

PROGRAMME INNOVAMER

Numéro de projet : 2017112

Validation et transfert des techniques d'ozonation dans un objectif d'améliorer la qualité des eaux d'élevage piscicole



RAPPORT FINAL

Montréal, le 31 juillet 2024

Ce rapport a été rédigé par :

Robert Hausler, Étienne Bérubé, Loredan Viot et Mariana Acosta-Lopez

Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement
École de technologie supérieure
1100 rue Notre-Dame Ouest
Montréal (Québec) H3C 1K3

Les collaborateur(e)s qui ont participé à la réalisation du projet sont :

École de technologie supérieure

- Professeurs
 - Frédérique Monette, département du génie de la construction, STEPPE-ÉTS
 - Mathias Glaus, département du génie de la construction, STEPPE-ÉTS
- Étudiant(e)s dans le cadre de leur projet de maîtrise en génie de l'environnement
 - Walid Abbas
 - Saad Saaoud Laabed
 - Anime Lahmer
 - Nadia Djamilath Pare
 - Mohamed Oussama Saad
 - Samira Saad
 - Chaima Touta

Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec

- Dominic Marcotte, ing. M.Sc., Conseiller technique. Direction régionale de l'Estuaire et des eaux intérieures
- Marie-Pier Lambert, biologiste, Conseillère technique. Direction régionale de l'Estuaire et des eaux intérieures

Pisciculture Gilbert

- Serge Gilbert, copropriétaire
- Brigitte Martel, copropriétaire

ISBN : 978-2-9822819-1-2

Dépôt légal, Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2024.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient tous les étudiants de l'ÉTS qui ont participé au projet et qui se sont impliqués dans la construction de l'unité pilote d'ozonation, l'opération, la prise d'échantillons et les analyses microbiologiques et physicochimiques.

Ils tiennent à remercier également Marie-Pier Lambert et Dominic Marcotte de la Direction régionale de l'Estuaire et des eaux intérieures du ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec pour l'expertise qu'ils ont apportée au projet respectivement sur les piscicultures et l'ichtyologie. De même, les auteurs tiennent à remercier Daniel Cyr et Jacques Bernier de l'INRS-Armand-Frappier pour leurs conseils dans l'élaboration du projet.

Un grand merci à Brigitte Martel et Serge Gilbert, propriétaires de la pisciculture Gilbert, de nous avoir ouvert les portes de la pisciculture pour leur collaboration, leur implication et leur intérêt ainsi que pour la patience qu'ils ont eue durant le projet.

Finalement, les auteurs remercient le ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec pour l'appui financier au projet à travers le programme Innovamer.

RÉSUMÉ

Le projet fait partie du Programme Innovamer 2017-2019 qui a financé les initiatives de recherche et d'innovation du domaine agroalimentaire québécois. Ce projet consiste à valider le traitement d'ozonation des eaux d'élevage piscicole dans le but d'améliorer la qualité physico-chimique et microbiologique de ces eaux. La production des poissons dans les systèmes d'aquaculture en recirculation accumule des matières particulaires et dissoutes (organiques et inorganiques). Les particules en suspension peuvent irriter les branchies et le tissu externe des poissons, affaiblissant leur système immunitaire et aboutissant à une plus grande sensibilité aux agents pathogènes (tels que des bactéries, des parasites, des champignons et des virus). Le projet découle de la volonté de l'industrie piscicole québécoise d'augmenter l'efficacité de la production de poissons dans des systèmes de production avec une recirculation de l'eau en utilisant un système d'ozonation. À cette fin, le projet a évalué la performance de l'ozone pour améliorer la qualité de l'eau d'élevage piscicole (chimique, physico-chimique et microbiologique) à plusieurs échelles (laboratoire, pré-essai de terrain et bassin de grossissement). En guise d'étude de cas, le projet a été mené conjointement avec la pisciculture Gilbert.

La méthodologie a consisté à faire des essais en laboratoire avec l'eau de la pisciculture, puis à l'échelle pilote sur le terrain et en conditions réelles. Les paramètres de qualité de l'eau pertinents en pisciculture ont été caractérisés en utilisant les méthodes standardisées.

Les essais ont démontré que l'ozonation de l'eau d'alevinage et d'un bassin de grossissement améliore la qualité de l'eau. L'ozonation transforme la matière organique et les matières solides et améliore les aspects esthétiques de l'eau. De plus, l'ozonation assure une désinfection adéquate pour réduire les microorganismes de l'eau et les infections des poissons. Durant les essais en conditions réelles, une consommation supérieure de nourriture du bassin dont la boucle de recirculation était traitée à l'ozone a été observée en comparaison avec un bassin de référence. De plus, aucun effet apparent n'a été observé sur le système de filtration biologique. Finalement, aucune mortalité de poisson provoquée par l'ozonation n'a été observée.

Les résultats obtenus ont permis d'établir une marche à suivre de la mise en place d'un système d'ozonation en neuf étapes ainsi qu'un protocole d'utilisation de l'ozone sur l'eau d'alevinage. Ces deux éléments établissent la base des meilleures pratiques de gestion et d'opération d'un système d'ozonation. En conclusion, il est recommandé d'utiliser l'ozonation pour améliorer la qualité de l'eau dans un système de pisciculture à recirculation.

SIGLES, ACRONYMES ET ABRÉVIATIONS

ADN	Acide désoxyribonucléique
APHA	American Public Health Association
ARN	Acide ribonucléique
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CEST	Commission de l'éthique en science et en technologie
CIT	Carbone inorganique total
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
DBO ₅ C	Demande biologique en oxygène carbonée après 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
D _g	Densité du gaz
e ⁻	Électron
ECCC	Environnement et Changement climatique Canada
E. coli	Escherichia coli
ÉTS	École de technologie supérieure
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture
LC50	Acronyme anglais pour désigner la concentration provoquant 50 % de létalité après une période fixe
MAPAQ	Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation Québec
MDI	Acronyme anglais pour désigner l'indice de dispersion de Morril
MES	Matières en suspension
MNR	Ministry of Natural Resources (Ontario)
MVES	Matières volatiles en suspension
NTP	Conditions normales de température et de pression
PD	Pression différentielle
POA	Procédé d'oxydation avancée
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
pH	Potentiel hydrogène
P _t	Phosphore total
PVC	Acronyme anglais pour désigner le plastique « Polyvinyl chloride »

RAS	Acronyme anglais pour désigner une production piscicole avec une recirculation de l'eau
RBLM	Réacteur biologique à lit mobil
Re	Nombre de Reynolds
SACO	Substances appauvrissant la couche d'ozone
SDT	Solide dissous totaux
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UFC	Unité formant des colonies
UTN	Unité de turbidité néphélométrique
UV	Ultra-violet
UVV	Ultra-violet du vide entre 100 nm et 200 nm
UVC	Ultra-violet C entre 200 nm et 280 nm

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre	Page
Remerciements.....	ii
Résumé	iv
Sigles, acronymes et abréviations.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux.....	xi
1 Introduction.....	1
2. Fiches techniques sur l'ozonation.....	3
2.1. Généralité (qu'est-ce que l'ozone et les utilisations en guise d'intro).....	3
2.2. Système d'ozonation.....	5
2.2.1. Générateur d'ozone.....	5
2.2.2. Gaz porteur.....	9
2.2.3. Transfert du gaz.....	11
2.2.4 Réacteur d'oxydation.....	14
2.2.5 Mesure de la concentration d'ozone.....	17
2.3 Mécanismes réactionnels de l'ozone.....	23
2.3.1 Mécanisme moléculaire.....	23
2.3.2 Mécanisme radicalaire.....	23
2.3.3. Influences des mécanismes moléculaires et radicalaires sur les paramètres de caractérisation de l'eau.....	27
2.4. Règlements, normes et précautions concernant l'ozonation.....	33
2.5. Application en pisciculture/aquaculture.....	34
3. Étude de cas : application de l'ozonation sur les eaux de la pisciculture Gilbert.....	38
3.1. Caractérisation des eaux de la pisciculture Gilbert.....	40
I. Introduction.....	40
II. Méthodologie.....	40
III. Résultats.....	40
IV. Discussion et conclusion.....	43
3.2. Essais en laboratoire.....	44
3.2.1 Ozonation de l'eau des bassins de grossissement.....	44
I. Introduction.....	44

II. Méthodologie	44
III. Résultats	45
IV. Discussion et conclusion	52
3.2.2 Ozonation de l'eau d'incubation des œufs	53
I. Introduction	53
II. Méthodologie	53
III. Résultats	55
IV. Discussion et conclusion	60
3.3. Pré-essais d'ozonation sur le terrain.....	61
I. Introduction	61
II. Méthodologie	61
III. Résultats	64
IV. Discussion et conclusion	68
3.4. Essais sur l'eau de recirculation d'un bassin de grossissement réel.	69
I. Introduction	69
II. Méthodologie	69
III. Résultats	70
IV. Discussion et conclusion	76
4. Discussion générale et aspects pratiques	77
4.1 Sommaire des résultats	78
4.2. Méthodologie pour l'installation et l'opération d'un système d'ozonation dans une pisciculture.....	80
4.3 Bénéfices et Perspectives	87
5. Conclusions	88
Bibliographie	91
Liste des références bibliographiques	91
Liste de la littérature (ouvrages complémentaires)	106
Annexe A Facteurs de conversion des concentrations d'ozone	107
Annexe B Potentiels d'oxydo-réduction	108
Annexe C Valeurs des paramètres recommandées pour l'élevage de salmonidés	110
Annexe D Équations de calcul de concentrations d'ammoniac aqueux	111
Annexe E Détermination des paramètres hydrauliques dans un réacteur d'ozonation.....	112

LISTE DES FIGURES

	<i>Page</i>
Figure 1.- Évolution de la solubilité de l'ozone dans l'eau (tiré de Gomella, 1967) et valeur de la constante de Henri K_H à pH neutre 25 °C, 1 atm et 1 M	4
Figure 2.- Schéma de principe de la génération d'ozone par décharges électriques (inspiré de Langlais, 1991)	6
Figure 3.- Schéma de principe d'un générateur d'ozone par irradiation d'ultra-violet du vide (inspiré de <i>Oxidation Technologie</i> , 2017).....	8
Figure 4.- Mécanisme de formation d'acide nitrique (HNO_3) dans les cellules de génération d'ozone par décharge électrique (Langlais, 1991).....	10
Figure 5.- Diffusion d'un gaz contenant de l'ozone dans l'eau à l'équilibre sans réaction chimique.....	11
Figure 6.- Diffuseur de gaz dans l'eau	12
Figure 7.- Injecteur d'ozone sur le principe de venturi (a) et schéma d'installation (b).....	13
Figure 8.- Concentrateur d'ozone (tirée de Huibers et al., 1969).....	13
Figure 9.- Exemples de type de réacteurs d'ozonation implantés dans le monde	15
Figure 10.- Montage pour la mesure de l'ozone dans un gaz.....	18
Figure 11.- Schéma du principe d'un instrument d'analyse de la concentration d'ozone dans un gaz par spectroscopie UV.....	20
Figure 12.- Sondes et instruments de mesure de la concentration d'ozone dissous dans l'eau	22
Figure 13.- Mécanisme radicalaire de l'autodestruction de l'ozone dans l'eau (a) et en présence de matière organique (b) (Stahelin et Hoigné, 1985 ; Von Sonntag et Schuchmann, 1997).	24
Figure 14.- Mécanisme radicalaire d'oxydation du méthanol jusqu'à la minéralisation du carbone organique	24
Figure 15.- Modèle simplifié de l'oxydation de la matière organique (M.O.) par l'ozone selon une voie moléculaire ou une voie radicalaire avec SPO = sous-produits organiques.....	27
Figure 16.- Schéma réactionnel possible pour la formation de bromate lors de l'ozonation d'eaux contenant du bromure et de l'azote ammoniacal.....	31
Figure 17.- Schéma simplifié de deux bassins de grossissement fonctionnant en parallèle	38
Figure 18.- Schéma du système d'ozonation en laboratoire utilisé pour les essais sur des eaux de la pisciculture	44
Figure 19.- Évolution des concentrations d'ozone pour l'eau d'alevinage (A) et celle d'un bassin de grossissement (B).	45
Figure 20.- Évolution du potentiel d'oxydo-réduction (POR) et du pH lors de l'ozonation (A) de l'eau d'alevinage et (B) celle d'un bassin de grossissement.....	46
Figure 21.- Évolution de l'alcalinité et du carbone inorganique total (CIT) lors de l'ozonation (A) de l'eau d'alevinage et (B) celle de l'eau du bassin de grossissement.	47
Figure 22.- Variation du carbone organique total (COT), de la demande biologique en oxygène (DBO_5C) et de la demande chimique en oxygène (DCO) lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage (A) et de l'eau du bassin de grossissement (B).	48
Figure 23.- Évolution du rapport DBO_5C/DCO pour l'eau d'alevinage et d'un bassin de grossissement durant l'ozonation.....	49

Figure 24.- Variation des solides lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement.....	51
Figure 25.- Variation de la concentration des <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , des <i>S. aureus</i> ainsi que des moisissures et des champignons lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement.....	52
Figure 26.- Schéma du système d'écloserie en laboratoire.....	54
Figure 27.- Isolation des Staphylocoques dorés (A) ainsi que des champignons et des moisissures (B) en début d'expérience.	55
Figure 28.- Évolution des microorganismes (Staphylocoques, Champignons et moisissures) durant l'incubation des oeufs avec une recirculation d'eau ozonée et non ozonée (témoin).....	56
Figure 29.- Taux de survie des oeufs en fonction de la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau d'incubation.....	59
Figure 30.- Schéma du processus de contrôle de la concentration résiduelle d'ozone en fonction du processus de développement des œufs de truites arc-en-ciel.....	60
Figure 31.- Schéma hydraulique du système de traitement	61
Figure 32.- Réacteur tubulaire d'ozonation.....	62
Figure 33.- Essais de traçage à l'urarine.....	64
Figure 34.- Colonisation des boîtes de pétris après la désinfection à l'ozone.....	66
Figure 35.- Réduction logarithmique des populations de microorganismes fongiques durant les essais d'ozonation. [A] et [B] : opération normale du RAS; [C] : apport important en eau de surface au RAS; [D] : problème de pompe menant à une recirculation complète.	66
Figure 36.- Corrélation logarithmique entre la concentration résiduelle en ozone et le potentiel d'oxydo-réduction (POR).	67
Figure 37.- Schéma hydraulique des bassins témoin et d'essai	69
Figure 38.- Suivi de l'enlèvement de la DCO par ozonation des eaux du bassin de grossissement.	71
Figure 39.- Effet de l'ozonation sur l'alcalinité et le pH de l'eau du bassin de grossissement	72
Figure 40.- Suivi de l'enlèvement des MES par ozonation de l'eau du bassin de grossissement.....	73
Figure 41.- Effet de l'ozonation sur la turbidité de l'eau filtrée (1,2 - 1,5 µm) du bassin de grossissement	73
Figure 42.- Apport cumulatif en nourriture dans les bassins de grossissement <i>Témoin</i> et <i>Ozoné</i>	74
Figure 43.- Suivi de l'azote ammoniacal en entrée et en sortie du système de filtration biologique des bassins de grossissement.	75
Figure 44.- Suivi des nitrates en entrée et en sortie du système de filtration biologique des bassins de grossissement.....	75
Figure 45.- Individu du genre <i>Trichodina</i> fixé aux cellules épithéliales (40 µm).....	76

LISTE DES TABLEAUX

	<i>Page</i>
Tableau 1.- Principales propriétés de l'ozone (tiré de Klauson, 2005).....	3
Tableau 2.- Valeur des potentiels d'oxydoréduction des principaux oxydants dans l'eau à pH neutre.	4
Tableau 3.- Demi-vie de l'ozone dans de l'air et de l'eau à pH = 7 pur (tiré de Lenntech)	5
Tableau 4.- Exemple de constante cinétique de l'oxydation de composé organique par l'ozone et des radicaux hydroxyles OH• dans l'eau	25
Tableau 5.- Possibilité de génération de radicaux hydroxyles et inhibiteur de réactions radicalaires dans l'eau.....	26
Tableau 6.- Variation de la DBO ₅ C, de la DCO, du COT et de leur rapport lors d'une ozonation de l'eau à différents pH	28
Tableau 7.- Valeurs de Ct (mg-O ₃ • s • L ⁻¹) de différents oxydants pour l'inactivation de 99,9 % (3 log) de différents microorganismes (USEPA, 1991)	29
Tableau 8.- Analyses et méthodes pour mesurer les paramètres de qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau.....	39
Tableau 9.- Caractéristiques des propriétés de l'eau souterraine et de l'eau du bassin de grossissement.....	40
Tableau 10.- Caractéristiques de la matière organique et des composés inorganiques d'intérêts dans l'eau souterraine et l'eau du bassin de grossissement	41
Tableau 11.- Résultats des analyses des paramètres caractérisant les matières solides dans l'eau souterraine et l'eau des bassins de grossissement.	42
Tableau 12.- Résultats des analyses microbiologiques de l'eau souterraine et de l'eau des bassins de grossissement.....	43
Tableau 13.- Rendement de l'ozonation de 14 L d'eau d'alevinage et d'eau du bassin de grossissement	50
Tableau 14.- Caractéristiques de paramètres physico-chimiques de l'eau utilisée pour l'incubation des oeufs.....	55
Tableau 15.- Résultats de l'évaluation des concentrations initiales en staphylocoques ainsi qu'en champignons et moisissures.	56
Tableau 16.- Évolution des paramètres physicochimiques de l'eau recirculée dans les trois systèmes d'écloserie selon l'ozone résiduelle dans l'eau et les périodes de traitement.	57
Tableau 17.- Résultats de l'incubation d'œufs de truite arc-en-ciel sous différentes conditions de concentration résiduelle d'ozone dans l'eau	59
Tableau 18.- Paramètres hydrauliques du réacteur tubulaire	65

1 INTRODUCTION

La production piscicole est l'une des activités industrielles importantes contribuant à une sécurité alimentaire tout en protégeant les ressources halieutiques naturelles. Elle est en croissance à l'échelle mondiale passant d'environ 35 millions de tonnes métriques/an en 2010 à environ 45 millions de tonnes métriques/an en 2020 (FAO, 2022). Cette production représente une progression de 28 % sur 10 ans. Comparativement, la production au Canada en 2021 était d'environ 150 000 tonnes métriques/an (soit 0,3 % mondiale) et d'environ mille tonnes métriques au Québec (Statistique Canada, 2022). Au Québec (MAPAQ, 2022), quelques 145 entreprises se spécialisent en aquaculture en eau douce dans le marché soit de table soit de l'ensemencement (en milieu nature ou des étangs de pêche). Devant la demande mondiale croissante, la production piscicole au Québec offre un fort potentiel de développement.

L'aquaculture doit cependant se conformer à un vaste cadre législatif fédéral et québécois (tel que : Loi sur les pêches et le Règlement sur les activités d'aquaculture, certaines lois et certains règlements fédéraux, Loi sur la santé des animaux et le règlement sur la santé des animaux, loi sur la qualité de l'environnement) (MAPAQ, 2019). L'industrie doit tenir compte des changements sociétaux concernant à l'élevage d'animaux, la protection des ressources en eau et l'utilisation de produits chimiques toxiques. Elle doit aussi s'adapter aux conséquences des changements climatiques sur les quantités et la qualité de leur source d'approvisionnement en eau. Dans ce contexte, les piscicultures à l'échelle mondiale se sont tournées vers des systèmes de production avec une recirculation de l'eau (RAS). Le recours à l'utilisation de ce type de système offre des avantages potentiels notamment sur la réduction de la consommation d'eau (McPhee et al., 2017) et des bénéfices sociaux (Laine et al., 2023).

La production des poissons dans les systèmes d'aquaculture en recirculation (RAS) peut accumuler des matières organiques particulières (telles que : aliments non consommés, fèces, microorganismes comme des bactéries et des algues) et de la matière organique dissoute (telle que : métabolites primaires et secondaires, lipides, glucides, acides aminés). Les particules en suspension peuvent irriter les branchies et le tissu externe des poissons affaiblissant le système immunitaire des poissons et aboutissant à une plus grande sensibilité aux agents pathogènes (tels que des bactéries, des parasites, des champignons et des virus) (Gonçalves et Gagnon, 2011; Summerfelt et al., 2004). Les maladies virales sont considérées comme les plus graves, car leur diagnostic est difficile (Sano, 1995). En se dégradant dans l'eau, ces particules solides peuvent faire augmenter les composés azotés toxiques (principalement ammoniac et nitrite). Jumeler à une augmentation du phosphore soluble, ces nutriments peuvent favoriser la croissance des bactéries pathogènes et des algues toxiques (Bullock et al., 1997). Pour ces raisons, les procédés de traitement de l'eau de recirculation sont des composants essentiels des systèmes de pisciculture. Parmi ces procédés, la filtration mécanique (telle que : filtre à tambour, microtamis, ou autres) peut être utilisée pour éliminer une partie des solides en suspension (Kuhn et al., 2017). Cependant, même avec la mise en œuvre de ces filtres mécaniques, les fines particules solides en suspension ne sont pas complètement éliminées et s'accumulent dans les systèmes aquacoles (King, 2001). Ces filtres mécaniques sont donc souvent jumelés avec des procédés de flottation (Huang, 2009), coagulation-floculation (Jusoh, 2023 ;

Kurniawan, 2023), bassins de sédimentation et/ou de biofiltration pour diminuer également la matière organique dissoute et les nutriments. Même avec ces systèmes de traitement, les microorganismes pathogènes engendrent des maladies chez les poissons. La désinfection de l'eau de recirculation est nécessaire (Li, 2023; Aguilar-Alarcón, 2022).

Le projet découle de la volonté de l'industrie piscicole québécoise d'augmenter l'efficacité de la production de poissons dans des systèmes de production avec une recirculation de l'eau en utilisant un système d'ozonation. À cette fin, le projet a évalué la performance de l'ozone pour améliorer la qualité de l'eau de recirculation (chimique, physico-chimique et microbiologiques) d'un bassin de grossissement des poissons et le bénéfice de l'ozonation sur la consommation de nourriture. De plus, le second objectif du projet a été d'établir un protocole de mise en place d'un système d'ozonation et d'établir les meilleures pratiques de gestion et d'opération d'un système d'ozonation.

Après cette brève introduction, le chapitre 2 de ce rapport présente, sous forme de fiches techniques, les connaissances et les meilleures pratiques pour mieux comprendre sur l'utilisation de l'ozone dans la production piscicole. Le chapitre 3 montre les résultats des différentes étapes suivies pour l'installation d'un système d'ozonation à la pisciculture Gilbert. Finalement, le chapitre 4 termine ce rapport en présentant les conclusions générales du projet, des recommandations sur la procédure de mise en place et l'opération, ainsi que des perspectives d'un système d'ozonation dans une pisciculture utilisant un système de recirculation de l'eau ainsi que des perspectives d'amélioration des systèmes de traitement de l'eau en pisciculture.

2. FICHES TECHNIQUES SUR L'OZONATION

2.1. Généralité (qu'est-ce que l'ozone et les utilisations en guise d'intro).

L'ozone est un produit naturel qui existe depuis que la composition de l'atmosphère terrestre est composée d'oxygène, il y a environ plus de 3 milliards d'années. L'ozone est formé dans la stratosphère par l'action d'ultra-violet du vide (plus spécifiquement entre 180 et 195 nm) provenant du rayonnement solaire sur les molécules d'oxygène et forme la couche d'ozone (ECCC, 2010). Il est décomposé par la suite par les UVC (à 254 nm) en présence d'humidité ou par des substances appauvrissant la couche d'ozone (SACO) provenant des activités humaines et contenant des atomes halogènes (Cl, F, Br) comme les chlorofluorocarbures-CFC ou les hydrochlorofluorocarbures-HCFC (ECCC, 2013). L'ozone peut être présent naturellement aussi à la surface de la Terre lors d'orage (Zhang X. et al., 2023). Dans ce cas, l'ozone est formé par l'interaction de la foudre (décharge électrique) avec l'oxygène de l'air. Finalement, l'ozone à la surface de la Terre peut être formé lors de feux de forêt (Menut et al., 2023) ou engendré par l'interaction des émissions des systèmes à combustion et des rayonnements UV créant des smogs oxydants (Gera et Bhasin, 2023).

Identifié par son odeur caractéristique (« *odeur de fraîcheur* ») en 1780 par le chimiste néerlandais Martin van Marum en faisant passer un courant électrique à travers de l'oxygène enfermé dans une éprouvette et en constatant ses effets oxydants sur le mercure. En 1840, le chimiste allemand Christian Friedrich Schönbein parvient à isoler la molécule et lui donna le nom ozone en se référant à la racine grecque « *ozein* » (exhaler une odeur, sentir). La formule de l'ozone (oxygène triatomique - O₃) n'a été déterminée qu'en 1865 par Jacques-Louis Soret, puis confirmée en 1867 par Christian Friedrich Schönbein (Rubin, 2001). Depuis lors, des centaines de milliers d'articles ont été publiés sur l'ozone dans des domaines aussi variés qu'en sciences de l'atmosphère, en sciences de la santé, en sciences de la nature (physiques, chimie, biologie, biochimie et microbiologie), en génie de l'environnement (traitement des eaux - potable, usées domestique et/ou industriel, piscicoles et des piscines ainsi que le traitement de l'air et des sols contaminés) ainsi qu'en agriculture et en alimentation.

Le tableau 1 présente quelques propriétés de l'ozone. À noter que l'énergie spécifique pour produire 1 kg d'ozone est de 0,82 kWh. Cette valeur théorique correspond à un rendement de 100 %, uniquement du dispositif de production. L'ozone est l'un des plus puissants oxydants dans l'eau.

Tableau 1.- Principales propriétés de l'ozone (tiré de Klauson, 2005)

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
Symbole	O ₃	Masse volumique	2,144 g/L à 0 °C
Masse moléculaire	47.998 g/mol	Chaleur de dissolution	0.93 J/mol
Énergie libre de formation	6.89 J/mol	Coefficient de diffusion dans l'eau	1.74 × 10 ⁻⁹ m ² /s
Enthalpie de formation aux conditions standards	142,67 kJ/mol	Énergie spécifique théorique	0,82 kWh/kg-O ₃

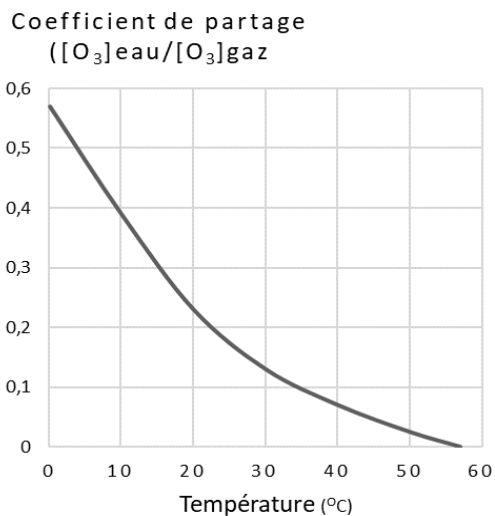
Le tableau 2 indique le potentiel des principaux oxydants utilisés dans le traitement de l'eau.

Tableau 2.- Valeur des potentiels d'oxydoréduction des principaux oxydants dans l'eau à pH neutre.

Nom	Radical hydroxyl	Ozone	Peroxyde d'hydrogène	Chlore
Formule	OH•	O ₃	H ₂ O ₂	Cl ₂
ΔE ⁰ (V) ¹	2,81	2,07	1,76	1,36

¹ ΔE⁰: valeur du potentiel à 298.15 K (25°C), à une pression de 101.325 kPa (1 atm) et 1 mol/L

La figure 1 présente la variation de solubilité de l'ozone dans l'eau qui est représentée par le coefficient de partage de l'ozone¹ ainsi que l'ordre de grandeur d'une valeur de la constante de Henri pour différents gaz. Comme l'oxygène, la solubilité de l'ozone diminue en fonction de l'augmentation de la température. D'autre part, la solubilité de l'ozone augmente également lorsque la concentration de l'ozone dans le gaz augmente et/ou lorsque la pression du gaz augmente.



$$K_H = P_M / [M]_{\text{eau}} \text{ avec :}$$

M : Molécule

K_H : Constante de Henry (atm•m³/g)

P_M : pression partielle de la molécule dans le gaz (atm)

[M]_{eau} : concentration de la molécule dans l'eau (g/L)

Molécule	K _H (atm•m ³ /g)
CO ₂	~ 34
NH ₃	~ 6 10 ⁺⁴
O ₃	~ 11
O ₂	~ 1,3
N ₂	~ 0,6

Figure 1.- Évolution de la solubilité de l'ozone dans l'eau (tiré de Gomella, 1967) et valeur de la constante de Henri k_H à pH neutre 25 °C, 1 atm et 1 M

Le tableau 3 indique la demi-vie² de l'ozone dans l'air et dans l'eau à différente température. Ainsi, l'ozone a une demi-vie à 20 °C respectivement de 3 jours dans l'air et de 20 min dans de l'eau à pH = 7. Comparativement, le temps de demi-vie du chlore est de 1 à 3 mois dans l'eau pur (pH = 7 et à 20 °C dans l'obscurité) et entre 1 à 6 mois pour le peroxyde d'hydrogène dans les mêmes conditions. Toutes les valeurs de demi-vie présentées sont des ordres de grandeur et elles peuvent varier d'une publication à une autre.

¹ Coefficient de partage défini par le rapport à l'équilibre (à une température et à une pression donnés) de la concentration de l'ozone dans l'eau sur la concentration de l'ozone dans l'air.

² La demie vie d'un composé est les temps pour réduire sa concentration d'ozone de moitié.

Tableau 3.- Demi-vie de l’ozone dans de l’air et de l’eau à pH = 7 pur (tiré de Lenntech)

Air		Dissous dans l'eau (pH 7)	
Température (°C)	Demi-vie	Température (°C)	Demi-vie
-50	3 mois	15	30 min
-35	18 jours	20	20 min
-25	8 jours	25	15 min
20	3 jours	30	12 min
120	90 min	35	8 min
250	1 à 2 s		

Il faut se rappeler que la demi-vie d’un oxydant (O_3 , Cl_2 , H_2O_2) dépend de la concentration de particules et de composés oxydables dans le gaz ou la solution ainsi que du pH et de l’alcalinité pour les solutions aqueuses. Ainsi, les solutions Javel (eau et hypochlorite de sodium) sont produites dans une eau pure à un pH basique (pH 11) pour permettre une plus longue conservation du produit actif. À l’inverse, le peroxyde d’hydrogène à 35 % va être fabriqué dans l’eau pure à un pH acide, entre 2 et 4, pour sa conservation.

2.2. Système d’ozonation

Afin de traiter de l’eau avec de l’ozone, il est nécessaire d’installer un système d’ozonation. Ce système va être composé : (1) d’un générateur d’ozone, (2) d’une alimentation en gaz porteur, (3) d’un dispositif de transfère du gaz dans l’eau, (4) d’un réacteur d’oxydation et (5) de dispositifs de mesure et de contrôle. Les caractéristiques principales de ces éléments sont présentées dans le reste de ce sous-chapitre.

2.2.1. GÉNÉRATEUR D’OZONE

Actuellement, les trois principales technologies commercialisées sont fondées sur des :

- décharges électriques (effet corona)
- lampes UV (irradiation)
- électrochimie dans l’eau

Le premier ozoneur a été construit par Werner von Siemens en 1857. Il fut aussi l’un des premiers à appliquer l’ozone dans le traitement des eaux sans forcément connaître la formule chimique de la molécule. Pour des démonstrations pédagogiques, le plus ancien modèle (1882) est la machine électrostatique de Whimshurst. Elle utilise la mise en rotation par une manivelle de deux plateaux isolés identiques, mais tournants en sens inverse. Des balais collectent l’électricité statique produite par le frottement et ils déchargent les plaques en produisant un arc électrique autour duquel apparait de l’ozone diffusé.

a) Générateurs d'ozone à effet corona

Depuis le premier générateur d'ozone au début du 19^e siècle, de nombreuses recherches (Jung et Moon, 2008; Mennad et al., 2014; Zhu et al., 2020) ont été faites pour comprendre le mécanisme complexe de la formation de l'ozone afin améliorer la performance des ozoneurs à décharges tant au niveau de l'efficacité énergétique que dans la capacité de production. Il en a découlé de nombreux brevets sur des générateurs d'ozone (Bollyky, 1974; Hirth, 1987; Lee et al., 2004).

Les générateurs d'ozone à décharges électriques sont les plus connus et les plus commercialisés. Le principe repose sur une décharge électrique provoquée par l'accumulation de charges en raison de la présence d'un diélectrique, tel qu'illustré à la figure 2.

