 lors de la photosynthèse et d'un état de sursaturation du milieu en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} présents naturellement dans les eaux usées. Cette sursaturation cause une initiation de la nucléation d'un précipité de phosphate de calcium qui va probablement s'adsorber à la surface des cellules algales. En présence d'un excès d'ions calcium, le précipité chargé positivement s'adsorbe à la surface des cellules algales chargées négativement formant des floes et entraîne une floculation des algues.

La biofloculation est un phénomène complexe mettant en jeu de nombreux mécanismes interactionnels, il est donc difficile de tirer des conclusions quant à l'influence d'un seul paramètre sans considérer l'évolution ou le rôle des autres paramètres. Néanmoins, tous les auteurs s'accordent à souligner que les polymères extra cellulaires (PEC) jouent un rôle important dans le processus de biofloculation et plus particulièrement les groupements fonctionnels chargés portés par ceux-ci se révèlent primordiaux dans le processus de floculation. La composition des PEC, tout autant que leur quantité semble être un élément majeur dans la détermination de l'aptitude à la biofloculation des algues. Les protéines et les polysaccharides semblent être les groupements fonctionnels ayant le plus d'influence sur la biofloculation. Les cations de par les possibilités de pontage qu'ils offrent avec les polymères facilitent aussi la floculation, ceci est vrai essentiellement pour les cations divalents et en ne dépassant pas certaines teneurs.

Dans le chapitre suivant nous présenterons les formes de phosphates de calcium les plus susceptibles de précipiter à l'aide de simulations réalisées par un modèle thermodynamique et de Visual MINTEQ qui est un modèle d'équilibre chimique pour le calcul de la spéciation des métaux, la solubilité et les équilibres en phase aqueuse.

Bibliographie

- **Aragón, A. B., R. B. Padilla and J. A. F. Ros de Ursinos (1992).** "Experimental study of the recovery of algae cultured in effluents from the anaerobic biological treatment of urban wastewaters." *Resources, Conservation and Recycling* **6**(4): 293-302.
- **Badri, R. (1998).** Tests et Appréciations des différentes Techniques de récupération des microalgues (*Scenedesmus obliquus* et *Clorella vulgaris*) dans l'optique de leur valorisation. Mémoire de DEA, Campus d'Arlon, Fondation Unviversitaire du Luxembourg: 137p.
- **Banerjee, A., R. Sharma, Y. Chisti and B. Botryococcus (2002).** "Renewable source of hydrocarbure and other chemicals." *Critical Reviews in Biotechnology Advances* **22**: 244-279.
- **Baraniak, B. M. and E. Walerianczyk (2003).** Flocculation. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. C. Benjamin. Oxford, Academic Press: 2531-2535.
- **Baya, D., K. Effebe, S. Dekayir and J. L. Vassel (2009).** Evolution des paramètres physico-chimiques et nycthémeraux dans le Chenal algal à haut rendement en condition d'autofloculation. *Ressource en eau : Quels outils scientifique pour une gestion durable de la qualité de l'eau? Nancy*. **8**: 197-200.
- **Bechac, J. P., P. Boutin, B. Mercier and P. Nuer (1983).** *Traitement des eaux usées*. Ed. Eyrolles, 281p.
- **Ben-Amotz, A. and M. Avron (1987).** "The biotechnology of mass culturing of *Dunaliella* for products of commercial interest. In: Cresswell RC, Rees TAV, Shah N, editors." *Algal and cyanobacterial technology*: 90-114.
- **Beneman, J., B. Kopman, J. Weissman and R. Goebel (1980).** "Development of microalgae harvesting and high rate pond technologie in california. In Shelef G, Soeder C.J, editors." *Algal biomass*: 457.
- **Berland, J. M., C. Boutin, P. Molle and P. Cooper (2001).** Guide des procedes extensifs d'epuration des eaux usees adaptes aux petites et moyennes collectivites (500-5000 eq-hab): mise en oeuvre de la directive du conseil n°91-271 du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines residuaires. Luxembourg, office international de l'eau: 41p.

- **Bisalputra, T., J. Y. Cheng, F. J. R. Taylor and N. J. Antia (1973).** "Improved filtration techniques for the concentration and cytological preservation of microalgae for electron microscopy." *Revue Canadienne de Botanique* **51**: 371-377.
- **Borowitzka, M. A. (1986).** "Microalgae as source of chemicals." *Microbial Science* **3**: 372-375.
- **Bourab, L., G. Bourbigot, M. Simon and Y. De Roeck-Holtzhauer (2005).** Composition en acides aminés libres et combinés et en vitamines de la microalgues *Micratinium pusillum* fres. issue d'un lagunage naturel. *Revue des Sciences de l'Eau*. **18**: 471-483.
- **Bratby, J. and D. Parker (2009).** "Algae Harvesting With a High Rate Water Processing Technology: Dissolved Air Flotation " *Proceedings of Water Environmen Federation*: 7937-7954.
- **Cenens, C., I. Y. Smets and J. F. Van Impe (2000).** "Modeling the competition between floc-forming and filamentous bacteria in activated sludge waste water treatment systems--II. A prototype mathematical model based on kinetic selection and filamentous backbone theory." *Water Research* **34**(9): 2535-2541.
- **Chisti, Y. (2007).** "Biodiesel from microalgae." *Biotechnology Advances* **25**: 294-306.
- **Chow, L. C. (2001).** "Solubility of Calcium Phosphate." *Monographs in Oral Science* **18**: 94-111.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. *Sciences et Gestion de l'Environnement. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Université de Liège*: 184p.
- **Duchene, P. and E. Cotteux (1998).** "La problématique des dysfonctionnements biologiques : bulking et moussage biologique en boues activées " *Tribune de l'Eau* **55**: 59-66.
- **Eckenfelder, W. W. (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Paris, Technique et documentation.
- **Edeline, F. (1988).** L'épuration physico-chimique des eaux: Théorie et Technologie. Liège, CEBEDOC Editeur.

- **Eisenberg, D. M., B. Koopman, J. R. Beneman and W. J. Oswald (1981).** "Algal biofloculation in microbial sewage ponds." *Biotechnology and bioengineering symposium*(11): 429-448.
- **Ekama, G. A., S. W. Sötemann, M. C. Wentzel and R. E. Loewenthal (2006).** Three phase mixed weak acid/base chemistry modelling of multiple mineral precipitation problems. *Wastewater Treatment Plant Modelling Woshop*. Kortrijk.
- **El Halouani, H. (1990).** Lagunage à haut rendement: Caractérisation physico-chimique de l'écosystème. Etude de son aptitude à l'élimination de l'azote et du phosphate dans l'épuration des eaux usées. Thèse de Doctorat, Unité de formation et de recherche pharmaceutique. Montpellier, Montpellier I: 154p.
- **El Halouani, H., B. Picot, C. Casellas, G. Pena and J. Bontoux (1992).** "Elimination de l'azote et du phosphore dans une lagunage à haut rendement." *Revue des Sciences de l'Eau* **6**(1): 47-61.
- **Friendman, A. A. and R. Nichols (1977).** "Algal epuration from oxidation pond effluents." *Water Pollution Control Federation* : 111-119.
- **Golueke, C. G. and W. J. Oswald (1965).** "Harvesting and processing sewage-grown planktonic algae." *Journal Water Pollution Control Federation* **37**: 471.
- **Grima, E. M., E. H. Belardi, F. G. A. Fernandez and R. Medina (2002).** "Recovery of microalgal biomass and metabolites options and economic." *Biotechnology Advances* **20**: 491-515.
- **Gutzeit, G., D. Lorch, A. Weber, M. Engels and U. neis (2005).** "Bioflocculent algal-bacterial biomass improves low-cost wastewater treatment." *Water Science and Technology* **52**(12): 9-18.
- **Heasman, M., J. Diemar, W. O'Connor, T. Sushames, L. Foulkes and J. A. Nell (2000).** "Development of extended shelf-life microalgae concentrate diets harvested by centrifugation for bivalve molluscs - a summary." *Aquaculture Research*: 637– 659.
- **Koné, D., C. Guéladio, C. Seignez and C. Holliger (2002).** "Le lagunage à laitue d'eau (*Pistia stratiotes*) à Ouagadougou : une alternative pour l'épuration des eaux usées destinées à l'irrigation." *Cahiers Agricultures* **11**(1): 39-43.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1984).** "Récupération de microalgues en eaux usées: études comparative de divers agents flocculants." *Canadian Journal of Civil Engineering* **11**: 266-272.

- **Lavoie, A., J. L. Mouget and J. De la Noüe (1986).** "Measurement of freshwater micro-algal cell density with Percoll density gradients." *Journal of Microbiological Methods* **4**(5-6): 251-259.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: Auto- or bioflocculation?" *Biotechnology and Bioengineering* **30**(7): 852-859.
- **Letourneau, M., J. Serodes and J. De La Noüe (1988).** "Recovery of Microalgae with the Aid of a Lamellar Decanter (Recuperation de Microalgues a l'Aide d'un Decanteur Lamellaire) " *Canadian Journal of Civil Engineering* **15**(6): 1022-1027.
- **Ma, J., G. Lei and J. Fang (2007).** "Effect of algae species population structure on their removal by coagulation and filtration processes – a case study." *Journal of Water Supply: Research and Technology-aqua* **56**(1): 41-54.
- **Madoni, P., D. Davoli and G. Gibin (2000).** "Survey of filamentous microorganisms from bulking and foaming activated-sludge plants in Italy." *Water Research* **34**(6): 1767-1772.
- **Molle, P. (2003).** *Filtres plantés de roseaux: Limites hydrauliques et retention du phosphore. Thèse de Doctorat, Montpellier, Université de Montpellier II: 267p.*
- **Mouchet, P. (1986).** "Revue des réactions des algues aux micropolluants minéraux et organiques; conséquences écologiques et possibilités d'applications industrielles " *Water Research* **20**(4): 399-412.
- **Moutin, T., J. Y. Gal, H. El Halouani, B. Picot and J. Bontoux (1992).** "Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: Theoretical and experimental results." *Water Research* **26**(11): 1445-1450.
- **Nigam, B. P., P. K. Ramanathan and L. V. Venkataraman (1980).** "Application of chitosan as flocculant for the cultures of the green-algae *Scenedesmus acutus*." *Archiv Fur Hydrobiologie* **88**(3): 378-387.
- **Nurdogan, Y. and W. J. Oswald (1996).** "Tube settling of high-rate pond algae." *Water Science and Technology* **33**(7): 229-241.
- **Ouarghi, H. E. (2003).** *Interaction phytoplancton qualité physico-chimique des eaux dans les Lagunes Naturelles et Lagunes à haut rendement Algal. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Fondation Universitaire Luxembourgeoise: 199p.*

- **Pavoni, J. L., M. W. Tenney, F. Wayne and J. Echelberger (1972).** "Bacterial Exocellular Polymers and Biological Flocculation." *Water Pollution Control Federation* **44**(3): 414-431.
- **Picot, B., H. Halouani, C. Cassellas, S. Moersidik and J. Bontoux (1991).** "Nutrient removal by higt rate pond system in Meditarranean climate(France)." *Water Science and Technology* **23**: 1535-1541.
- **Poelman, E., N. De Paw and B. Jeurissen (1996).** "Potential of electrolytic flocculation for recovery of microalgae." *ressources, conservation and recycling* **19**(1): 1-10.
- **Pulz, O. (2001).** "Photobioreactor: production système for phototrophic Microorganisms." *Applied Microbial Biotechnology* **57**: 287-293.
- **Pulz, O. and W. Gross (2004).** "Valuable products from biotechnology of microalgae." *Applied Microbiology et Biotechnology Advances* **65**: 635-648.
- **Radoux, M., M. Nemcova and D. Cadelli (2002).** Épuration et réutilisation des eaux usées domestiques et urbaines dans les régions en développement. Exemples au Sénégal (Dakar–Cambérène) et au Maroc (Tétouan–M'Diq). *Colloque International Francophonie et développement durable 96*. Dakar, Sénégal.
- **Rance Bare, W. F., B. Norman and E. J. Middlebrooks (1975).** "Algal removal using dissolved air flottation " *Journal Water Pollution Control Federation* **47**(2).
- **Sanin, D. and P. A. Vesilind (2000).** "Bioflocculation of Activated Sludge: The Role of Calcium Ions and Extracellular Polymers " *Environmental Technology* **21**(12): 1405-1412.
- **Schlesinger, A., D. Eisenstadt, S. Einbinder and J. Gressel (2011).** "Method and system for efficient harvesting of microalgae and cyanobacteria " *Free patents searching*.
- **Shelef, G., A. Sukenik and M. Green (1984).** "Microalgae harvesting and processing: a litterature review." *Biotechnology and Bioengineering* **26**: 142-147.
- **Sim, T. S., A. Gob and E. W. Becker (1988a).** "Comparison of Centrifugation, Dissolved Air Flotation and Drum Filtration Techniques for Harvesting Sewage-grown Algae." *Biomass* **16**: 51-62.
- **Spolaore, P., C. Joannis-Cassan, E. Duran and A. Isambert (2006).** "Commercial applications of microalgae." *Journal of Bioscience and Bioengineering* **101**(2): 87-96.

- **Sponza, D. T. (2003).** "Investigation of extracellular polymer substances (EPS) and physicochemical properties of different activated sludge flocs under steady-state conditions." *Enzyme and Microbial Technology* **32**(3-4): 375-385.
- **Stum, W. and J. J. Morgan (1981).** *Aquatic Chemistry, an Introduction Emphasizing Equilibria Natural Water*, 2nd edition. Wiley, New York.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal autoflocculation-verification and proposed mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**(2): 142-147.
- **Sukenik, A., W. Schroder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.
- **Urbain, V., J. C. Block and J. Manem (1993).** "Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach." *Water Research* **27**(5): 829-838.
- **Vandamme, D., I. Foubert and K. Muylaert (2011).** " Advantages and disadvantages of using pH-induced auto-flocculation for harvesting microalgae." 4th Congrès of the International Society for Applied Phycology, Halifax (Canada).
- **Vasel, J. L. (1988).** Contribution à l'étude des transfert d'oxygène en gestion des eaux. Thèse de Doctorat, Campus d' Arlon, Université de Liège, 245p.
- **Zoltek, J. (1974).** "Phosphorus removal by orthophosphate nucleation." *Journal Water Pollution Control Federation* **46**(11).

Webo-graphie

- http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich4_5.htm, 18/04/2011
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Filtration>, 18/04/2011
- **Gutzeit, G., D. Lorch, A. weber, M. Engels and U. Neis (2007).** "Improvement of pond technology by the use of a flocculent algal bacterialbiomass." http://www.tuharburg.de /aww/publikationen/ pdf/KA_Gutzeit_Neis_54_Juli2007.pdf, 02/05/2011

Chapitre III

MODÈLE THERMODYNAMIQUE DE CALCUL DE LA SATURATION DE DIFFÉRENT COMPOSES

I. Introduction

L'activité photosynthétique de la biomasse algale dans le Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR) entraîne une augmentation du pH du milieu, ce qui a pour conséquence de favoriser la précipitation des ions phosphates avec d'autres ions, notamment le calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) (Lavoie et De la Noüe, 1987). La précipitation des phosphates avec d'autres composés est donc gouvernée par le pH. Par conséquent, la solubilité et le produit de solubilité des précipités seront fortement régis par le pH (Molle, 2003) lui-même sous la dépendance de l'activité photosynthétique. Afin de déterminer la solubilité des précipités, plusieurs moyens de calcul ont été développés (Hissel, 1975). Les procédés de calcul du produit de solubilité sont basés sur les équilibres chimiques traditionnels pour certains, mais aussi sur base de programmes informatiques pour d'autres, compte tenu de l'incapacité dans certains cas de prévoir correctement les changements entre les différentes formes ou les précipités formés (Stum et Morgan, 1981; Ekama *et al.*, 2006). Si anciennement, le calcul des équilibres se faisant en ayant recourt à de nombreuses simplifications et en se servant d'abaques et diagrammes s'est avéré très utile, il n'en demeure pas moins que ces méthodes simplificatrices ne permettent pas de prévoir correctement les changements qui interviennent dans le temps et la précipitation des minéraux multiples (Ekama *et al.*, 2006). Par ailleurs, le développement prodigieux de programmes informatiques via des calculs numériques a permis de résoudre les calculs les plus complexes de manière rigoureuse et rapide (Ouarghi, 2003). Les programmes informatiques utilisés permettent de résoudre les équations d'équilibre chimique par des méthodes de calcul numérique (Vasel, 1988). Ainsi, l'utilisation de programmes informatiques nous permettra de prévoir la nature des précipités susceptibles de se former dans l'effluent du CAHR. Dans cette optique, nous avons donc utilisé un modèle thermodynamique de calcul de l'indice de saturation (IS) (défini au chapitre II) des différents composés. Les résultats obtenus avec le modèle thermodynamique seront alors comparés à ceux obtenus avec Visual MINTEQ, un logiciel de calcul des équilibres en phase aqueuse.

La précipitation des phosphates de calcium avec les cellules algales est l'un des mécanismes régulièrement cités dans la littérature pour expliquer le phénomène d'autofloculation (Beneman *et al.*, 1980; Sukenik et Shelef, 1984; Sukenik *et al.*, 1985; Lavoie et De la Noüe, 1987; Picot *et al.*, 1991; El Halouani *et al.*, 1992; Moutin *et al.*, 1992; Badri, 1998; Dekayir, 2008). Toutefois, cette hypothèse bien que plausible pose néanmoins la problématique de la détermination des formes de phosphates de calcium réellement

impliquées dans le phénomène d'autofloculation. En effet, la plupart des études menées ne donnent pas la nature des composés de phosphates de calcium formés en solution avec la suspension algale. Connaître la nature des composés impliqués dans l'autofloculation reste alors un défi majeur. C'est d'ailleurs dans l'optique de résoudre ce problème que nous avons utilisé un modèle thermodynamique de calcul de la saturation de chaque précipité potentiel. En outre, notre modèle d'équilibre chimique permet le calcul des activités des ions, les coefficients d'activités, la répartition des espèces acide-bases, la force motrice et la solubilité des composés.

II. Matériels et méthodes

II.1. Principe de calcul du modèle d'étude

Le principe de calcul du modèle d'étude se résume en trois grandes étapes :

- détermination des concentrations des ions ;
- calcul des activités et coefficients d'activités des ions ;
- calcul du produit d'activité et de l'indice de saturation.

II.1.1. Détermination des concentrations

À partir d'échantillons non filtrés prélevés en sortie du CAHR, les concentrations des différents ions (H^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ , Na^+ , OH^- , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) ont été déterminées. Afin de prendre en compte la consommation algale dans les calculs, ce sont les concentrations de sortie du CAHR qui sont introduites dans le modèle thermodynamique. Ces concentrations massiques sont par la suite converties en concentrations molaires.

Chimiquement, la concentration molaire (C) (eq .1) d'une espèce chimique en solution est la quantité de matière de soluté (exprimé en mol) dissoute par litre de solution et la concentration massique (C_m) (exprimée en g/L) est quant à elle (eq .2), est la masse de soluté par litre de solution.

$$C = \frac{n}{V} \quad (\text{eq. 1})$$

$$C = \frac{m}{V} \quad (\text{eq. 2})$$

II.1.2. Détermination des activités et coefficient d'activités des ions

Le coefficient d'activité a été calculé selon l'équation de Davies (eq .5), car celle-ci est adaptée pour les forces ioniques allant jusqu'à 0,5 M. Cependant, l'équation étendue de Debye-Huckel est adaptée pour les faibles valeurs de force ionique (0.1 M).

$$\text{Log} \gamma_i = -A * Z_i^2 * \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 * I \right) \quad (\text{eq. 3})$$

Où $A = 1,82 * 10^6 * (\epsilon * T)^{\frac{2}{3}} \approx 0,509$ dans l'eau à 25°C ;

$\epsilon = 78,54 * [1 - 4,6 * 10^{-3} * (t-25) + 8,8 * 10^{-6} * (t-25)^2]$ où T est la température absolue en degrés kelvins tandis que t est la température en degrés centigrades.

I est la force ionique, égale à :

$$I = 0,5 * \sum Z_i^2 * C_i \quad (\text{eq. 4})$$

Z_i est la charge, la valence de l'espèce ionique i, C_i la concentration molaire de l'espèce i.

Le coefficient d'activité traduit les interactions entre l'espèce i et les autres constituants du système ce qui réduisent leur activité et leurs capacités à réagir. Le coefficient d'activité est de ce fait fonction de la force ionique.

Quant à la force ionique, elle représente l'intensité des forces d'interaction qui s'exerce entre les différents ions en présence de la solution et donc fonction de la concentration des ions.

À partir de ces valeurs de coefficient d'activité, les activités des espèces i notée « a_i » ont pu être déterminées selon l'équation 7 suivante.

$$a_i^0 = \gamma_i \cdot \frac{C_i}{C^0} \quad (\text{eq. 5})$$

Avec :

a_i^0 l'activité de l'ion i en solution

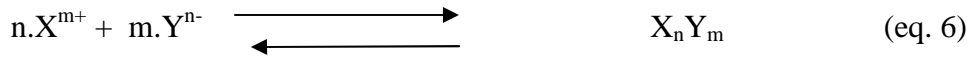
C_i la concentration molaire de l'espèce i

γ_i le coefficient d'activité de l'ion i

C^0 la concentration de référence égale à 1 mol / L

II.1.3. Calcul des produits d'activité et de l'indice de saturation

Le produit d'activité ionique noté Q défini en équation 7 pour un composé $X_n Y_m$ obtenu à partir de l'équation 6 est:



$$\text{Log } Q = a_{n.X}^{m+} * a_{m.Y}^{n-} \quad (\text{eq. 7})$$

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{R * T}\right) \quad (\text{eq.8})$$

À l'équilibre et pour une température et pression donnée, on a:

$$\text{Log } K = \left(\frac{a_{X_n Y_m}^0}{a_{n X m+}^0 * a_{m Y n-}^0} \right) \quad (\text{eq. 9})$$

À partir des deux éléments (K , Q), on détermine l'état (ou l'indice) de saturation (IS) de la solution vis-à-vis d'un minéral, qui est défini de la manière suivante (eq.10):

$$IS = \text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{eq. 10})$$

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) < 0$, la solution est « sous-saturée » par rapport au minéral ;

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) = 0$, la solution et la phase solide sont à l'équilibre ;

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) > 0$, la solution est « sursaturée » par rapport au minéral

II.1.4. Détermination de la force motrice

La force motrice, aussi appelée enthalpie libre de Gibbs, mesure la tendance à se produire d'une réaction à température et pression constantes. La force motrice est couramment employée pour désigner la différence d'énergie entre les produits d'une réaction chimique et les produits de départ, et qui explique le déroulement de la réaction. Pour Stumm et Morgan (1981), la force motrice de la réaction s'écrit par l'équation 11.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{eq. 11})$$

Si $\Delta G < 0$, la transformation est thermodynamiquement spontanée

Si $\Delta G > 0$, pas de transformation spontanée

II.2. Hypothèses du modèle

Dans le calcul de la répartition des ions, nous avons :

- ✚ Négligé la formation d'espèces contenant un ion déjà impliqué dans des complexes Solubles ou précipités. En effet, la formation de ces espèces réduit l'activité libre de l'ion considéré et donc sa tendance à former des précipités avec d'autres composés qui le contiennent.

- ✚ Pris en compte que les précipités les plus susceptibles de se former. Les composés constitués d'espèces présentes en très faible quantité (par exemple les sels de barium, de mercure et d'autres métaux en général, les composés incluant des espèces organiques, etc...) sont négligés. Quant aux composés organiques, du fait de leur faible concentration, ces composés sont négligés.
- ✚ Négliger les métaux à l'exception du calcium (Ca^{2+}) et du magnésium (Mg^{2+}), car ils sont présents en très faible concentration libre en solution. En effet, de par leur toxicité, ils pourraient inhiber le développement des algues (Rai et Mallick, 1993). Par ailleurs, les complexes métalliques formés consomment peu de ligand, la complexation des métaux influence peu la précipitation d'autres cations comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} .
- ✚ Les phénomènes de complexation entre ions inorganiques (formation de CaPO_4^- , MgCO_3^+ , etc...) à peu d'influence sur la concentration libre des espèces et peuvent aussi être négligés.

II.3. Validation des résultats

La validation du modèle utilisé dans notre étude s'est faite par comparaison des simulations des indices de saturations et forces motrices des composés susceptibles de se former obtenues dans le modèle d'étude avec celles de Visual MINTEQ qui est un modèle d'équilibre chimique. En effet, Visual MINTEQ permet notamment :

- De calculer la spéciation des espèces chimiques dans une solution aqueuse ainsi que les indices de saturation des minéraux
- De simuler pour les gaz, les phases solides et aqueuses, à différentes températures, des réactions chimiques (précipitation, dissolution...) en batch
- De tenir compte de lois cinétiques dans certaines réactions
- De simuler des réactions de surface (adsorption et complexation)

Visual MINTEQ, contient une base de données complète suffisante pour résoudre différents problèmes sans que l'utilisateur n'ait besoin d'introduire d'autres constantes d'équilibre.

II.3.1. Principe de calcul de Visual MINTEQ

II.3.1.1. Calcul des concentrations

Le modèle Visual MINTEQ, permet de calculer des concentrations exprimées en Molal (mol/kg), Millimolal (mmol/kg), mg/L, µg/L, Log molal

En solution et à faible force ionique (I) (< 0,3 M), la différence entre 1 kg d'eau 1 L d'eau est inférieure à 1 %. Ainsi, dans ces conditions, des simplifications peuvent être faites :

$$x \text{ mol / kg} \sim x \text{ mol / L}$$

$$x \text{ mmol / kg} \sim x \text{ mmol / L}$$

$$x \text{ µmol / kg} \sim x \text{ µmol / L}$$

Pour $I < 0,3 \text{ M}$, l'unité «molal» peut être substituée en «mol / L»

Pour $I > 0,3 \text{ M}$, la différence la conversion entre la molalité et la concentration est trop importante pour être négligée. Dans ce cas, il faudra faire la conversion des concentrations en molalité avant l'utilisation de Visual MINTEQ.

II.3.1.2. Calcul de la force ionique

Le calcul du coefficient d'activité d'un ion implique la connaissance de la force ionique qu'il peut exercer sur les autres ions. Ainsi, pour Hissel (1975), la force ionique représente une grandeur qui caractérise en quelque sorte l'intensité des forces d'interactions s'exerçant entre ions, lesquelles dépendent des concentrations respectives des ions présents en solution. La force ionique est définie par la relation définie en équation 4.

II.3.1.3. Calcul des activités

L'activité des ions dans une réaction permet de définir la constante d'équilibre K de la dite réaction. Cette activité des ions en solution peut être caractérisée par l'expression définie en équation 5.

II.3.1.4. Calcul des coefficients d'activités

Le calcul de γ_i peut se faire suivant le cas de trois façons :

- ✓ Equation de Davies
- ✓ L'équation étendue de Debye-Hückel
- ✓ L'équation SIT (Specific ion interaction theory according to Bronsted-Guggenheim-Scatchard).

Pour des faibles valeurs de force ionique ($I < 0,3$ M), on utilise l'équation de Davies déjà définie en équation 5. Toutefois, cette équation peut être utilisée pour $I > 0,5$ M avec des imprécisions dans les résultats.

En outre, pour des forces ioniques proches de 0,7 à 0,8 M, le calcul du coefficient d'activité est réalisé avec l'équation étendue de Debye-Hückel (eq. 12) :

$$\text{Log} \gamma_i = -A * Z_i^2 * (\sqrt{I}) * \frac{1}{1 + B * a_i^\circ * \sqrt{I}} + b_i * I \quad (\text{eq. 12})$$

a_i° et b_i sont des paramètres spécifiques à l'équation étendue de Debye-Hückel où a_i° est le paramètre de taille des ions.

Par ailleurs, si les forces ioniques de l'ordre de 4 M, l'on a recours au SIT, décrit et détaillé par Grenthe *et al.* (1997).

$$\text{Log} \gamma_i = -A * Z_i^2 * (\sqrt{I}) * \frac{1}{1 + 1,5 * \sqrt{I}} + \sum \varepsilon(i,k) m \quad (\text{eq. 13})$$

$\varepsilon(i,k)$ définit les interactions entre les espèces i et k

pour $I < 0,2$ M, $\sum \varepsilon(i,k)$ est faible, et l'équation SIT donne des résultats proches de l'équation de Davies.

II.3.1.5. Calcul de l'indice de saturation

Le principe de calcul de l'indice de saturation est le même que celui utilisé dans le modèle de l'étude. De ce fait, cet indice peut être défini par l'équation 14 :

$$IS = \text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{eq. 14})$$

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) < 0$, la solution est « sous-saturée » par rapport au minéral;

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) = 0$, la solution et la phase solide sont à l'équilibre;

Lorsque $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right) > 0$, la solution est « sursaturée » par rapport au minéral.

III. Résultats et discussions

III.1. Cas du modèle d'étude

III.1.1. Indice de saturation de différents composés

Dans le CAHR, la forte activité photosynthétique des microalgues entraîne la basification plus importante du milieu. Les pH généralement rencontrés dans ce système d'épuration se situent entre 8 et 12. De ce fait, l'intervalle de pH 6 à 12 est retenu pour la représentation de l'indice de saturation des différentes formes de précipités susceptibles de se former dans la suspension algale, en fonction du pH. Cet indice est calculé avec les concentrations en sortie non filtrées du CAHR pilote pendant la phase d'autofloculation simulée en laboratoire (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'effluent utilisé pour les simulations thermodynamiques

Ions	Concentration	Unité
N-NH ₄ ⁺	48,6	mg/L
Ca ²⁺	90	mg/L
Mg ²⁺	25	mg/L
K ⁺	20	mg/L
Li ⁺	0,1	mg/L
Na ⁺	100	mg/L
Cl ⁻	100	mg/L
F ⁻	1	mg/L
N-NO ₃ ⁻	6,2	mg/L
N-NO ₂ ⁻	6,2	mg/L
S-SO ₄ ²⁻	50	mg/L
P-PO ₄ ³⁻	8,55	mg/L
C-CO ₃ ²⁻	10	mg/L

La figure III-1 représente l'indice de saturation en fonction du pH et montre que $\text{Log}\left(\frac{Q}{K}\right)$ des différents composés croît avec l'augmentation du pH. Toutefois, les phosphates de calcium présentent les IS les plus élevés. En outre, les phosphates de calcium sont les premiers composés à être sursaturés en solution avec la possibilité de substitutions isomorphiques (Hydroxyapatite, Ca₅(PO₄)₃OH; Octacalcium phosphate, Ca₄H(PO₄)₃; Fluoroapatite, Ca₅(PO₄)₃F; Chloroapatite, Ca₅(PO₄)₃Cl; Chlorofluoroapatite 1, Ca₅(PO₄)_{2,5}(CO₃)_{0,5}F_{1,36}(OH)_{0,14}; Chlorofluoroapatite 2, Ca_{4,658}Mg_{0,072}Na_{0,18}(PO₄)_{2,4}(CO₃)_{0,6}F_{1,24}; Phosphate de calcium amorphe, Ca₃(PO₄)₂; Tricalcium phosphate, Ca₃(PO₄)₂ cristallin alors que les composés hydroxydes tels Mg(OH)₂ et la struvite (MgNH₄PO₄.6H₂O) présentent des indices de saturation négatifs ou très faible, ils sont donc très peu susceptibles de précipiter en solution. En effet, selon Heughebaert *et al.* (1990), Zawacki *et al.* (1990) et Heubeck *et al.* (2007), en milieu complexe, c'est n'est pas forcément les apatites pures qui se forment, mais plutôt des espèces de même structure appelées apatites non stœchiométriques ou encore apatites substituées. Ainsi, comme on le voit plus clairement sur la figure III-2, les apatites substituées (chloroapatite, fluoroapatite et Ca_{4,658}Mg_{0,072}Na_{0,18}(PO₄)_{2,4}(CO₃)_{0,6}F_{1,24}) présentent en premier un IS supérieur à zéro, ils ont donc plus tendance à précipiter. Par ailleurs, la théorie d'Ostwald-Gay, généralement admise, stipule que la forme thermodynamiquement la plus stable, donc la moins soluble, est souvent plus facilement précipitable. Cependant, pour Tomazic *et al.* (1991), ce sont Ca₃(PO₄)₂ amorphe et Ca₄H(PO₄)₃ qui sont les plus

susceptibles de se former, le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin pouvant également être formé. En effet, la littérature rapporte, trois précurseurs fondamentaux, dont $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe et $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. De ce fait, en tenant compte des résultats de la littérature, seuls $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe et $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ devraient se former dans un premier temps. Les résultats différents obtenus pourraient être liés à l'influence de la cinétique dans les réactions de précipitation. Par ailleurs, pour Nelson *et al.*, (1986), la proximité structurale entre $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ favorise la transformation de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. En effet, selon Koutsoukos *et al.* (1980), en solution saturée vis-à-vis des différentes espèces de phosphates de calcium, pour des $\text{pH} > 6$, le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ est le précurseur initial de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Cependant, précipiter directement $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ est difficile, mais il est toutefois possible d'en synthétiser de faibles quantités très cristallines (Koutsoukos *et al.*, 1980). On constate sur la figure III-2 déjà à $\text{pH} 6$ certains composés sont susceptibles de se former.

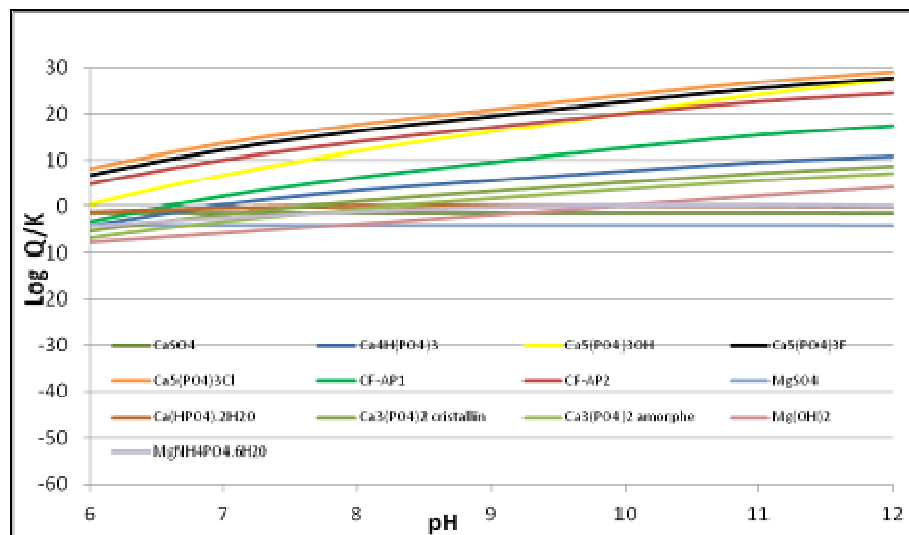


Figure III-1[§] : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques et non apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

[§] CaSO_4 : Sulfate de calcium, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$: Chloroapatite, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$: Phosphate de magnésium, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Monohydrogène Phosphate de calcium dihydraté, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$: Octacalcium phosphate, CF-AP1 : Chlorofluoroapatite 1, CF-AP2 : Chlorofluoroapatite 2, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin : Phosphate de calcium, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe : Phosphate de calcium amorphe, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$: Fluoroapatite, MgSO_4 : Sulfate de magnésium, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$: Monohydrogène Phosphate de calcium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$: Hydroxyde de magnésium

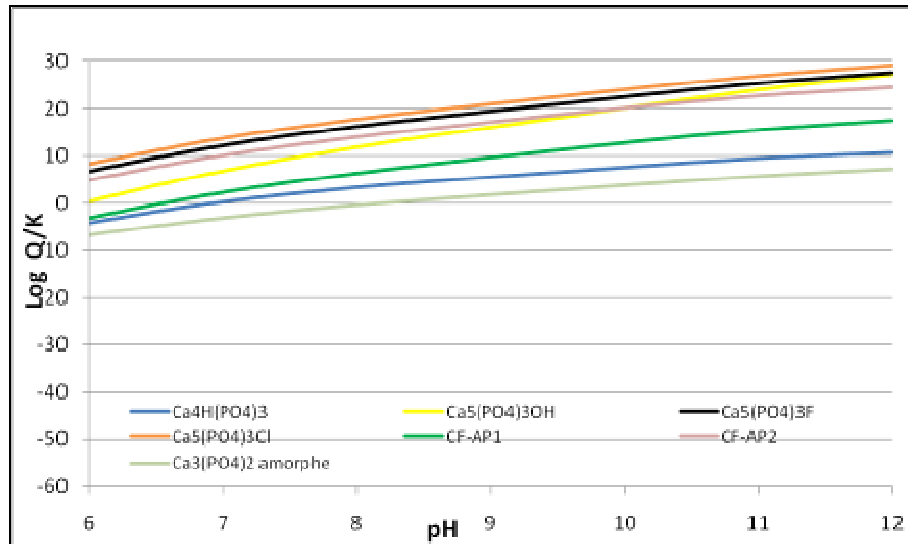


Figure III-2 : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

III.1.2. Force motrice de différents composés en fonction du pH

La force motrice qui définit ici l'enthalpie libre de Gibbs nous indique le sens de la réaction. Des enthalpies positives correspondent à une dissolution du composé dans le milieu, ce qui n'est pas le cas ici, où nous observons des enthalpies négatives, preuve que les composés précipitent en solution (voir Figure III-3). Plus cette enthalpie est négative, plus le composé a tendance à précipiter en solution. Les phosphates de calcium et formes substituées présentent les enthalpies les plus négatives, donc les plus susceptibles de se former dans la solution en accord avec les résultats précédents.

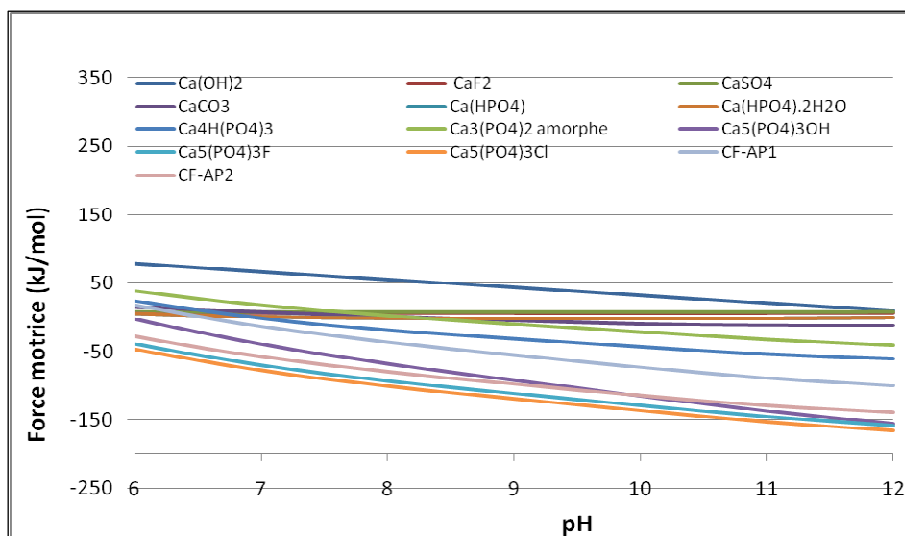


Figure III-3 : Évolution de la force motrice de différents composés apatiques et non apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide du modèle de l'étude

III.2. Cas de Visual MINTEQ

Pour notre étude nous avons étudié Visual MINTEQ 3.0. Cette version est écrite en Visual basic 2005 pour tirer parti des possibilités de NET Framework par Jon Petter Gustaffon, (KTH, département de la terre et des ressources en eau à Stockholm (Suède)). La base de données thermodynamiques utilisée par le logiciel est celle de WAATEQ3 (EPA, 1991).

- **Indice de saturation en fonction du pH**

Tout comme le modèle précédemment étudié (modèle d'étude), Visual Minteq met en exergue la précipitation des phosphates de calcium et des formes substituées alors que les composés hydroxydes tels $Mg(OH)_2$ et la struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) présentent des indices de saturation négatifs ou très faible (voir Figure III-4), ils sont donc très peu susceptibles de précipiter en solution. Sur la figure III-4, on voit que l'indice de saturation augmente avec le pH, et ce, pour toutes les espèces, du fait que les précipités considérés sont des espèces basiques contenant par exemple des ions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- ou SO_4^{2-} dont la concentration libre et donc l'activité augmentent avec le pH. Cependant, les composés phosphatés (Hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$; Octacalcium phosphate, $Ca_4H(PO_4)_3$; Fluoroapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$; Calcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$ amorphe; Tricalcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$ cristallin) présentent les plus grands indices de saturations vis-à-vis de tous les autres composés susceptibles de précipiter (voir Figure III-4). En effet comme on le voit plus clairement sur la figure III-5, les composés tels que les $Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_4H(PO_4)_3$; $Ca_5(PO_4)_3F$, $Ca_3(PO_4)_2$ amorphe, sont les composés qui ont leur indice de saturation supérieurs à zéro. Néanmoins, de tous ces composés, le fluoroapatite présente le plus grand indice de saturation et devrait être le composé les plus susceptible de précipiter en premier.

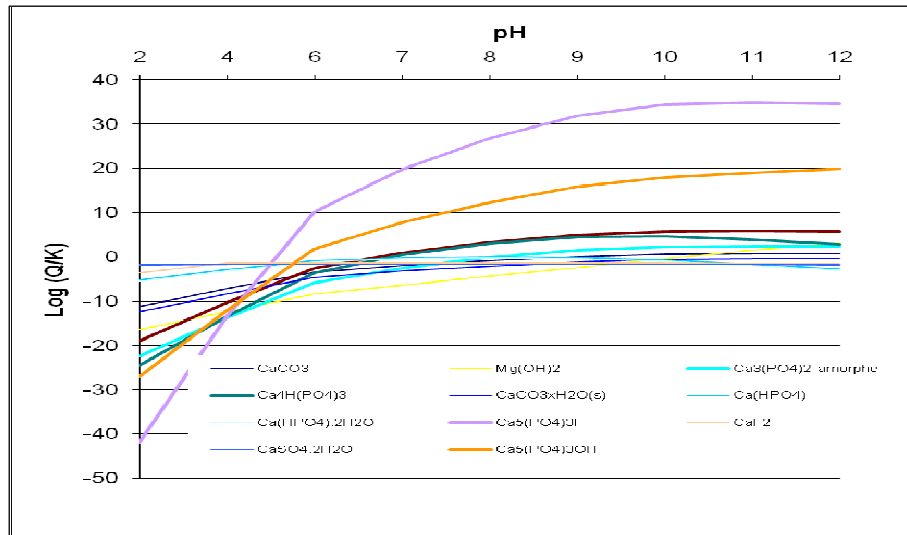


Figure III-4** : Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide de Visual MINTEQ

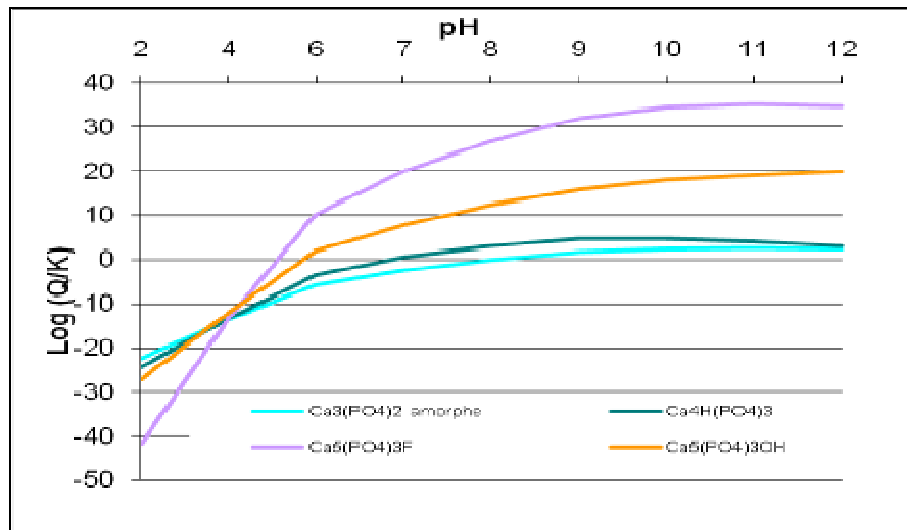


Figure III-5: Évolution des indices de saturation de différents composés apatiques en fonction du pH obtenus à l'aide de Visual MINTEQ

III.3. Comparaison entre le modèle de l'étude et Visual MINTEQ

Afin de valider les résultats obtenus dans le modèle d'étude quant aux formes de phosphates de calcium précipitables, nous avons établi sur les mêmes graphiques l'évolution l'indice de saturation des composés identifiés comme plus susceptibles de précipiter en

CaCO₃ : Carbonate de calcium, Ca₄H(PO₄)₃ : Octacalcium phosphate, Ca(HPO₄).2H₂O : Monohydrogène Phosphate de calcium dihydraté, CaSO₄.2H₂O : Sulfate de calcium dihydraté, Mg(OH)₂ : Hydroxyde de calcium, CaCO₃.H₂O(s) : carbonate de calcium, Ca₅(PO₄)F : Fluoroapatite, Ca₅(PO₄)₃OH : Hydroxyapatite, Ca₃(PO₄)₂amorphe : Phosphate de calcium amorphe, Ca(HPO₄) : Monohydrogène Phosphate de calcium, CaF₂ : Fluorure de calcium

fonction du pH pour les deux modèles (Figures III-6 à III-10) sur l'ensemble de la gamme de pH (de 2 à 12).

III.3.1. Comparaison des indices de saturation pour le calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Comme on le constate clairement sur la figure III-6, la comparaison entre le modèle d'étude et Visual MINTEQ pour $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe, donne de très bonnes concordances jusqu'à pH 9. À partir de ce pH, les valeurs du modèle d'étude sont supérieures à celles de Visual MINTEQ. En effet, la formation de complexes avec les constituants, cations ou anions, du précipité réduit les concentrations libres et donc les activités de ces composés, ce qui joue sur la thermodynamique. Dans notre modèle nous n'avons pas pris en compte la complexation, ce qui n'est pas le cas de Visual MINTEQ.

La complexation prise en compte dans Visual MINTEQ réduit les teneurs en PO_4^{3-} au $\text{pH} > 9$. Ce phénomène a un impact sur le produit des activités, suivant le nombre d'ions phosphates impliqués dans le composé. Plus le nombre d'ions PO_4^{3-} est important, plus la différence est amplifiée. De ce fait, la différence entre les IS dans les deux modèles est croissante à $\text{pH} > 9$. Par ailleurs, on constate que la saturation est obtenue dès les pH proches de 8.

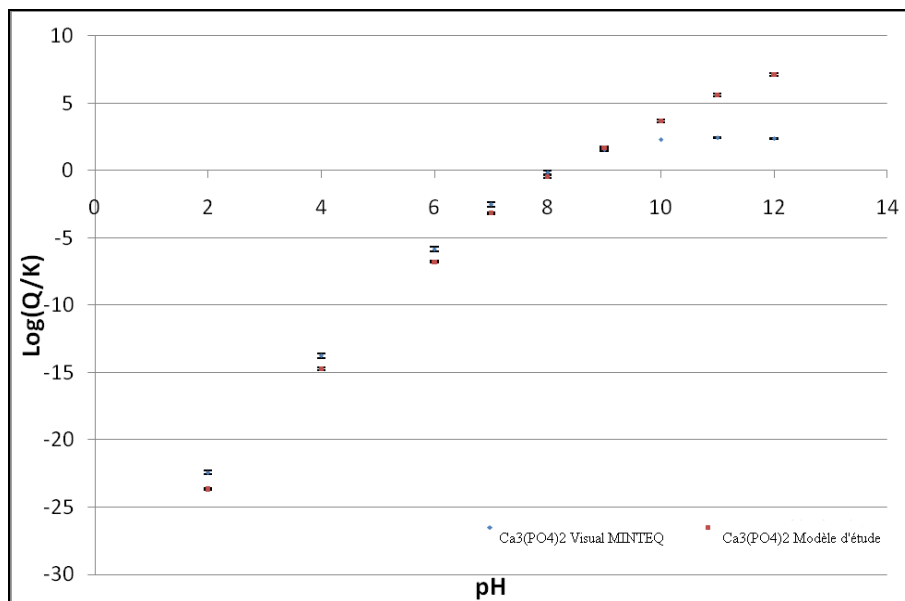


Figure III-6: Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

III.3.2. Comparaison des indices de saturation en Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

L'évolution des IS du composé Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin en fonction du pH suit la même tendance dans les deux modèles (Figure III-7). Par ailleurs, pour les deux modèles, les valeurs des IS sont relativement identiques jusque pH 10. Néanmoins, Au delà de ce pH, tout comme les résultats présentés sur la figure III-7, les valeurs obtenues avec les modèles de l'étude sont supérieures à celle de Visual Minteq. Cependant, il faut signaler que les différences obtenues au niveau des IS à $\text{pH} > 10$ dans le cas du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin sont moins importantes que dans le cas de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe.

