

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

Traitement des eaux de ballast par couplage de procédés d'électrocoagulation et d'oxydation électro-catalytique

Par
Mohamed El Mehdi Fri

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Directeur de recherche	Patrick Drogui INRS-ETE
Examineur interne	Tyagi Rajeshwar Dayal INRS-ETE
Examineur externe	Manuel Rodriguez Université Laval

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance à Monsieur Patrick Drogui, mon professeur et directeur de recherche, pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche. Je le remercie de m'avoir soutenu et guidé tout au long de l'étude. La formation en électro-technologie et traitement des eaux que j'ai reçue de lui a été pour moi un guide précieux.

Je remercie vivement Anne Carabin et Ahmad Dirany, pour les efforts qu'ils ont déployés pour me guider lors de la rédaction de mon rapport et pour leurs supports, soutien, écoute et conseils.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants de l'INRS-ETE, qui ont contribué à ma formation, sans oublier le personnel administratif de notre institut pour sa précieuse assistance.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à ma famille, mon père Hamid, ma mère Rahma, et mes sœurs Hind, Samira et Asmae pour leur soutien moral et leurs encouragements tout au long de mes études au Canada.

Je remercie enfin toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ma formation et à la réalisation de ce travail.

RÉSUMÉ

La gestion des eaux de ballast est une problématique environnementale émergente. Ces eaux contiennent une concentration non négligeable d'organismes et de micro-organismes potentiellement pathogènes (virus et bactéries). La décharge de ces eaux sans traitement approprié favorise l'introduction de nouvelles espèces exogènes et invasives qui peuvent contribuer au bouleversement ou à la fragilisation de certains écosystèmes marins et fluviaux. En vertu de la réglementation D2 émise par l'Organisation Maritime Internationale (OMI), le Gouvernement Fédéral Canadien impose des niveaux de rejets plus stricts en particulier pour la décharge d'organismes/microorganismes provenant des ballasts.

Dans le cadre de cette étude, le couplage d'un procédé électrolytique d'électrocoagulation (EC) avec un procédé électro-catalytique d'oxydation (EO) a été proposé pour soumettre les eaux de ballast à des traitements plus poussés avant tout rejet dans le milieu récepteur.

Ce projet a pour objectif d'évaluer les performances du couplage des procédés d'EC et d'EO pour traiter les eaux de ballast. Après la caractérisation physicochimique de ces eaux, il a été noté qu'elles ne sont pas suffisamment chargées (faible turbidité et faible concentration en coliformes totaux). Il a donc été suggéré de stimuler les eaux plus chargées en coliformes totaux et en matières en suspension.

L'application de l'électrocoagulation (EC) dans les meilleures conditions opératoires a permis d'atteindre un taux d'abattement de la turbidité de 97 ± 1 % ainsi qu'un taux d'abattement de la couleur vraie de 86 ± 1 %. Une désinfection quasi totale a été enregistrée (soit 7 unités d'abattement logarithmique des coliformes totaux) lors du traitement successif par EO, ce qui a permis de respecter la norme de rejet dans le milieu naturel.

ABSTRACT

Ballast water management is an emerging environmental issue. These type of water contains a significant concentration of potentially pathogenic (virus and bacteria) organisms and microorganisms. The discharge of these waters without appropriate treatment favors the introduction of new exogenous and invasive species contributing to the disruption or weakening of certain marine and river ecosystems. Under the D2 regulations issued by the International Maritime Organization (IMO), the Canadian state imposes stricter release levels, particularly for the discharge of organisms / microorganisms from ballasts.

In this study, the coupling of an electrocoagulation process (EC) with an electro-catalytic oxidation process (EO) has been proposed in order to treat before any discharge into the environment.

This project aims to couple the EC and EO processes to treat ballast water. After the physicochemical characterization of these waters, it was noted that they are not sufficiently charged (low turbidity and total coliform concentration), hence stimulating more charged waters by total coliforms and suspended solids was suggested.

The application of the electrocoagulation process under the best conditions enabled to achieve a turbidity reduction rate of 97 ± 1 % and a true color reduction rate of 86 ± 1 %. Then, EO process was successively applied and was found to be effective in removing total coliforms (7 log-inactivation units were recorded), which made it possible to respect the guidelines for water rejection in the environment.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
2 REVUE DE LITTÉRATURE	2
2.1 L'EAU DE BALLAST ET L'ENVIRONNEMENT OCEANIQUE	2
2.2 LA REVIVISCENCE DES MICRO-ORGANISMES DANS LES BALLASTS DES BATEAUX	3
2.2.1 <i>Zooplancton</i>	3
2.2.2 <i>Phytoplancton</i>	3
2.2.3 <i>Bactéries</i>	4
2.3 REGLEMENTATION SUR L'EAU DE BALLAST	4
2.3.1 <i>Règlementation adoptée par l'OMI</i>	4
2.3.2 <i>Le programme canadien d'eau de ballast</i>	5
2.4 TRAITEMENTS DES EAUX DE BALLAST	6
2.4.1 <i>Coagulation électrochimique - Électrocoagulation</i>	7
2.4.2 <i>Désinfection électrochimique - Électro-oxydation</i>	7
2.4.3 <i>Effet du type d'anode pour la désinfection électrochimique</i>	8
2.5 EXEMPLES DE LA DESINFECTION ELECTROCHIMIQUE	9
2.6 AUTRES METHODES DE TRAITEMENT.....	11
3 OBJECTIFS, HYPOTHÈSES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE.....	12
3.1 OBJECTIFS	12
3.1.1 <i>Objectif principal</i>	12
3.1.2 <i>Objectifs spécifiques</i>	12
3.2 HYPOTHESES DE RECHERCHE.....	12
3.3 DEMARCHE EXPERIMENTALE	13
4 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	14
4.1 ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION INITIALE DES EAUX DE BALLAST (EB)	14
4.2 MONTAGE ET CARACTERISTIQUES DES CELLULES D'EO ET D'EC.....	17
4.2.1 <i>La cellule d'électrocoagulation</i>	17
4.2.2 <i>La cellule d'électro-oxydation</i>	19
4.3 METHODES ANALYTIQUES.....	20
4.3.1 <i>pH</i>	20
4.3.2 <i>Conductivité</i>	20
4.3.3 <i>Turbidité</i>	20

4.3.4	<i>Couleur vraie</i>	20
4.3.5	<i>Matières en suspension</i>	21
4.3.6	<i>Titre alcalimétrique complet</i>	21
4.3.7	<i>Carbone organique total</i>	21
4.3.8	<i>Métaux et anions</i>	22
4.3.9	<i>Chlore libre et total</i>	22
4.3.10	<i>Perchlorate</i>	22
4.3.11	<i>Coliformes totaux et E.coli</i>	22
5	RÉSULTATS ET DISCUSSION	23
5.1	PRETRAITEMENT PAR ELECTROCOAGULATION.....	23
5.1.1	<i>Effet de l'anode</i>	23
5.1.2	<i>Effet de la densité de courant</i>	25
5.1.3	<i>Effet du temps</i>	26
5.1.4	<i>Meilleures conditions d'application du procédé d'électrocoagulation pour le traitement de l'eau de ballast dopée</i>	27
5.2	CARACTERISATION DE LA CELLULE D'ELECTRO-OXYDATION EN TERMES DE SA CAPACITE DE PRODUCTION D'OXYDANTS TOTAUX.....	27
5.3	TRAITEMENT PAR ELECTRO-OXYDATION DES EAUX DE BALLAST PREALABLEMENT TRAITEES PAR ELECTROCOAGULATION.....	29
5.4	GENERATION DES SOUS-PRODUITS DE DESINFECTION LORS DU TRAITEMENT ELECTROLYTIQUE DES EAUX DE BALLAST.....	33
6	CONCLUSION	35
7	RECOMMANDATIONS	37
8	BIBLIOGRAPHIE	38

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : NORMES DE PERFORMANCE DES EAUX DE BALLASTS (OMI RÉGULATION D-2).	5
TABLEAU 2 : SYSTÈMES COMMERCIALISÉS DE TRAITEMENT DE L'EAU DE BALLAST.	11
TABLEAU 3 : CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES DE L'EAU DE BALLAST.	15
TABLEAU 4 : CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DE L'EAU DE BALLAST (MÉTAUX ET AUTRES ANIONS).	16
TABLEAU 5 : PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DE CET EFFLUENT MUNICIPAL.	16
TABLEAU 6 : CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DE BALLAST APRÈS DOPAGE AVEC DES ALGUES ET DES EAUX MUNICIPALES.	17
TABLEAU 7 : CONFIGURATION OPTIMALE POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU DE BALLAST DOPÉE PAR ÉLECTROCOAGULATION.	27
TABLEAU 8 : PRODUCTION DES SOUS-PRODUITS DE CHLORATION SELON LES ÉTAPES DU TRAITEMENT. (ANODE : BDD ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM²).	34

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LE FAIRMOUNT GLACIER (PORT DE QUÉBEC, SECTION 27, 08/05/2017, 11H).....	14
FIGURE 2 : VUE SCHÉMATIQUE DU RÉACTEUR D'ÉLECTROCOAGULATION.....	18
FIGURE 3 : MONTAGE D'ÉLECTRO-OXYDATION.....	19
FIGURE 4 : EFFET DU TYPE D'ANODE SUR LE TRAITEMENT D'EC (ANODE : FE, AL, MG ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 30 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 2MA/CM ²).....	24
FIGURE 5 : EFFET DE L'INTENSITÉ SUR LE TRAITEMENT D'EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 30 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 1, 2, 3, 4 ET 5 MA/CM ²).....	25
FIGURE 6 : EFFET DU TEMPS SUR LE TRAITEMENT PAR L'EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5, 10,15, 30 ET 45 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 3 MA/CM ²).....	26
FIGURE 7 : PRODUCTION D'OXYDANTS TOTAUX EN FONCTION DU TEMPS DE TRAITEMENT ET DU TYPE D'ANODE. (ANODE : BDD, MMO, IRO ₂ ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 45 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM ²).....	29
FIGURE 8 : ABATTEMENT DES COLIFORMES TOTAUX ET <i>E.COLI</i> DURANT LE TRAITEMENT EC-EO (EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 3MA/CM ²) ; EO (ANODE : BDD ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 2,5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM ²).....	30
FIGURE 9 : PRODUCTION DU CHLORE LIBRE ET DU CHLORE TOTAL DURANT LE TRAITEMENT EC-EO. (EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 3MA/CM ²) ; EO (ANODE : BDD ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 2,5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM ²).....	31
FIGURE 10 : ABATTEMENT DES COLIFORMES TOTAUX ET <i>E.COLI</i> DURANT LE TRAITEMENT EC-EO (EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 3MA/CM ²) ; EO (ANODE : BDD ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 1 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM ²).....	32
FIGURE 11 : PRODUCTION DU CHLORE LIBRE ET DU CHLORE TOTAL DURANT LE TRAITEMENT EC-EO (EC (ANODE : AL ; CATHODE : INOX ; TEMPS DE TRAITEMENT : 5 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 3MA/CM ²) ; EO (ANODE : BDD ; CATHODE : GR ; TEMPS DE TRAITEMENT : 1 MIN ; DENSITÉ DE COURANT : 5 MA/CM ²).....	33

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BDD	Bore dopé au diamant
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
EC	Électrocoagulation
EO	Électro-oxydation
EB	Eau de ballast
OA	Oxydation avancée
OMI	Organisation maritime internationale
IrO₂	Dioxyde d'iridium
MES	Matières En Suspension
MMO	Oxyde de Métal Mixte
UV	Ultraviolet
\$CAD	Dollar Canadien

INTRODUCTION

La survie de l'environnement océanique est obligatoire pour l'existence de la vie sur terre. Cependant, les activités anthropiques créent des risques dans l'environnement océanique. Parmi ces activités, la navigation est prédominante et connue par la création des menaces pour l'environnement océanique. Le règlement sur les eaux de ballast émis par l'Organisation Maritime Internationale (OMI) consiste à déterminer le nombre maximal d'organismes vivants dans les eaux des ballasts qui seront déversées dans le milieu naturel durant le déballastage pour éviter les risques écologiques, économiques et sanitaires. L'introduction de nouvelles technologies du traitement électrolytique pour la décontamination de ces eaux afin de respecter les réglementations de l'OMI est un défi auquel il faudrait faire face. Pour répondre à ces contraintes, des traitements complémentaires se développent et s'implantent.

Dans le cadre de cette étude, les procédés d'électrocoagulation et d'oxydation électro-catalytique ont été couplés afin de traiter les eaux de ballast dopées par des micro-algues et contaminées par des eaux usées municipales chargées en coliformes totaux. Ce dopage a été effectué car l'eau de ballast échantillonnée n'est pas suffisamment chargée. Le traitement des eaux de ballast par électrocoagulation permettra de réduire la turbidité et la couleur de ces eaux. Par la suite, et après la décantation des floccs, ces eaux traitées seront désinfectées à l'aide d'un traitement d'oxydation électro-catalytique.

Ce mémoire est constitué de plusieurs chapitres. Le premier chapitre présente une revue de littérature axée sur les eaux de ballast et l'environnement océanique, les réglementations sur la gestion de l'eau de ballast et les technologies du traitement. Le deuxième chapitre présente les objectifs fixés, les hypothèses et la démarche expérimentale afin d'atteindre les objectifs. Le troisième chapitre dévoile la méthodologie suivie. Le chapitre qui suit présente les résultats et les interprétations et enfin une conclusion.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 L'eau de ballast et l'environnement océanique

Après avoir déchargé la cargaison d'un navire, il est important de maintenir la stabilité pendant le voyage afin d'assurer la sécurité du navire et de l'équipage. Pour faciliter les exigences ci-dessus, les navires utilisent les eaux de ballast pendant le voyage. Après avoir déchargé la cargaison au port de départ, les ballasts seront remplis par l'eau de mer (ballastage) et le navire voyage du port de départ au port de destination. Au port de destination, une fois la cargaison chargée, l'eau de ballast est évacuée du navire (déballastage). Bien qu'il soit possible d'utiliser des matériaux solides (par exemple sable, roche) comme matériaux qui maintiennent la stabilité des navires, l'eau de mer est utilisée pour faciliter l'opération de ballastage et de déballastage (Carlton, 1985). Selon Cariton and Geller (1993), la quantité des eaux de ballasts transportées par les navires peut atteindre 10 milliards t/an, tandis que Rose (2005) estime que le volume des eaux de ballasts varie de 3 à 12 milliards de t/an. Ainsi, la quantité des eaux de ballasts transportées à travers le globe est importante.