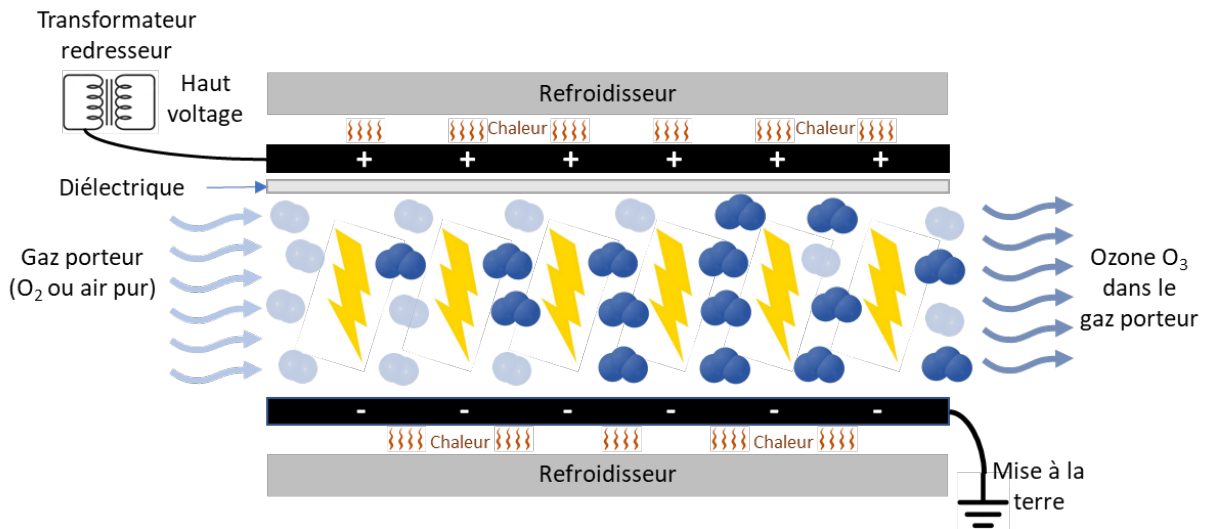


Figure 2.- Schéma de principe de la génération d'ozone par décharges électriques (inspiré de Langlais, 1991)

Le gaz traversant les décharges ionise les molécules gazeuses, dont l'oxygène, qui réagit pour former l'ozone en passant par des radicaux oxygènes (Kogelschatz et al., 1988). Le mécanisme est complexe, mais il peut être simplifié selon l'équation 1 suivante :



M : catalyseur de réaction par exemple : N_2

avec : $\Delta H^0 = +284,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^0 = -69,0 \text{ J/(mol degré)}$ et $\Delta G^0 = +161,3 \text{ kJ/mol}$

Dans un ozoneur à décharges électriques, plusieurs facteurs influencent la production d'ozone et la longévité des générateurs d'ozone par exemple : la surface de décharge, l'homogénéité des décharges, la qualité des matériaux utilisés pour les électrodes et le diélectrique (souvent du verre). Plus généralement, la température du gaz est un des facteurs importants. L'augmentation de la température à l'intérieur de la cellule fait chuter la concentration d'ozone à la sortie du générateur (Brueggemann et al., 2017). Il faut donc toujours prévoir un système de refroidissement avec de l'air ou un liquide (eau). Le refroidissement à l'air est souvent utilisé pour diminuer le coût du générateur.

Cependant, ce principe peut être mis en doute en considérant l'impact de changement climatique avec des périodes plus fréquentes de grandes chaleurs ou de grand froid. Il faut donc prévoir dans les années à venir des systèmes de climatisation de l'air de refroidissement des cellules. Actuellement, les générateurs d'ozone peuvent être classés en trois catégories :

1. Les ozoneurs à plaque, qui sont les plus simples, sont constitués uniquement de deux plaques électriques avec un diélectrique rectangulaire ou circulaire refroidi généralement à l'air. Leur production d'ozone est relativement faible (10 à 500 mg O₃/L_{air}) et peu concentrée, de 0,1 %-O₃ m/m à 2 %-O₃ m/m avec de l'air. Ils sont souvent utilisés pour le traitement de l'eau d'aquarium, le traitement de l'air ou le nettoyage de fruit et de légumes chez les particuliers (Park et al., 2001; Carletti et al., 2013; Wei et al., 2017).
2. Les ozoneurs à cellule cylindrique constitués d'un diélectrique en verre et d'une broche métallique (Kogelschatz, 1988; Gottschalk et al., 2010). Ils fonctionnent avec une faible fréquence (50 ou 60 Hz) ou à moyenne fréquence (60 à 1 000 Hz). Ce type de générateur peut atteindre des capacités allant de 1 kg-O₃/h à 100 kg-O₃/h. Le principe est d'augmenter le nombre de cellules pour augmenter la production. Dans ce contexte, le débit de gaz utilisé est multiplié par le nombre de cellules. Il faut donc toujours associer la notion de concentration d'ozone (%-O₃ m/m) dans le gaz avec la capacité de production d'ozone pour permettre des comparaisons.
3. La troisième catégorie est celle d'ozoneur le plus moderne qui utilise de nouveaux matériaux du type céramique pour les diélectriques. Ils sont aussi caractérisés par une optimisation de la forme géométrique conique des cellules ainsi qu'un système électronique de contrôle du haut voltage (4 kV) et de hautes fréquences (1 à 10 kHz) (Eliasson et al., 1987; Klein, 1988; Vezzu et al., 2009). Ce type d'ozoneur peut produire plus d'ozone (50 kg-O₃/h à 250 kg-O₃/h) avec des concentrations stables et durables de 14 %-O₃ m/m à 16 %-O₃ m/m. Ces nouveaux systèmes plus performants ont été élaborés pour être utilisés dans l'industrie papetière pour blanchir la pâte à papier (Kogelschatz, 1988; Hostachy et al., 2014; Hermosilla et al., 2015).

Plusieurs industriels fabriquent des générateurs d'ozone avec différentes caractéristiques. Une étude de marché de MarketWatch (2023) a répertorié plus d'une vingtaine d'industriels produisant des générateurs d'ozone dans le monde. Les plus connus et réputés sont : Ozonia (Veolia), Wedeco (Xylem), Mitsubishi Electric, Toshiba ou Primozone. La plupart de ces ozoneurs peuvent fonctionner avec des pressions maximales d'environ 2 atm (202,7 kPa) relatives ou 3 atm absolues (304 kPa). La raison est d'une part, les pressions plus fortes finissent par augmenter la destruction de l'ozone dans la cellule en raison de l'augmentation des collisions entre les molécules d'ozone formées et d'autre part, la pression est limitée par la résistance de joints d'étanchéité. Étant quand même en surpression dans les cellules d'ozonation par rapport à l'atmosphère, les joints d'étanchéité doivent être en matériaux résistants à l'ozone gazeux (tel que : Téflon, Kynar, Viton) pour éviter les fuites.

Il est difficile de comparer les générateurs d'ozone. Il faut tenir compte non seulement de leur performance en termes de la concentration d'ozone dans le gaz, de la production horaire et de la consommation énergétique par kWh/kg-O₃, mais également, de la fiabilité et de la stabilité de la production d'ozone ainsi que de la longévité (durée de vie) des générateurs. Il faut donc négocier des garanties adéquates avec les fournisseurs.

Même en termes de consommation d'énergie, les chiffres peuvent varier en fonction des éléments pris en compte (consommation d'énergie pour produire l'ozone, consommation d'énergie pour

l'assèchement de l'air ou la production d'oxygène ou encore la consommation d'énergie pour le refroidissement). Pour produire une concentration de 3 %-O₃ m/m dans l'air, les anciens modèles de générateur d'ozone avaient une consommation d'énergie se situant avec de l'air entre 12 kWh/kg d'ozone et 25 kWh/kg d'ozone (Gomella, 1967 ; Klein, 1988). Actuellement, les nouvelles générations d'ozoneur produisent des concentrations d'ozone de 14 %-O₃ m/m avec une consommation variant de 6 à 12 kWh/kg d'ozone selon les fabricants.

En terme de protection électrique, le nombre de fusibles par installation est aussi un élément à tenir compte. En effet, certains n'ont qu'un fusible pour l'ensemble de cellules de génération d'ozone. Ce qui réduit le coût, mais dans ce cas, la production d'ozone tombe à zéro lorsque le fusible saute. D'autres modèles ont un fusible par cellule de génération d'ozone permettant de garder une certaine production d'ozone, même si un fusible saute. Ce genre de détail paraît peu important, mais il est un gage de la volonté d'un fabricant d'avoir une qualité pour satisfaire le client.

Finalement, les composants électroniques prenant de plus en plus de place dans les générateurs d'ozone, la qualité de ces composants est importante sur la durée de vie de générateur. La stabilité de la tension et du courant électriques peut aussi influencer la durée de vie d'un générateur d'ozone. Il faut donc prévoir des installations supplémentaires de stabilisation du courant si le fournisseur d'électricité ne peut pas le garantir.

b) Générateur d'ozone par irradiation UV.

Dans ce type de système, le principe utilisé est celui de formation de la couche d'ozone stratosphérique. Une irradiation de molécules d'oxygène entre 180 nm et 190 nm, appelé ultra-violet du vide (UVV), forme des atomes d'oxygène qui se combinent avec les molécules d'oxygène pour former l'ozone (Godin-Beekmann, 2015). La figure 3 présente le schéma de principe de la génération d'ozone par irradiation UVV. Ce type de générateur d'ozone est le plus simple. Il a l'avantage de pouvoir fonctionner avec de l'air, même avec de l'humidité et des impuretés, ou de l'oxygène. Il est souvent utilisé dans le domaine de l'aquariophilie chez les particuliers. Par contre, la production d'ozone par cellule actuellement est relativement faible jusqu'à 20 g-O₃/h et des concentrations d'ozone entre 0,5 %-O₃ m/m à 2 %-O₃ m/m.

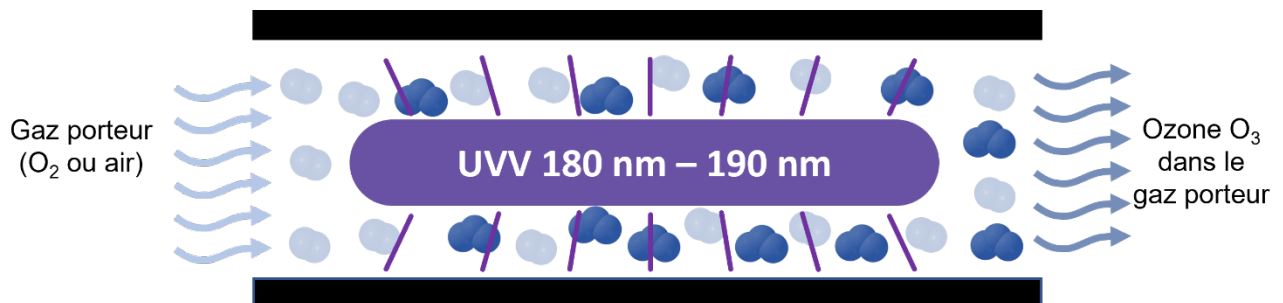


Figure 3.- Schéma de principe d'un générateur d'ozone par irradiation d'ultra-violet du vide (inspiré de *Oxidation Technologie*, 2017)

Il faut faire attention au type d'émission des lampes UV. En effet, le rayonnement à 185 nm (UVV) d'oxygène produit de l'ozone. Par contre, les rayonnements à 254 nm (UVC) détruisent l'ozone en oxygène. Les lampes UVC à 254 nm sont utilisées pour désinfecter l'eau par irradiation directe de

l'eau. Il existe souvent une confusion entre ces deux propriétés des UV et les caractéristiques de lampes.

Un autre problème actuellement concerne les composés toxiques nécessaires à la fabrication des lampes fluorescentes à rayonnement UVV et des lampes UV. En effet, les lampes fluorescentes contiennent du mercure ou du béryllium qui sont des composés toxiques (Tabershaw, 1972; Johnson et al., 2008; Claus, 2021). Les lampes fluorescentes sont donc considérées comme des déchets dangereux. La gestion de ces matières résiduelles est aussi rendue délicate en raison de la fragilité des tubes en quartz. Il faut aussi considérer que ces lampes doivent être changées une à deux fois par année puisque la puissance de ces dernières diminue progressivement dans le temps. Il ne faut pas exclure à priori ce type de technologie, car elle peut être utile pour traiter l'eau d'incubation d'œufs de poissons ou de l'alevinage. En effet, les alevins sont plus sensibles à l'ozone que les poissons. Il est recommandé de ne pas dépasser 0,05 mg-O₃/L d'eau d'alevinage (Asbury et Coler, 1980) alors que pour les poissons la recommandation est de ne pas dépasser 0,1 mg-O₃/L d'eau. De plus, les récents développements dans le domaine de lampe UV sont prometteurs. Il existe sur le marché de nouvelles lampes UVV fonctionnant avec des excimères qui sont moins polluants (xénon - Xe₂, chlorure d'argon - ArCl, fluorure d'argon - ArF ou bromure de krypton - KrBr).

c) Générateur d'ozone par électrochimie dans l'eau

Cette technologie produit l'ozone directement dans l'eau à l'aide d'une cellule électrochimique (anode/cathode) et d'une membrane électrolytique (Stucki et al., 1985; Silva et al., 2003). Par conséquent, il n'y a pas besoin d'un gaz porteur et d'un système de transfert du gaz dans l'eau. Ce type de générateur est plus compact. Par contre, cette technologie demande de l'eau ultrapure et les électrodes ainsi que la membrane sont les points critiques quant à sa durée de vie. La production est relativement faible (jusqu'à 9 g-O₃/h), mais directement dans l'eau. Cette production est donc difficilement comparable à celle des autres types de générateur d'ozone dans un gaz. Les quelques applications répertoriées sont dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, de la microélectronique et des produits cosmétiques, où les exigences sur la qualité de l'eau pour la fabrication des produits sont très contrôlées (Stucki et Baumann, 1988; Da Silva et al., 2001; Christensen et al., 2013). En ce qui concerne les consommations énergétiques de ce type de générateur d'ozone, les fabricants ne les publient pas, tout en mentionnant qu'elle est raisonnable par rapport aux autres technologies.

2.2.2. GAZ PORTEUR

Les caractéristiques du gaz porteur sont surtout importantes dans le cas des générateurs d'ozone par décharges électriques. Les pires ennemis de ce type de générateur d'ozone sont d'une part l'eau gazeuse (humidité) et d'autre part, les composés organiques volatiles ainsi que les particules dans le gaz. En effet, la présence de molécules d'eau dans le gaz associé à la présence d'azote (N₂) et d'oxygène vont former sous l'effet des décharges électriques de l'acide nitrique (HNO₃) (figure 4). L'acide nitrique va non seulement corroder les conduites de gaz et les diffuseurs (venturi ou pierre poreuse), mais également, il va se solubiliser dans l'eau provoquant une diminution du pH et une augmentation de la concentration de nitrate (NO₃⁻).

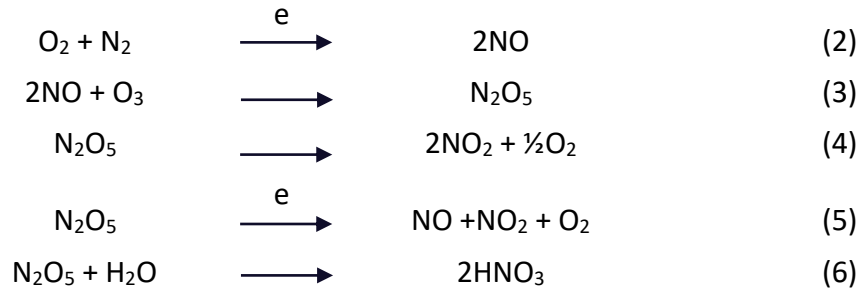


Figure 4.- Mécanisme de formation d'acide nitrique (HNO₃) dans les cellules de génération d'ozone par décharge électrique (Langlais, 1991)

La présence de composés organiques volatils dans le gaz (tel que des hydrocarbures volatils) fait diminuer rapidement la production d'ozone. Ils réagissent dans la cellule avec l'ozone pour le transformer en oxygène. La présence de 1,2 % v/v d'hydrocarbure volatil dans le gaz, provenant par exemple des gaz d'échappement de véhicule, peut faire chuter la production d'ozone à zéro (Inoue et Sugino, 1959). En fait, tous les composés volatils répertoriés comme des destructeurs de la couche d'ozone stratosphérique (ECCC, 2013) nuisent à la production d'ozone s'ils sont présents dans le gaz porteur.

Les poussières comme l'humidité peuvent aussi nuire à la production d'ozone, mais plus grave, ils peuvent créer des passages préférentiels des décharges électriques. Ces passages préférentiels concentrent les décharges sur des points précis du diélectrique provoquant un phénomène dit de « claquage » de ce dernier. Ce phénomène endommage l'ozoneur et il faut au minimum remplacer le diélectrique et la cellule de réaction. Lorsque la tuyauterie est en acier inox 316, il est important de bien nettoyer les conduites après avoir effectué des soudures pour ne pas avoir des particules dans l'ozoneur après la mise en route.

Dans ce contexte, l'utilisation d'air demande deux procédés supplémentaires (filtration membranaire et assécheur d'air) pour alimenter en air un générateur d'ozone, en plus d'un compresseur sans huile. Le gaz est généralement filtré par deux membranes successives, l'une avec une porosité de 0,1 µm pour les plus grosses particules solides et une seconde avec une porosité de 0,05 µm pour les gouttelettes d'huile. Pour l'assèchement de l'air, il peut être fait par différentes technologies (telles que : refroidissement, dessiccation, membranaire). Le but est d'atteindre un point de rosée équivalent à une température entre - 60 °C à - 80 °C qui signifie qu'il y a moins de 1,5 ppm v/v d'humidité dans l'air. Bien que l'utilisation d'air pour produire de l'ozone paraisse moins chère de prime abord, les coûts totaux pour la préparation de l'air et surtout le temps pour l'opération et l'entretien ne sont pas négligeables. Outre la qualité des générateurs d'ozone, la plupart des problèmes des générateurs d'ozone utilisés pour traiter l'eau potable provenaient du manque d'investissement dans la production d'air pur (exempt d'humidité, d'huile et de particule). Devant les nombreuses possibilités pour préparer l'air atmosphérique, il est préférable de demander des informations plus précises à différents fournisseurs et de demander à tester les systèmes avant de les acheter.

Devant la complexité de la préparation de l'air pour être utilisé dans un ozoneur à décharges électriques, la tendance est d'acheter de l'oxygène à des compagnies produisant des gaz purs avec différents procédés (cryogénie, tamis moléculaires, etc.). Le coût d'achat peut paraître plus élevé, comparativement à l'utilisation d'air, mais la qualité peut être garantie par le fournisseur. Dans ce cas, il est important de bien demander de l'oxygène exempt de particules, d'humidité et de composés organiques volatils. Selon l'équation 1 sur la formation d'ozone par des décharges électriques, l'oxygène devrait être pur à 95 % avec 5 %-N₂ v/v d'azote (entre 3 %-N₂ v/v et 10 %-N₂ v/v). En effet, l'azote à ces concentrations est un catalyseur augmentant le rendement des générateurs d'ozone par décharges électriques.

Finalement, il est possible aussi de choisir et d'acheter un concentrateur ou un générateur d'oxygène pour une production sur place. Peu envisager dans le domaine du traitement de l'eau, cette technologie est relativement courante dans le domaine médical. Cette alternative peut s'avérer un choix judicieux selon les besoins en oxygène d'une pisciculture et les avancements de ce type de technologie. Il faut penser que ce choix engendre plus d'investissement au départ pour l'achat de l'équipement et qu'un équipement supplémentaire demande du temps pour l'opérer et l'entretenir.

2.2.3. TRANSFERT DU GAZ

Le transfert du gaz contenant de l'ozone dans l'eau repose sur la théorie de la diffusion d'un gaz dans un liquide ou théorie de la double couche (figure 5).

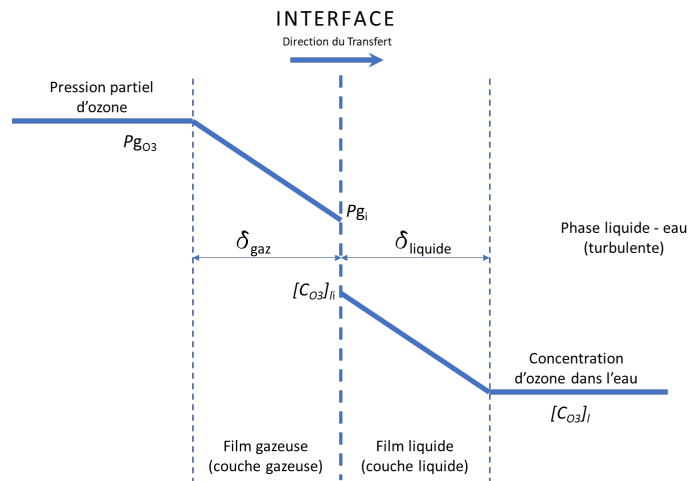


Figure 5.- Diffusion d'un gaz contenant de l'ozone dans l'eau à l'équilibre sans réaction chimique

À l'équilibre sans réaction chimique et en régime turbulent, la loi cinétique du transfert d'oxygène est donnée par la loi suivante :

$$r_v = K_L \cdot a \cdot (C_s - C_L) \quad (7)$$

avec : r_v = flux de composé par unité de volume et par unité de temps ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

K_{La} = coefficient de transfert (s^{-1}) ;

a = surface volumique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) ;

C_s = concentration à saturation en ozone dans le liquide ($\text{mg} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) ;

C_L = concentration en ozone mesurée dans la phase liquide ($\text{mg} \cdot \text{O}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) ;

La concentration à saturation en ozone dans le liquide (C_s) découle de la loi de Henry et le K_{La} est dépendant de la surface de la bulle de gaz dans l'eau (proportionnel au diamètre). Par conséquent, une diminution du diamètre des bulles (augmentation du nombre de bulles pour un même volume de gaz) engendre une augmentation du transfert d'ozone dans l'eau. D'un point de vue thermodynamique, le diamètre naturel d'une bulle d'ozone est d'environ 3 mm (Gao et al., 2019). Des diamètres de bulle plus petits peuvent être produits (exemple : avec des microporeux ou par détente), mais il faut consommer plus d'énergie pour produire des bulles de ces diamètres.

Une augmentation de la pression totale du gaz ou une augmentation de la pression partielle de l'ozone dans le gaz (%-O₃ v/v) favorise aussi un transfert de l'ozone dans l'eau. Cependant, la pression du gaz est limitée par la résistance à la pression du générateur d'ozone.

D'un autre côté, il faut se rappeler que la théorie de transferts de gaz est valable dans les deux sens. Ainsi, un composé soluble dans l'eau pouvant avoir une certaine concentration dans la phase gazeuse va être transféré naturellement dans le gaz, surtout si sa concentration est nulle dans le gaz (tel que : l'utilisation d'oxygène pur pour la génération d'ozone). Outre l'azote (N₂), les deux exemples les plus intéressants de composés dans les piscicultures pouvant suivre ce principe de dégazage sont : l'ammoniac (NH₃) et le gaz carbonique (CO₂) même à des pH situés entre 7 et 8,5.

Les techniques d'injection d'ozone gazeux dans l'eau sont soit à travers des diffuseurs, soit en utilisation du principe de venturur. Dans le premier cas, les diffuseurs peuvent être en céramique, en acier inox 316 ou membranaires. Ils peuvent être circulaires ou tubulaires (figure 6) et leur porosité peut être choisie en fonction du diamètre des bulles désirées. Par contre, la porosité influence directement la perte de charge (énergie nécessaire pour faire passer le gaz dans le diffuseur) et donc la pression pour créer un débit de bulles. Il faut tenir compte de la pression limite supportable par la cellule de génération d'ozone. Pour dépasser cette limite, il faut compresser le gaz qui contient l'ozone (très oxydant). Dans ce cas, il faut prévoir un compresseur à anneau liquide où l'étanchéité du compresseur est moins sensible au composé oxydant.



Figure 6.- Diffuseur de gaz dans l'eau

Pour les diffuseurs à travers des membranes percées circulaires ou tubulaires, le débit de gaz fixe le diamètre des bulles. Il faut donc faire appel au fabricant pour les sélectionner. Il faut savoir quelle est la masse d'ozone à transférer et quelle est la concentration d'ozone dans le gaz pour obtenir le débit de gaz qui fixera le diamètre de bulle. L'avantage des diffuseurs à membrane est qu'ils sont moins susceptibles de se colmater. Tous ces diffuseurs doivent être conçus avec des matériaux résistants à l'ozone gazeux et à l'ozone dissous dans l'eau.

Dans le deuxième cas, il s'agit d'utiliser le principe de venturi, application du théorème de Bernoulli, pour aspirer le gaz et former de fines bulles (figure 7a). Les dimensions du Venturi sont cruciales et elles doivent être sélectionnées selon le débit désiré d'air contenant de l'ozone qui impose alors un débit d'eau à l'entrée du venturi (Gamisans, 2004; Baylar et Ozkan, 2006; Li et al., 2020). Chaque fabricant a des tables qui permettent de sélectionner le dispositif approprié selon le diamètre des raccords et des pressions à l'entrée. Le matériau des injecteurs venturis peut être en acier inox 316SS ou en Kymar résistant à l'ozone. Le seul point sensible des injecteurs venturis est la restriction de la conduite pour créer l'aspiration du gaz. Il faut donc que l'eau entrant dans l'injecteur venturi soit d'assez bonne qualité afin de ne pas le colmater par des matières solides. Il est toujours mieux d'installer l'injecteur venturi en parallèle avec une conduite de dérivation (figure 7b).

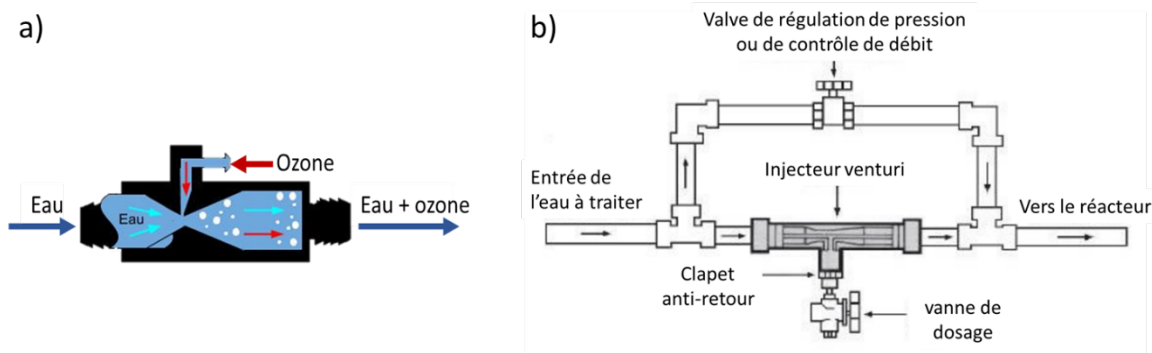


Figure 7.- Injecteur d'ozone sur le principe de venturi (a) et schéma d'installation (b)

La dernière technologie pour diffuser de l'ozone dans l'eau est une aspersion d'eau (projection de gouttelettes d'eau descendantes) sur un garnissage avec un contre-courant de gaz ascendant contenant de l'ozone (figure 8). Le principe est donc l'inverse des autres techniques (bulles de gaz dans l'eau). Ce type de procédé est beaucoup utilisé dans le lavage de gaz (Sinanis et al., 2008; Winnes et al., 2020). Une fois l'eau chargée en ozone produit, cette dernière peut être stockée dans un réservoir et recirculée dans le réacteur. Ainsi, ce procédé peut produire une solution avec des concentrations d'ozone dans l'eau jusqu'à plus de 120 mg-O₃/L d'eau en travaillant en surpression (jusqu'à 4 atm ou environ 405 kPa). L'eau fortement chargée en ozone (appelée aussi eau-forte) peut alors être dosée comme n'importe quelle solution oxydante (Lakovides, 2019).

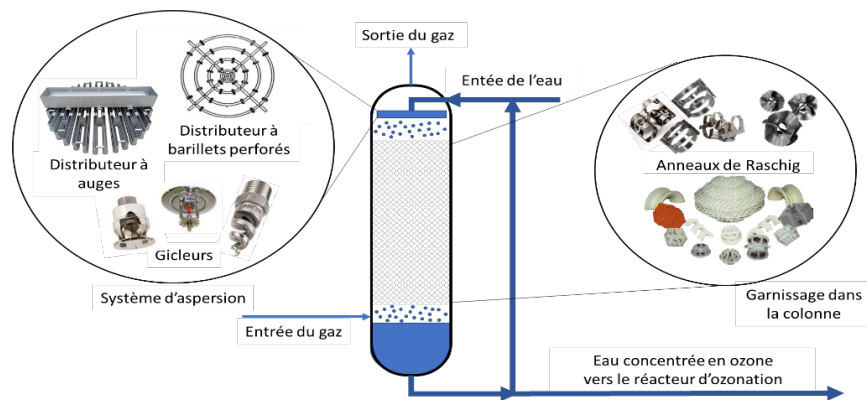


Figure 8.- Concentrateur d'ozone (tirée de Huibers et al., 1969)

Ce type de procédés a été utilisé dans l'industrie papetière pour le blanchiment de la pâte à papier (Meng et Hsieh, 2000; Huber et al., 2006; Hostachy et al., 2012; Hostachy et al., 2014). En effet, les pâtes à papier ont une consistance élevée qui rend difficile le passage de bulle de gaz. Le seul cas connu d'application au Québec est à l'usine d'eau potable de Pont-Viau de la ville de Laval. L'intérêt de cette technologie est de pouvoir doser l'ozone dans un réacteur sans avoir de phase gazeuse rendant le mélange plus homogène. Il permettrait également d'éviter une embolie gazeuse dans des filtres biologiques. Par contre, la conception est empirique en raison de la difficulté de modéliser le comportement du gaz et du liquide dans le garnissage du réacteur. Selon le dimensionnement du réacteur et du type de garnissage, il y aura un facteur G/L limitant (avec G : débit de gaz en $\text{Nm}^3\text{-gaz}\cdot\text{h}^{-1}$ et L : débit de liquide en $\text{m}^3\text{-eau/h}$).

2.2.4 RÉACTEUR D'OXYDATION

Le principe général d'un réacteur d'ozonation est de mettre en contact les polluants ou les microorganismes avec les molécules d'ozone dissout ($C=[\text{O}_3]_{\text{dissous}}$) dans l'eau durant un temps (t) suffisant pour que les réactions puissent avoir lieu. Idéalement, le temps t est lorsque $C = 0 \text{ mg-O}_3/\text{L}$. Plusieurs types de réacteur ont été développés au cours des années (Bin et Roustan, 2000; Rulkens et al., 2005; Schmitt et al., 2020). La figure 9 présente quelques exemples de type de réacteurs d'ozonation. Chaque type a été développé suite à des applications diverses afin de répondre à des contraintes d'espace et de hauteur et/ou de rendement de traitement.

Les plus anciens réacteurs sont les colonnes à bulle (Figure 9a). Ces réacteurs peuvent fonctionner en co-courant (le courant d'eau monte en même temps que les bulles de gaz) ou en contre-courant (le cours d'eau descend alors que les bulles montent). Lorsque l'eau contient des composés chimiques qui forment de la mousse et qu'il faut limiter sa présence, un réacteur en co-courant est préférable pour limiter la hauteur du mousse à la surface. Dans le cas contraire ou que l'eau à traiter ne mousse pas, le contre-courant est souvent préférable, car l'effet de mélange est meilleur. Globalement, le diamètre de colonnes est 0,05 m à 0,1 m plus grand que le diffuseur poreux sphérique. La hauteur des colonnes est entre 5,5 m à 7,3 m (18 pi à 24 pi) afin de laisser le temps à l'ozone gazeux de transférer dans l'eau. Il faut aussi prévoir une hauteur supplémentaire de 1 m à 2 m pour tenir compte des pertes de charges et de l'expansion dues au volume de gaz dans la colonne. Il est toujours possible de multiplier les colonnes à bulles pour traiter des plus grands débits d'eau.

Les bassins multi-chambres (figure 9b) sont une simple extension de colonnes à bulles permettant d'avoir une empreinte aux sols plus petite lorsque le débit d'eau à traiter devient important. Il est possible d'utiliser des bandes de diffuseurs sphériques ou des diffuseurs tubulaires. Du fait de leur application pour la production d'eau potable, les bassins multi-chambre sont les plus répandus dans le monde. La contrainte de profondeur des bassins est la même que la hauteur pour les réacteurs à colonnes (entre 5,5 m à 7,3 m ou équivalents de 18 pi à 24 pi). L'important est d'avoir un bon mélange dans tous les bassins afin de minimiser les espaces morts. Il faut donc toujours faire des essais avec un traceur (comme la Na-fluorescéine - uranine) afin de déterminer les caractéristiques d'écoulement et de mélange, avec et sans gaz, lors de la mise en route de l'installation.

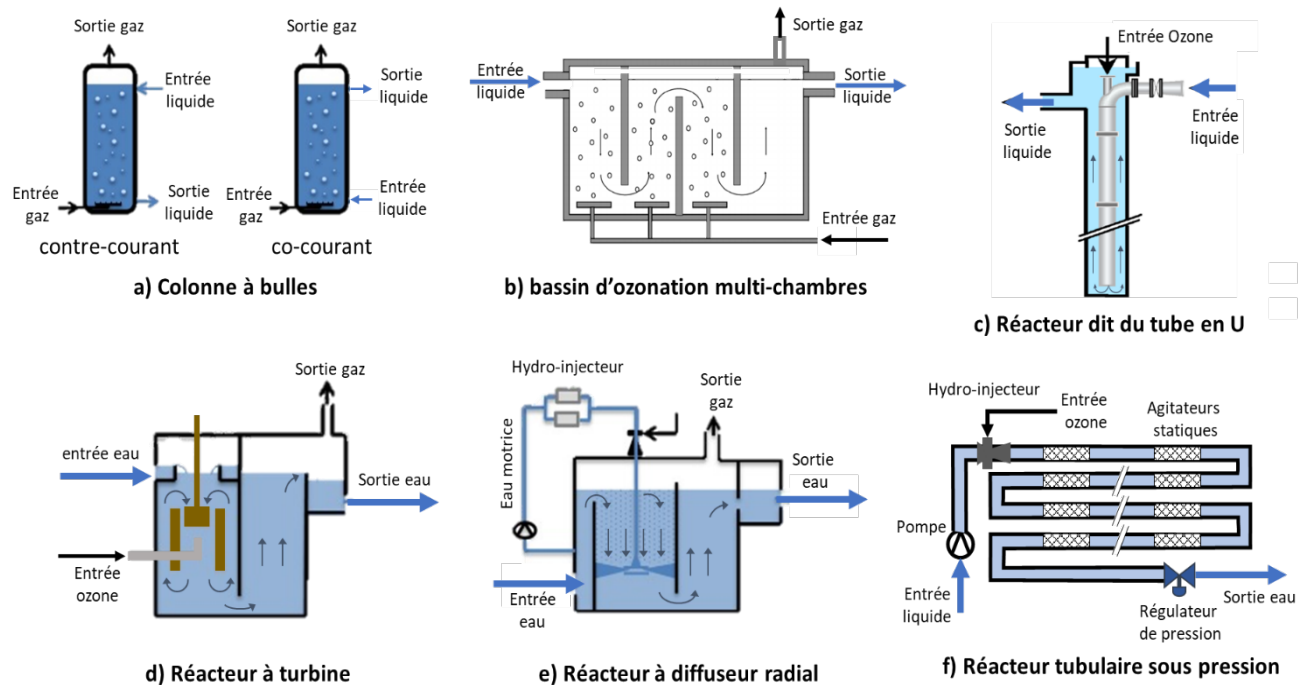


Figure 9.- Exemples de type de réacteurs d'ozonation implantés dans le monde
(tirée de : Schmitt et al., 2020)

Le réacteur à turbine (figure 9d) est conçu pour maximiser la diffusion et le mélange de l’ozone dans l’eau. La turbine permet de fractionner les bulles de gaz et permet d’obtenir un diamètre de bulles plus homogène. Ce type de réacteur est plus compact que les réacteurs précédents. Il demande une hauteur ou une profondeur plus petite puisque les bulles sont recirculées par la turbine. Le principe de brassage avec une turbine permet de travailler dans des milieux plus consistants ou avec des viscosités plus importantes (ozonation de pâtes ou de boues). Par contre, il faut tenir compte de la consommation d’énergie de la turbine.