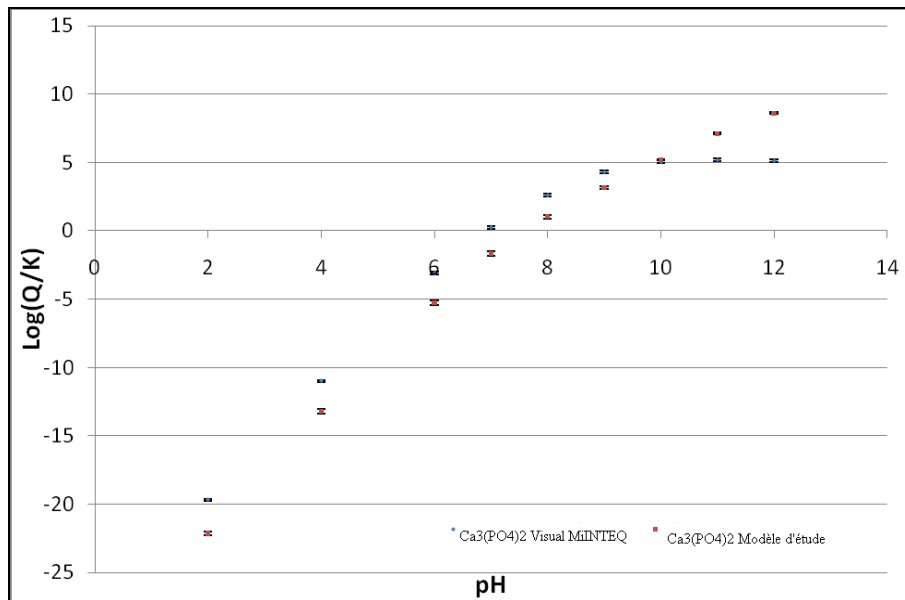


Figure III-7 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

III.3.3. Comparaison des indices de saturation en Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Tout comme l'évolution d'IS pour calcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe et Tricalcium phosphate, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin en fonction du pH, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$ présente des indices de saturation identiques dans les deux modèles pour des $\text{pH} \leq 8$ (Figure III-8). Dans ce troisième cas, à $\text{pH} \geq 8$, IS dans le modèle d'étude est également supérieur à celui de Visual

MINTEQ. Ici également, la complexation réduit fortement les teneurs libres en ions PO_4^{3-} à des pH supérieurs à 8. Ceci explique les différences obtenues entre les valeurs d'IS pour les deux modèles au-delà de pH 8. Néanmoins, bien que pour des $\text{pH} \geq 8$, il apparait des différences au niveau des indices de saturation dans les deux modèles, avec des indices de saturation supérieurs à zéro, la tendance à précipiter de ce composé est clairement identifiée.

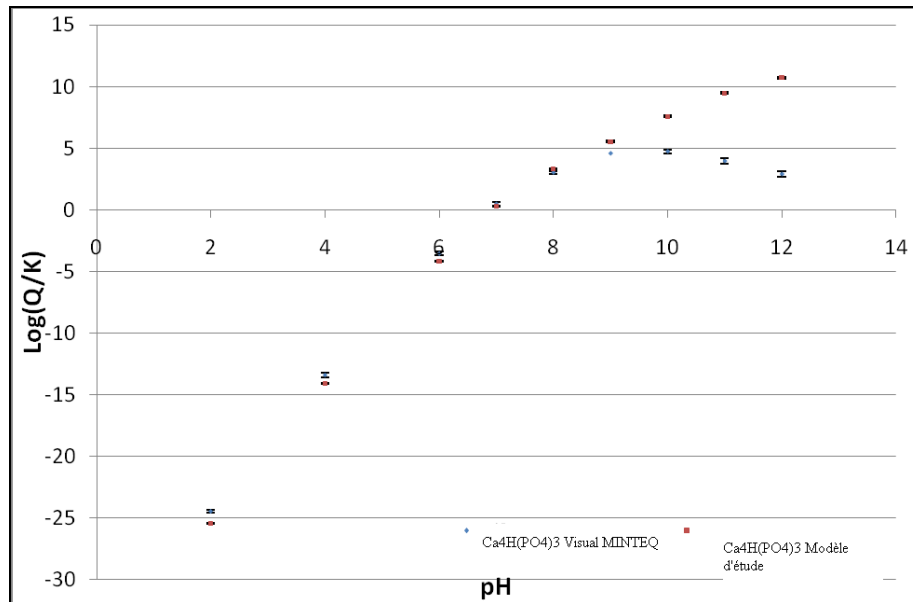


Figure III-8 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

III.3.4. Comparaison des indices de saturation en Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

La courbe de l'évolution de l'indice de saturation en fonction du pH (Figure III-9), montre que l'indice de saturations de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ calculé avec Visual MINTEQ et le modèle d'étude présente une très bonne concordance jusque pH 10. Pour les valeurs de $\text{pH} \geq 10$, les indices $\text{IS}_{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}} \leq \text{IS}_{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}}$.

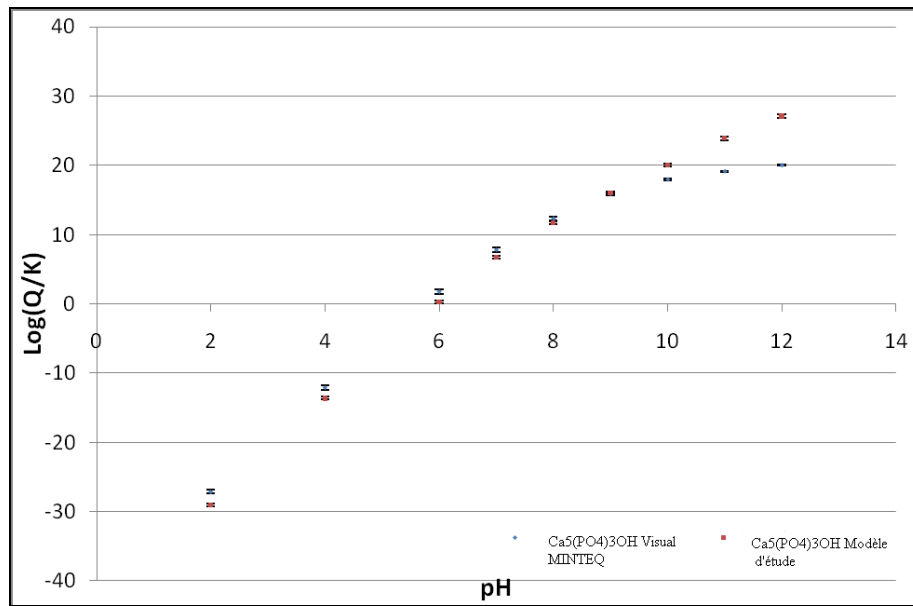


Figure III-9 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

III.3.5. Comparaison des indices de saturation en Fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual MINTEQ

Sur la figure III-10, qui représente l'évolution de l'indice de saturations de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ suivant le pH dans Visual Minteq et le modèle d'étude, montre que les résultats sont très différents quel que soit le pH, à l'exception du pH 6 où les valeurs sont identiques. Par ailleurs, de tous les phosphates de calcium, c'est $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ qui présente l'indice de saturation le plus élevé. Thermodynamiquement c'est donc ce composé qui devrait préférentiellement précipiter. Or les temps de précipitation intervenant dans le phénomène d'autofloculation sont très courts et ne permettent pas l'obtention de l'équilibre thermodynamique, mais impliquent une influence de la cinétique. Ainsi, pour Ferguson et Perry (1971) des composés plus solubles, de structure différente et substituée par des ions étrangers sont plus susceptibles de se former. Les résultats obtenus dans notre étude sont bien en accord avec les propos de Ferguson.

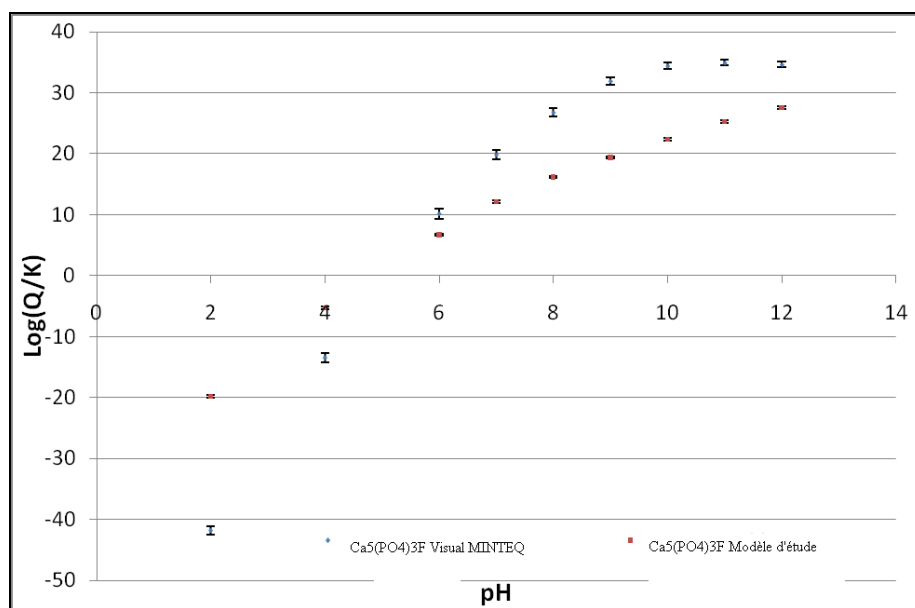


Figure III-10 : Comparaison des indices de saturation en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ obtenus à l'aide du modèle de l'étude et de Visual Minteq

IV. Conclusion

Les phosphates de calcium sont couramment présentés dans la littérature comme étant les composés les plus susceptibles de précipiter dans le Chenal algal à Haut Rendement (CAHR) et seraient donc l'un des moteurs de la réalisation de l'autofloculation de la biomasse algale. Ainsi, à des fins de détermination des composés apatiques ou non, susceptibles de se former dans le CAHR nous avons réalisé des simulations avec notre modèle et comparé nos résultats avec ceux obtenus en utilisant le logiciel Visual MINTEQ. Il ressort de cette étude que les phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ cristallin) sont les principaux composés qui précipitent, mais on constate également la possibilité de formation de formes substituées notamment $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$ et $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$. Ces formes substituées sont seulement les premières à être saturées dans le milieu, mais présentent également les plus grands indices de saturation par rapport aux apatites pures, par conséquent, sur la base thermodynamique ce sont ces formes qui devraient précipiter dans un premier temps avec les cellules algales. Les résultats de cette étude confirment bien les travaux de Baya *et al.* (2009) à la différence de Vandamme *et al.* (2011) qui aboutissent à une conclusion différente et identifient l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comme responsable de la floculation des algues marines à $\text{pH} > 9,5$ et $\text{pH} > 10,5$ dans le cas des algues d'eau douce.

Notre modèle, bien que simplifié, permet d'obtenir des résultats qui ont la même tendance que ceux obtenus dans Visual MINTEQ qui est un logiciel plus complexe et plus complet. Il est à signaler toutefois, bien que nous obtenons les mêmes formes de phosphates de calcium et formes substituées qui précipitent, des différences sont enregistrées au niveau de l'indice de saturation des composés lorsque le pH est ≥ 8 du fait de la complexation qui a été négligée dans notre modèle.

Une autre hypothèse de notre travail étant la neutralisation des charges de surfaces de la biomasse algale par les composés apatiques, dans le chapitre suivant nous déterminerons dans un premier temps, les charges de surface des composés apatiques mis en évidence dans le chapitre 3 comme étant les plus susceptibles de précipiter avec la biomasse algale et en second temps, la charge surfacique de trois souches (*Chlorelles*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*) pures d'algues et d'un mélange des ses trois souches qui se développent dans le CAHR. Nous aurons également à déterminer dans ce chapitre le potentiel zêta des composés apatiques et de la biomasse algale que nous pourrions confirmer par des mesures de PZC qui correspond aux pH où les charges de surfaces sont nulles.

Bibliographie

- **Badri, R. (1998).** Tests et Appréciations des différentes Techniques de récupération des microalgues (*Scenedesus obliquus* et *Clorella vulgaris*) dans l'optique de leur valorisation. Mémoire de DEA, Campus d'Arlon, Fondation Unviversitaire du Luxembourg: 137p.
- **Baya, D., K. Effebe, S. Dekayir and J. L. Vassel (2009).** Evolution des paramètres physico-chimiques et nycthémeraux dans le chenal algal à haut rendement en condition d'autofloculation. Ressource en eau : Quels outils scientifiques pour une gestion durable de la qualité de l'eau? Nancy. **8**: 197-200.
- **Beneman, J., B. Kopman, J. Weissman and R. Goebel (1980).** "Developpment of microalgae havesting and high rate pond technologie in california. In Shelef G, Soeder C.J, editors." Algal biomass: 457.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. Thèse de Doctorat, Sciences et Gestion de l'Environnement, Campus d'Arlon, Université de Liège: 184p.
- **Ekama, G. A., S. W. Sötemann, M. C. Wentzel and R. E. Loewenthal (2006).** Three phase mixed weak acid/base chemistry modelling of multiple mineral precipitation problems. Wastewater Treatment Plant Modelling Woshop. Kortrijk.
- **El Halouani, H., B. Picot, C. Casellas, G. Pena and J. Bontoux (1992).** "Elimination de l'azote et du phosphore dans une lagunage à haut rendement." Revue des Sciences de l'Eau **6**(1): 47-61.
- **Grenthe, I., A. Plyasunov and K. Spahiu (1997).** Estimations of medium effects on thermodynamic data. In: Modelling in aquatic chemistry (eds. I. Grenthe and I. Puigdomenech), OECD Nuclear Energy Agency: 325-426.
- **Ferguson, J. F. and L. M. Perry (1971).** "Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation." Environmental Science and Technology **5**(6): 534-540.
- **Heubeck, S., R. J. Craggs and A. Shilton (2007).** "Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond." Water Science and Technology **55**: 193.

- **Heughebaert, J. C., S. J. Zawacki and G. H. Nancollas (1990).** "The growth of nonstoichiometric apatite from aqueous solution at 37°C : I. Methodology and growth at pH 7.4." *Journal of Colloid and Interface Science* **135**(1): 20-32.
- **Hissel, J. (1975).** *La chimie des eaux: La pratique du calcul des equilibres*. Liège, CEBEDEAU.
- **Koutsoukos, P., Z. Amjad, M. B. Tomson and G. H. Nancollas (1980).** "Crystallization of Calcium Phosphate . A constant Composition Study." *Journal of the American Chemical Society* **102**(5): 1553-1557.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: Auto- or bioflocculation?" *Biotechnology and Bioengineering* **30**(7): 852-859.
- **Molle, P. (2003).** *Filtres plantés de roseaux: Limites hydrauliques et retention du phosphore*. Academie de Montpellier, Université de Montpellier II: 267p.
- **Moutin, T., J. Y. Gal, H. El Halouani, B. Picot and J. Bontoux (1992).** "Decrease of phosphate concentration in a high rate pond by precipitation of calcium phosphate: Theoretical and experimental results." *Water Research* **26**(11): 1445-1450.
- **Nelson, D. G. A., H. Salimi and G. H. Nancollas (1986).** "Octacalcium phosphate and apatite overgrowths: A crystallographic and kinetic study." *Journal of Colloid and Interface Science* **110**(1): 32-39.
- **Ouarghi, H. E. (2003).** *Interaction phytoplancton qualité physico-chimique des eaux dans les Lagunes Naturelles et Lagunes à haut rendement Algal*. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Fondation Universitaire Luxembourgeoise: 199p.
- **Picot, B., H. Halouani, C. Cassellas, S. Moersidik and J. Bontoux (1991).** "Nutrient removal by high rate pond system in Mediterranean climate(France)." *Water Science and Technology* **23**: 1535-1541.
- **Rai, L. C. and N. Mallick (1993).** "Heavy metal toxicity to algae under synthetic microcosm." *Ecotoxicology* **2**(4): 231-242.
- **Stum, W. and J. J. Morgan (1981).** *Aquatic Chemistry, an Introduction Emphasizing Equilibria Natural Water*, 2nd edition. Wiley, New York.
- **Sukenik, A., W. Schroder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.

- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal Autoflocculation-Verification and Proposed Mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**: 142-147.
- **Tomazic, B. B., I. Mayer and W. E. Brown (1991).** "Ion incorporation into octacalcium phosphate hydrolyzates." *Journal of Crystal Growth* **108**(3-4): 670-682.
- **Vandamme, D., I. Foubert and K. Muylaert (2011).** " Advantages and disadvantages of using pH-induced auto-flocculation for harvesting microalgae." 4th Congrès of the International Society for Applied Phycology, Halifax (Canada).
- **Vasel, J. L. (1988).** Contribution à l'étude des transfert d'oxygène en gestion des eaux. Thèse de Doctorat, Campus d' Arlon, Université de Liège, 245p.
- **Zawacki, S. J., J. C. Heughebaert and G. H. Nancollas (1990).** "The growth of nonstoichiometric apatite from aqueous solution at 37°C : II. Effects of pH upon the precipitated phase." *Journal of Colloid and Interface Science* **135**(1): 33-44.

Chapitre IV

ÉTUDE DES CHARGES DE SURFACE DES ALGUES ET DES PHOSPHATES DE CALCIUM

I. Introduction

La plupart des particules colloïdales en suspension développent une charge électrostatique. Également, les particules liquides ou solides d'un système sont généralement porteuses d'une charge électrique en surface. Ainsi, cette charge portée par les particules est un facteur important dans beaucoup de phénomènes comme la stabilité des colloïdes et l'adsorption des ions (Park et Regalbuto, 1995). Toutefois, pour Edeline (1988), il existe quatre modes de déstabilisation des particules qui sont la coagulation non spécifique ou électrostatique, la coagulation par entraînement (piégeage), la floculation ou adsorption de macromolécules ou de polyélectrolytes (pontage) et la coagulation par adsorption (neutralisation des charges). C'est justement ce dernier mode qui est généralement présenté dans la littérature comme étant à la base de l'autofloculation des microalgues (Beneman *et al.*, 1980). Les microalgues seraient généralement chargées négativement à cause de la présence en leur surface de groupement carboxylique, amines, alcools et matières organiques exocellulaires (Beneman *et al.*, 1980; Sukenik et Shelef, 1984; Henderson *et al.*, 2008). La présence naturelle dans les eaux d'ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_3^- , etc) entraîne une neutralisation des charges algales (Sukenik et Shelef, 1984; Sukenik *et al.*, 1985; Lavoie et De la Noüe, 1987). Par ailleurs, bien que nos simulations dans le chapitre précédent aient montré que les phosphates de calcium purs ou substitués sont les composés les plus susceptibles d'être impliqués dans le phénomène d'autofloculation, il serait judicieux confirmer cette hypothèse. C'est d'ailleurs, pour cette raison que nous évaluerons les charges de surface, les potentiels zêtas respectifs et les points isoélectriques des algues et des phosphates de calcium.

II. Généralités

II.1. Origine de la stabilité

Les suspensions de particules de faibles dimensions sont généralement stables, homogènes du point de vue macroscopique, mais petit et présentant de grandes surfaces (Vasel, 2004). La stabilité de ces particules est liée à l'existence de deux forces (Edeline, 1988) :

- Les forces de répulsions électrostatiques

Les forces de répulsions sont liées à la présence d'une double couche autour de la particule. Les particules d'un système dispersé donné étant de même nature, elles portent une charge de même signe. Ceci provoque leur répulsion lorsqu'on tente de les rapprocher.

- Les forces d'attraction entre particules qui agissent à faibles distances.

Les forces d'attraction (forces de London Van-Der-Waals) sont des forces de cohésion entre les atomes et les molécules qui forment la matière (Vasel, 2004). Du fait des mouvements browniens (mouvement thermique), les forces d'attraction sont fondamentalement instables.

La force résultante de ces deux forces passe par un maximum de répulsion (barrière de potentiel). Ainsi, pour rassembler 2 particules, il faut :

- soit donner de l'énergie pour franchir la barrière
- soit abaisser la barrière, notamment en jouant sur la force ionique et donc sur la répulsion

Selon Wikipédia (2011), un autre phénomène qui intervient dans la stabilité des émulsions est le mûrissement d'Ostwald, qui se produit au cours du vieillissement des émulsions. La différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttelettes de diamètres différents va provoquer une migration des molécules constituant la goutte de plus petite taille, à travers la phase continue et jusqu'à la goutte de plus grande taille. Ce phénomène entraîne

une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes de phase dispersée, et un resserrement de la répartition granulométrique de l'émulsion.

II.2. Double couche et potentiel zêta

II.2.1. Couche de Stern et Couche de Gouy (Edeline, 1988)

Les charges électriques autour de la particule sont divisées en deux couches (Figure IV-1) :

- La couche de Stern, qui est une couche fixe d'ions de signe contraires. Dans cette couche, le potentiel décroît de manière linéaire puisque les ions y sont empilés uniformément.
- La couche de Gouy, qui est une couche diffuse du fait de l'agitation thermique des contre ions. Cette couche est déformable et mobile. La décroissance du potentiel suit une loi de Poisson.

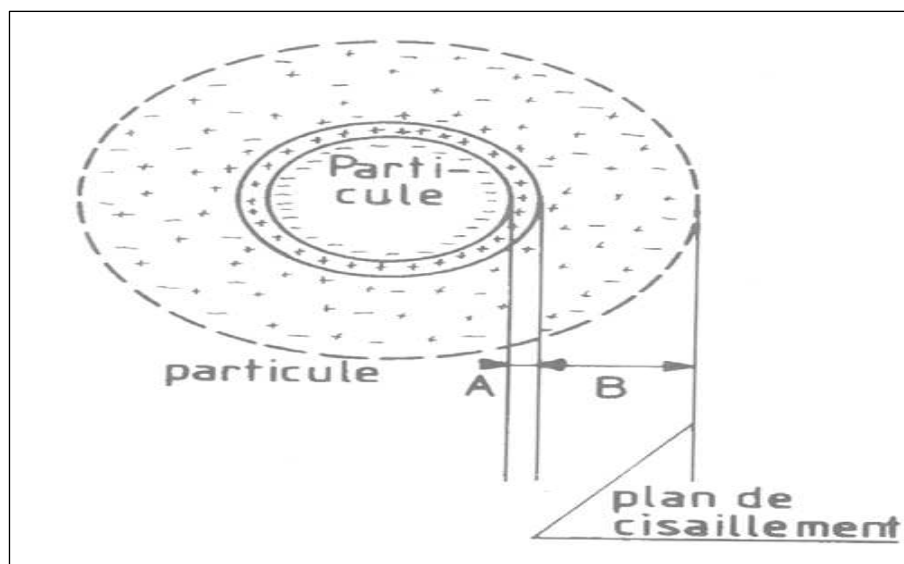


Figure IV-1 : Répartition des contre-ions dans la double couche entourant une particule chargée négativement colloïdale

II.2.2. Potentiel zêta

Dans la couche diffuse existe un plan de cisaillement délimitant une zone de déformabilité (potentiel ζ) qui représente une valeur relative de la charge des particules. Le potentiel zêta est la différence de potentiel entre la couche non dissociable accolée à la surface de la phase dispersée et le milieu de dispersion (Figure IV-2). Le potentiel peut être mesuré indirectement par mesure de la migration électrophorétique des particules placées dans un champ électrique (Edeline, 1988). Ce potentiel est calculé par l'équation de Helmholtz (eq 1):

$$\varepsilon = \frac{4\pi\eta m}{\epsilon} \quad \text{Eq. 1}$$

Avec :

ε est le potentiel zêta ;

η est la viscosité de la solution ;

m est la mobilité ;

ϵ est la permittivité électrique de la solution.

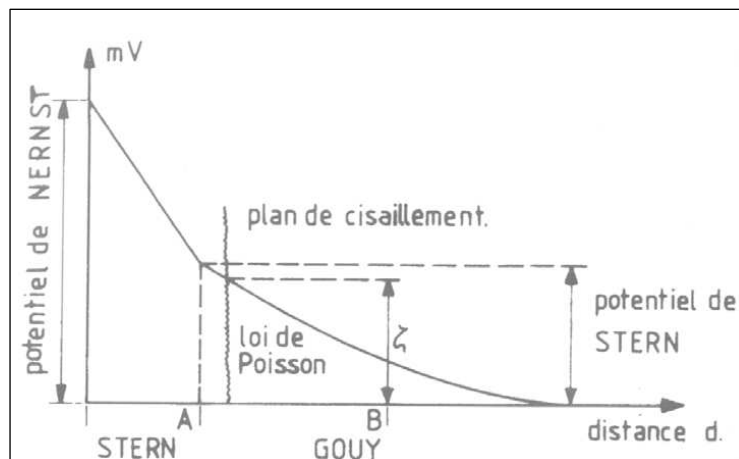


Figure IV-2 : Représentation du potentiel zêta en fonction la distance de la particule

II.3. Origine des charges de surface

Les charges de surface des particules proviennent de l'absorption sélective des ions, comme les métaux, les anions, les protons ou des groupes hydroxyles.

Les cellules algales sont chargées négativement du fait de la dissociation des groupes fonctionnels à la surface cellulaire qui sont les acides carboxyliques, les amines et les hydroxydes, les matières organiques extracellulaires (MOE) (Oswald *et al.*, 1960; Arends, 1979; Bernhardt *et al.*, 1985). Par contre, les phosphates de calcium, suite à la protonation des groupements de surface notamment les groupes hydroxyles (-OH), peuvent être chargés positivement (Lambert *et al.*, 2009).

III. Matériels et méthodes

III.1. Matériels végétal et composé phosphaté

III.1.1. Matériel végétal et condition de culture

Des souches pures des trois espèces algales (*Chlorelle*, *Scenedesmus*, *Chlamydomonas*) et un mélange algal constitué principalement de ces trois souches prélevées du Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR) sont utilisés pour l'expérimentation. Le repiquage des souches pures s'est fait par la technique de culture batch. Un récipient contenant du milieu de culture (Tableau IV-1 et IV-2 et Figure IV-3) est inoculé avec une souche d'algue et après plusieurs jours de croissance, il peut être utilisé comme inoculum pour un récipient de plus grande taille suivant le protocole ci-dessous (Figure IV-4 et IV-5). Les cultures algales sont exposées à la lumière du jour dans le laboratoire ($55 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$). La température des cultures relativement stable grâce au chauffage produit par l'illumination est de $\sim 25^\circ\text{C}$.

Tableau IV-1 : Concentration des différents composés du milieu de culture

	Masse molaire	Poids à peser		Concentration Stock	Concentration finale
Solution A					
NH ₄ Cl	53,49 g/mol	8 g	dans 1 L	150 mM	7,48 mM
MgSO ₄ .7H ₂ O	246,47 g/mol	2 g	dans 1 L	8 mM	0,41 mM
CaCl ₂	110,98 g/mol	1 g	dans 1 L	9 mM	0,45 mM
Buffer II					
K ₂ HPO ₄	174,18 g/mol	9,35 g	dans 1L	540 mM	5,4 mM
KH ₂ PO ₄	136,1 g/mol	6,3 g	dans 1L	460 mM	4,6 mM
TRIS	121,14 g/mol	24 g	Dans 1L	200 mM	20 mM

Tableau IV-2 : Milieu de culture

	Volume
TAP et ammonium	
TRIS	100 mL
Solution A	50 mL
Oligos	1 mL
Buffer II	1 mL
H2O	850 mL
pH ajusté à pH 7 avec de l'acide acétique	

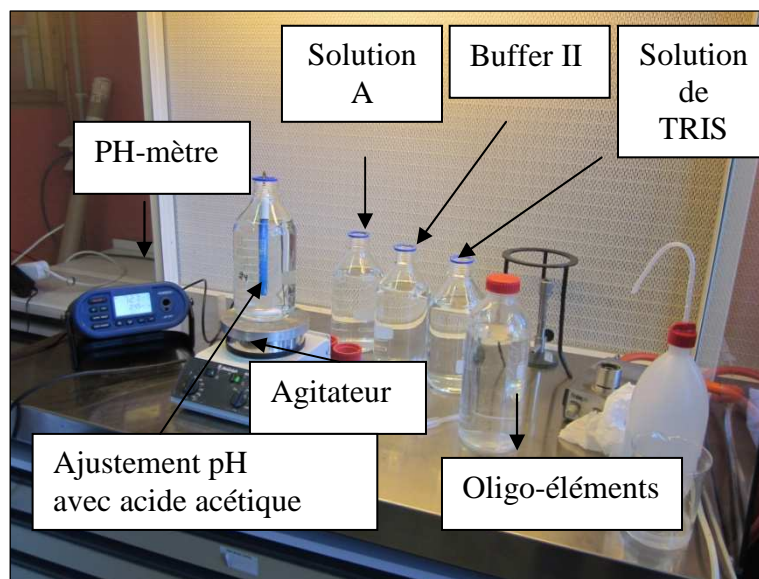


Figure IV-3 : Préparation du milieu de culture

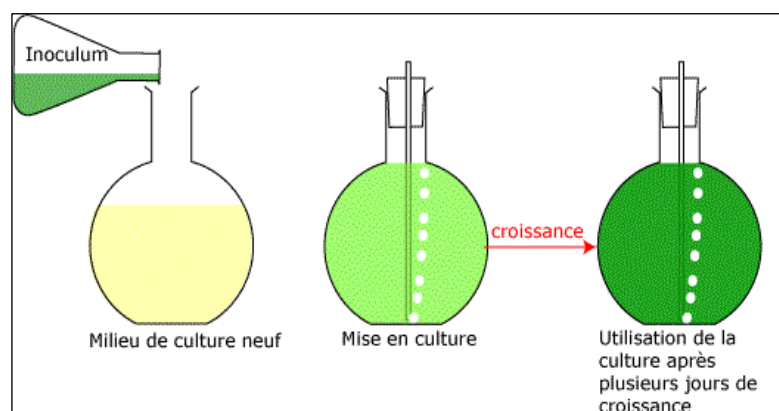


Figure IV-4 : protocole de repiquage des algues

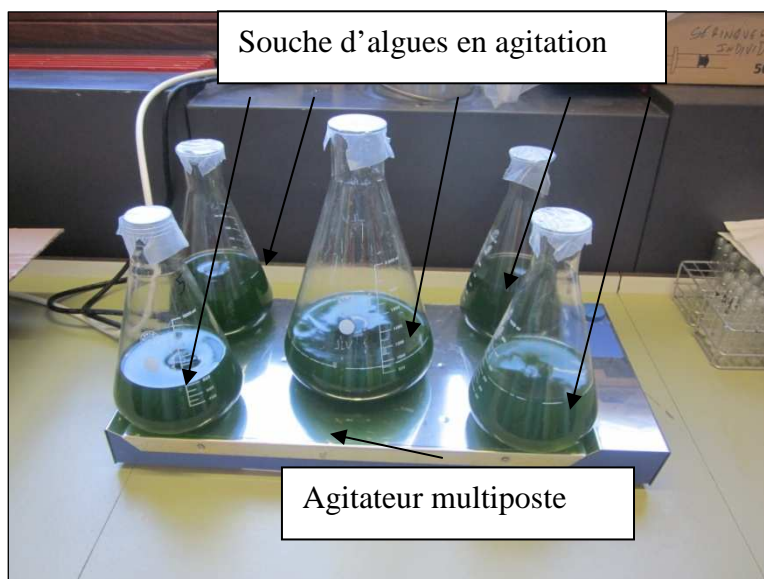


Figure IV-5 : Culture algale

III.1.2. Phosphates de calcium

Des phosphates de calcium (Dicalcium phosphate, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate de calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) mis en évidence dans le chapitre III comme étant les composés les plus susceptibles de précipiter avec les microalgues sont utilisés pour la caractérisation des charges de surface. En effet, un certain nombre de contraintes ne nous ayant pas permis d'obtenir des apatites substituées.

III.2 . Techniques de mesure

La détermination des charges de surfaces des phosphates de calcium et de la biomasse algale s'est faite par trois techniques différentes :

- Titrage colloïdal
- Potentiel zêta
- Point isoélectrique (PZC)

III.2.1. Titrage colloïdal

Le titrage colloïdal (Annexe 1) est une technique de mesure basée sur la réaction stœchiométrique (1 :1) entre polymères de charges opposés (Kam et Gregory, 1999). La méthode consiste à utiliser l'interaction entre l'indicateur cationique, o-toluidine bleu (o-Tb, 3-amino-7-diméthylamino- 2-méthyl-phénothiazine-5-ium chlorure) et un polyélectrolyte anionique Poly(VinylSulfate) de Potassium (PVSK), qui conduit à un changement dans le spectre d'absorption d'o-Tb et donc à un changement de couleur visible (bleue au violet ou rose).

Le titrage colloïdal est une alternative à la potentiométrie, conductimétrie, la spectrophotométrie, phototitrimétrie. La détection du point final (point d'équivalence) peut se faire à l'œil nu (pour notre cas d'étude) ou par turbidimétrie (Kam et Gregory, 1999). Néanmoins, la détection du point final (point d'équivalence) visuellement nécessite une expérience considérable en raison de la faible netteté de changement de couleur (Masadome et Hoshi, 2003).

III.2.1.2. Choix de l'indicateur

La relative facilité dans la détection du changement de couleur et des interactions bien définies avec le PVSK, l'indicateur cationique O-Tb est utilisé comme indicateur (Masadome et Hoshi, 2003).

Par ailleurs, différents tampons pH sont utilisés pour la détermination des charges de surface. Afin de stabiliser le pH de la solution à 6, nous avons utilisé le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$, contre le TRIS pour les pH 7 et 8. Enfin, pour les pH 9, 10 et 11, nous avons pris le $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ comme tampon pH.

III.2.1.3. Titration des réactifs

Le titrage colloïdal nécessite le calibrage des différents réactifs que sont :

- Bromure d'hexadécylcéthyl-triméthylammonium (CTAB)
- Poly(VinylSulfate) de Potassium (PVSK)

- Chlorure de poly (diallyldiméthylammonium) (PDDA)

L'étalonnage du PVSK s'est fait par titrage direct avec le CTAB (1 méq/L) à pH 7. La charge moyenne de PVSK obtenue est 0,59 méq/g. Cette valeur est proche des valeurs (0,5 méq/g) obtenues par Kam et Gregory (1999) et Kam et Gregory (2001).

Le PDDA est étalonné également par titrage direct avec PVSK. La solution de PDDA est titrée à pH 7 à l'aide d'une solution de PVSK de titre connu, mais dont on détermine le volume au point d'équivalence. La charge de PDDA est de 5,92 méq/g, contre 5,73 méq/g obtenus par Kam et Gregory (1999).

III.2.1.4. Algues

La détermination de la charge surfacique des algues s'est faite par titrage en retour. Cette technique est utilisée lorsque le titré (algue) est de même charge que le titrant (PSVK).

Une quantité définie de PDDA est ajoutée en excès à la suspension algale. L'excès de ce polymère est titré par le PVSK.

La charge des algues est calculée à partir de l'équation 2 :

$$\text{Charge titré } \left(\frac{\text{méq}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Charge pol.cationique (méq)} - \text{Charge titrant (méq)} - \text{Charge totale blanc (méq)}}{\text{Masse titré (g)}} \quad \text{eq.2}$$

Selon la valeur de pH souhaitée, 25 mL d'un tampon pH est ajouté à 100 mL de la suspension algale avant d'ajuster le pH de la solution sur une plage de 6 à 11 avec une solution HCl (3 M) ou NaOH (2 M). Le polymère PDDA est rajouté et l'excès est titré par le PVSK.

Les algues testées sont prélevées du CAHR ou du milieu de culture en fin de croissance exponentielle. Cette phase est idéale pour les mesures, car la concentration en MOE est optimale. Également, durant cette phase la production algale est maximale (Lavoie et De la Noüe, 1987).

III.2.1.5. Phosphates de calcium

Le titrage direct avec un polymère de charge opposée est utilisé pour la détermination de la charge surfacique des phosphates de calcium. Les calculs de la charge s'établissent selon l'équation 3 :

$$\text{Charge titré} \left(\frac{\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Charge titrant} \left(\frac{\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}}{\text{g}} \right) * \text{Vol titrant (l)} * \text{Conc titrant} \left(\frac{\text{g}}{\text{l}} \right) - \text{Charge blanc (m}\ddot{\text{e}}\text{q)}}{\text{Masse titré (g)}} \quad \text{eq.3}$$

Le mode opératoire consiste à dissoudre une masse connue de composé dans 20 mL d'un tampon pH. Le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution de HCl (3 M) ou NaOH (2 M) pour atteindre le pH voulu. La solution obtenue est titrée avec le PVSK jusqu'à ce que la couleur de la solution change du bleu au rouge-violet (Figure IV-6).

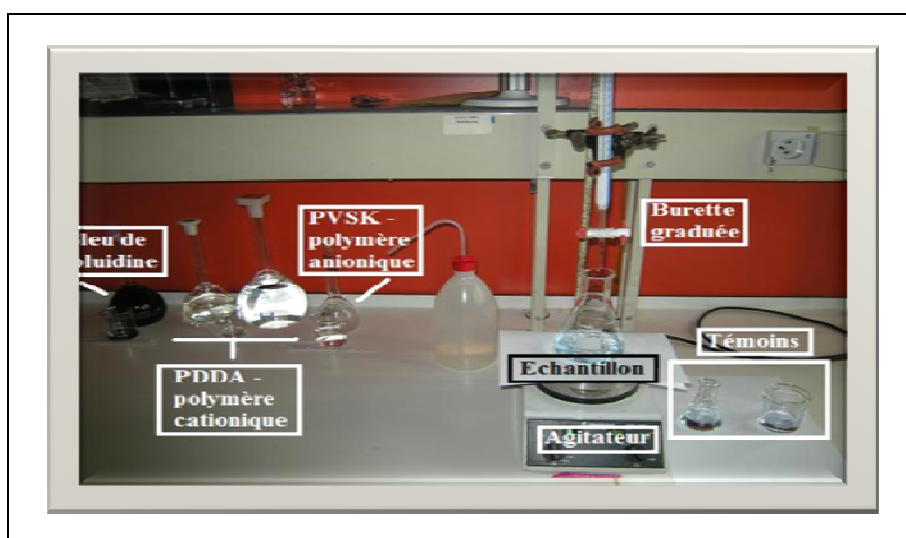


Figure IV-6 : Montage expérimental mis en œuvre pour les titrages colloïdaux

III.2.2. Mesure du potentiel zêta des algues et des phosphates de calcium

III.2.2.1. Algues

Le potentiel est déterminé par la méthode électrophorétique. Il s'agit de mesurer le mouvement et la mobilité des particules chargées par rapport à une solution stationnaire dans

un gradient de potentiel appliqué (Stum et Morgan, 1981). La mesure s'est faite avec un zéta-mètre Nano-ZS (Malvern) à effet Doppler. Le rayonnement incident est réfléchi par les particules avec une variation de fréquence qui est fonction de la vitesse.

III.2.2.2. Phosphates de calcium

Les phosphates de calcium sont passés dans un bain d'ultrason pendant 5 minutes suivit d'une agitation de 15 minutes pour favoriser la dissolution d'éventuels précipités avant d'être dissous dans une déminéralisée. Le principe de mesure est identique à celui utilisé pour mesurer le potentiel des algues.

III.2.3. Détermination du point isoélectrique

Le terme point isoélectrique (PZC) est utilisé pour définir le pH à partir duquel la charge électrique de surface des composés s'annule (Lambert *et al.*, 2009). En dessous de la valeur du PZC, la charge des composés est positive du fait de la protonation des groupements hydroxyles (-OH) à leur surface. Toutefois, ces mêmes composés hydroxyles peuvent être déprotonés au dessus du PZC, les composés ont alors une charge négative (Park et Regalbuto, 1995; Lambert *et al.*, 2009). La détermination du PZC s'est faite avec la méthode de Park et Regalbuto (1995) (pH d'équilibre à charge élevée, voir Figure IV-7).

La suspension algale de densité initiale de l'ordre à 10^7 cell/mL est centrifugée à 3400 tr/min pendant 25 minutes pour obtenir une suspension plus concentrée par rapport à la solution initiale. Cette biomasse plus concentrée est trempée dans des solutions d'eau distillée dont les pH initiaux sont différents (pH 2 à 12). Après stabilisation (après 1 heure d'agitation), le pH est mesuré à nouveau (pH final). La valeur de PZC, correspond à la projection du plateau de la courbe pH final en fonction du pH initial sur l'axe des pH finaux. Par ailleurs, la détermination des PZC par la méthode de Park et Regalbuto nécessite idéalement que les composés testés aient des surfaces comprises entre 10^2 et 10^4 m²/L (Lambert *et al.*, 2009).

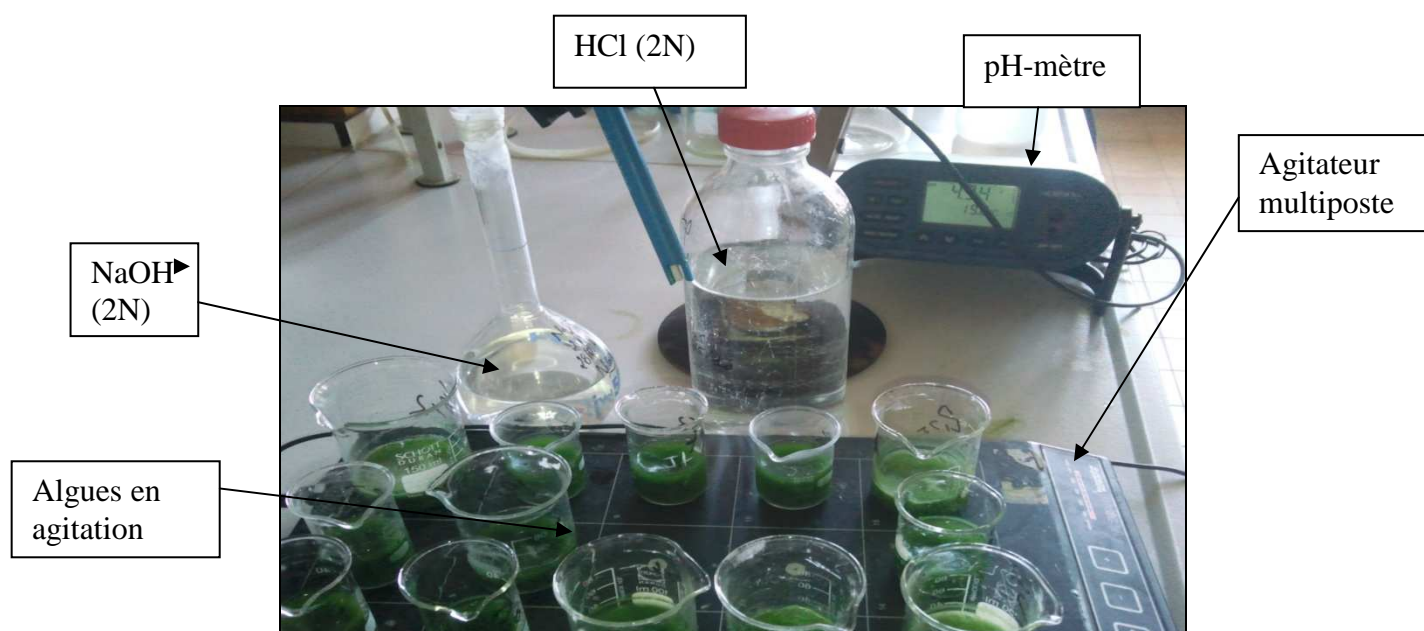


Figure IV-7 : Montage expérimental mis en œuvre pour la détermination des PZC

IV. Résultats et discussions

IV.1. Charge surfacique des algues et des phosphates de calcium par titrage colloïdal

IV.1.1. Algues

La figure IV-8 qui présente l'évolution de la charge de surface des algues en fonction du pH, montre que la charge des algues, bien que négative décroît lorsque le pH augmente ($\text{pH} > 6$). La charge des algues décroît respectivement de $-2,36 \mu\text{eq/g MS}$ à $-4,72 \mu\text{eq/g MS}$, de $-2,72 \mu\text{eq/g MS}$ à $-6,36 \mu\text{eq/g MS}$, de $-3,45 \mu\text{eq/g MS}$ à $-6,54 \mu\text{eq/g MS}$ et de $-5,27 \mu\text{eq/g MS}$ à $-9,65 \mu\text{eq/g MS}$ pour les *Chlamydomonas*, les *Chlorelles*, le mélange algal (*Chlorelle*, *Scenedesmus*, *Chlamydomonas*) et les *Scenedesmus* lorsque le pH augmente de 6 à 11.

Ainsi, l'ordre des charges de notre biomasse se présente comme ci-dessous :

$$\text{Scenedesmus} < \text{Chlorella} \simeq \text{mélange algale} \ll \text{Chlamydomonas}$$

La croissance des charges négatives à la surface des algues avec l'augmentation du pH observé sur la figure IV-8 pourrait s'expliquer par la basification du milieu. En effet, selon

Kam et Gregory (1999) les pH basiques engendrent l'hydrolyse et la perte des groupements cationiques. Également, ces pH basiques réduisent la protonation des groupements surfaciques des algues. Les groupes hydroxyles (-OH) se déprotonnent à pH élevé, avec la transformation des -OH en O⁻. Cette transformation permet de charger négativement la surface des particules (Park et Regalbuto, 1995; Lambert *et al.*, 2009).

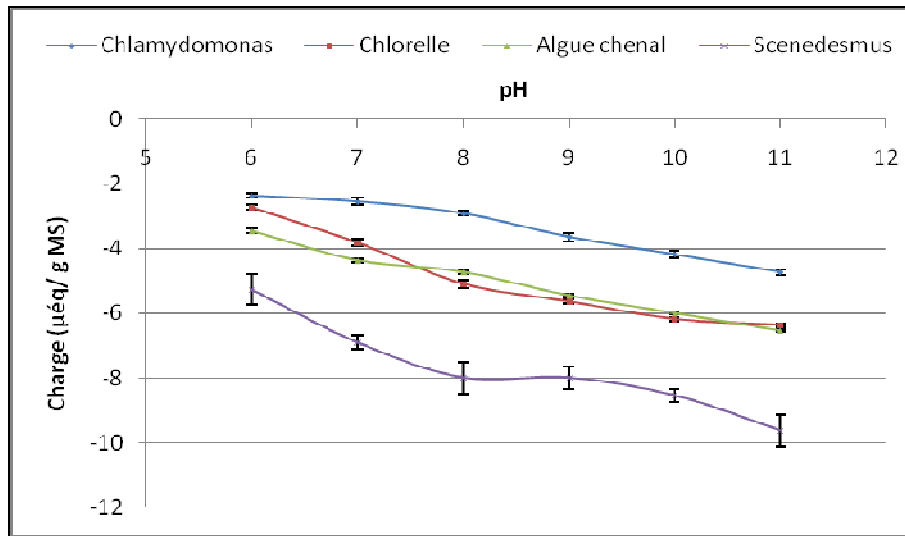


Figure IV-8^{††} : Charge surfacique de trois souches pures d'algues (*Chlorelles*($1,9 \cdot 10^7$ cell/mL, $12,3 \text{ m}^2/\text{L}$), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^7$ cell/mL, $56,5 \text{ m}^2/\text{L}$), *Chlamydomonas*($1,6 \cdot 10^7$ cell/mL, $32,1 \text{ m}^2/\text{L}$)) cultivées sous une intensité lumineuse de $55 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$ et à 25°C et un mélange de ces trois souches algales ($6,8 \cdot 10^6$ cell/mL, $4,32 \text{ m}^2/\text{L}$) provenant du CAHR en fonction du pH.

Faute d'avoir des données de la littérature sur les charges de surface des algues et sachant que le potentiel zêta est corrélé avec les charges de surface, nous établissons une analogie entre ces deux variables. En effet, selon Edeline (1988) le potentiel zêta est une fonction de la charge de surface tout comme le montre l'équation 4.

$$\epsilon = \frac{4 \cdot \pi \cdot d \cdot \sigma}{\epsilon} \quad (\text{eq.4})$$

Où σ est la charge par unité de surface

Le potentiel zêta des *Scenedesmus*, des *Chlorelles* et des *Chlamydomonas* étant respectivement de -35 mV, -17,4 mV et -10 mV selon Henderson *et al.* (2008), nous voyons

^{††} S.C (m^2/L) = $(3.14 \cdot d^2) \cdot \text{densité algale} \cdot 1000$

Avec d la taille de l'espèce algale exprimée en m et la densité algale en cell/mL

clairement que les *Chlamydomonas* ont un potentiel zêta supérieur à celui des *Chlorelles* qui est lui-même supérieur à celui des *Scenedesmus*. De ce fait, les charges de surface devraient suivre la même logique, d'où le fait que les *Chlamydomonas* aient une charge supérieure aux *Chlorelles* ou mélange algal, elles-mêmes ayant des charges supérieures à celles des *Scenedesmus*. En outre, l'identification de la biomasse du CAHR pilote d'Arlon a permis de montrer que le mélange algal est dominé majoritairement par les *Chlorelles* avec une proportion de 99,2 % contre 0,5 % en *Scenedesmus* et 0,3 % en *Chlamydomonas*. Cette distribution pourrait donc expliquer les valeurs de charge assez proches, mesurées entre *Chlorelles* prélevées du bassin de culture et le mélange algal prélevé du CAHR pilote d'Arlon. Par ailleurs, la composition variable des MOE se trouvant la surface des différentes espèces d'algues pourrait également être à l'origine des différences de charges observées entre les différentes algues.

IV.1.2. Phosphates de calcium

La charge surfacique des différents phosphates de calcium utilisés est présentée sur la figure IV-9. L'analyse de cette figure montre une diminution des charges positives pour l'ensemble des composés lorsque le pH devient basique.

En effet, les charges de surface décroissent de 46,15 $\mu\text{eq/g MS}$ à 14,61 $\mu\text{eq/g MS}$, de 43,84 $\mu\text{eq/g MS}$ à 22,30 $\mu\text{eq/g MS}$, de 17,69 $\mu\text{eq/g MS}$ à 3,07 $\mu\text{eq/g MS}$ et 35,38 $\mu\text{eq/g MS}$ à 10 $\mu\text{eq/g MS}$ respectivement pour le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe avec basification du milieu. Cependant, malgré la décroissance des charges de surface avec l'augmentation du pH, celles-ci restent positives sur toute la gamme de pH testée (6-11). La décroissance des charges mesurée pourrait être liée à la perte de protons par le groupement fonctionnel de surface. Cette perte de protons a pour conséquence de réduire les charges positives des différents phosphates de calcium.