Le processus de ballastage et de déballastage a été reconnu comme une menace pour l'environnement côtier en raison de l'introduction d'organismes envahissants exogènes qui vivent dans les eaux de ballasts et les sédiments côtiers. Une grande variété d'organismes, y compris des bactéries et d'autres microbes, des œufs, des kystes et des larves de diverses espèces, fait partie des espèces marines qui vivent dans les eaux de ballast et les sédiments et qui sont introduits dans différents écosystèmes via les opérations de ballastage et déballastage (Hallegraeff & Bolch, 1991; Occhipinti-Ambrogi & Savini, 2003; Ruiz et al., 2000). Il a été estimé qu'au moins 7000 organismes peuvent être trouvés dans les ballasts autour du globe (Rose, 2005). Bien que le manque de lumière, de nutriments et les changements de température dans le réservoir de ballast créent un environnement peu accueillant pour les espèces marines, les kystes dinoflagellés peuvent encore survivre dans ces conditions défavorables (Nanayakkara, 2010). Si ces espèces survivent durant le voyage et si celles-ci sont introduites dans un environnement étranger, elles peuvent devenir des envahisseurs.

Les nouvelles espèces qui sont introduites dans un environnement étranger peuvent être nocives et devenir une menace pour la biodiversité du milieu marin. Cela est justifié par le processus d'invasion biologique des espèces qui se trouvent dans les eaux de ballasts. Cette

invasion biologique peut générer certains impacts environnementaux, économiques et sanitaires négatifs (Flagella et al., 2007). L'OMI a identifié les espèces exotiques comme l'une des plus grandes menaces pour les océans du monde, ce qui montre la gravité de la question.

2.2 La reviviscence des micro-organismes dans les ballasts des bateaux

Certains traitements sont plus efficaces pour éliminer les micro-organismes (bactéries) que les grands organismes comme le phytoplancton et le zooplancton (Chase et al., 2001; Gregg et al., 2009; Wright et al., 2007). Par conséquent, selon le traitement utilisé, les organismes qui appartiennent à des catégories de tailles différentes, tels que définis par l'OMI, seront susceptibles de survivre et certains des survivants vont se reproduire. Par exemple, le zooplancton, phytoplancton et les groupes de bactéries seront tous présents dans l'eau de ballast. La composition des espèces, par contre, varie en fonction de l'origine de l'eau.

2.2.1 Zooplancton

Bien que la filtration au moment de ballastage semble une méthode adéquate pour ces organismes, ils ne sont pas tous retenus par les filtres et de nombreuses espèces se sont révélées susceptibles de survivre (Gregg et al., 2009). En outre, le zooplancton peut abriter des bactéries et les protéger ce qui leur permet de survivre à des traitements spécifiques (Tang et al., 2011). Les zooplanctons survivants bénéficient ainsi de la reproduction des organismes qui constituent leur source de nourriture (par exemple le phytoplancton).

2.2.2 Phytoplancton

Il a déjà été démontré que le phytoplancton peut survivre dans l'obscurité des ballasts pendant 23 jours au maximum (Kang et al., 2010) et après le traitement, une variété d'organismes photosynthétiques peuvent se reproduire en 4 à 20 jours après avoir été remis dans des conditions initiales (Liebich et al., 2012; Martínez et al., 2013; Stehouwer et al., 2015; van der Star et al., 2011).

2.2.3 Bactéries

La recroissance bactérienne est favorisée à la fois par les nutriments libérés par les organismes morts sous forme de matières organiques dissoutes (Buchan et al., 2014; Carney et al., 2011; Lasternas & Agustí, 2014) et par le faible nombre de prédateurs présents dans le milieu (Hess-Erga et al., 2010). Si l'eau de ballast est traitée lors du ballastage, il y aura une recolonisation par des bactéries hétérotrophes pendant le transport (Hess-Erga et al., 2010). Différentes études ont montré que la régénération bactérienne est une réalité. En effet, la reproduction des bactéries vivantes, dont *Vibrio spp* (Tryland et al., 2010; Wennberg et al., 2013), *E.coli* (Rubio et al., 2013), a été observé après 18 h à 7 jours de leurs soumission à différents traitements (First & Drake, 2014; Hess-Erga et al., 2010; Li et al., 2013; van Slooten et al., 2015; Waite et al., 2003).

2.3 Réglementation sur l'eau de ballast

2.3.1 Règlementation adoptée par l'OMI

L'importance des normes de traitement des eaux de ballasts pour développer des technologies de traitement efficaces a été soulignée lors de la 2ème réunion internationale de R&D de traitement de l'eau de ballast (Endresen et al., 2004). En février 2004, l'OMI a adopté la Convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et des sédiments des navires. La Convention est entrée en vigueur le 8 septembre 2017. Selon l'OMI, au 31 mai 2009, 18 pays, soit 15,36 % du tonnage mondial des navires marchands, ont déjà contracté le document (IMO, 2018).

En vertu de la convention, un plan spécifique de gestion et des pratiques complémentaires des eaux de ballasts pour chaque navire (règlement B-1) ainsi qu'un registre des opérations liées aux eaux de ballasts (moment de ballastage, traitements, accidents et moment de déballastage) (règlement B-2) ont été établis. Les normes de traitement à respecter par les plans de gestion des eaux de ballasts des navires sont décrites dans le règlement D-2 de la convention (voir tableau 1). Il a été constaté que les facteurs de santé humaine et les risques d'invasion biologique sont pris en compte dans l'élaboration des normes de performances. Ces normes serviront à élaborer de nouveaux plans et technologies de gestion des eaux de ballasts. Conformément au règlement D-3 de la convention, les technologies de traitement des eaux de

ballasts devraient obtenir l'approbation de l'OMI. La base de l'approbation est le règlement D-2. Afin d'obtenir l'approbation, les deux directives importantes G-8 et G-9, doivent être suivies et remplies par les technologies développées de traitement des eaux de ballasts, en fonction de la nature des technologies employées (Nanayakkara, 2010).

Tableau 1 : Normes de performance des eaux de ballasts (OMI réglementation D-2).

Organismes	Normes
Toxic <i>Vibrio cholerae</i> (O1 et O139)	<1 UFC/100 mL ou; <1 UFC/1g zooplankton
<i>Escherichia coli</i>	<250 UFC/100 mL
Intestinal Enterococci	<100 UFC/100 mL
≥50 µm	<10 organismes/m ³
10 - 50 µm	<10 viables organismes/mL

2.3.2 Le programme canadien d'eau de ballast

L'échange d'eau de ballast en pleine mer où l'océan atteint des profondeurs supérieures à 2 km présente le meilleur moyen pour diminuer le risque d'introduction et de transport d'espèces exotiques. Selon les règlements canadiens, tous les navires doivent échanger leurs eaux de ballast avant qu'ils entrent dans les eaux canadiennes (Transports Canada, 2018).

Le principe de l'échange d'eau de ballast dit que le déballastage de l'eau provenant d'un port réduit le nombre d'organismes voyageant dans les ballasts, et son remplacement par une eau plus saline engendre la mort de tous les organismes qui peuvent être présents dans les ballasts. Cependant, ces organismes d'eau douce peuvent survivre dans l'environnement créé par l'échange d'eau de ballast en pleine mer. Il existe deux procédés pour effectuer l'échange d'eau de ballast, l'échange séquentiel et l'échange par circulation (Transports Canada, 2018).

- L'échange séquentiel permet de vider complètement le ballast en utilisant les pompes d'assèchement ou les éjecteurs de cale. Mais le risque de cette méthode est élevé, car si le volume d'eau de ballast est inférieur au niveau recommandé pour la sécurité, le navire perd sa stabilité.

- Le système d'échange par circulation n'affecte pas de façon significative la stabilité du navire, car il permet de vider et remplir le ballast en même, ce qui maintient le volume recommandé pour la sécurité du navire.

2.4 Traitements des eaux de ballast

La technologie de chauffage des eaux de ballast est l'une des technologies les plus fréquemment utilisées (entre 40°C et 45°C). Cette technologie est basée sur l'utilisation de la chaleur résiduelle du moteur (Nanayakkara et al., 2008; Rigby et al., 1999). Le chauffage des eaux de ballasts en utilisant la chaleur perdue du moteur du navire est une technologie rentable. Toutefois, cette technologie n'est pas convenable pour les navires qui ne produisent pas suffisamment de chaleur (Endresen et al., 2004). Outre le chauffage, l'irradiation aux ultraviolets combinée au prétraitement (Nilsen, 2001), l'ozonation (Herwig et al., 2006) et les biocides chimiques (Gregg & Hallegraeff, 2007) sont des technologies qui ont été étudiées pour le traitement des eaux de ballasts. Les technologies mentionnées ci-dessus ont des limitations telles que la réactivation d'organismes inactivés, un coût élevé, un stockage chimique, une toxicité et une efficacité limitée dans la désinfection.

Les hydrocyclones sont utilisés pour le traitement de l'eau de ballast comme alternative de la filtration pour piéger les particules de 50 à 100 µm (Dobroski et al., 2009). Les hydrocyclones utilisent le principe de la centrifugation qui se base sur les différences de densité pour séparer les organismes des sédiments. L'eau de ballast est injectée à des vitesses élevées pour créer un tourbillon qui force les particules les plus lourdes à se déplacer vers les bords extérieurs du cyclone où elles sont piégées avant d'entrer dans le ballast (Dobroski et al., 2009). L'efficacité des hydrocyclones dépend de la densité des particules, de la densité de l'eau de ballast, de la taille des particules, de la vitesse de rotation et du temps de résidence (Register, 2008). L'inefficacité de l'utilisation de la séparation par hydrocyclone est remarquée lorsque la densité des micro-organismes est inférieure à celle de l'eau de ballast (Dobroski et al., 2009).

Les technologies électrochimiques de désinfection ont été étudiées et se sont révélées efficaces pour éliminer une grande variété d'organismes dans les eaux usées municipales et industrielles (Patermarakis & Fountoukidis, 1990; Särkkä et al., 2008; Stoner et al., 1982). Dans le processus de désinfection électrochimique, l'inactivation des organismes vivants peut être due à la chloration (Stoner et al., 1982), les oxydants létaux tels que les radicaux libres (Patermarakis & Fountoukidis, 1990) ou le choc électrique (Matsunaga et al., 2000). Dans les

eaux usées salines, la technologie de désinfection électrochimique devient plus fiable avec une consommation d'énergie plus faible (Li et al., 2002).

2.4.1 Coagulation électrochimique - Électrocoagulation

L'électrocoagulation est un procédé de traitement dans laquelle un courant électrique est appliqué pour traiter et flocculer les contaminants sans ajouter des coagulants chimiques. Shammass *et al.* (2010) ont dit que la coagulation se produit avec l'application d'un courant électrique continu, capable de dissoudre les électrodes consommables en fer ou en aluminium et de provoquer ainsi la coagulation des petites particules. Lorsque cela se produit, les particules sont neutralisées par la formation de complexes d'hydroxyde dans le but de former des agglomérats. Ces agglomérats commencent à se former au fond du réservoir et peuvent être éliminés par filtration. Cependant, lorsqu'on considère un système d'électrocoagulation-flottation, les particules pourraient flotter vers le haut du réservoir à l'aide des bulles d'hydrogène formées et qui sont créées à partir de l'anode (Butler *et al.*, 2011).

Pour évaluer l'efficacité du réacteur d'électrocoagulation, il est nécessaire de prendre en considération les paramètres suivants: *i)* type d'eau usée, *ii)* pH, *iii)* densité de courant, *iv)* type d'électrodes métalliques (aluminium, acier, fer), *v)* nombre d'électrodes, *vi)* taille des électrodes et *vii)* la configuration des électrodes. En effet, ces variables affecteraient le temps de traitement global, la cinétique, ainsi que l'efficacité de l'élimination mesurée (Butler *et al.*, 2011).

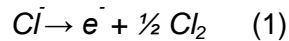
L'électrocoagulation est une méthode alternative de la coagulation chimique classique pour de nombreuses raisons. La coagulation chimique implique l'utilisation de sulfate d'aluminium, de chlorure ferrique (FeCl_3) ou de sulfate ferreux (Fe_2SO_4) qui peut être très coûteux en fonction du volume d'eau traitée. Lors de l'application du coagulant, il neutralise la charge des particules, ce qui leur permet d'agglomérer et de s'installer au fond du réservoir. En outre, la flottation par électrocoagulation est capable de réduire la production des boues provenant du traitement des eaux usées et réduit également le temps nécessaire au traitement (Butler *et al.*, 2011).

2.4.2 Désinfection électrochimique - Électro-oxydation

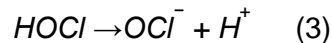
Dans le procédé de désinfection électrochimique, une tension externe est appliquée entre l'anode et cathode et les électrodes sont plongées dans la solution à désinfecter. Si la solution est assez conductrice, le courant généré est capable de produire des oxydants qui peuvent être

utilisés dans le processus de désinfection. La désinfection électrochimique est d'un grand intérêt, car elle permet la production *in situ* de produits chimiques (Stoner *et al.*, 1982).