Le réacteur à diffusion radiale (figure 9e) est une extension du réacteur à turbine et un compromis de consommation d’énergie. Le concept est d’avoir une pompe de recirculation pour aspirer l’ozone par l’effet venturi (hydro-injecteur) et le diffuser radialement du gaz dans l’eau, au lieu d’avoir un moteur pour faire tourner une turbine. Le diamètre et la hauteur de ce type de réacteur sont équivalents au réacteur à turbine.

Le réacteur dit du « tube en U » a été développé pour augmenter le transfert de l’ozone du gaz dans l’eau en pressurant les bulles de gaz grâce au poids de l’eau. Il en existe quelques-uns à travers le monde. Le principe est d’avoir une colonne d’eau de 20 m à 40 m équivalents à environ à une pression de 196 kPa à 400 kPa (28 à 56 psi). À ces pressions, le transfert de l’ozone dans l’eau est de quasiment 100 % en moins de 3 minutes. Le transfert du gaz est réalisé par une hydro-injection sur le principe de venturi. Le tube en U est l’une des technologies les plus efficaces pour l’ozonation des eaux. La ville de Montréal a choisi ce type de technologie pour désinfecter ces eaux usées. La conception de tel système est cependant complexe puisqu’elle repose sur la vitesse descendante de l’eau pour entrainer les bulles de gaz formées par un venturi dans une conduite. Elle dépend de

nombreux facteurs qui peuvent influencer le phénomène d'entraînement (température, viscosité, diamètre et forme des bulles, diamètre de la conduite, etc.). Selon une règle du pouce, il faut des vitesses du liquide entre 0,2 m/s à 0,6 m/s pour des diamètres de bulles de gaz entre 1 à 5 mm (Muroyama et al, 1999; Bin et Roustan, 2000). L'un des inconvénients du tube en U est le fait de creuser à 10 m ou 35 m de profondeur dans le sol. Un autre inconvénient est l'influence de variation de débits, car il influence la vitesse d'entraînement. Si le débit de gaz devient trop important par rapport au débit d'eau, il peut se former une masse d'air qui bloque le passage de l'eau (embolie gazeuse). Il faut donc automatiser le contrôle du débit de gaz en fonction du débit d'eau. Le facteur G/L pour les tubes en U varie de 0,1 Nm³_{gaz}/m³_{eau} à 0,3 Nm³_{gaz}/m³_{eau}. Le débit de gaz étant limité par rapport au débit d'eau, il est important d'avoir un générateur d'ozone capable de générer de hautes concentrations d'ozone (entre 12 %-O₃ m/m et 18 %-O₃ m/m dans l'oxygène avec 3 % à 5 % de N₂) pour atteindre des objectifs de traitement. Dans certaines conditions, les émissaires des stations d'épuration sont enfouies pour rejoindre le point de rejet naturel. Dans ce cas, la profondeur de l'enfouissement de la conduite par rapport à la hauteur du point de rejet fixe la pression. En utilisant l'émissaire comme réacteur, les coûts de construction sont beaucoup moins élevés. Ainsi, le réacteur dit du tube en U devient très concurrentiel par rapport à d'autres types de réacteur.

Le dernier type de réacteur est le réacteur tubulaire sous pression. Il est une variante du tube en U. L'ozone est injecté par un hydroéjecteur dans un tube horizontal maintenu sous pression par un régulateur de pression à la sortie du tube. Contrairement au tube en U, il est toujours nécessaire d'avoir une pompe pour faire fonctionner un réacteur tubulaire sous pression. Le diamètre des bulles de gaz doit être idéalement aussi compris entre 3 mm et 5 mm. Comme dans un tube en U, la vitesse de l'eau dans la conduite doit être suffisante pour éviter que les bulles de gaz remontent ou coalescées dans le tube (soit entre 0,3 à 0,7 m/s). Il faut également maintenir un nombre de Reynold élevé ($Re > 100\ 000$) pour maintenir une turbulence complète et un bon mélange. Si le nombre de Reynold n'est pas suffisant et qu'il se trouve dans la zone d'un régime transitoire (Diagramme de Moody - Moody, 1944), il est recommandé d'installer des agitateurs statiques régulièrement le long de la conduite pour forcer un mélange. De même, les agitateurs statiques permettent de fractionner des coalescences de bulles.

Il est évident que les réacteurs présentés peuvent être modifiés en intégrant d'autres technologies (flottation, coagulation, coagulation + flottation, etc.) pour répondre à des problèmes spécifiques ou des conditions locales (espaces, hauteur, sources d'approvisionnement en gaz, en matériel ou autres). Par exemple, il existe des systèmes ozo-flottation en intégrant une écumoire dans un réacteur à diffusion radiale ou en utilisant un gaz contenant de l'ozone dans un procédé de flottation déjà existant.

Dans tous les cas, il faut que le temps de contact (t) entre l'ozone dissous ($[O_3]_{\text{dissous}}$) dans l'eau et les polluants à traiter soit suffisant et long pour que les réactions d'oxydation se fassent. Il existe souvent des procédés compacts vendus qui n'ont pas de temps de rétention de l'eau avec l'ozone suffisant pour avoir de bons rendements d'oxydation des polluants.

2.2.5 MESURE DE LA CONCENTRATION D'OZONE

Sans mesure, aucun contrôle n'est possible. Un contrôle régulier et fréquent permet d'anticiper des problèmes et intervenir avant de pannes et de faire des bilans de masse. La concentration d'ozone peut être mesurée dans le gaz, après la génération d'ozone ou à l'évent du réacteur, et dans l'eau à traiter.

a) Concentration d'ozone dans le gaz

Les points de mesures pour connaître la concentration d'ozone dans le gaz sont : la concentration d'ozone produit par le générateur d'ozone et envoyée au réacteur, celle sortant des réacteurs (évent des réacteurs) et l'ozone dans l'atmosphère (après le destructeur d'ozone) ;

Pour réaliser les calculs, il faut aussi mesurer :

- Les débits d'eau et les débits de gaz ;
- Les paramètres physiques du gaz (température et pression) pour calculer les corrections nécessaires pour exprimer les débits aux conditions normales (Nm³-gaz : 101,325 kPa et 273,15 K soit 0 °C). Ces corrections permettent de comparer les résultats d'une journée à l'autre et de faire des bilans de masse.

Le calcul d'un débit d'eau ou de gaz (V/t) peut-être simplement par la mesure du temps t (s) pour remplir ou déplacer un volume V (L). Cependant, il peut s'avérer que cette mesure ne soit pas faisable ou que la prise de données doive être en continu. Il existe donc différents instruments sur le marché pour pouvoir déterminer un débit ou même l'enregistrer à distance (tel que : à pression différentielle (PD), volumétrique, à ultrasons, à effet vortex, Coriolis, électromagnétiques, à section variable ou à turbine). Chaque type d'instrument a des spécificités d'utilisation (l'environnement de l'installation, les propriétés intrinsèques du fluide, la précision de mesure souhaitée, la température du fluide, et la pression d'entrée et de sortie). Le choix doit donc être fait en concertation avec le fournisseur.

Pour les débits d'eau, les plus utilisés sont des débitmètres idéalement sans intrusion dans la conduite (tel que : électromagnétiques, ultrasons). Pour le gaz, le plus simple est de mesurer le débit de gaz (air ou oxygène) avant la génération d'ozone. Ainsi, la mesure peut être réalisée par un simple rotamètre ou à turbine. Les gaz étant compressibles, il faut toujours mesurer et connaître la pression (manomètre ou autres) et la température (sonde ou autre) du gaz près de la mesure de son débit. En première approximation en utilisant de l'oxygène (considéré comme un gaz parfait), le débit aux conditions normales peut être calculé par l'équation (8) suivante :

$$Q_N = (P_{\text{Lecture}}/P_N) \cdot (T_N/T_{\text{Lecture}}) \cdot Q_{\text{Lecture}} \quad (8)$$

avec : Q_N : Débits du gaz aux conditions normales (Nm³/h)

Q_{Lecture} : Débit mesuré (lecture) dans la conduite dans les conditions de la lecture (m³/h)

P_N : Pression normale = 101,325 kPa

P_{Lecture} : Pression absolue de la conduite kPa = $P_{\text{relative}} + 101,325$ kPa

T_N : Température normale 0 °C = 273,15 K

T_{Lecture} : Température absolue dans la conduite en K = T °C dans la conduite + 273,15 K

Pour la concentration d'ozone dans le gaz sortant du générateur, il existe deux méthodes classiques :

1. Une méthode chimique avec de l'iodure de potassium (KI) ;
2. Une méthode spectroscopique ;

a.1) *Méthode chimique.* La méthode chimique pour mesurer l'ozone dans un gaz est basée sur le barbotage du gaz à analyser dans une solution de KI tamponnée durant un certain temps (Rakness et al., 1996), puis la titration de l'iode (I_2) formé par une solution de thiosulfate de potassium ($K_2S_2O_3$). La figure 10 présente le montage nécessaire à cette analyse.

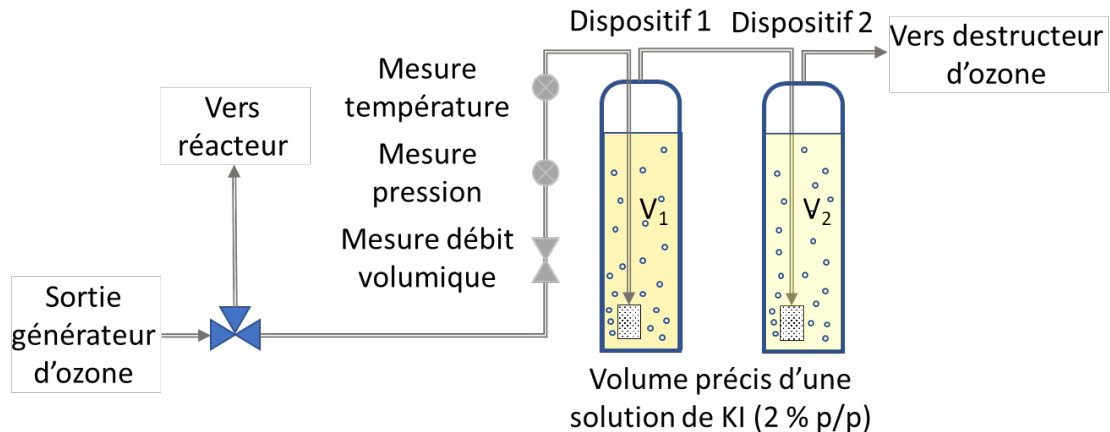
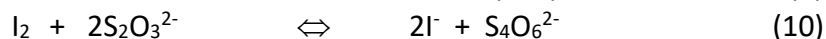
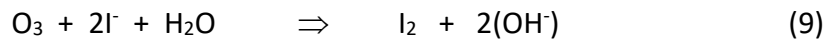


Figure 10.- Montage pour la mesure de l'ozone dans un gaz

La durée de bullage (ou du barbotage $t_{\text{barbotage}}$) dans la solution de KI est choisie en fonction d'une estimation de la concentration d'ozone dans le gaz. Plus la concentration en ozone est élevée, plus le temps sera court. Si le temps est trop court, il faut diminuer le débit de gaz ozoné. La concentration de KI doit être suffisante (plus de moles de I^- que de moles de $O_{3\text{aq}}$) pour qu'il reste du KI non réagit à la fin de la durée du bullage, mais elle n'a pas d'importance dans le dosage et le calcul de la concentration d'ozone. La présence d'ozone dans le gaz se voit rapidement. La solution de KI devient jaune et passera progressivement à l'orange (rouge). Le second dispositif de bullage est là par mesure de sécurité au cas où que l'ozone n'ait pas complètement réagi dans le premier dispositif de bullage (Rakness et al., 1996). Pour augmenter la précision de la mesure, il faut que la durée de barbotage soit assez longue pour qu'il y ait suffisant de I_2 formé et que le volume de solution titrante de thiosulfate coulé soit assez grand lors de la titration. La mesure de la durée du barbotage est aussi un facteur important pour la précision de la méthode.

Globalement, les réactions chimiques impliquées dans cette méthode sont :



Une fois le bullage terminé, il faut prélever un volume précis ($V_{\text{KI}+I_2}$) de la solution du dispositif 1 et faire une titration avec une solution de thiosulfate de normalité connue ($N_{\text{thiosulfate}}$) après avoir acidifié la solution (Rakness et al., 1996). La solution devient de plus en plus claire à force d'ajouter de la solution de thiosulfate. À ce moment, il faut ajouter une solution d'amidon pour déterminer le point de fin de titration. L'amidon colore en bleu la solution en réagissant avec l'iode (I_2). Lorsque

tout l'iode restant a réagi avec le thiosulfate, la solution devient incolore. La réaction étant réversible et un peu lente, il faut attendre 10 s à 15 s sans que la solution revienne bleue pour indiquer le point de fin de titration. La même procédure peut être effectuée sur la solution du dispositif 2 si la solution est légèrement jaune.

La masse d'ozone dans un dispositif est calculée selon l'équation (11) suivante :

$$M_{O_3} = (24 \cdot V_{S_{2O_3}} \cdot N_{S_{2O_3}} \cdot V_1) / (V_{KI+I_2}) \quad (11)$$

avec : M_{O_3} : Masse d'ozone (g- O_3)
 24 : Poids d'un équivalent d'ozone g/éq⁴
 V_1 : Volume total dans le dispositif
 V_{KI+I_2} : Volume de solution titrée (mL)
 $V_{S_{2O_3}}$: Volume de thiosulfates coulé jusqu'au point de fin de titration
 $N_{S_{2O_3}}$: Normalité de la solution titrante de thiosulfate (éq/L)

Dans le cas où le dispositif 2 contient de l'ozone, les masses des dispositifs 1 et 2 peuvent être additionnées. Le débit massique d'ozone est obtenu en divisant la masse obtenue par le temps de barbotage (équation 12) :

$$Q_{massiqueO_3} = M_{O_3} / t_{barbotage} \quad (12)$$

avec : $Q_{massiqueO_3}$: Débit massique d'ozone (g- O_3 /min)
 M_{O_3} : Masse d'ozone (g- O_3)
 $t_{barbotage}$: Temps de barbotage (min)

Cette donnée est très utile. En effet, il suffit de diviser ce débit massique ($Q_{massiqueO_3}$) par le débit d'eau du réacteur pour connaître la concentration d'ozone injectée (dose d'ozone en mg- O_3 /L-eau) dans le réacteur (équation 13).

$$\text{Dose d'ozone} = 60000 \cdot Q_{massiqueO_3} / Q_{eau} \quad (13)$$

avec : Dose d'ozone : Concentration d'ozone injecté $[O_3]_{aq}$ dans l'eau à traiter (mg- O_3 /L-eau).
 $Q_{massiqueO_3}$: Débit massique d'ozone (g- O_3 /min)
 Q_{eau} : Débit d'eau à traiter dans le réacteur (m³/h)
 6000 : Facteur de correction pour la cohérence des unités

La concentration d'ozone dans le gaz aux conditions normales est calculée selon l'équation (14) suivante :

$$[O_3]_{gaz} = Q_{massiqueO_3} / Q_N \quad (14)$$

avec : $[O_3]_{gaz}$: concentration d'ozone dans le gaz (g/Nm³) aux conditions normales
 $Q_{massiqueO_3}$: débit massique d'ozone (mg- O_3 /min)
 Q_N : Débits du gaz aux conditions normales (L_N/min)

Pour connaître la concentration massique d'ozone (% m/m) dans le gaz (équation 15), le calcul est plus complexe puisqu'il faut connaître le débit massique du gaz qui dépend de sa composition. Il faut connaître la densité (D_g) du gaz. L'équation (16) à la page suivante permet de déterminer la densité du gaz (D_g) utilisé (air, oxygène ou mélanges). L'annexe A présente un tableau qui permet de faire

un estimé des valeurs avec des facteurs de correction.

$$\% \text{-ozone(m/m)} = 100 \cdot [\text{O}_3]_{\text{gaz}} / (D_g \cdot (1000 + (0,5 \cdot [\text{O}_3]_{\text{gaz}} \cdot V_m / 48))) \quad (15)$$

avec : %-ozone(m/m) : pourcentage massique d'ozone dans le gaz

100 : facteur pour exprimer un pourcentage

$[\text{O}_3]_{\text{gaz}}$: concentration d'ozone dans le gaz aux conditions normales (mg/L_N de gaz)

D_g : densité du gaz aux conditions normales (g/L_N)

V_m : volume molaire d'un gaz aux conditions normales (22,4 L_N/mol)

48 : masse moléculaire de l'ozone (g-O₃/mol)

$$D_g = (([\text{O}_2]_g \cdot \text{PM}_{\text{O}_2}) + ([\text{N}_2]_g \cdot \text{PM}_{\text{N}_2}) + ([\text{Ar}]_g \cdot \text{PM}_{\text{Ar}})) / 22,4 \quad (16)$$

avec : $[\text{O}_2]_g$: Concentration d'oxygène dans le gaz (~ 20,94 % v/v pour de l'air)

$[\text{N}_2]_g$: Concentration d'azote dans le gaz (~28,01 % v/v pour de l'air)

$[\text{Ar}]_g$: Concentration d'argon dans le gaz (~ 0,9 % v/v pour de l'air)

PM_{O_2} : Masse moléculaire de l'oxygène (39,95 g/mol)

PM_{N_2} : Masse moléculaire de l'azote (78,12 g/mol)

Note : Les autres gaz dans l'air peuvent être inclus, mais les ajustements sont mineurs

a.2) *Méthode spectroscopique.* La seconde méthode pour connaître la concentration d'ozone dans un gaz est une méthode spectroscopique. La méthode spectroscopique est fondée sur le principe de l'adsorbions d'un faisceau lumineux dans le domaine des ultraviolets généré par une lampe à mercure basse pression (figure 11).

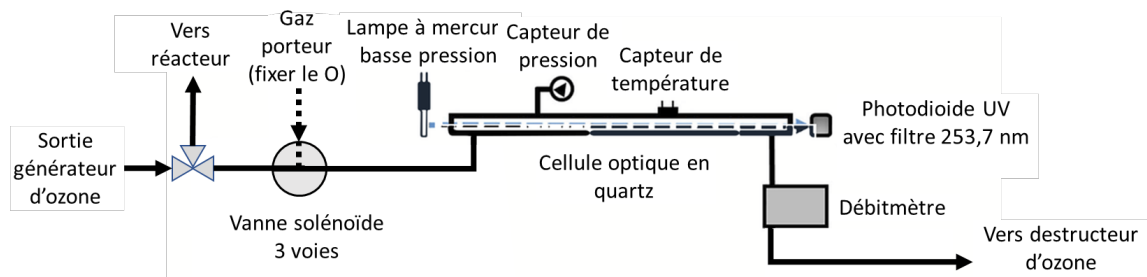


Figure 11.- Schéma du principe d'un instrument d'analyse de la concentration d'ozone dans un gaz par spectroscopie UV

À 253,7 nm, l'ozone absorbe les rayons UV pour se transformer en oxygène. L'adsorption est proportionnelle à la concentration d'ozone dans le gaz d'ozone est proportionnable d'oxygène et suit la loi de Lambert Beer (équation 17) :

$$I = I_0 \cdot e^{-e \cdot l \cdot C} \quad (17)$$

avec : I_0 : absorbance du gaz sans ozone (-)

I : absorbance en présence d'ozone (-)

e : Coefficient d'absorbance de l'ozone ($3\,000 \pm 30 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

l : Longueur de la cellule (cm)

C : Concentration d'ozone dans le gaz ($[\text{O}_3]_g$ - mol/L)

En tenant compte du débit de gaz aux conditions normales, la concentration est calculée selon l'équation 18 suivante :

$$[O_3]_g = 48 \cdot (\text{Log}(I/I_0) / \epsilon C) \cdot (P_N / (P_N + P_{\text{obs}})) \cdot ((T_{\text{obs}} + T_N) / T_N) \quad (18)$$

- où
- $[O_3]_g$: concentration d'ozone (g-O₃/Nm³)
 - 48 : masse moléculaire de l'ozone (g/mol)
 - I_0 : absorbance du gaz sans ozone (-)
 - I : absorbance en présence d'ozone (-)
 - ϵ : Coefficient d'absorbance de l'ozone (3 000 ± 30 M⁻¹cm⁻¹)
 - l : Longueur de la cellule (cm)
 - C : Concentration d'ozone dans le gaz ($[O_3]_g$ - mol/L)
 - P_N : Pression normale 101,325 kPa et P_{obs} pression lors de l'analyse
 - T_N : Température normale (273,15 K) et T_{obs} température lors de l'analyse

Malgré l'investissement nécessaire pour l'achat d'un tel instrument de mesure, ces derniers sont d'autant plus intéressants qu'ils peuvent mesurer d'ozone dans un gaz en continu et même transmettre les données à distance.

Il est recommandé de suivre les conseils suivants :

- Acheter un instrument qui intègre des sondes de pression et de température pour donner la concentration directement en g-O₃/Nm³.
- Le coefficient d'absorbance de l'ozone dépend de l'intensité de la lampe, qui diminue dans le temps. Il faut que l'instrument avertisse lorsque la lampe est trop faible pour donner de bonnes valeurs. Lors d'un changement de lampe. Il faut recalibrer l'instrument, idéalement, par la méthode au KI ou si c'est possible avec un autre appareil en parallèle.
- Il faut aussi que le gaz traversant la cellule soit exempt d'humidité ou de particules. Cette remarque est surtout valable si de l'air est utilisé pour générer l'ozone ou lors de l'analyse des gaz qui sortent du réacteur (concentration d'ozone à l'évent). Dans ce dernier cas, il existe des systèmes de doubles tubes concentriques avec un tube perméable aux gaz, mais pas à l'humidité et aux particules.

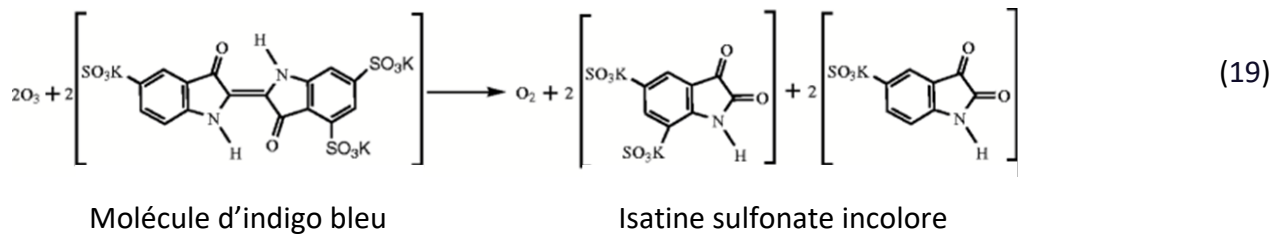
Finalement, il existe des instruments pour évaluer l'ozone dans l'atmosphère qui sont utilisés surtout comme système d'alarme pour des questions de santé et sécurité.

b) Concentration d'ozone dans l'eau

b.1) Méthode spectroscopique. Contrairement à la quantification de l'ozone dans un gaz, la méthode chimique au KI et la méthode spectrophotométrique à 253,7 nm ne peuvent pas être appliquées pour mesurer une concentration d'ozone dans l'eau. En effet, les méthodes au KI ou au DPD (N-diéthyl-p-phénylènediamine) ne sont pas recommandées, car elles ne sont pas spécifiques à l'ozone. À 253,7 nm, plusieurs composés organiques (par exemple des composés avec des doubles liaisons carbone) et ainsi que les molécules d'eau absorbent aussi les UV rendant la méthode moins fiable et moins précise.

Par spectrophotométrie, la méthode recommandée pour mesurer l'ozone dissous dans l'eau est celle utilisant la méthode avec une solution d'indigo (indigotrisulfonate) d'une couleur bleue qui

réagit avec l’ozone selon la réaction (19) suivante (Hoigné et Bader, 1980, 1981; Bader et Hoigné, 1982a, 1982b) :



L’absorbance de l’indigotrisulfonate n’ayant pas réagi a été mesurée avec un spectrophotomètre à 600 nm. L’absorbance à cette longueur d’onde est proportionnable à la concentration d’ozone en solution. Cette méthode est simple et précise, mais elle est difficilement automatisable.

b.2) Méthode ampérométrique. Pour des mesures en continu, il existe sur le marché des sondes ampérométriques permettant de mesurer en continu l’ozone. Ces sondes ont une membrane séparant l’eau contenant l’ozone et les électrodes de mesure baignant dans une solution d’électrolyte. L’ozone traversant la membrane induit une réaction de réduction sur la cathode et la production d’ions entraîne une variation de courant. Cette variation de courant est proportionnelle à la concentration en ozone. La sonde est reliée à un instrument qui transforme l’intensité du courant en mg-O₃/L-eau. La figure 12 présente différentes électrodes ampérométriques ainsi que des transmetteurs avec affichage de la concentration d’ozone dans l’eau.



Figure 12.- Sondes et instruments de mesure de la concentration d'ozone dissous dans l'eau

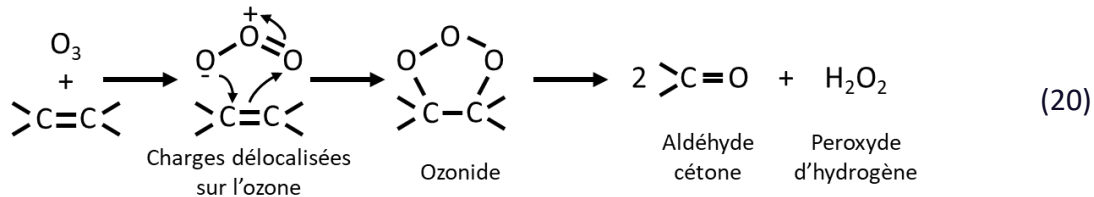
La sensibilité de la sonde ampérométrique (électrochimique) est bonne. L’inconvénient majeur de cette technologie est qu’il faut une présence régulière d’ozone pour polariser le capteur. La mesure électrochimique (sonde ampérométrique) présente un inconvénient majeur de fiabilité concernant la mesure d’absence d’ozone. Le capteur se dépolarise rapidement et il faut constamment le mettre en présence d’ozone. Le temps de réaction est relativement long pour des faibles concentrations. Un inconvénient supplémentaire est celui de la maintenance en raison du remplacement régulier de la membrane.

En raison du coût d’investissement, il est important de faire un choix éclairé en se renseignant auprès des fournisseurs sur la calibration, la longévité des membranes et la maintenance. Il est aussi souhaitable de tester et de comparer pratiquement les différentes sondes ampérométriques.

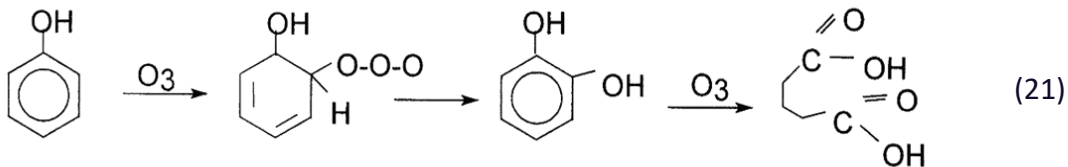
2.3 Mécanismes réactionnels de l'ozone

2.3.1 MÉCANISME MOLÉCULAIRE

Entre la découverte de l'ozone à la fin du 19^e siècle et les années 60, les mécanismes d'oxydation de molécules organiques par l'ozone dissous étaient interprétés par des mécanismes de l'ozone moléculaires (O₃) selon l'équation (20) suivante :



Deux des trois atomes d'oxygène dans l'ozone ayant des charges délocalisées (l'une positive et l'autre négative), l'ozone moléculaire peut aussi avoir une réaction électrophile (Meinwald, 1955) ou nucléophile sur des molécules organiques contenant des liaisons doubles comme le phénol, selon le mécanisme de l'équation (21) :



Ainsi, l'attaque de l'ozone moléculaire est très spécifique (doubles ou triples liaisons organiques) et elle forme des molécules organiques oxydées du type alcool, aldéhyde ou cétone et des acides carboxyliques.

2.3.2 MÉCANISME RADICALAIRE

À partir des années 60, certains résultats inexplicables ont poussé des chercheurs à les comprendre en regardant la décomposition de l'ozone (Goddard et al., 1973 ; Wadt et Goddard, 1975 ; Bailey, 1978 ; Tomiyasu et al., 1985) et son instabilité dans l'eau (Hoigné et Bader, 1975, 1976, 1978, 1979, 1980, 1981, 1983; Hoigné et al., 1985; Staehelin et Hoigné, 1982, 1985). Ainsi, un mécanisme radicalaire a été proposé. Une molécule ou un atome radicalaire (ou un radical) est une molécule qui a perdu un électron dans l'une de ces orbitales externes. L'électron célibataire restant est susceptible de former une liaison avec un autre radical. Les radicaux sont donc des espèces très réactives avec une durée de vie très courte (quelques nanosecondes). Une réaction radicalaire se déroule en trois étapes :

1. Initiation : Formation des radicaux à partir d'une espèce qui n'en possède pas, mais qui peut en générer facilement, par rupture de liaison.
2. Propagation : C'est une étape rapide (plus la réaction est exothermique, plus c'est rapide). Le radical formé au cours de l'initiation réagit sur la molécule, il se forme un produit, le radical de départ est reformé rendant la réaction "catalytique".
3. Terminaison : Tous les radicaux présents dans le milieu s'associent.

$$V_{\text{Ozone}} = -d[S]_I/dt = -k_{(S-O_3)} \cdot [S] \cdot [O_3]_I \quad (22)$$

$$V_{\text{Hydroxyle}} = -d[S]_I/dt = -k_{(S-OH\bullet)} \cdot [S] \cdot [OH\bullet]_I \quad (23)$$

- où V_{Ozone} : Vitesse d'oxydation par l'ozone moléculaire dans l'eau (mol/s)
 $V_{\text{Hydroxyle}}$: Vitesse d'oxydation par les radicaux hydroxyles dans l'eau (mol/s)
 k_{Ozone} : Constante de vitesse avec l'ozone moléculaire (mol•L⁻¹•s⁻¹)
 $k_{(S-OH\bullet)}$: Constante de vitesse avec les radicaux hydroxyles (mol•L⁻¹•s⁻¹)
 $[O_3]_I$: Concentration d'ozone dans l'eau (mol-O₃/L-eau)
 $[OH\bullet]_I$: Concentration de radicaux hydroxyles dans l'eau (mol-OH•/L-eau)
 $[S]_I$: Concentration de substrat dans l'eau de composé à oxyder (mol-C/L-eau)

Le tableau 4 illustre des constantes de vitesse d'oxydation de molécules organiques par l'ozone ou par les radicaux hydroxyles.

Tableau 4.- Exemple de constante cinétique de l'oxydation de composé organique par l'ozone et des radicaux hydroxyles OH• dans l'eau

Composés organiques	Constantes cinétiques (M ⁻¹ sec ⁻¹)	
	O ₃	OH•
Toluène	14	7,8 x 10 ⁹
Benzène	2,0	7,8 x 10 ⁹
Trichloroéthylène	17	4,0 x 10 ⁹
Chlorobenzène	0,75-2,46 (selon la substitution Cl)	4,0 x 10 ⁹
n-Butanol	0,60	4,6 x 10 ⁹
Tétrachloroéthylène	<0,10	1,7 x 10 ⁹
t-Butanol	0,03	0,4 x 10 ⁹
Méthane	-	1,1 x 10 ⁸
Acétone	-	1,1 x 10 ⁸
Acétamide	-	1,9 x 10 ⁸
Acétonitrile	-	2,2 x 10 ⁷

Cependant, la vitesse d'oxydation tient compte de la concentration dans l'eau de l'ozone ou des radicaux hydroxyles. Or, la concentration d'ozone dans l'eau est de l'ordre du mg-O₃/L d'eau alors que la concentration des radiaux hydroxyle est difficilement mesurable et peut-être seulement de quelques dizaines de ng-OH•/l d'eau soit 10⁻⁶ fois moins d'ozone (Elovitz et von Gunten, 2008). Ainsi, la vitesse de disparition d'un polluant organique par une oxydation radicalaire n'est que d'une dizaine de fois plus rapide avec de l'ozone moléculaire. De plus, il faut se rappeler qu'il faut deux (2x) molécules d'ozone pour former une molécule de radical OH• qui s'attaque à un atome de carbone pour former une molécule d'alcool. Par conséquent, l'intérêt de générer des radicaux hydroxyles est

surtout de pouvoir oxyder et minéraliser en CO₂ des molécules organiques que l’ozone n’est pas capable d’oxyder.

Dans ces conditions, un grand nombre de procédés a été développé et étudié pour traiter les eaux en générant in situ des radicaux hydroxyles. Ces technologies sont regroupées sous l’appellation de procédés d’oxydation avancée (POA ou en anglais « *Advanced oxidation process - AOP* »). Le tableau 5 présente les différentes possibilités de générer de radicaux hydroxyles.