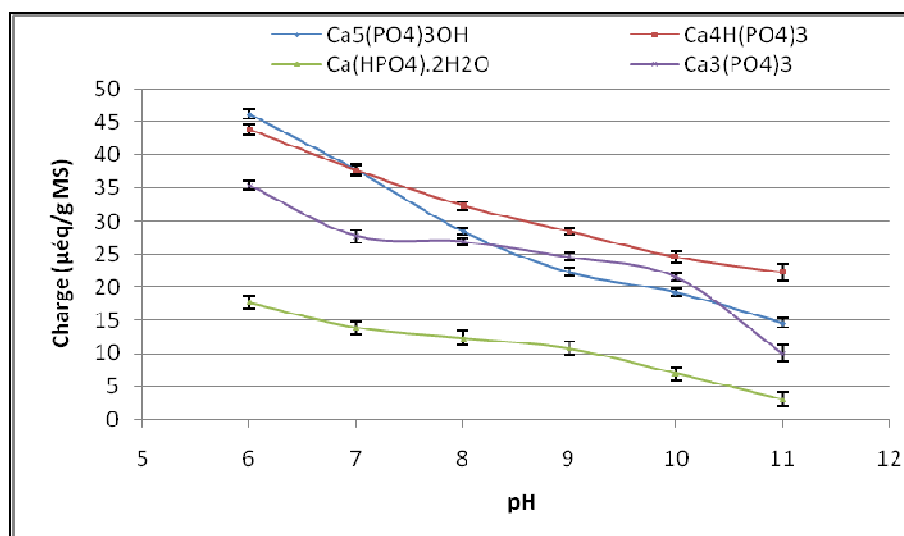


Figure IV-9^{††} : Charge de surface des phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (89 m²/g), $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (106 m²/g), $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, (118,37 m²/g) et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (19,5 m²/g) en fonction du pH. La détermination des charges s'est faite par titrage direct avec le PVSK (0,59 méq/g) comme polymère anionique à 25°C.

Les études sur les charges de surface des phosphates de calcium sont rares, cependant nous disposons de données sur les potentiels zêtas. Edeline (1998) ayant montré la relation qu'il existe entre potentiel zêta et charge de surface, une analogie est établie avec les potentiels zêtas déterminés par Burke et Nancollas (1999), Janackovic *et al.* (2003) et Ma *et al.* (2003). La comparaison de nos résultats à ceux de ces auteurs permet de voir que nous avons la même évolution des charges de surface. Cependant, Burke et ses collaborateurs obtiennent des valeurs de potentiel nulles à pH 10 correspondants au point isoélectrique et négatif à pH 11 pour le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, ce qui n'est pas le cas dans notre étude où les charges des différents phosphates de calcium, bien que diminuant avec les pH restent positives. Également, Janackovic *et al.* (2003) ont obtenus des charges nulle à pH 6,8 contre un pH de 6,6 obtenus par Ma *et al.* (2003) en ce qui concerne le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Pour les $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, certains auteurs dans la littérature avancent un pH de 4,9 pour lequel les charges sont nulles.

Les conditions expérimentales différentes pourraient expliquer la différence obtenue entre nos résultats et ceux de la littérature. En effet, selon Harding *et al.* (2005) l'adsorption de cations notamment les ions calciums entraînent une augmentation du potentiel zêta alors que l'adsorption d'anions, notamment les PO_4^{3-} , entraînent une diminution du potentiel zêta (Yin *et al.*, 2002). En eau distillée (utilisée dans la littérature), du fait de l'absence d'ions, il n'y a pas d'adsorption au niveau des groupements de surface. Ainsi, la présence d'ions

^{††} Les surfaces en m²/g sont obtenues auprès du fournisseur des phosphates de calcium et tiré de la littérature

présents naturellement dans notre effluent pourrait avoir influencé la charge des phosphates de calcium et provoqué le maintien des charges positives.

IV.1.3. Conclusion partielle

La charge algale étant de signe opposé à celle des phosphates de calcium, il peut y avoir une neutralisation des charges algales par les phosphates de calcium. Ce mécanisme pourrait expliquer le phénomène d'autofloculation des algues. Connaître alors la dose optimale pour la neutralisation complète des charges de surfaces des algues suppose la connaissance du rapport de charge entre algues et phosphates de calcium.

IV.1.4. Rapport de charge

Les figures IV-10 à IV-13 représentent l'évolution des rapports de charges entre phosphates de calciums et algues. Sur ces figures, on peut voir que le rapport de charge décroît avec le pH. Cette évolution des rapports de charge se justifie par le fait qu'avec la basification du milieu il y a une augmentation de la charge des algues et une réduction des charges des phosphates de calcium comme on l'a montré précédemment. On peut également lire sur ces figures que quelle que soit la forme de phosphates de calcium, et quelle que soit le pH, les rapports coagulants/*Chlamydomonas* sont les plus élevés. Ainsi, l'ordre global des rapports s'établit comme suit :

$\text{Rapport}_{\text{coagulant}/\text{Chlamydomonas}} >> \text{Rapport}_{\text{coagulant}/\text{Chlorelle}} > \text{Rapport}_{\text{coagulant}/\text{Algue chenal}} > \text{Rapport}_{\text{coagulant}/\text{Scenedesmus}}$

Ce rapport permet de définir un ordre de quantités en termes de masse pour une bonne coagulation des algues suivant cet ordre précis :

$\text{Masse}_{\text{coagulant neutralisation Chlamydomonas}} >> \text{Masse}_{\text{coagulant neutralisation Chlorelle}} > \text{Masse}_{\text{coagulant neutralisation Algues chenal}} > \text{Masse}_{\text{coagulant neutralisation Scenedesmus}}$

L'ordre établi pour la masse de coagulant nécessaire pour la neutralisation des algues pourrait s'expliquer par le fait que les *Chlamydomonas* ont une charge plus élevée que celle des *Chlorelles*, qui elles-mêmes ont une charge supérieure au *Scenedesmus*. Le titrage entant

de stœchiométrie en charge 1:1, Il faut donc des masses en coagulant plus élevées pour la neutralisation des charges des *Chlamydomonas*.

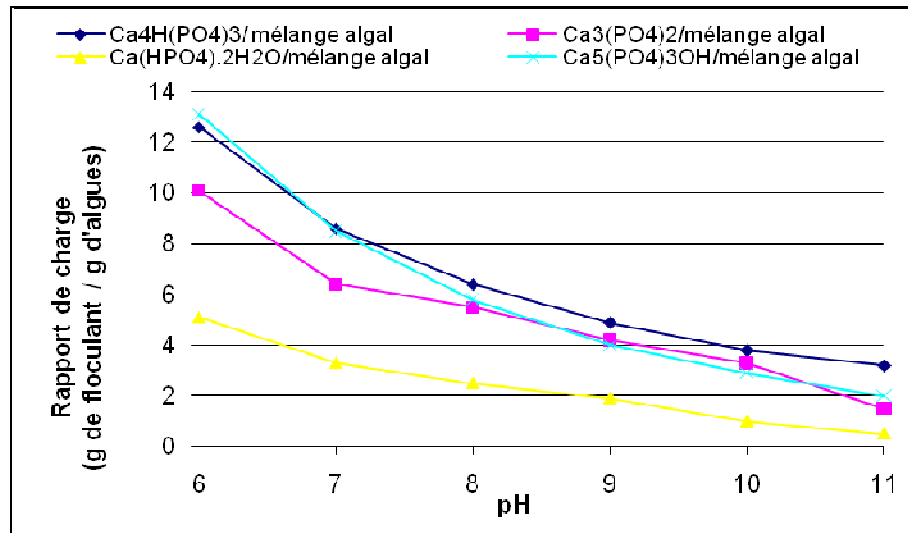


Figure IV-10 : Évolution du rapport de charge entre coagulant et algues du chenal en fonction du pH

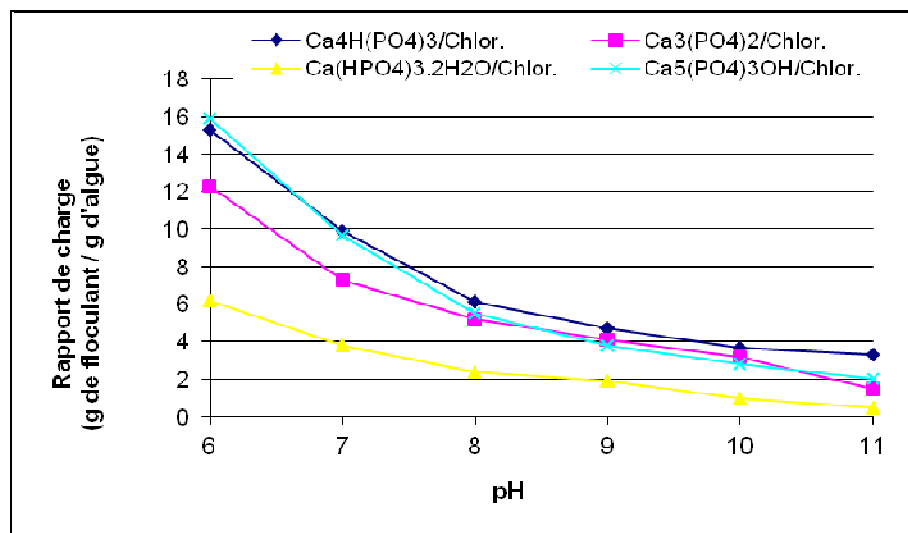


Figure IV-11 : Évolution du rapport de charge entre coagulant-*Chlorelle* en fonction du pH

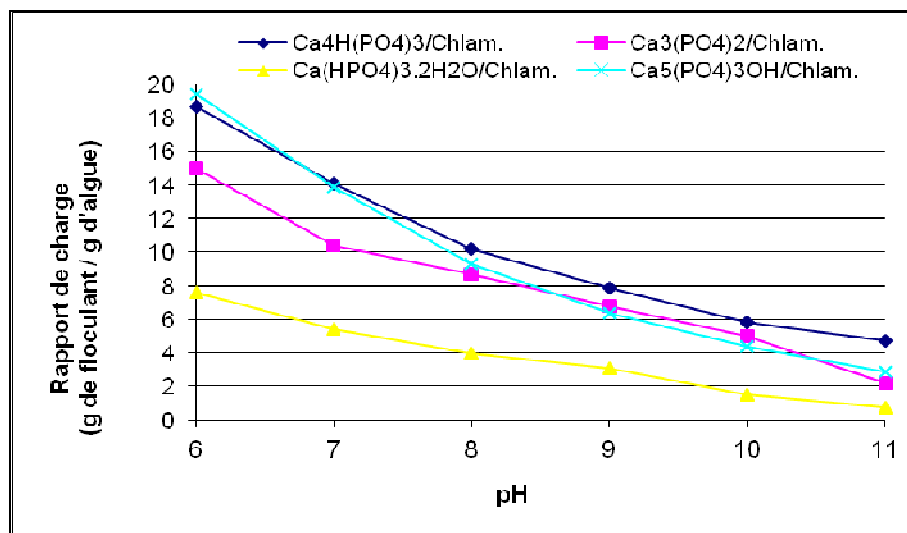


Figure IV-12 : Évolution du rapport de charge entre coagulant -*Chlamydomonas* en fonction du pH

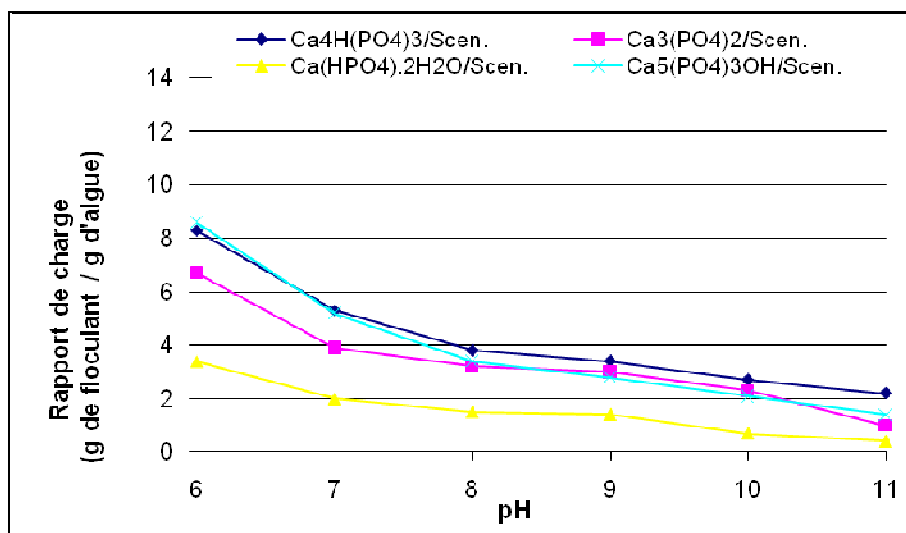
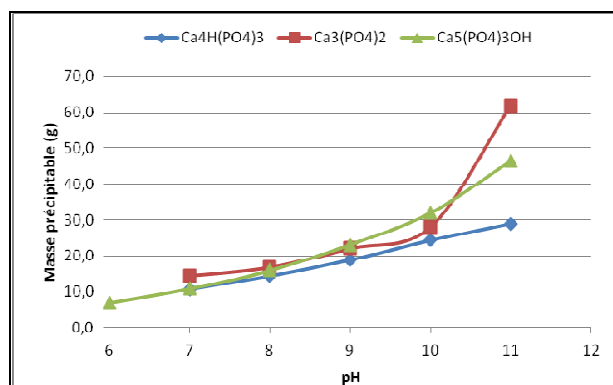


Figure IV-13 : Évolution du rapport de charge entre coagulant -*Scenedesmus* en fonction du pH

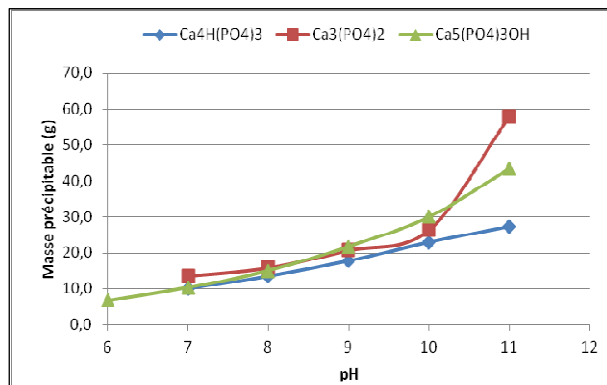
Dans la technique du titrage colloïdal, la dose théorique optimale de floculant est proche de celle requise pour neutraliser les charges de surface portées par les particules. Par conséquent, les rapports de charge établis entre les différents phosphates de calcium et les différentes algues peuvent permettre de prédire les doses théoriques optimales de floculant nécessaire pour une bonne neutralisation des charges de surface des algues.

Sur la figure IV-14 on exprime la masse de floculant susceptible de précipiter afin de neutraliser la totalité des charges algales (algues du chenal algal pilote d'Arlon) en fonction du pH. Sur cette figure on voit que la masse susceptible de précipiter croît avec les pH pour

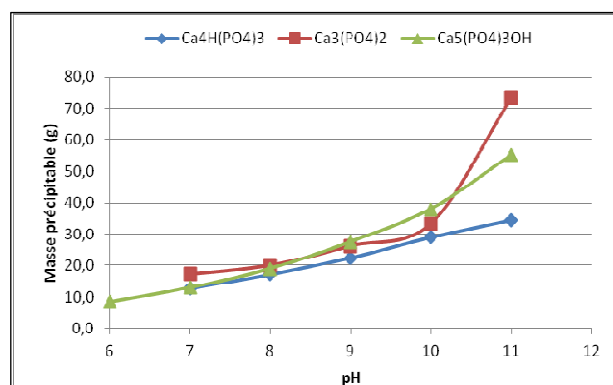
tous les phosphates de calcium. De même, suivant le pH, les masses susceptibles de précipiter sont assez proches pour tous les phosphates de calcium à l'exception du pH 11 où l'on observe des différences très importantes (Tableau IV-3). Pour les pH compris entre 6 et 10, il est susceptible de précipiter des quantités^{§§} comprises entre 10,1 g et 33,6 g pour le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, contre des quantités qui varient de 13,6 g à 38,7 g pour le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et enfin des quantités comprises entre 6,6 g et 44 g pour le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Pour les pH 11, les masses précipitables sont plus importantes et sont respectivement de l'ordre de 27,2 g à 39,9 g, 58 g à 85,1 g et 43,5 g à 63,8 g pour $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Le chapitre précédent a permis de montrer que $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ est susceptible de précipiter déjà à pH 6 alors que $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ne sont saturés en solution qu'à partir de pH 7, les masses précipitables de ces deux derniers composés sont celles à partir de pH 7 alors que pour $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ les masses sont prises en compte déjà à partir de pH 6.



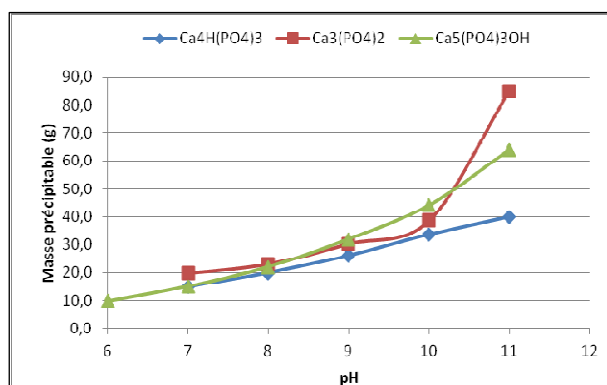
Masse précipitable de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES de 300 mg/L



Masse précipitable de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES de 320 mg/L



Masse précipitable de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES de 380 mg/L



Masse précipitable de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES de 440 mg/L

Figure IV-14 : Masse précipitable de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH pour un volume algal de 290 L et des MES maximales dans le chenal pilote d'Arlon

^{§§} Masse précipitable = - Volume algal (l)*MES (g/l)*charge des algues/charge du flocculant

Tableau IV-3 : Masse des différents phosphates de calcium susceptibles de précipiter en fonction du pH

	MES = 300 mg/L			MES = 320 mg/L			MES = 380 mg/L			MES = 440 mg/L		
pH	Ca ₄ H(PO ₄) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₄ H(PO ₄) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₄ H(PO ₄) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₄ H(PO ₄) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH
6			6,6			7,1			8,4			9,7
7	10,1	13,6	10,2	10,8	14,5	10,9	12,8	17,2	13,0	14,8	19,9	15,0
8	13,6	15,8	15,0	14,5	16,9	16,0	17,2	20,0	19,0	19,9	23,2	22,0
9	17,8	20,7	21,8	18,9	22,1	23,2	22,5	26,2	27,6	26,0	30,4	31,9
10	22,9	26,4	30,0	24,4	28,1	32,0	29,0	33,4	38,0	33,6	38,7	44,0
11	27,2	58,0	43,5	29,0	61,9	46,4	34,4	73,5	55,1	39,9	85,1	63,8

IV.2. Mesure du potentiel zêta

IV.2.1. Algues

Sur la figure IV-15, le potentiel zêta des algues mesuré par méthode électrophorétique est représenté en fonction du pH. Ce graphique montre que le potentiel zêta des différentes algues (*Chlorelle*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *melange algal*) est positif et croît avec le pH (voir Figure IV-15). Ces résultats vont à l'encontre de ce qui était attendu. Les faibles surfaces de contact^{***} des algues de 1,2 m²/L, 3,21 m²/L, 5,65 m²/L et 0,13 m²/L respectivement pour les *Chlorelle*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* et le *mélange algal* pourraient expliquer ces valeurs positives de potentiel. Par ailleurs, une autre raison explicative de nos résultats pourrait être liée au temps de réaction très court du zêta-mètre utilisé qui n'a pas permis à la suspension algale d'être stable avant la mesure.

Selon Han et Kim (2001), la charge des algues est négative à partir de pH 2. Pour ces auteurs, à partir de pH 2, la charge des algues décroît pour atteindre -20 mV à pH 10. Henderson *et al.* (2008) sont en accord avec Han et Kim (2001) en affirmant qu'en milieu naturel, les algues ont un potentiel négatif. Également, Hadjoua *et al.* (2010) montrent que la charge des algues, notamment les *Microcystis* et les *Chlorelles* varient respectivement de 1 mV à -25 mV et 15 mV à -20 mV pour des pH compris entre 2 et 10. Toutefois, la charge des *Microcystis* et *Chlorelles* est nulle respectivement à pH 2 et 3.

La différence observée entre nos résultats et ceux de la littérature pourrait également

 $S.C (m^2/L) = (3.14 \cdot d^2) \cdot \text{densité algale} \cdot 1000$
 Avec d la taille de l'espèce algale exprimée en m et la densité algale en cell/mL

s'expliquer en partie par la nature du milieu dans lequel sont conservées les algues avant la mesure. En effet, les algues analysées dans notre étude sont prélevées directement du milieu de culture qui contient divers ions (Ca^{2+} , PO_4^{3-} , etc.) à la différence des expériences citées dans la littérature où les mesures sont faites à partir de cultures placées dans de l'eau distillée. Ces ions, notamment les calciums présents dans notre milieu de culture pourraient s'être adsorbé aux groupements de surface des algues et contribuer à l'augmentation des charges positives malgré la basification du milieu. Par contre, les auteurs dans la littérature, du fait d'avoir réalisé leurs mesures avec une eau déminéralisée, il n'y a pas d'adsorption d'ions sur les groupements des algues.

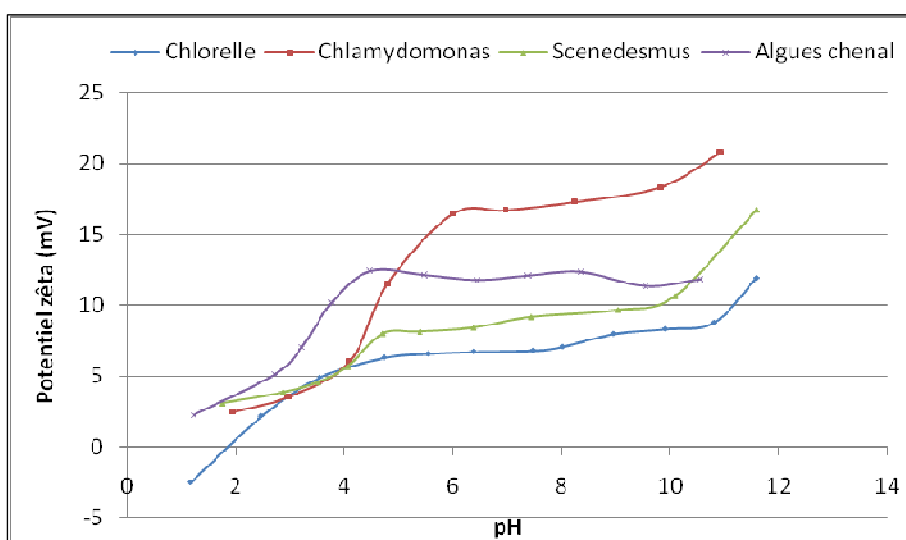


Figure IV-15 : Mesure du potentiel zêta de trois souches pures d'algues (*Chlorelles* ($1,9 \cdot 10^7$ cell/mL, $1,2 \text{ m}^2/\text{L}$), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^7$ cell/mL, $5,65 \text{ m}^2/\text{L}$), *Chlamydomonas* ($1,6 \cdot 10^7$ cell/mL, $3,21 \text{ m}^2/\text{L}$)) cultivées sous une intensité lumineuse de $55 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ et à 25°C et un mélange de ces trois souches algales ($6,8 \cdot 10^6$ cell/mL, $0,13 \text{ m}^2/\text{L}$) provenant du CAHR en fonction du pH. Ces cultures subissent sonification de 1 minute avant la mesure électrophorétique du potentiel

IV.2.2. Phosphates de calcium

La Figure IV-16 montre la mesure du potentiel zêta des apatites (Dicalcium phosphate, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) en fonction du pH. Sur cette figure, on voit que les points isoélectriques de $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe sont respectivement obtenus à pH 8 et 4,8. À ces pH respectifs le $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe ont leur potentiel respectif qui vaut zéro. Par ailleurs, Burke et Nancollas (1999) ont montré sur la

figure IV-18, que $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ porte des charges positives à $\text{pH} < 10$. Le point isoélectrique est obtenu à $\text{pH} 10$, où la valeur du potentiel s'annule. Nous obtenons donc des résultats différents de Burke et Nancollas, (1999), car le point isoélectrique dans notre cas pour le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ est obtenu à $\text{pH} 8$. Cette différence pourrait s'expliquer par les conditions expérimentales différentes. Ces auteurs ont fait leur mesure de potentiel zêta dans une solution de NaCl ou KNO_3 à $4,9.10^{-2}$ mol/L alors nous avons réalisé notre mesure de potentiel dans une eau déminéralisée. Également, sur la figure IV-16, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et le $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$, ont des charges qui restent positives sur toute la gamme de pH . Néanmoins, on enregistre une diminution des charges de 40 mV à 15 mV et de 35 mV à 5 mV respectivement pour $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ avec la basification du milieu. Ces résultats sont contraires à ceux obtenus par Ma *et al.*(2003)(Figure IV-17). Ces auteurs mesurent le potentiel zêta et de la mobilité de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ en fonction du pH . Ils montrent que le point isoélectrique de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ est de obtenu à $\text{pH} 6,6$.

Les différences obtenues entre nos résultats et ceux de la littérature pourraient être liées à la nature des solutions utilisées pour les mesures. N'ayant pu obtenir le pH où le point isoélectrique de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_3$, il serait souhaitable de déterminer le potentiel zêta dans une solution de NaCl ou KNO_3 dont la concentration est $5*10^{-2}$ mol/L au lieu d'une eau déminéralisée.

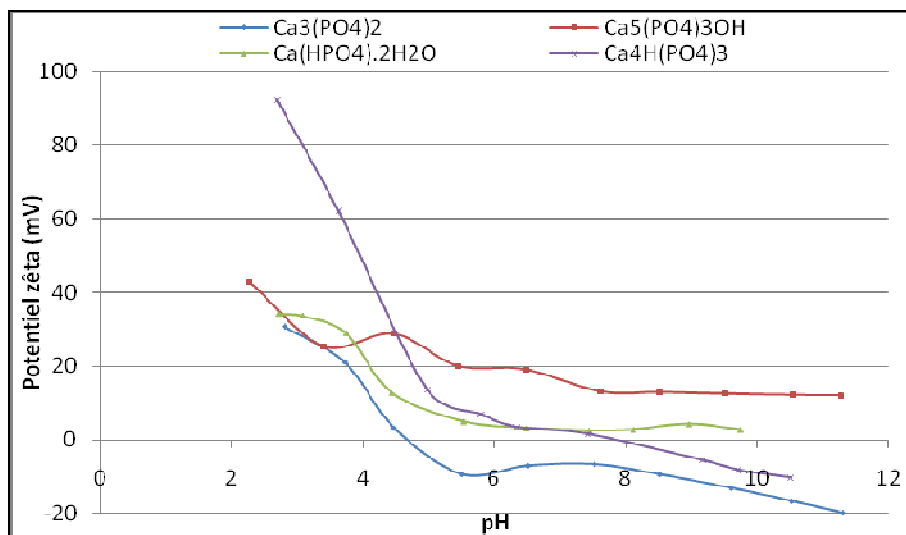


Figure IV-16 : Mesure du potentiel zêta des phosphates de calcium ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (89 m^2/g), $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ (106 m^2/g), $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, (118,37 m^2/g) et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (19,5 m^2/g)) en fonction du pH . Les phosphates de calcium sont placés dans une solution d'eau déminéralisée, subissent une sonification pendant 5 minutes suivies d'une agitation pendant 15 minutes avant la mesure électrophorétique du potentiel

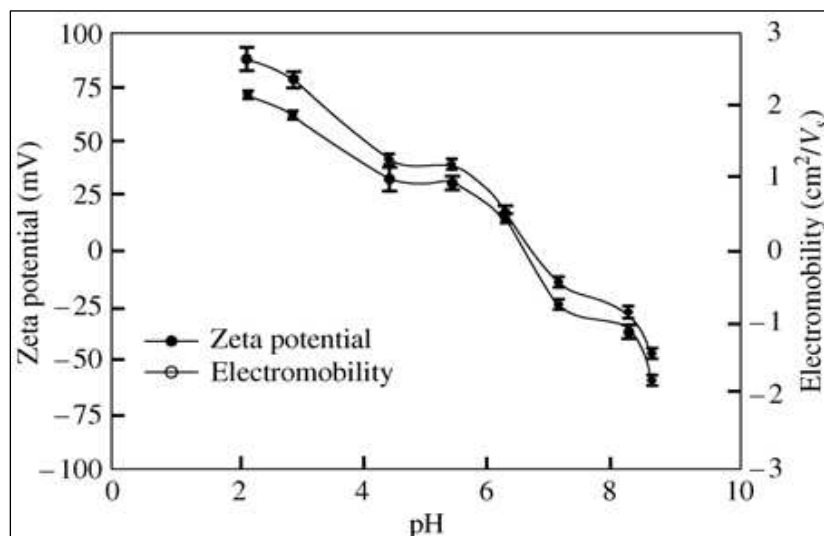


Figure IV-17 : Mesure du potentiel zêta et l'électromobilité à différents pH.
Étude réalisée par Ma *et al.* (2003)

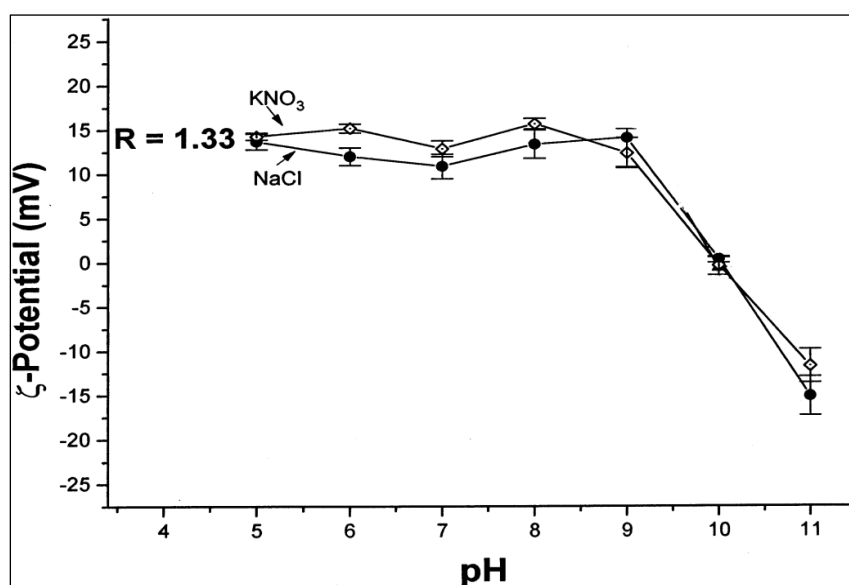


Figure IV-18 : Potentiel zêta de $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ en fonction du pH
Valeurs expérimentales obtenues par Burke et Nancollas (1999)

IV.2.3. Conclusion partielle

Les potentiels zêtas des algues (*Chlorella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *melange algal*) sont de signes positifs et croissants avec le pH, ce qui va à l'encontre des données de la littérature. Toutefois, nos conditions expérimentales pourraient expliquer cette différence. Le potentiel zêta des phosphates de calcium (Dicalcium phosphate, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) sont également différents de la littérature à l'exception de du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe. Néanmoins, en nous basant sur les résultats de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe et $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ de notre étude et les potentiels zêtas de la littérature en ce qui concerne $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$, les charges de surface des phosphates de calcium devraient être négatives dans la zone de pH supposée favorable à la réalisation de l'autofloculation. En prenant en compte les potentiels zêtas des algues énoncés dans la littérature, la théorie de la neutralisation des charges de surface des algues par les phosphates de calcium est problématique. En outre, compte tenu des nombreuses différences entre nos résultats et ceux de la littérature, pour valider la théorie de la neutralisation des charges, nous déterminons les pH auxquels les charges des composés s'annulent par détermination du PZC.

IV.3. Détermination du point isoélectrique

IV.3.1. Détermination du point isoélectrique des algues

Le point isoélectrique (PZC) des *Chlorelles*, des *Scenedesmus*, et des *Chlamydomonas* est déterminé à partir de la figure IV-19. Ces courbes montrent clairement un plateau pour les *Chlorelles* et *Chlamydomonas*: La valeur de PZC est de 8 dans le cas des *Chlorelles* et vaut 7,3 dans les cas des *Chlamydomonas*. La courbe des *Scenedesmus* présente un point d'inflexion à pH 9,5. La valeur de PZC pour le *Scenedesmus* vaut alors 8,96.

A la différence des *Chlorelles* et des *Chlamydomonas*, les *Scenedesmus* sont des microalgues qui ont tendance à se grouper en colonies ou cenobes. Ceci pourrait avoir gêné l'adsorption sur la totalité de la surface de cette algue. De ce fait, nous n'avons pas pu obtenir de plateau comme chez les *Chlorelles* et *Chlamydomonas*. Néanmoins, la technique est sensible au transfert de proton, fonction linéaire de la surface (Park et Regalbuto, 1995). En effet, plus la surface des matériaux est proche de $10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ plus le plateau sera perceptible (Lambert *et al.*, 2009).

D'après les résultats obtenus sur la figure IV-19, les *Chlorelles*, les *Chlamydomonas* et les *Scenedesmus* ont des charges de surface positives respectivement en dessous de pH

8, 7 et 8,96 ce qui va à l'encontre des résultats obtenus avec les potentiels zêta précédemment mesurés. Toutefois, ces différentes algues ont des charges négatives pour des valeurs de pH supérieures à leur PZC respectif.

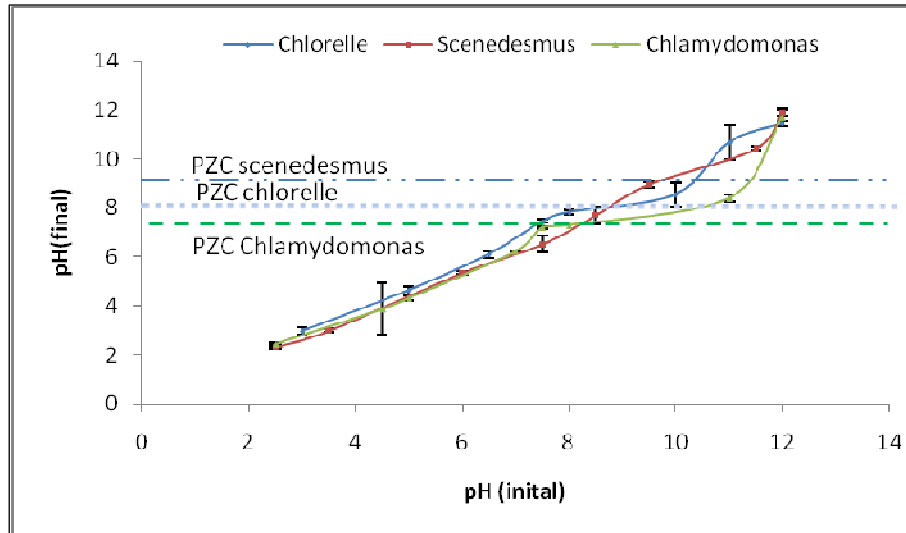


Figure IV-19 : Détermination du PZC de trois souches pures d'algues (*Chlorelles* ($1,9 \cdot 10^8$ cell/mL, $0,012 \text{ m}^2/\text{g}$), *Scenedesmus* ($1,8 \cdot 10^8$ cell/mL, $0,056 \text{ m}^2/\text{g}$), *Chlamydomonas* ($1,6 \cdot 10^8$ cell/mL, $0,03 \text{ m}^2/\text{g}$)) cultivées sous une intensité lumineuse de $55 \mu\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$ et à 25°C fonction du pH.

Contrairement aux résultats obtenus par Tenney *et al.* (1969), Henderson *et al.* (2008) qui affirment que les algues ont des charges négatives à leurs surfaces pour les pH supérieurs à 3, dans notre cas d'étude, les *Chlorelles*, les *Chlamydomonas* et les *Scenedesmus* ne portent des charges négatives respectivement qu'à partir de pH 8, 7, et 8,96 avec des intervalles de confiance de la moyenne à 95 % calculés avec la formule 1 ci-dessous :

$$\left[\bar{x} - 2 \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}}; \bar{x} + 2 \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}} \right]$$

Où $\sigma(X)$ est l'écart type et n le nombre de tests réalisés

Bien qu'ayant centrifugé les suspensions algales pour les concentrer, il n'en demeure pas moins que les faibles surfaces de contact (S.C) de notre biomasse algale ($S.C_{\text{chlorelle}} = 0,012 \text{ m}^2/\text{g}$, $S.C_{\text{chlamydomonas}} = 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$, $S.C_{\text{scenedesmus}} = 0,056 \text{ m}^2/\text{g}$) pourraient expliquer la différence avec les résultats obtenus dans la littérature. En effet, les valeurs de 10^3 à $10^4 \text{ m}^2/\text{g}$ indiquées dans la littérature pour une bonne détermination des PZC n'ont pas pu être

obtenues. Néanmoins, Park et Regalbuto (1995) ont pu obtenir de bonne valeur de PZC pour des surfaces de contact comprises entre 1 et 10 m²/g. Par ailleurs, le temps d'agitation (1 H) défini pour la stabilisation de la suspension algale pourrait ne pas être suffisant pour permettre d'obtenir les pH d'équilibre de nos suspensions algales.

IV.3.2. Détermination du point isoélectrique du phosphate de calcium

Le point isoélectrique du Ca(HPO₄).2H₂O est déterminé à partir de la figure IV-20. Cette courbe montre clairement un plateau pour les pH compris entre 4 et 10. La valeur de pH pour laquelle les charges sont nulles (PZC) est 7,8.

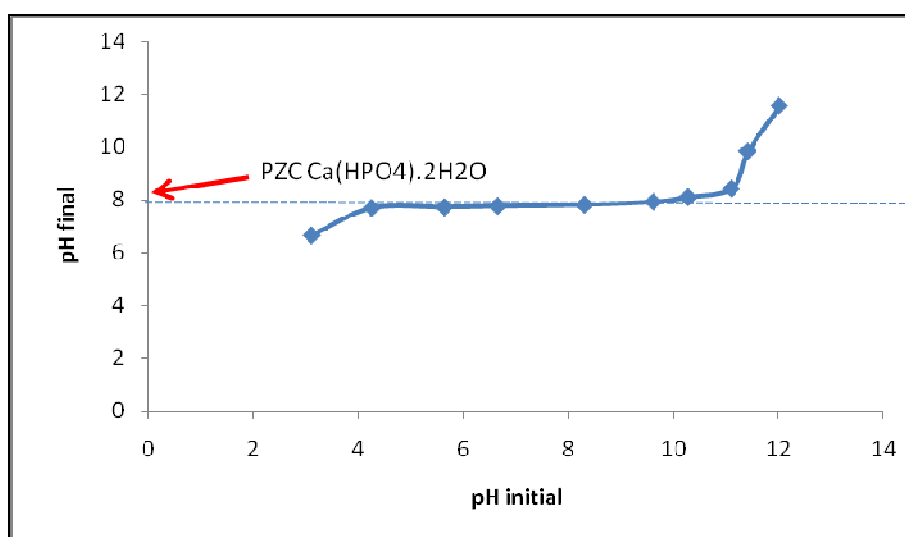


Figure IV-20: Détermination du PZC du Ca(HPO₄).2H₂O (106 m²/g) en fonction du pH

N'ayant pu réaliser cette même expérience pour les autres phosphates de calcium, nous nous basons sur les données de littérature. Janackovic *et al.* (2003) obtiennent un PZC qui est égal à 6,8 alors que Ma *et al.* (2003) trouvent une valeur de PZC qui vaut 6,6 pour Ca₅(PO₄)₃OH. La valeur de PZC est donc légèrement différente selon les auteurs. Pour les Ca₃(PO₄)₂, sur base des potentiels zêtas précédemment mesurés, la valeur de PZC est de 4,8. Cette valeur est assez proche des valeurs rencontrées dans la littérature (PZC Ca₃(PO₄)₂ vaut 4,9). Le PZC de Ca₄H(PO₄)₃ mesuré dans notre étude sur base des potentiels zêtas vaut 8 alors qu'il est de 10 selon Burke et Nancollas (1999).

IV.3.3. Conclusion partielle

Les *Chlorelles*, les *Chlamydomonas* et les *Scenedesmus* ont des charges de surface positives respectivement pour des pH inférieurs à 8, 7 et 8,96. Les différents phosphates de calcium que sont le $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ amorphe et le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ portent des charges négatives respectivement pour des pH supérieurs à 7,8, 8, 4,8 et 6,6. Comme on vient de le montrer, il existe dans plages de pH (Tableau IV-4) dans lesquelles l'autofloculation des algues par neutralisation de leurs charges par les phosphates de calcium peut être obtenue. Ainsi, pour $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, il faudrait des pH compris entre 6,6 et 7 ainsi que des pH compris entre 6,6 et 8, pour finir, des pH variant entre 6,6 et 8,9 pour neutraliser respectivement les charges des *Chlamydomonas*, des *Chlorelles* et des *Scenedesmus*. Le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ nécessite des pH compris entre 4,8 et 7, contre des pH allant de 4,8 et 8 et des pH compris entre 4,8 et 8,9 pour neutraliser respectivement les trois souches algales précédemment énoncées. Pour le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, il faudrait des pH compris entre 7 et 8, des pH 8 et enfin des pH compris entre 8 et 8,9 pour également neutraliser respectivement les trois souches d'algues. Par ailleurs, bien que le $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ait des charges contraires aux algues dans certaines plages de pH, les simulations effectuées dans le chapitre précédent ont montré que ce phosphate de calcium ne peut être saturé en solution et donc ne devrait pas précipiter avec les algues.

En outre, bien que les plages de pH nécessaires à la neutralisation des charges algales soient restreintes, cette étude permet de montrer que contrairement à ce qui était considéré jusqu'à présent, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à l'autofloculation.

Tableau IV-4: Plage de pH pour la réalisation de l'autofloculation en fonction des phosphates de calcium et les algues

	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Chlorelle</i>	<i>Scenedesmus</i>
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	6,6 - 7	6,6 - 8	6,6 - 8,9
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	4,8 - 7	4,8 - 8	4,8 - 8,9
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	7 - 8	8	8 - 8,9

V. Conclusion

La première technique qui a consisté à déterminer les charges algales et celles des phosphates de calcium par titrage colloïdal a permis de montrer que les charges des phosphates de calcium bien que diminuant avec les pH basiques du fait de la déprotonation des groupements fonctionnels de surface restent positives alors que les charges des algues sont négatives sur toute la gamme de pH testée. Ces résultats nous ont permis de conclure dans un premier temps que la neutralisation des charges algales par les phosphates de calcium est possible pour la gamme de pH comprise entre 6 et 11. En outre, la détermination des rapports de charges entre algues et phosphates de calcium nous a permis alors de quantifier les doses nécessaires à la neutralisation complète des charges algales. Par ailleurs, bien que le chapitre précédent ait montré que les phosphates sont les composés les plus susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation, il a aussi permis de montrer que certains de ces composés notamment, le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ne sont saturés en solution qu'à partir de pH 7, et que le $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est très peu susceptible de précipiter en solution. Sur cette base, nous avons quantifié les masses précipitables à partir de pH 7 pour le $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et le $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et à partir de pH 6 pour le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Ainsi, pour une biomasse du chenal algal pilote d'Arlon de 290 L avec des matières en suspensions maximales respectives de 300, 320, 380 et 440 mg/L, les masses susceptibles de précipiter ont été résumées dans le Tableau IV-3. Les résultats présentés dans ce tableau ont montré que, pour les pH compris entre 6 et 10, suivant les MES, les masses précipitables sont assez proches pour les différents composés, alors qu'à pH 11, les écarts entre les masses sont plus importants.

La seconde technique de mesure, qui est basée sur la détermination du potentiel zêta des algues et des phosphates de calcium n'a pas permis d'obtenir des résultats concluants, car les résultats obtenus vont à l'encontre de ce qui était attendu. Néanmoins, cette seconde étude a permis de voir que le solvant dans lequel sont introduits soit les algues et les phosphates de calcium influence fortement la mesure du potentiel zêta.

La troisième technique de mesure qui a consisté à déterminer le PZC des algues et des phosphates de calcium a permis de confirmer que la neutralisation des charges algales par certains phosphates de calcium est à la base de l'autofloculation. Cependant, les résultats obtenus montrent que la neutralisation des charges pourrait avoir lieu dans de larges plages de pH et que contrairement à ce qui était considéré, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à l'autofloculation.

En somme, la détermination des charges par le titrage colloïdal et par le PZC a permis de montrer que la neutralisation des charges algales par les phosphates de calcium peut-être l'un des moteurs principaux de l'autofloculation. Ces deux techniques ont donné des résultats encourageants à l'inverse du potentiel zêta (Tableau IV-5). En effet, cette dernière technique qui a donné des résultats contraires à nos attentes semble peu adaptée à notre application. La très forte sensibilité de cette technique à la pureté du milieu et/ou la complexité du milieu pourrait expliquer les résultats obtenus.

Tableau IV-5: Tableau synthétique des charges algales et des phosphates de calcium obtenues par différents techniques

pH	Titration colloïdale Charge (μeq/g)				Potentiel zêta Potentiel (mV)				PZC			
	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Chlorelle</i>	<i>Scenedesmus</i>	mélange algal	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Chlorelle</i>	<i>Scenedesmus</i>	mélange algal	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Chlorelle</i>	<i>Scenedesmus</i>	mélange algal
6	-2,4	-2,7	-5,3	-3,5	16,5	6,7	8,2	12,1				
7	-2,5	-3,8	-6,9	-4,4	16,7	6,8	8,4	11,8				
8	-2,9	-5,1	-8,0	-4,7	17,3	7,1	9,2	12,1				
9	-3,6	-5,6	-8,0	-5,5	-	8,0	9,7	12,4				
10	-4,2	-6,2	-8,5	-6,0	18,3	8,3	10,7	11,4				
11	-4,7	-6,4	-9,6	-6,5	20,8	8,8	16,7	11,9	7	8	8,96	
	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\text{Ca}(\text{HPO}_4)2\text{H}_2\text{O}$
6	43,8	35,4	46,2	17,7	7,0	-7,1	19,1	3,3				
7	37,7	27,7	37,7	13,8	3,4	-6,7	13,1	2,6				
8	32,3	26,9	28,5	12,3	1,6	-9,4	13,0	2,8				
9	28,5	24,6	22,3	10,8	-5,6	-13,1	12,6	4,3				
10	24,6	21,5	19,2	6,9	-8,3	-16,6	12,2	2,8				
11	22,3	10,0	14,6	3,1	-10,3	-19,9	12,1	1,8	8	4,8	6,6	7,8

Bibliographie

- **Arends, J. (1979).** "Zeta potentials of enamel and apatites." *Journal of dentistry* **3**: 246-253.
- **Beneman, J., B. Kopman, J. Weissman and R. Goebel (1980).** "Developpment of microalgae havesting and high rate pond technologie in california. In Shelef G, Soeder C.J, editors." *Algal biomass*: 457.
- **Bernhardt, H., O. Hoyer and H. Schell (1985).** "Reaction mechanisms involved in the influence of algogenic matter on flocculation." *Zeitschriftfur Wasser- und Abwasser-forschung* **18**: 18-30.
- **Burke, E. M. and G. H. Nancollas (1999).** "Relation of lattice ion solution composition to octacalcium phosphate dissolution kinetics." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **150**(1-3): 151-160.
- **Edeline, F., Ed. (1997).** *L'épuration biologique des eaux: théorie et technologie des reacteurs*. Liège, CEBEDOC editeur.
- **Edeline, F. (1988).** *L'épuration physico-chimique des eaux: Théorie et Technologie*. Liège, CEBEDOC Editeur.
- **Hadjoua, S., V. Deluchat and M. Baudu (2010).** "Surface caracterisation of *Microcystis aeruginosa* and *Chlorella vulgaris*." *Journal of Colloid and Interface Science* **2**: 293-299.
- **Han, M. Y. and W. Kim (2001).** "A theoretical consideration of algae removal with clays." *Microchemical journal* **68**(2-3): 157-161.
- **Harding, I. S., N. Rashid and K. A. Hing (2005).** "Surface charge and the effect of excess calcium ions on the hydroxyapatite surface." *Biomaterials* **26**: 6818-6826.
- **Henderson, R., S. A. Parsons and B. Jefferson (2008).** "The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae." *Water Research* **42**(8-9): 1827-1845.
- **Janackovic, D., I. Jankovic, R. Petrovic, L. Kostic-Gvozdenovic and S. Milonjic (2003).** "Surface properties of HAP particles Obtained by Hydrothermal Decomposition of Urea and alcium-EDTA Chelates." *Key Rngineering Materials* **240-242**: 437-440.

- **Kam, S.-k. and J. Gregory (1999).** "Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **159**(1): 165-179.
- **Kam, S.-K. and J. Gregory (2001).** "The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes." *Water Research* **35**(15): 3557-3566.
- **Lambert, S., N. Job, L. D'Souza, M. F. R. Pereira, R. Pirard, B. Heinrichs, J. L. Figueiredo, J.-P. Pirard and J. R. Regalbuto (2009).** "Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method." *Journal of Catalysis* **261**(1): 23-33.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in wastewaters: Auto- or bioflocculation?" *Biotechnology and Bioengineering* **30**(7): 852-859.
- **Ma, J., C. H. Liang, L. B. Kong and C. Wang (2003).** "Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **14**(9): 797-801.
- **Masadome, T. and Y. Hoshi (2003).** "Determination of Anionic Polyelectrolytes Using a Photometric Titration with Crystal Violet as a Color Indicator." *Microchimica Acta* **142**(1): 37-41.
- **Oswald, W. J., C. G. Golueke and W. U. Wayne (1960).** *Biological Transformation of Solar Energy. Advances in Applied Microbiology*, Academic Press. **2**: 223-262.
- **Park, J. and J. R. Regalbuto (1995).** "A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness." *Journal of Colloid and Interface Science* **175**(1): 239-252.
- **Stum, W. and J. J. Morgan (1981).** *Aquatic Chemistry, an Introduction Emphasizing Equilibria Natural Water*, 2nd edition. Wiley, New York.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal Autoflocculation-Verification and Proposed Mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**: 142-147.
- **Sukenik, A., W. Schroder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.
- **Tenney, M. W., W. F. Echelberger Jr, R. G. Schuessler and J. L. Pavoni (1969).** "Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes." *Applied microbiology* **18**(6): 965-971.