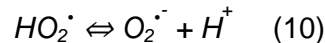
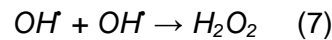
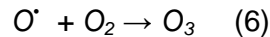
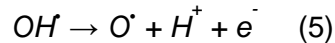
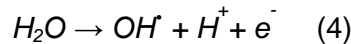
Dans le procédé électrochimique, l'oxydation se produit à l'anode et la réduction se produit à la cathode. Si l'électrolyte (dans ce contexte, la solution à traiter) contient des ions chlorure, du chlore est produit à l'anode selon l'équation suivante.



Par la suite, le chlore gazeux est dissous dans l'eau et, HClO et ClO^- sont produits selon les équations suivantes (Chen, 2004).



L'oxydation de l'eau produit un radical hydroxyle (OH^\bullet). En conséquence, OH^\bullet peut produire des espèces telles que O_3 , H_2O_2 , HO_2^\bullet , et $\text{O}_2^{\bullet -}$ selon les équations ci-dessous (Jeong *et al.*, 2006). Ces oxydants agissent comme désinfectants dans le processus de désinfection électrochimique.



2.4.3 Effet du type d'anode pour la désinfection électrochimique

Plusieurs paramètres peuvent influencer la désinfection électrochimique. En outre, le temps et le courant appliqué pour désinfecter le même organisme varient considérablement. Alors que les caractéristiques de la cellule électrolytique (dimensions, volume, nombre d'électrodes et espace inter-électrodes) peuvent être l'un des facteurs contribuant aux différences dans les études. L'influence la plus importante est due au matériau d'électrode utilisé, en particulier le type d'anode. Bien que des anodes telles que le graphite qui a été utilisé lors des premières

études de désinfection, les anodes dimensionnellement stables (DSA) constituées de couches d'oxyde de métaux nobles et l'anode de diamant dopé au bore (BDD) deviennent populaires (Chen, 2004; Polcaro *et al.*, 2007).

Jeong *et al.* (2009) ont étudié l'effet de l'anode sur la production d'oxydants pour trois types d'électrolytes (Na_2SO_4 , NaHCO_3 and NaH_2PO_4). Les anodes étudiées étaient le BDD, Ti / RuO_2 , Ti / IrO_2 , Ti / Pt- IrO_2 et Pt. La production de radicaux OH^\bullet aux anodes s'est révélée être dans l'ordre suivant, BDD » Ti / RuO_2 \approx Pt. Cet ordre est justifié par la capacité de chaque type d'anode à dégrader l'acide para-chlorobenzoïque (pCBA). Aucune production significative de radicaux OH^\bullet n'a été observée avec les anodes Ti / IrO_2 et Ti / Pt- IrO_2 . En revanche, la production de chlore à différentes anodes est dans l'ordre suivant, Ti / IrO_2 > Ti / RuO_2 > Ti / Pt- IrO_2 > BDD > Pt. Cet ordre a été approuvé par l'activité électro catalytique de chaque électrode dans la production de chlore actif.

La production de chlore en utilisant différents types de cathodes a été étudiée pour cinq matrices dont la concentration en ion chlorure est fixe et le pH varie entre 3 et 10 (Bergmann & Koparal, 2005). Trois cathodes différentes étaient étudiées, Ti, acier inoxydable et Ti / IrO_2 . Une anode recouverte d'oxydes métalliques mixtes IrO_2 et RuO_2 a été utilisée dans toute l'étude. Jusqu'à 10 min de l'expérience, il n'y avait pas de différence considérable dans la production de chlore, quel que soit le matériau de la cathode. Cependant, lorsque le temps a été augmenté à 20 min, des changements dans la production de chlore ont été observés. La production de chlore était de l'ordre de Ti > acier inoxydable > Ti / IrO_2 . Cependant, il convient de noter que les changements n'étaient pas significatifs. La réduction cathodique peut être l'un des facteurs contribuant à la réduction de la production de chlore à des temps de contact élevés.

2.5 Exemples de la désinfection électrochimique

Patermarakis and Fountoukidis (1990) ont effectué une étude de désinfection en utilisant des électrodes de Titane comme anode et cathode où la polarité a été inversée chaque minute. Une eau contaminée par des coliformes (80 UFC/L) et des streptocoques fécaux (30 UFC/L) a été utilisée. Cependant, l'eau a ensuite été contaminée en utilisant des coliformes cultivés à différentes concentrations initiales (2×10^2 , $3,35 \times 10^2$, 9×10^2 et $2,68 \times 10^4$ UFC/mL). La concentration en ions chlorure de l'eau était de 3,5 ppm. La densité de courant de $2,5 \text{ mA/cm}^2$ et la tension de 45 V étaient capables de désinfecter les échantillons avec 2×10^2 – $2,68 \times 10^4$ UFC/mL en 15 min. Cependant, un échantillon avec $3,35 \times 10^2$ UFC/mL (coliformes) et $1,04 \times$

10^3 UFC/mL (streptocoques) a nécessité 30 min de traitement. En outre, il a été trouvé que les désinfectants résiduels dans l'eau traitée peuvent désinfecter l'eau non traitée en les mélangeant.

Dans une autre étude, une désinfection électrochimique a été utilisée pour inactiver les bactéries marines, *Vibrio alginolyticus* (Nakasono *et al.*, 1992). Une électrode en plastique constituée de graphite et de caoutchouc de silicone a été utilisée comme électrode de travail. La fibre de carbone a été utilisée comme contre-électrode. Des bactéries ont été fixées à la surface de l'électrode de travail. La concentration initiale de bactéries était de $5,6 \times 10^3$ cellules/cm². Après avoir appliqué une tension de 1,5 V pendant 10 min, la survie des bactéries était <5 %. Le chlore résiduel total pour le traitement ci-dessus était de 0,02 ppm. Matsunaga *et al.* (1994) ont utilisé des électrodes de fibre de carbone activées comme électrodes de travail pour désinfecter l'eau potable contaminée par des *E.coli*. Avant le traitement, la concentration de chlore totale dans l'eau potable était de 1,1 à 1,3 ppm. La concentration d'*E.coli* est passée de $9,5 \times 10^3$ cellules/mL à <10 cellules/mL, dans les 20 min du traitement à un débit de 1 mL/min.

La désinfection des algues bleues, *Microcystis aeruginosa*, a été réalisée dans une cellule électrochimique (Liang *et al.*, 2005). L'anode était du Titane revêtu de RuO₂ et la cathode était en fer. La concentration en algues a diminuée de 3×10^9 L⁻¹ à $0,6 \times 10^9$ L⁻¹, après 52 min de traitement à 5-10 mA/cm². Aucune recroissance n'a été observée.

L'anode de BDD a été utilisée pour éliminer les bactéries (Polcaro *et al.*, 2007). Le débit, le courant et la tension du système étaient respectivement de 25-100 mL/min, de 1,5-13,3 mA/cm² et de 2,8-3,1 V. La concentration d'*E.coli*, de mélange de coliformes et d'entérocoques a diminué de 10^3 UFC/mL à un niveau indétectable dans les 60 s, 100 s et 300 s, respectivement. Cette étude a conclu que la désinfection électrochimique en utilisant une anode de BDD est possible sans chlorure dans le système. Cela est dû à la capacité de l'anode de BDD à produire des espèces réactives de l'oxygène (ROS) telles que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les radicaux libres.

2.6 Autres méthodes de traitement

Plusieurs systèmes commercialisés de traitement de l'eau de ballast ont été mis en œuvre afin de respecter la réglementation imposée par l'OMI. La majorité de ces systèmes possèdent une unité de séparation solide-liquide par filtration afin de réduire la turbidité de l'eau, suivie par une étape de désinfection. Le tableau suivant représente quelques systèmes de traitement (voir tableau 2) (Transport Canada, 2015).

Tableau 2 : Systèmes commercialisés de traitement de l'eau de ballast.

Systèmes de traitement	Techniques de traitement
PureBallast	Filtration + oxydation avancée
OceanSaver	Filtration + cavitation + électrolyse + saturation
Optimarin Ballast System (OBS)	Filtration + UV
Auramarine Crystal Ballast	Filtration + UV
MMC	Filtration + UV
EcoBallast	Filtration + UV
Ballast Master ecoP	Filtration + traitement chimique
Dow-Pinnacle	Filtration + ozonation
CleanBallast	Filtration + électro-chloration
AquaStar	Filtration + électrolyse

3 OBJECTIFS, HYPOTHÈSES ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

3.1 Objectifs

3.1.1 Objectif principal

L'objectif principal de cette étude est de mettre au point une filière de traitement électrochimique des eaux issues des ballasts de bateaux chargées en micro-organismes, en matière en suspension et principalement contaminées par des espèces exotiques envahissantes et ce, pour le respect des normes de l'Organisation maritime internationale (OMI).

3.1.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- 1) Étudier l'électrocoagulation comme méthode de prétraitement pour l'enlèvement de la matière organique, des matières en suspension et colloïdes (incluant algues et bactéries).
- 2) Étudier l'électro-oxydation en aval de l'électrocoagulation, pour la production d'oxydants et de chlore libre et total pour la désinfection des eaux de ballast.

3.2 Hypothèses de recherche

- 1) Un prétraitement par électrocoagulation permettrait une élimination de la turbidité, des matières en suspension et de la couleur afin de diminuer la demande en oxydants.
- 2) Le procédé de désinfection électro catalytique génère *in situ* des oxydants et des radicaux capables d'éliminer les micro-organismes. Cette approche permettrait d'éviter l'ajout de produits chimiques supplémentaires.

3.3 Démarche expérimentale

Une démarche expérimentale a été élaborée après avoir réalisé une revue de littérature relative au traitement électrolytique des eaux de ballast, dont plusieurs références bibliographiques ont été recueillies. À cet effet, pour atteindre les objectifs, la démarche comprenait plusieurs étapes :

- Étape 1 : Caractériser les eaux de ballast (conductivité, ions majeurs et métaux lourds, coliformes totaux, coliformes fécaux, *Escherichia coli*, carbone organique total, turbidité, conductivité, couleur et pH).
- Étape 2 : Évaluer et optimiser le traitement par électrocoagulation en effectuant des tests préliminaires pour choisir le type d'électrode le plus efficace pour traiter les eaux de ballast.
- Étape 3 : Adapter les conditions opératoires définies précédemment pour le traitement de l'eau de ballast artificiellement contaminée par des micro-algues et des effluents municipaux.
- Étape 4 : Déterminer les meilleures conditions pour la production d'espèces oxydantes à partir des essais en laboratoire.
- Étape 5 : Déterminer les meilleures conditions de désinfection des eaux de ballast ayant au préalable subi un prétraitement par électrocoagulation.
- Étape 6 : Évaluer la formation de sous-produits lors de la désinfection électrochimique des eaux de ballast.

4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1 Échantillonnage et caractérisation initiale des eaux de ballast (EB)

Un volume de 110 L des eaux de ballast a été échantillonné à partir du navire *Tug Fairmount Glacier* à la section 27 du port de la ville de Québec (Figure 1). Ce navire est en opération depuis 2006 et provenait des Pays-Bas. Le bateau a fait son départ de Finlande et a rempli son ballast entre les coordonnées A (48-25 N / 025-49 W) et B (48-19 N / 026-40 W) le 19 avril 2017 (correspondant au milieu de l'océan atlantique). La capacité du ballast était de 50 m³. Dans le cadre de cette étude, un seul échantillonnage d'eau de ballast a été réalisé, dû à la complexité d'obtenir l'autorisation pour échantillonner.



Figure 1 : Le Fairmount Glacier (Port de Québec, section 27, 08/05/2017, 11h).

Après l'échantillonnage, une caractérisation physico-chimique a été réalisée (tableaux 3 et 4). D'après ces tableaux, il est important de souligner que les eaux brutes de ballast respectent les normes des rejets de l'OMI. Considérant qu'un seul échantillon d'eau de ballast a été prélevé sur le navire Fairmount Glacier lors de cette étude, la qualité physico-chimique de l'eau échantillonnée n'est pas forcément représentative d'eaux de ballast « chargées ». La qualité des eaux échantillonnées peu ou non contaminées pourrait être due à la décantation de certains colloïdes et matières en suspension dans le réservoir. En effet, étant donné le grand volume et la profondeur du réservoir difficilement accessible, il était difficile de pouvoir prélever là où une décantation aurait pu être observée.

Ainsi, dans l'optique d'évaluer l'efficacité de la filière de traitement électrolytique, les eaux de ballast ont été artificiellement contaminées par une culture de micro-algues (100 mL/L) et des effluents municipaux (30 mL/L) pour stimuler des eaux plus chargées. Ce pré-conditionnement des eaux de ballast (avant traitement) visait à stimuler des eaux plus turbides et plus chargées en coliformes.

Tableau 3 : Caractéristiques physicochimiques et microbiologiques de l'eau de ballast.

Paramètres	Valeurs
Ph	7,9 ± 0,06
Conductivité (mS/cm ²)	54,12 ± 0,21
Turbidité (UTN)	12,1 ± 2,64
Couleur vraie	1,1
MES (mg/L)	8,7 ± 4,0
COT (mg/L)	1,00 ± 0,06
Coliformes totaux (UFC/100mL)	< 10

Tableau 4 : Caractéristiques chimiques de l'eau de ballast (métaux et autres anions).

Anions et métaux	Valeurs (mg/L)
Na	11 000 ± 54,97
K	415,3 ± 2,11
Mg	1 338,3 ± 9
Ca	425,6 ± 1,34
S	918,4 ± 4,42
F	< 0.3
Cl	20 710,48 ± 386,44
Br	71,63 ± 0,62
SO ₄	2 925,33 ± 37,82
NO ₂	< 0.2
NO ₃	0,45 ± 0,16

La solution algale utilisée a été préparée à partir d'un consortium de souches indigènes récoltées à l'origine dans le fleuve Saint-Laurent, sous le pont de Québec (100 mL/L), de l'eau distillé (900 mL/L) et 1g/L d'un fertilisant d'origine horticole de formulation équivalente à du 30-10-10 (N-P₂O₅-K₂O).