Tableau 5.- Possibilité de génération de radicaux hydroxyles et inhibiteur de réactions radicalaires dans l’eau

Initiateurs de radicaux	Moyens	Inhibiteurs de radicaux
OH ⁻	<ul style="list-style-type: none"> Ozone-pH basique 	<ul style="list-style-type: none"> Bicarbonates CO₃⁼ Terbutyl alcool (CH₃)₃COH Citrates C₅H₄O₇⁻ Groupe alkyl R₂CH₂ etc.
Composés organiques	<ul style="list-style-type: none"> Ozone- acides humiques, acides fulviques, méthanol, phosphates, polyalcools, sucres, etc. 	
UV	<ul style="list-style-type: none"> Ozone-UV à 254 nm Peroxyde d’hydrogène-UVC à 254 nm Peroxyde d’hydrogène-UVV à 190 nm 	
Oxydants	<ul style="list-style-type: none"> Ozone-peroxyde d’hydrogène 	
Métaux	<ul style="list-style-type: none"> Ozone-fer²⁺ Ozone-oxyde de titane Ozone-peroxyde d’hydrogène-fer²⁺ Ozone-oxyde de titane Peroxyde d’hydrogène-fer²⁺ 	
Vibrations	<ul style="list-style-type: none"> Ozone-ultrasons H₂O-ultrasons (20 à 1000 kHz) 	

Par contre, les réactions radicalaires sont stoppées ou bloquées par certaines molécules. Ces molécules sont appelées dans la littérature sous le terme inhibiteurs radicalaires, scavengers ou encore pièges à radicaux (tableau 5). Le plus intéressant des inhibiteurs radicalaires dans le tableau 5 est la molécule de carbonate (CO₃⁼). En effet, l’oxydation de molécules organiques par les radicaux OH• va générer des carbonates dans l’eau (minéralisation de la matière organique) qui va progressivement stopper l’oxydation des molécules organiques. Certaines techniques, comme le dégazage et la précipitation, permettent d’enlever progressivement les carbonates de l’eau et de minéraliser plus de composés organiques.

En résumé, la figure 15 présente globalement les deux mécanismes d’oxydation de la matière organique dans l’eau (voie moléculaire et voie radicalaire), car ils peuvent être présents en même temps. Ces deux mécanismes expliquent les résultats expérimentaux observés dans la littérature.

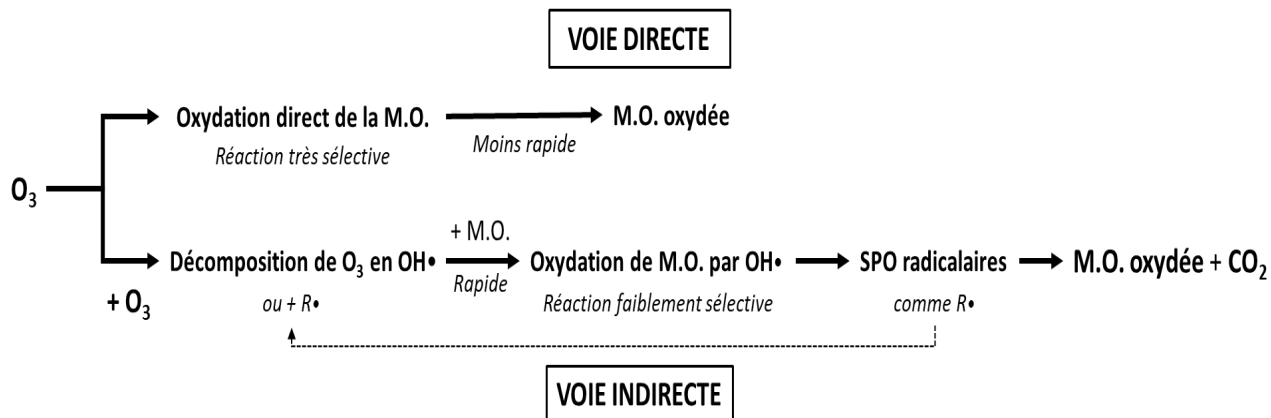


Figure 15.- Modèle simplifié de l'oxydation de la matière organique (M.O.) par l'ozone selon une voie moléculaire ou une voie radicalaire avec SPO = sous-produits organiques. (inspirée de Hoigné et Bader, 1983 ; Merle, 2009).

2.3.3. INFLUENCES DES MÉCANISMES MOLÉCULAIRES ET RADICALAIRES SUR LES PARAMÈTRES DE CARACTÉRISATION DE L'EAU

a) Composés organiques. Le fait que les deux molécules (ozone et radical hydroxyle) et les deux voies d'oxydation puissent être présentes en même temps dans l'eau complexifie la modélisation de la variation des paramètres. De plus, l'eau à traiter peut contenir plusieurs polluants organiques et inorganiques oxydables ce qui rend quasiment impossible de prévoir le rendement d'oxydation et de concevoir un système d'ozonation sans effectuer des essais préliminaires. Par contre, il est possible de comprendre et d'expliquer des résultats expérimentaux.

Le tableau 6 à la page suivante montre qualitativement la variation des paramètres traditionnels caractérisant la matière organique en traitement des eaux (COT - carbone organique total, DCO - demande chimique en oxygène et DBO_5C - demande biologique en oxygène carbonée en 5 d) lors du traitement à l'ozone selon le pH de l'eau. En tenant compte du nombre de molécules d'ozone pour générer un radical hydroxyle, des résultats expérimentaux montrent que :

- Un rendement d'élimination d'un composé organique spécifique est meilleur en milieu acide qu'en milieu basique
 $g\text{-composé spécifique enlevé}/g\text{-}O_3 \text{ à pH acide} > g\text{-composé enlevé}/g\text{-}O_3 \text{ à pH basique}$
- Un rendement d'élimination d'un composé organique spécifique mesuré en COT est meilleur en milieu basique qu'en milieu acide
 $g\text{-COT enlevé d'un composé spécifique}/g\text{-}O_3 \text{ à pH basique} > g\text{-COT enlevé d'un composé spécifique}/g\text{-}O_3 \text{ à pH acide}$

Il est donc important de bien comparer des rendements calculés sur la même base avec les mêmes unités.

Tableau 6.- Variation de la DBO₅C, de la DCO, du COT et de leur rapport lors d'une ozonation de l'eau à différents pH

Paramètre	Type de mécanisme ou de voie réactionnelle		
	Acide pH < 5	Neutre 6 > pH > 8	Basique pH > 9
	Majoritairement moléculaire	Mélange moléculaire et radicalaire	Majoritairement radicalaire
DBO ₅ C (mg-O ₂ /L)	↑ (plus petites molécules facilement biodégradables)	↓ (plus grand nombre de molécules plus petites et plus facilement biodégradables)	↓
DCO (mg-O ₂ /L)	↓ (molécules plus oxydées)	↓ (molécules plus oxydées)	↓
COT (mg-C/L)	≈ (pas de changement)	≈ (légère diminution)	↓
Rapport			
DBO ₅ C/DCO	↑ avec peu d'ozone ou ↓ avec beaucoup d'ozone	↑ avec peu d'ozone ou ↓ avec plus d'ozone	↓
DBO ₅ C/COT	↓	↓	↓ légèrement
DCO/COT	↓	↓	↓ légèrement

b) Microorganismes

Pour les molécules d'ozone et les radicaux hydroxyles, les microorganismes sont des composés organiques plus ou moins complexes. Logiquement, l'ozone dissous dans l'eau peut s'attaquer aux enzymes sécrétés par les microorganismes, à la paroi rigide composée de peptidoglycane, à la membrane plasmique composée de lipides (comme les phospholipides), de protéines et un peu de glucides, mais également aux éléments constituant l'intérieur du microorganisme (ARN, ADN, ribosomes, etc.). Contrairement au UVC (~ 254 nm) qui s'attaque principalement à ADN à l'intérieur des cellules, l'ozone détruit la paroi cellulaire et la membrane plasmique, libérant les composants internes de la cellule dans l'eau (Scott et Lesher, 1962; Von Gunten, 2003; Rojas, 2011). Il n'y a pas de recroissance des microorganismes possibles à l'inverse d'une irradiation UV. La littérature a beaucoup de documentation de l'effet de l'ozone sur les microorganismes à la fois en traitement de l'eau (Miao et Tao, 2009; Lim et al., 2022), mais aussi en médecine (Rutala et al., 2019; El Meligy et al., 2023). Il est évident que le bris des cellules peut engendrer une augmentation de la DBO₅C d'une eau traitée avec peu d'ozone. Afin de comparer la résistance de microorganismes pathogènes, les chercheurs utilisent la notion de Ct (équation 24).

$$Ct = [O_3]_l \cdot t \quad (24)$$

où Ct : en mg-O₃ • s • L⁻¹

[O₃]_l : Concentration moyenne d'ozone (mg-O₃/L-eau) durant un temps t

t : temps de contact du microorganisme avec la concentration moyenne d'ozone (s)

Cette valeur est associée souvent à un enlèvement de nombre de log d'enlèvement dans des conditions précises (1 log = 99 % d'enlèvement ; 2 log = 99,9 % ; 3 log = 99,999 % d'enlèvement). En comparant les Ct pour différents oxydants (comme le chlore ou le dioxyde de chlore), les résultats des recherches montrent que l'ozone est le meilleur désinfectant pour des virus (tels que : coronavirus, SRAS, rotavirus/grippe, *E.coli*, légionellose, hépatitechovirus, novirhabdovirus, birnaviridae, togaviridae), mais aussi pour différentes bactéries (telles que : salmonelle, staphylocoque, streptocoque, bacilles, listéria), kystes (tels que : *Cryptosporidium parvum*, *Giardia lamblia*), des moisissures levures (telles que : Candida, Saccharomyces...), des champignons (*Aspergillus*, *botrytis*....), des spores et des agents allergènes. Le tableau 7 présente certaines valeurs de Ct. Ces valeurs sont approximatives, car les Ct peuvent varier en fonction de la température et de la composition de l'eau en termes de matières organiques et inorganiques dissoutes ou particulaires. En effet, toutes les réactions de l'ozone avec les microorganismes et la matière oxydable dans l'eau sont en compétitions. Des essais préliminaires avec l'eau à traiter sont nécessaires pour déterminer les Ct réels.

Tableau 7.- Valeurs de Ct (mg-O₃ • s • L⁻¹) de différents oxydants pour l'inactivation de 99,9 % (3 log) de différents microorganismes (USEPA, 1991)

Micro-organismes	Chlore (pH 6 à 7)	Bioxyde de chlore (pH 6 à 7)	Ozone (pH 6à 7)	Monochloramine (pH 8 à 9)
<i>E. Coli</i>	0,034 - 0,050	0,4 - 0,75	0,02	95 - 180
Poliovirus 1	1,1 - 2,5	0,2 - 6,7	0,1 - 0,2	770 - 3740
Rotavirus	0,01 - 0,05	0,2 - 2,1	0,006 - 0,06	3800 - 6480
<i>Giardia lamblia</i>	47 > 150	-	0,5 - 0,6	-
<i>Giardia muris</i>	30 - 630	7,2 - 18,5	1,8 - 2,0	-

c) Composés inorganiques

Les composés inorganiques sous forme réduite sont oxydés rapidement (voir annexe B). Ainsi, l'ozonation est souvent utilisée pour éliminer ces composés en les oxydants respectivement en Fe³⁺, en MnO₂ et en SO₄²⁻. À pH neutre et en présence d'alcalinité, le Fe³⁺ peut former des hydroxydes ferriques (FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺ Fe(OH)₃) qui peuvent précipiter (principe de la coagulation). Le MnO₂ forme aussi un précipité, mais en excès d'ozone, il peut se solubiliser en permanganate MnO₄⁻ qui donne une couleur rosée à l'eau. Le sulfure s'oxyde initialement en soufre élémentaire, qui se présente sous forme d'une suspension colloïdale jaunâtre. Avec un ajout d'ozone, le soufre élémentaire se transforme en sulfite (SO₃⁻) puis rapidement, le sulfite est oxydé en sulfates (SO₄²⁻). Ainsi, ces trois composés peuvent augmenter la turbidité de l'eau et les matières en suspension (MES) ou les diminuer selon la dose d'ozone injectée dans un réacteur. Plusieurs procédés (Dohnalek et FitzPatrick, 1983; Gregory et Carlson, 2001) ont été développés pour éliminer ces composés (Fe²⁺, Mn²⁺, S⁻) en particulier pour des eaux souterraines.

L'ozone peut aussi oxyder plusieurs métalloïdes comme l'arsénite (AsO₃³⁻, As^{III}) souvent lié aux sulfures. L'oxydation de l'arsénite (As^{III}) et des sulfures respectivement en arséniate (AsO₄³⁻, As^{IV}) et

en sulfate (SO_4^-) permet de réduire la toxicité dans l'eau (Hansen et al., 2022 ; Nicomel et al., 2016). L'arséniate peut se combiner à des cations pour précipiter et être éliminé par filtration ou flottation. Dans une eau en contact avec l'atmosphère, il y a toujours présence de carbonates due à l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique selon la constante de Henry. Parmi tous les sels présents dans les eaux, le carbonate (CO_3^-) est reconnu de l'inhibiteur radicalaire le plus important et dans une moindre mesure les bicarbonates (HCO_3^-). Ainsi selon le pH et les constantes d'acides-base³, la présence de carbonate (CO_3^-) est prédominante à partir d'un pH de 10,3 alors que la présence de bicarbonates (HCO_3^-) est prédominante pour les pH compris entre 6,4 et 10,3.

La présence plus ou moins importante des phosphates ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ : \text{pK}_{a1} = 2,1 ; \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ : \text{pK}_{a2} = 7,2 ; \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ : \text{pK}_3 = 12,4$) a incité plusieurs chercheurs à évaluer leur incidence sur l'ozonation radicalaire de la matière organique. Leur conclusion est qu'il y a un léger effet inhibiteur radicalaire de ces composés selon l'ordre suivant : $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.

Les composés azotés sont omniprésents dans l'eau. Ils existent globalement sous forme organique (telle que : acides aminés, protéines, urées, pesticides), d'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_{3\text{aq}}$ $\text{pK}_a = 9,2$ et $\text{KH} = 6 \cdot 10^4 \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{g}$), de nitrites (NO_2^-) et de nitrates (NO_3^-). Selon la littérature (De Vera et al., 2017; Akter et al., 2022), l'ozone peut oxyder la matière organique et libérer de l'azote ammoniacal. Une autre possibilité est une réaction radicalaire formant directement de nitrates en solution (Akter et al., 2022 ; Lim et al., 2022). L'azote ammoniacal est résistant à une oxydation par l'ozone moléculaire. L'ammoniac (NH_3) peut cependant être oxydé par les radicaux hydroxyles. Il est donc nécessaire d'avoir un pH supérieur 9,5 pour observer une diminution de l'azote ammoniacal (De Vera et al., 2017). La réaction d'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrite (NO_2^-) est lente. Comparativement, l'oxydation par l'ozone des nitrites en nitrate (NO_3^-) est très rapide (Rahmadi et Kim, 2014; Akter et al., 2022). Il est donc difficile de mesurer des nitrites dans une eau traitée par de l'ozone.

Finalement, l'ozone peut réagir avec les halogénures comme l'iodure dans la méthode de titration de l'ozone. Par contre, les constantes cinétiques des halogénures être oxydé par l'ozone dans l'eau décroissent comme suit : $\text{I}^- \gg \text{Br}^- \gg \text{Cl}^- \gg \text{F}^-$ (Hoigné et al., 1985). L'intérêt des recherches repose sur le fait que les formes oxydées des halogénures (comme : HOCl/OCl^- ; HOBr/OBr^-) peuvent réagir à leur tour avec la matière organique et former des composés organiques halogénés. Ces composés organiques halogénés ainsi que les bromates (BrO_3^-) sont toxiques pour la santé humaine et les écosystèmes naturels (Von Gunten, 2003; Bonacquisti, 2006). La figure 16 présente un mécanisme possible de formation de bromates lors de l'ozonation d'une eau contenant de l'azote ammoniacal. Comme la présence de bromates peut être inquiétante, il faut être prudent, mais sans voir des préjugés inconscients. Il faut tenir compte que les bromures sont présents principalement dans les eaux salées (~ 65 mg-Br/kg-eau pour 35 g/L-eau de sels dissous) et les eaux saumâtres (~ 1,8 mg-Br/kg-eau à ~ 18 mg-Br/kg-eau pour 1 g/L-eau à 10 g/L-eau de sels dissous). La plupart des eaux douces de surface ou souterraines ont très peu de bromure à moins qu'elles aient été contaminées

³ $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ : \text{pK}_{a1} = 6,4 ; \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ : \text{pK}_{a2} = 10,3$. Au $\text{pH} = \text{pK}_a$ la concentration de la forme acide est égale à la concentration de la forme basique. À un $\text{pH} = \text{pK}_a + 1$, la forme basique (déprotonée) représente environ plus de 99 % de la concentration dans l'eau.

par des activités anthropiques. La première action est donc de réaliser une analyse des bromures ainsi que de l'azote ammoniacal dans l'eau à traiter par l'ozone. La seconde est de réaliser une ozonation en discontinu en suivant la formation des bromates. En effet, la présence d'azote ammoniacal dans l'eau ainsi que d'autres composés chimiques oxydables rapidement par l'ozone inhibent ou réduisent la formation de bromates dans l'eau (donneurs d'électron comme l'acide acétique, l'azote ammoniacal ou des sulfures) (Krasner et al., 1993 ; Pinkernell et von Gunten, 2001 ; Hofmann et Andrews, 2001; Jahan et al., 2021; Lim et al., 2023).

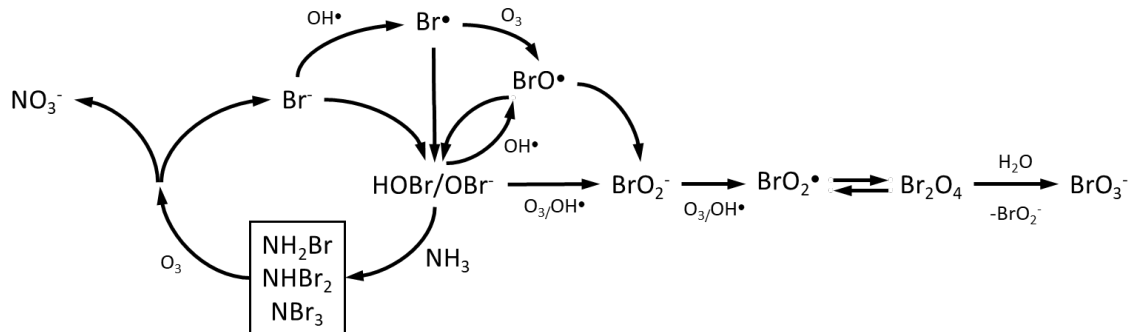


Figure 16.- Schéma réactionnel possible pour la formation de bromate lors de l'ozonation d'eaux contenant du bromure et de l'azote ammoniacal

Finalement, les thiocyanates (SCN^-), les cyanures (CN^-) et les nitriles ($R-CN$) peuvent aussi être oxydés par l'ozone. Selon les résultats des vitesses d'oxydation en fonction du pH, le voie d'oxydation serait plutôt radicalaire (OH^\bullet) (Udrea et Avramescu, 2004 ; Marcotte et al., 2021 ; Zhang H. et al., 2022 ; Ryskie et al., 2023). Il semblerait que les thiocyanates sont oxydés par l'ozone en cyanure qui est oxydé à son tour par l'ozone pour former ultimement des sulfates ($SO_4^{=}$), de l'azote ammoniacal (NH_3) et des carbonates ($CO_3^{=}$). L'azote ammoniacal peut toujours être oxydé par l'ozone en pH basiques en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-).

d) Paramètres physico-chimiques

Quelle que soit la voie d'une oxydation par l'ozone (moléculaire ou radicalaire), l'évolution des paramètres physico-chimiques est complexe. Cette complexité est due à l'interaction de l'ozone avec les molécules chimiques présentes dans l'eau, mais surtout aux rétroactions possibles des sous-produits générés par l'ozone. Cette section présente un rappel non exhaustif de variations qualitatives possibles et observables des paramètres caractérisant 1) la stabilité de l'eau (pH et alcalinité), 2) les caractéristiques électriques de l'eau (conductivité et potentiel d'oxydo-réduction), 3) les particules dans l'eau (turbidité et MES) et 4) les paramètres esthétiques.

d.1) Le pH et l'alcalinité sont deux paramètres interreliés puisque l'alcalinité est la capacité de l'eau à neutraliser des acides et donc est une indication de la stabilité du pH. Ainsi, une eau avec une forte alcalinité indique une présence d'une grande concentration de base faible (comme : carbonates, phosphates, azote ammoniacal et des bases d'acide humiques). Dans ce cas, l'ozonation aura une plus faible influence sur le pH. Par contre, le transfert de l'ozone dans l'eau peut s'accompagner à l'inverse d'un dégazage d'acide ou de base faible (CO_2 en milieu acide ou NH_3 en milieu basique)

pouvant faire monter ou descendre le pH à la longue. D'un autre côté, la formation d'acide lors de l'oxydation (organique ou minéral) ou de base comme la formation d'azote ammoniacal peut agir à la longue en sens inverse sur le pH. La diminution de l'alcalinité va engendrer des changements de pH plus importants. Il faut donc toujours faire une mesure des deux paramètres pour prévoir l'évolution du pH.

d.2) En règle générale, l'ozonation de l'eau va augmenter la conductivité en raison de l'oxydation de composés organiques en acide. La variation est cependant relativement faible et peu précise en raison de la conductivité initiale des eaux de surface ou souterraines. D'un autre côté, le potentiel d'oxydo-réduction (POR ou ORP en anglais) va augmenter considérablement dès la dissolution de l'ozone dans l'eau. Le POR peut facilement passer de 300 mV à 450 mV à des valeurs de 600 mV à 900 mV (Nghii et al., 2018). Cependant, cette variation de valeur peut être engendrée pour une variation d'ozone dissous entre 0 mg-O₃/L-eau à 0,1 mg-O₃/L-eau. L'ORP n'est donc pas une très bonne méthode pour estimer des concentrations d'ozone dissous, mais il indique facilement la présence ou pas d'ozone dissous et des conditions défavorables à la croissance de microorganismes (Suslow, 2004 ; Melnik et al., 2021).

d.3) La variation des particules dans l'eau (turbidité et MES) lors d'une ozonation est également complexe à prédire. Tout comme le pH et l'alcalinité, les caractéristiques initiales de l'eau à traiter vont influencer les variations des matières solides organiques et inorganiques. Par définition, la turbidité est la mesure de fines particules colloïdales⁴ qui dévie la lumière à 90°. Logiquement, l'échantillon d'eau doit être filtré.

d.4) Les odeurs et les composés donnant une couleur à l'eau peuvent être éliminés aussi par l'ozone. Les odeurs sont générées par des composés volatils (comme le H₂S ou composés organiques volatils) provenant souvent d'une putréfaction de la matière organique ou de la prolifération d'algues. Le manque d'oxygène est souvent identifié comme l'un des éléments importants dans la génération d'odeur. L'ozonation oxyde ces molécules et rapidement, fait disparaître ces odeurs. Par exemple, l'ozonation peut oxyder les algues, les cyanobactéries et certaines de leurs toxines (Rositano et al., 2001; von Gunten, 2003; Miao et Tao, 2009). Les toxines algales (telles que : la géosmine et le 2-méthylisobornéol (MIB) peuvent également être réduits par une ozonation. Selon la molécule odorante, la voie d'oxydation est du type moléculaire ou radicalaire. De même, la couleur est fonction de chromophore sur les molécules organiques. L'ozone peut rompre la molécule éliminant la coloration de l'eau (Akter et al., 2022 ; Hussain et al., 2022 ; Lim et al., 2022).

2.4. Règlements, normes et précautions concernant l'ozonation.

L'ozone, même en faible concentration, est toxique pour l'homme et tous les êtres vivants dans l'environnement. La concentration d'ozone dans l'air est réglementée par le gouvernement du Québec (chapitre Q-2, r. 4.1 - Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, Gouvernement du Québec, 2023). Le règlement précise que la valeur limite de la concentration d'ozone dans l'air est

⁴ Particules colloïdales : une particule colloïdale dans l'eau est une particule qui peut faire dévier la lumière est qui ne peut pas sédimenter en raison des interactions avec les molécules d'eau. Ces particules troubles l'eau et leur diamètre peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres.

de 160 $\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$ de gaz durant 1 heure et 125 $\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$ durant 8 heures. Dans le cas de pièces fermées, le règlement sur la santé et sécurité du travail (chapitre S-2.1, r. 13, Gouvernement du Québec, 2023) prévoit à l'annexe C des concentrations dans l'air à ne pas dépasser lors de l'exposition à des contaminants chimiques (valeurs d'exposition admissibles) et des dispositions applicables, notamment à la ventilation. Pour l'ozone, la valeur plafond⁵ est de 0,1 ppm⁶. De plus, le règlement précise que l'ozone est un contaminant à recirculation prohibée, donc qui doit être évacué directement à l'extérieur d'un bâtiment en respectant le règlement sur l'assainissement de l'atmosphère. Il est donc recommandé d'installer un détecteur d'ozone ambiant qui signale des concentrations dans l'air dépassant les normes ou réglementations à environ 1 mètre à 1,5 mètre du sol. Il est aussi conseillé d'équiper le personnel, qui travaille sur des systèmes d'ozonation, de détecteur d'ozone ambiant portatif. Ces détecteurs doivent être le plus spécifiques possible à l'ozone.

Avec l'habitude, l'ozone est perçu par l'odorat humain à des concentrations variant selon les individus entre 7 ppb(v/v) et 20 ppb (v/v) dans l'air soit entre 0,015 $\text{mg-O}_3/\text{Nm}^3$ et 0,04 $\text{mg-O}_3/\text{Nm}^3$ (Cain et al., 2007). L'odeur est caractéristique de celle d'un air frais après un orage caractérisé par une forte activité électrique. Les premiers symptômes de la présence d'une concentration d'ozone dans l'air est une irritation (picotement) des yeux, puis une irritation du nez et de la gorge. Dès ces symptômes ou une alerte d'un analyseur d'ozone, il faut rapidement repérer la fuite, arrêter la production d'ozone et bien ventiler l'espace (par le bas, car l'ozone est plus lourd que l'air). Il est donc souhaitable par précaution d'avoir un masque à cartouche près du générateur d'ozone (risque le plus élevé d'une forte concentration d'ozone).

Afin d'éviter les problèmes, il faut bien vérifier les connexions des conduites pour s'assurer de leur étanchéité (par exemple de l'eau savonneuse) avant la mise en route. Avant de mettre en route la production d'ozone ou après un arrêt, il faut purger à faible débit de l'air ultra sec ou de l'oxygène tous les systèmes d'ozonation au moins une ½ heure à 3 heures, car le pire ennemi d'un système d'ozonation est la présence d'eau et d'humidité dans le système (conduites, générateur et analyseurs). Une fois la production d'ozone en fonction, il faut vérifier régulièrement les fuites possibles aux raccords qui peuvent survenir en raison de variations des températures. Un des moyens les plus simples pour repérer rapidement des fuites d'ozone est d'entourer tous les raccords du circuit d'ozone d'un bout de tissu blanc imbibé d'une solution de KI. En laissant les bouts de tissus sur les raccords, ils deviendront jaunes dès l'apparition d'une fuite.

Par précaution, les événements des réacteurs d'ozonation sont généralement raccordés à une unité de destruction d'ozone. Les deux types de destructeur d'ozone les plus courants sont soit thermiques soit par catalyse chimique. Un destructeur d'ozone thermique est l'équivalent d'un four avec une température entre 300 °C à 350 °C (575 °F à 660 °F) et un temps de rétention du gaz dans d'environ 5 s. La destruction catalytique de l'ozone est réalisée en faisant passer le gaz contenant l'ozone à

⁵ Valeur plafond : définie comme étant une valeur ne devant jamais être dépassée peu importe la durée d'exposition.

⁶ ppm: partie par million (parties de gaz ou de vapeur par million de parties d'air contaminé par volume mesuré à 25 °C et 101,3 kPa).

travers un lit d'oxydes métalliques (tel que : oxyde de manganèse, fer, scorie). Les matériaux catalytiques peuvent être régénérés par chauffage. Certains manufacturés offrent des catalyseurs sous forme de granule de charbon avec ou sans composés. Il faut toujours avoir à l'esprit que le but est de fabriquer seulement la quantité d'ozone nécessaire à atteindre un objectif de traitement. Idéalement, il ne faut pas avoir d'ozone à l'évent d'un réacteur d'ozonation. Si c'est possible, un analyseur d'ozone à l'évent muni d'un équipement d'élimination de l'humidité est un excellent moyen de contrôler un générateur d'ozone.

Lors de l'utilisation d'oxygène pur pour la génération d'ozone, certaines précautions sont de mises. L'oxygène est un comburant, c'est-à-dire qu'il attise (ou favorise) un feu, mais n'est pas inflammable tout seul. Par contre, un grand nombre de matériaux organiques, notamment des textiles (comme le nylon), le caoutchouc, le charbon, les huiles, les graisses et même certains métaux (comme la pyrite) peuvent s'enflammer spontanément en présence d'oxygène pur. Il est donc important de vérifier que les conduites et tous les éléments en contact avec l'oxygène (tels que pour la mesure des débits, des pressions et des températures) en contact avec l'oxygène soient bien dégraissés et déshuilés avant l'utilisation de l'oxygène. Il est recommandé aussi d'éliminer toutes les particules métalliques provenant de soudage.

2.5. Application en pisciculture/aquaculture

Avec l'avènement des systèmes d'élevage de poisson avec une recirculation de l'eau (systèmes d'aquaculture en recirculation - SAR ou en anglais « *recirculating aquaculture systems* » -RAS), le traitement de l'eau est devenu crucial pour maintenir une qualité de l'eau adéquate (Zhang, 2011; Morin, 2012; Holan, Good et Powell, 2020; Hwang, Cha et Kim, 2021; Lindholm-Lehto, 2023). Bien que la valeur des paramètres définissant une bonne qualité de l'eau soit spécifique à chaque espèce de poisson (telles que : truites, saumons, tilapias, dorés), les paramètres plus souvent cités dans la littérature pour les des salmonidés sont présentés à l'annexe C (Tarazona et Muñoz, 1995; Swann, 1997; Summerfelt, 2000; Morin, 2012). L'influence d'une ozonation sur certains de ces paramètres critiques dans le cas des piscicultures est :

- Maladies infectieuses : Les maladies biotiques chez les poissons proviennent d'infection bactérienne, virale ou parasitaire. L'ozone est reconnu pour limiter ou éliminer la plupart des agents infectieux en raison de son potentiel d'oxydation élevé et des deux voies d'oxydation possible (moléculaires et radicalaires). La littérature est abondante sur la capacité de l'ozone d'éliminer des agents infections en raison de son utilisation en eau potable, en médecines et en piscicultures. Par exemple, des recherches ont montré l'efficacité de l'ozone à traiter la furunculose (Liltved, Hektoen et Efraimsen, 1995; Summerfelt et Hochheimer, 1997), l'orthomyxoviridae (Bolton, Zee et Osebold, 1982; Lénès et al., 2010), la nécrose pancréatique infectieuse (Stoskopf, 2015; Nielsen et al., 2023), la rénibactériose (Elliott, Pascho et Bullock, 1989; Aziz et Abdullah, 2021) et la saprolégniose (Forneris et al., 2003; Al-Shammari et al., 2019). L'approche pour comparer l'efficacité de l'ozone par rapport à différents agents infectieux est d'établir le Ct pour un certain nombre de log d'enlèvement (ou d'inactivation) d'agents infectieux (annexe D). Il faut cependant souligner que ces valeurs sont influencées par la qualité de l'eau traitée par l'ozone et la vitesse d'oxydation de ces autres constituants de l'eau (telle que :

matières organiques et inorganiques). L'élimination totale des microorganismes infectieux demande plus d'ozone et cet objectif est difficile à atteindre. Une autre approche est de traiter toute l'eau (sources d'alimentation et l'eau recyclée) afin de maintenir une concentration d'ozone et des conditions défavorables pour éviter l'éclosion et la propagation de maladies chez les poissons. La dose d'ozone pour atteindre cet objectif ne peut être obtenue qu'expérimentalement. Dans un esprit préventif, la meilleure approche pour diminuer les coûts associés à l'ozonation est d'alimenter les poissons strictement en fonction des besoins pour sa croissance (limitation de l'augmentation des MES, de la turbidité, de la DBO_5C , etc.) et d'établir un plan de biosécurité (MAPAQ, 2021).