- **Vasel, J. L. (2004).** Epuration physico-chimiques des eaux. Arlon, Université de Liège.
- **Yin, G., Z. Liu, J. Zhan, F. Ding and N. Yuan (2002).** "Impacts of the surface charge property on protein adsorption on hydroxyapatite." Chemical engineering journal **87**: 181-186.
- http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89mulsions_et_suspensions, 23/06/2011

Chapitre V

ESSAIS D'AUTOFLOCCULATION

I. Introduction

La floculation chimique est une étape importante dans plusieurs procédés de séparation solide liquide et est largement utilisée dans le traitement des eaux usées (Pieterse et Cloot, 1997). Pour Lavoie et De la Noüe (1984) la floculation est le meilleur procédé de récolte des algues produites lors d'un traitement tertiaire biologique des eaux usées. En effet, ces auteurs ont montré que ce procédé a permis d'obtenir de bons résultats (80 %) pour la récolte des *Scenedesmus Obliquus*. Toutefois, l'état physiologique des algues joue un rôle important dans ce processus de floculation (Lavoie et De la Noüe, 1987). Par ailleurs, la floculation est une étape très coûteuse pour la récolte des algues (Lavoie et De la Noüe, 1987; Grima *et al.*, 2002). Moellmer, (1970), Oswald, (1978), Sukenik et Shelef (1984) ont cependant constaté dans leurs études respectives que dans certaines conditions il y a formation spontanée de floc d'algues « autofloculation ». Pour ces auteurs, le mécanisme moteur de ce procédé est la floculation puis la sédimentation avec les sels inorganiques présents dans le milieu. Les phosphates de calcium sont identifiés comme les composés impliqués dans l'autofloculation. En effet, ces composés de charge positive neutralisent les charges négatives des algues. L'autofloculation moins coûteuse économiquement pourrait être alors considéré comme un procédé alternatif à la floculation chimique.

Cette étude a pour but de déterminer les doses optimales en ions calciums et orthophosphates ainsi que les rapports de masse et de charge optimum entre flocculant (Dicalcium Phosphate Dihydrate, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Octacalcium Phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$, Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et Calcium Phosphate Amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) et algue nécessaires pour une récolte maximale de la biomasse. En outre, la taille de particules floculées sera caractérisée.

II. Matériels et méthodes

II.1. Biomasse algale

Trois souches d'algues habituellement présentes dans le chenal algal à haut rendement (CAHR) (*Chlorelle*, *Chlamydomonas* et *Scenedesmus*) et un mélange de ses trois souches sont utilisées pour les essais d'autofloculation.

II.1.1. Chlorelles^{†††}

La *Chlorelle* est une algue verte unicellulaire de petite taille (2,5-5 µm et maximum de 20 µm). Cette algue solitaire de forme sphérique ou ellipsoïdale se distingue des autres végétaux par une exceptionnelle concentration en chlorophylle (Zulkifli, 1992). Elle est très tolérante vis-à-vis de la température et de la salinité et peut se développer sous divers climats. Les *Chlorelles* peuvent croître dans divers milieux, mais surtout dans les milieux chargés en matière organique et préfèrent utiliser l'ammonium par rapport aux nitrates (Zulkifli, 1992).

II.1.2. Scenedesmus^{‡‡‡}

Scenedesmus est une algue verte d'eau douce, microscopique, de la famille des *Scenedesmaceae*. Cette algue est non mobile et mesure de 8 à 10 micromètres de diamètre. En général, quatre *Scenedesmus* se regroupent en cénobes (les cellules sont unies par une gelée et possèdent alors des épines ou aiguillons de défense).

II.1.3. Chlamydomonas^{§§§}

Chlamydomonas est une algue verte unicellulaire de petite taille (10 µm) munie de deux flagelles et d'un chloroplaste unique en forme de cloche lui permettant d'opérer la photosynthèse.

^{†††} <http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorella>, 1/08/2011

^{‡‡‡} <http://fr.wikipedia.org/wiki/Scenedesmus>, 01/08/2011

^{§§§} <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/F552A.pdf>, 03/07/2011

II.2.Taille des algues

On peut déterminer la granulométrie d'une émulsion par différentes méthodes expérimentales, qui se basent sur des phénomènes physiques. Le principe de fonctionnement du Granulomètre Laser Coulter LS 100 (Figure V-1) utilisé pour la détermination de la taille des algues est la diffraction d'un faisceau laser par des particules en suspension. La gamme de mesure est comprise entre 0,4 μm et 900 μm . Le protocole de mesure et le traitement des résultats pour ce type d'appareil sont décrits par Stéphanie Gutierrez****. Ce professionnel renseigne que le produit à étudier doit être introduit dans une cellule de verre (contenant un liquide porteur) à faces parallèles éclairées par un faisceau de lumière laser (633 et 466 nm). Le liquide porteur doit être transparent à la longueur d'onde utilisée, neutre chimiquement, et d'indice de réfraction différent de celui de la particule. Il peut contenir un dispersant (tensio-actif), mais ne doit pas dissoudre les particules. Par ailleurs, l'analyse des particules ne se faisant pas individuellement, mais dans leur ensemble, des algorithmes de traitement d'image pour convertir le signal en informations granulométriques, distribution en taille et nombre de particules correspondant à chaque taille sont nécessaires. En effet, quand un faisceau parallèle de lumière cohérente monochromatique (laser) passe à travers la petite zone contenant des particules, il se forme un pattern de diffraction qui se superpose à l'image et qui est beaucoup plus grand que celle-ci. Si on place une lentille convergente après la zone des particules, et si on place un écran dans le plan focal de la lentille, la lumière non diffractée forme une image sur le foyer, et la lumière diffractée forme un ensemble d'anneaux concentriques, alternativement blancs et noirs, appelé figures de Fraunhofer. La grandeur mesurée est donc un "diamètre équivalent de diffraction. Ainsi, les résultats fournis par le granulomètre sont la répartition en volume dans la population (échantillon), c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui pour le même volume occupé que par l'échantillon mesuré, conduit au même spectre. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe cumulée.

**** Stéphanie Gutierrez, professionnelle en caractérisation des matériaux (LCG/CCM/IMSI/UdeS)



Figure V-1 : Photographie du Granulomètre Laser Coulter LS 100

II.3.Essais d'autofloculation

Les essais de floculation ont été réalisés dans un jar-tests (essais en batch) (Figure V-2) à partir d'un effluent issu du chenal algal pilote d'Arlon et d'un milieu de culture. Le jar test utilisé permet d'avoir des conditions identiques et constantes dans les différents béchers.

Dans cette étude nous avons simulé l'autofloculation avec des microalgues sur jar-tests afin de connaître l'effet du pH, la teneur en Ca^{2+} et PO_4^{3-} d'une part, et des phosphates de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) d'autre part.



Figure V-2 : Photographie d'essais d'autofloculation en jar-tests

L'essai sur jar test consiste à placer sur un banc d'agitation à palette rotative et à vitesse réglable, une série de 6 béchers remplis du milieu à traiter et d'y introduire les réactifs (Dekayir, 2008). L'essai d'autofloculation a consisté à :

- Remplissage de 6 béchers avec l'un des béchers qui sert de témoin, dans lequel aucun coagulant n'est ajouté.
- Ajustement du pH sur une gamme de 6 à 12 à l'aide d'une solution de NaOH (2M) ou de HCl (3M)
- Injection simultanée du coagulant choisi
- Dès l'injection du coagulant, mise en œuvre de l'agitation à 130 rpm (tours/minutes) pendant 5 min pour favoriser le contact précipité/microalgues, ce qui correspond à la phase de coagulation
- Réduction de la vitesse d'agitation à 40 rpm pendant 30 min, qui correspond à la phase de floculation qui nécessite un contact entre les particules déstabilisées, mais à vitesse plus faible de manière à éviter la destruction des floes formés et à former des floes de plus grandes tailles
- Arrêt de l'agitation et relèvement des agitateurs pour permettre la phase de sédimentation durant 60 minutes.
- Prélèvement d'un échantillon du surnageant dans chaque bécher et mesure de l'absorbance à 695 nm, toujours à l'aide du spectromètre UV/VIS lambda 14 (Perkin Elmer). L'efficacité de floculation est donnée par : (Eq. 1)

$$E.F (\%) = (D.Oi - D.Os) * 100 \div D.Oi \text{ (eq.1)}$$

Où D.Oi est la densité initiale avant l'essai

D.Os est la densité du surnageant après l'essai

II.3.1.Essais en jar test à partir de biomasse provenant du chenal algal à haut rendement d'Arlon

Deux étapes ont été respectées pour la réalisation de cette étude. Par ailleurs, nous n'avons pas tenu compte dans ces étapes des rapports de charge entre flocculant et biomasse algale précédemment déterminés dans le chapitre IV.

Étape 1: Détermination du pH optimum

L'effet direct du pH sur la floculation des algues est simulé en jar test, en faisant varier artificiellement le pH de la solution de 6 à 12 par ajout d'une solution de NaOH (2 M). L'efficacité de la floculation est calculée avec la formule définie par l'équation 1.

Le tableau V-1 résume les caractéristiques de la suspension algale utilisée pour les tests. Les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} , comme on le voit dans ce tableau sont insuffisantes pour induire l'autofloculation. En effet, pour Baya *et al.* (2009), il faudrait des concentrations de 0,1 mM de PO_4^{3-} et 1,75 mM en Ca^{2+} pour favoriser l'autofloculation.

Tableau V-1: Caractérisation de l'effluent

Paramètres	
MES	256 mg/L
PO_4^{3-}	0,054 mM
Ca^{2+}	0,85 mM
pH	8,5
Densité algale	1.10^6 cells/mL
<i>Chlorelle</i>	95 %
<i>Chlamydomonas</i>	3 %
<i>Scenedesmus</i>	2 %

Étape 2: Effet du calcium et du phosphate

L'effet des ions calciums et orthophosphates est étudié par addition de CaCl_2 (8 g/L), K_2HPO_4 (1 g/L) afin d'obtenir une concentration finale en calcium de 1 à 3,5 mM et de 0,1 mM à 0,2 mM en orthophosphate au début des essais.

Bien que peu compatibles avec ce que l'on peut déduire du chapitre précédent, les essais de floculation sont effectués à pH 11 (Figure V-3), car c'est à ce pH qu'un maximum de floculation (80 %) est obtenu avec le mélange algal. Le tableau V-2 résume les caractéristiques de la suspension algale utilisée pour les tests. Dans ce tableau on constate que les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} sont insuffisantes pour induire l'autofloculation des algues.

Tableau V-2: Caractérisation de l'échantillon

Paramètres	
MES	360 mg/L
PO_4^{3-}	0,054 mM
Ca^{2+}	1,3 mM
pH	9
Densité algale	$6,5 \cdot 10^6$ cell/mL
<i>Chlorelle</i>	87 %
<i>Chlamydomonas</i>	6,4 %
<i>Scenedesmus</i>	6,6 %

II.3.2.Essais en jar test à partir de biomasse provenant du milieu de culture et du CAHR d'Arlon

Faute d'avoir pu obtenir des phosphates de calcium substitués ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), les plus susceptibles de précipiter d'après les résultats du chapitre III, trois phosphates de calcium purs ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) pouvant éventuellement précipiter selon les tests thermodynamiques et un quatrième phosphate de calcium très faiblement saturé, donc peu susceptible de précipiter ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont utilisés comme flocculant. Par ailleurs, dans ces essais, réalisés à différents pH compris entre 6 et 12, les rapports de charge entre flocculant et la biomasse algale sont pris en compte. Le tableau V-3 résume les caractéristiques des suspensions algales utilisées pour les tests.

Tableau V-3: Caractérisation du milieu testé

Paramètres		
	milieu de culture	CAHR Arlon
MES	420 mg/L	380 mg/L
PO_4^{3-}	0,02 mM	0,25 mM
Ca^{2+}	0,83 mM	1,5 mM
pH	8,5	9
Densité relative		
<i>Chlorelle (souche pure)</i>	100 %	99,2 %
<i>Chlamydomonas (souche pure)</i>	100 %	0,3 %
<i>Scenedesmus (souche pure)</i>	100 %	0,5 %
Densité algale		
<i>Chlorelle</i>	$1,9 \cdot 10^7$ cell/mL	$6,8 \cdot 10^6$ cell/mL
<i>Chlamydomonas</i>	$1,8 \cdot 10^7$ cell/mL	
<i>Scenedesmus</i>	$1,6 \cdot 10^7$ cell/mL	

III. Résultats et discussions

III.1. Essais d'autofloculation avec de la biomasse algale du CAHR

III.1.1. Influence du pH

L'efficacité d'un agent flocculant est toujours liée de près à la concentration en ions hydrogène présents dans le milieu, puisque ceux-ci influencent les charges de surface des algues, l'hydrolyse et la solubilité des flocculants (Lavoie et De la Noüe, 1984). De ce fait, l'influence du pH sur la floculation des algues est représentée sur la figure V-3. Sur cette figure, on constate que la floculation est importante à partir de pH 10 avec une efficacité de 57 %. Le maximum de floculation des algues (81 %) est obtenu à pH 11. Ce résultat est peu compatible avec ce que l'on peut déduire du chapitre précédent dans lequel nous avons montré que contrairement à ce qui était considéré, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à la floculation des algues. En effet, dans ledit chapitre nous avons montré qu'il est possible d'obtenir la floculation des algues par neutralisation de leurs charges pour des pH compris entre 4,8 et 9 selon l'espèce algale. Cependant, bien que le pH initial du milieu soit déjà basique (pH 9), les faibles concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} présentes dans le milieu (1,3 mM en Ca^{2+} et 0,05 mM en PO_4^{3-}) sont insuffisantes pour induire la floculation des algues. Il donc fallu corriger ce problème en agissant sur le pH du milieu par ajout d'une solution de NaOH. Ainsi, bien que l'ajout de NaOH ait permis d'obtenir un bon rendement de récolte (81 %), il n'en demeure pas moins qu'il entraîne une élévation importante du pH, ce qui ne traduit pas forcément la réalité de la réalisation de l'autofloculation. En effet, le rajout de la solution de NaOH a accru la quantité des ions de charges positives notamment Na^+ , ce qui pourrait avoir un effet sur le rendement de la floculation.

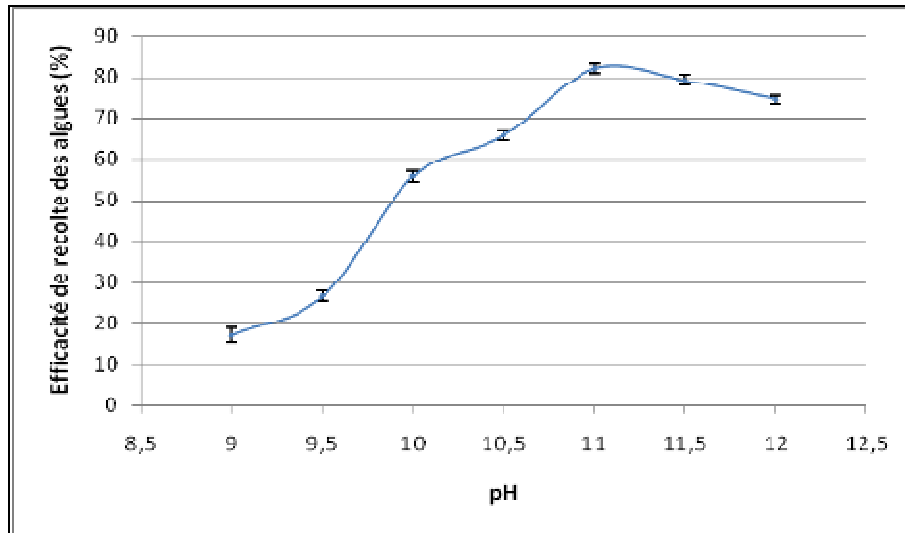


Figure V-3: Effet du pH sur l'efficacité moyenne de récolte d'une biomasse algale constitué à 87 % de *Chlorelle*, 6,4 % de *Chlamydomonas* et 6,6 % de *Scenedesmus*. La densité algale de la suspension est de $6,3.10^6$ cell/mL correspondant à une biomasse fraîche de 356 mg /L avec des concentrations initiales en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectives de 1,3 mM et 0,54 mM

III.1.2. Effet du calcium et du phosphate

L'efficacité de la récupération des algues à des doses croissantes d'ions calcium pour une même teneur en PO_4^{3-} constante est présentée sur la Figure V-4. On peut voir que pour une concentration de PO_4^{3-} fixée à 0,1 mM, l'efficacité de la floculation augmente avec la concentration en ions calcium pour atteindre une valeur maximale (90 %) lorsque la concentration en Ca^{2+} est de 2,5 mM. On note également que l'utilisation d'une concentration en ions calcium supérieurs à la celle identifiée comme optimale engendre une diminution de rendement. L'excès de calcium entraînerait une diminution de l'efficacité à cause de l'inversion des charges des algues avec l'adsorption d'un excès de particules précipitées.

La caractérisation du surnageant obtenu après la floculation des algues permet de savoir les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} réelles qui ont précipitées. Ainsi, à pH 11 une efficacité de 90 % d'élimination est obtenue pour des concentrations en Ca^{2+} de 2,25 mM et en PO_4^{3-} de 0,09 mM avec des intervalles de confiance de la moyenne à 95 % calculés avec la formule 1 ci-dessous :

$$\left[\bar{x} - 2 \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}}; \bar{x} + 2 \frac{\sigma(X)}{\sqrt{n}} \right]$$

Où $\sigma(X)$ est l'écart type et n le nombre de tests réalisés

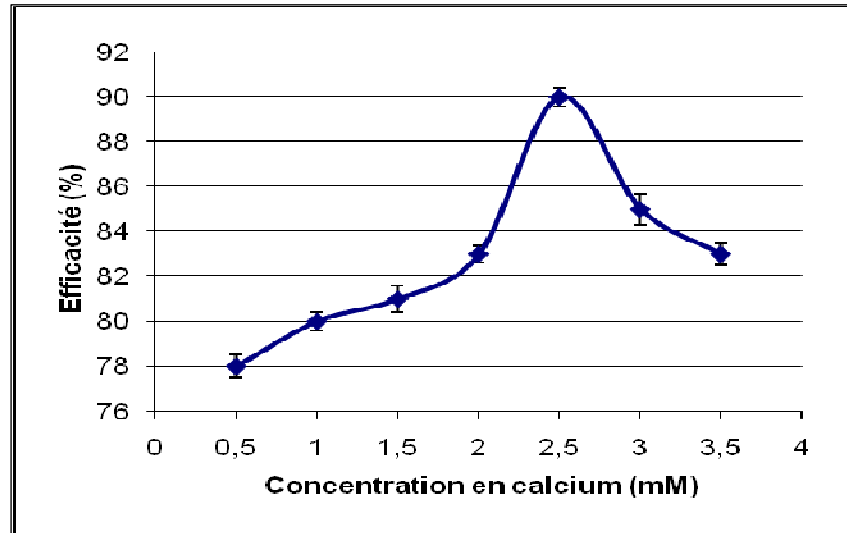


Figure 4: Effet des ions Ca^{2+} sur l'efficacité de la floculation de mélange algal (95 % de *Chlorella*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et PO_4^{3-} 0,1 mM. La densité algale de la suspension est de 1.10^6 cell/mL correspondante à une biomasse fraîche de 256 mg /L

Nos résultats sont assez proches de ceux obtenus par Dekayir (2008). En effet, Dekayir a obtenu un rendement de 90 % de récolte pour des concentrations respectives en Ca^{2+} et PO_4^{3-} de 2,05 mM et 0,097 mM. À la différence de Dekayir, nous obtenons un rendement de récolte de 90 % pour une concentration en Ca^{2+} légèrement plus importante (2,25 mM). Par contre, Sukenik et Shelef (1984), ont obtenu un rendement de récolte supérieur à 90 % pour une concentration en Ca^{2+} de 1,5 mM et PO_4^{3-} de 0,1 mM mais à pH 8,5. Il n'est à priori pas nécessaire d'atteindre des pH très basiques pour obtenir la floculation, ce que nous avons montré dans le chapitre précédent. Le calcul des indices de saturation (IS) de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 2,25 mM en Ca^{2+} et 0,09 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau V-4

Tableau V-4 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 2,25$ mM et $\text{PO}_4^{3-} = 0,09$ mM

Composés	Kps ⁺⁺⁺⁺	Q ⁺⁺⁺	IS = Log (Q/Kps)
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,2589 \cdot 10^{-7}$	$1,9752 \cdot 10^{-7}$	0,2
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,9811 \cdot 10^{-49}$	$1,2226 \cdot 10^{-39}$	9,5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,9953 \cdot 10^{-27}$	$2,9439 \cdot 10^{-20}$	7,2
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,5849 \cdot 10^{-58}$	$1,6023 \cdot 10^{-34}$	24,0
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,1623 \cdot 10^{-61}$	$8,3494 \cdot 10^{-36}$	25,4
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,3096 \cdot 10^{-61}$	$4,475 \cdot 10^{-34}$	26,9
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,1623 \cdot 10^{-52}$	$8,8885 \cdot 10^{-37}$	15,4

⁺⁺⁺ Q (mol/L) est le produit d'activité ionique

⁺⁺⁺⁺ Kps est le produit de solubilité

Comme on le voit dans le tableau V-4, les conditions de précipitation de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sont atteintes. Toutefois, bien que la condition de précipitation de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ soit atteinte, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ présente le plus grands indice de saturation, et devrait précipiter en premier en accord avec les résultats obtenus par les simulations effectuées au chapitre III. Sukenik et Shelef (1984), Lavoie et De la Noüe (1987), Badri, (1998), et Dekayir (2008), ont quant eux identifiés l'hydroxyapatite comme le composé le plus susceptible de précipiter. Les résultats de notre travail et celle de ces auteurs n'est pas forcément en contradiction. En effet, les IS de ces six composés étant proche, avec l'influence de la cinétique (non étudié ici), il n'est pas exclu que le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et même des précurseurs tels que $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puissent précipiter. Par ailleurs, avec une concentration en PO_4^{3-} fixée à 0,2 mM, l'efficacité maximale de floculation (82 %), est obtenue pour une concentration de 2 mM en Ca^{2+} (Figure V-5). Également, la caractérisation du surnageant obtenu après la floculation des algues a permis de conclure que des doses respectives de 1,25 mM et 0,17 mM en Ca^{2+} et PO_4^{3-} sont réellement nécessaires pour la floculation avec des intervalles de confiance de la moyenne à 95 %. Ces résultats sont différents de ceux de Lavoie et De la Noüe (1987), Badri (1998) et Dekayir (2008). Ces auteurs obtiennent des rendements de récolte de 90 %, 93 % et 84 %, respectivement pour des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} de 2,5 mM et 0,2 mM, de 3,18 mM et 0,2 mM et de 2,2 mM et 0,19 mM. La différence avec nos résultats peut s'expliquer par le fait que ces auteurs n'ont défini que les concentrations ajustées pour obtenir les rendements de récoltes optimales et non les concentrations qui ont réellement précipitées avec les algues. Le calcul des IS de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,25 mM en Ca^{2+} et 0,17 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,25 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,17 \text{ mM}$

Composés	Kps	Q	IS = Log (Q/Kps)
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1,26 \cdot 10^{-7}$	$2,161 \cdot 10^{-07}$	0,2
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,981 \cdot 10^{-49}$	$9,888 \cdot 10^{-40}$	9,4
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,995 \cdot 10^{-27}$	$2,108 \cdot 10^{-20}$	7,0
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,58 \cdot 10^{-58}$	$7,352 \cdot 10^{-35}$	23,7
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16 \cdot 10^{-61}$	$3,83 \cdot 10^{-36}$	25,08
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31 \cdot 10^{-61}$	$2,053 \cdot 10^{-34}$	26,51
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31 \cdot 10^{-58}$	$9,88 \cdot 10^{-36}$	22,19

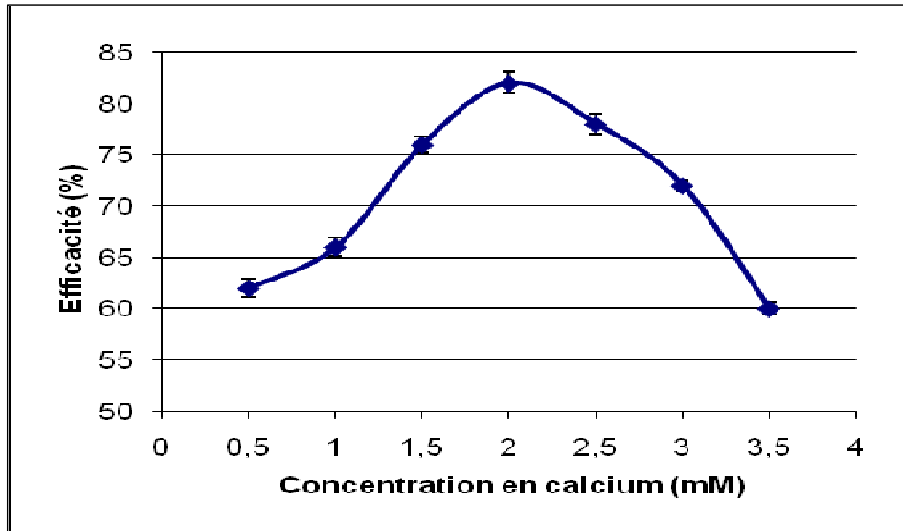


Figure V-5 : Effet des ions Ca^{2+} sur l'efficacité de la floculation du mélange algal (95 % de *Chlorella*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et PO_4^{3-} 0,2 mM. La densité algale de la suspension est de 1.10^6 cell/mL correspondante à une biomasse fraîche de 256 mg/L

Dans le tableau V-5, on voit que les conditions de précipitation de $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sont atteintes. Cependant, de ces six composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ qui présente le plus grand indice de saturation devrait précipiter en premier.

En outre, pour une concentration en Ca^{2+} fixée à 2,5 mM et en faisant varier la concentration en PO_4^{3-} , on obtient un maximum de floculation de 79 % pour une dose en PO_4^{3-} de 0,1 mM (Figure V-6). Ces résultats sont en accord avec ceux de Dekayir (2008) qui obtient un rendement de 76 % pour une concentration de 0,1 mM et 2,5 mM respectivement en PO_4^{3-} et Ca^{2+} . Par contre pour Sukenik et Shelef, (1984), Sukenik *et al.* (1985) et Lavoie et De la Noüe (1987), lorsque la concentration en Ca^{2+} est de 2,5 mM un rendement maximum de récolte des algues n'est obtenu que pour une concentration de 0,2 mM en PO_4^{3-} .

Avec la caractérisation du surnageant obtenu après floculation des algues, on constate que 2,1 mM en Ca^{2+} et 0,098 mM en PO_4^{3-} ont réellement précipitées avec les cellules algales. Sur la base des IS calculé pour une concentration de 2,1 mM en Ca^{2+} et 0,098 mM en PO_4^{3-} résumé dans le tableau V-6, on constate que cinq composés sont plus susceptibles de précipiter desquels, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ présentant le plus grand IS serait le composé qui précipiterait en premier.

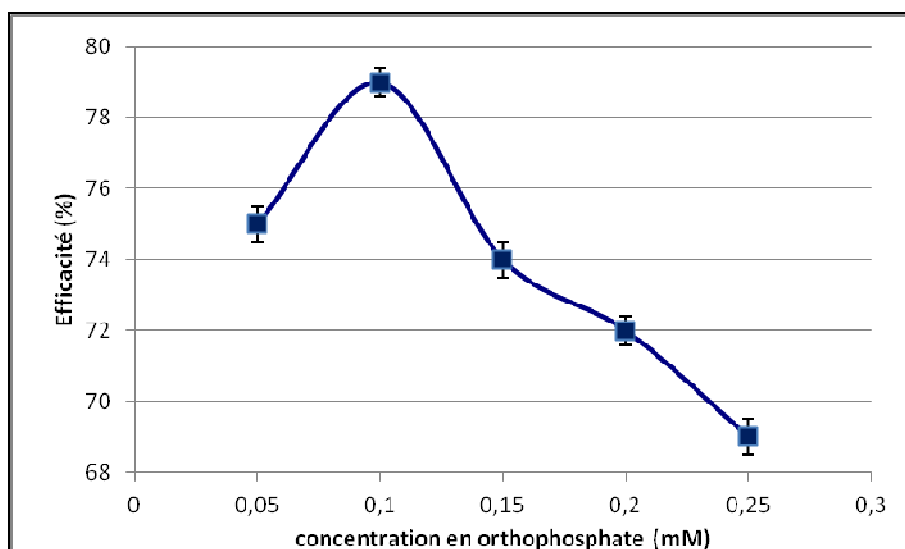


Figure V-6 : Effet des ions PO_4^{3-} sur l'efficacité de l'autofloculation du mélange algal (95 % de *Chlorelle*, 3 % de *Chlamydomonas* et 2 % de *Scenedesmus*) à pH 11, et Ca^{2+} 2,5 mM. La densité algale de la suspension est de 1.10^6 cell/mL correspondante à une biomasse fraîche de 256 mg /L

Tableau V-6 : Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 2,1$ mM et $\text{PO}_4^{3-} = 0,098$ mM

Composés	Kps	Q	IS = Log (Q/Kps)
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,98.10^{-49}$	$1,243.10^{-39}$	9,49
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,00.10^{-27}$	$2,911.10^{-20}$	7,16
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,58.10^{-58}$	$1,526.10^{-34}$	23,98
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16.10^{-61}$	$7,955.10^{-36}$	25,40
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31.10^{-61}$	$4,263.10^{-34}$	26,83
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,16.10^{-52}$	$8,101.10^{-37}$	15,41
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31.10^{-58}$	$2,428.10^{-35}$	22,59

III.1.3. Conclusion partielle

Bien que les essais de floculation aient été réalisés à pH 11, alors que dans les chapitres précédents nous avons montré que contrairement à ce qui était considéré, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à la floculation des algues, cela n'a pas empêché de confirmer les résultats obtenus au chapitre III où nous avons montré que les phosphates de calcium purs ou substitués, notamment le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, et le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, sont les composés les susceptibles de précipiter. Toutefois, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a présenté suivant les différents cas étudiés le plus grand indice de saturation et devrait donc

être le premier composé à précipiter. Néanmoins, il faut signaler que les indices de saturation de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, et le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ sont assez proches et que la cinétique, non étudiée dans cette étude, pourrait influencer considérablement la détermination de la nature de l'espèce formée. Il n'est donc pas exclu que le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et même des précurseurs tels que $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puissent précipiter. Par ailleurs, cette étude permet de voir que les concentrations comprises entre 1,25 mM et 2,25 mM en Ca^{2+} et 0,09 mM et 0,2 mM en PO_4^{3-} selon le cas sont souhaitables à l'obtention de bons rendements de floculation.

III.2. Essais d'autofloculation avec la biomasse du CAHR et des souches pures

III.2.1. Essais avec les algues du CAHR

III.2.1.1. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Pour des raisons économiques et de disponibilité de certains réactifs, bien que très faiblement saturé dans le milieu, donc très peu susceptible de précipiter, le $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est également utilisé pour les tests de floculation sur le mélange algal.

La dose optimale de flocculant est définie comme celle qui permet d'obtenir une efficacité maximale pour de faibles doses de flocculant. Sur la figure V-7 qui présente l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse entre flocculant et mélange algal, on voit une augmentation de l'efficacité de la floculation des algues pour atteindre un maximum (70 %) à pH 7. La neutralisation progressive des charges de surface des microalgues par le flocculant pourrait expliquer la tendance de la courbe. En effet, l'apport de flocculant en dose de croissante contribue à diminuer les barrières entourant les cellules algales permettant une adsorption de plus en plus grande, d'où une augmentation de l'efficacité de la floculation. Au-delà de la dose optimale, comme l'on déjà montré Lavoie et De la Noüe (1984), on assiste à la décroissance de l'efficacité de floculation due à une réstabilisation ou même à une inversion de charge de la suspension algale. Un exemple de calcul de la dose optimale et des rapports de masse entre flocculant et suspension algale est fourni en Annexe 2.

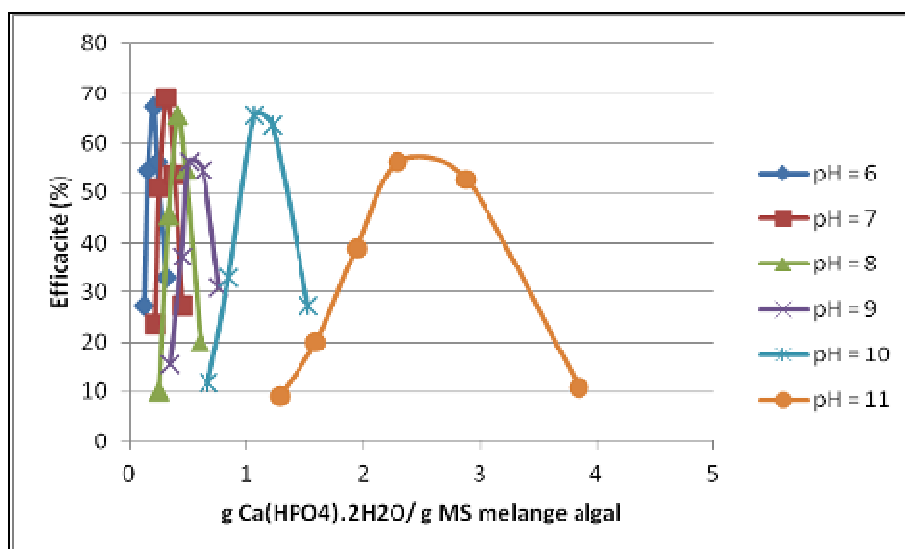


Figure V-7 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse Ca(HPO₄).2H₂O-mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-7

Sur la figure V-7, on voit que le rapport de masse flocculant-mélange algal optimal pour une meilleure récolte des algues croît avec le pH. La valeur la plus élevée (2,3 g Ca(HPO₄).2H₂O / g (MVS) mélange algal) est mesurée à pH 11. À ce pH, la charge des algues étant en moyenne 1,2 fois plus négative qu'aux pH 6-9, et celle de Ca(HPO₄).2H₂O étant en moyenne 5,4 fois inférieure il est donc nécessaire d'apporter des quantités plus importantes en flocculant pour la neutralisation des charges algales, d'où le rapport 6,5 fois supérieur à ceux obtenus à pH 6-9 (référence chapitre IV, paragraphes IV.1.2 et IV.1.2).

Sur la base des rapports de charges (Tableau V-7) et des rapports de masse précédemment établis entre le flocculant et la biomasse algale (Figure V-7), nous établissons l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge floculation-algue (Figure V-8). Sur cette figure on voit que pour tous les pH, l'efficacité moyenne (65 %) est obtenue pour un rapport de charge de 1 µeq Ca(HPO₄).2H₂O / µeq mélange algal, à l'exception de pH 11 où le rapport est de 1,15 µeq Ca(HPO₄).2H₂O / µeq mélange algal. Ces résultats confirment que la neutralisation des charges (stœchiométrie 1:1) pourrait être un mécanisme moteur de l'autofloculation. Nos résultats sont bien en concordance avec la théorie de Kam et Gregory (1999) sur le plan stœchiométrique.

Tableau V-7 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le rapport de charge à différents pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	Algues du chenal	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq mélange algal}$
6	-3,45	17,69	5,12
7	-4,36	13,85	3,17
8	-4,73	12,31	2,60
9	-5,45	10,77	1,97
10	-6,00	6,92	1,15
11	-6,55	3,08	0,47

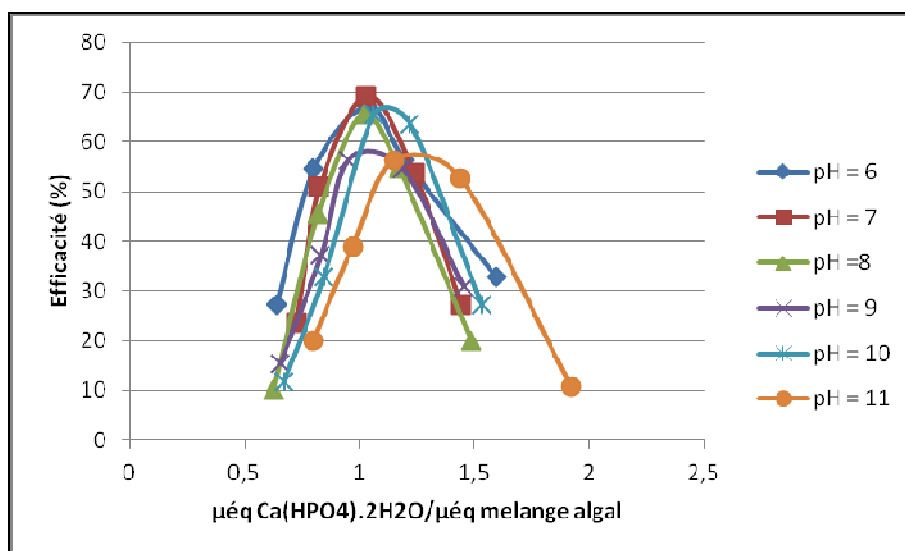


Figure V-8 : Efficacité de la floculation en fonction $\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq algal}$ suivant les rapports de charge définie dans le tableau V-7 et le rapport de masse (Figure V-7) à différents pH

III.2.1.2. Effet du calcium phosphate amorphe ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

La figure V-9 montre l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -mélange algal. On note que la moyenne des efficacités maximales est de 81 % à pH 9. Pour les pH de 6 à 10, le rapport de masse optimal est inférieur à 0,5 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{g(MVS)}$ mélange algal à l'exception de pH 11 où le rapport est de 0,79 g $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \text{g(MVS)}$ mélange algal. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, à pH 11, les

quantités en flocculant nécessaires pour la neutralisation des charges algales sont plus importantes. Ceci implique un rapport de masse plus grand que ceux à pH compris 6 et 10.

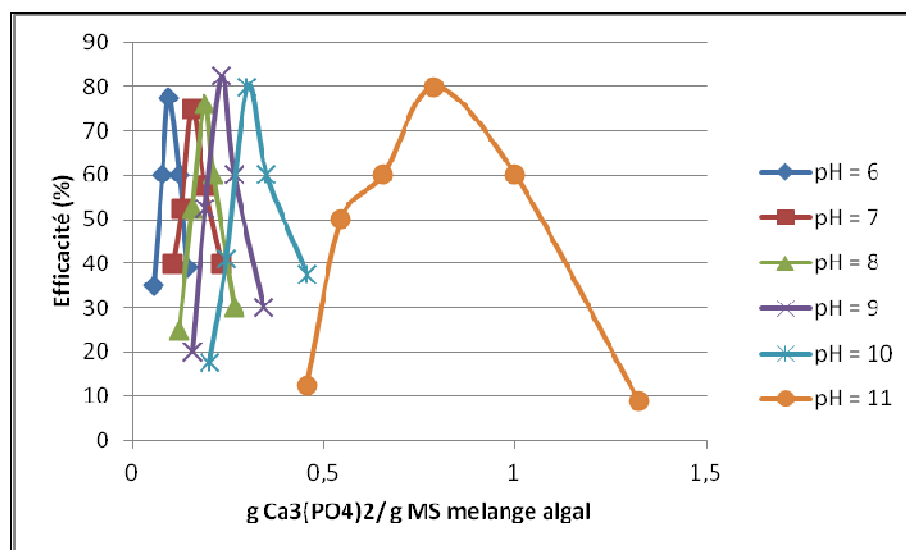


Figure V-9 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-8

Les rapports de charges (Tableau V-8) et les rapports de masse (Figure V-9), permettent de définir l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - mélange algal (Figure V-10). À la figure V-10, le rapport de charge pour lequel on obtient une efficacité maximale de la floculation des algues (80 %) est de 1 $\mu\text{eq Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / μeq mélange algal pour les pH 6 à 10 à l'exception de pH 11 où on enregistre un rapport de 1,18 $\mu\text{eq Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / μeq mélange algal. La stœchiométrie 1:1 de la réaction de neutralisation des charges algales par les composés de charges opposées définie par Masadome et Hoshi (2003) est bien respectée dans notre travail, à l'exception des essais à pH 11.

Tableau V-8 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et du rapport de charge à différents pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	Algues du chenal	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\mu\text{eq Ca}_3(\text{PO}_4)_2 / \mu\text{eq}$ mélange algal
6	-3,45	35,38	10,24
7	-4,36	27,69	6,35
8	-4,73	26,92	5,70
9	-5,45	24,62	4,51
10	-6,00	21,54	3,59
11	-6,55	10,00	1,53

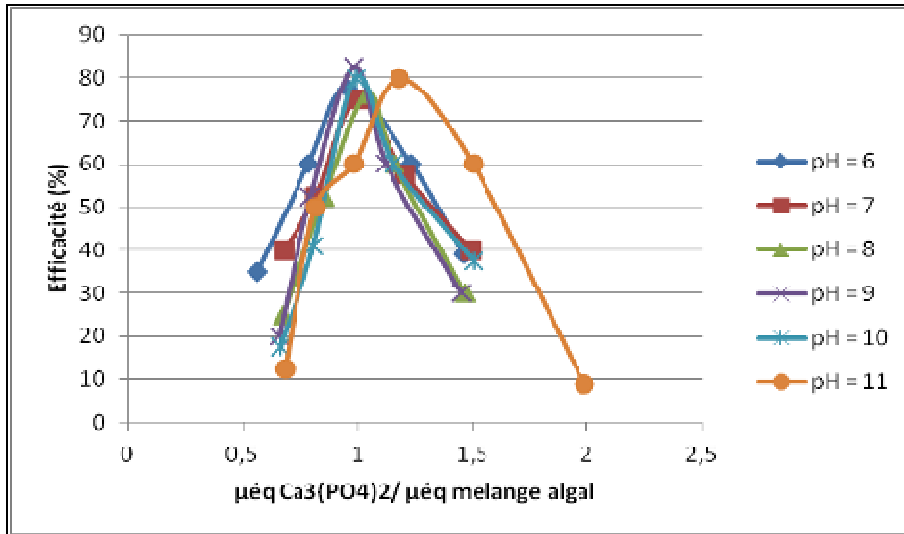


Figure V-10 : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / μeq mélange algal suivant les rapports de charge définie au tableau V-8 et le rapport de masse (Figure V-9) à différents pH.

III.2.1.3. Effet de l'Octacalcium Phosphate ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$)

La figure V-11 montre l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ -mélange algal. On note que l'efficacité maximale moyenne est de 68 % pour l'ensemble des pH testés. Pour les pH de 6 à 9, le rapport de masse optimal est inférieur à 0,2 g $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / g(MVS) algal à l'exception de pH 10 et 11 où le rapport sont respectivement de 0,25 et 0,36 g $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / g(MVS) mélange algal.

Les faibles rapports masse entre floculants et algues à pH 6-9 et les rendements de récolte maximum obtenus sont des éléments qui montrent qu'il n'est pas forcément nécessaire d'atteindre des pH très basiques pour avoir une bonne floculation des algues.

L'efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge floculation-mélange algal (Figure V-12) est obtenue en utilisant les données du Tableau V-9 et ceux de la Figure V-11. Le rapport de charge optimal est de 1 $\mu\text{eq Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / μeq mélange algal pour les pH 6 à 10 à l'exception de pH 11 où on enregistre un rapport de 1,46 $\mu\text{eq Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / μeq mélange algal (Figure V-12). À l'exception du pH 11, nos résultats respectent le principe de neutralisation stœchiométrique des charges algales par un polyélectrolyte de charge opposé évoqué par Kam et Gregory (2001).

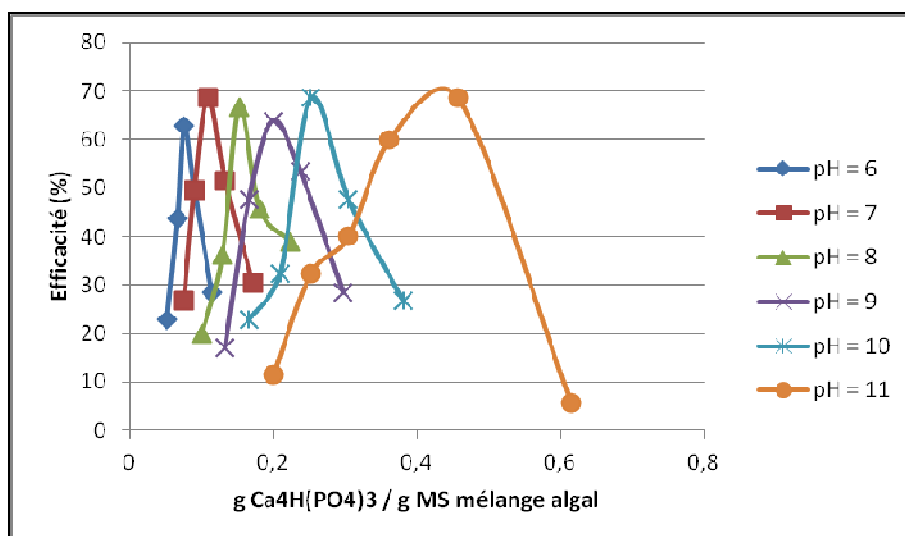


Figure V-11 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ - mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-9

Tableau V-9 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et du rapport de charge à différents pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	Algues du chenal	$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$\mu\text{eq Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 / \mu\text{eq mélange algal}$
6	-3,45	43,85	12,69
7	-4,36	37,69	8,64
8	-4,73	32,31	6,83
9	-5,45	28,46	5,22
10	-6,00	24,62	4,10
11	-6,55	22,31	3,41

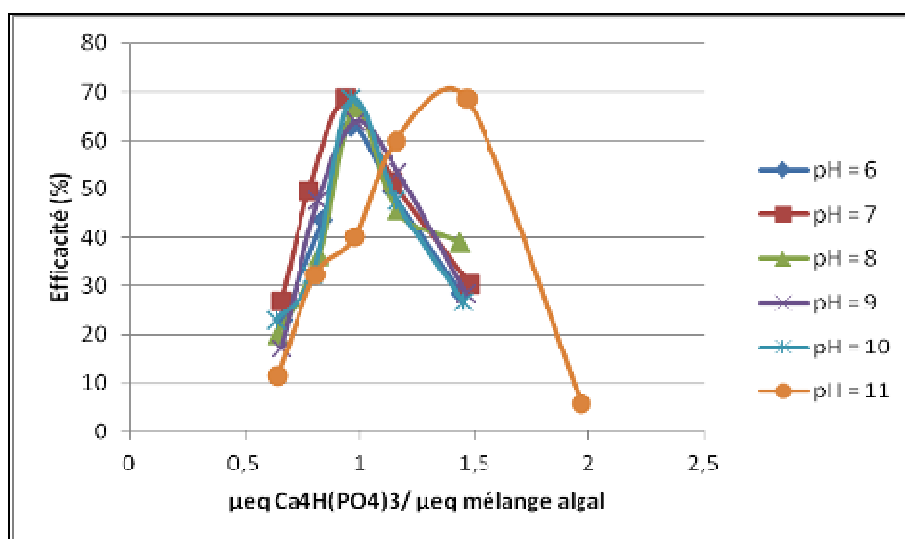


Figure V-12 : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 / \mu\text{eq mélange algal}$ suivant les rapports de charges définis au tableau V-9 et le rapport de masse (Figure V-11) à différents pH

III.2.1.4. Effet de l'Hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

La figure V-13 montre l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ -mélange algal. L'efficacité maximale moyenne est de 75 % pour l'ensemble des pH testés. Pour les pH de 6 à 8, le rapport de masse optimal est inférieur à 0,2 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / g(MVS) Algal. Pour les pH 9 et 10, les rapports de masse sont compris entre 0,2 et 0,4 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / g(MVS) mélange algal. À pH 11 le rapport est le plus élevé (0,75 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ /g(MVS) mélange algal). Les valeurs maximales de 0,4 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ /g (MVS) mélange algal sont suffisantes pour gérer l'autofloculation des algues pour des pH compris entre 6 et 10 en accord avec la définition de Lavoie et De la Noüe (1984). Celle -ci stipule que, la meilleure dose de flocculant est celle qui donne les meilleurs rendements de floculation pour un minimum d'ajout d'agent flocculant.

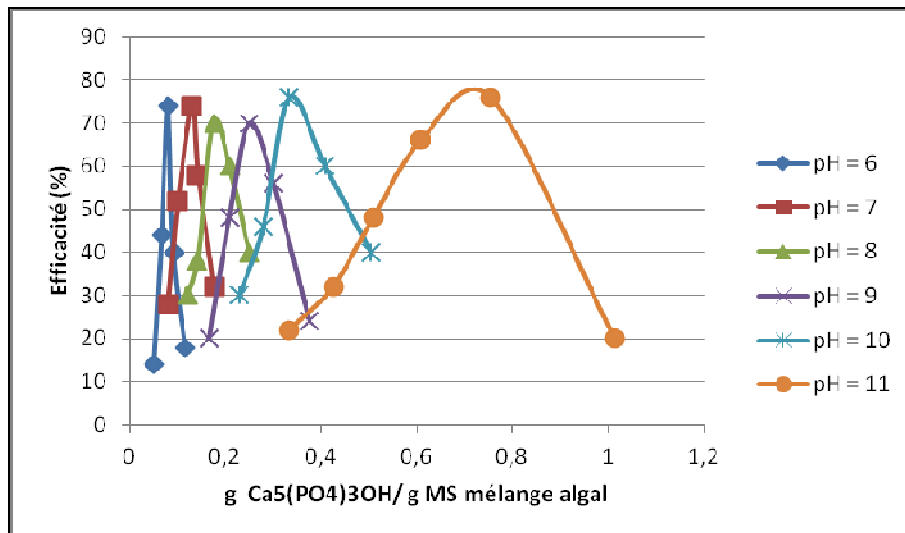


Figure V-13 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ -mélange algal à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-10

Également, sur la base des rapports de charges (Tableau V-10) et des rapports de masse précédemment établis entre le flocculant et la biomasse algale (Figure V-13), nous établissons l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ -mélange algal (Figure V-14). Tout comme les précédents phosphates de calcium, le rapport de charge auquel on obtient le maximum de floculation des algues est 1 μeq $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / μeq mélange algal pour les pH 6 à 10 à l'exception du pH 11 (figure V-14). À ce pH, on enregistre

un rapport de charge $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ - mélange algal plus grand ($1,51 \mu\text{eq } \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq}$ mélange algal) qui s'écarte de la stoechiométrie 1:1.