L'échantillon d'effluents municipaux a été prélevé à la station d'épuration des eaux usées de la ville de Québec. L'échantillon a été prélevé juste avant l'étape de la biofiltration. Les principales caractéristiques de cet effluent sont présentées dans le tableau ci-dessous (voir tableau 5).

Tableau 5 : Principales caractéristiques de cet effluent municipal.

Paramètres	Valeurs
pH	7,08 ± 0,03
Turbidité (UTN)	70,6 ± 1,1
Couleur vraie	27,3 ± 0,2
MES (mg/L)	46,7 ± 11,5
Coliformes totaux (UFC/100mL)	2,7 x 10 ⁷

Le tableau suivant (voir tableau 6) présente la caractérisation physico-chimique après le dopage. La concentration en coliformes totaux et en *E.coli* n'ont pas été présentés dans le tableau, car la concentration variait après chaque dopage. La concentration minimale observée était d'environ 6×10^4 UFC/100 mL et la concentration maximale a été d'environ 10^8 UFC/100 mL.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de ballast après dopage avec des algues et des eaux municipales.

Paramètres	Valeurs
pH	$7,76 \pm 0,11$
Conductivité (mS/cm ²)	$50,15 \pm 6,1$
Turbidité (UTN)	$31,95 \pm 5,26$
Couleur	$6 \pm 1,3$

4.2 Montage et caractéristiques des cellules d'EO et d'EC

4.2.1 La cellule d'électrocoagulation

Les essais d'électrocoagulation ont été réalisés grâce à un réacteur qui traite un volume de 1,5 L en mode batch. Il est composé d'une cathode d'acier inoxydable, cylindrique, creuse et fixe, d'une longueur de 72 cm et d'un diamètre de 5 cm. Par ailleurs, l'anode cylindrique pleine était placée à l'intérieur de la cathode et possédait une longueur de 88 cm et un diamètre de 1,9 cm (Figure 2). Trois types d'anodes ont été utilisés soit une anode de fer, d'aluminium et un alliage de magnésium. La surface anodique est de 476 cm². Une pompe a été utilisée afin de garantir une recirculation de l'électrolyte dans le réacteur de 2900 tr/min de marque Iwaki Magnet Pump (MD 10L, IWAKI CO., LTD. Japan). Un générateur de courant continu modèle XFR 40V 70A (Aca Tmetrix, Canada) a été utilisé afin de produire les agents coagulants. L'anode et la cathode ont été respectivement branchées aux pôles positif et négatif du générateur de courant. Le remplissage s'effectuait par une ouverture qui se trouve dans la partie supérieure du réacteur et la vidange du système s'effectue à l'aide d'une vanne qui se situe en bas du réacteur. Cette vanne sert aussi à prélever les échantillons durant le traitement après avoir éliminé un petit volume mort d'environ 100 mL. Ce volume est toujours réinjecté dans le

réacteur à partir de l'ouverture du remplissage. Avant chaque expérience, le réacteur est nettoyé avec de l'acide chlorhydrique 10 % (v/v) et rincé avec l'eau afin d'éliminer les résidus de fer, d'aluminium ou de magnésium restant dans le réacteur. Les anodes ont été polies mécaniquement à l'aide d'un papier abrasif. Après le traitement, l'eau traitée a été recueillie dans un tube préalablement stérilisé.

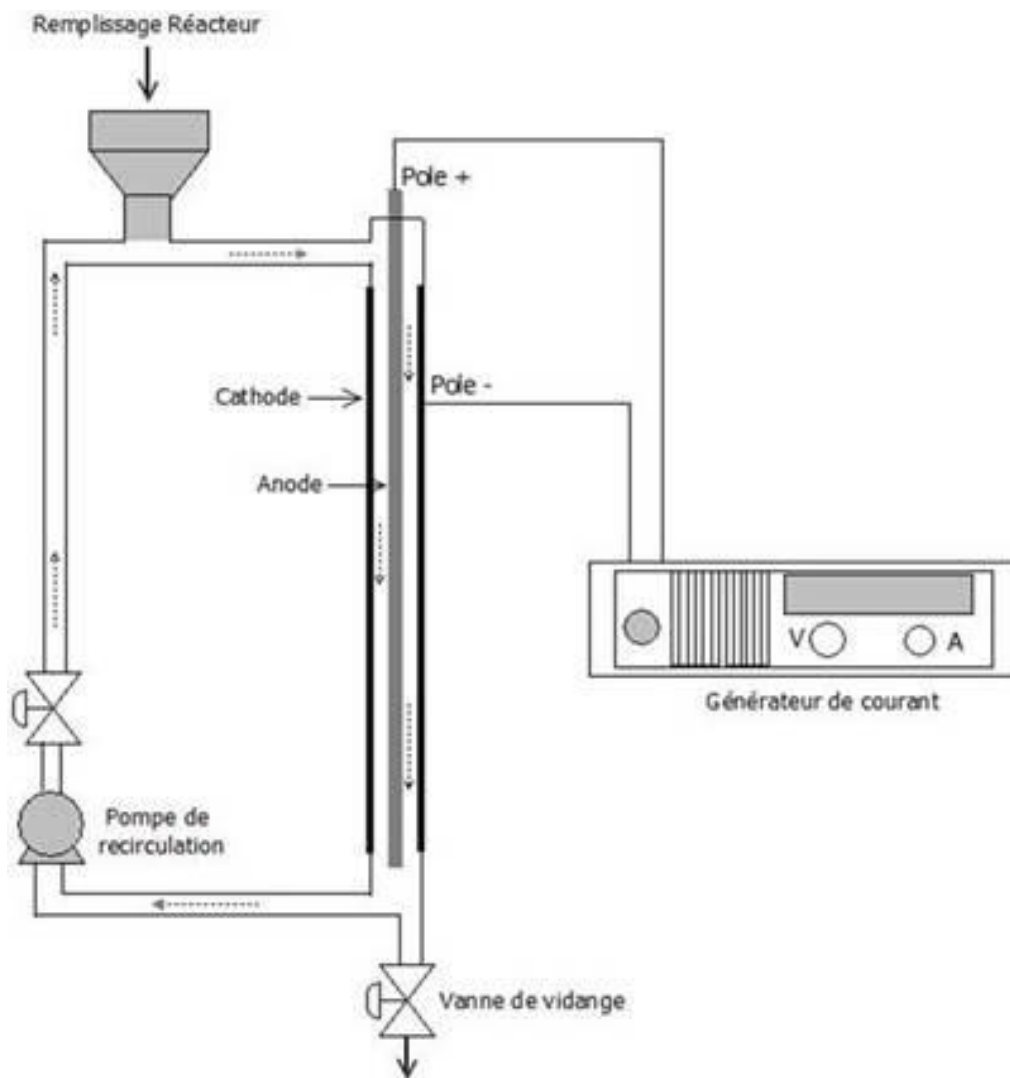


Figure 2 : Vue schématique du réacteur d'électrocoagulation.

4.2.2 La cellule d'électro-oxydation

Les essais d'électro-oxydation ont été réalisés dans un réacteur en plexiglas (voir figure 3) d'une capacité de traitement de 590 mL avec une distance inter-électrodes de 1 cm. Cette cellule parallélépipédique avait les dimensions suivantes: 17 cm de profondeur, 3 cm de largeur et 15 cm de longueur. Les deux électrodes ont été connectées à un générateur de courant de marque Xantrex XFR 40V 70 A (Aca Tmetrix, Canada). Durant tous les tests effectués, le graphite et le BDD ont été utilisés respectivement comme cathode et anode avec une surface totale de 110 cm². Un agitateur magnétique a été utilisé pour homogénéiser la solution pendant le traitement.

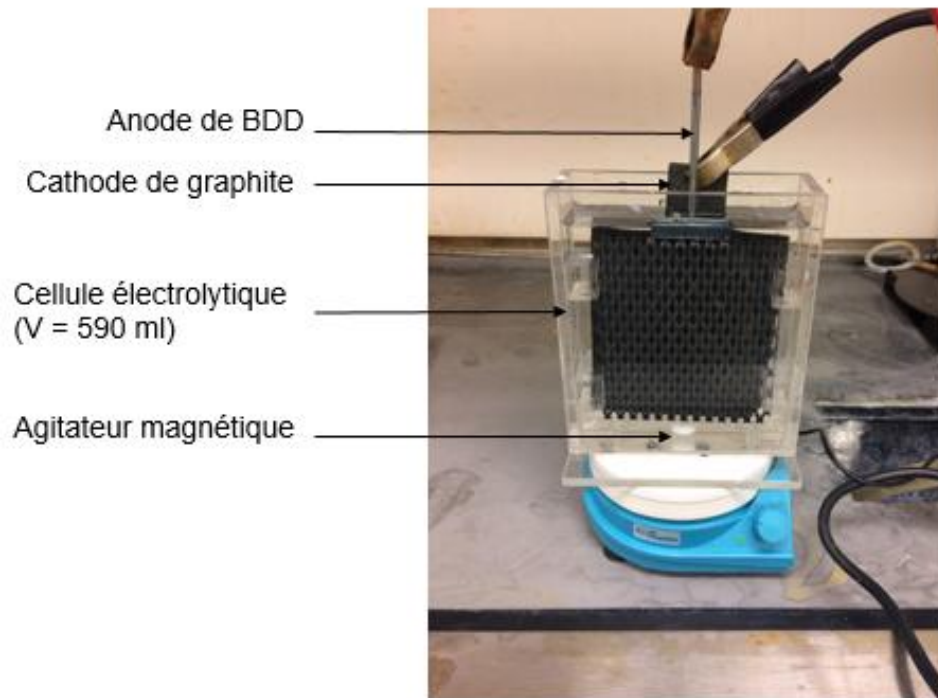


Figure 3 : Montage d'électro-oxydation.

4.3 Méthodes analytiques

4.3.1 pH

La mesure du pH a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre de type Fisher Scientific Accumet (modèle XL25). L'étalonnage est réalisé avec des solutions tampon de pH = 4, pH= 7 et pH = 10. Le pH a été mesuré avant et après chaque traitement (pH de la matrice et le pH de l'eau traitée).

4.3.2 Conductivité

La conductivité est un paramètre chimique indicateur de la teneur en ions d'une solution. La mesure de la conductivité a été réalisée à l'aide d'un conductimètre de la marque (OAKTON, Modèle 510).

4.3.3 Turbidité

La turbidité est causée par les matières en suspension et colloïdes. Ce paramètre a été mesuré par un turbidimètre de marque HACH 2100 calibré par des standards de 20 à 4000 UTN, dans lequel un rayon lumineux envoyé par cet instrument passe par l'échantillon et mesure la quantité de lumière réfléchiée par les matières en suspension.

4.3.4 Couleur vraie

La coloration de l'eau est due à l'existence d'une matière soit organique soit inorganique. Pour mesurer la couleur vraie d'une eau, il faut qu'elle soit filtrée à 0,45 µm par des filtres (MF-Millipore Membrane Filter, mixed cellulose esters, Hydrophilic, 0.45 µm, 25 mm) ou centrifugé pendant 20 min pour éviter l'interférence avec la turbidité de l'eau. Ensuite une comparaison de la couleur de l'échantillon avec la couleur d'un étalon (eau distillée) doit être faite pour avoir la valeur en (UCV) à l'aide d'un spectrophotomètre avec une longueur d'onde de 254 nm. La mesure de la couleur dans l'eau a été effectuée selon la méthode d'analyse MA. 103 – Col. 2 (CEAEQ, 2008), d'après l'échelle platino-cobalt. La solution étalon mère de couleur vraie de 500 unités a été préparé avec 1.246 g de chloroplatinate de potassium, K_2PtCl_6 (CAS no 16921-30-

5) et 1 g de chlorure de cobalt, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS no 7791-13-1) dissous dans 1 L d'eau déminéralisée. La droite d'étalonnage de couleur vraie a été préparée à partir de la solution étalon mère à différentes concentrations: 5, 10, 20, 50, 75 et 100 unités.

4.3.5 Matières en suspension

Cette méthode est appliquée pour déterminer les MES dans l'eau potable, de surface, souterraines et les eaux usées. Des filtres (Glass microfibre) d'une porosité de $0,45 \mu\text{m}$ ont été utilisés en faisant passer une portion d'un échantillon (1L dans le cas de notre étude) à travers un filtre préalablement séché à 105°C et pesé. Les solides retenus sur le filtre sont séchés à 105°C , puis pesés de nouveau. Le poids des solides en suspension est obtenu en faisant la différence entre le poids du filtre et des solides séchés et le poids initial du filtre, tout en tenant compte du volume filtré.

4.3.6 Titre alcalimétrique complet

Le titre alcalimétrique complet permet de contrôler l'alcalinité d'une eau. L'alcalinité est liée à la présence d'ions carbonates (CO_3^{2-}), hydroxydes (OH^-) et hydrogencarbonates (HCO_3^-). Ces ions varient en fonction du pH. La connaissance de ces valeurs est essentielle pour connaître le caractère agressif d'une eau, ou au contraire, de son caractère entartrant.

Afin de mesurer le TAC de l'eau de ballast, un volume de 20 mL d'échantillon a été dilué par 30 mL d'eau distillée. Ensuite 5 gouttes d'un indicateur coloré (ORCHIDIS) ont été ajoutées à la solution. Puis un titrage avec l'acide sulfurique a été effectué jusqu'au point de virage où la couleur de change. Le volume d'acide ajouté permet le calcul de la valeur du TAC en $\text{mg CaCO}_3/\text{L}$.

4.3.7 Carbone organique total

La mesure du carbone organique total est un moyen qui permet de déterminer la concentration en carbone organique d'une eau. Ce paramètre chimique a été mesuré à l'aide d'un appareil de marque Shimadzu TOC-VCPH selon la méthode NPOC (carbone organique non purgeable) avec une limite de détection de $0,05 \text{ mg/L}$ et une courbe de 0 à 5 mg/L . Les analyses ont été réalisées par les laboratoires de l'INRS.