- Température : L'ozone n'influence pas la température. Cependant, la diffusion de l'ozone est augmentée avec une baisse de la température et les vitesses des réactions chimiques diminuent. La concentration d'ozone dissous dans l'eau va donc être plus grande en eau froide. Il faut donc tenir compte de ce principe dans le cas d'une installation d'ozonation pour l'eau d'incubation des œufs (2 °C à 8 °C), pour l'alevinage (6 °C à 13 °C) ou pour le grossissement des poissons (5 °C à 18 °C).
- Acides et base : Pour des pH compris entre 6,5 et 8,5, la voie radicalaire n'est pas favorisée. Une faible proportion des composés organiques sera minéralisée en dioxyde de carbone (CO_2) et transformée en acide carbonique dans l'eau (H_2CO_3). Il faut comprendre aussi que les variations de pH sont atténuées par l'alcalinité ou l'acidité, c'est-à-dire la capacité de l'eau à neutraliser des acides ou de bases. Selon les caractéristiques de la source, une ozonation peut diminuer l'alcalinité puis le pH en formant des acides organiques. L'ozonation peut augmenter l'alcalinité et le pH en produisant de l'azote ammoniacal (NH_3), diminuer l'alcalinité et augmenter le pH en dégazant du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'oxygène ou encore diminuer l'alcalinité et diminuer le pH en dégazant l'azote ammoniacal (NH_3).
- Gaz : En utilisant l'oxygène ou de l'air pour générer l'ozone, la diffusion de l'ozone dans l'eau favorise aussi la dissolution d'oxygène. Avec certains réacteurs, une suroxygénation de l'eau est possible. Pour le sulfure d'hydrogène, l'ozone l'oxyde rapidement. Le sulfure d'hydrogène ainsi que différents composés organosoufrés oxydés par l'ozone peuvent former du soufre élémentaire colloïdal puis, avec plus d'ozone, en sulfites et rapidement, ces derniers sont oxydés par l'ozone en sulfates (SO_4^-). Comme mentionné, l'ozonation de la matière organique peut former des carbonates par voie radicalaires. Le pH de l'eau piscicole étant relativement neutre, cette minéralisation est relativement faible. Par contre, la génération d'ozone à partir d'oxygène favorise le dégazage, selon la loi de Henri, du gaz carbonique (ou dioxyde de carbone - CO_{2g}) puisque le gaz n'en contient pas. Ce dégazage invite une accumulation de gaz carbonique dans l'eau. Le même raisonnement s'applique au diazote (ou azote atmosphérique - N_2). La diffusion de l'ozone dans l'eau généré à partir d'oxygène permet d'éviter une sursaturation d'azote dans l'eau d'incubation des œufs, d'alevinage et de grossissement.
- Composés azotés. L'oxydation de la matière organique azotée par l'ozone peut aboutir à la formation d'azote ammoniacal. Par contre, l'azote ammoniacal est oxydé en nitrites seulement par voie radicalaire, c'est-à-dire à des pH basiques supérieurs à 9. Ainsi, les rendements d'élimination de l'azote ammoniacal par l'ozone sont relativement faibles au pH de l'eau

recommandé en pisciculture ($6,5 > \text{pH} < 8,5$), sauf si l'eau d'alimentation a des initiateurs radicalaires (tels que : acides humiques et fulviques, Fe^{2+} , Mn^{2+}). Par contre, le dégazage de l'ammoniacal (NH_3g) est toujours possible dans un système de diffusion d'ozone selon la loi de Henry, même à des pH entre 7,5 et 8,5. D'un autre côté, l'ozone oxyde rapidement les nitrites (NO_2^-) en nitrates. Les nitrites sont quasiment indétectables après une ozonation. L'ozone n'a pas d'action directe sur l'enlèvement des nitrates. Leurs éliminations ne peuvent se faire qu'avec un traitement biologique (batteries nitrifiantes, algues ou plantes), mais un traitement d'ozonation peut avoir un effet bénéfique sur l'élimination des nitrates grâce à l'apport en oxygène à l'eau dans le traitement biologique et à la fragmentation des molécules organiques (augmentation du rapport $\text{DBO}_5\text{C}/\text{DCO}$ à faible d'ozone).

- Les métaux. L'ozonation n'enlève pas les métaux, elle les transforme sous une forme plus oxydée, sous forme de particules d'oxyde (tels que : aluminium, cadmium, cuivre, fer, manganèse, mercure, nickel, plomb, zinc). Le cas du fer ferreux (Fe^{2+}) est l'exemple type retrouvé pour traiter des eaux souterraines ferrugineuses. La forme oxydée des métaux précipite en fines particules d'hydroxyde ou d'oxyde métallique au pH retrouvé en pisciculture ($6,5 < \text{pH} < 8,5$). L'ozone peut également oxyder certaines molécules organiques (dite « chélatentes » ou « séquestrant » tel que l'éthylènediaminetétraacétique - ÉDTA, citrate dans le citron, trisodium dicarboxyméthyl alaninate - MGDA dans les cosmétiques, glutamate diacétate tétrasodique - GLDA dans les lessives) qui empêchent les composés métalliques oxydés de précipiter. En modifiant la structure des chélatants, les métaux libérés peuvent précipiter. Pour éliminer ces particules, d'autres procédés complémentaires doivent être utilisés (tel que : une flottation, l'ajout de flocculant avec une décantation ou filtration). Il faut cependant faire attention que certains solides métalliques sont toxiques. S'ils sont récupérés ou mélangés avec d'autres solides, d'une pisciculture, ces amalgames de matières ne pourraient plus être valorisés.
- Les solides. La notion de solide est floue, car elle englobe des tailles de matières très variées. Les matières en suspension (MES ou matières solides en suspension MSS) sont définies par la porosité du filtre utilisé pour les récupérer (diamètre de pores = $1,2 \mu\text{m}$). L'eau filtrée peut encore contenir de particules dites colloïdales ($1 \text{ nm} < \text{diamètre} < 1,2 \mu\text{m}$) qui créent la turbidité dans l'eau (déviations de la lumière - aspect trouble). Ainsi, certaines bactéries passent à travers un filtre avec une porosité égale à $1,2 \mu\text{m}$ alors que d'autres pas. La plupart des bactéries seront retenues par un filtre avec une porosité de $0,45 \mu\text{m}$. Les virus sont plus petits que $0,45 \mu\text{m}$, mais peuvent encore créer de la turbidité dans l'eau. En règle générale, l'ozone fragmente la matière organique incluant les bactéries et le virus (lis de la cellule). Les matières en suspension (MES) vont alors diminuer sauf si des matières inorganiques précipitent. Si la formation de précipités se produit (ou celle de nouveaux amalgames de matières), la conséquence est une augmentation des matières en suspension (MES) sans forcément une augmentation de la turbidité. Si la matière fragmentée est plus grande que 1 nm , la turbidité va augmenter. Si ces composés fragmentés sont encore plus fragmentés sous l'action de l'ozone, la turbidité et les matières en suspension (MES) vont diminuer. Sans connaître la composition exacte de l'eau, il est impossible de prévoir exactement la valeur des solides après une ozonation.

3. ÉTUDE DE CAS : APPLICATION DE L'OZONATION SUR LES EAUX DE LA PISCICULTURE GILBERT

Afin de valider l'utilisation de l'ozone pour traiter l'eau de recirculation d'un élevage de poissons, le projet a été mené conjointement avec la pisciculture Gilbert et le soutien du ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation. Les essais d'ozonation ont d'abord été réalisés en laboratoire (sans poisson et sur des œufs), puis avec l'eau de recirculation de la pisciculture alimentant un plus petit bassin de classement pour préserver la production de poissons et finalement, sur les bassins de grossissement en conditions réelles de production.

Le schéma général des bassins de grossissement à la pisciculture Gilbert est présenté à la figure 17. Le volume du bassin de grossissement est d'environ 255 m³, le volume de la zone de traitement biologique est de 14 m³ et la zone de décantation est de 25 m³. Le volume total du système de production est donc d'environ de 294 m³ pour une production de 20 000 à 30 000 poissons. Le débit d'eau de recirculation a été estimé entre 180 m³/h et 195 m³/h. Excluant l'alimentation en eau neuve qui peut varier quotidiennement, le temps de rétention théorique de l'eau dans le système de production est donc d'environ 94 ± 4 min. En d'autres mots, l'eau est recirculée environ 4 fois par jour dans des bassins de production. L'eau neuve d'alimentation des bassins vient de différentes nappes souterraines. Chacun des bassins de grossissement a un traitement biologique de type RBLM (procédé à lit mobile), en tête du bassin, et une zone de décantation à la fin du bassin. L'eau recirculée est le surnageant de la zone de décantation et elle est recirculée par aspiration à l'aide d'une petite turbine au niveau du traitement biologique.

Toutes les méthodes d'analyse pour caractériser les paramètres physiques, chimiques et bactériologiques utilisées durant l'expérimentation sont présentées au tableau 8.

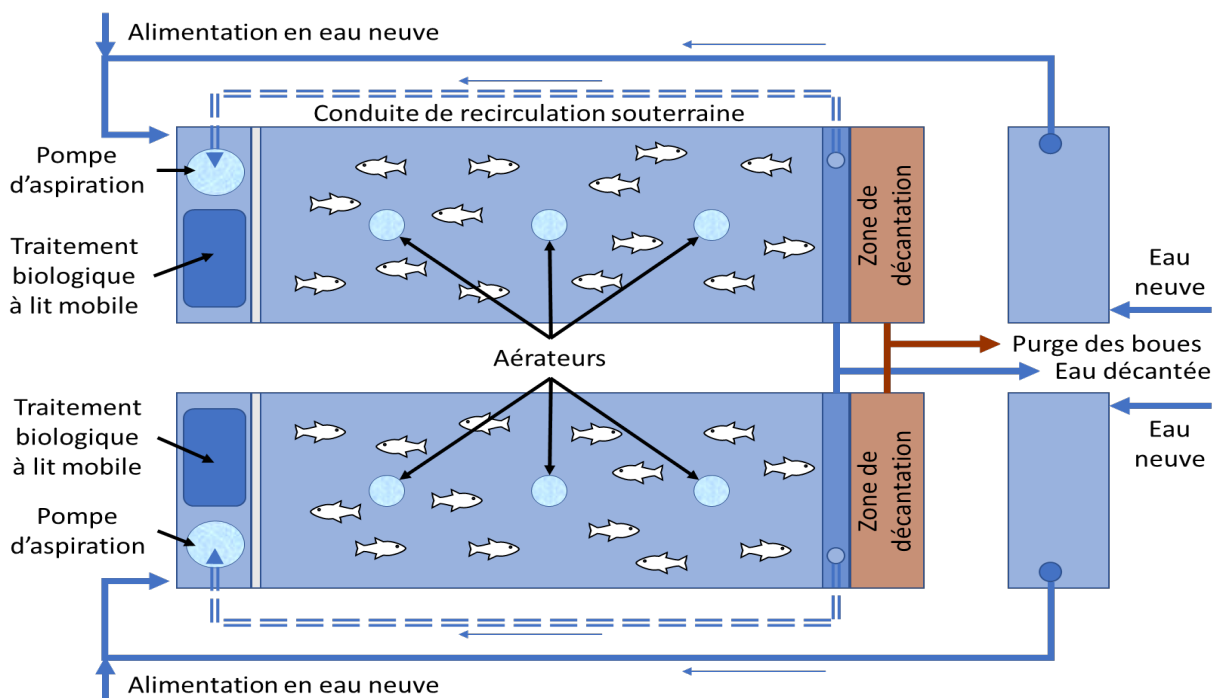


Figure 17.- Schéma simplifié de deux bassins de grossissement fonctionnant en parallèle

Tableau 8.- Analyses et méthodes pour mesurer les paramètres de qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau

Paramètres physico-chimiques	Méthode d'analyse	Spécifications et variantes
Couleur apparente	2120 C (APHA, 2017) 8025 (Hach, 2014)	Spectrophotomètre HACH modèle DR2700
Température	2550 B (APHA, 2017)	
Alcalinité totale	2320 B (APHA, 2017)	
pH POR	4500-H ⁺ B (APHA, 2017) 2580 B (APHA, 2017)	pHmètre OAKTON 510 Électrode POR Ag
Oxygène dissous	4500-O F et G (APHA, 2017)	Oxymètre YSI – ProODO
Demande chimique en oxygène (DCO)	5220 C (APHA, 2017)	Reflux fermé en tube
Carbone total (CT) Carbone organique total (COT) Carbone organique dissous (COD) Carbone inorganique total (CIT)	5310 B (APHA, 2017)	Skalar – Formacs HT Filtre de porosité 0,45 µm
Solides dissous totaux (SDT)	2540 C (APHA, 2017)	Filtre de porosité 0,45 µm, 180 °C
Matières en suspension (MES) Matières volatiles en suspension (MVES)	2540 D et E (APHA, 2017)	Filtre de porosité 1,2 µm, 103 °C puis à 550 °C
Turbidité	2130 B (APHA, 2017)	Turbidimètre Hach – TL2350
Azote ammoniacal (NH ₄ ⁺ /NH ₃)	4500 NH ₃ B et C (APHA, 2017)	Distillateur PSelecta – Pro-Nitro
Nitrites (NO ₂ ⁻) Nitrates (NO ₃ ⁻)	Hach 10207 - 10237 Hach 8171	Spectrophotomètre HACH modèle DR2700
Phosphore total Phosphore soluble total (P _s totaux) Phosphates (H ₃ PO ₄ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HPO ₄ ⁼ , PO ₄ ³⁻)	4500-P B (APHA, 2017)	Spectromètre UV-visible Varian Cary 300 Bio Filtré de porosité 0,45 µm
Bromures (Br-)	4110 (APHA, 2017).	Analyseur ionique Dionex avec détecteur conductimétrique
Paramètres microbiologiques	Méthode d'analyse	Spécifications
Coliformes fécaux	9222 D (APHA, 2017)	Milieu de culture gélosé m-FC 1 % acide rosolique; Filtre stérile de porosité 0,45 µm
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	MA. 700 – PSE 1.0 (CEAEQ, 2016)	Milieu de culture gélosé m-PA-C
<i>Staphylococcus aureus</i>	Norme XP-T 90-412, 2006).	Milieu de culture Mannitol Salt Phenol Red Agar, Filtre stérile de porosité 0,45 µm
Moisissures et champignons	Hinzelin et Block (1985); Thoen et al. (2010)	Milieu de culture agar de Sabouraud avec chloramphénicol, Filtre stérile de porosité 0,45 µm; ZEISS SteREO Discovery. V8 5x

La pisciculture Gilbert produit principalement des truites arc-en-ciel et des truites mouchetées (ou ombles de fontaine). L'expérimentation à la pisciculture Gilbert a été réalisée sur l'eau de recirculation de bassin contenant uniquement des truites mouchetées. La littérature indique une grande variabilité de la toxicité de l'ozone sur les truites arc-en-ciel (LC50-96h, chronique sur 3 mois). Les valeurs peuvent varier de 0,006 mg-O₃/L-eau à 0,1 mg-O₃/L-eau selon la taille ou l'âge des poissons (Wedemeyer et al., 1979; Asbury et Coler, 1980; Bullock et al., 1997). Dans le contexte de la pisciculture Gilbert, le seuil de référence de la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau en contact avec de poissons d'un point de vue de la toxicité a été fixé à 0,05 mg-O₃/L-eau à l'entrée d'un bassin de grossissement compte tenu de l'effet de dilution et les conditions d'opération. Pour l'eau d'alevinage la concentration seuil a été fixée à 0.02 mg-O₃/L-eau.

3.1. Caractérisation des eaux de la pisciculture Gilbert

I. INTRODUCTION

La première étape dans un projet d'ozonation est de caractériser la qualité des différentes sources d'eau ainsi que celle à la fin de bassins de grossissement.

Les paramètres de qualité évalués doivent couvrir des groupes de caractéristiques de l'eau (pH, alcalinité et CIT), de la matière organique (DCO, DBO₅C et COT), des composés inorganiques (NH₃/NH₄⁺, NO₂⁻ et NO₃⁻, phosphore total et phosphates) et des solides (solides dissous total, MES, MVES) ainsi que la contamination bactérienne.

II. MÉTHODOLOGIE

L'échantillonnage de l'eau a été réalisée ponctuellement entre 2019 et 2023 en fonction des essais de traitement réalisés à la pisciculture Gilbert et donc à différente période de production. Les méthodes d'analyse sont données au tableau 8.

III. RÉSULTATS

Les tableaux 9, 10, 11 et 12 présente les résultats des différents paramètres analysés caractérisant respectivement l'eau, la matière organique, les composés inorganiques et les solides ainsi que les microorganismes. Ces résultats sont une compilation de tous les résultats compilés durant tout le déroulement du projet.

Tableau 9.-Caractéristiques des propriétés de l'eau souterraine et de l'eau du bassin de grossissement

Paramètres	Eau souterraine	Eau du bassin de grossissement
pH	7,2 - 7,4	7,1 - 8,0
Potentiel d'oxydo-réduction (POR mV)	220 - 380	200 - 400
Oxygène dissous (mg-O ₂ /L-eau)	7,0 - 10,5	8,5 - 12,5
Alcalinité (mg-CaCO ₃ /L-eau)	26 - 270	90 - 380
Dureté (mg-CaCO ₃ /L-eau)	-	120 - 140
Carbone inorganique total (CIT mg-C/L-eau)	43 - 53	52 - 120
Couleur apparente (mg Pt-Co/L-eau)	-	70 - 115

Les résultats de paramètres montrent l'eau souterraine et l'eau des bassins de grossissement sont bien oxygénées, mais leur potentiel d'oxydo-réduction est un peu bas. Cette valeur tend à montrer que l'eau à des composés chimiques oxydables, mais difficilement par de l'oxygène. Le pH des deux types d'eau sont dans une bonne fourchette pour l'incubation des œufs, l'alevinage et le grossissement des poissons. De plus, l'alcalinité et le CIT sont assez élevés par la présence majoritairement d'ions bicarbonate. Ainsi, l'eau est capable de neutraliser la formation d'acide lors d'une oxydation de la matière organique et à l'intérieur de la gamme entre 75 mg-CaCO₃/L-eau et 200 mg-CaCO₃/L-eau recommandée (Wurts et Durborow, 1982).

En ce qui concerne la matière organique (tableau 10), les résultats des analyses du carbone organique total (COT) est faible et majoritairement soluble dans l'eau souterraine (env. entre 70 % à 85 %). De plus, le ratio entre la DCO et le COT varie entre 0,3 mol-O₂/mol-C à 1,18 mol-O₂/mol-C. Bien que la marge d'erreur soit importante, il se pourrait que l'eau souterraine contiennent aussi des molécules oxydables inorganique (telles que : fer ferreux - Fe²⁺, manganèse - Mn²⁺ ou même des sulfures - HS⁻/S⁼). Il faut noter que la DBO₅C est considérée comme nulle (trop faible pour être mesurée). Cependant, les composés organiques et inorganiques ne semblent pas poser de problèmes à ces concentrations pour l'incubation des œufs et pour l'alevinage. Pour l'eau des bassins de grossissement de poissons, les valeurs des paramètres sont évidemment plus élevées en raison de l'alimentation et les excréments des poissons. De plus, il varie beaucoup plus entre le début du bassin de grossissement et l'entrée du décanteur. La matière organique est relativement peu biodégradable dans le bassin puisque le rapport DBO₅C/DCO est compris entre 0,07 (mol/mol) à 0,15 (mol/mol). Par contre, le rapport peut monter jusqu'à 0,5 (mol/mol) à la fin du bassin.

Tableau 10.- Caractéristiques de la matière organique et des composés inorganiques d'intérêts dans l'eau souterraine et l'eau du bassin de grossissement

Paramètres de la matières organiques	Eau souterraine	Eau du bassin de grossissement
Demande chimique en oxygène (DCO mg-O ₂ /L-eau)	15 - 22	27 - 48 (190 - 286) ²
Demande biologique en oxygène carbonée (DBO ₅ C mg-O ₂ /L-eau)	< 1 ¹	3 - 8 (100 - 110) ²
Carbone organique total (COT mg-C/L-eau)	7 - 17	(49 - 56) ²
Carbone organique dissous (COD mg-C/L-eau)	6 - 14	(36 - 43) ²
Paramètres des composés inorganiques d'intérêts	Eau souterraine	Eau du bassin de grossissement
Azote ammoniacal (NH ₄ ⁺ /NH ₃ - mg-N/L-eau)	< 0,4 ¹	1,5 - 3,5
Nitrites (NO ₂ ⁻ - mg-N/L-eau)	< 0,06	< 0,06
Nitrates (NO ₃ ⁻ - mg-N/L-eau)	0,75	4 - 7
Phosphore total (P _t - mg-P/L-eau)	< 0,1 ¹	0,4 - 0,9
Bromures (Br ⁻ - µg-Br/L-eau)	< 1	< 1

¹ Seuil de détection de la mesure

² Valeurs extrêmes obtenues sur des échantillons d'eau pris à la sortie du bassin de grossissement ponctuellement

Pour les composés inorganiques dans l'eau souterraine, il est important de noter que la concentration en bromure est sous le seuil de détection (< 1 µg-Br/L-eau). La probabilité de former des bromates est donc très faible, voire nulle, d'autant plus que dans les bassins de grossissement, la concentration d'azote ammoniacal est un inhibiteur de la formation des bromates. D'autre part, une faible concentration de nitrates a été mesurée. La présence de nitrates dans l'eau souterraine associée à de la DCO semble indiquer que la nappe souterraine pourrait être contaminée par des composés pouvant provenir des activités agricoles. Sinon, la qualité de l'eau est adéquate pour l'incubation des œufs et l'alevinage.

En ce qui concerne les paramètres caractérisant la matière inorganique dans l'eau des bassins de grossissement, il est logique de constater qu'ils sont plus élevés dus à l'apport de nourriture (non mangée par les poissons) et les excréments des poissons. Le seul paramètre qui semble critique pour les poissons est la présence d'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), puisque que l'eau des bassins ne contiennent pas de nitrite et que la concentration de nitrates est sous le seuil de toxicité pour les poissons (50 mg-N/L-eau). Pour la valeur maximale mesurée dans un bassin de 3,5 mg-N/L-eau d'azote ammoniacal mesurée à pH = 8 ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$), la concentration d'ammoniac (NH_3), véritable composé toxique pour les poissons, représente une concentration d'ammoniac dans l'eau de 0,26 mg- NH_3 /L-eau pour une température de 15 °C. Cette valeur est plus petite que la recommandation de 0,77 mg- NH_3 /L-eau (CCME, 2010).

Le tableau 11 présente les résultats des analyses caractérisant les différents types de matières solides. L'eau souterraine ne contient pas de matière en suspension et contient une faible concentration de matières dissoutes. L'eau à une faible quantité de matières colloïdale comme l'indique la turbidité. L'eau des bassins de grossissement est plus élevée en matières dissoutes et en matières en suspension corroborant les résultats de la DCO et de la DBO_5C sur la présence de nourriture non mangée par les poissons ou provenant de leur excrément. De plus, la matière en suspension est majoritairement composée de matières organiques comme l'indique des rapports MVES/MES entre 52 % et 77 %. Toutefois, la concentration de MES dans l'eau souterraine est inférieure à la limite de 3 mg/L pour l'incubation d'œufs et l'alevinage. Dans les bassins de grossissement, la valeur est correcte la majeure partie du temps, mais peut dépasser la limite de 80 mg/L de temps à autre (Morin, 2006).

Tableau 11.- Résultats des analyses des paramètres caractérisant les matières solides dans l'eau souterraine et l'eau des bassins de grossissement.

Paramètres	Eau souterraine	Eau du bassin de grossissement
Turbidité (UTN)	0,1 - 0,2	1,0 - 3,6
Solides dissoutes totaux (SDT - mg/L-eau)	15 - 25	120 - 210
Matières en suspension (MES - mg/L-eau)	< 0,1	4,0 - 96
Matières en suspension volatile (MVES - mg/L-eau)	< 0,1	3,2 - 73

Finalement, le tableau 12 présente les résultats des analyses microbiologique. Cette dernière caractérisation des eaux est importante puisque les infections par des microorganismes des œufs, des alevins et des poissons sont les principales causes de leur mortalité. D’après les résultats, il semble bien que l’eau souterraine soit contaminée par des microorganismes. Cette présence de ces microorganismes dans l’eau peut provenir des activités agricoles corroborée par la présence de nitrates, mais elle peut provenir aussi d’une contamination aérienne post-pompage. Cette contamination est plus préoccupante dans un système de production avec une recirculation de l’eau, car les microorganismes sont aussi recirculés augmentant leur présence et la probabilité de contaminer d’autres poissons avec un effet exponentiel de contamination et de mortalité.

Tableau 12.- Résultats des analyses microbiologiques de l’eau souterraine et de l’eau des bassins de grossissement.

Paramètres	Eau souterraine	Eau du bassin de grossissement
Coliformes fécaux (UFC/100 mL)	7 - 8	7 - 8
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (UFC/100 mL)	220 - 380	200 - 400
<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/100 mL)	7 - 25	8 - 76
Moisissures et champignons (UFC/100 mL)	42 - 270	118 - 380

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

D’après l’ensemble de résultats, l’eau souterraine alimentant les incubateurs des œufs et les bassins d’alevinage est d’une bonne qualité pour une production de poissons. La seule préoccupation est la présence de microorganismes, surtout des moisissures et des champignons, pouvant infecter les œufs et les alevins. La désinfection est donc importante pour diminuer la mortalité des œufs et celle de alevins.

Pour l’eau des bassins de grossissement, les résultats montrent des variabilités assez importantes des valeurs de paramètres mesurés. Ces variabilités arrivent lorsque l’apport en eau des bassins provient autres sources comme une eau de surface, lors de la mise en route de la production ou encore lors de bris de matériel ou de pannes d’électricité. Outre l’aspect microbiologique, les paramètres possiblement critiques vont être les matières en suspension (MES) et l’azote ammoniacal sous forme d’ammoniac (NH₃). Il est important de les suivre surtout lorsqu’il y a un changement de l’eau d’alimentation de la pisciculture.

En conclusion, la concentration de microorganismes pathogènes reste la plus grande menace sur la productivité d’une pisciculture. La présence de microorganisme dans les eaux d’alimentation augmente la probabilité d’infection et le taux de mortalité des œufs, des alevins et des poissons. Cette présence est d’autant plus critique dans un système d’aquaculture en recirculation (RAS) qu’elle peut provoquer une contamination d’un individu à l’autre provoquant un effet exponentiel de la diffusion de maladies. Il est donc important de prévoir un procédé de désinfection en complément d’une chaîne de traitement réduisant les MES et du NH₃.

3.2. Essais en laboratoire.

3.2.1 OZONATION DE L'EAU DES BASSINS DE GROSSISSEMENT

I. INTRODUCTION

La désinfection étant l'un des principaux enjeux pour améliorer la qualité de l'eau dans les piscicultures. La première série d'essais en laboratoire a pour objectif de déterminer la demande en ozone et les variations des paramètres de qualité de l'eau dans la pisciculture. Dans un premier temps, l'étude porte sur les répercussions de l'ozonation sur la qualité de l'eau sortant des bassins d'alevinage et allant aux bassins de grossissement. Dans un deuxième temps, l'étude porte sur l'effet de l'ozonation de l'eau sortant des bassins de grossissement des poissons. Cette étape permet d'anticiper les besoins en ozone pour une application en condition réelle sans mettre en danger ni les alevins, ni es poissons. Les résultats sont tirés des projets de maîtrise en génie de l'environnement de Saad Saoud Laabed, Anime Lahmer, Mohamed Oussama Saad et Samira Saad.

II. MÉTHODOLOGIE

Le montage expérimental pour les essais en laboratoire est présenté à la figure 18. Le montage comprend une colonne avec une boucle de recirculation permettant d'ozoner dans le temps un volume d'eau de 14 L. Le générateur d'ozone est un ozoneur Ozonia Triogen (type LAB2B) alimenté en air sec avec un débit d'air de 4 L-gaz/min. Une partie de l'ozone généré (1 L-gaz/min) est transféré vers un analyseur à haute concentration model InUSA H1 (AFX) afin de mesurer la concentration d'ozone injecté. L'autre partie de l'ozone généré (3-L-gaz/min) est transférée à travers un tube de Venturi dans la boucle de recirculation du réacteur d'un volume total de 14 L-eau (incluant le volume de la boucle de recirculation).

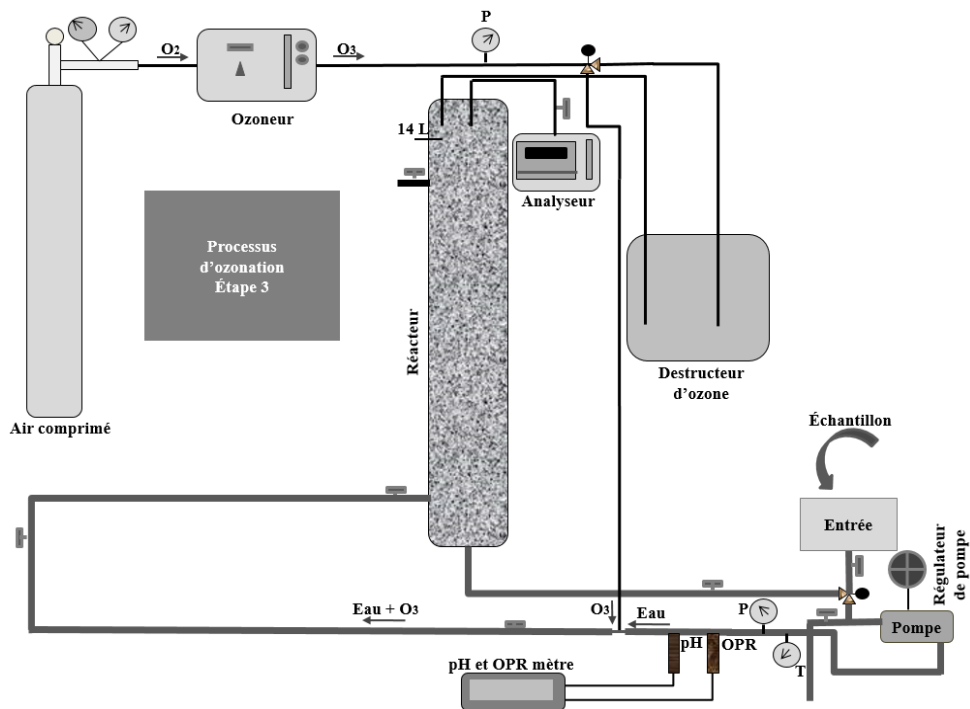


Figure 18.- Schéma du système d'ozonation en laboratoire utilisé pour les essais sur des eaux de la pisciculture

L'ozone dans le gaz à l'évent du réacteur passe à travers un assécheur d'air Perma Pur (MD-Series Gas Dryers) avant d'être analysé grâce à un analyseur InUSA H2 (low concentration). Les pressions, les températures et les débits de gaz sont mesurés afin de calculer les débits de gaz aux conditions normales de pression et de température (273,15 K et 101,325 kPa). Toutes les lignes de gaz sont envoyées à un destructeur d'ozone par mesure de sécurité.

La première étape de la procédure des essais consiste à stabiliser le générateur d'ozone à la concentration désirée d'environ 18 g-O₃/Nm³-gaz avec un débit de 3·10⁻³ Nm³-gaz/min. Un fois la concertation d'ozone stabilisée et avoir introduit le volume d'eau de la pisciculture (14 L), Le gaz ozoné est instruit dans le réacteur. Durant l'ozonation, un volume suffisant pour faire les différentes analyses est prélevé au temps t= 0 min., 10 min., 20 min., 30 min., 60 min., 90 min. et 120 min.

Les échantillons d'eau pour les essais ont été prélevés après les bassins d'alevinage ainsi que dans le décanteur des bassins de grossissement pour avoir des eaux assez chargées.

Les méthodes d'analyse utilisées pour quantifier les paramètres physico-chimique et bactériologiques sont données au tableau 8.

III. RÉSULTATS

a) Bilan sur l'ozone

Les figures 19 présentent les évolutions des débits massiques d'ozone dans le gaz et à l'évent du réacteur ainsi que la variation de la concentration d'ozone résiduelles dans l'eau respectivement avec l'eau d'alevinage (figure 19A) et d'une eau chargée à la fin du bassin de grossissement (figure 19B).

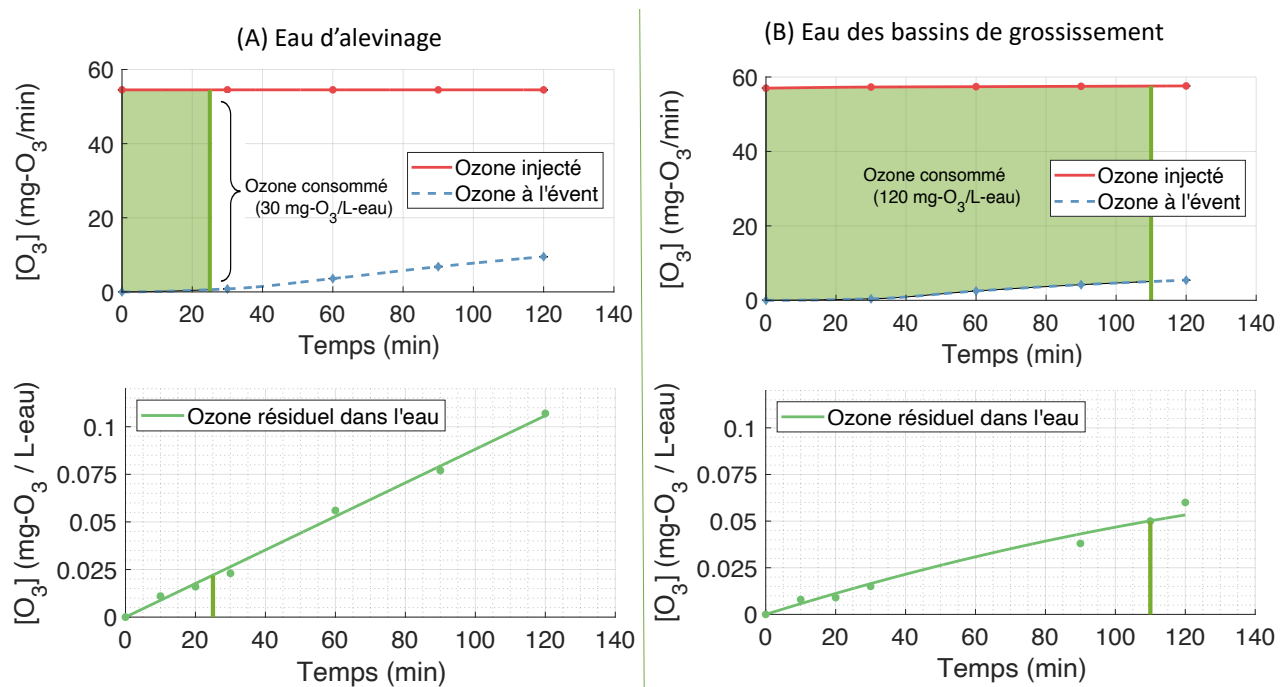


Figure 19.- Évolution des concentrations d'ozone pour l'eau d'alevinage (A) et celle d'un bassin de grossissement (B).