Tableau V-10 : Charge du mélange algal, du $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et du rapport de charge à différents pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	Algues du chenal	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$\mu\text{eq } \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq mélange algal}$
6	-3,45	46,15	13,36
7	-4,36	37,69	8,64
8	-4,73	28,46	6,02
9	-5,45	22,31	4,09
10	-6,00	19,23	3,21
11	-6,55	14,62	2,23

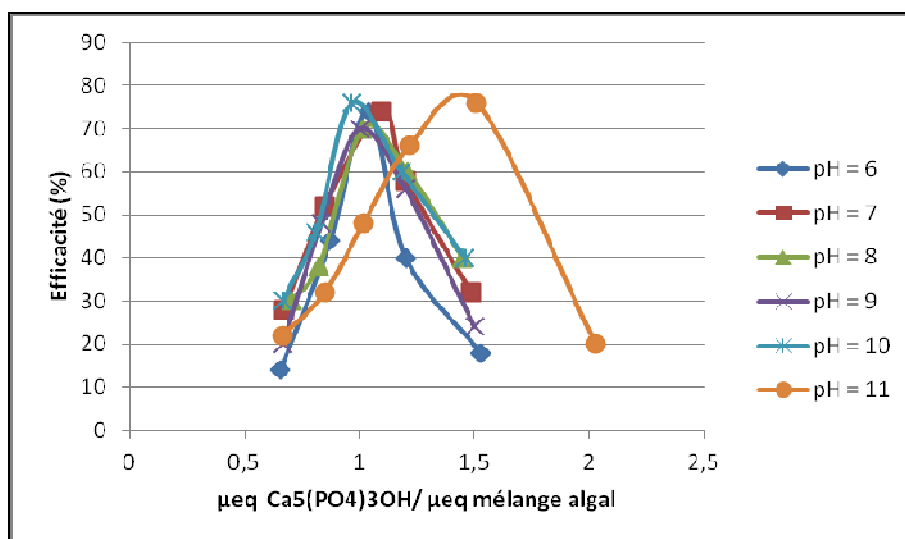


Figure V-14 : Efficacité de la floculation en fonction du $\mu\text{eq } \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq mélange algal}$ suivant les rapports de charges définis au tableau 10 et le rapport de masse (Figure 13) à différents pH

III.2.2.Essai avec des souches pures

Les simulations réalisées dans les chapitres précédents ont permis de montrés que le Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$) est très faiblement saturé, donc peu susceptible de précipiter. Cependant, compte tenu du coût économique des réactifs et des

quantités disponibles nous avons opté pour l'utilisation du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour les tests de floculation sur souche pure.

III.2.2.1. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et *Scenedesmus*

L'efficacité de la récolte des algues est sous la dépendance de la dose de flocculant ajouté ou présent dans le milieu. Ainsi, sur la figure V-15 on présente l'évolution de l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Scenedesmus*. On voit sur cette figure que l'efficacité maximale de récolte est de 60 % quel que soit le pH. Cependant, pour le pH compris entre 6 et 10 les rapports de masse optimaux sont inférieurs à 2 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /g (MVS) *Scenedesmus*. Tout comme dans le cas du mélange algal à pH 11, le rapport de masse est le plus élevé (3,27 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *Scenedesmus*), car le rapport des charges entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et *Scenedesmus* est 1,5 fois supérieure à celui dont les pH sont compris entre 6 et 10. Par ailleurs, l'efficacité de récolte des algues relativement faible (60 %) pourrait s'expliquer par la structuration des *Scenedesmus*. Selon Mayeli *et al.* (2005), cette algue a tendance à se regrouper en colonie ou cenobes. Ceci pourrait avoir gêné l'adsorption du flocculant sur la totalité de la surface de l'algue contribuant à baisser l'efficacité de la floculation. En outre, bien que les rendements de récolte des algues soient sensiblement identiques aux différents pH, il n'en demeure pas moins que la quantité de flocculant nécessaire pour la neutralisation des algues algale varie avec le pH. De plus, on constate que la quantité de flocculant augmente proportionnellement au pH du milieu. En effet, comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre IV au paragraphe IV.1.1 et IV.1.2, la charge des algues est plus importante aux pH basiques alors que celles des phosphates de calcium sont faibles. Ceci pourrait expliquer dès lors la variation des quantités de flocculant nécessaires à la neutralisation des charges algales. Cependant, nos résultats sont différents de ceux obtenus par Vandamme *et al.* (2010). Ces auteurs obtiennent des rendements maximums de l'ordre de 90 % avec des doses très faibles (0,01 g flocculant / g biomasse). La différence obtenue avec nos résultats pourrait s'expliquer par la nature de l'espèce algale utilisée. Ces auteurs ont obtenu ce bon rendement pour des essais réalisés sur des *Chlorelles*. En effet, selon Bernhardt et Clasen (1991) et Pieterse et Cloot (1997), cette algue sphérique ne possède pas d'appendices ou de substance polymérique qui générerait la fixation de composés de

charges opposés. La présence d'appendices ou le regroupement en cénobes chez les *Scenedesmus* contribue donc à perturber la fixation du flocculant.

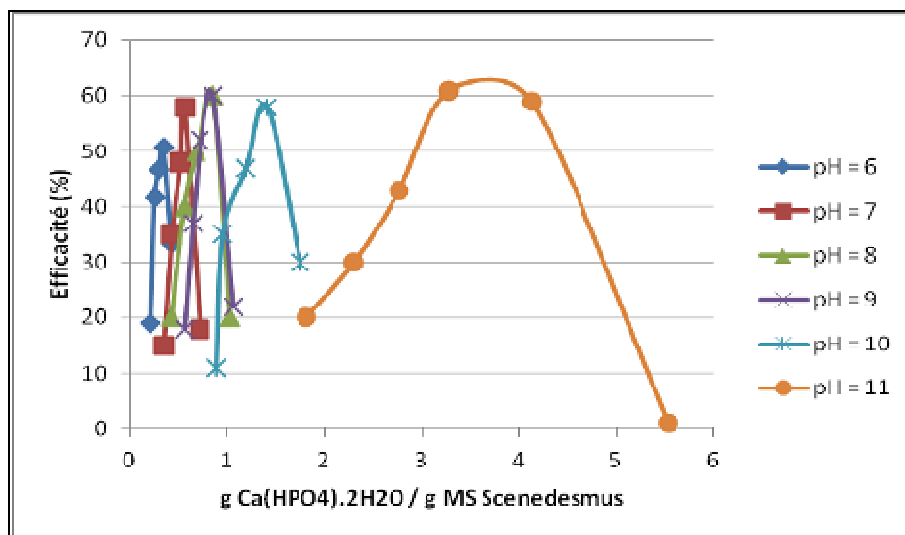
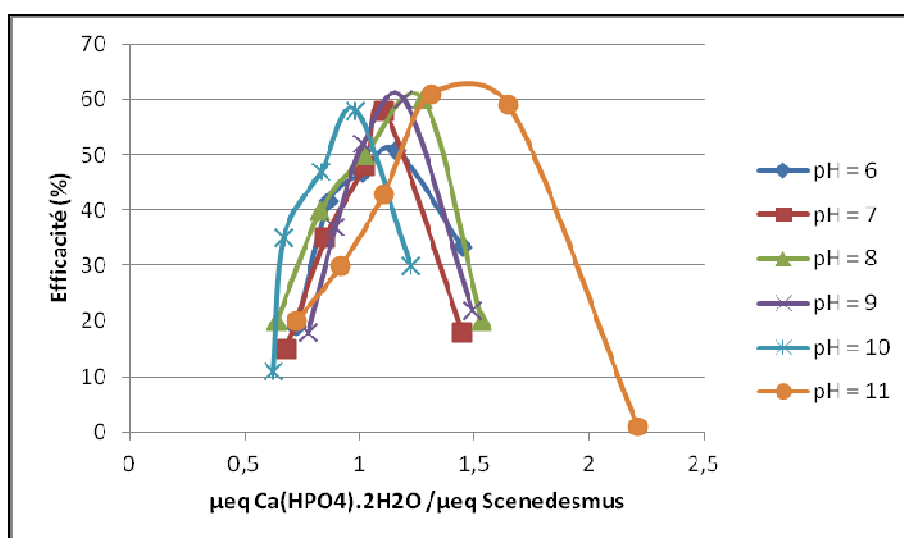


Figure V-15 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Scenedesmus* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-11

Des rapports de charges définies dans le Tableau V-11 et des rapports de masse précédemment établis entre le flocculant et la biomasse algale (Figure V-15), nous établissons l'efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge floculation-mélange algal (Figure V-16). Sur cette dernière figure, on voit que le rapport de charge auquel on obtient le maximum de floculation des algues est $1,1 \mu\text{eq } \text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq } \text{Scenedesmus}$ pour les pH 6 à 10. À pH 11, on enregistre un rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Scenedesmus* plus grand ($1,31 \mu\text{eq } \text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq } \text{Scenedesmus}$). De manière générale on voit que le comportement à pH 11 est différent des autres pH. Avec la *Scenedesmus* nous n'avons pas donc une stœchiométrie 1:1, base de la neutralisation des charges algales. Le regroupement en cénobes et (ou) la présence d'appendices à la surface des cellules pourraient avoir joué dans la stœchiométrie de la réaction en perturbant l'adsorption de $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tableau V-11 : Charge des *Scenedesmus*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et du rapport de charge en fonction du pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	<i>Scenedesmus</i>	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq Scenedesmus}$
6	-5,27	17,69	3,36
7	-6,91	13,85	2,00
8	-8,00	12,31	1,54
9	-8,00	10,77	1,35
10	-8,55	6,92	0,81
11	-9,64	3,08	0,32


 Figure V-16 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Scenedesmus* suivant les rapports de charges définis au tableau V-11 et le rapport de masse (Figure V-15) à différents pH

Connaissant le rapport de masse nécessaire entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et les *scenedesmus* pour avoir une bonne neutralisation des charges, nous avons refait des tests de floculation et avons déterminé la taille des particules avant et après la réalisation de la floculation. Ceci nous a permis de vérifier l'effectivité de la floculation des algues. La mesure de la taille des particules est faite à l'aide d'un granulomètre laser Coulter LS 100 à pH 7 et à 25 °C avec une suspension algale dont la concentration est de 970 mg/L (suspension centrifugée afin d'être plus concentrée). Ainsi, la figure V-17 représente le volume en pourcentage occupé par les particules est fonction de la taille en μm de celles-ci. Sur cette figure on voit que le cumule des volumes occupés par les particules de taille comprises entre 0,4 μm et 25 μm représentent

77 % des algues alors que 23 % des algues ont leur taille qui varie entre 25 μm et 80 μm . selon Bernhardt et Clasen (1991), la taille des *scenedesmus* peut varier entre 6 et 17 μm . par ailleurs, Chen *et al.* (1998), ont trouvé des tailles de l'ordre 25 μm . Nos résultats sont bien compatibles avec les données de la littérature.

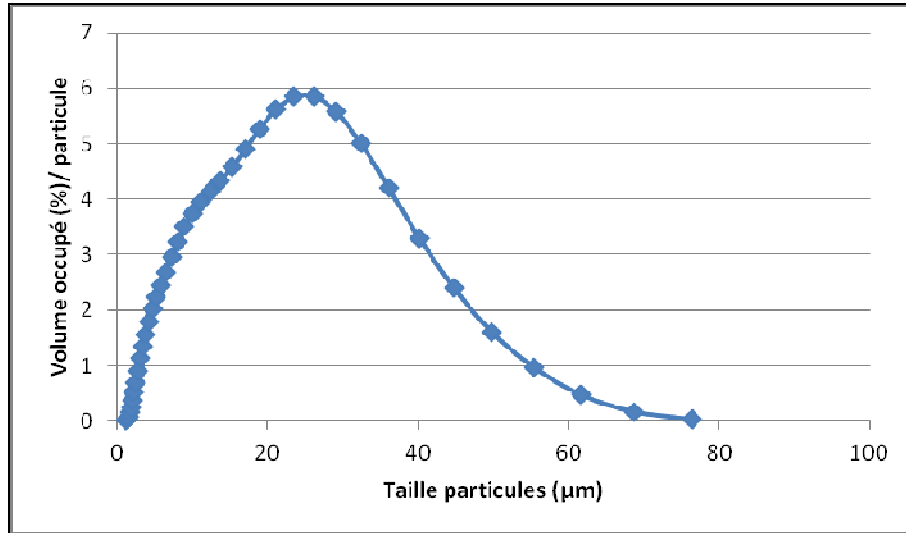


Figure V-17 : Volume occupé par des particules de *Scenedesmus non* floculées (pH 7, 25°C, MES = 970 mg/L) en fonction leur taille

La figure V-18 met en évidence la présence de deux catégories de particules. La première catégorie composée de particules dont les tailles sont comprises entre 0,4 μm et 15 μm représente 40 % des algues alors que la seconde catégorie de particules qui ont leur taille variant entre 17 μm et 80 μm représente 60 % des algues. Il faut noter que la mesure de la taille des particules se fait sous agitation de la solution. Ceci a pour conséquence de cisainer les flocs formés. La taille mesurée n'est donc pas totalement significative de la taille réelle des flocs, mais nous donne une estimation de tailles de celles-ci. Les algues de taille comprise entre 0,4 μm et 17 μm seraient liées au cisaillement qu'elles ont subi lors de la mesure (particules defloculées) ou à une partie non floculée. La comparaison entre les résultats obtenus avant et après floculation montre que les algues floculées ont des tailles supérieures à celles n'ayant pas été pas floculées synonyme de l'effectivité de la floculation.

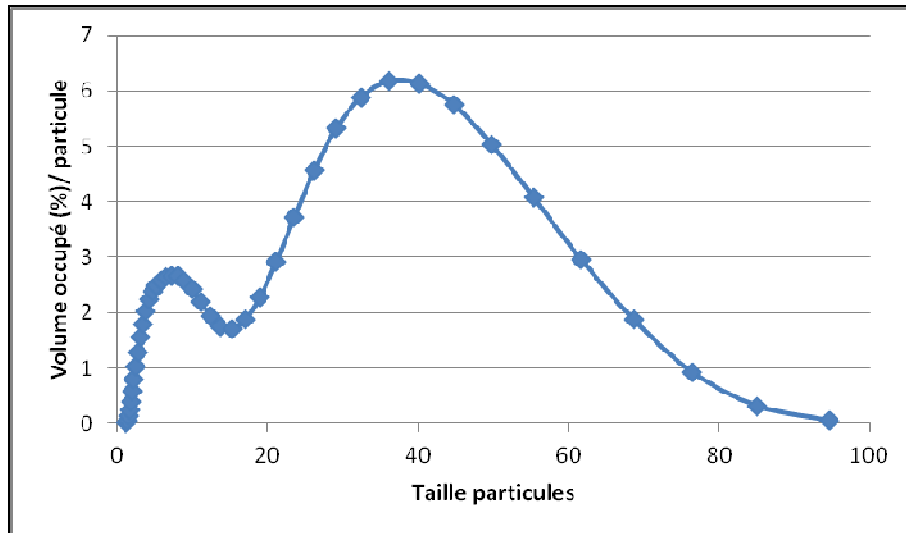


Figure V-18 : Volume occupé par des particules de *Scenedesmus* floculées en fonction leur taille

L'observation au microscopique des floes montre que ces floes correspondent à l'agglomération de plus d'une centaine de particules (Figure V-19). Toutefois, sur la base des maximums de tailles obtenues dans les figures V-17 et V-18, les floes obtenus correspondraient à l'agglomération de 2 particules. Le cisaillement subi par les floes lors de la mesure a entraîné la défloculation partielle des floes, d'où la différence observée avec les nombres de particules agglomérées entre la mesure réalisée au granulomètre et l'observation microscopique. En outre, les floes obtenus ont une vitesse de décantation de $1,7 \text{ cm.min}^{-1}$.

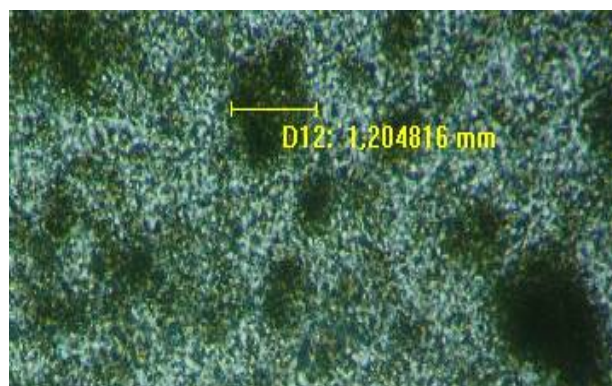


Figure V-19 : Observation microscopique des floes de *Scenedesmus* obtenus après floculation

Des images prises lors de l'essai de floculation montrent bien la présence de floes disposés en amas dans le fond du bécher (Figure V-20).



Avant floculation



Après floculation

Figure V-20 : Images prises lors des essais de floculation

III.2.2.2. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et *Chlorelle*

L'effet du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la floculation des *Chlorelles* est représenté sur la figure V-21. On y voit que les doses de floculant pour atteindre l'efficacité maximale moyenne de 65 % sont pratiquement identiques à celles du mélange algal prélevé du CAHR. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que ce mélange algal est constitué à plus de 98 % de *Chlorelles* au moment de l'essai. Ici également à pH 11, le maximum de rendement est 2,5 fois supérieur à ceux dont le pH est compris entre 6 et 9 et 2,1 fois à celui de pH 10. Par ailleurs, le maximum de floculation pour les pH de 6 à 10 sont inférieur ou égal à 1 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *Chlorelle*. À pH 11 ce rapport est de 2,22 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *Chlorelle*.

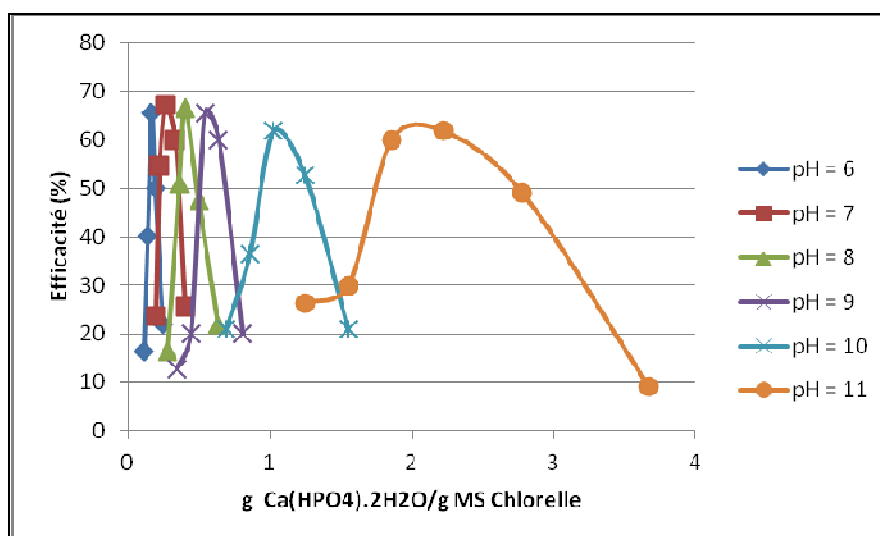


Figure v-21 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlorelle* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-12

Également, le rapport de masse (Figure V-21) et le rapport de charge entre flocculant et Chlorelle (voir tableau V-12) nous permettent de représenter sur la figure V-22, l'évolution de l'efficacité de récolte en fonction du rapport de charge entre flocculant et chlorelle. On observe sur cette figure que pour tous les pH, le maximum de floculation est obtenu à 1 μeq $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / μeq Chlorelle. Cette observation permet de dire que la stœchiométrie de la réaction est bien 1:1.

Tableau V-12 : Charge des *Chlorelles*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le rapport de charge à différent pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge
	Chlorelle	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq Chlorelle}$
6	-2,73	17,69	6,49
7	-3,82	13,85	3,63
8	-5,09	12,31	2,42
9	-5,64	10,77	1,91
10	-6,18	6,92	1,12
11	-6,36	3,08	0,48

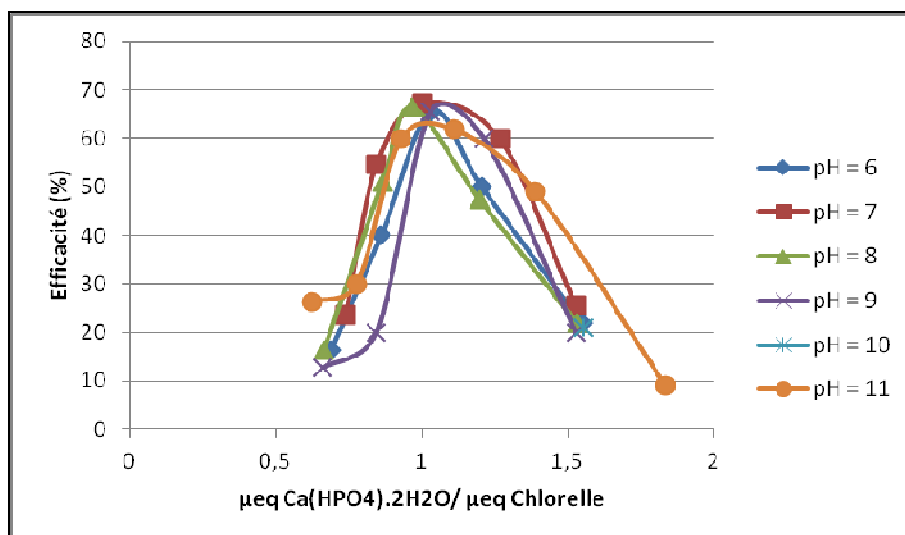


Figure V-22 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlorelles* suivant les rapports de charges définis dans le tableau V-12 et le rapport de masse (Figure V-21) à différents pH

La caractérisation de la taille des particules algales avant floculation faite à l'aide du granulomètre laser Coulter LS 100 à pH 7 et à 25 °C avec une suspension algale dont la

concentration est de 647 mg/L. Il y ressort de cette caractérisation que 76 % des algues ont leur taille comprise entre 11 μm et 80 μm alors que 24 % des particules ont leur. Les tailles obtenues pour les 76 % des algues sont différentes des valeurs de Liu *et al.* (1999) qui donnent une valeur de 3,5 μm . De même, nous avons une différence importante avec les tailles obtenues par Ives (1959). Cet auteur a montré qu'il est possible d'obtenir des *chlorelles* dont la taille peut atteindre 5,3 μm . Un regroupement partiel en amas d'une partie des algues utilisées pourrait expliquer ces différences avec les données de la littérature.

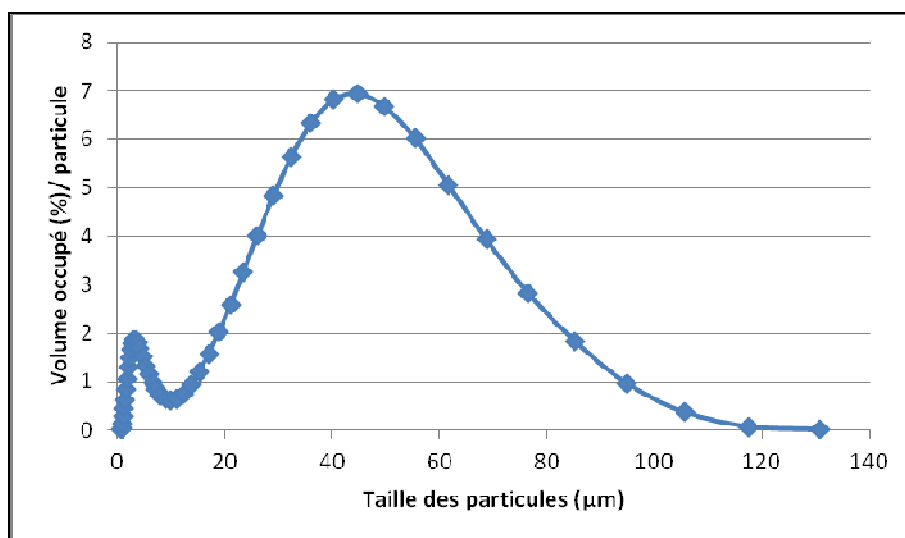


Figure V-23 : Volume occupé par des particules de *Chlorelles non* floculé (pH 7, 25°C, MES = 647 mg/L) en fonction leur taille

Sur la figure V-24 qui représente le volume occupé par des particules de *Chlorelles* floculées en fonction leur taille, nous constatons l'existence de deux catégories de particules. Une première catégorie de particules de taille comprise entre 1 μm et 20 μm , représente 47 % (cumule du volume occupé par chaque particule d'algue) des algues floculées et une seconde catégorie de particules dont les tailles sont comprises entre 20 μm et 120 μm correspond à 53 % des algues. Les algues de taille comprise entre 1 μm et 20 μm seraient liées au cisaillement subi lors de la mesure (particules defloculées) ou à une partie non floculée. La comparaison entre les résultats présentés dans les figures V-23 et V-24 montre que les algues floculées ont des tailles supérieures à celles n'ayant pas été pas floculées.

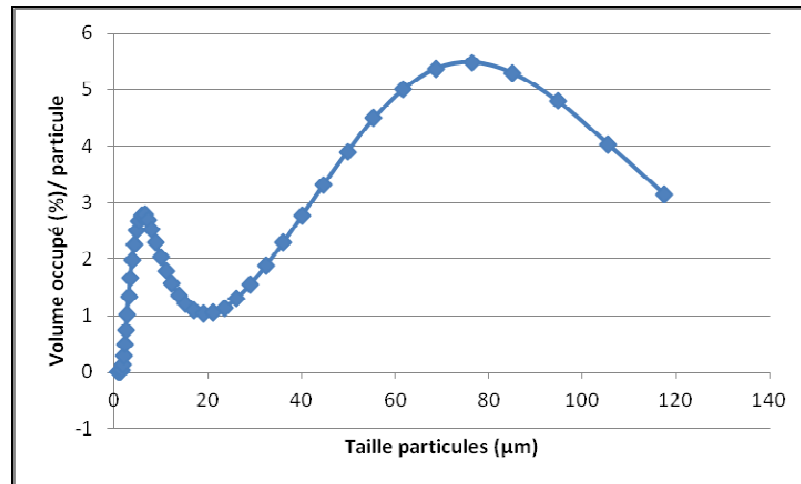


Figure V-24 : Volume occupé par des particules de *Chlorelles* floculées en fonction leur taille.

L'analyse de la figure V-5 permet de voir que les floccs correspondent à l'agglomération de plusieurs centaines de particules. Par ailleurs, les floccs obtenus ont une vitesse de décantation de $1,1 \text{ cm.min}^{-1}$.

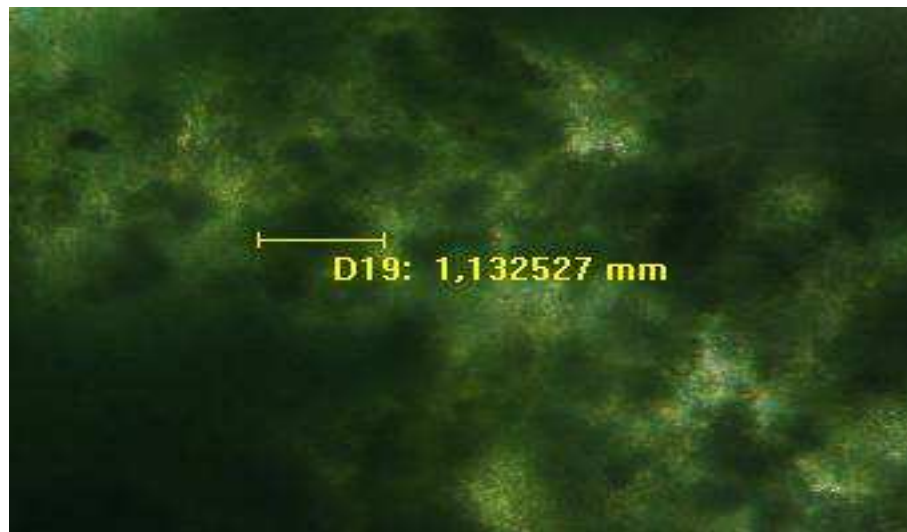


Figure V-25 : Observation microscopique des floccs de *Chlorelles* obtenus après floculation

III.2.2.3. Effet du Dicalcium phosphate Dihydrate ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et *Chlamydomonas*

L'effet du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur la floculation des *Chlamydomonas* est représenté sur la figure V-26. Sur cette figure, les doses optimales de floculant pour atteindre l'efficacité maximale moyenne de 65 % sont inférieure à $0,5 \text{ g } \text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{g (MVS)}$

Chlamydomonas pour les pH de 6 à 9. À pH 10, ce rapport est de 0,57 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *Chlamydomonas* alors qu'il vaut 1,33 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *Chlamydomonas* à pH 11.

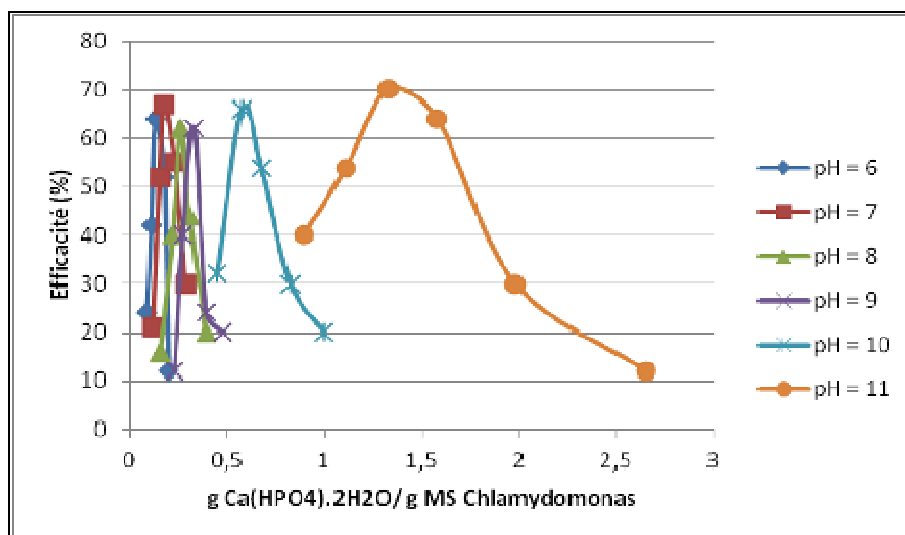


Figure V-26 : Efficacité de la flocculation en fonction du rapport de masse $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlamydomonas* à différents pH suivant les charges définies dans le tableau V-13

Les rapports de masse (Figure V-26) et le rapport de charge entre flocculant et Chlorelle (voir Tableau V-13) nous permet de représenter sur la figure V-27, l'évolution de l'efficacité de récolte en fonction du $\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq Chlamydomonas}$. On observe que pour tous les pH, le maximum de flocculant est obtenu à 1 $\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq Chlamydomonas}$. Cette observation permet de dire que la stœchiométrie de la réaction est bien 1:1.

Tableau V-13 : Charge des *Chlamydomonas*, du $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le rapport de charge à différents pH

pH	Charge ($\mu\text{eq/g MS}$)		Rapport de charge $\mu\text{eq Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \mu\text{eq Chlamydomonas}$
	Chlamydomonas	$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
6	-2,36	17,69	7,49
7	-2,55	13,85	5,44
8	-2,91	12,31	4,23
9	-3,64	10,77	2,95
10	-4,18	6,92	1,65
11	-4,73	3,08	0,65

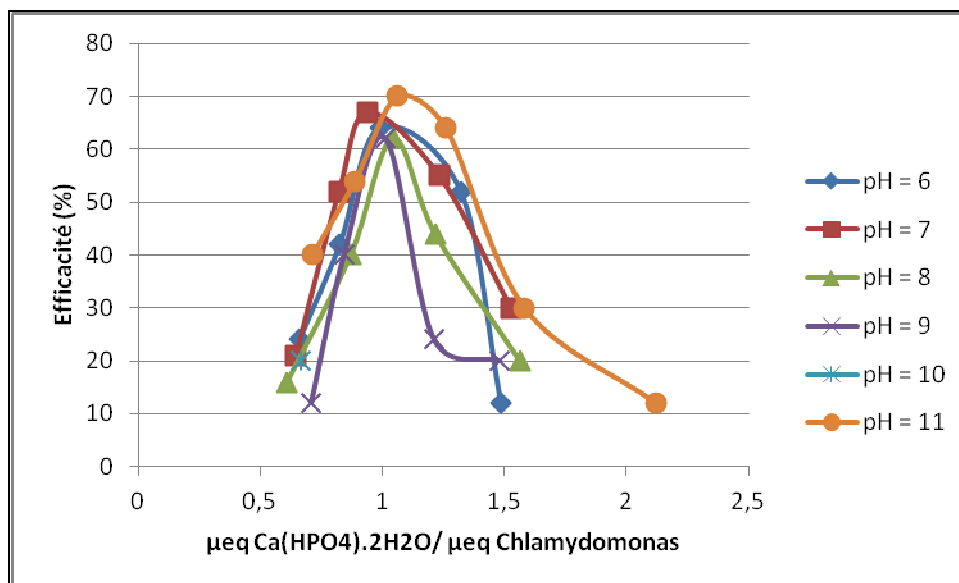


Figure V-27 : Efficacité de la floculation en fonction du rapport de charge $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - *Chlamydomonas* suivant les rapports de charges définies dans le tableau V-13 et les rapports de masse (Figure V-26) à différents pH

En outre, la mesure de la taille des particules est faite à l'aide du granulomètre laser Coulter LS 100 à pH 7 et à 25 °C avec une suspension algale dont la concentration est de 460 mg/L. La taille des particules de *Chlamydomonas* non floculé est à 90 % comprise entre 5 μm et 20 μm alors que 10 % des particules ont leur taille comprise entre 0,4 μm et 4 μm (Figure V-28).

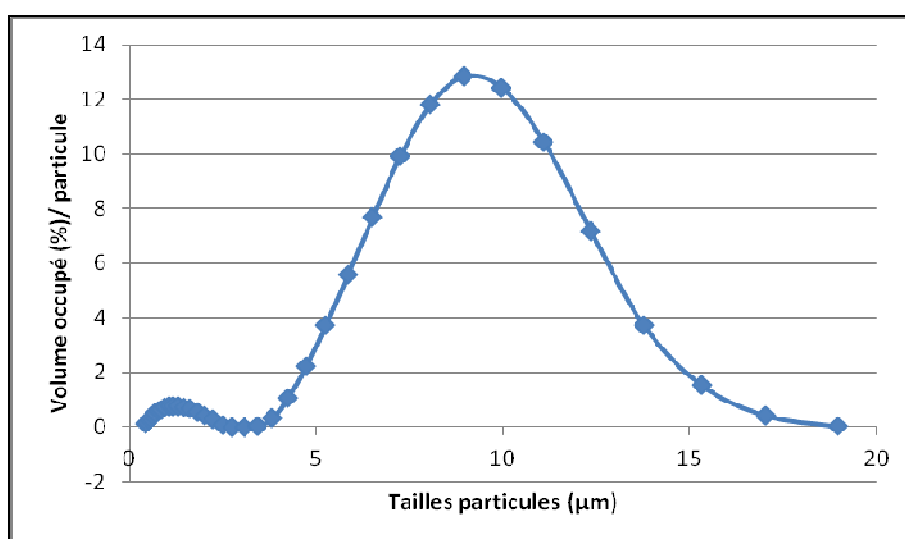


Figure V-28 : Volume occupé par des particules de *Chlamydomonas* non floculé (pH 7, 25°C, MES = 460 mg/L) en fonction leur taille

Sur la figure V-29, on voit une première catégorie qui représente 60 % (cumule du volume occupé par particule) des particules, ont leur taille qui est comprise entre 2 μm et 20 μm avec une moyenne de 8,26 μm et une seconde catégorie (40 % des particules) qui ont leur taille de varie entre 20 μm et 130 μm avec une moyenne de 63,4 μm . Ainsi, en comparant les résultats obtenus avant et après floculation des *Chlamydomonas*, on voit que les algues floculées ont des tailles supérieures à celles n'ayant pas été pas floculées. Nous pouvons déduire de cette expérience que les particules floculées se regroupent en amas.

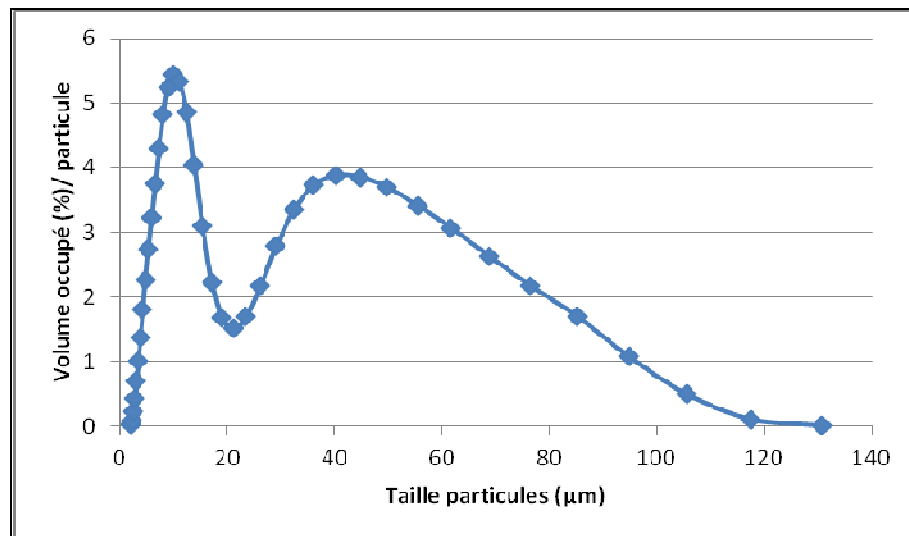


Figure V-29 : Volume occupé par des particules de *Chlamydomonas* floculées en fonction leur taille

L'observation microscopique des floes montre que ceux-ci correspondent à l'agglomération de centaines de particules isolées (Figure V-30). Les floes obtenus décantent avec une vitesse de 0,7 $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$.

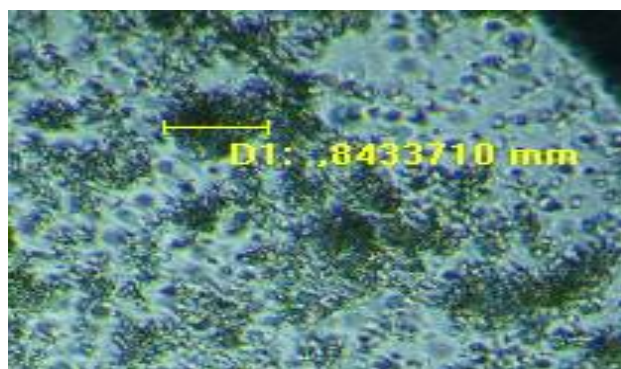


Figure V-30 : Observation microscopique des floes de *Chlamydomonas* obtenus après floculation

V. Conclusion

Les résultats des essais de floculation mettent en évidence que les phosphates de calcium, notamment les formes substituées contenant du chlore ou du fluor sont bien les composés les plus susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation des algues en accord avec les résultats des simulations effectuées dans le chapitre III. Toutefois, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ a présenté suivant les différents cas étudiés le plus grand indice de saturation et devrait donc être le premier composé à précipiter. Cependant, les indices de saturation calculés pour le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, et le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ étant très proches, la cinétique pourrait jouer un rôle important dans la détermination de la nature de l'espèce qui précipite. Dès lors, il n'est pas exclu que le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ou le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et même des précurseurs tels que $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ puissent précipiter avec les cellules algales. Par ailleurs, bien que certains essais de floculation aient été réalisés à pH 11, alors que dans les chapitres précédents nous avons montré que contrairement à ce qui était considéré, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à la floculation des algues, nous montrons que les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} ont un rôle important dans la floculation des algues. Ainsi, des couples de concentration en Ca^{2+} et PO_4^{3-} de 1,25 mM et 0,17 mM, de 2,1 mM et 0,098 mM, enfin de 2,25 et 0,09 mM sont favorables à la floculation.

Par ailleurs, notre étude a également permis de montrer que la floculation «autofloculation simulée» des microalgues pourrait avoir pour moteur la neutralisation des charges algales. De plus, la prise en compte des rapports de charges entre flocculant et algue a permis de déterminer les doses théoriques optimales à la neutralisation des charges de surface algales. Nous obtenons donc, pour le $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons à pH 7, un rendement maximum de floculation de 70 % pour un rapport de masse de 0,31 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) d'algues, tandis que pour $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, un rendement maximum de floculation de 82,5 % est obtenu à pH 9 avec un rapport de masse de 0,23 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / g(MVS) d'algues. En outre, des rendements maximums de floculation de 68,57 % et 76 % sont obtenus respectivement à pH 7 et 9 pour $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ avec des rapports de masse de 0,11 g $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / g(MVS) d'algues et 0,33 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / g(MVS) mélange algal. Les essais avec les souches pures ont données des rendements maximums de floculation de 60 %, 67,27 % et 70 % respectivement entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ et *Scenedesmus*, entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ et *chlorelles* et entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$ et *chlamydomonas*. Ces différents rendements sont obtenus à pH 9, 7

et 11 avec des rapports de masse de 0,85 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *scenedesmus*, de 0,26 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *chlorelles* et de 1,32 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *chlamydomonas*. En outre, la neutralisation de charge se fait avec une stœchiométrie 1:1, ce qui signifie que la dose de flocculant nécessaire est liée à la charge et peut être déterminée a priori sur cette base, sans devoir tenir compte d'autres facteurs comme la surface algale.

Enfin, bien que les efficacités de récolte des algues soient sensiblement identiques aux différents pH, il n'en demeure pas moins que la quantité de flocculant nécessaire pour la neutralisation des algues algale varie avec le pH. En outre, l'obtention de bons rendements de floculation sur toute la gamme de pH testé permet de conclure qu'il est possible d'obtenir la floculation des microalgues à des pH peu basiques. Dans ce contexte, contrairement à ce qui était considéré jusqu'à présent, les pH basiques ne sont pas nécessairement les plus favorables de l'autofloculation. On voit que des rendements optimaux obtenus à différents pH peuvent être proches, par contre le phénomène d'autofloculation apparaît fort sensible au ratio des charges : un excès de charges dans un sens ou un dans l'autre peut rapidement restabiliser la suspension. Connaissant la teneur en Ca^{2+} et PO_4^{3-} des eaux de la culture algale, on devrait pouvoir calculer la quantité de précipité qui peut se former, le pH atteint, la charge correspondante et finalement la quantité d'algues qui pourra être floculée.

Bibliographie

- **Badri, R. (1998).** Tests et Appréciations des différentes Techniques de récupération des microalgues (*Scenedesmus obliquus* et *Clorella vulgaris*) dans l'optique de leur valorisation. Mémoire de DEA, Fondation Universitaire du Luxembourg: 137p.
- **Baya, D., K. Effebe, S. Dekayir and J. L. Vassel (2009).** Evolution des paramètres physico-chimiques et nycthémeraux dans le chenal algal à haut rendement en condition d'autofloculation. Ressource en eau : Quels outils scientifique pour une gestion durable de la qualité de l'eau? Nancy. **8**: 197-200.
- **Bernhardt, H. and J. Clasen (1991).** "Flocculation of micro-organisms." Aqua London **40**(2): 76-87.
- **Chen, Y. M., J. C. Liu and Y. Ju (1998).** "Flotation removal of algae from water " Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **12**: 49-55.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Université de Liège: 184p.
- **Grima, E. M., E. H. Belardi, F. G. A. Fernandez and R. Medina (2002).** "Recovery of microalgal biomass and metabolites options and economic." Biotechnology Advances **20**: 491-515.
- **Ives, K. J. (1959).** "The significance of surface electric charge algae in water purification." Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering **1**(1): 37.
- **Kam, S.-k. and J. Gregory (1999).** "Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **159**(1): 165-179.
- **Kam, S.-K. and J. Gregory (2001).** "The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes." Water Research **35**(15): 3557-3566.
- **Lavoie, A. and J. De la Noüe (1984).** "Récupération de microalgues en eaux usées: étude comparative de divers agents flocculants." Canadian Journal Civil Engineering **11**: 266-272.
- **Lavoie, A. and J. de la Noüe (1987).** "Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in waste waters: Auto- or bioflocculation?" Biotechnology and Bioengineering **30**(7): 852-859.
- **Liu, J. C., Y. M. Chen and Y. Ju (1999).** "Separation of algal cells from water by column flotation." Separation Science and Technology **34**(11): 2259-2272.

- **Masadome, T. and Y. Hoshi (2003).** "Determination of Anionic Polyelectrolytes Using a Photometric Titration with Crystal Violet as a Color Indicator." *Microchimica Acta* **142**(1): 37-41.
- **Mayeli, S. M., S. Nandini and S. S. S. Sarma (2005).** "The efficacy of *Scenedesmus* morphology as a defense mechanism against grazing by selected species of rotifers and cladocerans." *Aquatic Ecology* **38**(4): 515-524.
- **Moellmer, W. O. (1970).** Factor controlling autofloculation for algae and algal nutrient removal. in Lavoie, A. and J. de la Noüe (1987).
- **Oswald, W. J. (1978).** The engineering aspects of microalgae. *CRC Handbook of Microbiology*. **2**: 519-552.
- **Pieterse, A. J. H. and A. Cloot (1997).** "Algal cells and coagulation, flocculation and sedimentation processes." *Water Science Technology* **36**(4): 111-118.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal autoflocculation-verification and proposed mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* **26**(2): 142-147.
- **Sukenik, A., W. Schröder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* **19**(1): 127-129.
- **Vandamme, D., I. Foubert, B. Meesschaert and K. Muylaert (2010).** "Flocculation of microalgae using cationic starch." *Journal of Applied Phycology* **22**(4): 525-530.
- **Zulkifli, H. (1992).** *Traitement des eaux par Lagunage à Haut Rendement: Structure et dynamique des peuplements phytoplanctoniques.* Thèse de Doctorat, Hydrologie (Sciences de l'Eau et Aménagement), Université de Montpellier I: 177p.

Chapitre VI

SUIVI ET GESTION DU CHENAL ALGAL A HAUT RENDEMENT

I. Introduction

Dans le but de suivre l'influence des conditions environnementales et expérimentales sur l'évolution de la biomasse algale, une installation pilote et une installation réelle de traitement d'effluents par culture de microalgues sont installées au campus d'Arlon (eaux usées synthétiques) et Marrakech (eaux usées domestiques). Les paramètres physiques, chimiques et biologiques ont été mesurés sous les conditions naturelles et artificielles respectivement à Marrakech et Arlon.

Selon Ouarghi (2003), l'état de fonctionnement d'un système où le phytoplancton algal joue un rôle essentiel peut être caractérisé par l'étude des différentes variables photosynthétiques. Dans cette optique, nous examinerons les cycles nycthémeraux et l'activité photosynthétique de la biomasse algale. Également, nous préciserons l'évolution de la densité relative et absolue de la biomasse algale. De plus, nous caractériserons l'évolution des concentrations en ions calciums et orthophosphates au cours du temps sous différentes conditions expérimentales.

II. Matériels et méthodes

II.1. Description des pilotes

II.1.1. Description du Chenal algal pilote d'Arlon (Belgique)

Le CAHR pilote à Arlon (Figure VI-1), présente une surface de 2,4 m², divisée en 8 chenaux de 12 cm de largeur totalisant une longueur de 19,42 m. Les chenaux ont une profondeur de 15 cm où l'effluent est mis en mouvement permanent par un système d'air lift (Figure VI-2). Le système d'air lift comprend une cuve dont le volume est de 14,4 L et de surface 288 cm². Comme le montre la figure VI-2, la cuve est séparée en deux parties, l'injection de l'air se faisant sur une seule partie (surface de 144 cm²). Deux diffuseurs de type pierre poreuse situés à une profondeur de 48 cm raccordés à un compresseur d'air de 90 L/min produisent des bulles qui mettent l'eau en mouvement avec une vitesse comprise entre 10 cm/s et 15 cm/s.