4.3.8 Métaux et anions

L'analyse des métaux a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif à l'aide d'un instrument de marque Varian (modèle Vista AX, Australie). Les échantillons ont été acidifiés avec une concentration de 1 % d'acide nitrique.

L'analyse des anions a été effectuée par la technique d'analyse de la chromatographie ionique suivant la méthode d'analyse (MA. 300 – Ions 1.3) avec un chromatographe ionique de marque Thermo integrion. Les analyses ont été réalisées par les laboratoires de l'INRS.

4.3.9 Chlore libre et total

La mesure du chlore libre et du chlore total a été effectuée à l'aide d'un colorimètre portable de Marque Hach (Pocket Colorimeter™ II Filter Photometer).

4.3.10 Perchlorate

Les perchlorates ont été identifiés et quantifiés par la technique de la chromatographie en phase liquide couplée avec la spectrométrie de masse LC/MS/MS (Finnigan Surveyor LC Pump Plus et Autosampler Plus-TSQ Quantum Access Mass Spectrometer) sur une colonne Dionex IonPac AG 16, 50 mm x 2 mm. La limite de détection était de 0,5 µg/L. Les analyses ont été réalisées par les laboratoires de l'INRS.

4.3.11 Coliformes totaux et *E.coli*

Les coliformes totaux et *E.coli* ont été mesurés et validés par un laboratoire externe (EnvironeX) selon la méthode d'analyse (MA. 700 – Fec.Ec 1.0). La méthode de filtration sur membrane consiste à recueillir et dénombrer les bactéries recherchées dans un échantillon à la surface d'une membrane filtrante stérile. Les eaux usées doivent faire l'objet de dilutions et les solides sont mis en suspension et dilués dans un tampon phosphate. La méthode consiste à filtrer, à travers une membrane de porosité de 0,45 µm, un volume déterminé de l'échantillon et d'incuber ensuite cette membrane pendant 24 heures ± 2 heures à 44,5 °C ± 0,2 °C sur le milieu m-FC. Après incubation, le décompte s'effectue en comptant le nombre de colonies obtenues en fonction du volume d'eau filtrée.

5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre résume les principaux résultats obtenus lors cette étude composée de deux sous chapitres. Le premier présente une étude préliminaire des conditions opératoires afin de fixer les meilleures conditions de traitement par EC. Le deuxième chapitre présente les performances du couplage d'EC et EO pour le traitement de l'eau de ballast artificiellement contaminée (eau de ballast dopée).

5.1 Prétraitement par électrocoagulation

Dans cette section, différents paramètres opératoires ont été testés pour évaluer les performances du procédé du prétraitement par EC sur l'eau de ballast. Après avoir déterminé les meilleures conditions opératoires de prétraitement par électrocoagulation, ces conditions seront fixées pour l'étude subséquente par électro-oxydation. Les différents paramètres étudiés lors du prétraitement par électrocoagulation sont l'effet de l'anode, l'effet de la densité de courant et l'effet du temps de traitement.

5.1.1 Effet de l'anode

Afin de générer des agents coagulants par voie électrochimique, il faut appliquer un courant électrique qui crée une réaction d'oxydation au niveau de l'anode. Dans le but d'étudier l'effet de l'anode sur le traitement, plusieurs tests ont été effectués pour choisir l'anode la plus performante pour le prétraitement de l'eau de ballast dopée. Les anodes étudiées sont : Fer (Fe), aluminium (Al) et magnésium (Mg). Les tests ont été réalisés avec une densité de courant de 2 mA/cm^2 pendant un temps de traitement de 30 min. La figure suivante (figure 4) représente l'effet des trois anodes sur le prétraitement par EC.

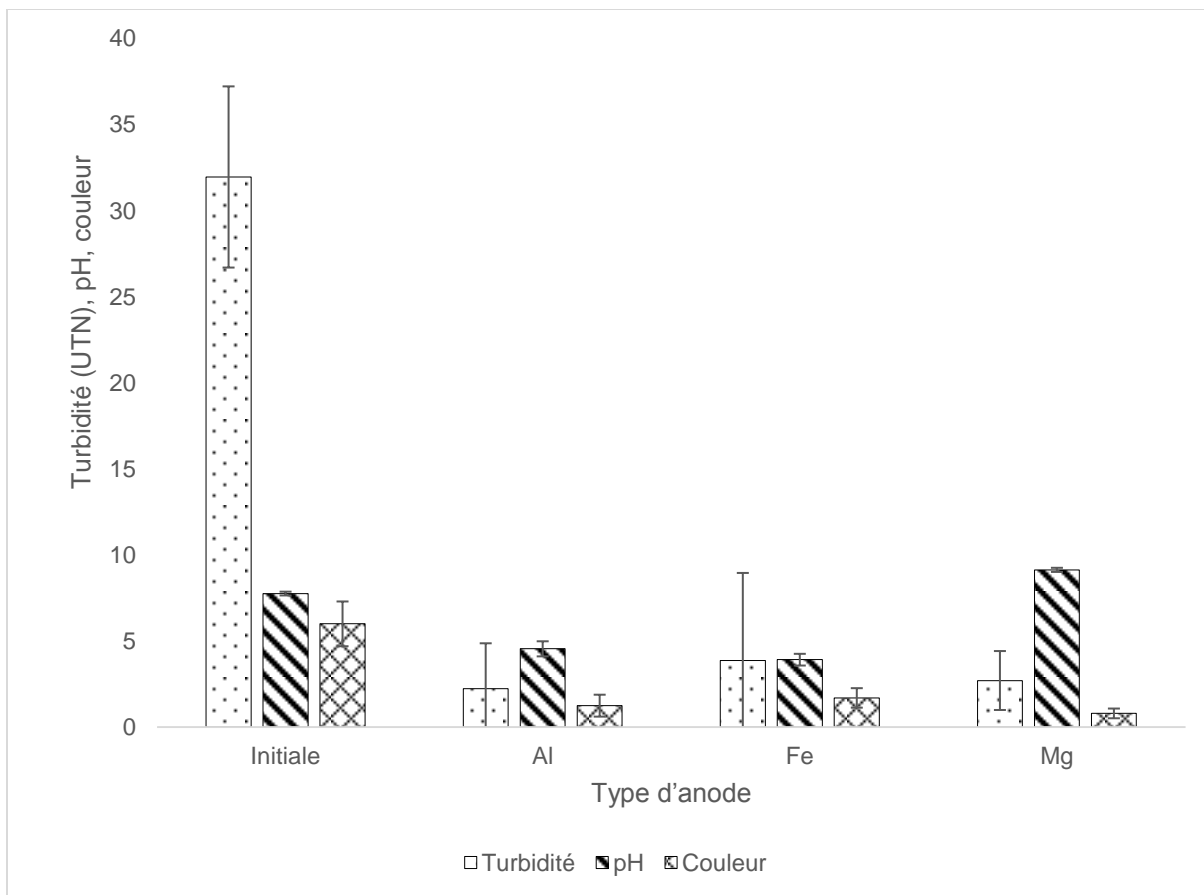


Figure 4 : Effet du type d'anode sur le traitement d'EC (Anode : Fe, Al, Mg ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 30 min ; densité de courant : 2mA/cm²).

D'après la figure 4, la concentration de la turbidité passe d'une valeur initiale de $31,95 \pm 5,26$ UTN (eau brute) à $2,23 \pm 2,63$ UTN (en présence de Al), $3,88 \pm 5,07$ UTN (en présence de Fe) et $2,71 \pm 1,71$ UTN (en présence de Mg). La concentration résiduelle de la couleur vraie passe d'une valeur initiale de $6 \pm 1,3$ UCV (dans l'eau brute) à $1,25 \pm 0,63$ UCV (en présence Al), $1,7 \pm 0,56$ UCV (en présence de Fe) et $0,8 \pm 0,28$ UCV (en présence de Mg). L'efficacité du traitement avec ces trois anodes est ainsi comparable considérant que les moyennes et écart-types se recoupent. Par conséquent, l'écart n'est pas statistiquement significatif. L'anode d'Al a été choisie pour le traitement de l'eau de ballast, car en plus de son efficacité du traitement, le pH final de l'eau traitée qui est d'environ 4,5 favorise la production de l'acide hypochloreux (HClO) lors de la désinfection par EO.

Par contre le pH final enregistré (pH autour de 9) en utilisant l'anode de Mg conduit à la formation de l'anion hypochlorite qui est moins efficace pour la désinfection. L'anode de Fe n'a

pas été choisie parce que le temps de décantation des floccs générés lors de l'EC était d'environ 10 h, en revanche le temps de décantation en utilisant l'anode d'Al était d'environ 3h.

5.1.2 Effet de la densité de courant.

Afin d'étudier l'effet de la densité de courant électrique au cours du prétraitement par électrocoagulation, différentes intensités (0,5 A, 1 A, 1,5 A, 2 A et 2,5 A) ont été testées pendant 30 min. Après avoir étudié l'effet de l'anode sur le prétraitement, l'électrode d'aluminium a été choisie comme anode. Pour chaque test, un volume de 1,5 L d'eau de ballast dopée par 10 % (v/v) d'une solution algale a été traité. La figure suivante (figure 5) permet de comparer l'effet de toutes les densités de courant testé avec la matrice initiale.

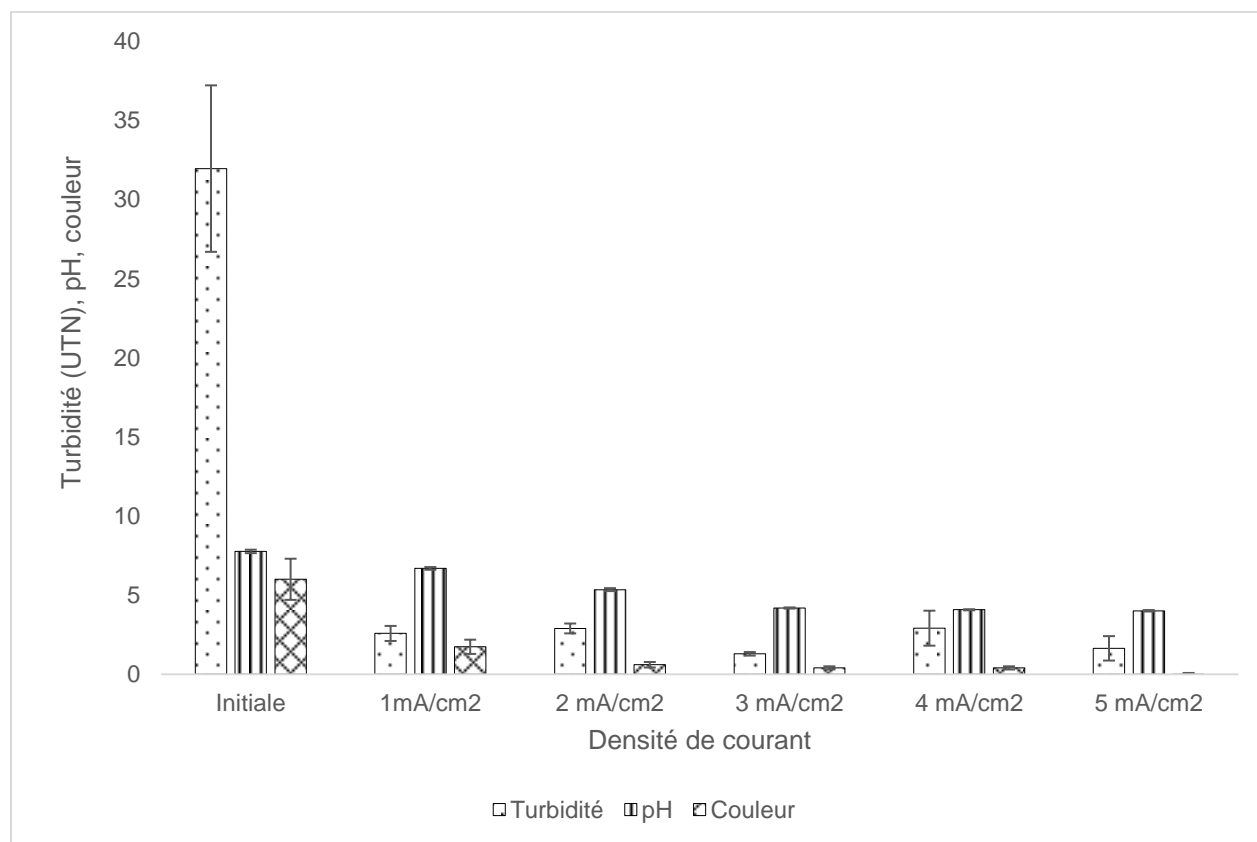


Figure 5 : Effet de l'intensité sur le traitement d'EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 30 min ; densité de courant : 1, 2, 3, 4 et 5 mA/cm²).

Selon Adamovic *et al.* (2016) l'augmentation de la densité du courant permet d'éliminer la turbidité, par conséquent la consommation énergétique augmente. D'après la figure ci-dessus, le traitement avec une densité de courant de 3 mA/cm² semble le plus efficace avec un taux

d'enlèvement de 91,8 % pour la turbidité et 93,3 % pour la couleur vraie. Une telle densité de courant (3 mA/cm^2) permettrait également de réduire la consommation énergétique (comparativement aux densités de courant de 4 et 5 mA/cm^2).

5.1.3 Effet du temps

Après avoir fixé le type d'anode (Al) et la densité de courant (3 mA/cm^2) pour le prétraitement par l'EC, plusieurs tests ont été effectués pour étudier l'effet du temps de traitement (5, 10, 15, 30 et 45 min) pour traiter l'eau de ballast dopée par une solution algale. La figure suivante (figure 6) montre l'effet du temps sur le traitement par EC.