Pour une durée d'ozonation, la différence entre les aires sous la courbe du débit massique injecté d'ozone et celle du débit massique à l'évent du réacteur représente la masse d'ozone transférée dans le réacteur pour un temps donné. La surface hachurée représente la masse d'ozone transférée dans l'eau. Afin d'interpréter les résultats, l'atteinte d'une concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau dans l'eau d'alevinage et de 0,05 mg-O₃/L-eau dans l'eau à l'entrée des bassins de grossissement ont été choisies comme point de repère pour la durée d'ozonation. En effet, la littérature (Wedemeyer et al., 1979; Bullock et al., 1997) indique que des concentrations résiduelles supérieures d'ozone dans l'eau engendrent de problème chez les poissons et en particulier chez la truite arc-en-ciel. Avec cette valeur de la concentration d'ozone en fin de boucle de recirculation de l'eau, le mélange avec l'eau des bassins de grossissement ajoute un facteur de dilution permettant d'être très sécuritaire.

Dans ce contexte, la concentration d'ozone consommée est d'environ 30 mg-O₃/L-eau dans le cas de l'eau d'alevinage pour atteindre une concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau et d'environ 120 mg-O₃/L-eau dans le cas de l'eau des bassins de grossissement pour atteindre une concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau. Cette consommation est due non seulement à l'oxydation de molécules chimiques oxydables (matières dissoutes et solubles organiques et inorganiques) qu'à l'oxydation des microorganismes (destruction de l'enveloppe cellulaires) et à l'auto décomposition des molécules d'ozone elle-même.

b) Évolution des caractéristiques physicochimique de l'eau d'alevinage et celle des bassins de grossissement lors d'une ozonation

La figure 20 présente les variations du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (POR) de l'ozonation de l'eau d'alevinage (A) et de l'eau du bassin de grossissement (B). Dans les deux cas, la dissolution d'ozone dans l'eau augmente rapidement le POR. La valeur finale du POR est fonction de la concentration des couples ox/red dans la solution aqueuse (oxygène, fer, sulfures, etc.) et pas uniquement fonction de la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau. Ainsi, même si la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau augmente (figure 19A et 19B), la valeur du POR est relativement stable après 20 minutes.

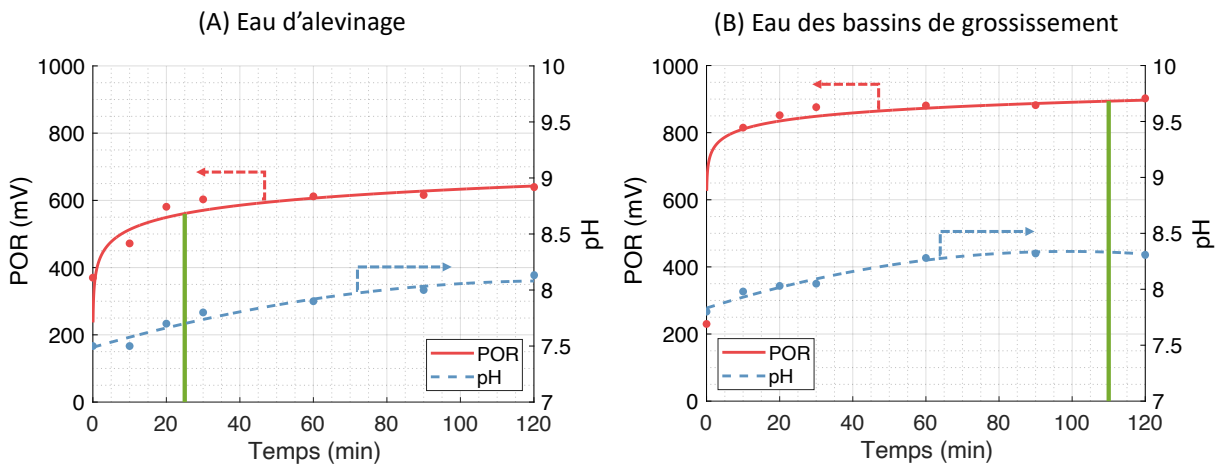


Figure 20.- Évolution du potentiel d'oxydo-réduction (POR) et du pH lors de l'ozonation (A) de l'eau d'alevinage et (B) celle d'un bassin de grossissement.

La correspondance d'un POR avec une concentration résiduelle d'ozone n'est pas assez sensible pour permettre le contrôle du dosage d'ozone. Un contrôle de la concentration d'ozone injecté par une mesure de POR peut donc provoquer une concentration élevée et toxique pour les alevins et les poissons. Le POR peut être utilisé seulement comme un indicateur d'une présence ou non d'ozone résiduelle dans l'eau.

Sur la figure 20, l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement montre que le pH augmente respectivement jusqu'à pH = 8,1 et pH = 8,3. Le pH de l'eau d'alevinage est initialement légèrement plus faible (pH = 7,5) que celui du bassin de grossissement (pH = 7,8). La différence n'est pas réellement significative malgré de l'eau d'alevinage vient d'une eau souterraine aérée sans ajout de nourriture et que l'eau du bassin de grossissement est une eau aérée recirculée avec le reste de la nourriture et les excréments des poissons. Pour comprendre, l'évolution des pH, il faut considérer les variations d'alcalinité et de carbone inorganique total (CIT) (somme des CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) présenté à la figure 21.

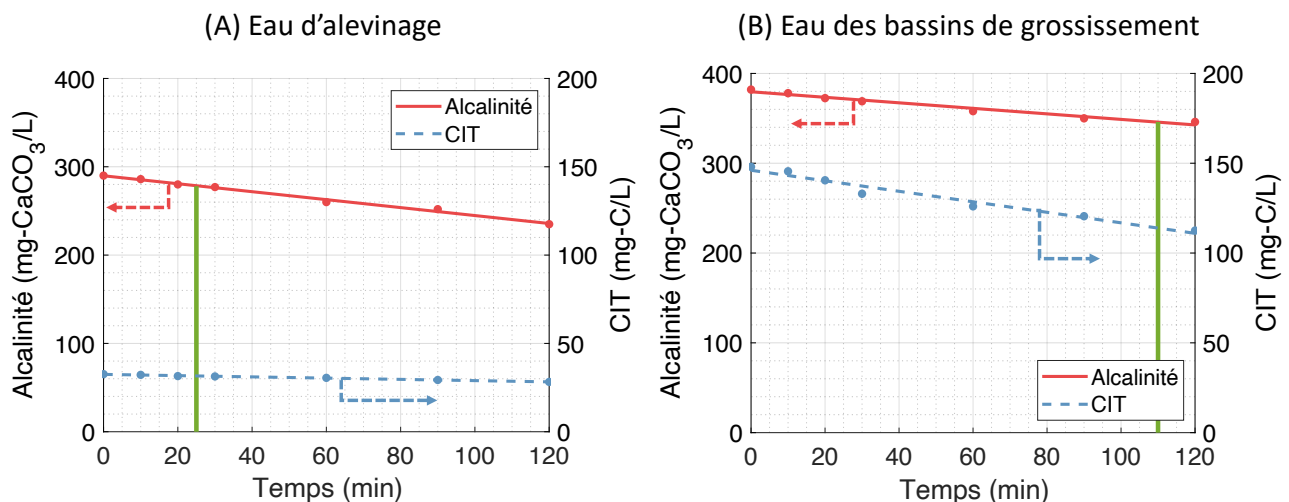


Figure 21.- Évolution de l'alcalinité et du carbone inorganique total (CIT) lors de l'ozonation (A) de l'eau d'alevinage et (B) celle de l'eau du bassin de grossissement.

La figure 21 montre que l'alcalinité et le CIT diminue lors de l'ozonation des deux types d'eau. Ces diminutions d'alcalinité et de CIT associées à une augmentation de pH peuvent s'expliquer par un dégazage du CO_2 ou des acides volatiles. En effet, le dégazage d'acide diminue la concentration d'acide dans l'eau engendrant une augmentation du pH constatée sur la figure 20. Il faut comprendre qu'un gaz contenant de l'ozone dans un réacteur à bulle diffusera l'ozone et dégazera les composés volatiles, incluant le CO_2 et des acides organiques volatiles, pour rééquilibrer les pressions partielles selon la loi de Henry. L'oxydation de molécule organique et la formation de bases faibles (telles que : NH_3) pourrait aussi augmenter l'alcalinité aux valeurs de pH de l'eau (pH > 7). La complexité de la compréhension des résultats provient de la complexité (interactions et rétroactions) des paramètres entre eux. Quoiqu'il en soit, les résultats finaux du pH et de l'alcalinité après deux heures d'ozonation montrent que les valeurs de ces deux paramètres sont adéquates pour l'incubation des œufs, l'alevinage et le grossissement des poissons.

c) Évolution des paramètres caractérisant la matière organique dans l'eau d'alevinage et dans l'eau des bassins de grossissement

La figure 22 présente les résultats de la variation de la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène après 5 d (DBO₅C) et de la concentration en carbone organique total (COT) lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage (A) et de l'eau du bassin de grossissement (B).

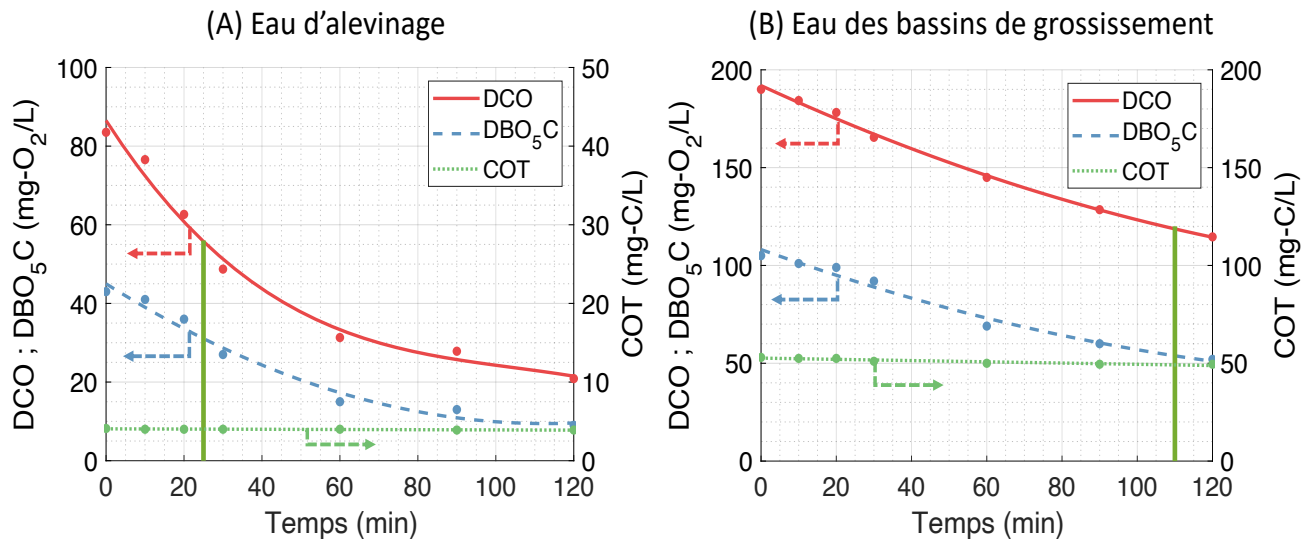


Figure 22.- Variation du carbone organique total (COT), de la demande biologique en oxygène (DBO₅C) et de la demande chimique en oxygène (DCO) lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage (A) et de l'eau du bassin de grossissement (B).

La concentration en COT ne varie pratiquement pas pour les deux types d'eau (variation < 6 %). Ce résultat est conforme à la majorité des résultats de la littérature dans le cas d'une ozonation à des pH compris entre 7 et 8,5. À ces valeurs de pH, le mécanisme radicalaire n'est pas favorisé, même s'il peut être présent. Il y a donc peu de minéralisation du carbone organique.

Par contre, la DCO diminue dans les deux cas de même que de la DBO₅C. La vitesse de réduction de la DCO et de la DBO₅C par l'ozone (pente initiale des courbes « DCO » et des courbes DBO₅C, figure 22) sont les suivantes :

- Eau d'alevinage : vitesse initiale d'enlèvement de DCO = ~ 1,0 mg-O₂/min, et vitesse d'enlèvement de DBO₅C = ~ 0,7 mg-O₂/min.
- Eau du bassin de grossissement : vitesse initiale d'enlèvement de DCO = ~ 0,8 mg-O₂/min, et vitesse d'enlèvement de DBO₅C = ~ 0,8 mg-O₂/min.

Ces vitesses initiales se répercutent sur l'évolution du rapport DBO₅C/DCO dans le temps (figure 23). Ce rapport représente la fraction de la matière organique oxydable par des microorganismes. Pour l'eau d'alevinage, le rapport semble légèrement diminuer jusqu'à un rapport DBO₅C/DCO d'environ 0,5 avant d'augmenter et se stabiliser à un rapport DBO₅C/DCO d'environ 0,6. La concentration de

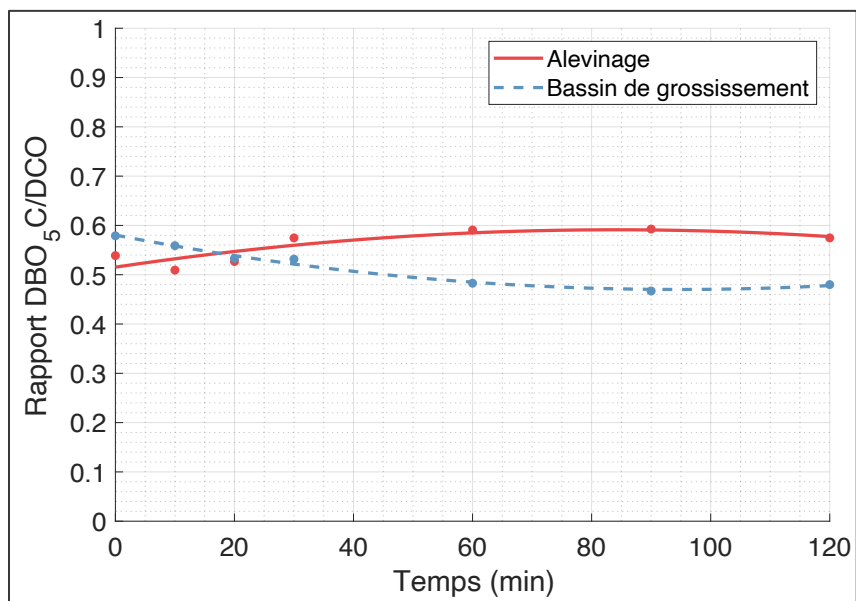


Figure 23.- Évolution du rapport DBO₅C/DCO pour l'eau d'alevinage et d'un bassin de grossissement durant l'ozonation.

matière organique étant faible dans cette eau, il semblerait que l'ozone attaque des composés organiques difficilement biodégradables pour les rendre biodégradables dans un deuxième temps. Toutefois, la marge d'erreur est grande sur le rapport DBO₅C/DCO puisqu'elle est la somme des erreurs relative sur les deux paramètres. De plus, il n'est pas utile de traiter biologiquement l'eau d'alevinage en raison de sa faible charge organique. Dans le cas de l'eau de grossissement qui est souvent traitée biologique, le rapport DBO₅C/DCO semble légèrement diminuer systématiquement aux cours de l'ozonation passant d'environ 0,6 à environ 0,5. L'ozone ne semble pas rendre plus biodégradable les molécules chimiques retrouvées dans le bassin de grossissement. Même si cette différence n'est pas significative compte tenu de la marge d'erreur, elle peut s'expliquer par la charge et la structure des composés chimiques plus complexes dans l'eau du bassin de grossissement (reste de nourriture, excréments des poissons). Une diminution de la biodégradabilité peut légèrement influencer négativement le rendement du traitement biologique, mais l'apport d'oxygène et d'ozone par le procédé l'ozonation peut stimuler les bactéries compensant l'effet négatif de la diminution de la DBO₅C.

Le tableau 13 présente le bilan de l'ozonation de l'eau alevinage et de l'eau d'un bassin de grossissement. Les résultats permettent de constater que le rendement d'enlèvement après 120 min d'ozonation de la DBO₅C et de la DCO est supérieur pour l'eau d'alevinage (75 % pour les deux paramètres) que pour l'eau du bassin de grossissement (50 % pour la DBO₅C et 40 % pour la DCO). Ce paradoxe provient de la masse de DCO et de DBO₅C initiale plus faible dans l'eau d'alevinage que celles dans l'eau du bassin de grossissement pour le même dosage d'ozone.

Tableau 13.- Rendement de l'ozonation de 14 L d'eau d'alevinage et d'eau du bassin de grossissement

Paramètres	Eau d'alevinage		Eau du bassin de grossissement	
	Durée d'ozonation (min)	25 ¹	120	110 ¹
Masse DBO ₅ C initiale (mg-O ₂)	630		1540	
ΔDBO ₅ C masse enlevée (mg-O ₂)	203	462	747	770
Rendement d'enlèvement DBO ₅ C (%)	33	75	48	50
Masse DCO initiale (mg-O ₂)	1169		2660	
ΔDCO masse enlevée (mg-O ₂)	390	877	991	1056
Rendement d'enlèvement DCO (%)	33	75	37	40
ΔO ₃ consommé (mg-O ₃)	1361	4676	253	275
Rapport ΔDCO/ΔO ₃ consommé (éq/éq)	0,9	0,6	0,5	0,5

¹ Temps pour attendre la concentration résiduelles limites pour des alevins et des poissons

Un autre point intéressant pour l'eau d'alevinage est le calcul de la quantité de réduction de la DCO par l'ozone consommé. Pour effectuer ce calcul, il faut convertir les masses d'ozone et de DCO en équivalent d'électron (e⁻). Le facteur de conversion pour la masse d'ozone est de 24 g-O₃/eq e⁻ pour l'ozone (2 électrons e⁻/mole de O₃) et de 8 g-O₂/eq e⁻ pour la DCO (4 électrons e⁻/mole de DCO). Pour l'eau d'alevinage, un équivalent d'ozone oxyde environ 0,9 équivalent de DCO lorsque la concentration résiduelle d'ozone atteint une valeur de 0,02 mg-O₃/L (25 min d'ozonation) qui indiquerait que l'oxydation serait plutôt une attaque moléculaire des composés organique dans l'eau avec une faible autodestruction de l'ozone (ou génération de radicaux en solution). Le même calcul pour l'eau du bassin de grossissement donne comme résultat 0,5 après 25 minutes. Dans ce cas, 50 % de l'ozone s'autodégrade en générant possiblement de radicaux OH•. Cette différence s'explique par une concentration plus grande de matière organique initiateur de radicaux. Après 120 minutes d'ozonation pour les deux types d'eau, le ratio des équivalents de DCO enlevées par équivalent d'ozone est atteint entre 0,5 et 0,6 indiquant aussi que les molécules sont moins facilement oxydables.

d) Évolution des paramètres caractérisant les composés inorganiques dans l'eau d'alevinage et dans l'eau des bassins de grossissement lors de l'ozonation

L'analyse des bromures dans l'eau d'alevinage et dans l'eau du bassin de grossissement a permis de confirmer que la concentration de cet élément est sous le seuil de détection. Les chances de former de bromates lors de l'ozonation est donc négligeable.

L'analyse de la concentration d'azote ammoniacal, des nitrites est des nitrates dans l'eau alevinage sont sous le seuil détection de la méthode utilisée. Sachant de l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'ozone est négligeable à un pH < 8, le suivi de ces paramètres n'a pas été effectué. De même, le suivi des concentrations de phosphore n'a pas été réalisé puisque l'ozonation ne réduit pas la quantité de phosphore dans l'eau.

e) Évolution des paramètres caractérisant la matière solide dans l'eau d'alevinage et dans l'eau des bassins de grossissement lors de l'ozonation

La figure 24 présente les résultats des analyses des solides dissous totaux (SDT), des matières en suspension (MES) et de la turbidité. Les MES et la turbidité sont importantes en pisciculture car ils peuvent nuire à la santé des poissons, surtout au niveau de l'irritation des branchies. Par contre, la littérature ne précise pas de limites de toxicité sur la turbidité.

Lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement, la concentration de MES a très légèrement augmenté d'environ 5 mg/L-eau. La turbidité augmente également un peu pour l'eau d'alevinage (Δ Turbidité \approx 0,4 UTN) et pour l'eau du bassin de grossissement (Δ Turbidité \approx 3 UTN). Ces augmentations ne sont pas véritablement significatives, mais elles sont jumelées à une diminution des solides dissous totaux (SDT) dans l'eau d'alevinage (Δ SDT \approx 13 mg/L) et dans l'eau du bassin de grossissement (Δ SDT \approx 42 mg/L). Il se pourrait donc que des micro-précipités se forment durant l'ozonation. Il est peu probable que cette petite formation de microparticules entraîne des problèmes dans le grossissement des poissons.

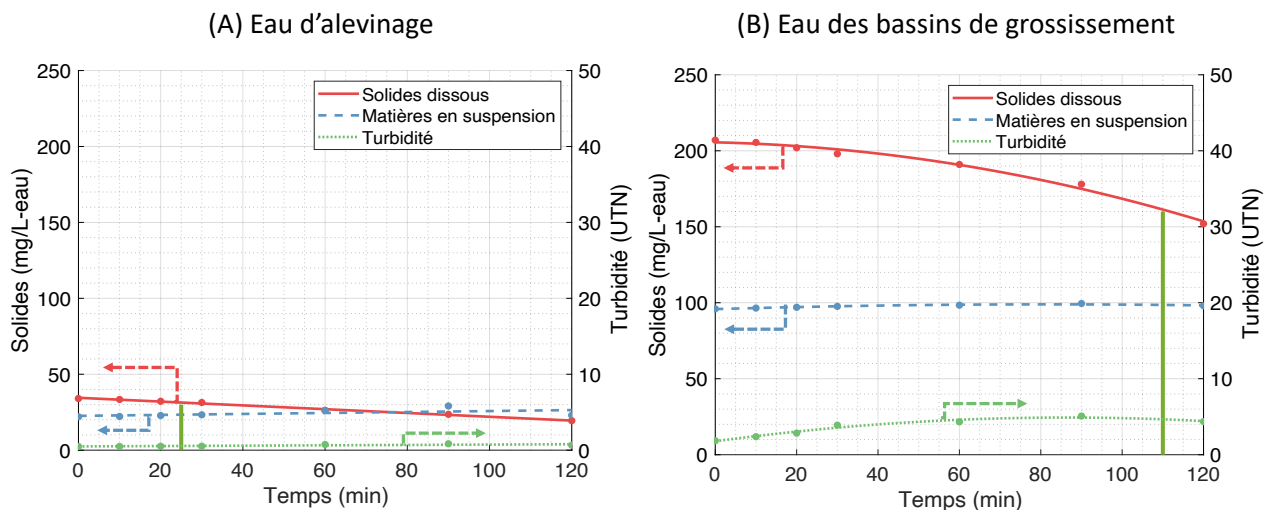


Figure 24.- Variation des solides lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement

f) Évolution des paramètres microbiologiques dans l'eau d'alevinage et dans l'eau des bassins de grossissement lors de l'ozonation

Un des plus grands facteurs causants des mortalités en pisciculture est la propagation des maladies microbiologiques. Lors d'essais préliminaires, la concentration de *Staphylococcus aureus* ainsi que des moisissures et des champignons a diminué trop rapidement avec l'injection de 55 mg-O₃/min dans le réacteur de 14 L. L'essai a été repris avec trois fois moins d'ozone injecté soit 17 mg-O₃/min dans le réacteur de 14 L afin de mieux suivre l'évolution de l'élimination des *Staphylococcus aureus* ainsi que des moisissures et champignons. La figure 25 montre la variation de la concentration de *Staphylococcus aureus* ainsi que de moisissures et des champignons.

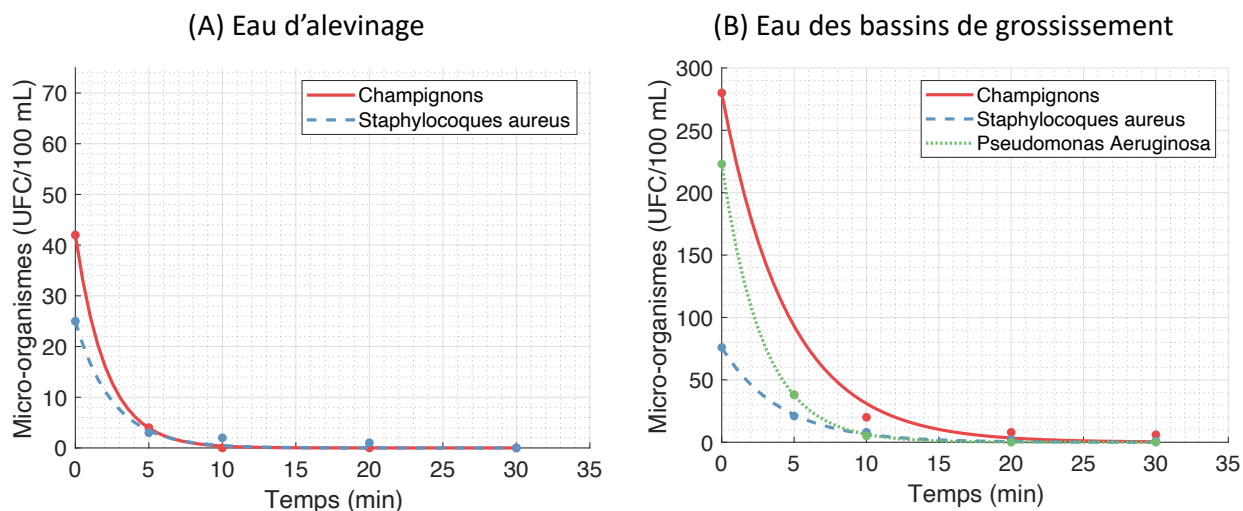


Figure 25.- Variation de la concentration des *Pseudomonas aeruginosa*, des *S. aureus* ainsi que des moisissures et des champignons lors de l'ozonation de l'eau d'alevinage et de l'eau du bassin de grossissement.

D'après les résultats pour l'ozonation de l'eau d'alevinage, le temps pour que la concentration des *S. aureus* ainsi que des moisissures et des champignons sont éliminés est moins de 10 min. Après 10 min, la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau est inférieure au seuil critique pour des alevins ($< 0,02 \text{ mg-O}_3/\text{L-eau}$). Dans le cas de l'ozonation de l'eau du bassin de grossissement, le temps pour que la concentration de *Pseudomonas aeruginosa* soit inférieure au seuil de détection est d'environ 15 min., celui pour les *S. aureus* est d'environ 20 min., et celui pour les moisissures et les champignons est d'environ 30 min. La différence entre l'eau d'alevinage et l'eau du bassin de grossissement est la concentration de DCO respectivement de $84 \text{ mg-O}_2/\text{L-eau}$ et de $190 \text{ mg-O}_2/\text{L-eau}$. Ainsi, la concentration de matières oxydables semble protéger les microorganismes, même si ces derniers sont détruits plus rapidement que la DCO.

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

D'après les résultats obtenus, l'ozonation de l'eau d'alevinage et du bassin de grossissement permet d'améliorer la qualité de l'eau. Elle réduit la concentration de matières organiques exprimée en DBO_5C et de DCO et permet de désinfecter les deux types d'eau. Les pH, l'alcalinité et le carbone inorganique total reste de bonne qualité pour l'alevinage et le grossissement des poissons. Par contre, l'ozonation ne minéralise pas la matière organique en CO_2 et ne réduit pas la concentration d'azote ammoniacal totale ($\text{NH}_3+\text{NH}_4^+$). Ces résultats sont compréhensibles puisqu'à des pH compris entre 7 et 8,5, le mécanisme d'oxydation radicalaire par de $\text{OH}\cdot$ n'est pas favorisé, même s'il est un peu présent. D'autre part, il semble que des microprécipités se forment durant l'ozonation à la fois de l'eau d'alevinage et de l'eau des bassins de grossissement. En effet, la turbidité et les matières en suspension (MES) augmentent légèrement. Des microparticules pouvant nuire à la santé des alevins et des poissons (irritation des branchies et du système respiratoire), il est important de faire un suivi en conditions réelle pour vérifier que ce phénomène est réel.

Dans le cas de l'eau d'alevinage étudiée, il semblerait que le ratio $\text{DBO}_5\text{C}/\text{DCO}$ augmente légèrement si la masse d'ozone consommée est faible (env. $30 \text{ mg-O}_3/\text{L-eau}$). Cette augmentation de la quantité

de matières biodégradables par rapport à la matière oxydable permet à des microorganismes de plus facilement se nourrir et de croître. Utile dans un traitement biologique des eaux usées, cette augmentation peut être néfaste dans l'incubation des oeufs. En effet, les microorganismes pourraient croître sur les oeufs et nuire à leur survie. Sinon, les eaux d'alevinage désinfectées avec de l'ozone sont excellentes pour alimenter des bassins de grossissement.

Pour l'eau du bassin de grossissement, la DBO₅C et la DCO diminue également réduisant la charge globale en matière organique. Selon la littérature, il ne semble pas avoir de seuil critique pour la survie des alevins et des poissons. La diminution de la charge organique influence plutôt un système d'épuration de l'eau par un traitement biologique pour éliminer la DBO₅C. Par contre, la diminution de la concentration en DBO₅C favorise les bactéries nitrifiantes et donc, la transformation de l'azote ammoniacal en nitrate. Ce constat est à tenir en compte dans le cas où l'ozonation précède un traitement biologique. Il est donc conseillé de bien suivre l'évolution d'un traitement biologique dans un contexte réel.

Finalement, les résultats en laboratoire démontrent que l'intérêt majeur de l'ozonation est la désinfection de l'eau indépendamment de la couleur, de la turbidité et de la concentration en matières en suspension.

3.2.2 OZONATION DE L'EAU D'INCUBATION DES OEUFS

I. INTRODUCTION

Dans un système d'écloserie, la littérature rapporte une élimination de 99 % à 99,99 % (1 à 3 Log) d'*Aeromonas salmonicida*, de *Vibrio anguillarum*, de *Vibrio salmonicida* et de *Yersinia ruckeri* ainsi que du virus de la nécrose pancréatique infectieuse (Colberg et Lingg, 1978; Liltved et al., 1995). Le temps d'ozonation varie de 60 s à 10 min avec des concentrations d'ozone de 0,1 mg O₃/L-eau à 1,0 mg O₃/L-eau. Les valeurs les plus élevées sont pour des spores de *B. polymyxa* qui sont plus résistantes à la désinfection. Par ailleurs, il ressort de Forneris et al. (2003), qu'avec des doses de 0,01 à 0,2 mg/L, l'ozone peut contrôler l'incidence de la saprolégnose dans l'incubation des oeufs de truite et permettre l'obtention d'un taux d'éclosion supérieur allant de 43 % à 49 %.

Le but de l'expérimentation est de vérifier l'effet de l'ozonation de l'eau d'incubation des oeufs de truite arc-en-ciel sur le taux d'éclosion et de valider une recirculation de 100 % dans l'eau du système d'écloserie. Cette section présente les résultats pertinents du rapport de maîtrise en génie de l'environnement de Nadia Djamilath Paré.

II. MÉTHODOLOGIE

La figure 26 présente le montage utilisé pour ozoner l'eau d'incubation des oeufs de truite. Le générateur d'ozone est un ozoneur du type LAB2B Triogen d'Ozonia alimenté par une bombonne d'air ultra zéro durant les premiers 14 d, puis alimenté par un compresseur d'air ambiant du 14^e d au 28^e d. Une partie de l'ozone produit (0,5 L-gaz/min) est envoyé à un analyseur InUSA AFx modèle H1. Le reste du gaz est réparti dans les 3 concentrateurs (1, 2, 3) respectivement avec un débit de 1,5 L-gaz/min, 1,0 L-gaz/min, 0,5 L-gaz/min. La concentration d'ozone dans le gaz a été fixée à 1,8 ± 0,2 g-O₃/Nm³. L'eau contenant l'ozone résiduel des 3 concentrateurs est envoyée ensuite respectivement dans les 3 éclosiers (É1, É2 et É3) d'un volume de 2 L. Ainsi, les trois éclosiers ont

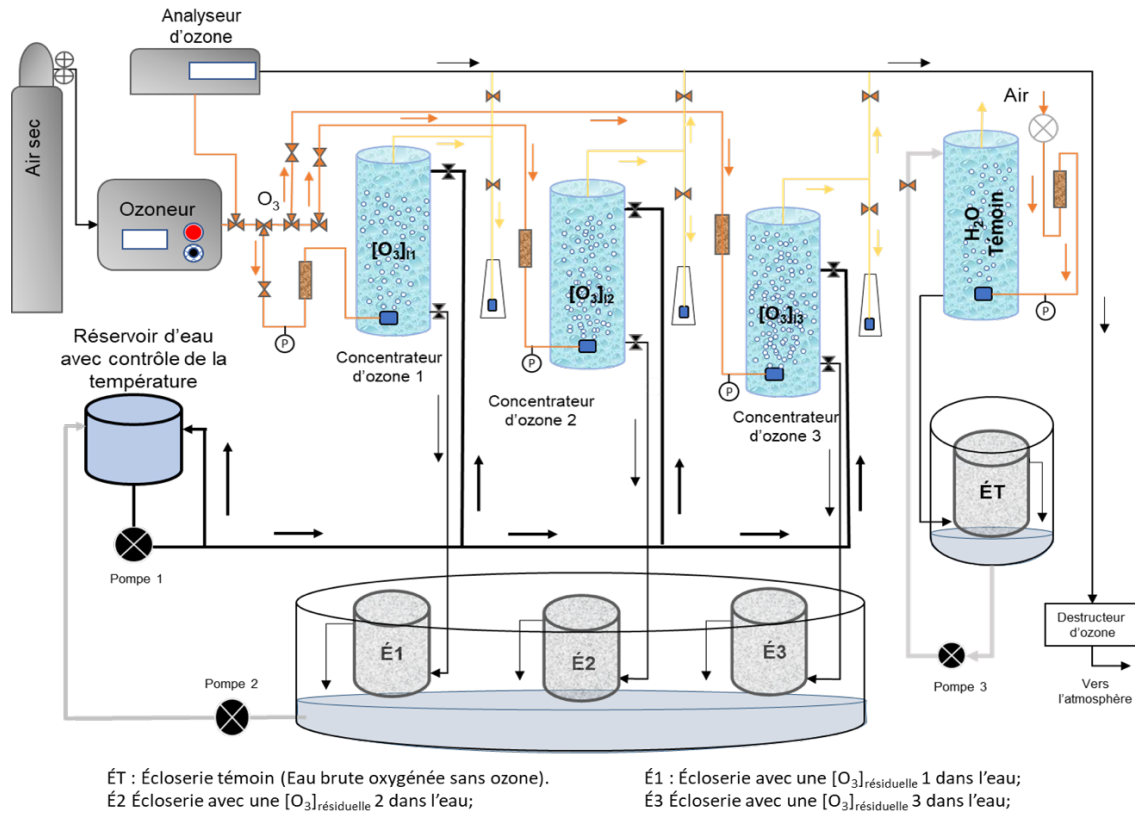


Figure 26.- Schéma du système d'écloserie en laboratoire

été alimentées avec un débit d'eau ozonée constant de 0,2 L-eau/min contenant respectivement une concentration d'ozone résiduelle moyenne dans l'eau de 0,07 mg-O₃/L-eau (É1), 0,05 mg-O₃/L-eau (É2) et 0,02 mg-O₃/L-eau (É3). L'eau sortant des éclosiers est récupérée dans un réservoir de 20 L avec un système de contrôle de la température pour maintenir une température constante de 10 °C ± 2 °C ainsi qu'un système d'agitation pour éliminer l'ozone résiduelle dans l'eau.