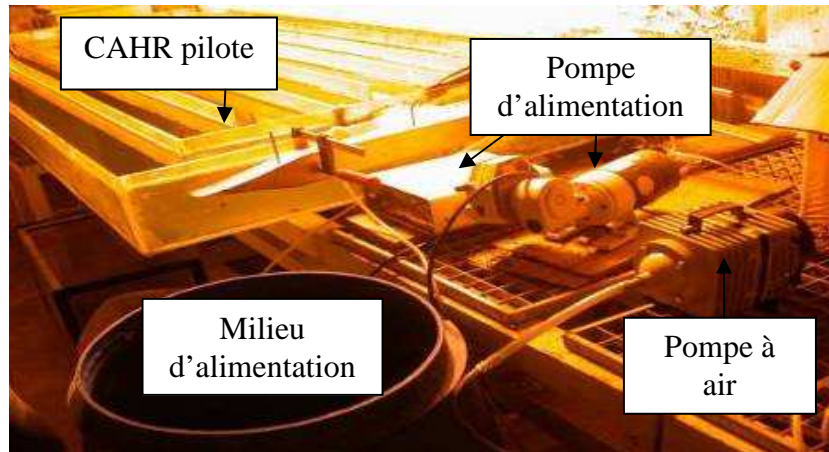


Figure VI-1 : Chenal algal en plexiglas installé à Arlon

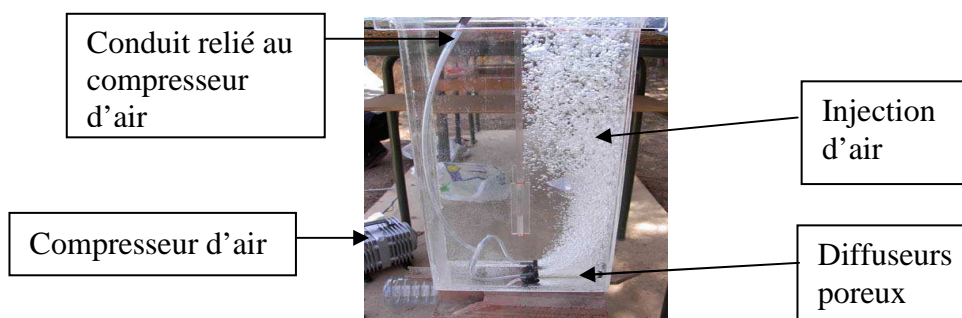


Figure VI-2 : Système d'air lift

Le système d'éclairage du pilote est assuré par une rampe d'éclairage horizontale composée six lampes sodium haute pression disposé à 1 m au dessus du niveau de l'eau. Chaque lampe d'une puissance de 400 watts fournit une intensité de 636 W/m² (permet d'obtenir une intensité lumineuse totale de 250 W/m² à 600 W/m² à la surface de l'eau). Afin de faire varier l'intensité lumineuse reçue par la suspension algale, nous faisons varier le nombre de lampes mises en fonctionnement. Ces lampes sont toutes reliées à une mutinerie réglable ce qui nous permet de jouer sur la durée de l'illumination (photopériode). Par ailleurs, le pilote est alimenté avec une eau usée synthétique préparée au laboratoire selon la composition fournie dans le tableau VI-1. Cette eau est constituée de différentes substances contenant des microéléments et macroéléments nécessaires à la croissance algale. L'eau usée préparée est dépourvue de matières en suspensions (papier toilette) de sorte à obtenir que de la biomasse algale dans l'effluent à la sortie du chenal pilote et présente les caractéristiques décrites dans le tableau VI-2. L'ensemencement au départ s'est fait avec des cultures pures de *Scenedesmus*, *Chlorelles* et *Chlamydomonas*.

Tableau VI-1 : Composition de l'eau usée synthétique utilisée pour la culture des algues dans un chenal algal pilote (Reinsink, 1974)

Composant	Valeurs	Unité
Papier toilette	-	mg/L
Savon sunlight	3	mg/L
Urée	30	mg/L
Gélatine	60	mg/L
Amidon	300	mg/L
Poudre de lait écrémé	180	mg/L
NaHCO ₃	150	mg/L
Na ₂ HPO ₄	10	mg/L
MgSO ₄	3	mg/L
FeCl ₃ .6aq	4	mg/L
KCl	4	mg/L

Tableau VI-2 : Caractérisation du milieu synthétique

Paramètres	Valeurs	Unités
DCO	556	mgO ₂ /L
P _t	6	mg /L
N _{kj}	35	mg /L
pH	7,6	

II.1.2. Description du Chenal algal de Marrakech (Maroc)

L'installation de traitement des eaux usées se trouve dans la ville de Marrakech (Maroc). Cette ville occupe un vaste domaine géographique, couvrant une superficie de 14,750 Km². Située, entre la latitude Nord 31° et la longitude Ouest 8°, à une altitude de 468 m par rapport au niveau de la mer. Elle côtoie au Nord-Est la Province d'El kalâa des Sraghna, à l'Est celle d'Azilal, au Sud-Est celle de Ouarzazat, au Sud-Ouest les province d'Essaouira et au Nord-Ouest celle de Safi. Les précipitations sous forme de pluie, calculée sur une période de 30 ans, sont très faibles et restent en dessous de 300 mm /an en plaine. Elles sont très irrégulières et présentent deux maximums, l'un en hiver (novembre – décembre) et l'autre au printemps (mars - avril). Les pluies sont très rares, voire même absentes en période estivale. Les températures présentent une grande amplitude des variations journalières et saisonnières. Les températures maximales enregistrées en plaine sont très élevées surtout par un temps de « chergui » (vent estival chaud et sec).

Le chenal algal à haut rendement (CAHR) de Marrakech (Figure VI-3) occupe une superficie de 544 m² scindée en 8 pistes de 2 m de largeur et d'une longueur de 32 m. La profondeur de la tranche d'eau dans les pistes est de 0,5 m. Selon Zouhir *et al.* (2006) et Zouhir (2008) l'air lift est plus économique et plus efficace que la roue à aube. Dans ce contexte l'eau du CAHR est mise en mouvement avec le système air lift. Ce système comprend une fosse de 16 m³, séparée en deux parties égales. L'injection de l'air est assurée dans une seule partie (4 m²) par un suppresseur Hibon type SF+H00, raccordé à 12 diffuseurs d'air de type tube à membrane perforée, de marque Bioflex III 750, placés à 23 cm du fond de la fosse. Un variateur de fréquence type Lenze modèle smd contrôle le moteur du suppresseur, de manière à faire varier la fréquence d'alimentation et de ce fait le débit d'air dans l'air lift.



Figure VI-3 : Le Chenal Algal à Haut Rendement de Marrakech avec ses deux systèmes d'agitation (roue à aubes ou air lift)

Le CAHR est alimenté par des eaux usées domestiques provenant d'un bassin de maturation et dont la caractérisation est fournie dans le tableau VI-3. La charge appliquée est de 250 kg DBO₅/ha.j avec un temps de séjour de 4 jours.

Tableau VI-3 : Caractérisation de l'effluent (valeurs moyennes) alimentant le CAHR de Marrakech

Paramètres	Valeurs	Unité
MES	72	mg/L
Ca ²⁺	115,1	mg/L
PO ₄ ³⁻	20,7	mg/L
NH ₄ ⁺	16	mg/L
NO ₂	0,16	mg/L
NO ₃ ⁻	2,8	mg/L
DBO ₅	300	mgO ₂ /L
DCO	375	mgO ₂ /L

La figure VI-4 représente les variations du rayonnement solaire moyen journalier reçu à la surface de l'eau ainsi que celle de la température de février 2010 à mai 2010. La moyenne des températures pour la période d'étude se situe aux alentours de 19,22 °C.

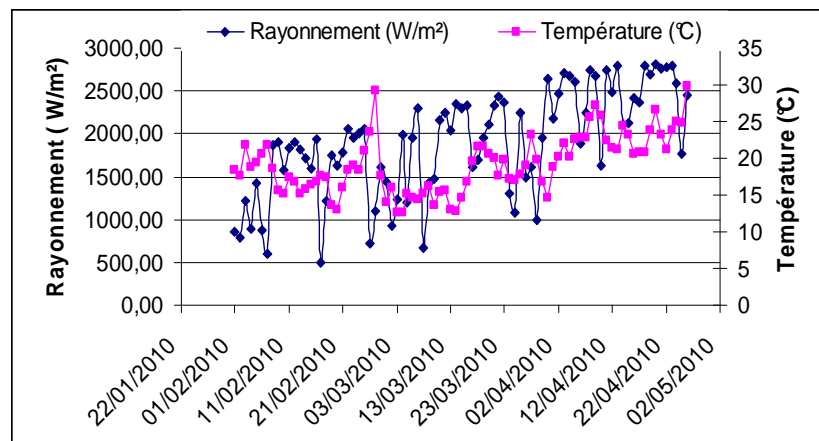


Figure VI-4 : Moyenne journalière du rayonnement solaire et de la température de l'air sur le site de Marrakech (février 2010 à mai 2010). *Données obtenues de la station météo de Saada (Marrakech). Les valeurs représentées sont les moyennes des données journalières pendant la durée de l'étude.*

Les valeurs maximales moyennes de la température et du rayonnement solaire sont enregistrées en avril. À cette date, la température maximale moyenne est de 28°C et le

rayonnement solaire maximum moyen est de 1235 W/m². Par ailleurs, février est le moins ensoleillé (735 W/m²) et plus froid (21°C).

II.2. Echantillonnage

Les prélèvements ont été réalisés tous les deux jours, à 13 heures (heure locale) sur le CAHR de Marrakech. Par contre à Arlon, les prélèvements ont été faits de façon hebdomadaire à 12 heures. Ces heures de prélèvement sont choisies, car elles correspondent à un éclairage théorique optimal. Les études hydrodynamiques par traçage au sel (Annexe 3) réalisé par Zouhir (2008) ont révélées que les deux CAHR étudiés sont des réacteurs pistons, de ce fait, les prélèvements sont effectués à l'entrée et à la sortie des réacteurs.

II.3. Méthodes d'analyse

II.3.1. Température, oxygène dissous, pH, conductivité

La température de l'eau, l'oxygène dissous, le pH et la conductivité sont des variables qui conditionnent de nombreuses réactions chimiques. Ces variables sont mesurées in situ en continu avec une multisonde (YSI 6920). La multisonde dispose d'un espace de stockage des données enregistrées. Cette dernière (multisonde) se connecte à un boîtier de commande permettant de configurer les paramètres de mesures (intervalle entre deux mesures, date et heure de début de l'enregistrement, etc.). Les données stockées dans la multisonde sont transférées via le boîtier de commande sur l'ordinateur pour l'analyse.

II.3.2. Matières en suspension, volatiles et sels nutritifs

À partir des échantillons régulièrement prélevés dans le CAHR, nous déterminons les MES et les MVS par la méthode AFNOR T90-105. Après filtration sur des filtres wathman GF/C préalablement séchés et pesés, ces filtres sont placés à l'étuve à 105°C pendant deux heures, puis ils sont pesés pour évaluer les MES. Pour ce qui est des MVS, les filtres déjà passés à l'étuve à 105°C sont mis au four à 550°C. L'évaluation des MVS est réalisée par une nouvelle pesée. La pollution minérale dissoute est évaluée par des concentrations en calcium, orthophosphate, ammonium, nitrites, nitrates. Ceux-ci représentant également les éléments de

la croissance algale. Ces différents paramètres sont dosés par des méthodes chromatographiques, des dosages colorimétriques et titrimétriques.

II.3.3. Identification et dénombrement des cellules algales

Le dénombrement et l'observation des cellules algales sont réalisés au microscope à épifluorescence comme décrit en Annexe 4.

II.3.4. Mesure de l'activité photosynthétique

L'activité photosynthétique des algues est mesurée par l'utilisation de la fluorescence variable d'une part, et d'autre part par une méthode oxymétrique. Le recours à la fluorescence variable permet de déterminer l'efficacité de la photosynthèse par mesure de la vitesse de transport des électrons en fonction du flux de photons photosynthétique reçu par la suspension algale, alors que la méthode oxymétrique permet de caractériser l'efficacité de l'activité photosynthétique des algues en termes de vitesse de dégagement net d'oxygène (Annexe 4).

III. Résultats et discussions

III.1. Conditions expérimentales

III.1.1. Cas du chenal algal pilote d'Arlon

L'étude a duré du 20 novembre 2007 au 05 janvier 2010. Durant cette période d'études, six conditions expérimentales définies par six périodes d'études ont été établies pour le fonctionnement du pilote d'Arlon. Les caractéristiques de fonctionnement du pilote pour chaque période d'étude sont représentées dans le tableau V-4. La division temporelle des différentes périodes d'étude se définit comme ci-dessous :

✓ **Période I** : 20 novembre 2007 -01 janvier 2008

Durant la période I, le CAHR pilote d'Arlon a fonctionné avec un temps de séjour de 8 jours et une charge surfacique de 250 kg DBO/ha.j. Aucune floculation de la biomasse algale n'est enregistrée pendant cette période.

✓ **Période II** : 1er janvier 2008- 10 mars 2008

Durant la période II, le CAHR pilote d'Arlon a fonctionné avec le même temps de séjour que la période I (8 jours). Cependant, la charge est augmentée de 40 %. Celle-ci est de 350 kg DBO₅/ha.j. Cette période est caractérisée par la réalisation de l'autofloculation de la biomasse du CAHR.

✓ **Période III** : 10 mars 2008-14 avril 2008

Durant la période III, le CAHR pilote Arlon a fonctionné avec un temps de séjour de 8 jours et une charge surfacique de 250 kg DBO/ha.j. Cependant, l'intensité lumineuse et la photopériode sont respectivement augmentées de 29 % et 14,3 % par rapport à la période II. L'intensité lumineuse est de 430 W/m² et la photopériode de 16 heures d'éclairage. Cette période est également caractérisée par l'obtention de l'autofloculation de la biomasse du CAHR.

✓ **Période IV** : 15 avril2008- 27 juillet 2008

Durant la période IV, le CAHR installé à Arlon a fonctionné avec des conditions comparables à celle de la période III. Cependant, la charge surfacique est augmentée de 40 % par rapport à la période III, soit 350 kg DBO/ha.j. Aucune floculation de la biomasse algale n'est enregistrée pendant cette période.

✓ **Période V** : 02 avril 2009- 15 août 2009

Durant la période V, le CAHR pilote d'Arlon a fonctionné avec un temps de séjour de 8 jours et une charge surfacique de 250 kg DBO/ha.j. Le débit journalier est réduit de 21 % (0,029 m³/j) par rapport à la période IV. L'intensité lumineuse et la vitesse de circulation de

l'eau dans le CAHR sont respectivement augmentées de 9,3 % et 35,5 % par rapport aux quatre périodes précédentes soit 570 W/m² et 14,5 cm/s. Cette période est caractérisée par la réalisation de l'autofloculation de la biomasse du CAHR.

✓ **Période VI** : 02 septembre 2009- 05 janvier 2010

Durant la période VI, le CAHR pilote d'Arlon a fonctionné avec les mêmes conditions que la période V. La charge surfacique, la photopériode, le débit journalier, l'intensité lumineuse sont conservés identiques soit respectivement 250 DBO₅/ha.j, 16 heures d'éclairage, 0,029m³ /j, 570 W/m². Cependant, le temps de séjour est plus long (10 jours) que les autres périodes. Cette période est également caractérisée par la réalisation de l'autofloculation de la biomasse algale du CAHR.

Tableau VI-4 : Conditions expérimentales appliquées au CAHR d'Arlon

	Intensité lumineuse (W/m ²)	Débit journalier (m ³ /j)	Photo- période Jour (nuit)	Vitesse (cm/s)
Période I (20 nov. 07-01 janv. 08)	250	0,035	14(10)	12,7
Période II (02 janv. 08 - 10 mar. 08)	350	0,035	14(10)	14,5
Période III (11 mar. 08 - 14 avr. 08)	430	0,035	16(08)	10,7
Période IV (15 avr. 08 - 27 juil. 08)	430	0,035	16(08)	10,7
Période V (02 avr. 09 - 15 aout. 09)	570	0,029	16(08)	14,5
PériodeVI (02 sept. 09 - 05 jan. 09)	570	0,029	16(08)	14,5

III.1.2. Cas du Chenal algal de Marrakech

Durant la période VII allant du 05 février 2010 au 1er mai 2010, le CAHR de Marrakech a fonctionné avec un temps de séjour de 4 jours et une charge surfacique estimée de 250 kg DBO/ha.j. Les caractéristiques complètes de cette période sont regroupées dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Conditions expérimentales appliquées au CAHR de Marrakech

Période VII (05 févr. 10 - 1er mai 10)	
Intensité lumineuse (W/m ²)	1100
Débit journalier (m ³ /j)	10,36
Photopériode Jour (nuit)	12 (12)
Vitesse (cm/s)	12,7

III.2. Évolution de la densité relative

III.2.1. Cas du CAHR pilote d'Arlon

L'analyse des eaux de sortie du CAHR nous a permis de connaître l'évolution des microalgues du point de vue espèces algales et de leur prédominance relative durant la période expérimentale. La figure VI-5 qui représente l'évolution de la densité relative de la biomasse au cours du temps montre que le genre *Chlamydomonas* qui était présent au début de l'ensemencement (période I : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) avec un taux de l'ordre de 20 % va connaître une diminution et atteindre un taux de 10 % au 109^e jour de l'expérience (Période III : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j). Cette algue a été souvent observée dans les bassins facultatifs et est favorisée par les longs temps de séjour (25 jours). Pour Ouarghi (2003), les faibles temps de séjour qui règnent dans le chenal de 4 à 12 jours ne favorisent pas son développement, ce que nous observons également.

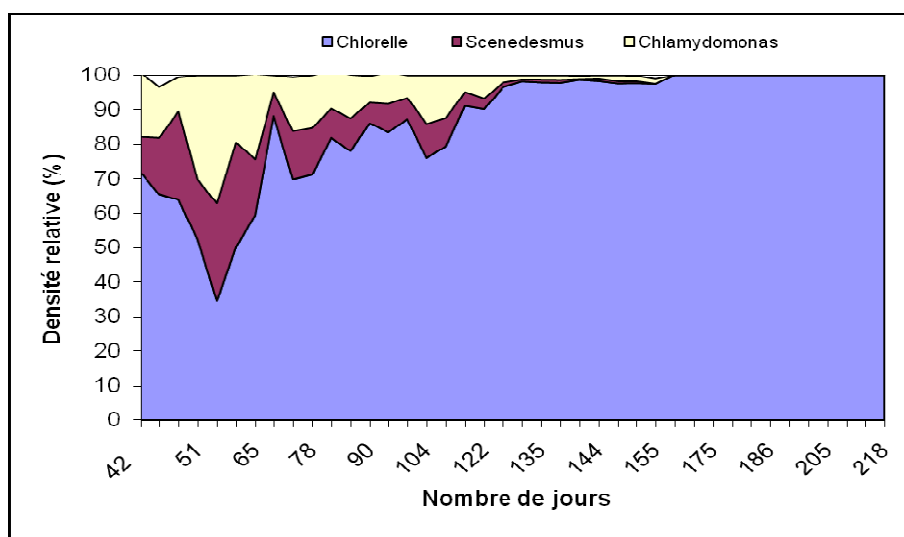


Figure VI-5 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sorties du CAHR d'Arlon (Période II, III et IV)

Le genre *Scenedesmus* identifié avec un taux de 10 % au début de l'essai (période I : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) connaît également une diminution pour atteindre la valeur de 8 % au 101^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j). *Scenedesmus* est une algue qui a tendance à se regrouper en colonie et dispose de spicules. Cette particularité lui permet de résister à la prédation. Cette algue se développe à des températures optimales qui se situent entre 31 et 32 °C (Mayeli *et al.*, 2005).

Les *Chlorelles* avec un taux initial de 70 % (période I : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j), ont connu une rapide diminution entre le 42^e et 62^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j) avant de recroître pour atteindre un taux de 75 % au 78^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j). Cette algue préfère les milieux chargés en matières organiques et ont pour température optimale 23°C (De Pauw et Salomoni, 1991). Cette distribution de la biomasse algale rencontrée dans le chenal pilote pourrait s'expliquer par plusieurs facteurs comme la charge organique, le temps de séjour et la profondeur du bassin (Ouarghi, 2003). Une autre explication de cette répartition pourrait être liée à l'aptitude physiologique des microalgues à résister aux conditions du milieu (Bouarab *et al.*, 2002).

Au 93^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j), les *Chlorelles* prédominent avec une concentration relative ($85 \pm 2,9$ %) tandis que les *Chlamydomonas* et les *Scenedesmus* sont en concentration respective de $7 \pm 1,54\%$ et $8 \pm 1,49\%$.

Au 122^e jour (Période III : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j), on note toujours la prédominance des *Chlorelles* en concentration relative ($90 \pm 0,9$ %). Les espèces algales *Chlamydomonas* et *Scenedesmus* sont plus faiblement représentées avec des concentrations relatives respectives de $7 \pm 1,8$ % et $3 \pm 0,86$ %.

Au 129^e jour (Période III : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j), les proportions de *Chlamydomonas* et *Scenedesmus* sont nettement faibles avec un taux respectif de $2,2 \pm 0,1$ % et $3,3 \pm 0,25$ % au profit de celle des *Chlorelles* qui présentent un taux de $95 \pm 0,65$ %.

À partir du 155^e jour (période IV : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j et V : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) la population du CAHR a évolué vers une quasi monoculture dominée par les *Chlorelles* (99 %).

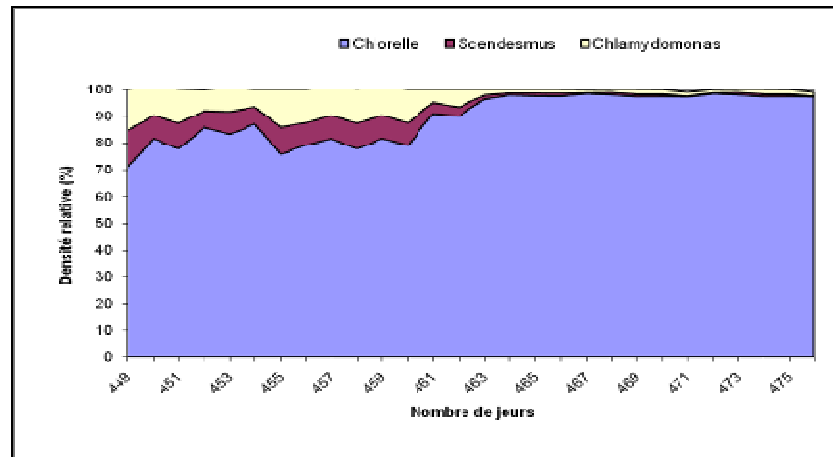


Figure VI-6 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sorties du CAHR d'Arlon (période V et VI)

Sur la figure VI-6 (deuxième année de suivi), les *Chlamydomonas* et les *Scenedesmus* qui présentent des taux respectifs de $18 \pm 1,63$ % et 15 ± 1 % au 449^e (période V : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) jour vont décroître à des taux respectifs de $1,27 \pm 0,87$ % et $0,66 \pm 0,7$ % au 464^e jour (période V : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j). À partir du 469^e jour, le milieu était majoritairement dominé par les *Chlorelles* avec une proportion de $99,2 \pm 0,4$ % (période VI : 10 jours, 250 kg DBO₅/ha.j).

III.2.2. Cas du CAHR de Marrakech

Sur la figure VI-7, relative au chenal de Marrakech (période VII), on observe une faible diversification du peuplement faunistique avec la présence majoritaire de deux taxons, le genre *Chlorelle* et *Euglène*, avec des taux moyens respectifs de $80 \pm 3,4$ % et $20 \pm 3,8$ %. La charge, l'agitation et le court temps de séjour expliqueraient cette distribution. Nos résultats sont en accord avec ceux de Dekayir (2008) qui met en évidence la présence que de *Chlorelle* et *Euglène* en proportion respective de 70 % et 30 % dans le CAHR de Marrakech. Le fait d'avoir travaillé sur le même chenal et pratiquement dans mêmes conditions expérimentales pourrait expliquer ces similitudes.

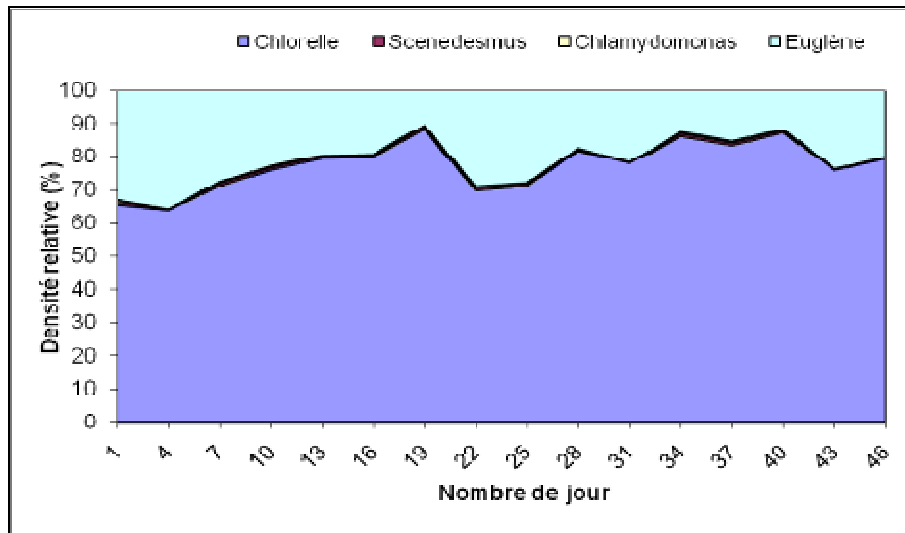


Figure VI-7 : Évolution temporelle des densités relatives des principales populations de microalgues dans les eaux de sortie du CAHR de Marrakech (période VII)

III.3. Évolution de la densité algale et des matières en suspensions (MES)

III.3.1. Cas du CAHR pilote d'Arlon

Un exemple de mesure de la densité algale et des matières en suspensions (MES) au cours du temps est représenté sur la figure VI-9 (Période I et II). L'évolution temporelle de la densité algale et des MES pour les autres périodes (Période III, V et VI) est reprise en Annexe 5. La figure VI-9 montre que la densité algale croît de $1,5 \cdot 10^5$ cellules/mL au début de l'ensemencement (période I : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) à $3,6 \cdot 10^6$ cellules/mL au 70^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j). À cette densité correspondant une biomasse fraîche maximale de 300 mg/L. Ce résultat montre que la charge de 350 kg DBO₅/ha.j permet aux algues de croître et d'atteindre une concentration élevée dans le CAHR. Cependant, au 78^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j), la densité algale décroît brutalement à $3,7 \cdot 10^5$ cellules/mL correspondant à une biomasse fraîche de 40 mg/L (Figure VI-9) soit un taux de 87 % de perte dans la phase liquide. Cette déstabilisation est observée après une forte croissance algale comme l'indique la densité algale et les MES (Figure VI-9). En effet, le nombre de cellules algales de $3,6 \cdot 10^6$ cellules/mL et les MES de 300 mg/L sont traduites par une déstabilisation du CAHR. La baisse de la densité algale et des MES, est associée à l'agrégation des cellules algales en floccs d'algues «autofloculation». L'observation microscopique de l'apparence des cellules algales avant et après la chute de la densité algale et des MES est présenté sur la figure 8A et 8B. On voit sur la figure 8A, que les cellules à 50

jours sont encore largement dispersées alors qu'après 78 jours (Figure 8B), les cellules sont rassemblées en amas d'algues. Les floccs obtenus décantent avec une vitesse de $0,8 \text{ cm.min}^{-1}$ (Figure 8C et 8D). Par ailleurs, la neutralisation des charges algales par les formes phosphates de calcium notamment les formes substituées contenant du chlore ou du fluor est à la base de la formation de floccs qui décantent.

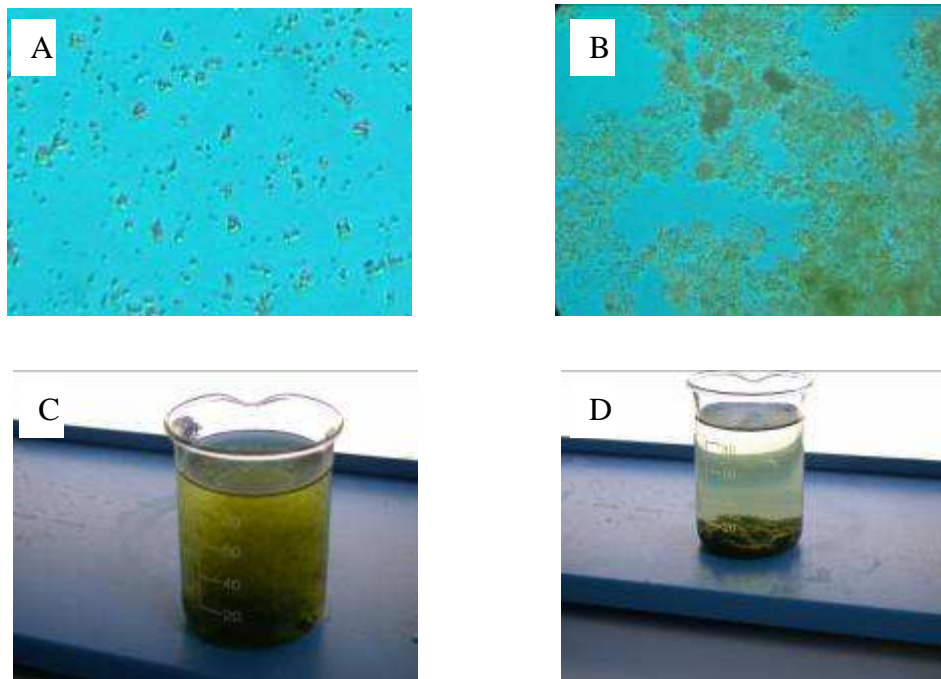


Figure VI-8 : floccs d'algues dans l'effluent du CAHR, (A) après 50 jours, (B) après 78 jours, (C) decantabilité des floccs après 78 jours: échantillon initial complètement mélangé, (D) échantillon après 30 min de sédimentation

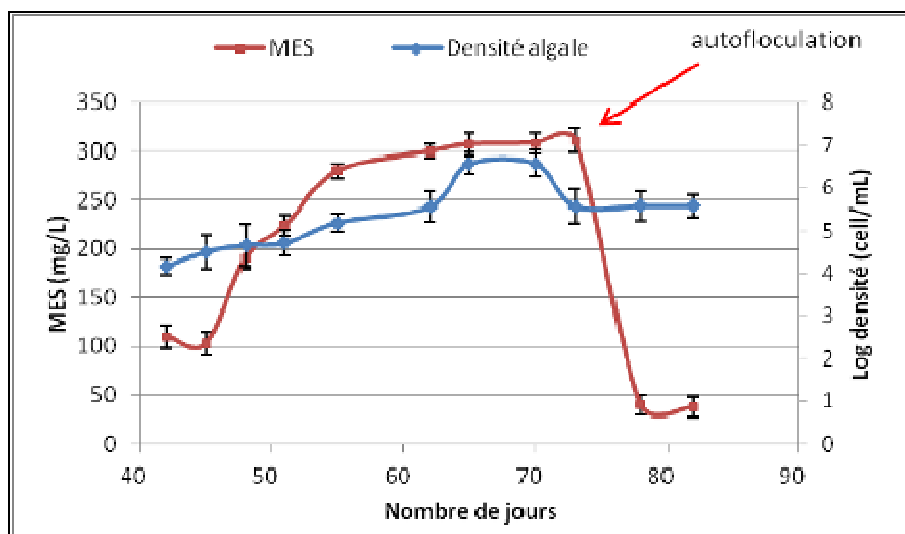


Figure VI-9 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période II

Dans le tableau VI-6 qui résume les conditions externes et internes juste avant l'établissement de l'autoflocualtion des algues suivant les différentes périodes d'études, on constate l'existence d'une corrélation entre la densité algale et les MES. En effet, l'augmentation de la densité algale suit celle des MES. C'est ainsi qu'avec l'obtention de l'autoflocualtion dans le chenal, la chute des MES a été suivi de celle de la densité algale.

Tableau VI-6 : Tableau récapitulatif des conditions externes et internes de fonctionnement du CAHR juste avant la floculation des algues

	Période II	Période III	Période V	Période VI	
	Conditions externes				Unités
Charge appliquée	350	250	250	250	kgDBO ₅ /ha.j
Vitesse	14,5	10,7	14,5	14,5	cm/s
Température	25	25	25	35	°C
Photopériode	14j/10n	16j/8n	16j/8n	16j/8n	Heures
Intensité lumineuse	350	430	570	570	W/m ²
Temps de séjour	8	8	8	10	Jours
	Conditions internes				Unités
MES	300	440	320	380	mg/L
Densité algale	3,6.10 ⁶	5,7.10 ⁷	5,5.10 ⁶	6,8.10 ⁶	cell/mL
pH _{max}	9	11	10	11	
O _{2 max}	12	12	18	17	mg/L
ΔpH	2,5	2	1,5	3,5	
ΔO ₂	3	4	11	12	mg/L

III.3.2. Cas du CAHR de Marrakech

À Marrakech (Figure VI-10), la valeur maximale de biomasse fraîche est de 290 mg/L (31^e jour). Ici également, une chute des MES à 100 mg/L (34^e jour) soit un taux de 66 % de séparation de la biomasse (période VII : 4 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) est à signaler avec l'apparition dans le chenal de floccs d'algues. Nous n'avons pas pu quantifier la densité algale, faute d'équipement adéquat sur place. Ce résultat montre que la charge de 250 kg DBO₅ /ha.j et le temps de séjour de séjour (4 jours) permettent à la biomasse de croître et atteindre des concentrations élevées dans le CAHR. Par ailleurs, la faible hauteur d'eau dans le bassin de maturation à partir duquel est alimenté le CAHR pourrait avoir conduit au pompage de boue. Ces boues pourraient probablement servir de matrice à la fixation des algues et conduire à leur floculation. Néanmoins, la neutralisation des charges algales par les phosphates de calcium

(notamment les formes substituées contenant du chlore ou du fluor) resterait le principal moteur de l'autofloculation.

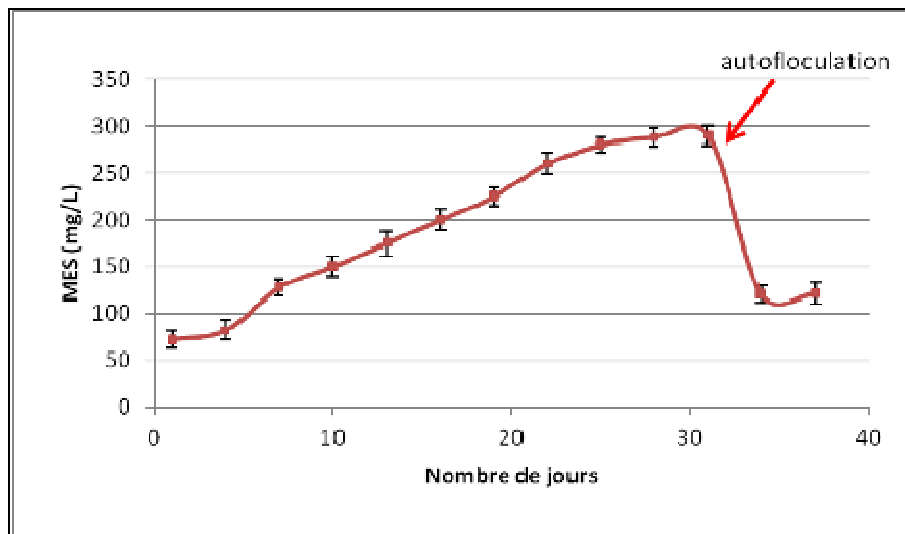


Figure VI-10 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période VII

III.4. Évolution des ions orthophosphates et calciums

III.4.1. Cas du chenal pilote d'Arlon

Les figures VI-11 et VI-12 présentent l'évolution de la concentration en Ca^{2+} et PO_4^{3-} pour la période II. Sur ces figures on observe que du 40^e jour au 70^e jour (période II : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j) les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} dans l'effluent de sortie non filtré du CAHR oscillent respectivement autour de 1,4 mM et 0,15 mM. Au 75^e jour, les concentrations en PO_4^{3-} et Ca^{2+} décroissent respectivement de 0,15 mM à 0,1 mM et de 1,4 mM à 1,2 mM avant d'augmenter 1,5 mM et 0,17 mM au 78^e jour. Ces résultats sont obtenus en parallèle avec l'établissement dans le chenal de la formation spontanée de floccs d'algues. Sur base des concentrations filtrées et non filtrées en sortie du chenal nous établissons que les concentrations respectives en Ca^{2+} et PO_4^{3-} de 1,25 mM et 0,1 mM favorisent l'autofloculation des microalgues dans le chenal. Nos résultats se situent dans la gamme de valeurs obtenues par Sukenik et Shelef (1984). Ces auteurs rapportent de bons rendements de floculation pour des concentrations ajustées de 0,1 à 0,2 mM en PO_4^{3-} et de 1 à 2,5 mM en Ca^{2+} . La diminution de la teneur des ions calcium, orthophosphates et l'alcalinité dans le milieu de culture pendant

l'autofloculation leur a permis de conclure que ces composés ont précipité avec la biomasse algale.

Le calcul des indices de saturation (IS) des divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,25 mM en Ca^{2+} et 0,1 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau VI-7.

Tableau VI-7: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,25 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,1 \text{ mM}$

Composés	Kps ^{§§§§}	Q ^{*****}	IS = Log (Q/Kps)
CaCO_3	$3,98.10^{-9}$	$1,66.10^{-8}$	0,62
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	$1,26.10^{-7}$	$1,33.10^{-7}$	0,02
$\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$	$1,26.10^{-7}$	$1,33.10^{-7}$	0,02
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,98.10^{-49}$	$2,49.10^{-44}$	4,80
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,99.10^{-27}$	$8,43.10^{-25}$	2,63
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-26}$	$8,43.10^{-25}$	1,13
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$1,58.10^{-58}$	$1,88.10^{-43}$	15,07
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16.10^{-61}$	$9,81.10^{-43}$	18,49
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31.10^{-61}$	$5,26.10^{-41}$	19,92
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,16.10^{-52}$	$1,18.10^{-43}$	8,57
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31.10^{-58}$	$9,37.10^{-42}$	16,17
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-28}$	$4,72.10^{-25}$	2,87
$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}.4\text{H}_2\text{O}$	$6,64.10^{-25}$	$1,82.10^{-26}$	15,4

Comme on le voit dans le tableau VI-7, les conditions de précipitation de plusieurs composés sont atteintes. Cependant, cinq composés ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$ et $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}.4\text{H}_2\text{O}$) présentent le plus grand indice de saturation. De ces cinq composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ dispose du plus grand IS, il devrait précipiter en premier.

Pour les autres périodes d'étude (période III, V et VI), l'évolution temporelle de la concentration en Ca^{2+} et PO_4^{3-} est reprise en Annexe 5.

§§§§ Q (mol/L) est le produit d'activité ionique
 ***** Kps est le produit de solubilité

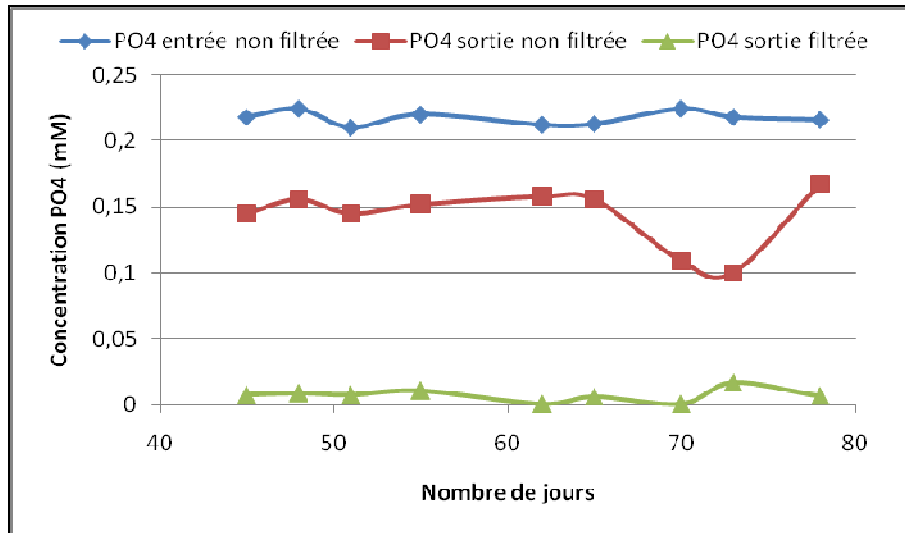


Figure VI-11 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphates dans le CAHR à Arlon en période II

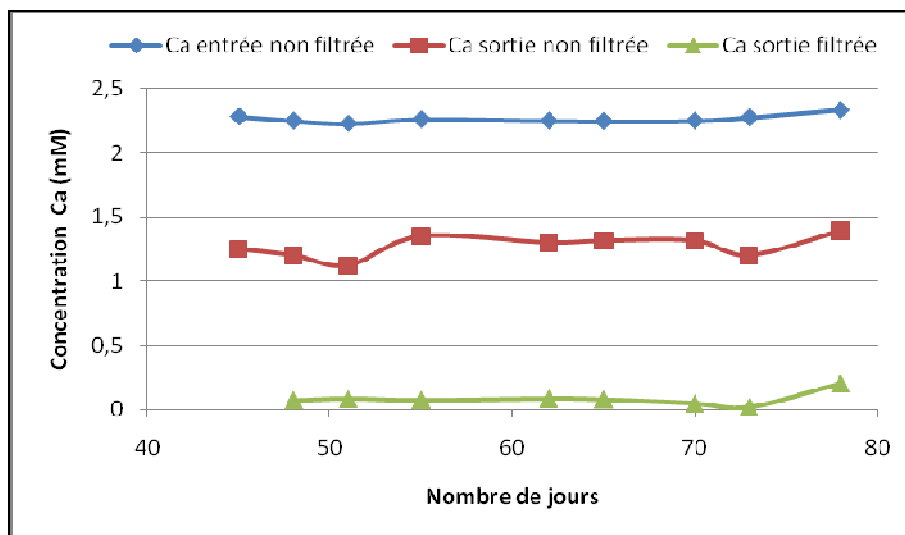


Figure VI-12 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR à Arlon en période II

III.4.2. Cas du CAHR de Marrakech

Le CAHR de Marrakech a un effluent d'alimentation avec des teneurs en PO_4^{3-} légèrement supérieures à celles d'Arlon. Les concentrations molaires en Ca^{2+} et PO_4^{3-} (Figures VI-13 et VI-14) sont de l'ordre de 1,99 mM en Ca^{2+} et d'environ 0,17 mM en PO_4^{3-} lors de la réalisation de l'autofloculation. Dans les conditions alcalines de pH et en présence de calcium, les pertes en phosphore peuvent être dues à la précipitation des phosphates de calcium (Koopman et Lincoln, 1983; Shelef *et al.*, 1984; Nurdogan, 1988; Picot *et al.*, 1991; Badri, 1998).

Le calcul des indices de saturation (IS) de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,99 mM en Ca^{2+} et 0,17 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau VI-8.

Tableau VI-8: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,99 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,17 \text{ mM}$

Composés	Kps	Q	IS = Log (Q/Kps)
CaCO_3	$3,98.10^{-9}$	$4,53.10^{-7}$	2,06
$\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$	$1,26.10^{-7}$	$3,28.10^{-7}$	0,42
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,98.10^{-49}$	$4,96.10^{-39}$	10,10
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,99.10^{-27}$	$7,17.10^{-20}$	7,56
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-26}$	$7,17.10^{-20}$	6,06
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,58.10^{-58}$	$5,72.10^{-34}$	24,56
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16.10^{-61}$	$2,98.10^{-35}$	25,97
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31.10^{-61}$	$1,60.10^{-33}$	27,40
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,16.10^{-52}$	$2,31.10^{-36}$	15,86
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31.10^{-58}$	$6,69.10^{-35}$	23,03
$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$	$1,07.10^{-30}$	$5,93.10^{-27}$	3,74
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,51.10^{-12}$	$4,61.10^{-10}$	2,26
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-28}$	$1,01.10^{-20}$	7,20
$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}.4\text{H}_2\text{O}$	1.10^{-26}	$5,94.10^{-19}$	7,77
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$	$6,92.10^{-14}$	$2,18.10^{-13}$	0,50

Le tableau VI-8 montre que, les conditions de précipitation de plusieurs composés sont atteintes desquels, quatre composés ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$) présentent le plus grands indice de saturation. De ces quatre composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ dispose également du plus grand IS, c'est donc ce composé qui devrait précipiter en premier.

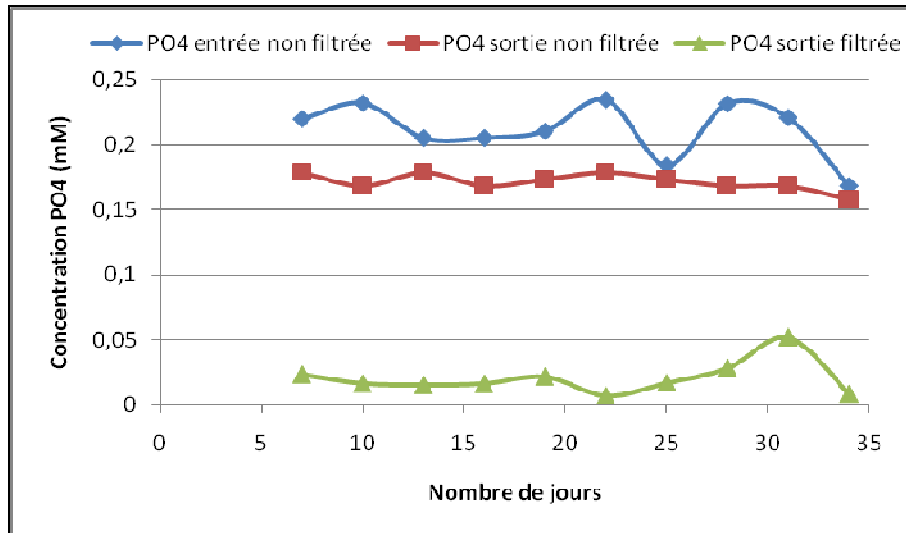


Figure VI-13 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphate dans le CAHR de Marrakech (Période VII)

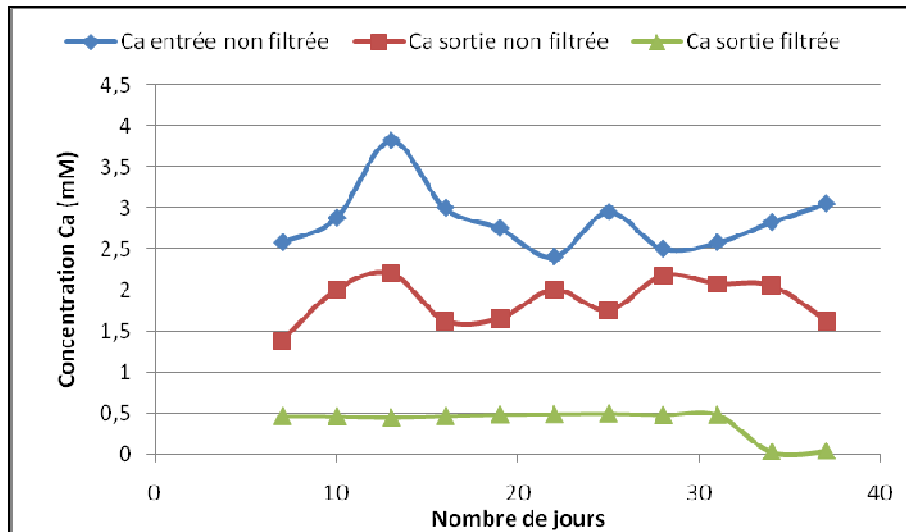


Figure VI-14 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR de Marrakech (Période VII)

III.4.3. Conclusion partielle

Sur les sept périodes d'études définies au départ, nous avons enregistré l'autofloculation des algues sur cinq périodes (période II, III, V, VI et VII). Le tableau VI-9 résume les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} nécessaires pour la réalisation de l'autofloculation pour ces différentes périodes. Des cinq périodes, les conditions de la réalisation de l'autofloculation à la période II se démarque des autres périodes. Pour les périodes III et V, les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} sont pratiquement identiques tout comme ceux à la période VI et VII. La faible intensité lumineuse, le faible temps d'éclairement et la charge plus

importante imposée à la période II par rapport aux autres périodes pourraient expliquer cette démarcation. En outre, l'analyse du tableau 9 montre que les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} obtenues à la période II sont similaires aux concentrations obtenues en laboratoire « autofloculation simulée » où les concentrations de 1,25 mM et 0,17 mM sont optimales pour la floculation des algues. De même, les concentrations obtenues durant les périodes VI et VII sont en accord avec les simulations réalisées dans le chapitre précédent avec des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectivement de 2,5 mM et 0,1 mM et où la floculation maximale des algues est obtenue pour des concentrations de 2,1 mM en Ca^{2+} et 0,098 mM en PO_4^{3-} . Par ailleurs, le calcul des indices de saturation (IS) de différents composés a permis de montrer que, bien qu'ayant des IS différents suivants les conditions, les phosphates de calcium ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et notamment des formes substituées contenant du chlore ou du fluor ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$) sont les composés les plus susceptibles de précipiter avec les cellules algales. Ces résultats sont en accord avec les résultats des simulations obtenus dans les chapitres précédents.

Tableau VI-9 : Tableau comparatif des conditions d'autofloculation

Périodes	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mM)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mM)	Ratio ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]$) (mM/mM)
II	1,25	0,1	12,5
III	1,75	0,098	17,85
V	1,75	0,11	15,90
VI	1,98	0,098	20,20
VII	1,98	0,17	11,65

III.5. Variation des paramètres nycthéméraux

III.5.1. Évolution de l'oxygène dissous, pH, température et la conductivité avant la phase d'autofloculation

Les figures VI-15 et VI-16, sont prises comme exemples pour montrer l'évolution nycthémérale de la concentration en oxygène dissous, du pH, de la température et de la conductivité dans les CAHR d'Arlon et de Marrakech durant la période II et VII avant la réalisation de l'autofloculation.

En période II, la figure VI-15 montre que durant le jour l'oxygène est présent à des concentrations qui dépassent la saturation. La moyenne des concentrations en oxygène dissous enregistré à 13 heures est de 13 mg/L. Pendant la nuit, la respiration des algues l'emporte sur la photosynthèse. L'oxygène produit le jour est consommé, d'où les teneurs plus faibles (10 mg/L) par rapport à celles du jour. La courbe du pH évolue en parallèle avec la courbe de l'oxygène dissous. Les valeurs moyennes de pH enregistrées en phase diurne sont de 9 et les valeurs plus faibles sont enregistrées pendant la phase nocturne soit 6,5. Nos résultats sont bien en harmonie avec la théorie selon laquelle le pH et l'oxygène dissous dans le CAHR ont une évolution parallèle. En effet, la consommation de CO₂ par les algues au cours de la photosynthèse va principalement se traduire par une augmentation du pH (Sukénik et Shelef, 1984; Sukénik *et al.*, 1985). En outre, la température dans le bassin oscille entre 21 °C la nuit et 25 °C le jour. La conductivité est constante avec une valeur moyenne de 2 mS/cm.