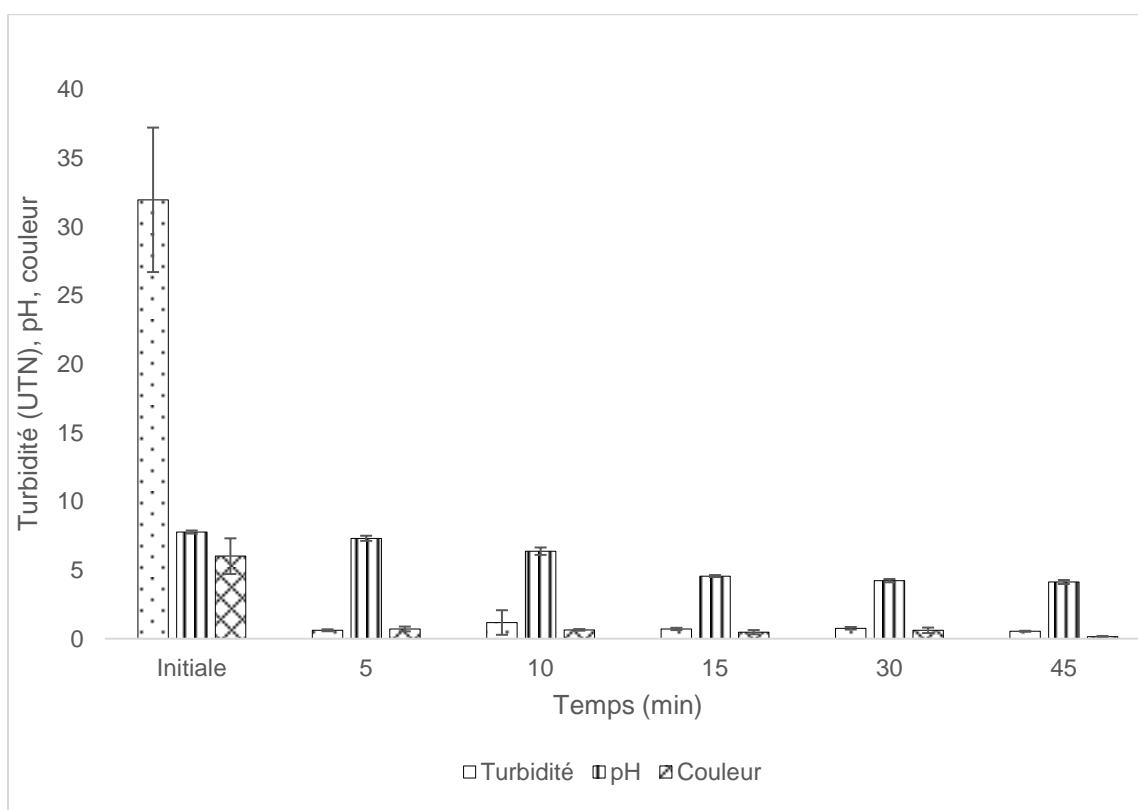


Figure 6 : Effet du temps sur le traitement par l'EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 5, 10, 15, 30 et 45 min ; densité de courant : 3 mA/cm^2).

Les résultats montrent qu'après 5 min du traitement, le taux d'élimination est d'environ 98 % pour la turbidité et 88 % pour la couleur vraie. Ainsi, le choix de 5 min comme temps de traitement semble approprié, car cela permet de minimiser la consommation énergétique. De plus, cela permet également de limiter la concentration d'aluminium résiduelle dans l'eau. En effet, l'aluminium pourrait causer des maladies telle que l'Alzheimer (Pezerat, 2004).

5.1.4 Meilleures conditions d'application du procédé d'électrocoagulation pour le traitement de l'eau de ballast dopée

Après avoir étudié les conditions opératoires du prétraitement de l'eau de ballast dopée par électrocoagulation, la meilleure configuration qui sera utilisée pour la suite des essais au laboratoire se présente dans le tableau suivant (tableau 7).

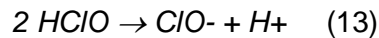
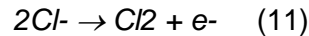
Tableau 7 : Configuration optimale pour le traitement de l'eau de ballast dopée par électrocoagulation.

Configuration optimale pour EC	
Anode	Aluminium
Cathode	Inox
Volume d'eau traitée	1,5 L
Densité de courant	3 mA/cm ²
Temps de traitement	5 min
Voltage	0,6 V
Ampérage	1,5 A
Abatement de la turbidité	98 %
Abatement de la couleur vraie	88 %
Coût énergétique	0,003 CAD\$/m ³

5.2 Caractérisation de la cellule d'électro-oxydation en termes de sa capacité de production d'oxydants totaux

La production des oxydants totaux par voie électrochimique (électro-oxydation) est liée au type d'électrode, au temps du traitement, à la densité de courant et à la composition de l'électrolyte. L'importante concentration en ions chlorures Cl⁻ présents dans l'eau de ballast (20 710 ± 384 mg/L) favorise la production des oxydants comme l'acide hypochloreux HClO dans les milieux acides et l'ion hypochlorite ClO⁻ dans les milieux basiques (Zaviska *et al.*,

2012). Ces derniers jouent le rôle de désinfectants qui permettent d'éliminer les micro-organismes présents dans l'eau de ballast grâce à leur effet bactéricide et rémanent. La production de ces agents oxydants se fait selon les équations suivantes :



Afin de bien choisir l'anode avec laquelle l'eau de ballast électro-coagulé sera désinfectée, trois anodes (BDD, MMO et IrO₂) ont été étudiées pendant 45 min avec une densité de courant de 5mA/cm². Une électrode de graphite a été utilisée comme cathode. Après chaque test, 1mg d'iodure de potassium (KI) a été ajouté à 50 mL de chaque échantillon traité donnant par la suite une coloration jaune. Cette coloration est due à la transformation des ions iodure (I⁻) en iode (I₂) indiquant par conséquent la présence d'oxydants dans l'échantillon. Ensuite, une mesure de l'absorbance des échantillons par spectrométrie UV a été effectuée à une longueur d'onde de 352 nm. Le calcul de la concentration des oxydants totaux a été réalisé à l'aide de l'équation de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon l C \quad (14)$$

Où :

A : absorbance à 352 nm ;

ϵ : le coefficient d'absorption molaire (26303 L x mol⁻¹ x cm⁻¹) ;

l : la largeur de cuve (1 cm) ;

C : La concentration en oxydants totaux en mol/L.

La figure suivante (figure 7) présente les résultats de la production d'oxydants totaux en fonction du temps de traitement et du type d'anode.

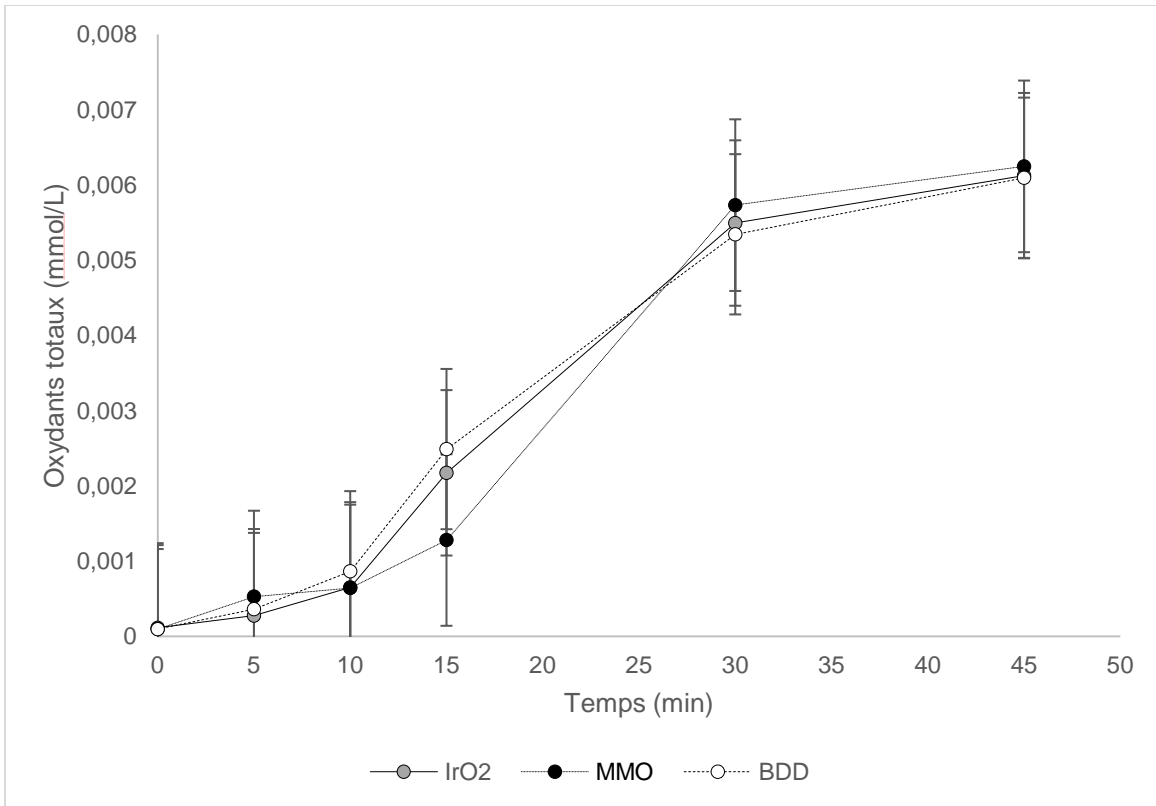


Figure 7 : Production d'oxydants totaux en fonction du temps de traitement et du type d'anode. (Anode : BDD, MMO, IrO2 ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 45 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

D'après la figure ci-dessus, il a été remarqué que la production des oxydants totaux est presque semblable avec les 3 anodes. L'anode du BDD a été choisi pour effectuer la désinfection de l'eau de ballast dopée parce qu' en plus de la production des agents oxydants, elle permettrait de produire in-situ des radicaux hydroxyles qui peuvent oxyder la matière organique (Martínez-Huitle & Brillas, 2009). Ces radicaux sont considérés comme des oxydants extrêmement puissants par rapport aux autres agents désinfectants (Karam *et al.*, 1991).

5.3 Traitement par électro-oxydation des eaux de ballast préalablement traitées par électrocoagulation

Lors de ces essais, un volume de 1,5 L d'eau de ballast dopée par des micro-algues (concentration de 10 %) et de l'eau usée municipale (45 mL) a été premièrement traité par électrocoagulation pour réduire la turbidité, la couleur vraie et les matières en suspension et colloïdales. Ce traitement a été effectué à l'aide d'une anode d'aluminium (Al), une cathode

d'acier inoxydable (Inox), une densité de courant de 3 mA/cm² et un temps de traitement de 5 min. L'élimination de ces paramètres permet l'augmentation de l'efficacité de la désinfection qui sera réalisée par électro-oxydation. Cette dernière a été effectuée à l'aide d'une anode de BDD, une cathode de graphite, une densité de courant de 5 mA/cm² et un temps de traitement de 2,5 min. Le volume de l'eau qui sera désinfectée est de 590 mL. La figure 8 représente l'abattement des coliformes totaux ainsi que *E.coli* durant le traitement par électrocoagulation suivie du traitement par électro-oxydation.

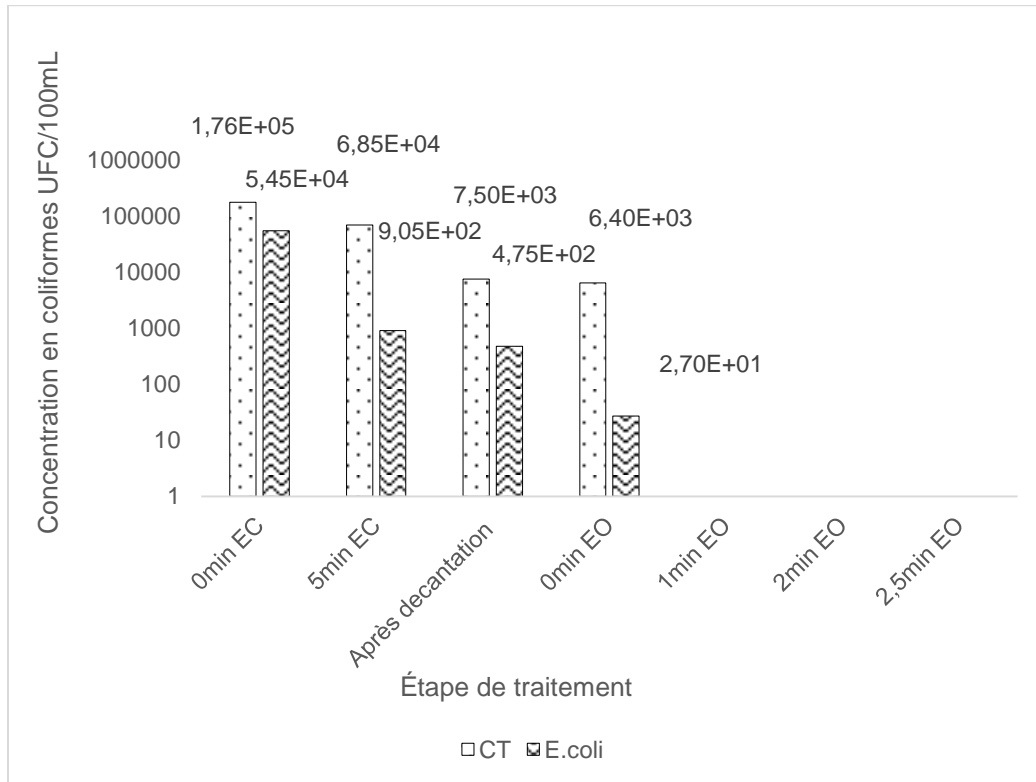


Figure 8 : Abattement des coliformes totaux et *E.coli* durant le traitement EC-EO (EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 5 min ; densité de courant : 3mA/cm²) ; EO (Anode : BDD ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 2,5 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

D'après la figure ci-dessus, il a été observé que le traitement par électrocoagulation a permis d'éliminer de 2 log les concentrations en coliformes totaux ($1,68 \times 10^5$ UFC/100mL) et d'*E.coli* ($5,4 \times 10^4$ UFC/100mL). Cela est dû aux hydroxydes d'aluminium qui favorisent la précipitation et la co-précipitation des micro-organismes qui sont assimilés à des particules colloïdales. Ces dernières sont déstabilisées durant les processus de la clarification. La désinfection par électro-oxydation s'avérait efficace (100 % d'élimination) après 1min de traitement, d'où le respect de la norme de rejet imposée par l'OMI. Cette efficacité du traitement est liée à la concentration

élevée du chlore actif présent dans l'eau traitée. La figure ci-dessous (figure 9) représente la production du chlore libre et du chlore total durant le traitement.