L'eau pour l'incubation des oeufs est l'eau souterraine prélevée à la pisciculture Gilbert. Les oeufs de truite arc-en-ciel ayant servi à l'expérimentation ont été fécondés à la pisciculture des Monts de Bellechasse et ils subissent un « choquage » pendant 2h de temps pour blanchir les œufs non fécondés. Les œufs verts ont ensuite été conditionnés dans du coton de lait immergé dans de l'eau de source à une température de 6°C et transportés au laboratoire. Dans chaque incubateur, un grillage en plastique a permis de supporter les œufs à mi-hauteur des incubateurs. Tous les œufs verts (œufs totaux moins les œufs blancs) ont ainsi été incubés dans le pilote d'ozonation 8h après la fécondation.

L'expérimentation a été réalisée durant 28 d. Le rapport des œufs vivants dénombrés et des oeufs totaux initialement introduits dans chaque incubateur, a permis déterminer le taux de survie des oeufs. Ce taux a été considéré comme le taux d'éclosion potentiel du fait que le corps de l'alevin en mouvement pouvait être aperçu dans l'œuf vivant et il était prêt à éclore. Les paramètres des caractérisations de l'eau ont été faites tous les jours durant les 4 semaines.

III. RÉSULTATS

A) Caractérisation initiale de l'eau d'alevinage

Globalement, les valeurs mesurées des paramètres physico-chimiques de l'eau initiale sont présentées dans le tableau 14. Il est à noter que cette eau est bien oxygénée avec un pH neutre et une bonne alcalinité pour contrôler le pH. Il contient peu de nitrates et de matières organiques. Elle correspond donc à une eau acceptable pour l'incubation des oeufs (Morin, 2012).

La présence de champignons et des moisissures après l'incubation est présenté à la figure 27. Les dénombrements de ces espèces sont présentés au tableau 15. Les résultats montrent qu'il y a une concentration non négligeable de Staphylocoque ainsi que de champignons et de moisissures. En général, l'eau est désinfectée avec de agents chimiques tels que : solution de Formalin, Ovadine® ou Iodophores (MNR Ontario, 2009) avant de les mettre en contact avec les œufs. Dans cette série d'expérience, l'eau n'a pas été désinfectée avant de mettre cette dernière en contact avec les œufs.

Tableau 14.- Caractéristiques de paramètres physico-chimiques de l'eau utilisée pour l'incubation des oeufs

Paramètres	Concentration	Paramètres	Concentration
POR (mV)	200 mV	[O ₂] _{dissous} (mg O ₂ /L)	8,7 ± 0,9
pH	7,2 ± 0,3	Alcalinité (mg-CaCO ₃)	266 ± 3
MES (mg/)	< 1 ¹	Turbidité (UTN)	0,14 ± 0,05
MVES (mg/L)	< 1 ¹	DBO ₅ C (mg O ₂ /L)	< 1 ¹
Solides dissous totaux (mg/L)	33 ± 5	DCO (mg O ₂ /L)	22 ± 5
Solides dissous volatile (mg/L)	12 ± 5	Carbone total CT (mg C/L)	60 ± 1
Azote ammoniacal (mg-N/L)	< 0,4 ¹	COT (mg C/L)	7 ± 1
Nitrates (mg NO ₃ -N/L)	0,8 ± 0,1	COD (mg C/L)	6 ± 1
Phosphore total (mg P/L)	< 0,1 ¹	CIT (mg C/L)	53 ± 1

POR : Potentiel d'oxydo-réduction;

DBO₅C : Demande biologie en oxygène carbonée après 5 d;

COD : Carbone organique dissous après filtration à 1,2 µm;

MES : Matière en suspension;

¹ Seuil de détection de la mesure

DCO : Demande chimique en oxygène;

COT : Carbone organique total;

CIT : Carbone inorganique total;

MVES : Matière volatile en suspension;

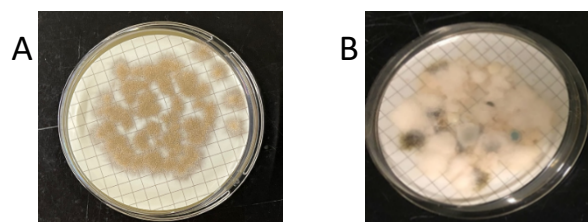


Figure 27.- Isolation des Staphylocoques dorés (A) ainsi que des champignons et des moisissures (B) en début d'expérience.

Tableau 15.- Résultats de l'évaluation des concentrations initiales en staphylocoques ainsi qu'en champignons et moisissures.

Types de microorganisme	Concentration
Staphylocoques aureus	62 UFC/100 mL
Champignons et moisissures	48 UFC/100 mL

B) Évolution des paramètres de la qualité de l'eau durant l'incubation des oeufs

La figure 28 présente l'évolution des staphylocoques ainsi que des champignons et des moisissures durant la période d'incubation avec différentes concentration résiduelle d'ozone dans l'eau. Les résultats sur le graphique montrent bien que les staphylocoques ainsi que de champignons et de moisissures sont éliminés rapidement. Après une journée, les concentrations étaient sous le seuil de détection et selon les résultats précédents pour l'eau d'alevinage, le temps est inférieur à 20 min. Par la suite, l'ozone permet de maintenir une concentration nulle de ces microorganismes durant toute la période d'incubation comparément à l'eau du témoin recirculées sans ozone. À l'inverse, les microorganismes (staphylocoques, champignons et moisissures) augmentent constamment dans le bassin d'incubation témoin où l'eau n'est pas ozonée. Il est à noter que les œufs dans l'incubateur témoin sont pratiquement tous mort après 10 d. Cette mortalité est probablement dû à la croissance des microorganismes ou à une élévation de la température initiale du premier au troisième jour à une valeur de 15 °C en raison d'un dysfonctionnement du système de refroidissement du bassin de stockage de l'eau de l'incubateur témoin. Il est évident aussi que des œufs morts (ou blanc) sont propices à une croissance des microorganismes (staphylocoques, champignons et moisissures), d'autant plus si l'eau n'est pas désinfectée constamment.

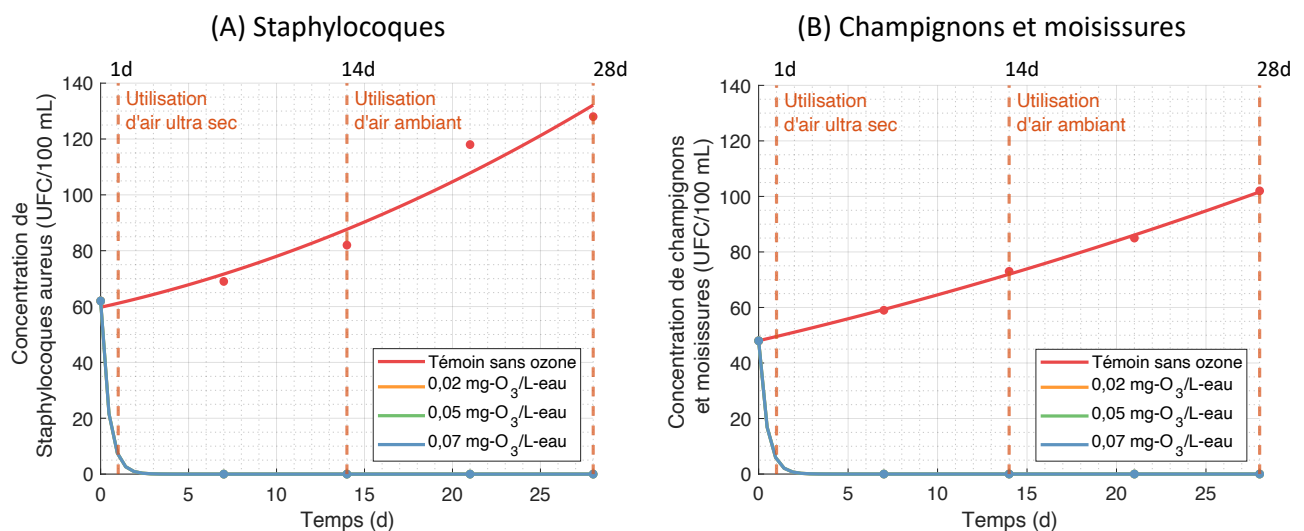


Figure 28.- Évolution des microorganismes (Staphylocoques, Champignons et moisissures) durant l'incubation des oeufs avec une recirculation d'eau ozonée et non ozonée (témoin)

En ce qui concerne l'évolution des paramètres physico-chimiques, un résumé des résultats de ces derniers est présenté dans le tableau 16 en fonction de la concentration résiduelle d'ozone et des périodes d'incubation. Logiquement, le potentiel d'oxydoréduction (POR) passe en moins d'un jour d'une valeur initialement de 200 mV à des valeurs moyennes respectivement d'environ 545 mV pour la concentration résiduelle d'ozone de 0,07 mg-O₃/L-eau, 495 mV pour la concentration résiduelle d'ozone de 0,05 mg-O₃/L-eau et 320 mV pour la concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau. Par la suite, les POR reste stable durant la période de 1 d à 14 d. Par contre, il diminue dans les trois incubateurs durant le période d'utilisation d'air ambiant pour générer l'ozonation (période de 14 à 28 d). Cette diminution ne correspond pas à une diminution de la concentration résiduelle d'ozone dans les incubateurs, mais plutôt à une variation de la concentration des couples oxydo-réduction de composés chimiques.

Tableau 16.- Évolution des paramètres physicochimiques de l'eau recirculée dans les trois systèmes d'écloserie selon l'ozone résiduelle dans l'eau et les périodes de traitement.

Paramètre	Concentration								
	Concentration résiduelle d'ozone (mg-O ₃ /L-eau)								
	É1 = 0,07			É2 = 0,05			É3 = 0,02		
	Période (d)			Période (d)			Période (d)		
	0-1	1-14	14-28	0-1	1-14	14-28	0-1	1-14	14-28
POR (mV)	545	543	505	495	500	420	320	325	300
[O ₂] _{dissous} (mg O ₂ /L)	11,1	11,0	11,1	10,8	11,0	11,9	10,8	10,8	10,9
pH	7,2	7,8	8,3	7,3	8,3	8,5	7,3	8,2	8,5
Alcalinité (mg-CaCO ₃ /L)	266	194	186	268	196	182	265	195	180
CIT (mg-C/L)	53	42	34	53	43	34	53	42	34
DCO (mg O ₂ /L)	22	16	35	22	17	36	22	15	34
COT (mg-C/L)	7	6	36	7	6	35	7	5	34
COD (mg-C/L)	5	3	32	6	3	31	5	4	29
Turbidité (UTN)	0,14	0,18	7,8	0,15	0,17	7,6	0,13	0,18	7,9
MES (mg/L)	< 1	< 1	27	< 1	< 1	28	< 1	< 1	31
MVES (mg/L)	< 1	< 1	18	< 1	< 1	23	< 1	< 1	22
Solide dissous (mg/L)	13	3	14	12	6	10	9	7	8
Nitrates mg-N/L	1	1	8	1	1	8	1	1	7

POR : Potentiel d'oxydo-réduction;

DBO₅C : Demande biologie en oxygène carbonée après 5 d;

COD : Carbone organique dissous après filtration à 0,45 µm;

MES : Matière en suspension;

DCO : Demande chimique en oxygène;

COT : Carbone organique total;

CIT : Carbone inorganique total;

MVES : Matière volatile en suspension;

L'oxygène dissous a tendance à augmenter lors de la mise en marche du système d'écloserie quelque soit la concentration résiduelle (incluant dans l'incubateur témoin sans ozone). Par la suite, la concentration moyenne d'oxygène dissous reste constante à une valeur moyenne d'environ $11,0 \pm 0,3$ mg-O₂/L d'eau. Aux conditions de température de $10 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ durant l'incubation, cette concentration représente une saturation de $100 \% \pm 1 \%$. Ainsi, la concentration d'oxygène en utilisant de l'air (environ 78 % de N₂ et 21 % de O₂) pour produire de l'ozone, le risque d'une sursaturation est négligeable. Par contre, l'utilisation d'oxygène pur pour la génération d'ozone aura pour effet d'augmenter le risque d'une sursaturation d'oxygène et l'apparition de bulles d'oxygène par dégazage sur les œufs qui pourraient être nocives pour ces derniers.

Tel que mentionné précédemment, l'interprétation des variations de la valeur du pH doit toujours être associée à une interprétation des variations d'alcalinité (capacité d'une eau à neutraliser les acides) et du carbone inorganique total (CIT = sommes des carbonates solubles ou particuliers) qui représente la plus par du temps la majorité de l'alcalinité. Dans le cas de l'incubation des œufs et quelques soient la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau, les valeurs de l'alcalinité diminuent rapidement et celles du pH augmentent légèrement le premier jour. Cette évolution lors de la mise en route du système d'écloserie est probablement due à un dégazage de CO₂ lors de la diffusion dans l'eau de l'air contenant de l'ozone puisque le CIT diminue aussi. Par la suite (1 d à 14 d d'incubation), le pH et l'alcalinité restent relativement stables dans tous les incubateurs à des valeurs respectivement de $8,0 \pm 0,3$ et $194 \pm 0,3$ mg-CaCO₃/L-d'eau. À partir du 14 d jusqu'à 28 d (génération d'ozone à partir de l'air ambiant), le pH augmente jusqu'à une valeur moyenne dans les incubateurs de $8,4 \pm 0,2$. Durant la même période, l'alcalinité de l'eau des incubateurs diminue faiblement aussi à une valeur moyenne de $183 \pm 0,3$ mg-CaCO₃/L-d'eau. Selon la littérature (Louarn et Webb 1998), les conditions sont acceptables pour l'incubation des œufs de truite-arc-en-ciel.

L'eau utilisé pour l'incubation des œufs contient initialement une petite quantité de matières organiques comme l'indique la valeur de la demande en oxygène (DCO = 22 ± 5 mg O₂/L) et la valeur du carbone organique total (COT = 7 mg C/L ± 5) et la majorité passe à travers un filtre 1,2 µm (84 % de COD). Ce résultat est corroboré avec l'analyse des matières totales dissoutes (9 mg/L). Ces valeurs restent très faibles et au seuil de détection. La turbidité initiale est de 0,14 UTN indiquant que les particules sont des colloïdes majoritairement organiques. Dans les trois incubateurs alimentés par de l'eau ozonée, les valeurs de la DCO, du COT, du COD et de la turbidité diminuent les 14 premiers jours. Ainsi, il semblerait bien que l'ozone ait oxydé la matière organique dans les incubateurs ainsi que des microorganismes. À partir de 14^e d jusqu'au 28^e d, les valeurs de tous les paramètres liés aux matières organiques et particulières (DCO, COT, MES, MVES et solides dissous volatiles ainsi que turbidité) augmentent. La seule explication est l'apport de fines particules et d'huile provenant du compresseur d'air. Une autre observation intéressante est l'augmentation significative des nitrates dans l'eau des trois incubateurs. L'explication la plus plausible est la présence d'une faible humidité dans l'air ambiant après le compresseur et l'assécheur. En effet, l'humidité avec l'azote de l'air dans un plasma de décharges électrique forme de NO_x qui se transforme dans l'eau en HNO₃, puis en NO₃⁻. Ainsi, il est important de prévoir un assécheur d'air de qualité et un système de filtration efficaces si un pisciculteur désire produire de l'ozone en utilisant de l'air ambiant.

C) Résultats de l'incubation des œufs

L'échantillon totale d'œufs verts de truite arc-en-ciel produit par le pisciculteur est estimé à 12 500 œufs avec environ 10 % d'œufs qui sont déjà blancs (morts) soit 1 250 œufs. Le taux de survie des œufs après fertilisation est donc évalué autour de 90%. Le tableau 17 présente les résultats de l'incubation des œufs après 28 d'incubation soumis à différentes concentrations résiduelles d'ozone. Il est évident que la valeur de 0 % de survie dans le bassin témoin (sans résiduel d'ozone dans l'eau) n'est pas significative mais démontre quand même qu'une incubation sans désinfection de l'eau peut engendrer une mortalité de œufs plus élevée. La figure 29 présente le pourcentage de survie des œufs. Bien que la différence des taux de survie ne soit pas significative, il semble quand même qu'une concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau donne un meilleur résultat.

Tableau 17.- Résultats de l'incubation d'œufs de truite arc-en-ciel sous différentes conditions de concentration résiduelle d'ozone dans l'eau

Incubateur	Concentration résiduelle d'ozone (mg-O ₃ /L-eau)	Nombre total d'œufs incubés	Nombre d'œufs vivants	Nombre d'œufs et de larves mortes
1	0,07	2 287	1 663	624
2	0,05	2 175	1 303	872
3	0,02	2 224	1 830	394
Témoin	0	3 028	0	3028

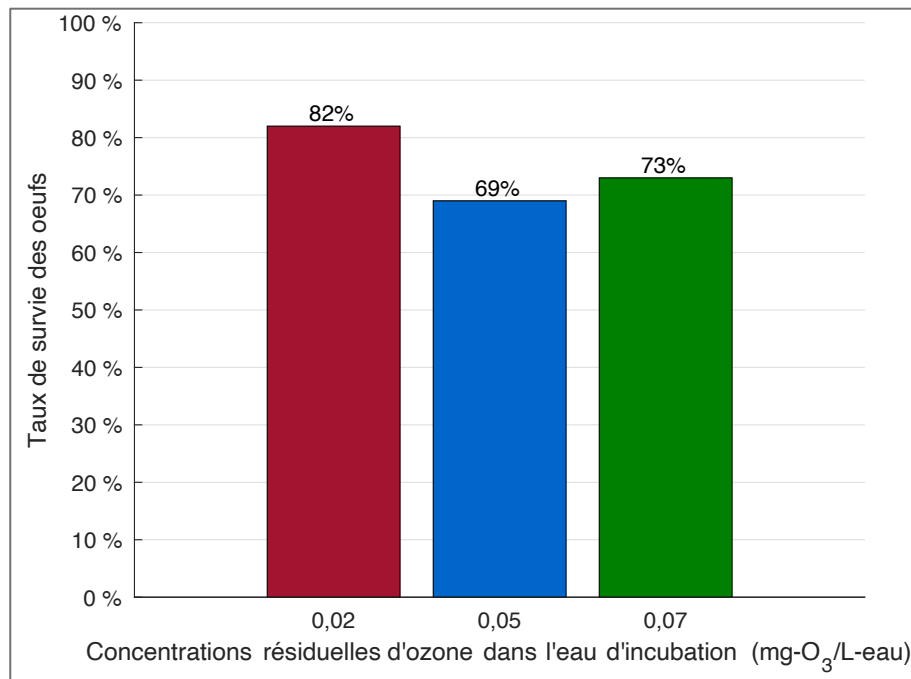


Figure 29.- Taux de survie des œufs en fonction de la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau d'incubation

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

Aux vues de l'ensemble des résultats, il ressort l'ozonation dans l'eau d'incubation d'œufs de truite arc-en-ciel ne modifie que très légèrement les paramètres physico chimiques de l'eau l'incubation des œufs. Une légère augmentation du pH de l'eau associés à une diminution de l'alcaline a été observé. Il semblerait que les faibles concentrations d'ozone résiduelle utilisée (entre 0,02 mg-O₃/L-eau et 0,07 mg-O₃/L-eau) améliore même légèrement la qualité de l'eau chimique de l'eau (diminution de turbidité et de la DCO).

Le résultat le plus important est qu'une concentration résiduelle d'ozone de 0,02 mg-O₃/L-eau a permis de désinfecter l'eau en moins de 24 heures et de maintenir une concentration des staphylocoques ainsi que des champignons et des levures dans les incubateurs nul (à 0 UFC). Par contre, il semblerait des concentrations de 0,05 mg-O₃/L-eau à 0,07 mg-O₃/L-eau nuise à la survie des œufs à partir du stade oeillé (~ 18^e d). L'effet semble augmenter avec l'avancement du développement du corps de l'alevin dans l'oeuf (apparition de sillon rouge 19^e d puis de la larve 27^e d).

En conclusion, les résultats montre qu'il est possible d'envisager de recycler 100 % de l'eau durant l'incubation des œufs en ozonant l'eau. Dans ce contexte, il est recommandé de faire varier la concentration résiduelle d'ozone dans l'eau d'incubation selon la figure 30.

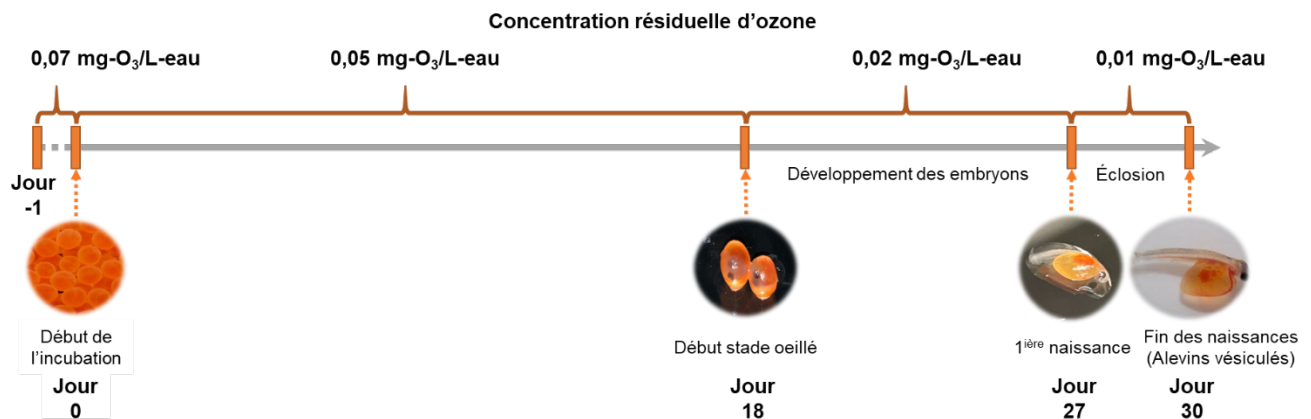


Figure 30.- Schéma du processus de contrôle de la concentration résiduelle d'ozone en fonction du processus de développement des œufs de truites arc-en-ciel.

La valeur de la concentration résiduelle d'ozone dans la période précédant l'introduction des œufs dans les incubateurs est liée à la qualité de l'eau utilisée pour l'incubation des œufs. Plus l'eau est contaminée, plus concentration résiduelle initiale d'ozone devra être élevée. Par contre, la concentration résiduelle d'ozone devra être diminuée à la valeur indiquée sur la figure 30 une fois l'eau désinfectée afin de ne pas nuire à l'évolution des embryons.

Finalement, il est recommandé de mettre en place quand même un système minimisant les contacts de l'air ambiant avec l'eau des incubateurs pour minimiser les risques de contamination (particulaire et bactériennes).

3.3. Pré-essais d'ozonation sur le terrain.

I. INTRODUCTION

Cette étape a eu pour objectif de s'assurer que l'ozonation avant un bassin de grossissement ne perturbe pas la production de la pisciculture Gilbert. Ainsi, l'ozonation de l'eau recirculée d'un bassin de grossissement a été dérivée vers un système d'ozonation, puis l'eau ozonée a été introduite à l'entrée d'un plus petit bassin dit de classement. Afin de protéger les poissons dans le bassin de classement, la concentration résiduelle d'ozone à l'entrée du bassin a été fixée 0,05 mg-O₃/L-eau.

Pour des raisons pratiques et pour maximiser la diffusion de l'ozone gazeux dans l'eau, cette étape a eu aussi pour but de caractériser et de valider un réacteur d'ozonation tubulaire sous pression.

Cette section du rapport présente les résultats de la caractérisation hydraulique du système d'ozonation tubulaire sous pression, puis les résultats de l'évolution des paramètres physico-chimiques et des microorganismes lors de l'ozonation. Les résultats sont tirés du projet de maîtrise en génie de l'environnement de Étienne Bérubé.

II. MÉTHODOLOGIE

A) Site d'étude et montage expérimental

Les essais de cette étude ont été menés directement sur la boucle de recirculation de la pisciculture Gilbert (Figure 31). Une pompe installée au niveau du traitement biologique alimente un réacteur d'ozonation, dont l'eau traitée alimente le bassin de classement puis retourne dans le bassin de grossissement juste en amont de la zone de décantation. Le réacteur d'ozonation est équipé d'un by-pass en début de système pour séparer le débit pompé du bassin de grossissement (Q_{brut}) en deux (partie d'eau traitée et partie d'eau non-traitée). La proportion du débit traité dans le réacteur tubulaire est contrôlée par une vanne. En sortie de système, un raccord en té recombine les deux débits avant le rejet de l'eau dans le bassin de classement. Cette déviation sert de sécurité supplémentaire dans le cadre des pré-essais d'ozonation pour éviter le rejet d'une dose trop importante d'ozone dans le bassin de classement contenant des poissons.

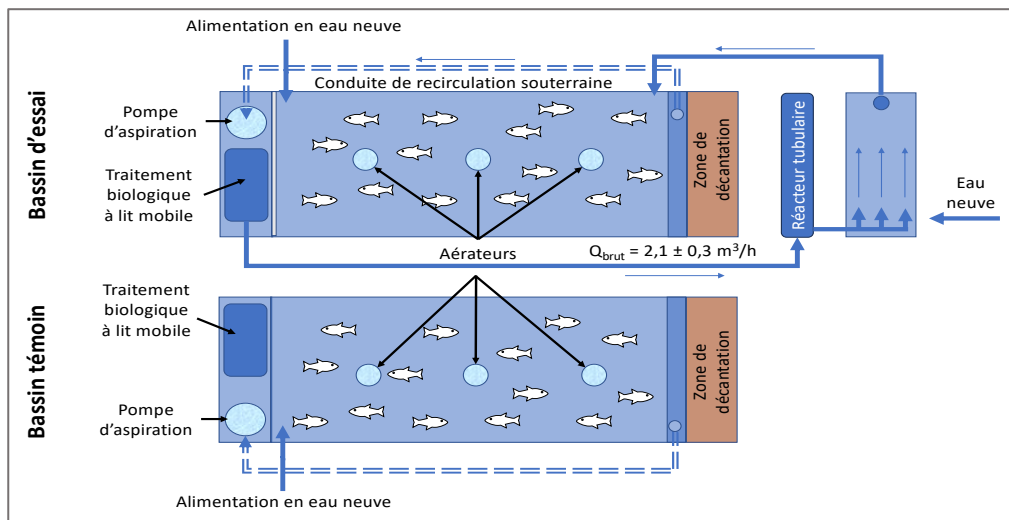


Figure 31.- Schéma hydraulique du système de traitement

Le réacteur d'ozonation tubulaire sous pression est une conduite en PVC d'une longueur de 82,3 m (270 pi) d'un diamètre de 5,08 cm (2") (Figure 32). Certaines sections sont en PVC translucide pour permettre de voir l'écoulement de l'eau. Le montage est installé le long d'un bassin de classement (13 m³) d'ombles de fontaine (*Salvelinus fontinalis*). Pour assurer un mélange constant, des mélangeurs statiques de 0,61 m de longueur sont installés à chaque 0,91 m. L'intérieur des conduites est couvert d'un maillage plastique (1,6 mm d'épaisseur) pour doubler le facteur de friction et s'approcher d'une turbulence complète. La pompe alimentant le réacteur d'ozonation tubulaire sous pression est installée dans la section de filtration biologique du bassin de grossissement ($Q_{brut} = 2,1 \pm 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$) et l'eau ozonée est mélangée à l'eau non-traitée.

Le réacteur d'ozonation tubulaire est alimenté par une pompe submersible Pomppo 50 gpm (11,4 m³/h) série FP, d'une puissance de 1,5 HP (11 kW). Cette pompe est installée dans la section de filtration biologique du bassin de grossissement, elle fournit un débit Q_{brut} de $2,1 \pm 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ et assure une pression dans le réacteur.



Figure 32.- Réacteur tubulaire d'ozonation

L'ozone du système est généré à partir d'oxygène pur provenant de bombonne à l'aide d'un générateur d'ozone à décharges électriques *Ozonía CFS-1A*. Le gaz contenant de l'ozone est mis en contact avec le débit d'eau du réacteur par un hydro-injecteur venturi à des débits de gaz variant de 0,6 L/min à 1,4 L/min. Le réacteur tubulaire est opéré à une pression initiale de 276 kPa (40 psi) et une pression de 41 kPa (6 psi) en sortie. Des vannes d'échantillonnage sont installées au long du réacteur pour faire un suivi du traitement (en entrée avant ozonation : pE (0 m); durant l'ozonation : p12 (12 m) p24 (24 m), p49 (49 m), p73 (73 m), p82 (82 m); en sortie, après le mélange: pM (84 m).

B) Caractérisation de l'écoulement par traçage hydraulique

Préalablement à l'évaluation du rendement de traitement d'ozonation, il est nécessaire de caractériser l'écoulement du réacteur à l'aide d'essais de traçage. Le traceur utilisé est la Na-fluorescéine (uranine). L'uranine est très faiblement toxique pour les poissons (LC50 sur 6h de 6 410 mg/L) (Smart et Laidlaw, 1977). L'uranine est détectable à des concentrations très basses (3 ng/L) et est le plus couramment utilisé (Sjöback et al., 1995 ; Weidner et al., 2011). La solution d'uranine a été injectée au point p0. Les échantillons étaient collectés à la dernière vanne p82 avant le mélange entre l'eau traitée et eau non traitée. La fluorescence est déterminée à l'aide du spectromètre de fluorescence Varian Cary Eclipse. Les données de fluorescence sont ensuite utilisées pour calculer les paramètres d'écoulement hydraulique (Annexe E).

C) Détermination de l'ozone

Les concentrations gazeuses en ozone dans le gaz injecté dans le réacteur sont déterminées par la méthode spectroscopique décrite en détails à la section 2.2.5 du présent document. L'instrument utilisé est l'analyseur d'ozone AFx H1-X.

Les concentrations en ozone résiduel dans le réacteur tubulaire sont déterminées par la méthode standardisée colorimétrique à l'indigo [méthode 4500-O₃ B dans APHA (2017)]. Ensuite, le paramètre d'exposition à l'ozone (Ct) est le produit de la concentration d'ozone dans l'eau et le temps de contact.

D) Mesure des paramètres de caractérisation de l'eau

Les eaux d'élevage ont été caractérisées avec les paramètres physico-chimiques suivant :

- Alcalinité totale
- Bromures (Br⁻)
- Carbone inorganique total (CIT)
- Carbone organique total (COT)
- Carbone total (CT)
- Couleur apparente
- Demande chimique en oxygène (DCO)
- Matières en suspension (MES)
- Matières volatiles en suspension (MVES)
- pH
- Température

Les méthodes utilisées sont présentées au Tableau 8 de la section 3.

Deux méthodes de détermination des microorganismes fongiques ont été menées. Chaque méthode requiert une filtration sur membrane de cellulose à 0,45 µm de porosité suivie d'une incubation de 64 h à 20 ± 1 °C sur l'agar de Sabouraud avec chloramphénicol. L'antibiotique chloramphénicol empêche la croissance des bactéries sur le média et sélectionne ainsi les moisissures et les microorganismes fongiques. Une première méthode de détermination consiste en l'évaluation de la

proportion colonisée des boîtes de pétris par les organismes filamenteux *Saprolegnia*. Ensuite, la méthode de quantification des microorganismes fongiques consiste quant à elle en un compte des microorganismes après l'incubation à l'aide d'une binoculaire ZEISS SteREO Discovery V8 (zoom 5X) ainsi qu'une source de lumière. Cette méthode repose sur le protocole modifié décrit par Hinzelin et Block (1985) en intégrant des conditions de culture proposées par Thoen et al. (2010). Des dilutions ont été exécutées pour obtenir des comptes par boîte de pétris entre 0 et 150 colonies.

III. RÉSULTATS

A) Caractérisation de l'écoulement par traçage hydraulique

Les essais de traçage présentent une courte distribution du traceur (11,8 m) au long du réacteur tubulaire (Figure 33). Les données expérimentales suivent une distribution normale ($\sigma = 4,67$ et $R^2 = 0,99$) avec une faible asymétrie positive. Cette courbe de distribution du traceur est typique d'un réacteur idéal à écoulement piston (Kass, 2018 ; Cesari et al., 2022).