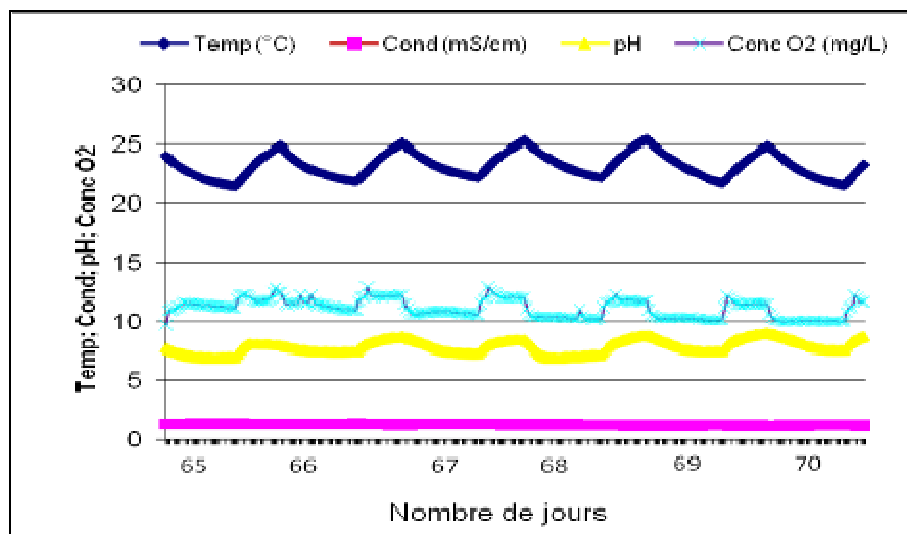


Figure VI-15 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avant l'autofloculation en période II

En période VII (Figure VI-16), on note qu'en phase d'activité photosynthétique les teneurs enregistrées dépassent, généralement, la saturation et un maxima au environ de 15 mg/L est observé. Par ailleurs, les valeurs moyennes en oxygène mesurées à 13 heures sont de 13 mg/L et les valeurs moyennes du pH sont de 10. La température varie entre 15 °C la nuit et 20 °C le jour. Quant à la conductivité, elle est stable avec des valeurs moyennes de 2 mS/cm.

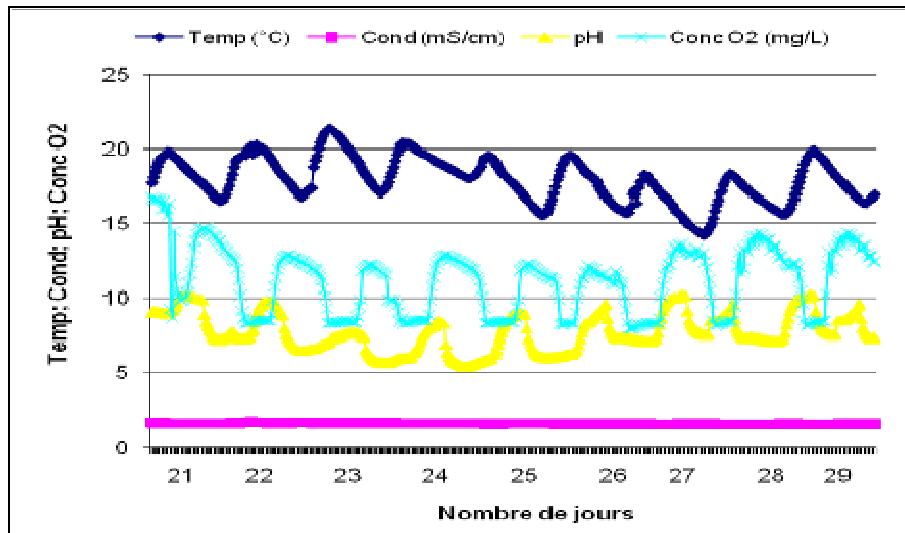


Figure VI-16 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR de Marrakech avant réalisation de l'autofloculation en période VII

III.5.2. Evolution de l'oxygène dissous, pH, température et la conductivité pendant les épisodes d'autofloculation

Les figures VI-17 et VI-18 montrent l'évolution nyctémérale de la concentration en oxygène dissous, du pH, de la température et de la conductivité dans les CAHR d'Arlon et de Marrakech durant la période II et VII avec la réalisation de l'autofloculation. En période II (figure VI-17), on note qu'en phase d'autofloculation les teneurs enregistrées chutent considérablement. Les teneurs en oxygène dissous passent rapidement de 11 mg/L à 4 mg/L. Le pH évolue également en parallèle à l'oxygène dissous et chute de 9 à 6 en même temps que la conductivité de l'eau dans les bassins qui chute à 1,6 mS/cm.

En période VII (Figure VI-18), avec l'établissement des conditions d'autofloculation, les cycles oxygène et pH sont perturbés. Les concentrations en oxygène dissous chute de 18 à 12 mg/L et le pH de 11 n'atteint plus que 8 en optimum. La conductivité quant elle, passe de 1,5 mS/cm à 0,5 mS/cm.

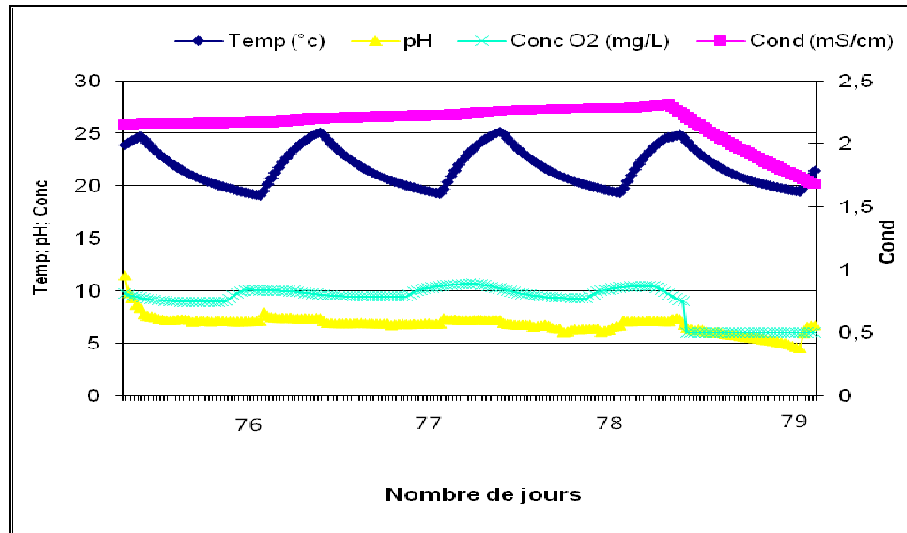


Figure VI-17: Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avec la réalisation de l'autofloculation en période II

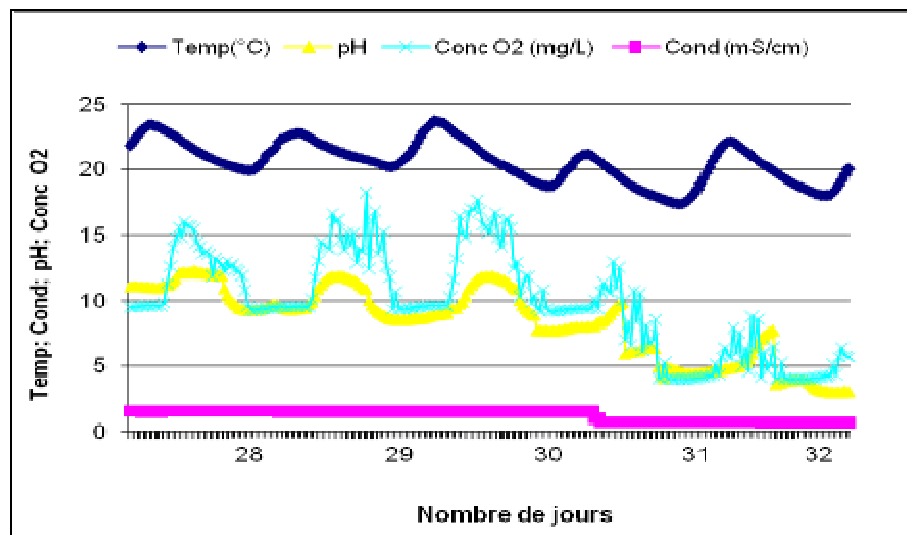


Figure VI-18 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR de Marrakech avec la réalisation de l'autofloculation pendant la période VII

III.5.3.Conclusion partielle

Avec la formation spontanée de floccs « d'autofloculation » dans le CAHR, l'activité photosynthétique des algues se trouve perturbée, car le captage de la lumière deviendrait imparfait. Cette perturbation a pour conséquence une chute du pH et de la production d'oxygène. Par ailleurs, la chute de la conductivité pourrait être mise en rapport avec la

précipitation des ions inorganiques présents dans le milieu avec les cellules algales. En outre, le long temps de séjour (10 jours) semble permettre un meilleur contact entre les ions inorganiques et les cellules algales dans le CAHR.

III.6. Étude de l'activité photosynthétique des microalgues du chenal

Cette étude s'est faite durant la période VI, avec des algues prises du CAHR d' Arlon avant et après la réalisation de l'autofloculation.

III.6.1. L'efficacité photosynthétique par mesures fluorimétriques

Les différentes valeurs des vitesses de transport d'électrons (ETR) sont calculées à partir des valeurs de la fluorescence grâce aux équations 4 et 5 en annexe 4. La figure VI-19 montre que la vitesse de transport d'électrons augmente d'abord de manière proportionnelle à l'intensité lumineuse. Elle se rapproche ensuite d'une valeur maximale, atteinte vers 400 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La valeur maximale (autour de 180 sur l'échelle relative) est proportionnelle à la vitesse maximale de la photosynthèse. Cette valeur enregistrée précède l'obtention de l'autofloculation. L'installation des conditions d'autofloculation dans le bassin entraîne une diminution d'activité de la biomasse, caractérisée par une baisse de la vitesse de transport d'électrons (Figure VI-19). Après la réalisation de l'autofloculation, l'ETR mesurée passe de 180 u.a^{*} à 80 u.a. L'ETR étant égale au produit de ΦPSII et du flux de lumière absorbée par le PSII (ABS_{PSII}) dans l'échantillon, la formation de floccs dans le chenal pourrait avoir perturbé le captage de la lumière, ce qui pourrait avoir ralenti les réactions photosynthétiques. Par ailleurs, les plus faibles concentrations algales enregistrées dans la phase liquide avec la réalisation de l'autofloculation pourraient probablement justifier les faibles vitesses de transport d'électron obtenues.

* u.a : unité arbitraire

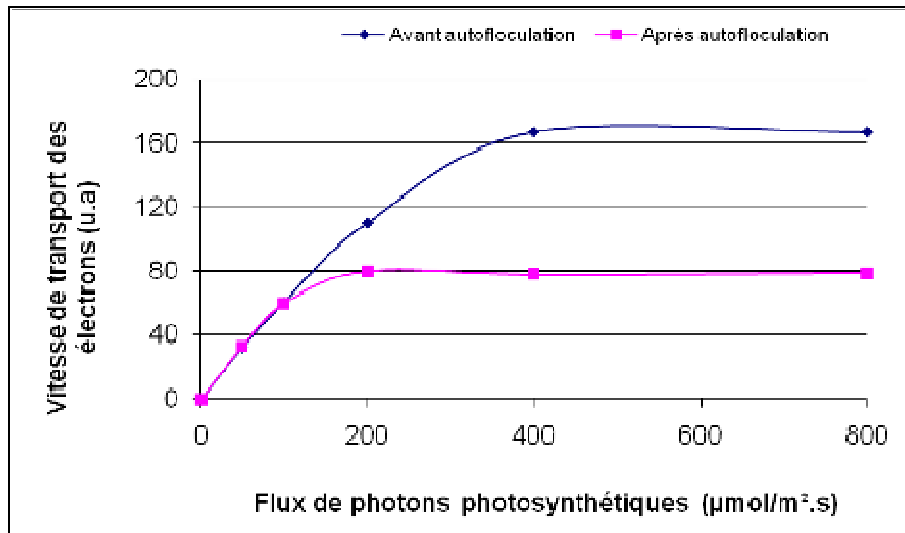


Figure VI-19 : Vitesse de transport des électrons (u.a) en fonction de l'intensité lumineuse ($\mu\text{mol}.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) avant et après l'autofloculation (Période VI)

III.6.2. L'efficacité photosynthétique par mesure d'oxymétrie

En période VI, la courbe de saturation de la photosynthèse (Figure VI-20) tirée de l'évolution de la concentration d'oxygène du milieu au cours de l'éclairement de la suspension d'algues par un flux de photons photosynthétiques de valeur croissante, montre la vitesse de la respiration (intersection avec l'axe des Y), la photosynthèse nette maximale au plateau et le point de compensation lumineuse. En bas : la pente initiale de la courbe de saturation, proportionnelle au rendement quantique de la photosynthèse.

Comme le montre la figure VI-20, la vitesse d'échange d'oxygène augmente d'abord de manière proportionnelle à l'intensité lumineuse. Elle se rapproche ensuite d'une valeur maximale, atteinte vers $400 \mu\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. La valeur maximale ($5.10^{-4} \mu\text{mol}/\text{ml}.\text{s}$) est proportionnelle à la vitesse maximale de la photosynthèse. Cette valeur enregistrée précède l'obtention de l'autofloculation et peut être considérée comme optimum. L'installation des conditions d'autofloculation dans le bassin entraîne une diminution d'activité de la biomasse caractérisée par une baisse de la vitesse d'échange d'oxygène (Figure VI-20). Après la réalisation de l'autofloculation, la vitesse mesurée passe de $5.10^{-4} \mu\text{mol}/\text{ml}.\text{s}$ à $2,5.10^{-5} \mu\text{mol}/\text{ml}.\text{s}$. Les faibles concentrations algales enregistrées dans la phase liquide avec la réalisation de l'autofloculation, tout comme dans le cas de l'ETR pourraient probablement expliquer les faibles vitesses d'échange d'oxygène mesuré.

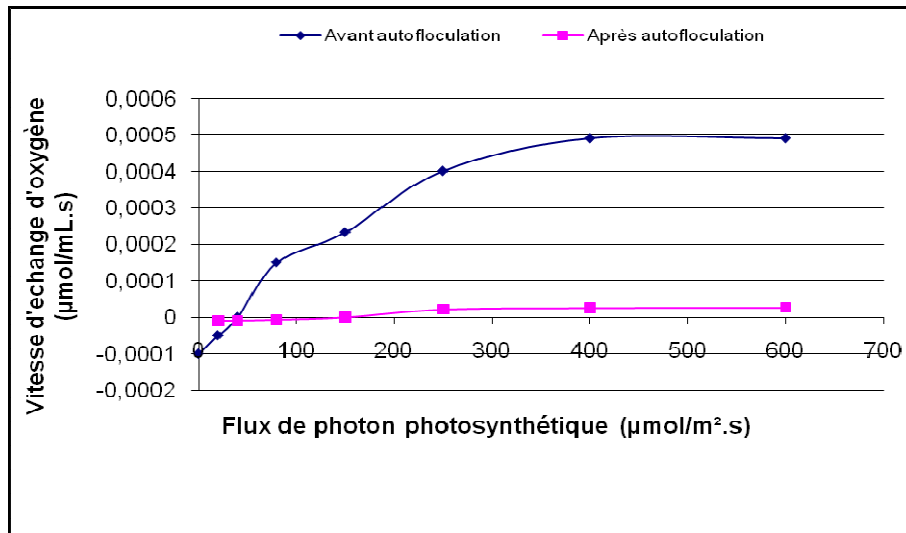


Figure VI-20: Évolution de la vitesse d'échange d'oxygène en fonction du flux de photons photosynthétiques avant et après l'établissement de l'autofloculation (période VI)

V. Conclusion

Au terme de ce chapitre, nous pouvons retenir les points suivants :

La caractérisation du phytoplancton montre une évolution progressive vers une population algale mono spécifique dominée par les *Chlorelles* dans le CAHR pilote d'Arlon quelle que soit la période d'étude alors que dans celui de Marrakech deux populations d'algues (*Chlorelle* (80 %) et *Euglène* (20 %)) cohabitent. La distribution et l'abondance des microalgues sont donc déterminées par leur capacité physiologique à s'adapter à l'environnement physique et chimique.

L'installation de l'autofloculation dans le CAHR entraine une baisse brutale de la densité et des MES. Cette déstabilisation est observée après une forte croissance algale quelle que soit la période d'étude. En outre, les rendements de disparition dans la phase liquide de 87 %, 72 %, 71 % et 60 % sont enregistrés respectivement durant les périodes II, III, V et VI dans le CAHR d'Arlon contre 66 % en période VII dans le CAHR de Marrakech. Les meilleurs rendements de séparation dans la phase liquide (87 %) sont obtenus lorsque le pilote d'Arlon est mis en fonctionnement sous les conditions externes et internes ci-dessous:

- Charge organique de 350 kg DBO5/ha.j
- Temps de séjour de 8 jours
- Une photopériode de 14 heures d'éclairage et 10 heures d'obscurité
- Une intensité lumineuse de 350 W/m²
- Une vitesse de circulation des eaux autour de 14,5 cm/s
- O₂max = 12 mg/L
- pH_{max} = 9
- Densité algale de 3,6.10⁶ cell/mL

Les concentrations en ions calciums et orthophosphates de 1,25 mM et 0,1 mM, de 1,75 mM et 0,098 mM, de 1,75 mM et 0,11 mM, de 1,98 mM et 0,098 mM, enfin de 1,99 mM et 0,17 mM respectivement obtenues en période II, III, V, VI et VII favorisent l'autofloculation des microalgues. Par ailleurs, le calcul des indices de saturation (IS) de différents composés a permis de montrer que, bien qu'ayant des IS différents suivants les conditions, les phosphates de calcium (Ca₄H(PO₄)₃, Ca₃(PO₄)₂, Ca₅(PO₄)₃OH) et notamment

des formes substituées contenant du chlore ou du fluor ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$) sont les composés les plus susceptibles de précipiter avec les cellules algales. L'analyse de ces résultats montre que ce sont les formes substituées des phosphates de calciums qui sont les plus susceptibles d'intervenir dans l'autofloculation des microalgues.

L'installation des conditions d'autofloculation dans le CAHR pilote d'Arlon entraîne une déstabilisation du CAHR se traduisant par une diminution de l'activité photosynthétique de la biomasse quelle que soit la période. Cette diminution de l'activité photosynthétique se caractérise par une baisse de l'oxygène dissous et du pH d'une part, et d'autre part par chute de la vitesse de transport d'électrons et de la vitesse maximale d'échange d'oxygène respectivement de 180 u.a à 80 u.a et de $5.10^{-4} \mu\text{mol/mL.s}$ à $2,5.10^{-5} \mu\text{mol/mL.s}$ (période VI).

En outre, le tableau VI-10 résume les variables physico-chimiques et photosynthétiques juste avant la réalisation de l'autofloculation.

Tableau VI-10 : Variables physico-chimiques et photosynthétiques mesurées avant la réalisation de l'autofloculation des les CAHR d'Arlon et Marrakech

	Ca^{2+} (mM)	PO_4^{3-} (mM)	ratio	$T (^{\circ}\text{C})_{\text{max}}$	pH_{max}	Cond_{max} ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	O_2_{max} (mg/L)	ΔpH	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	ΔO_2 (mg/L)	Densité algale
Arlon											
Période II	1,25	0,1	12,50	25	9	2	12	2,5	4	3	$3,6.10^6$
Période III	1,75	0,098	17,85	25	11	3	12	2	6	4	$5,7.10^7$
Période V	1,75	0,11	15,90	28	10	2,2	18	1,5	5	11	$5,5.10^6$
Période VI	1,98	0,098	20,20	35	11	3,3	17	3,5	10	12	$6,8.10^6$
Marrakech											
Période VII	1,99	0,17	11,65	20	10	2	13	3	5	5	-

Dans ce tableau, on constate que les valeurs maximales de la température sont enregistrées pendant la période VI. Pendant cette période, la température maximale est de 35°C. Par ailleurs, les températures les moins chaudes sont enregistrées pendant la période VII (20°C).

Des cinq périodes (période II, III, V, VI, VII), les conditions de la réalisation de l'autofloculation à la période II se démarque des autres périodes. La faible intensité lumineuse, le faible temps d'éclairement et la charge plus importante imposée à la période II par rapport aux autres périodes pourraient expliquer cette démarcation. Toutefois, les résultats obtenus en période II sont similaires à ceux obtenus en laboratoire (Ca^{2+} 1,25 mM et PO_4^{3-} 0,17 mM). Pour les périodes III et V, les concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} sont pratiquement identiques. Par ailleurs, les résultats obtenus pendant la période VI et VII sont en accord avec les simulations réalisées dans le chapitre précédent avec des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectivement de 2,5 mM et 0,1 mM et où la floculation maximale des algues est obtenue pour des concentrations de 2,1 mM en Ca^{2+} et 0,098 mM en PO_4^{3-} .

Bibliographie

- **Badri, R. (1998).** Tests et Appréciations des différentes Techniques de récupération des microalgues (*Scenedesmus obliquus* et *Clorella vulgaris*) dans l'optique de leur valorisation. Mémoire de DEA, Fondation Unviversitaire du Luxembourg: 137p.
- **Bouarab, L., M. Loudiki and A. Dauta (2002).** Croissance en autotrophie et mixotrophie de la microalgue *Micractinium pusillum* Fres. isolée d'un lagunage naturel: influence de la lumière et de la température. *Revue des Sciences de l'Eau*. 15: 73-86.
- **Dekayir, S. (2008).** Gestion, récupération et valorisation de la biomasse produite dans une filière d'épuration des eaux usées par Chenal Algal à Haut Rendement. Sciences et Gestion de l'Environnement. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Université de Liège: 184p.
- **Koopman, B. and E. P. Lincoln (1983).** "Autoflotation harvesting of algae from high-rate pond effluents." *Agricultural Wastes* 5(4): 231-246.
- **Mayeli, S. M., S. Nandini and S. S. S. Sarma (2005).** "The efficacy of *Scenedesmus* morphology as a defense mechanism against grazing by selected species of rotifers and cladocerans." *Aquatic Ecology* 38(4): 515-524.
- **Nurdogan, Y. (1988).** Large scale algal culture systems (engineering aspects). *Microalgal biotechnology*. Cambridge: 357-394.
- **Ouarghi, H. E. (2003).** Interaction phytoplancton qualité physico-chimique des eaux dans les Lagunes Naturelles et Lagunes à haut rendement Algal. Thèse de Doctorat, Campus d'Arlon, Fondation Universitaire Luxembourgeoise: 199p.
- **Picot, B., H. Halouani, C. Cassellas, S. Moersidik and J. Bontoux (1991).** "Nutrient removal by higt rate pond system in Meditarranean climate(France)." *Water Science and Technology* 23: 1535-1541.
- **Shelef, G., A. Sukenik and M. Green (1984).** "Microalgae harvesting and processing: a litterature review." *Biotechnology and Bioengineering* 26: 142-147.
- **Sukenik, A. and G. Shelef (1984).** "Algal Autofloculation-Verification and Proposed Mechanism." *Biotechnology and Bioengineering* 26: 142-147.
- **Sukenik, A., W. Schröder, J. Lauer, G. Shelef and C. J. Soeder (1985).** "Coprecipitation of microalgal biomass with calcium and phosphate ions." *Water Research* 19(1): 127-129.

- **Zouhir, F., H. Jupsin, L. Mandi and J. L. Vassel (2006).** Comparaison of two agitation systems in High Rate Algal Ponds. 7ieme IWA Specialist Group Conference on Waste Stabilization Ponds Advances in pond technology and Management.
- **Zouhir, F. (2008).** Modélisation d'une filière de traitement des eaux usées chenal algal à haut rendement. Thèse de Doctorat, Campus Arlon, Université de Liège: 156p.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'utilisation des systèmes de lagunage, notamment le Chenal Algal à Haut Rendement (CAHR) pour l'épuration des eaux usées, représente une alternative économique et efficace face aux systèmes traditionnels de traitement des eaux. Le faible temps de séjour, la faible profondeur des bassins, combinés à l'agitation mécanique dans le CAHR, sont les principaux éléments qui optimisent la production de microalgues, offrant la possibilité de la récupération des eaux traitées pour son utilisation en irrigation notamment et la valorisation de la biomasse produite. La récupération de la biomasse algale qui constitue un aspect important du système d'épuration est considérée comme un obstacle technologique et économique majeur. Les techniques usuelles de récupération de la biomasse algale (en particulier par centrifugation) ont des coûts prohibitifs vis-à-vis de la valeur des produits récupérés. Dans ce cadre, l'autofloculation qui est définie comme la formation et le rassemblement spontané de microalgues se présente comme une alternative aux problèmes rencontrés par les techniques conventionnelles de récupération des algues. C'est dans cette dynamique de recherche que s'inscrit cette thèse qui a porté sur l'étude de l'autofloculation dans un chenal algal à haut rendement. Les investigations entreprises au cours de cette étude ont permis :

1. De réaliser une synthèse bibliographique sur le chenal algal à haut rendement (CAHR) et des microalgues qui s'y développent
2. De faire un état de l'art concernant les méthodes de récolte de la biomasse algale, notamment l'autofloculation.
3. De simuler, grâce à notre modèle thermodynamique de calcul de l'indice de saturation (IS), les différents composés les plus susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation.
4. De caractériser les charges de surface des algues et des phosphates de calcium.
5. De réaliser des essais de floculation «autofloculation simulée» à partir d'effluent provenant de milieu de culture et du CAHR.
6. De suivre l'influence des conditions environnementales et expérimentales sur l'évolution de la biomasse algale.

La synthèse bibliographique, à permis de faire une présentation du CAHR (définition, principe de fonctionnement, espèces algales qui s'y développent, production d'algue et d'oxygène, rôle des algues, paramètres affectant la production, voies de valorisation algale, et les performances épuratoires). De cette synthèse nous retenons que le CAHR, en plus de permettre une grande production d'algues, permet également d'obtenir de bons rendements épuratoires des eaux usées. Dans ce contexte, le CAHR peut être utilisé comme une

alternative au lagunage classique, et que la biomasse algale issue de ce système d'épuration pourrait être valorisée notamment dans la production de biocarburant avec un impact environnemental minimum.

L'état des connaissances sur les différentes méthodes classiques de récolte de la biomasse algale nous a permis de voir les forces et les limites de ces techniques. Ainsi, nous retenons que toutes ces méthodes sont basées sur un principe de séparation physico-chimique et présentent des désavantages majeurs :

- Capacité limitée de certaines techniques face aux énormes volumes d'eau à traiter
- Coût trop onéreux
- L'inefficacité de certains agents flocculants qui, en plus peuvent également être dangereux pour la santé
- La dégradation éventuelle de la qualité des microalgues avec des risques pour la valorisation postérieure.

Dans l'objectif d'obtenir la rentabilité de la récupération des algues tout en respectant l'environnement, la qualité des algues récoltées et en minimisant les risques pour la santé, nous avons investigué l'autofloculation, définie comme un rassemblement spontané d'algues photosynthétiques. Nous avons donc examiné les hypothèses, théories, mécanismes et conditions optimales de réalisation. Les rares études réalisées sur ce sujet, ont mis en évidence la précipitation de sels inorganiques avec les cellules algales, la co-floculation entre algues et bactéries et la biofloculation comme moteur de l'autofloculation.

Afin de déterminer les précipités impliqués dans le phénomène d'autofloculation, nous avons réalisé des simulations grâce à un modèle thermodynamique de calcul de l'indice de saturation (IS) de différents composés. Cette étude dont les résultats ont été comparés avec ceux d'un modèle d'équilibre chimique existant (Visual MINTEQ) a mis en évidence que les phosphates de calcium et formes substituées (Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate de calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; chlorofluoroapatite 2, $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$; chlorofluoroapatite1, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$; fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; chloroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) sont les principaux composés susceptibles d'être impliqués dans l'autofloculation.

L'étude de l'interaction algues-floculants réalisée au travers de la caractérisation des charges de surface des phosphates de calcium et de la biomasse algale par trois techniques différentes (titrage colloïdal, potentiel zêta, point de charge nulle) a permis de conclure que la neutralisation des charges de surface des algues par les phosphates de calcium (pures ou substitués) est probablement le moteur de l'autofloculation. De plus, la détermination des rapports de charges entre algues et phosphates a permis de connaître les doses théoriques optimales à la neutralisation des charges algales. En outre, cette étude a permis de voir qu'il existe des plages de pH dans lesquelles, l'autofloculation par neutralisation des charges est plus favorable et que, contrairement à ce qui était considéré, les pH basiques ne sont pas nécessairement plus favorables à l'autofloculation.

Les tests de floculation «autofloculation simulée» ont montré d'une part que les concentrations de 2,25 mM en Ca^{2+} et 0,09 mM en PO_4^{3-} (soit un ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ de 25) permettent d'obtenir le maximum de floculation (90 %). D'autre part, les essais de floculation entre les phosphates de calcium les plus susceptibles de précipiter et les algues du CAHR d'Arlon ont donné des rendements de floculation maximums compris entre 68 % et 76 %. Ainsi, pour le $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nous obtenons à pH 7, un rendement maximum de floculation de 70 % pour un rapport de masse de 0,31 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g(MVS) d'algues, tandis que pour $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, un rendement maximum de floculation de 82,5 % est obtenu à pH 9 avec un rapport de masse de 0,23 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ / g(MVS) d'algues. En outre, des rendements maximums de floculation de 68,57 % et 76 % sont obtenus respectivement à pH 7 et 9 pour $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ avec des rapports de masse de 0,11 g $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ / g(MVS) d'algues et 0,33 g $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ / g(MVS) d'algues. Les essais avec les souches pures ont données des rendements maximums de floculation de 60 %, 67,27 % et 70 % respectivement entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et *Scenedesmus*, entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et *chlorelles* et entre $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et *chlamydomonas*. Ces différents rendements sont obtenus à pH 9, 7 et 11 avec des rapports de masse de 0,85 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *scenedesmus*, de 0,26 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *chlorelles* et de 1,32 g $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / g (MVS) *chlamydomonas*. Ces résultats démontrent que les rendements de la floculation «autofloculation simulée» sont très sensibles aux variations des concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} d'une part et d'autre part, sensibles aux pH et rapports de masse entre floculant et algue. En outre, les rendements maximums de floculation obtenus pour des rapports (µéq floculant / µéq d'algues) de l'ordre de 1 permettent de conclure que la neutralisation des charges algales par les phosphates de calcium

se fait avec une stœchiométrie 1:1. Les doses de flocculant nécessaires sont donc liées à la charge et peuvent être déterminées a priori sur cette base. De plus, l'obtention de bons rendements de floculation sur toute la gamme de pH testé permet de conclure qu'il est possible d'obtenir la floculation des microalgues à des pH peu basiques. Dans ce contexte, contrairement à ce qui était considéré jusqu'à présent, les pH basiques ne sont pas nécessairement les plus favorables de l'autofloculation en accord avec les résultats des chapitres précédents.

Le suivi de la biomasse algale suivant les conditions du milieu a montré une prédominance des *Chlorelles* dans le CAHR pilote d'Arlon quelle que soit la période d'étude alors que dans celui de Marrakech deux populations d'algues (*Chlorelle* (80 %) et *Euglène* (20 %)) cohabitent. Par ailleurs, l'installation de l'autofloculation entraîne une déstabilisation dans le CAHR caractérisée par une baisse brutale de la densité algale, des MES, et de l'activité photosynthétique de la biomasse, quelle que soit la période. La perturbation de l'activité photosynthétique se caractérise par une baisse de l'oxygène dissous et du pH d'une part, et d'autre part, par la baisse de la vitesse de transport d'électrons et d'échange d'oxygène. Avec la formation spontanée de floccs «autofloculation» dans le CAHR, l'activité photosynthétique des algues se trouve perturbée, car le captage de la lumière deviendrait imparfait. Néanmoins, l'autofloculation des algues permet d'obtenir des rendements de séparation dans la phase liquide de 87 %, 72 %, 71 % et 60 % respectivement pendant la période II, III, V et VI dans le CAHR d'Arlon contre 66 % en période VII dans le CAHR de Marrakech. Le rendement maximum de séparation est obtenu à Arlon lorsque le pilote fonctionne avec une charge organique de 350 kg DBO5/ha.j, un temps de séjour de 8 jours, une photopériode de 14 heures d'éclairage et 10 heures d'obscurité, une intensité lumineuse de 350 W/m² et une vitesse de circulation des eaux de 14,5 cm/s. De plus, le rendement maximum d'autofloculation dans le CAHR est obtenu pour des concentrations en ions calciums et orthophosphates de 1,25 mM et 0,1 mM (soit un ratio $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ de 12,5) à pH 9. Par ailleurs, le calcul des indices de saturation (IS) de différents composés a permis de montrer que, les phosphates de calcium ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) et notamment des formes substituées contenant du chlore ou du fluor ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) sont les composés les plus susceptibles de précipiter avec les cellules algales.

Cette étude que nous avons réalisée est assez intéressante et prometteuse pour la récolte des microalgues. Cependant, certains points méritent d'être approfondis.

En guide de perspectives, nous proposons :

- ✚ Bien que la thermodynamique ait mis en exergue que l'Octacalcium phosphate, $\text{Ca}_8\text{H}(\text{PO}_4)_3$; phosphate de calcium amorphe, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; Hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; fluoroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et chloroapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ sont les composés les plus susceptibles de précipiter, les facteurs cinétiques peuvent influencer considérablement la nature de l'espèce formée en pratique. Dans ce contexte, il serait souhaitable de réaliser une étude cinétique de la précipitation de ces principaux phosphates de calcium purs et substitués afin de définir l'ordre réel de précipitation et les composés réellement précipités.
- ✚ En ce qui concerne l'interaction entre algues et flocculants, les résultats thermodynamiques ont montré que les formes substituées des phosphates de calcium sont les plus susceptibles de précipiter, il serait donc intéressant de caractériser les charges surfaciques des ces formes pour mettre en évidence l'influence de la substitution intervenue dans les formes des phosphates de calcium sur la floculation.
- ✚ Faire des tests de floculation avec les formes substituées de phosphates de calcium et faire une étude quantitative de l'autofloculation. Dans cette logique, il serait judicieux de quantifier les masses totales de chaque flocculant réellement précipitées et comparer celles-ci avec les masses algales produites dans le chenal algal. Cette étude permettra de prévoir la quantité d'algues qui pourra être floculée.
- ✚ Faire une analyse de la composition des flocs formés afin de confirmer expérimentalement la nature des formes réellement précipitées, les ratios Ca/P, Algues/P et Algues/Ca

ANNEXES

Annexe 1

I. Titrage colloïdal par la méthode visuelle

I.1.Principe

La titration polyélectrolytique ou colloïdale peut être réalisée de deux façons:

- un titrage direct avec un polymère de charge opposée.
- un titrage en retour dans lequel une quantité définie d'un polymère cationique (PDDA) est ajouté à la solution à titrer, et dont l'excédent est dès lors titré par un polyélectrolyte anionique (PVSK) en utilisant comme un indicateur cationique, l'ortho-toluidine bleu (o-Tb, 3-amino-7-diméthylamino- 2-méthyl-phénothiazine-5-ium chlorure).

La réaction de stœchiométrie 1:1 entre le polymère cationique, le polymère anionique et l'indicateur est représentée schématiquement dans la Figure 1. Dans un premier temps, le PVSK se lie au polymère cationique (PDDA), dont il neutralise les charges. En second lieu, l'excédent du polyélectrolyte anionique réagit avec l'indicateur (ortho-toluidine bleue,o-Tb) dont il provoque le changement de couleur. Selon Kam et Gregory (1999), ce changement de couleur est attribué à une interaction des molécules de colorant les unes aux autres, qui se produit lorsque la distance entre ces molécules est très faible (< 1 nm). Par ailleurs, en plus des faibles distances, il est nécessaire que le polymère anionique ait une forte densité de charge pour avoir le changement dans le spectre d'absorption d'o-Tb et donc qu'un changement de couleur se réalise.

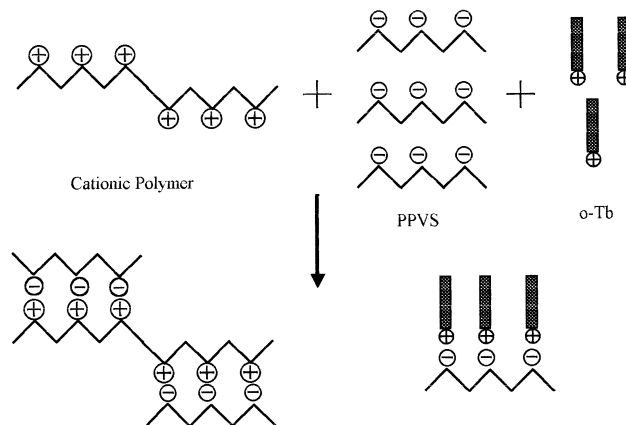


Figure 1 : Illustration schématique de l'interaction d'un polymère cationique avec un polyélectrolyte anionique selon Kam et Gregory (1999)

I.2. Etalonnage des polymères

Le PVSK commercial étant impur, il peut libérer des résidus solides en solution. Il est donc nécessaire de le calibrer. Pour se faire, le Bromure d'hexadécylcéthyl-triméthylammonium (CTAB) est utilisé, du fait qu'il se lie fortement aux chaînes de PVSK. Le protocole utilisé est le suivant :

- Remplir un bécher de 50 ml d'eau
- Ajouter 3 ml de CTAB (1 meq/L)
- Puis ajouter trois gouttes de solution d'o-Tb
- Agiter la solution pour bien l'homogénéiser
- Titrer la solution avec Le PVSK jusqu'à ce que la couleur de la solution change du bleu au rouge-violet.

Nous répétons ce protocole avec un échantillon à blanc, contenant la même quantité d'indicateur. Cette procédure de titrage est également répétée pour la le polymère cationique, en utilisant le PVSK dont on n'a préalablement déterminé la charge.

La charge des polymères (méq) est calculée suivant la relation ci-dessous :

$$\text{Charge (méq)} = \text{charge (méq/g)} * \text{volume (L)} * \text{concentration (g/L)}$$

II. Exemple de calcul

II.1. Titrage direct

À pH 10, le volume de PVSK à partir duquel on obtient un changement de couleur de l'indicateur est de 42,3 mL et sa charge vaut 0,68 méq/g. Par ailleurs, la concentration de PVSK est de 50 mg/L.

La charge de PVSK sera donc calculée comme suit : $42,3 * 50 * 0,68 / 10^6 = 1,4 * 10^{-3}$ méq

La charge du blanc étant indépendante, celle-ci vaut $5,9 * 10^{-5}$ méq

Si on prend l'exemple du $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$ avec une masse de 29 mg, sa charge sera de :

$$\text{Charge } \text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 = (1,4 * 10^{-3} - 5,9 * 10^{-5}) / 0,029 = 47,55 \mu\text{eq/g}$$

II.2. Titration en retour

Nous prenons l'exemple d'une biomasse algale provenant du chenal. À pH 6, le volume de PVSK à partir duquel on obtient un changement de couleur de l'indicateur est de 47,2 mL et sa charge vaut 0,55 méq/g. Par ailleurs, la concentration de PVSK est de 50 mg/L. En outre, le volume de PDDA utilisé est de 60 mL, sa concentration de 5 mg/L et sa charge est 5,92 méq/g. Pour un volume algal de 100 mL dont la concentration vaut 410 mg/L, les charges se calculent comme ci-dessous :

La charge totale de PDDA = $60 \times 5 \times 5,92 = 1,78 \text{ } \mu\text{eq}$. La charge de PVSK nécessaire pour titrer l'excédent de PDDA = $47,2 \times 50 \times 0,55 / 10^6 = 1,3 \text{ } \mu\text{eq}$. La charge du blanc est de $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{eq}$

$$\text{La charge algale} = - (1,78 - 1,3 - 0,093) / (0,1 \times 0,41) = - 9,44 \text{ } \mu\text{eq/g}$$

I. Détermination du rapport de masse entre algue et flocculant

Pour le calcul des rapports de masse, il est nécessaire de déterminer la masse théorique en flocculant nécessaire à la neutralisation des charges algales.

I.1. Détermination de la masse théorique

Nous présentons un exemple de calcul à pH 10, pour une suspension algale du CAHR dont les MES sont de 354 mg/L, avec l'utilisation de l'hydroxyapatite comme flocculant.

- À pH 10, la charge du mélange algal est $-6 \mu\text{eq/g}$ et celle de l'hydroxyapatite est de $19,21 \mu\text{eq/g}$. Pour un volume algal de 600 mL, la masse algale correspondante est $0,6 \text{ L} \times 0,354 \text{ g/L}$ ce qui vaut : $0,212 \text{ g}$.
- Le rapport de charge entre algue et l'hydroxyapatite vaut : $6/19,21 = 0,31 \mu\text{eq algue}/\mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.
- La masse théorique en $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ correspondent à une neutralisation totale de la charge algale suivant une stœchiométrie 1:1 est : **$0,212 \times 0,31 = 66,43 \text{ mg}$**

Les tests de floculation sont réalisés pour chaque pH, en faisant varier les différentes doses de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, en combinant la masse théorique à un facteur pris arbitrairement de sorte à encadrer la masse théorique avec doses inférieures et supérieures à celle-ci comme ci-dessous :

- Dans le 1^{er} bécher : $\text{dose}_1 = \text{masse}_{\text{théorique}} / 1,5 = 44,23 \text{ mg}$
- Dans le 2^{ème} bécher : $\text{dose}_2 = \text{masse}_{\text{théorique}} / 1,2 = 55,28 \text{ mg}$
- Dans le 3^{ème} bécher : $\text{dose}_3 = \text{masse}_{\text{théorique}} = \mathbf{66,43 \text{ mg}}$
- Dans le 4^{ème} bécher : $\text{dose}_4 = 1,2 \times \text{masse}_{\text{théorique}} = 79,81 \text{ mg}$
- Dans le 5^{ème} bécher : $\text{dose}_5 = 1,5 \times \text{masse}_{\text{théorique}} = 99,51 \text{ mg}$

I.2. Rapport de masse

Ce rapport dans chaque bécher est obtenu en divisant la dose introduite dans chaque bécher par la masse algale totale.

- Dans 1^{er} bécher : $r_1 = \text{dose}_1 / \text{masse algale} = 44,23/212 = 0,22 \text{ g Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{g d'algue}$
- Dans le 2^{ème} bécher : $r_2 = \text{dose}_2 / \text{masse algale} = 55,28/212 = 0,28 \text{ g Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{g d'algue}$
- Dans le 3^{ème} bécher : **$r_3 = \text{dose}_3 / \text{masse algale} = 66,43/212 = 0,33 \text{ g Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{g d'algue}$**
- Dans le 4^{ème} bécher : $r_4 = \text{dose}_4 / \text{masse algale} = 79,81/212 = 0,41 \text{ g Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{g d'algue}$
- Dans 5^{ème} bécher : $r_5 = \text{dose}_5 / \text{masse algale} = 99,51/221 = 0,50 \text{ g Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \text{g d'algue}$

À la fin du test, nous prélevons un échantillon du surnageant dans chaque bécher et mesurons l'absorbance à 695 nm, à l'aide du spectromètre UV/VIS lambda 14 (Perkin Elmer). L'efficacité de floculation est donnée par : (Eq. 1)

$$E.F (\%) = (D.Oi - D.Os) * 100 + D.Oi \text{ (eq.1)}$$

Où D.Oi est la densité initiale avant l'essai

D.Os est la densité du surnageant après l'essai

Nous déduisons alors le rapport permettant d'obtenir le rendement de floculation maximum.

II. Détermination du rapport $\mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$

Ce rapport permet de définir la stœchiométrie de la réaction et est obtenu en divisant le rapport de masse par le rapport de charge.

- Dans 1^{er} bécher : $r_1 = 0,22/0,31 = 0,7 \mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$
- Dans 2^{ème} bécher : $r_2 = 0,28/0,31 = 0,8 \mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$
- Dans 3^{ème} bécher : **$r_3 = 0,33/0,31 = 1 \mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$**
- Dans 4^{ème} bécher : $r_4 = 0,41/0,31 = 1,2 \mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$
- Dans 5^{ème} bécher : $r_5 = 0,5/0,31 = 1,4 \mu\text{eq Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} / \mu\text{eq algal}$

Ce rapport étant de l'ordre de 1 à la dose théorique, nous en déduisons que la réaction se déroule avec une stœchiométrie 1 : 1

Annexe 3

I. Description des essais de traçage (en batch)

La détermination du temps et de la vitesse de l'écoulement dans le CAHR pilote est obtenue grâce à un essai de traçage au sel.

I.1.Méthode expérimentale

La méthode consiste à injecter instantanément 80g du sel (NaCl) dans le bassin (le sel était initialement dissous dans un volume de 1L d'eau prélevé du pilote). La quantité de sel est fixée de sorte que la conductivité pour le premier pic soit aux alentours de 8 mS/cm, afin de rester dans la gamme quasi linéaire du conductimètre. On relève ensuite, à l'aide d'une mesure en continu, la conductivité avec une sonde de type YSI 6920 placée à une distance raisonnable du point d'injection pour permettre un bon mélange du traceur dans l'effluent du chenal pilote. Cette sonde de conductivité a été raccordée à un acquiiseur de données. Avec une fréquence d'acquisition programmée pour obtenir des mesures chaque seconde. Le but de cet essai est de déterminer le temps et la vitesse de circulation de l'eau dans le CAHR.

I.2.Protocole de mesure

Pour cet essai nous avons procédé comme suit :

1. peser 80 g de sel
2. Dissoudre cette quantité de sel dans un petit volume d'eau du chenal et porté le tout à 1L
3. Raccordée la sonde de conductivité à un acquiiseur de données avec une fréquence d'acquisition programmée pour obtenir des mesures chaque seconde
4. Disposer la sonde dans le chenal à une distance raisonnable du point d'injection pour permettre un bon mélange du traceur dans l'effluent du chenal pilote puis la mettre en marche
5. Injecter instantanément la solution de sel préparée au préalable
6. Relever à l'aide d'une mesure en continu, la conductivité avec une sonde de type YSI 6920

I.3. Temps de circulation (T)

T représente temps mis par le traceur (NaCl) pour faire une boucle dans le pilote, correspondant au temps entre deux pics. Ce temps de circulation correspond à l'intervalle de temps entre deux pics successifs de la courbe de réponse d'un essai de traçage. Après avoir repéré le temps correspondant à chaque pic maxima (T_{pic}), nous avons calculé le temps de circulation. Ce temps se calcule selon El Ouarghi *et al.* (2000) de la manière suivante :

$$T = T_{pic}(n) - T_{pic}(n - 1) \text{ (eq.1)}$$

I.4. La vitesse de circulation du liquide

La vitesse de circulation du liquide (U_c), paramètre qui intervient dans le dimensionnement du chenal algal. Selon El Ouarghi *et al.* (2000), la vitesse se calcul de la manière qui suit :

$$U_c (\text{cm} / \text{s}) = \frac{\text{Longueur .de .réacteur (cm)}}{\text{Temps .de .circulation } n.(s)} \text{ (eq.2)}$$

II. Réponse du Traçage

La réponse du traceur suite à une injection ponctuelle (impulsion) nous montre plusieurs pics résultant de la recirculation des eaux. L'amplitude des pics diminue avec les différents passages suite à l'atténuation du traceur. De même, une augmentation de la largeur des pics est constatée à cause de la dispersion du traceur. Cette courbe nous permet de pouvoir déterminer le temps et la vitesse de circulation de l'effluent dans le chenal.

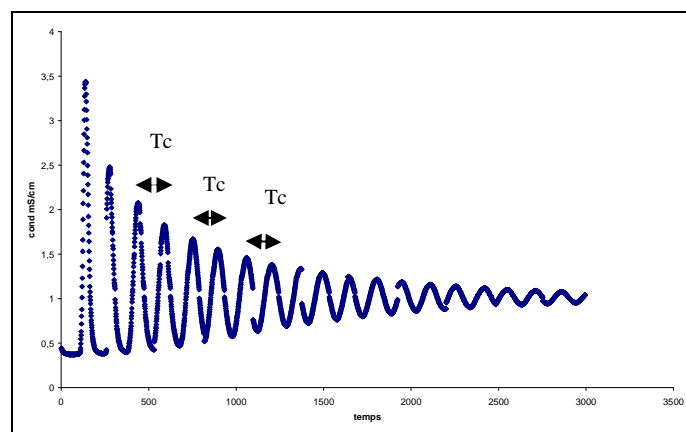


Figure 1 : Réponse du conductimètre après injection ponctuelle de sel dans le pilote

II.1. Temps de circulation (T)

Le tableau 1 présente les valeurs expérimentales obtenues pour l'essai de traçage en utilisant une pompe à air. On calcule ensuite le T moyen de circulation soit 152,34 s dans le cas présent. Ces temps seront utilisés pour la détermination de la vitesse de circulation selon l'équation 1.

Tableau 1 : Détermination du temps de circulation et de la vitesse du liquide

Numéro de pics	T_{pic} (s)	Uc (cm / s)	$T = T_{pic}(n) - T_{pic}(n - 1)$
1	142	14,18	137
2	279	11,84	164
3	443	13,12	148
4	591	11,77	165
5	756	13,30	146
6	902	11,99	162
7	1064	13,30	146
8	1210	11,77	165
9	1375	15,41	126
10	1501	12,95	150
11	1651	11,91	163
12	1814	13,77	141
13	1955	11,84	164
14	2119	12,95	150
15	2269	11,91	163
16	2432	15,41	126
17	2558	12,37	157
18	2715	12,29	158
19	2873	11,84	164

II.2. La vitesse de circulation du liquide

Les valeurs obtenues dans nos expérimentations sont indiquées dans le tableau ci-dessus (tableau 1). Elles varient entre 12 et 14 cm/s avec une moyenne de 12,84 cm/s. cette vitesse moyenne se situe dans la gamme des valeurs généralement rapportée dans la littérature. Notons qu'une analyse plus détaillée réalisée par Zouhir (2008) de ces essais de traçage permet d'ajuster très correctement l'équation de Voncken et d'obtenir un nombre de Péclet en vue de la modélisation hydrodynamique poussée pour le CAHR.