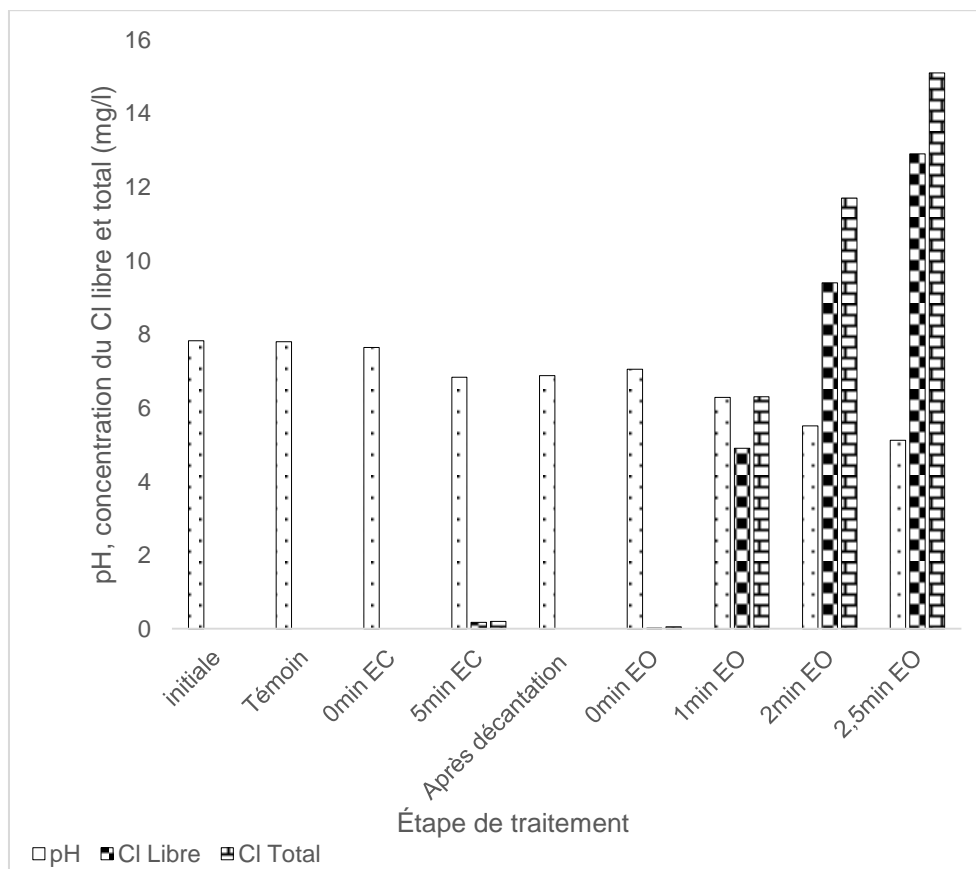


Figure 9 : Production du chlore libre et du chlore total durant le traitement EC-EO. (EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 5 min ; densité de courant : 3mA/cm²) ; EO (Anode : BDD ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 2,5 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

Après une minute de traitement par électro-oxxydation, le système a généré 4,9 mg/L du chlore libre et 6,3 mg/L du chlore total. Ces concentrations ont été capables d'éliminer 3 log de coliformes totaux. Afin d'économiser le temps, l'énergie et le coût du traitement, le temps de ce dernier a été réduit de 2,5 à 1 min et des échantillons ont été prélevés après 15 et 30 s. Les résultats du traitement sont présentés dans la figure ci-dessous (figure 10).

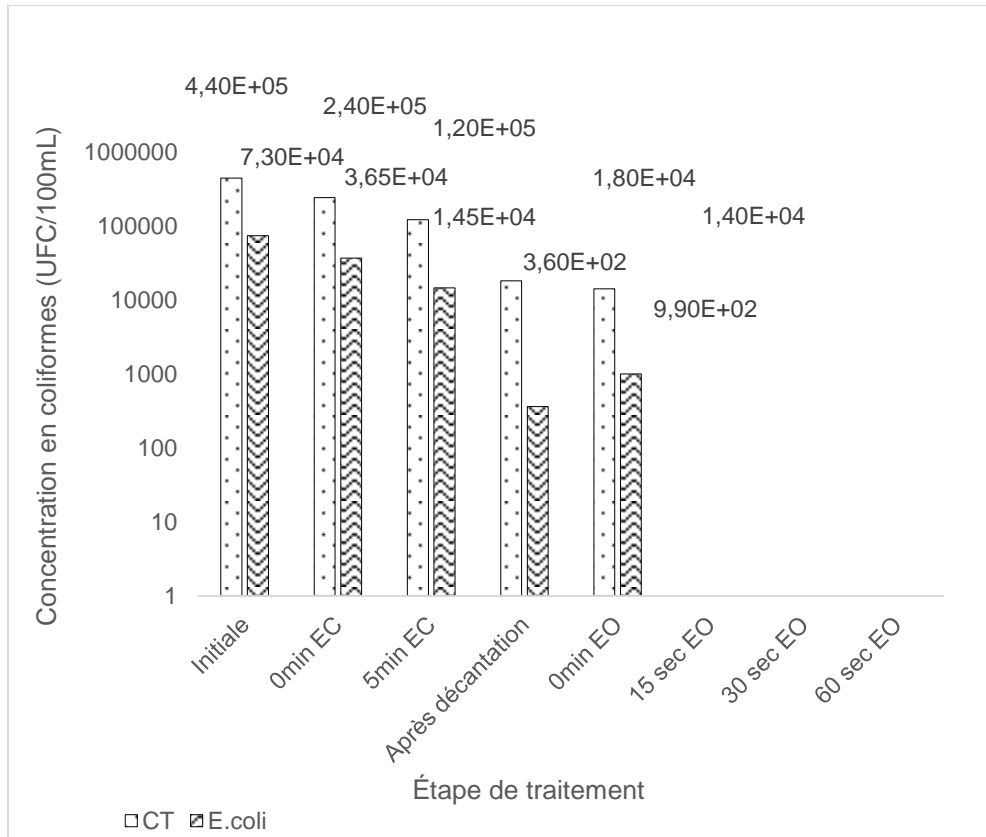


Figure 10 : Abattement des coliformes totaux et *E.coli* durant le traitement EC-EO (EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 5 min ; densité de courant : 3mA/cm²) ; EO (Anode : BDD ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 1 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

Après 15 s du traitement par électro-oxydation, le système a permis d'éliminer 4 log des coliformes totaux (eaux de ballast 100 % d'efficacité désinfectante) en produisant 1,6 mg/L du chlore libre et 2,1 mg/L du chlore total (voir figure 11). Ce procédé électrolytique est donc efficace pour le traitement des eaux de ballasts avec un coût énergétique de 0.0008 CAD\$/m³ (coût relié à la consommation énergétique lors de l'électrolyse).

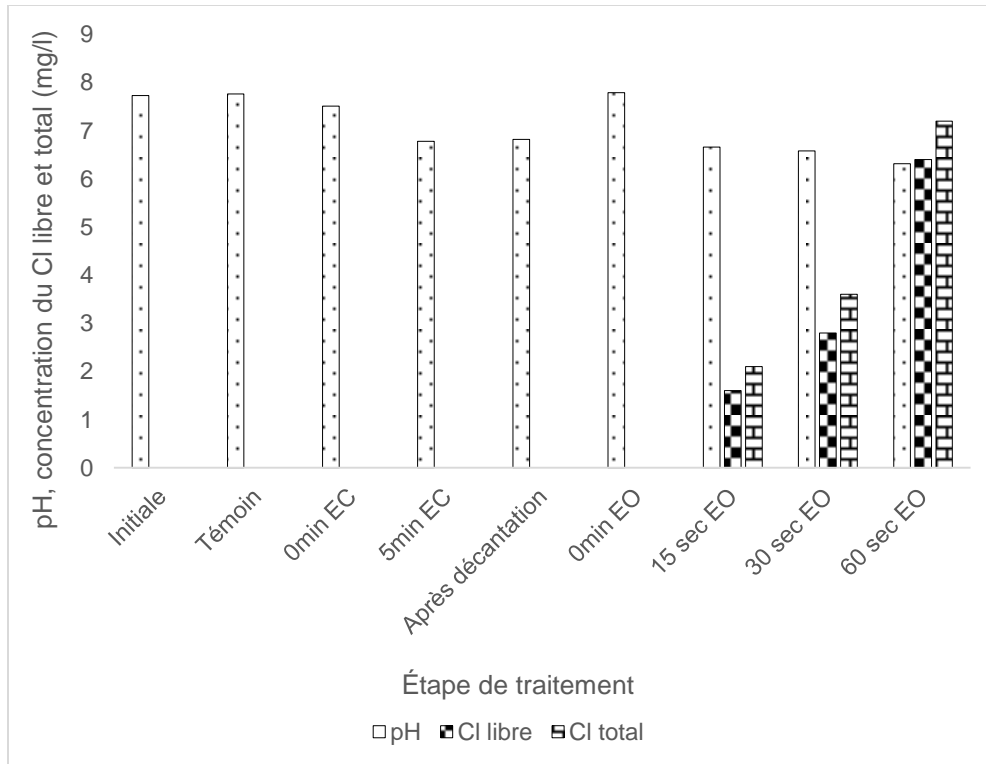
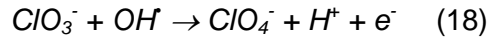
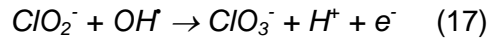
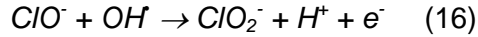
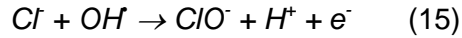


Figure 11 : Production du chlore libre et du chlore total durant le traitement EC-EO (EC (Anode : Al ; Cathode : Inox ; temps de traitement : 5 min ; densité de courant : 3mA/cm²) ; EO (Anode : BDD ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 1 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

5.4 Génération des sous-produits de désinfection lors du traitement électrolytique des eaux de ballast

La génération des sous-produits de chloration par électro-oxydation a été observée lors du traitement de l'eau de ballast. La présence de ces sous-produits est due une concentration relativement importante de chlore actif générée lors de l'électrolyse des eaux de ballast. Parmi ces sous-produits de chloration, l'ion perchlorate (ClO₄⁻) a été suspecté. Ce dernier est un élément chimique toxique et connu comme perturbateur endocrinien (Greer *et al.*, 2002). Il est très stable dans l'environnement (Srinivasan & Viraraghavan, 2009).

En utilisant le BDD comme anode lors de l'électro-oxydation de l'eau de ballast électro-coagulée, la formation des perchlorates se réalise selon les équations suivantes :



L'analyse de ces sous-produits d'électro-chloration a été effectuée par le laboratoire de l'INRS à l'aide de la technique analytique LC-MS-MS (chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse). Les résultats de l'analyse sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 8).

Tableau 8 : Production des sous-produits de chloration selon les étapes du traitement. (Anode : BDD ; Cathode : Gr ; temps de traitement : 5 min ; densité de courant : 5 mA/cm²).

Étape de traitement	ClO ₄ ⁻ (µg/L)	ClO ₃ ⁻ (µg/L)	ClO ₂ (µg/L)
Matrice	<5,0	<250	<1250
EO 0min	<5,0	<250	<1250
EO 1min	<5,0	1500	<1250
EO 2min	10	2100	<1250
EO 2,5min	13	3300	<1250
EO 5min	49	4800	<1250

D'après le tableau suivant, il a été remarqué que la production des perchlorates commence après 2 min de traitement par électro-oxydation. Selon plusieurs études, il a été démontré que la formation des perchlorates induit une diminution de la concentration de chlore actif (Bergmann & Rollin, 2007; Kapařka et al., 2010; Polcaro et al., 2008; Sánchez-Carretero et al., 2011). Dans le cadre de cette étude, la génération des sous-produits de chloration ne présente pas un risque pour l'environnement aquatique, car 15 s étaient suffisantes pour éliminer tous les micro-organismes contenus dans l'eau de ballast dopée.

6 CONCLUSION

Le rejet des eaux des ballasts dans le milieu naturel représente un risque environnemental. Ces eaux contiennent une grande diversité d'organismes vivants et de micro-organismes potentiellement pathogènes qui peuvent contribuer au déséquilibre des écosystèmes marins. L'introduction de nouvelles technologies de traitement électrolytique pour la désinfection des eaux afin de respecter les normes de rejets imposées par l'OMI est un défi auquel il faudrait faire face.

Cette étude a pour but de coupler un procédé électrolytique d'électrocoagulation avec un procédé électro-catalytique d'oxydation pour clarifier et désinfecter les eaux de ballast avant tout rejet dans le milieu récepteur.

La première partie de ce travail a évalué le procédé d'électrocoagulation pour l'enlèvement des matières en suspension et de la turbidité. Plusieurs paramètres ont été évalués afin de choisir les meilleures conditions tels que le type d'anode, la densité de courant et le temps de traitement. Ces paramètres ont été testés pour traiter une eau de ballast artificiellement contaminée par des micro-algues et par des effluents municipaux. En effet, les eaux de ballast étaient initialement peu contaminées.