Annexe 4

I .Identification et dénombrement des cellules algales

Le dénombrement et l'observation des cellules algales sont réalisés au microscope à épifluorescence (figure 1) sous lumière bleue sans coloration préalable d'une part et d'autre part, par microscope optique et d'une cellule de comptage de type Malassez à partir d'échantillons régulièrement prélevés du chenal (échantillons stockés dans une solution formol et conservés à 4°C à l'obscurité).

Pour l'observation au microscope à épifluorescence, l'échantillon est conditionné de la manière suivante :

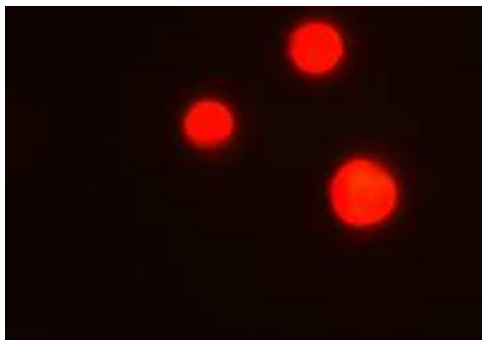
Placer 100 mL d'échantillon formolé dans un tube Eppendorf autoclavé

- ❖ Filtrer l'échantillon additionné de 3,5 ml d'eau filtrée (porosité 0,2µm) sur une membrane en polycarbonate d'une porosité de 2 µm (millipore GTBP) à l'aide d'une unité de filtration à verre frité stérile
- ❖ Retirer l'entonnoir de filtration en laissant la pompe à vide en fonctionnement pour sécher le filtre puis arrêter la pompe.
- ❖ Placer une goutte d'huile à immersion sur une lame, placer le filtre sur cette goutte et placer sur le filtre une lamelle sur laquelle une goutte d'huile d'immersion a été préalablement déposée.
- ❖ Observation microscopique.

Au microscope à épifluorescence, les cellules algales sont colorées en rouge sous lumière bleue (figure 2a). Pour la biomasse bactérienne, nous avons eu à procéder à une coloration préalable des bactéries avec du SYBER green I qui fluorescent en vert sous lumière bleue (figure 2b).

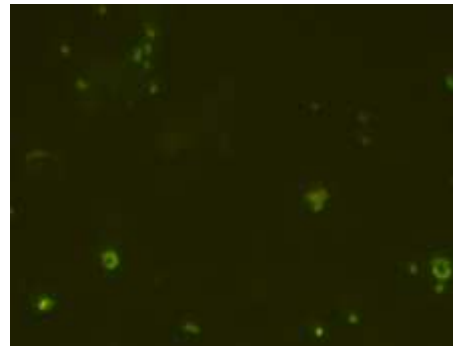


Figure 1 : Photographie du microscope à épifluorescence (LEICA DMR)



a

Observation des microalgues en épifluorescence
excitation de 446-500 nm et émission > 590 nm



b

Coloration des bactéries par SYBR Green excitation
de 446-500 nm et émission > 590 nm

Figure 2 : Visualisation de la biomasse algale et bactérienne au microscope à épifluorescence

II. Mesure de l'activité photosynthétique

II.1. Utilisation de la fluorescence variable

Le but de ces essais est de déterminer l'efficacité de la photosynthèse par mesure de la vitesse de transport des électrons en fonction du flux de photons photosynthétique reçu par la suspension algale. Pour cette étude nous avons utilisé l'appareil portable Handy-PEA qui permet d'effectuer des mesures de la fluorescence à partir d'un petit volume de la suspension algale (de l'ordre du millilitre) placée dans une cuvette spécialement adaptée à la sonde. Le

fluorimètre que nous avons utilisé comporte une source de lumière LED (light emitting diodes) produisant une lumière d'excitation rouge (maximum d'intensité à 660 nm).

Le protocole de mesure était le suivant : les algues sont d'abord adaptées à l'obscurité pendant 15 minutes sous aération. Pendant l'enregistrement d'une seule courbe d'induction, l'appareil acquiert une valeur de fluorescence toutes les 10 microsecondes pendant les 2 premières millisecondes d'éclairement, puis toutes les 100 microsecondes par la suite.

Pour la mesure nous avons procédé comme suit :

1. Prélever 50 mL de la suspension dans le chenal
2. Adapter l'échantillon à l'obscurité pendant 15 minutes sur agitateur magnétique dans une bouteille noire.
3. À l'aide d'une pipette, transférer 500 μL de la suspension dans la cuvette de mesure.
4. Appliquer le protocole de mesure programmé dans le logiciel Handy-PEA

Celui-ci a été programmé de la manière suivante :

5 'éclairs saturants' de lumière d'une durée de 0,3 s (intensité de $30000 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), séparés par des intervalles de 100 s au cours desquels les algues sont adaptées à des intensités lumineuses continues croissantes (0, 50, 100, 200, 400 et $800 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Lors de chaque éclair saturant, la fluorescence est mesurée à des longueurs d'onde supérieures à 710 nm à raison d'une mesure toutes les 10 microsecondes pendant les 2 premières millisecondes d'éclairement, puis toutes les 100 microsecondes par la suite.

5. Acquisitions des données à partir du logiciel Handy-PEA

La vitesse du transport d'électrons (ETR) est égale au produit du rendement photochimique du PSII, ΦPSII , et du flux de lumière absorbée par le PSII (ABS_{PSII}) dans l'échantillon (Genty et al., 1989; Maxwell et Johnson, 2000).

$$\text{ETR} = \Phi\text{PSII} \times \text{ABS}_{\text{PSII}} = \Phi\text{PSII} \times \text{PFD} \times L \times \alpha \quad (\text{eq. 3})$$

où PFD est l'intensité de la lumière incidente ($\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), L est la proportion de lumière absorbée par l'échantillon par rapport à la lumière incidente et α est le coefficient de partage de la lumière absorbée entre les deux photosystèmes (on admet souvent que α vaut 0,5).

En pratique, il est souvent difficile d'évaluer les facteurs L et α . On se borne alors à calculer le produit de ΦPSII par l'intensité de la lumière incidente (PFD). On obtient ainsi une valeur relative d'ETR, ETR_{rel} . L' ETR_{rel} n'est pas une mesure absolue de la vitesse de transport d'électrons, mais est proportionnel à cette vitesse.

$$\text{ETR}_{\text{rel}} = \Phi\text{PSII} \times \text{PFD} / \text{ETR} \quad (\text{eq. 4})$$

ΦPSII est calculé de la façon suivante :

$$\Phi\text{PSII} = \frac{F'_V}{F'_M} = \frac{F'_M - F_S}{F'_M} \quad (\text{eq. 5})$$

Où F'_M est l'intensité de fluorescence maximale pendant l'éclair saturant et F_S est l'intensité de fluorescence initiale au début de cet éclair.

La mesure de l' ETR_{rel} en fonction de l'intensité lumineuse permet d'établir une courbe de saturation du transport d'électrons sur une échelle relative comparable d'un échantillon à un autre.

II.2. Utilisation de la méthode oxymétrique

Le but de ces essais est d'obtenir la courbe de saturation de la photosynthèse en fonction du flux de photons photosynthétiques à partir d'un petit volume de la suspension algale placée dans une cuvette spécialement adaptée. Cette mesure permet de caractériser l'efficacité de l'activité photosynthétique des algues en termes de vitesse de dégagement net d'oxygène. L'appareillage (figure 3) de mesure utilisé pour cette mesure est constitué d'une source d'excitation de la fluorescence, d'un détecteur de fluorescence, d'une source de lumière actinique, d'une source de lumière saturante de la photosynthèse, un détecteur d'oxygène (électrode de Clark) et un agitateur. Le système de commande comprend un fluorimètre, une commande de la lumière actinique et saturante, un système de contrôle de l'électrode et un ordinateur de contrôle.

Pour la mesure nous avons procédé comme suit :

- Prélever 50 ml de la suspension dans le CAHR
- Adapter l'échantillon à l'obscurité, pendant 15 min sur agitateur magnétique dans une bouteille noire,
- introduire 2,5 ml de la suspension algale dans la cuve de mesure
- Calibration de la lumière :

Au travers du menu contextuel (Menu configuration, Light-table, Calibrate, ChA)

Introduire 500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ comme valeur initiale de l'intensité puisque l'ordinateur se déclenche à 50 % de l'intensité maximale de mesure. Par la suite la valeur de 1000 $\mu\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ est introduite de nouveau puisque l'ordinateur passe à 100% de l'intensité.

Calibration de l'oxygène :

La calibration de l'oxygène passe par deux étapes. La première consiste à désoxygéner l'eau placée dans la cuvette. La seconde étape est celle de la « saturation » ou mise en équilibre de l'eau en oxygène.

Afin de mettre à zéro la calibration, il est nécessaire d'introduire une pincée de dithionite de sodium pour réduire l'oxygène présent dans l'eau. La valeur de zéro n'est souvent pas atteinte compte tenu de l'existence d'un courant résiduel en l'absence d'oxygène.

Pour « saturer » ou mettre en équilibre en d'oxygène, il faut retirer l'eau désoxygénée, bien rincer la cuvette et remettre à nouveau de l'eau déminéralisée.

Choix de la table de lumière :

La table de lumière comprend 3 colonnes. La première colonne indique les étapes, la seconde présente l'intensité lumineuse à chaque étape et la dernière est dédiée au temps. L'intensité de la lumière évolue par paliers successifs de 0 à 800 $\mu\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les intervalles de temps sont des multiples de 1,07 s.

Afin de synchroniser les éclairs saturants et la table de lumière, l'enregistrement démarre 20 s après le déclenchement des éclairs.

- Régler les axes pour l'oxygène et la fluorescence

- Acquisition des données

L'acquisition de données se fait en suivant les onglets suivants :

Menu configuration, Acquisition, Reading trace: 10000, Reading/S: 5, accepter

Cette démarche nous permet d'obtenir 2000 secondes d'enregistrement.

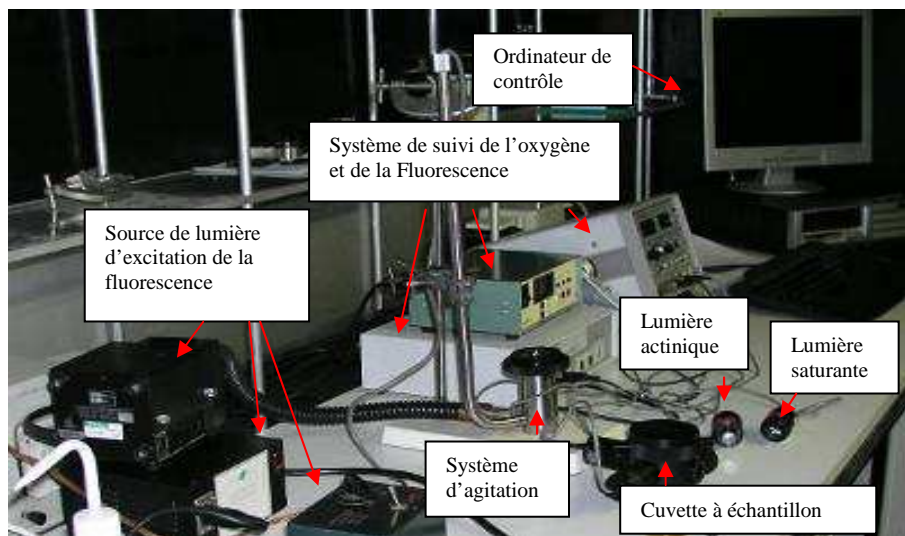


Figure 3 : Dispositif expérimental de mesure de l'activité Photosynthétique des microalgues

I. Évolution de la densité algale et des matières en suspensions (MES) du CAHR d'Arlon

La figure 1 représente les variations de la densité algale et des MES au cours du temps. Sur cette figure on constate que la biomasse atteint 440 mg/L au 132^e jour, ce qui correspond à une densité de $5,7 \cdot 10^7$ cellules/mL (Période III : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j). Au 135^e jour, la densité chute brutalement à $1,5 \cdot 10^5$ cellules/mL (Période III : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j), pour une biomasse fraîche correspondante de 122 mg/L soit un taux de 72 % de séparation de la biomasse de la phase liquide. Cette baisse de la densité algale et des MES dans la phase liquide est associée à l'agrégation des cellules algales en floccs d'algues « autofloculation ». L'observation microscopique de l'apparence des cellules algales avant et après la chute de la densité algale et des MES a permis de voir que les cellules à 90 jours sont encore largement dispersées alors qu'après 135 jours, celles-ci sont rassemblées en amas dont les tailles varient entre 700 µm et 1 mm. Bien que la présence d'ions inorganiques présents dans l'effluent soit les plus soupçonnés d'être impliqués dans le phénomène d'autofloculation, il n'en demeure pas moins que la sécrétion de biopolymères non étudiée dans notre étude (polysaccharides, protéine, acides nucléiques, lipides) par les algues, produits en grande quantité en phase de croissance exponentielle pourraient avoir facilité la floculation des algues tout comme l'avait déjà montré Lavoie et De la Noüe (1984).

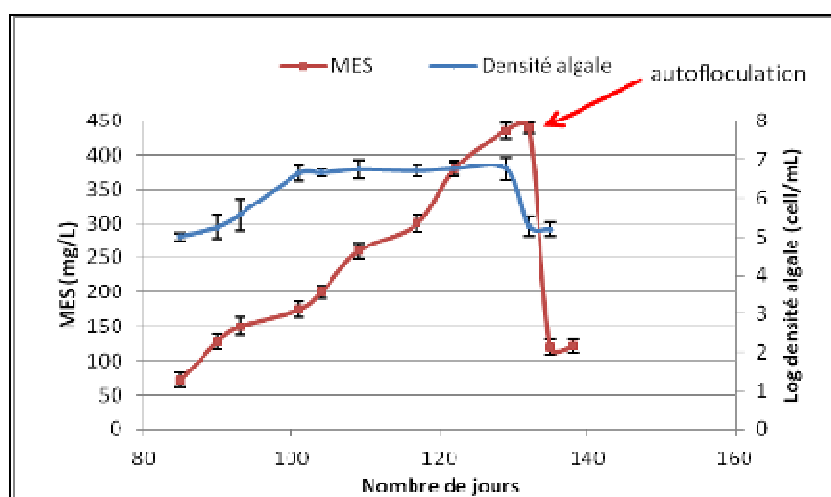


Figure 1 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période III

Durant la période IV (8 jours, 350 Kg DBO₅/ha.j) la biomasse du CAHR est restée stable avec une concentration $3 \cdot 10^6$ cellules/mL correspondant à une biomasse fraîche de 260

mg/L. Par contre, sur la figure 2, la densité algale augmente de 1.10^5 cellules/mL au début de l'ensemencement pour atteindre $5,5.10^6$ cellules/mL au 519^e jour (période V : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j. À cette densité maximale correspondante une biomasse fraîche maximale de 320 mg/L. Ce résultat montre que la charge de 250 kg DBO₅/ha.j et la forte intensité lumineuse (570 W/m²) ainsi que le temps d'éclairage élevé (16 heures) permettent une bonne croissance de la biomasse. Toutefois, au 533^e jour (période V : 8 jours, 250 kg DBO₅/ha.j) la densité algale chute brutalement à $1,9.10^5$ cellules/mL, coïncidant avec la baisse des MES à 94 mg/L (figure 2) soit un taux de 71 % de séparation. Par ailleurs, nous enregistrons parallèlement à ces baisses de densité algale et de MES dans le CAHR, l'établissement de l'autofloculation. L'autofloculation des algues est enregistrée après cette phase de croissance des algues comme l'indique le nombre de cellules algales et les MES (figure 2). La densité algale de $5,5.10^6$ cellules/mL et les MES de 320 mg/L sont traduites par une déstabilisation du CAHR. L'effet d'auto-ombrage combiné à l'adsorption des phosphates de calcium (notamment les formes contenant le chlore ou le fluor) précipités dans le CAHR conduit à la floculation et la sédimentation des algues. En effet, la précipitation des sels inorganiques avec les cellules algales avait déjà été évoquée dans la littérature (Beneman et al., 1980; Sukenik et Shelef, 1984; Sukenik *et al.*, 1985; Lavoie et De la Noüe, 1987; El Halouani, 1990; El Halouani *et al.*, 1992). Les observations microscopiques de l'apparence des cellules algales ont montré que les cellules à 480 jours étaient encore largement dispersées alors qu'après 535 jours, celles-ci se sont rassemblées en amas dont la taille peut atteindre entre 500 et 700 µm.

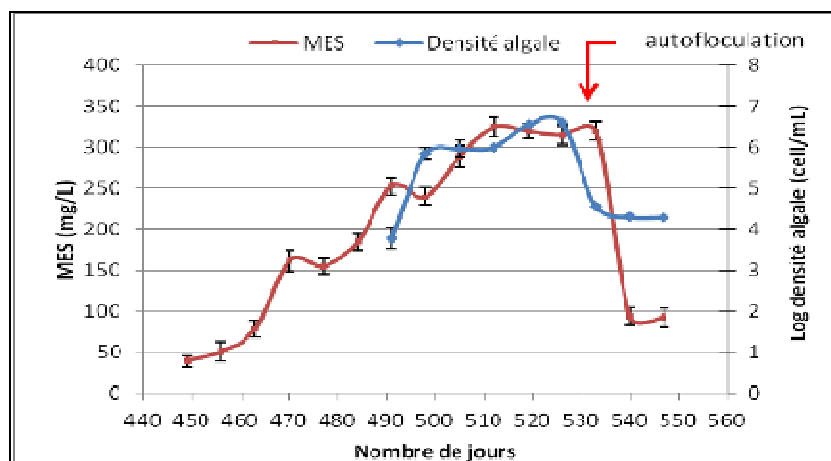


Figure 2 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du du CAHR durant la période V

Également sur la figure 3, la densité algale atteint $6,8 \cdot 10^6$ cellules/mL au 670^e jour (période VI : 10 jours, 250 kg DBO₅/ha.j). La valeur de la biomasse fraîche correspondante est de 380 mg/L. Ce résultat, bien que faible par rapport à ceux obtenus dans les précédentes périodes d'étude, montre que l'effet de la réduction de la charge surfacique peut être compensé par l'augmentation de l'intensité à 570 W/m² et l'agitation avec une vitesse de 14,5 cm/s. Cependant, au 677^e jour (période VI), on enregistre une baisse brutale de la densité et des MES. En effet, la densité décroît de $6,8 \cdot 10^6$ cellules/mL à $1 \cdot 10^5$ cellules/mL tandis que les MES chutent à 154 mg/L, soit un taux de séparation de 60 %. La baisse de la densité algale et des MES, est associée à l'agrégation des cellules algales en flocs d'algues « autofloculation ». Bien que des processus de co-floculation entre les bactéries et les cellules algales évoqués par Eisenberg *et al.* (1981) et Gutzeit *et al.* (2005) puissent se produire, cela ne suffirait pas à expliquer l'autofloculation des algues. Certes, la présence de bactéries filamenteuses (non étudié dans notre étude) qui s'attaquent aux algues mortes, ainsi qu'aux biopolymères extracellulaires ou intracellulaires libérés lors de la lyse de cellules âgées pourrait faciliter l'obtention de l'autofloculation, il n'en demeure pas moins que la précipitation des phosphates de calcium (plus particulièrement les formes substituées contenant le chlore ou le fluor) est le principal moteur de l'autofloculation. Les observations microscopiques de l'apparence des cellules algales ont montré que les cellules à 650 jours sont encore largement dispersées alors qu'après 690 jours, celles-ci sont rassemblées en amas dont la taille peut atteindre entre 500 et 600 μ m.

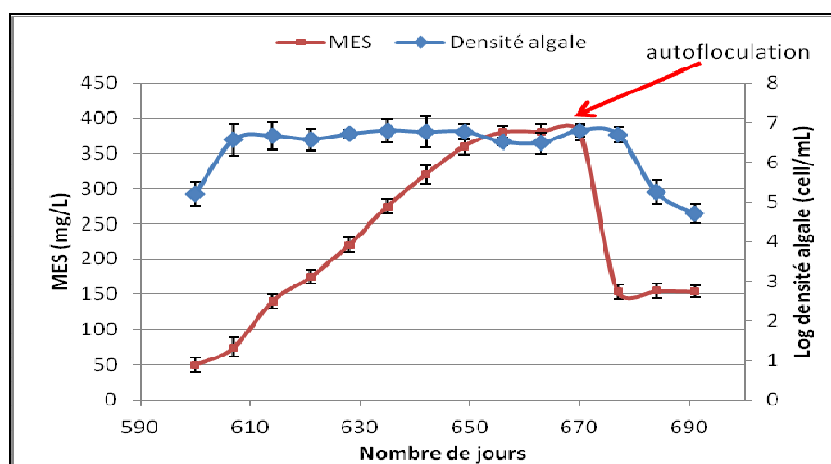


Figure 3 : Évolution temporelle de la densité et des MES à la sortie du CAHR durant la période VI

II. Évolution des ions orthophosphates et calciums du chenal pilote d'Arlon

Les figures 4 et 5 montrent la variation des Ca^{2+} et PO_4^{3-} au cours de la période III. Sur

ces figures on observe que du 80^e jour au 125^e jour (période III : 8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j) les concentrations en Ca²⁺ et PO₄³⁻ dans l'effluent de sortie non filtré du CAHR oscillent respectivement entre 1,5 et 1,85 mM et entre 0,08 et 0,1 mM. Au 134^e jour, les concentrations en PO₄³⁻ et Ca²⁺ décroissent respectivement de 0,1 mM à 0,08 mM et de 1,85 mM à 1,75 mM. Ces résultats sont obtenus en parallèle avec l'établissement dans le chenal de la formation spontanée de floes d'algues. Sur base des concentrations filtrées et non filtrées en sortie du chenal nous établissons que les concentrations respectives en calcium et orthophosphate de 1,75 mM et 0,098 mM favorisent l'autofloculation des microalgues dans le chenal. Nos résultats se situent dans la gamme de valeurs obtenues par Moutin *et al.* (1992). Ces auteurs ont montré que les concentrations en Ca²⁺ de 1,25 à 3,75 mM et des pH compris entre 8 et 10 induisent la précipitation de phosphates de calcium qui s'adsorbe avec les algues. Le calcul des indices de saturation (IS) de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,75 mM en Ca²⁺ et 0,098 mM en PO₄³⁻ est résumé dans le tableau 1.

Tableau 1: Calcul des indices de saturation pour Ca²⁺ = 1,75 mM et PO₄³⁻ = 0,098 mM

Composés	Kps ¹⁸¹⁹	Q ²⁰	IS = Log (Q/Kps)
CaCO ₃	3,9810 ⁻⁹	1,63.10 ⁻⁷	1,61
Ca(HPO ₄)	1,26.10 ⁻⁷	1,87.10 ⁻⁷	0,17
Ca(HPO ₄).2H ₂ O	1,26.10 ⁻⁷	1,87.10 ⁻⁷	0,17
Ca ₄ H(PO ₄) ₃	3,98.10 ⁻⁴⁹	9,22.10 ⁻⁴²	7,36
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,99.10 ⁻²⁷	2,25.10 ⁻²²	5,05
Ca ₃ (PO ₄) ₂	6,31.10 ⁻²⁶	2,25.10 ⁻²²	3,55
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	1,58.10 ⁻⁵⁸	9,65.10 ⁻³⁹	19,78
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	3,16.10 ⁻⁶¹	5,03.10 ⁻³⁹	22,20
Ca ₅ (PO ₄) ₃ Cl	6,31.10 ⁻⁶¹	2,69.10 ⁻³⁷	23,63
Ca ₅ (PO ₄) _{2,5} (CO ₃) _{0,5} F _{1,36} (OH) _{0,14}	3,16.10 ⁻⁵²	6,99.10 ⁻⁴⁰	12,34
Ca _{4,658} Mg _{0,072} Na _{0,18} (PO ₄) _{2,4} (CO ₃) _{0,6} F _{1,24}	6,31.10 ⁻⁵⁸	3,47.10 ⁻³⁸	19,74
CaMg(CO ₃) ₂	1,99.10 ⁻¹⁷	1,56.10 ⁻¹⁴	2,89
Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄	1,07.10 ⁻³⁰	1,44.10 ⁻²⁸	2,13
Mg ₃ (PO ₄) ₂	6,31.10 ⁻²⁸	4,60.10 ⁻²³	4,86
Mg ₂ (OH) ₃ Cl.4H ₂ O	1.10 ⁻²⁶	6,41.10 ⁻²²	4,81
MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O	6,9.10 ⁻¹⁴	1,3.10 ⁻¹³	0,27

¹⁹ Q (mol/L) est le produit d'activité ionique

²⁰ Kps est le produit de solubilité

Le tableau 1 montre que, les conditions de précipitation de plusieurs composés sont atteintes desquels cinq composés ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$) présentent le plus grands indice de saturation. De ces cinq composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ dispose du plus grand IS, il devrait précipiter en premier.

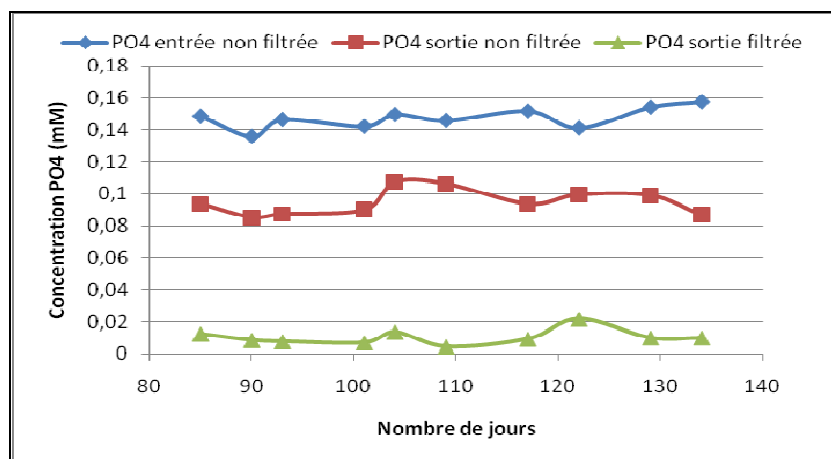


Figure 4 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphates dans le CAHR à Arlon en période III

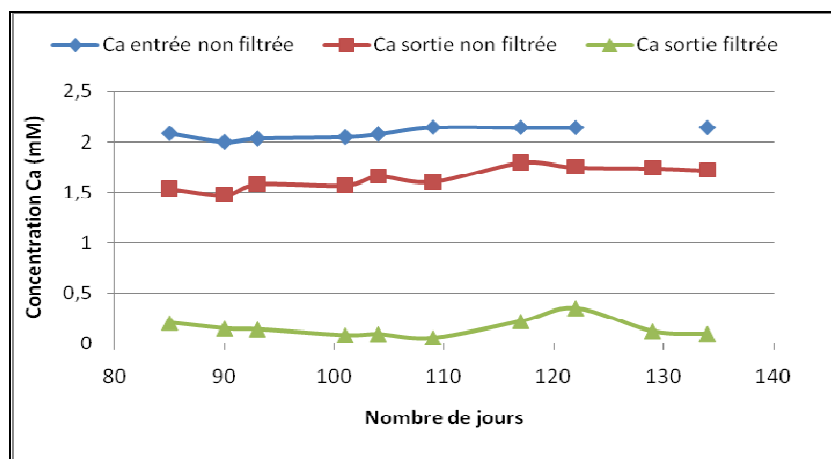


Figure 5 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR à Arlon en période III

Sur les figures 6 et 7 qui montrent la variation des Ca^{2+} et PO_4^{3-} au cours de la (période V : 8 jours, 350 kg $\text{DBO}_5/\text{ha.j}$), on observe que du 477^e jour au 505^e jour les concentrations en PO_4^{3-} dans l'effluent de sortie non filtré du CAHR oscillent respectivement entre 0,12 mM à 0,18 mM avant de se stabiliser à 0,17 mM au 512^e jour tandis que la concentration en ions calciums oscille autour de 1,7 mM. A partir 533^e jour, les concentrations en orthophosphates

et calcium décroissent respectivement à 0,1 mM et 1,5 mM. Ces résultats sont obtenus en parallèle avec l'établissement dans le chenal de la formation spontanée de floccs d'algues. Sur base des concentrations filtrées et non filtrées en sortie du chenal, nous établissons que les concentrations respectives en calcium et orthophosphate de 1,75 mM et 0,11 mM favorisent l'autofloculation des microalgues dans le chenal. Nos résultats sont différents de ceux obtenus par Badri (1998) qui obtient, une bonne récolte des algues avec des concentrations en PO_4^{3-} et Ca^{2+} respectives de 0,1 mM et 3,15 mM à pH 11. Nos résultats sont également différents de ceux de Dekayir (2008), qui obtient une meilleure récolte des algues pour concentrations en Ca^{2+} et PO_4^{3-} respectives de 3 et 0,1 mM. La différence entre les valeurs de la littérature et nos résultats pourrait s'expliquer par le fait que ces auteurs n'ont défini que les concentrations ajustées pour obtenir la floculation des algues et non les concentrations ayant réellement précipité avec les floccs d'algues. Le calcul des indices de saturation (IS) de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,75 mM en Ca^{2+} et 0,11 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau 2. Dans ce tableau, on voit que les conditions de précipitation de plusieurs composés sont atteintes desquels, quatre composés ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$) présentent le plus grand indice de saturation. De ces quatre composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ dispose du plus grand IS, sur base de la thermodynamique, il devrait précipiter en premier.

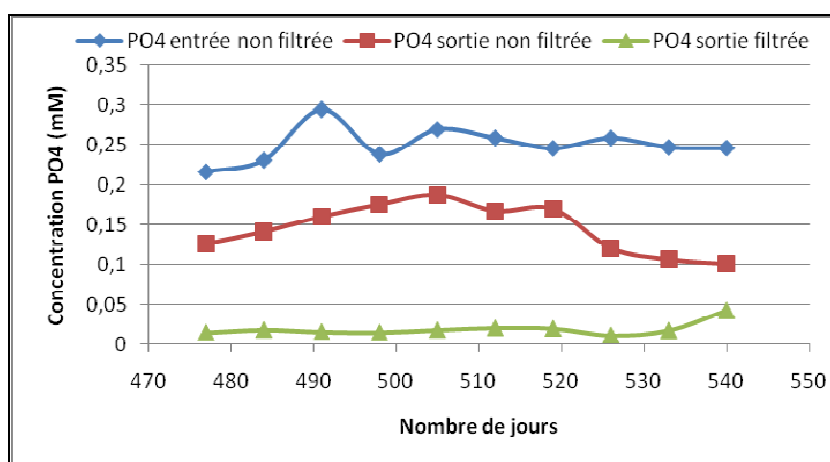


Figure 6 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphates dans le CAHR à Arlon en période V

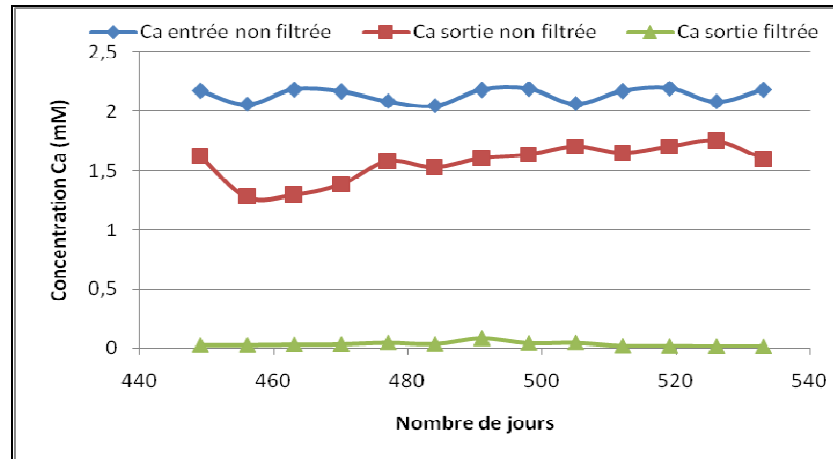


Figure 7 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR à Arlon en période V

Tableau 2: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,75 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,11 \text{ mM}$

Composés	Kps	Q	IS = Log (Q/Kps)
CaCO_3	$3,98.10^{-9}$	$1,99.10^{-7}$	1,70
$\text{Ca}(\text{HPO}_4)$	$1,26.10^{-7}$	$2,24.10^{-7}$	0,25
$\text{Ca}(\text{HPO}_4).2\text{H}_2\text{O}$	$1,26.10^{-7}$	$2,24.10^{-7}$	0,25
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,98.10^{-49}$	$1,87.10^{-41}$	7,67
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,99.10^{-27}$	$3,88.10^{-22}$	5,29
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-26}$	$3,88.10^{-22}$	3,79
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,58.10^{-58}$	$2,42.10^{-38}$	20,18
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16.10^{-61}$	$1,26.10^{-38}$	22,60
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31.10^{-61}$	$6,75.10^{-37}$	24,03
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,16.10^{-52}$	$1,78.10^{-39}$	12,75
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31.10^{-58}$	$8,25.10^{-38}$	20,12
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$1,99.10^{-17}$	$1,87.10^{-14}$	2,97
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-28}$	$4,04.10^{-23}$	4,81
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$	$6,92.10^{-14}$	$9,67.10^{-14}$	0,15

Sur les figures 8 et 9 qui montrent la variation des Ca^{2+} et PO_4^{3-} pendant la période VI (8 jours, 350 kg DBO₅/ha.j), on observe que du 600^e jour au 653^e jour les concentrations en PO_4^{3-} orthophosphates dans l'effluent de sortie non filtré du CAHR oscillent respectivement entre 0,1 mM à 0,13 mM tandis que la concentration en Ca^{2+} oscille entre 1,7 mM et 2,25 mM. Par ailleurs, au 667^e jour les concentrations en orthophosphates et calcium décroissent respectivement à 0,08 mM et 1,5 mM. Parallèlement à cette baisse des concentrations Ca^{2+} et PO_4^{3-} , nous enregistrons tout comme dans les périodes précédentes la formation de floccs d'algues « autofloculation » dans le CAHR. Ainsi, les concentrations respectives en calcium et orthophosphate de 1,98 mM et 0,098 mM sont calculées pour gérer

l'autofloculation des microalgues dans le chenal. Nos résultats sont en accord avec les données de Sukenik et Shelef (1984) qui quantifient les concentrations de Ca^{2+} et PO_4^{3-} nécessaires à l'établissement de l'autofloculation respectivement entre 1 à 2,5 mM et 0,1 mM lorsque le pH est compris entre 8,5 et 9. Le calcul des indices de saturation (IS) de divers composés les plus susceptibles de précipiter à 25 °C pour une concentration de 1,98 mM en Ca^{2+} et 0,098 mM en PO_4^{3-} est résumé dans le tableau 3. Les conditions de précipitation de plusieurs composés sont atteintes desquels, quatre composés ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et $\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$) présentent le plus grand indice de saturation. De ces quatre composés, le $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ dispose du plus grand IS, il devrait précipiter en premier.

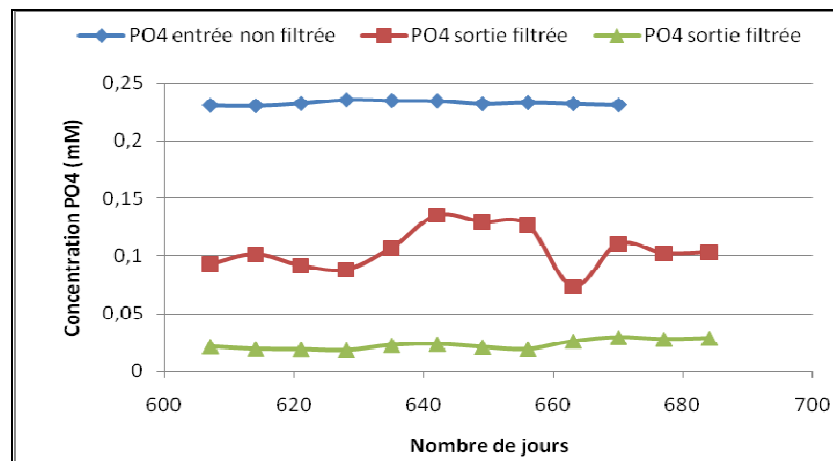


Figure 8 : Évolution temporelle des concentrations en orthophosphates dans le CAHR à Arlon en période VI

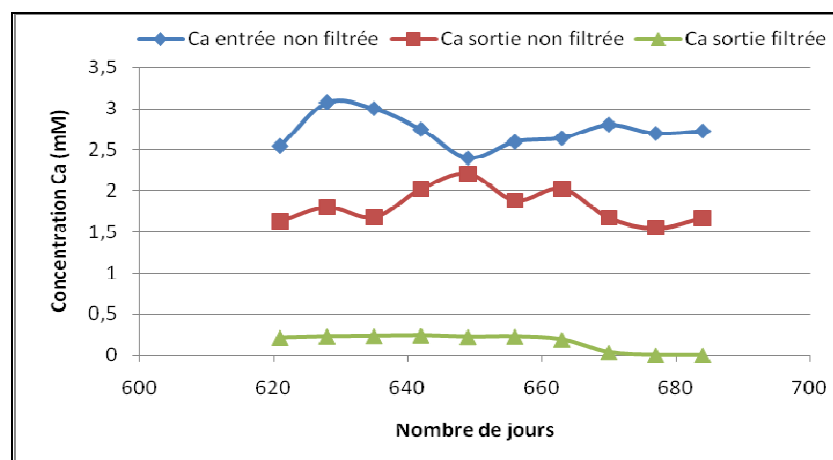


Figure 9 : Évolution temporelle des concentrations en ions calcium dans le CAHR à Arlon en période VI

Tableau 3: Calcul des indices de saturation pour $\text{Ca}^{2+} = 1,98 \text{ mM}$ et $\text{PO}_4^{3-} = 0,098 \text{ mM}$

Composés	Kps	Q	IS = Log (Q/Kps)
$\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$	$3,98.10^{-49}$	$1,02.10^{-39}$	9,409
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,99.10^{-27}$	$2,50.10^{-20}$	7,098
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-26}$	$2,50.10^{-20}$	5,598
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$1,58.10^{-58}$	$1,18.10^{-34}$	23,873
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	$3,16.10^{-61}$	$6,17.10^{-36}$	25,290
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	$6,31.10^{-61}$	$3,31.10^{-34}$	26,719
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,5}(\text{CO}_3)_{0,5}\text{F}_{1,36}(\text{OH})_{0,14}$	$3,16.10^{-52}$	$6,27.10^{-37}$	15,298
$\text{Ca}_{4,658}\text{Mg}_{0,072}\text{Na}_{0,18}(\text{PO}_4)_{2,4}(\text{CO}_3)_{0,6}\text{F}_{1,24}$	$6,31.10^{-58}$	$1,92.10^{-35}$	22,482
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$1,99.10^{-17}$	$1,09.10^{-13}$	3,740
$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$	$1,07.10^{-30}$	$6,25.10^{-27}$	3,766
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$2,51.10^{-12}$	$4,65.10^{-10}$	2,268
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,31.10^{-28}$	$3,52.10^{-21}$	6,747
$\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}.4\text{H}_2\text{O}$	1.10^{-26}	$6,05.10^{-19}$	7,782
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4.6\text{H}_2\text{O}$	$6,92.10^{-14}$	$1,28.10^{-13}$	0,269

III. Variation des paramètres nycthémeraux

III.1. Évolution de l'oxygène dissous, pH, température et conductivité avant la phase d'autofloculation

En période III, la figure 10 montre que par comparaison avec la période II, que les teneurs en oxygène dissous dépassent la saturation. Les teneurs moyennes en oxygène dissous mesurées à 13 heures (10 mg/L) sont inférieures à celles enregistrées en période II. Toutefois, on note que le pH est plus élevé, avec des valeurs moyennes de 11 enregistrées en phase diurne. La température oscille entre 19 °C la nuit et 25 °C le jour. La conductivité est constante avec une moyenne de 3 mS/cm.

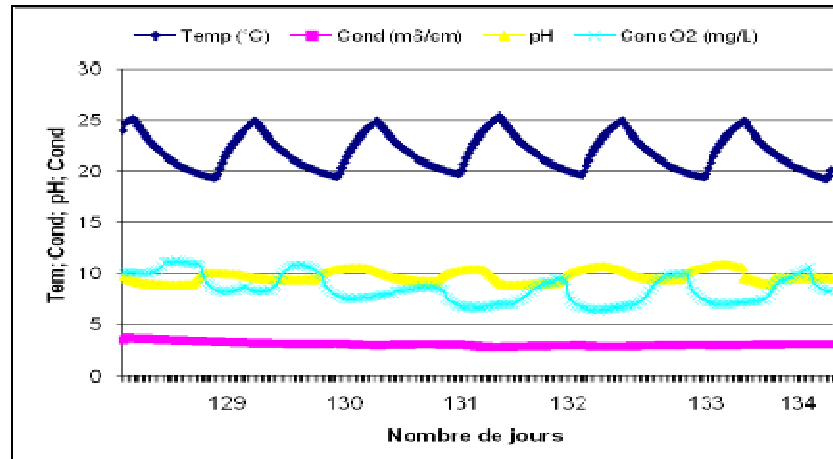


Figure 10: Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avant l'autofloculation en période III

Durant la période V (figure 11), on note qu'en phase d'activité photosynthétique les teneurs enregistrées dépassent généralement la saturation et les maxima de 20 mg/L sont observés. Par ailleurs, les valeurs moyennes en oxygène dissous mesurées à 13 heures sont de 18 mg/L et les valeurs moyennes du pH de 10 sont enregistrées en phase diurne. La température varie entre 23 °C la nuit et 28 °C le jour. Quant à la conductivité, elle est stable avec des valeurs moyennes de 2,2 mS/cm.

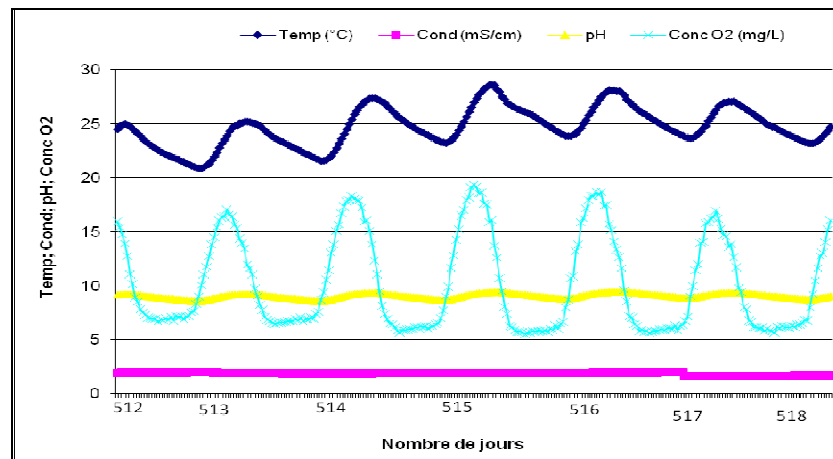


Figure 11 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avant l'autofloculation en période V

Durant la période VI, la figure 12 montre l'évolution nycthémerale de la concentration en oxygène dissous, de la température, de la conductivité et du pH. Pendant la phase diurne, la concentration en oxygène dissous dépasse la saturation. La valeur moyenne des

concentrations en oxygène dissous enregistrée à 13 heures est de 17 mg/L. Par ailleurs, le pH évolue en parallèle avec les teneurs en oxygène. Le pH maximal enregistré à 13 heures est de 11. La température de l'eau dans le bassin oscille entre 25 °C la nuit et 35 °C en phase diurne. Quant à la conductivité, elle est stable avec des valeurs moyennes de 3,3 mS/cm.

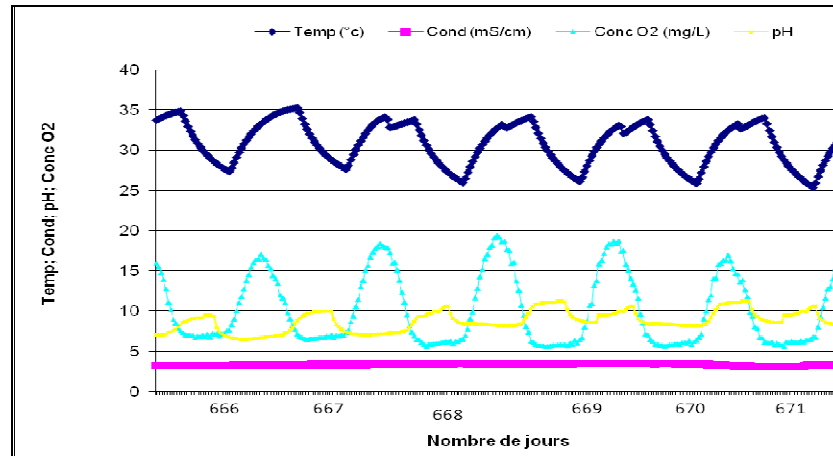


Figure 12 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avant l'autofloculation en période VI

III.2. Evolution de l'oxygène dissous, pH, température et conductivité pendant les épisodes d'autofloculation

En période III (figure 13), avec la phase d'autofloculation, les teneurs enregistrées en oxygène dissous diminuent de 12 mg/L à 5 mg/L. Le pH décroît de 10 à 6,5 et la conductivité chute de 2,8 à 2,4 mS/cm.

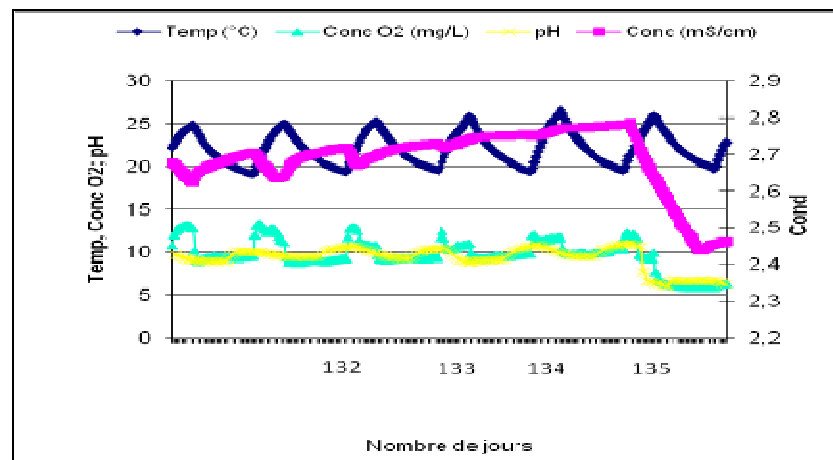


Figure 13 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avec la réalisation de l'autofloculation en période

III

En période V (figure 14), pendant la phase d'autofloculation, les cycles oxygène et pH fluctuent très faiblement. Les valeurs des teneurs en oxygène dissous restent relativement stables à 7,5 mg/L et le pH se maintient à 6. La conductivité baisse de 2 à 0,8 mS/cm.

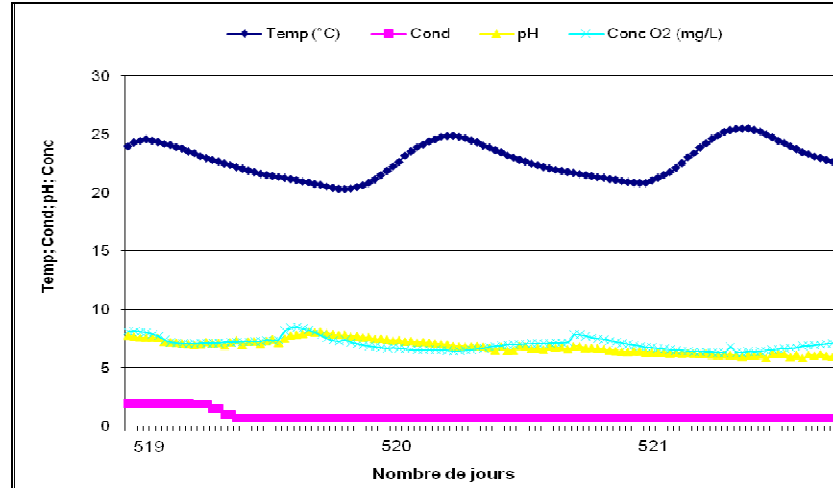


Figure 14 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avec la réalisation de l'autofloculation en période V

En période VI (figure 15), avec l'installation de l'autofloculation, les cycles oxygène et pH ne sont plus respectés. Les valeurs des teneurs en oxygène dissous restent relativement stables à 10 mg/L et le pH se maintient à 6. La conductivité baisse de 3 à 0,8 mS/cm.

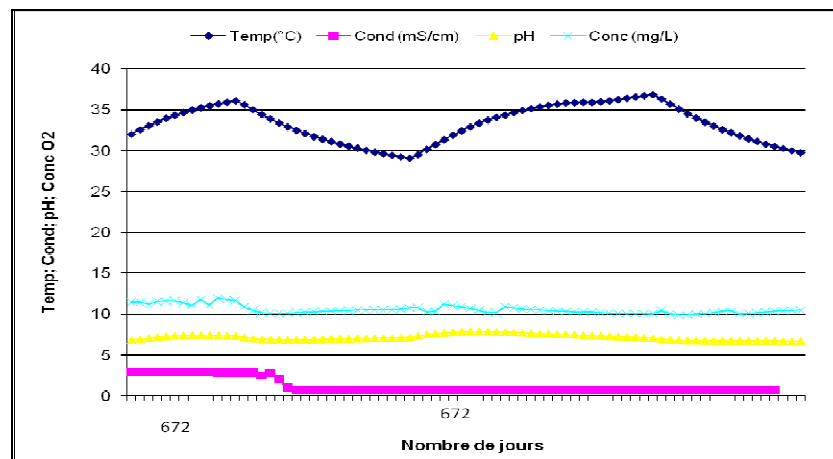


Figure 15 : Évolution temporelle de la concentration en oxygène, du pH, de la conductivité, et de la température dans l'effluent du CAHR avec la réalisation de l'autofloculation en période VI