Les résultats montraient qu'en utilisant une anode d'aluminium, une densité de courant de 3 mA/cm² et un temps de traitement de 5 min, le système était capable de clarifier les eaux avec un taux d'abattement de la turbidité d'environ 97 ± 1 %, ainsi qu'un taux d'abattement d'environ 86 ± 1 % de la couleur vraie et un abattement de 4 unités logarithmiques des coliformes totaux.

La deuxième partie de cette étude était axée sur le procédé électro-catalytique d'oxydation. Les résultats ont montré la complémentarité de l'électro-oxydation avec l'électrocoagulation en termes de désinfection. En effet, avec une eau pré-clarifiée par EC, après 15 s de traitement et une densité de courant de 5 mA/cm², le procédé d'électro-oxydation a permis l'élimination des coliformes totaux, indiquant ainsi une désinfection totale (soit 7 unités d'abattement logarithmique des coliformes totaux). Par ailleurs, la formation des perchlorates n'a été observée qu'après 5 min de traitement par électro-oxydation. Ainsi, le couplage de ces procédés électrolytiques s'avère efficace pour la désinfection des eaux des ballasts tout en minimisant les sous-produits de désinfection. Les conditions de traitement identifiées sont applicables uniquement à l'échantillon prélevé d'eau de ballast de cette étude. S'il était souhaité

de traiter des eaux de ballast de qualité différente, il faudrait modifier la quantité d'électricité en optimisant l'intensité de courant et le temps de traitement.

7 RECOMMANDATIONS

- Évaluer d'autres types d'anodes (MMO et IrO₂) pour la désinfection des eaux des ballasts par EO.
- Appliquer le couplage EC/EO pour le traitement des eaux des ballasts sans dopage.
- Comparer le couplage EC/EO avec EO seule pour le traitement des eaux des ballasts synthétiques et réelles.
- Faire une étude technico-économique (coût énergétique, coût de consommation des électrodes, coût d'opération) du couplage EC/EO pour le traitement des eaux des ballasts.
- Étudier le couplage EC/EO pour le traitement des eaux des ballasts à l'échelle préindustrielle.

8 BIBLIOGRAPHIE

- Adamovic S, Prica M, Dalmacija B, Rapajic S, Novakovic D, Pavlovic Z & Maletic S (2016) Feasibility of electrocoagulation/flotation treatment of waste offset printing developer based on the response surface analysis. *Arabian Journal of Chemistry* 9(1):152-162.
- Bergmann M & Koparal A (2005) Studies on electrochemical disinfectant production using anodes containing RuO₂. *Journal of applied electrochemistry* 35(12):1321-1329.
- Bergmann MH & Rollin J (2007) Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today* 124(3-4):198-203.
- Buchan A, LeCleir GR, Gulvik CA & González JM (2014) Master recyclers: features and functions of bacteria associated with phytoplankton blooms. *Nature Reviews Microbiology* 12(10):686.
- Butler E, Hung Y-T, Yeh RY-L & Suleiman Al Ahmad M (2011) Electrocoagulation in wastewater treatment. *Water* 3(2):495-525.
- Cariton JT & Geller JB (1993) Ecological Roulette: The Global Transport of Nonindigenous Marine Organisms. *Science* 261(5117):78-82.
- Carlton JT (1985) Transoceanic and interoceanic dispersal of coastal marine organisms : the biology of ballast. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 23:313-371.
- Carney K, Delany J, Sawant S & Mesbahi E (2011) The effects of prolonged darkness on temperate and tropical marine phytoplankton, and their implications for ballast water risk management. *Marine pollution bulletin* 62(6):1233-1244.
- Chase C, Reilly C & Pederson J (2001) Marine bioinvasions fact sheet: Ballast water treatment options. *M IT Sea Grant Center for Coastal Resources, Cambridge, MA.*
- Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification Technology* 38(1):11-41.
- Dobroski N, Scianni C, Gehringer D & Falkner M (2009) Assessment of the efficacy, availability and environmental impacts of ballast water treatment systems for use in California waters. *Produced for the California State Legislature* 88.
- Endresen Ø, Behrens HL, Brynstad S, Andersen AB & Skjong R (2004) Challenges in global ballast water management. *Marine pollution bulletin* 48(7-8):615-623.
- First MR & Drake LA (2014) Life after treatment: detecting living microorganisms following exposure to UV light and chlorine dioxide. *Journal of applied phycology* 26(1):227-235.
- Flagella MM, Verlaque M, Soria A & Buia MC (2007) Macroalgal survival in ballast water tanks. *Marine pollution bulletin* 54(9):1395-1401.
- Greer MA, Goodman G, Pleus RC & Greer SE (2002) Health effects assessment for environmental perchlorate contamination: the dose response for inhibition of thyroidal radioiodine uptake in humans. *Environmental health perspectives* 110(9):927.

- Gregg M, Rigby G & Hallegraeff GM (2009) Review of two decades of progress in the development of management options for reducing or eradicating phytoplankton, zooplankton and bacteria in ship's ballast water. *Aquatic Invasions* 4(3):521-565.
- Gregg MD & Hallegraeff GM (2007) Efficacy of three commercially available ballast water biocides against vegetative microalgae, dinoflagellate cysts and bacteria. *Harmful algae* 6(4):567-584.
- Hallegraeff GM & Bolch CJ (1991) Transport of toxic dinoflagellate cysts via ships' ballast water. *Marine pollution bulletin* 22(1):27-30.
- Herwig RP, Cordell JR, Perrins JC, Dinnel PA, Gensemer RW, Stubblefield WA, Ruiz GM, Kopp JA, House ML & Cooper WJ (2006) Ozone treatment of ballast water on the oil tanker S/T Tonsina: chemistry, biology and toxicity. *Mar Ecol Prog Ser* 324:37-55.
- Hess-Erga O-K, Blomvågnes-Bakke B & Vadstein O (2010) Recolonization by heterotrophic bacteria after UV irradiation or ozonation of seawater; a simulation of ballast water treatment. *Water research* 44(18):5439-5449.
- IMO (2018) Globallast programme.
- Jeong J, Kim C & Yoon J (2009) The effect of electrode material on the generation of oxidants and microbial inactivation in the electrochemical disinfection processes. *Water Research* 43(4):895-901.
- Jeong J, Kim JY & Yoon J (2006) The role of reactive oxygen species in the electrochemical inactivation of microorganisms. *Environmental science & technology* 40(19):6117-6122.
- Kang J-H, Hyun B-G & Shin K (2010) Phytoplankton viability in ballast water from international commercial ships berthed at ports in Korea. *Marine pollution bulletin* 60(2):230-237.
- Kapalka A, Joss L, Anglada Á, Comninellis C & Udert KM (2010) Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications* 12(12):1714-1717.
- Karam LR, Bergtold DS & Simic MG (1991) Biomarkers of OH radical damage in vivo. *Free radical research communications* 12(1):11-16.
- Lasternas S & Agustí S (2014) The percentage of living bacterial cells related to organic carbon release from senescent oceanic phytoplankton. *Biogeosciences* 11(22):6377-6387.
- Li D, Zeng S, Gu AZ, He M & Shi H (2013) Inactivation, reactivation and regrowth of indigenous bacteria in reclaimed water after chlorine disinfection of a municipal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Sciences* 25(7):1319-1325.
- Li X, Ding F, Lo P & Sin S (2002) Electrochemical disinfection of saline wastewater effluent. *Journal of environmental engineering* 128(8):697-704.
- Liang W, Qu J, Chen L, Liu H & Lei P (2005) Inactivation of *Microcystis aeruginosa* by continuous electrochemical cycling process in tube using Ti/RuO₂ electrodes. *Environmental science & technology* 39(12):4633-4639.
- Liebich V, Stehouwer P & Veldhuis M (2012) Re-growth of potential invasive phytoplankton following UV-based ballast water treatment. *Aquat. Invasions* 7 (1), 29–36.).

- Martínez-Huitle CA & Brillas E (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 87(3-4):105-145.
- Martínez LF, Mahamud MM, Lavín AG & Bueno JL (2013) The regrowth of phytoplankton cultures after UV disinfection. *Marine pollution bulletin* 67(1-2):152-157.
- Matsunaga T, Nakasono S, Kitajima Y & Horiguchi K (1994) Electrochemical disinfection of bacteria in drinking water using activated carbon fibers. *Biotechnology and bioengineering* 43(5):429-433.
- Matsunaga T, Okochi M, Takahashi M, Nakayama T, Wake H & Nakamura N (2000) TiN electrode reactor for disinfection of drinking water. *Water research* 34(12):3117-3122.
- Nakasono S, Nakamura N, Sode K & Matsunaga T (1992) Electrochemical disinfection of marine bacteria attached on a plastic electrode. *Bioelectrochemistry and bioenergetics* 27(2):191-198.
- Nanayakkara KN (2010) *Ballast water treatment using electrochemical disinfection technology.*
- Nanayakkara KN, Zheng Y-M & Chen JP (2008) Development and optimization of a highly effective and low energy intensive electro-disinfection system for ballast water treatment. *The 2008 Annual Meeting.*
- Nilsen B (2001) OptiMar Ballast System, A Practical Solution to the Treatment of Ballast Water on Ships. " *First International Conference on Ballast Water Management*" 1-2 November 2001, Singapore, *Proceedings.*
- Occhipinti-Ambrogi A & Savini D (2003) Biological invasions as a component of global change in stressed marine ecosystems. *Marine pollution bulletin* 46(5):542-551.
- Patemarakis G & Fountoukidis E (1990) Disinfection of water by electrochemical treatment. *Water research* 24(12):1491-1496.
- Pezerat H (2004) Aluminium dans l'eau et maladie d'Alzheimer-Carence de l'évaluation publique. *Preventique Securite* (74):16-19.
- Polcaro A, Vacca A, Mascia M & Ferrara F (2008) Product and by-product formation in electrolysis of dilute chloride solutions. *Journal of applied electrochemistry* 38(7):979-984.
- Polcaro A, Vacca A, Mascia M, Palmas S, Pompei R & Laconi S (2007) Characterization of a stirred tank electrochemical cell for water disinfection processes. *Electrochimica Acta* 52(7):2595-2602.
- Register L (2008) Ballast water treatment technology: current status. *London. September.*
- Rigby G, Hallegraeff G & Sutton C (1999) Novel ballast water heating technique offers cost-effective treatment to reduce the risk of global transport of harmful marine organisms. *Mar Ecol Prog Ser* :289-293.
- Rose P (2005) Unwanted transplant. *Water and Wastewater International* 20(4):27-28.

- Rubio D, Nebot E, Casanueva J & Pulgarin C (2013) Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H₂O₂ and photo-Fenton treatment (UV-Vis/H₂O₂/Fe²⁺, 3+) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water research* 47(16):6367-6379.
- Ruiz GM, Fofonoff PW, Carlton JT, Wonham MJ & Hines AH (2000) Invasion of coastal marine communities in North America: apparent patterns, processes, and biases. *Annual Review of Ecology and Systematics* 31(1):481-531.
- Sánchez-Carretero A, Sáez C, Cañizares P & Rodrigo M (2011) Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. *Chemical Engineering Journal* 166(2):710-714.
- Särkkä H, Vepsäläinen M, Pulliainen M & Sillanpää M (2008) Electrochemical inactivation of paper mill bacteria with mixed metal oxide electrode. *Journal of hazardous materials* 156(1-3):208-213.
- Shammas NK, Pouet M-F & Grasmick A (2010) Wastewater treatment by electrocoagulation-flotation. *Flotation Technology*, Springer. p 199-220.
- Srinivasan A & Viraraghavan T (2009) Perchlorate: health effects and technologies for its removal from water resources. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 6(4):1418-1442.
- Stehouwer PP, Buma A & Peperzak L (2015) A comparison of six different ballast water treatment systems based on UV radiation, electrochlorination and chlorine dioxide. *Environmental technology* 36(16):2094-2104.
- Stoner G, Cahen Jr G, Sachyani M & Gileadi E (1982) The mechanism of low frequency ac electrochemical disinfection. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 9(3):229-243.
- Tang KW, Dziallas C & Grossart HP (2011) Zooplankton and aggregates as refuge for aquatic bacteria: protection from UV, heat and ozone stresses used for water treatment. *Environmental microbiology* 13(2):378-390.
- Transport Canada (2015) Transactions on Ballast Water Treatment Systems for the Great Lakes-St. Lawrence Seaway System.
- Transports Canada (2018) Gestion de l'eau de ballast.
- Tryland I, Fykse E-M, Bomo A-M, Jantsch TG, Nielsen AD & Liltved H (2010) Monitoring of bacteria in ballast water. *Emerging Ballast Water Management Systems* :219.
- van der Star I, Liebich V & Stehouwer PP (2011) The forgotten fraction: the importance of organisms smaller than 10 µm when evaluating ballast water treatment systems. *Ballast Water Management Systems* :41.
- van Slooten C, Peperzak L & Buma AG (2015) Assessment of didecyldimethylammonium chloride as a ballast water treatment method. *Environmental technology* 36(4):435-449.
- Waite T, Kazumi J, Lane P, Farmer L, Smith S, Smith S, Hitchcock G & Capo T (2003) Removal of natural populations of marine plankton by a large-scale ballast water treatment system. *Mar Ecol Prog Ser* 258:51-63.

- Wennberg AC, Tryland I, Secic I, Monshaugen M & Liltved H (2013) Effect of water treatment on the growth potential of *Vibrio cholerae* and *Vibrio parahaemolyticus* in seawater. *Marine environmental research* 83:10-15.
- Wright DA, Dawson R, Orano-Dawson CE & Moesel SM (2007) A test of the efficacy of a ballast water treatment system aboard the vessel Coral Princess. *Marine Technology* 44(1):57-67.
- Zaviska F, Drogui P & Pablo G (2012) Statistical optimization of active chlorine production from a synthetic saline effluent by electrolysis. *Desalination* 296:16-23.