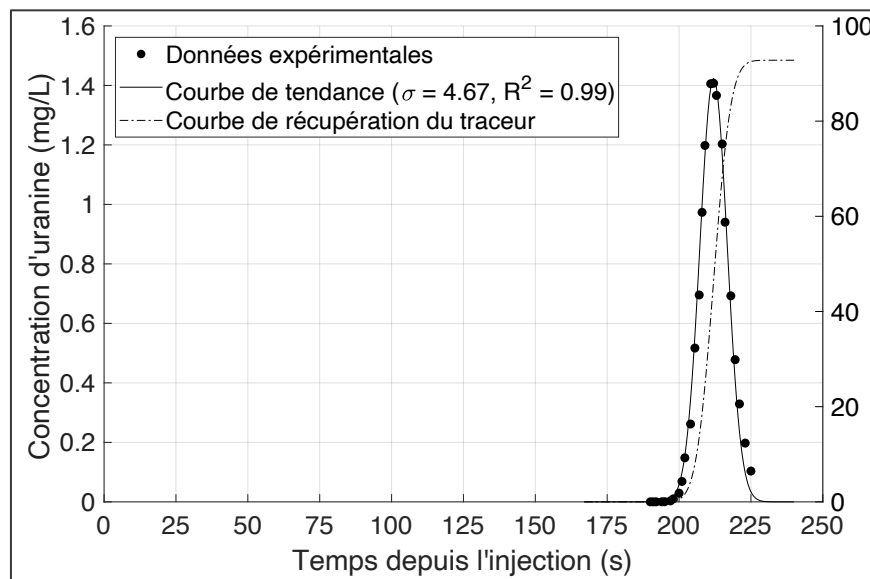


Figure 33. - Essais de traçage à l'uranine

Le Tableau 18 résume les données hydrauliques et les paramètres calculés à partir des essais de traçage. L'efficacité hydraulique λ du réacteur est de 0,96, considérée comme bonne ($\lambda > 0,75$) (Persson et al., 1999; Chang et al., 2016). Une bonne efficacité hydraulique indique un faible volume de zones mortes hydrauliques dans le réacteur tubulaire (Lee et al., 2011; Chang et al., 2016), ce qui est nécessaire pour assurer un temps de contact homogène afin d'utiliser le paramètre d'exposition à l'ozone (Ct). De plus, l'indice de dispersion de Morril (MDI = 1,06) indique un écoulement piston presque idéal dans le réacteur tubulaire (Tchobanoglous et al., 2003; Regalado-Méndez et al., 2018). Enfin, la turbulence du réacteur s'approche d'une turbulence complète avec la combinaison d'un nombre de Reynolds de 10 200 et d'un facteur de friction (f) de 0,06. Une forte turbulence et un mélange constant sont des paramètres de conception importants pour le développement d'un réacteur d'ozonation afin d'accélérer le transfert de gaz (Gottschalk, 2010; Blackburn, 2014) tout en facilitant le contact entre les microorganismes et les molécules d'ozone.

Tableau 18.- Paramètres hydrauliques du réacteur tubulaire

Paramètres	Valeurs
Temps à la première détection (t_1)	194 s
Temps au pic de concentrations (t_p)	212 s
Temps de séjour moyen (t_m)	212,5 s
Temps de résidence hydraulique (t_n)	216,8 s
Efficacité hydraulique (λ)	0,96
Temps à 10 % de récupération du traceur (t_{10})	206 s
Temps à 90 % de récupération du traceur (t_{90})	218 s
Indice de dispersion de Morrill (MDI)	1,06
Nombre de Reynolds	10 200
Facteur de friction des conduites maillées (f)	0,06

B) Qualité des eaux d'élevage

Les paramètres physico-chimiques des eaux d'élevage ont été déterminés pour caractériser l'eau qui alimente le réacteur tubulaire. Ces paramètres sont compilés aux tableaux 9, 10 et 11 de la section 3.1. Cette étape est nécessaire pour comparer les expériences de désinfection à l'ozone avec d'autres études. En outre, l'eau doit avoir une faible demande immédiate en ozone, qui est fortement influencée par les paramètres physico-chimiques, afin de déterminer une valeur d'exposition à l'ozone (Ct) associée à la réduction fongique (Xu et al., 2002). Chacun des paramètres physico-chimiques se situent à l'intérieur des limites de tolérance des poissons (*Salvelinus fontinalis*).

C) Évolution des paramètres microbiologiques

Les essais préliminaires de désinfection illustrent une réduction importante (90 % à 10 % de colonisation des boîtes de pétris) de l'activité fongique à l'intérieur du réacteur tubulaire (**Erreur! Source du renvoi introuvable.**). Le mélange d'une eau traitée (30 %) avec de l'eau non-traitée (70 %) n'empêche pas la colonisation des boîtes de pétri par les microorganismes fongiques. La population et le nombre de spores des organismes fongiques sont trop importantes pour traiter seulement une partie du débit.

Les essais préliminaires ont mis l'accent sur la nécessité de traiter la totalité du débit d'eau pour limiter la multiplication des microorganismes fongiques. Ainsi, pour les essais de quantification de ces microorganismes, la totalité du débit d'eau était traitée. Pour éviter les effets délétères d'une concentration trop importante en ozone résiduelle sur les poissons, des concentrations minimales d'ozone sont maintenues dans l'effluent du réacteur qui approvisionnent le bassin de classement. Une relation linéaire entre l'exposition à l'ozone (paramètre Ct) et la réduction des microorganismes fongiques a été retrouvée dans les eaux d'élevage piscicole (Figure 35A, 35B, 35C et 35D).

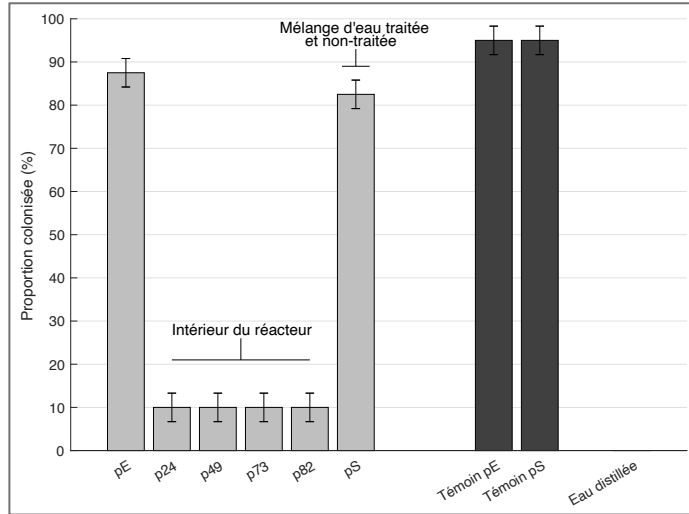


Figure 34.- Colonisation des boîtes de pétris après la désinfection à l’ozone

La figure 35A et 35B représente le système d’aquaculture en recirculation (RAS) en activité normale en termes d’opération de la boucle de recirculation. Durant cette opération normale du RAS, la constante de premier-ordre de consommation de l’ozone est représentative de la majorité des expériences ($k = 0,004 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$). En outre, une réduction en microorganismes fongiques de 1,0 log associée à une valeur d’exposition à l’ozone (Ct) de 3,0 mg·min/L a été observée (Figure 35A et 35B). Le réacteur tubulaire est opéré de façon continue et réduit donc continuellement la concentration en microorganismes fongiques.

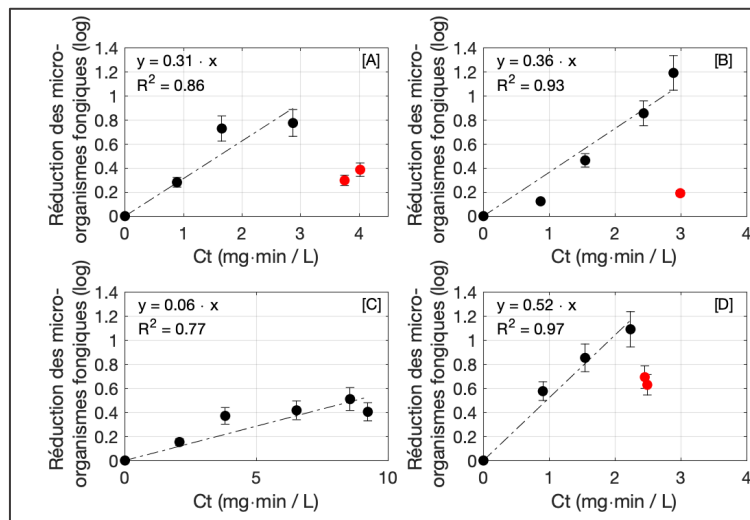


Figure 35.- Réduction logarithmique des populations de microorganismes fongiques durant les essais d’ozonation. [A] et [B] : opération normale du RAS; [C] : apport important en eau de surface au RAS; [D] : problème de pompe menant à une recirculation complète.

Un biofilm s’est formé à la surface du maillage plastique à l’intérieur des tubes où la concentration résiduelle d’ozone est la plus faible. Ce biofilm est responsable de l’augmentation des microorganismes fongiques aux points d’échantillonnage vers la fin du réacteur tubulaire (points

rouges sur la figure 35A, 35B et 35D. Pour limiter la contamination des dernières sections du réacteur, un traitement continu à l’ozone doit être appliqué. De plus, un cycle de nettoyage à des concentrations d’ozone plus élevées peut être inclus dans le cycle d’exploitation du système de traitement. Évidemment, cette eau hautement concentrée doit être rejetée ou réinjectée dans le RAS où elle ne peut pas nuire à la santé des poissons.

Les figures 35C et 35D démontrent deux extrêmes d’activité anormale du RAS durant lesquels la consommation d’ozone a varié considérablement en raison des changements de l’opération de la boucle de recirculation. Premièrement, une augmentation dans l’approvisionnement en eau de surface a diminué de moitié la concentration en microorganismes fongiques du RAS. Cette augmentation en apport d’eau s’est reflétée négativement dans l’efficacité de désinfection (Figure 35C) ainsi que dans la constante de consommation de l’ozone ($k = 0,002 \text{ s}^{-1}$). En revanche, un problème de pompe a interrompu l’alimentation en eau du RAS (Figure 35D), ce qui a entraîné une recirculation de l’eau à 100 %. Cette recirculation complète a triplé la concentration en microorganismes fongiques et la constante de consommation d’ozone ($k = 0,013 \text{ s}^{-1}$). La Figure 35D illustre une efficacité supérieure d’élimination des microorganismes fongiques qu’avec les autres conditions opérationnelles (1,0 log de réduction avec une valeur CT de 2,0 mg·min/L). Comme le taux de recirculation influence la consommation d’ozone, le dosage d’ozone pour l’atteinte d’objectifs de traitement doit être ajusté lorsque la recirculation est modifiée.

Le potentiel d’oxydo-réduction (POR) a été mesuré en couple avec des valeurs correspondantes de concentration résiduelle d’ozone (**Erreur! Source du renvoi introuvable.**). La réponse du POR à la variation de concentration en ozone résiduel n’est pas suffisamment fine pour être utilisée en tant qu’indicateur exact de la concentration d’ozone. Par conséquent, les valeurs de POR ne peuvent être

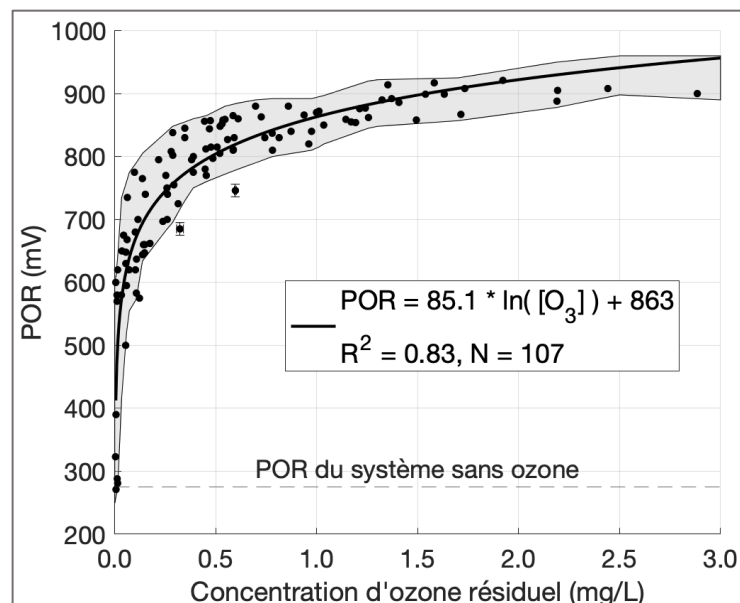


Figure 36.- Corrélation logarithmique entre la concentration résiduelle en ozone et le potentiel d’oxydo-réduction (POR).

utilisées que pour signaler la présence d’ozone dans l’eau. Par exemple, un signal d’alerte pourrait être activé lorsque des valeurs de POR supérieures à 300 mV sont retrouvées en contact avec les salmonidés, valeur sans danger pour les salmonidés (Davidson et al., 2011b). Cette valeur peut cependant varier en fonction des différentes matrices d’eau, car ce paramètre est influencé par n’importe quel oxydant, y compris l’oxygène (Li et Bishop, 2002).

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

Le réacteur tubulaire d’ozonation présente un écoulement piston presque idéal ($MDI = 1,06$). L’absence de zones mortes à l’intérieur du réacteur ($\lambda = 0,96$) indique que le temps de passage des particules est homogène, supportant l’utilisation du paramètre Ct pour définir le niveau de désinfection. Lorsque l’hydraulique du réacteur n’est pas homogène, Martin et Galey (1994) proposent d’utiliser le t_{90} pour le calcul du paramètre Ct. Le nombre de Reynolds du système ($Re = 10\ 200$) se trouve dans la zone du régime transitoire (Mansour et al., 2017) et n’est donc pas suffisant pour maintenir une turbulence complète ($Re > 100\ 000$). Des mélangeurs statiques installés sur toute la longueur du réacteur tubulaire permettent ainsi de forcer un mélange constant et de fractionner la coalescence des bulles de gaz. De plus, au débit d’opération de $2,4\ m^3/h$, la vitesse de l’eau est suffisante pour emporter les bulles dans les conduites verticales ($0,30\ m/s$). L’injecteur d’ozone du réacteur est un hydro-injecteur venturi Mazzei qui provoque l’aspiration et l’injection du gaz sous forme de microbulles pour favoriser le transfert d’ozone dans l’eau. Ce réacteur présente donc plusieurs avantages tels qu’un transfert de gaz efficace, un traitement homogène et une modularité des tubes qui permet son installation autour des bassins d’élevage.

Aux vues de l’ensemble des résultats de désinfection, il ressort que l’ozonation des eaux piscicoles provoque l’enlèvement des microorganismes fongiques responsables d’épidémies. L’absence d’effet notable sur la santé des poissons dans le bassin de classement supporte l’application du réacteur tubulaire d’ozonation à l’échelle des bassins de grossissement. Les résultats préliminaires ont mis d’avant l’importance de traiter la totalité du débit d’eau pour empêcher une multiplication rapide des microorganismes au point de mélange d’une eau traitée et non-traitée. Cette conclusion rejoint celles de Schuur (2003) qui discute qu’un traitement à l’ozone d’une faible proportion du débit de recirculation d’une ferme de crevettes n’empêche pas la recontamination des bassins d’élevage. En outre, les résultats de désinfection en opération normale de la boucle de recirculation présentent un enlèvement de $1,0\ log$ des microorganismes fongiques avec un Ct d’ozone de $3,0\ mg \cdot min/L$. Les réacteurs tubulaires d’ozonation appliquent une désinfection continue pour maintenir les populations des microorganismes fongiques à des basses concentrations et ainsi contrôler la propagation des infections fongiques.

Les résultats d’enlèvement des microorganismes à la suite d’une perturbation de la boucle de recirculation illustrent la nécessité d’adapter le traitement d’ozone selon la qualité de l’eau des bassins qui est directement affectée par le taux de recirculation (Davidson et al., 2011a ; Gonçalves et Gagnon, 2011; Spiliotopoulou et al., 2018). La concentration résiduelle d’ozone réduite en fin de réacteur n’est pas suffisante pour prévenir la formation d’un biofilm sur le maillage plastique

à l'intérieur des conduites. Suite à ces observations, l'intégration d'un cycle de nettoyage à des concentrations résiduelles d'ozone plus élevées est recommandée pour maintenir la propreté du réacteur. Un pré-essai sur le terrain n'est plus une étape nécessaire pour l'application de ce réacteur en pisciculture. En effet, l'absence d'effet significatif sur les poissons du bassin de classement indique qu'il est possible de passer directement des tests de pré-traitement en laboratoire à ceux sur le terrain à l'échelle d'un bassin de grossissement.

3.4. Essais sur l'eau de recirculation d'un bassin de grossissement réel.

I. INTRODUCTION

L'application industrielle d'un système d'ozonation requiert des essais préliminaires de traitabilité en laboratoire (section 3.2 du présent document) suivis d'essais de validation à l'échelle réelle. Le transfert à l'échelle industrielle permet d'assurer que les conditions d'opération du terrain (température, pH, débits et pressions) n'affectent pas l'atteinte des objectifs de traitement (Peleg, 1976; Hoigné, 1988; Kogelschatz, 1988; Langlais et al., 1991; Kim et al., 2003; Gardoni et al., 2012). Cette section présente les essais d'ozonation de l'eau de recirculation d'un bassin de grossissement de la pisciculture Gilbert. Les résultats sur l'évolution de paramètres physico-chimiques et microbiologiques, ainsi que sur le suivi de l'apport en nourriture sont issus des projets de maîtrise en génie de l'environnement de Walid Abbas et Chaima Touta.

II. MÉTHODOLOGIE

A) Site d'étude et montage expérimental

Pour évaluer l'effet de l'ozonation sur la qualité physico-chimique de l'eau de recirculation de la pisciculture Gilbert, un réacteur tubulaire d'ozonation, similaire à celui pour les pré-essais avec le bassin de classement, a été mis en place (figure 37). Pour ces essais le débit d'eau traitée et la quantité d'ozone ont été augmentés. Afin de conserver un temps de contact et des points de mesure suffisants le réacteur a été allongé de 40 pieds (15 %) pour atteindre 310 pieds.

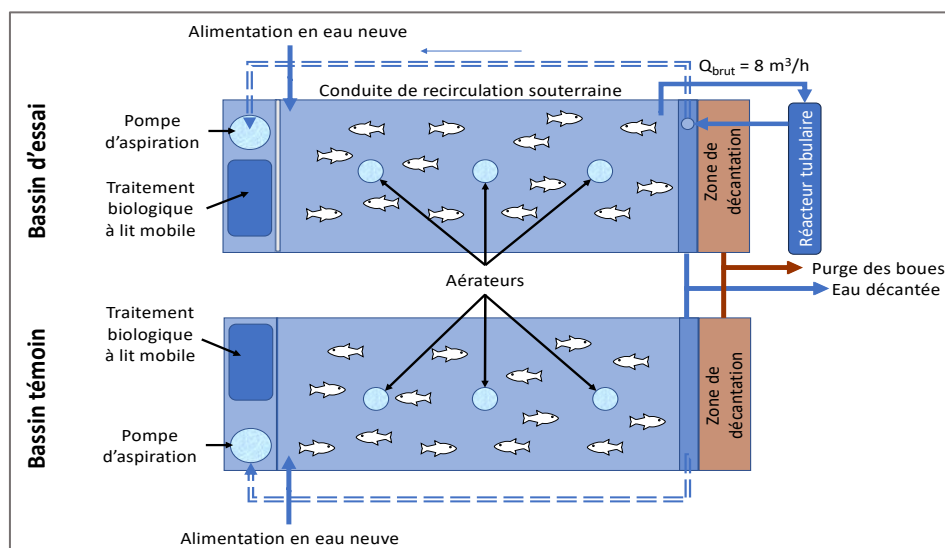


Figure 37.- Schéma hydraulique des bassins témoin et d'essai

Un bassin témoin statistiquement équivalent au bassin d'essais est utilisé pour visualiser l'effet du système d'ozonation sur l'apport en nourriture aux bassins d'élevage. Chaque bassin présente un volume de 294 m³ et contient environ 25 000 poissons.

Le montage d'ozonation utilise la base du réacteur tubulaire présenté au chapitre 3.3 incluant les agitateurs statiques et le couvert de maillage. Sa longueur a été augmentée jusqu'à 95 m (310 pi) toujours en conduites d'un diamètre de 5,08 cm (2"). La pompe d'alimentation du montage d'ozonation est une pompe submersible Pompcoc 50 gpm (11,4 m³/h) série FP, d'une puissance de 1,5 HP (11 kW). Elle fournit un débit de 8 m³/h à 310 kPa (45 psi) en entrée de montage. La pompe a été placée dans le bassin de grossissement, juste avant la zone de décantation (Figure 37).

L'ozone du système est généré à partir d'oxygène pur à l'aide d'un générateur d'ozone à décharges électriques *Ozonia CFS-1A*. Le gaz contenant de l'ozone est mis en contact avec le débit d'eau du réacteur par un hydro-injecteur venturi à un débit de gaz de 2,1 L/min. Des vannes d'échantillonnage sont installées au long du réacteur pour faire un suivi du traitement (en entrée avant l'ozonation : point E ; durant l'ozonation : à 9,1 m (30 pi), 24,4 m (80 pi), 55 m (180 pi) et 85,3 m (280 pi)). Des mesures complémentaires ont été prises à la sortie du système de filtration biologique et à la sortie du bassin de grossissement.

B) Détermination de l'ozone

Les concentrations d'ozone dans le gaz injecté dans le réacteur sont déterminées à l'aide de l'analyseur d'ozone AFx H1-X. Les concentrations en ozone résiduel dans le réacteur tubulaire sont déterminées par la méthode standardisée colorimétrique à l'indigo [méthode 4500-O₃ B dans APHA (2017)].

C) Mesure des paramètres de caractérisation de l'eau

Les eaux d'élevage ont été caractérisées avec des paramètres caractérisant la matière organique (demande chimique en oxygène (DCO)), des paramètres caractérisant la matière inorganique (alcalinité et pH) ainsi que des paramètres caractérisant la matière solide (turbidité et matières en suspension (MES)). Les méthodes utilisées sont présentées au Tableau 8 de la section 3.

D) Mesure de la consommation de nourriture

Pour déterminer la quantité de nourriture apportée, les exploitants de la pisciculture Gilbert ont séparé les sacs de nourriture utilisés dans des bacs identifiés *Témoin* (pour le bassin de référence sans ozone) et *Ozoné* (pour le bassin avec traitement à l'ozone). Ces sacs sont ensuite comptés et cumulés sur une période de 125 jours.

III. RÉSULTATS

Lorsque le réacteur est utilisé sans ozone, avec seulement de l'oxygène, des dépôts se forment à l'intérieur des conduites. Un biofilm brun se développe sur le maillage et les parois internes, malgré le régime d'écoulement turbulent. Ces mêmes dépôts étaient retrouvés durant les pré-essais d'ozonation sur le terrain lorsque l'oxygène était utilisé et quand les concentrations d'ozone étaient minimales en sortie de réacteur.

La pompe qui alimente le réacteur est située en aval de la zone d'évolution des poissons, juste avant la zone de décantation où les matières en suspensions sont encore présentes. Logiquement, avec la présence de microorganismes et sans traitement à l'ozone, les matières en suspension (MES) participent à la formation des dépôts et une partie s'accumule dans le réacteur.

Comme observé lors des pré-essais précédents avec l'utilisation du bassin de classement (section 3.3.), lorsque le réacteur est chargé de dépôts, une phase d'ozonation est nécessaire pour attaquer ces dépôts et revenir à l'état initial. Durant cette phase, la consommation d'ozone n'est pas attribuable seulement au traitement de l'eau. Il est donc important d'être vigilant lors d'un démarrage ou d'un redémarrage de système d'ozonation pour ajuster la dose d'ozone.

A) Évolution des paramètres caractérisant la matière organique de l'eau des bassins de grossissement

Lors des essais d'ozonation, l'ozone dans le réacteur a eu un impact sur la demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau des bassins de grossissement (figure 38). L'essai à l'oxygène seul (O_2) ne provoque pas d'enlèvement de la DCO. Les deux traitements à l'ozone présentent une DCO initiale similaire, mais la cinétique d'enlèvement diffère. En effet, la vitesse initiale de réduction de la DCO est supérieure ($\sim 0,8 \text{ mg-O}_2/\text{s}$) pour la dose plus élevée en ozone ($2,78 \text{ mg-O}_3/\text{L-eau}$) par rapport à celle ($\sim 0,2 \text{ mg-O}_2/\text{s}$) de la dose plus faible ($1,28 \text{ mg-O}_3/\text{L-eau}$). Cependant, l'enlèvement total de la DCO est similaire pour les deux traitements (50 % et 44 %) à l'aide d'un court temps de contact (135 s).

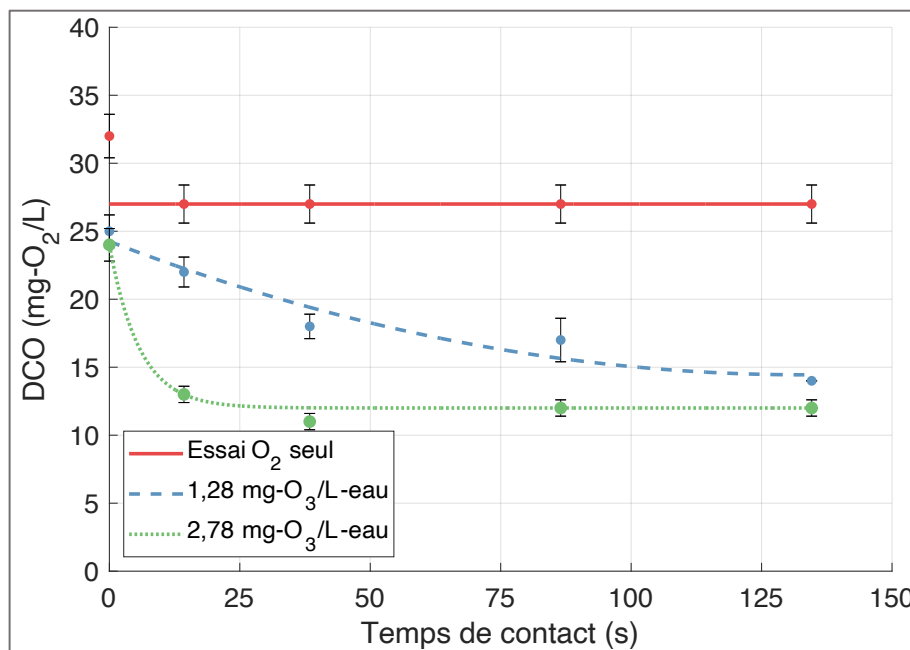


Figure 38.- Suivi de l'enlèvement de la DCO par ozonation des eaux du bassin de grossissement.

B) Évolution de paramètres caractérisant la matière inorganique de l'eau des bassins de grossissement

L'ozonation n'a pas d'effet significatif sur l'alcalinité, qui se maintient autour de 118 mg CaCO₃/L, ni sur le pH, stable à 7,1 dans le réacteur tubulaire (figure 39). Cette absence d'effet est importante puisque l'alcalinité est nécessaire au bon fonctionnement du système de filtration biologique en plus d'offrir un pouvoir tampon protégeant contre l'ajout de composés acides. Ces résultats rappellent ceux des essais en laboratoire, qui ne montraient qu'une faible réduction de l'alcalinité sur une durée de traitement beaucoup plus importante (120 minutes).

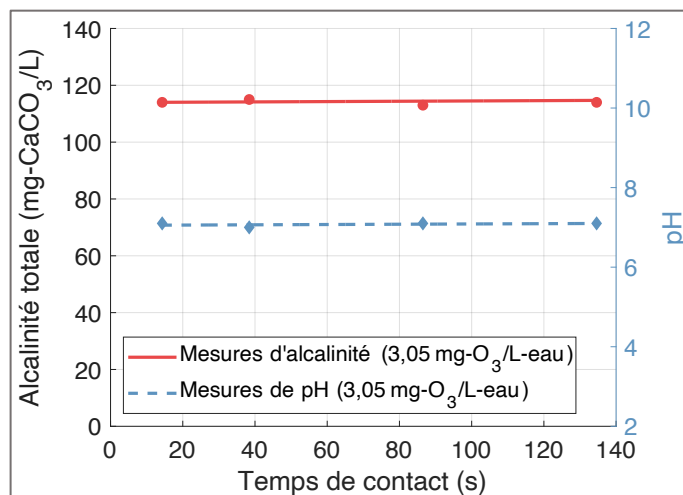


Figure 39.- Effet de l'ozonation sur l'alcalinité et le pH de l'eau du bassin de grossissement

C) Évolution de paramètres caractérisant les matières solides de l'eau des bassins de grossissement

La quantité de matières en suspension (MES) dans l'eau du bassin de grossissement utilisé pour les essais de traitement à l'ozone n'est pas constante. Les mesures faites en entrée du réacteur ont montré des valeurs de MES du simple au double entre 5,5 et 11,0 mg/L (figure 40). Des valeurs qui demeurent faibles et inférieures à la limite de tolérance de 80 mg/L pour l'élevage des salmonidés (Morin, 2012).

Lors d'essais d'ozonation sans dépôts, l'ozone dans le réacteur a eu un impact sur la quantité de MES. Des mesures ont été réalisées selon trois doses d'ozone (1,28 ; 2,78 et 3,05 mg-O₃/L-eau). Les résultats avec les doses de 1,28 et 2,78 mg-O₃/L-eau présentent des courbes aux allures similaires. Une diminution en MES relativement constante, avec une très légère inflexion et qui semblent tendre vers un plateau. Lors des essais avec la dose de 3,05 mg-O₃/L-eau, la quantité de MES était faible (5.5 mg/L). Dans ce cas la diminution en MES est rapide en début de contact avec l'ozone, puis ralenti pour tendre vers un plateau franc proche de 2 mg/L. Ces résultats confirment qu'une fraction des MES est facilement réduite par l'ozone et qu'une fraction semble y résister.

L'ozone ne fait pas disparaître la matière, donc les MES éliminées représentent des particules dont la taille est devenue inférieure à la porosité du filtre utilisé pour l'analyse des MES, soit 1,2 à 1,5 µm. En considérant qu'une molécule d'ozone peut réagir avec des liaisons chimiques, il serait logique de

penser qu'une certaine quantité d'ozone puisse attaquer (découper) une certaine quantité de MES. Or les résultats obtenus ne sont pas clairs sur ce point, indiquant que l'ozone ne réagit pas seulement avec les particules en suspension.

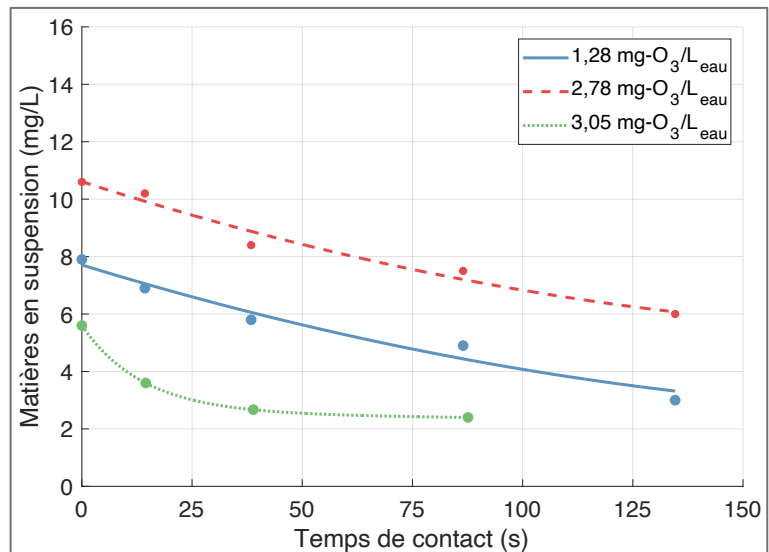


Figure 40.- Suivi de l'enlèvement des MES par ozonation de l'eau du bassin de grossissement

Bien qu'il n'ait pas été possible de le démontrer, il est probable que le brassage dans le réacteur tubulaire, avec les passages au niveau des mélangeurs statiques et aux abords du maillage interne, aide à briser les particules.

Dans les conditions d'ozonation faites à la pisciculture Gilbert, l'ozone n'a pas eu d'effet sur les particules colloïdales, qui sont la principale cause de la turbidité de l'eau. Les valeurs de turbidité faites sur l'eau sans MES (filtrée à 1,2 - 1,5 µm) sont présentées à la figure 41. Bien qu'une faible réduction soit observable, les valeurs de turbidité sont si basses (0,2 UTN) que cet enlèvement se retrouve dans la marge d'erreur de la méthode.

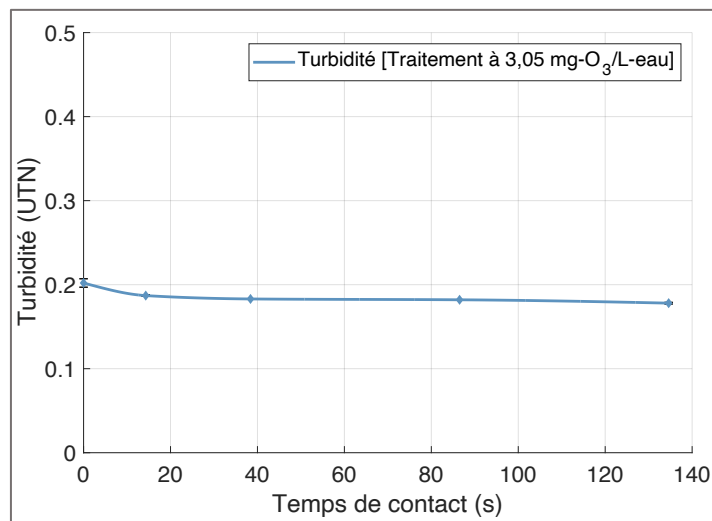


Figure 41.- Effet de l'ozonation sur la turbidité de l'eau filtrée (1,2 - 1,5 µm) du bassin de grossissement

D) Évolution de la consommation de nourriture de truites mouchetées

Le suivi de la nourriture dans les bassins de grossissement démontre qu'une quantité supérieure de nourriture a été apportée dans le bassin ozoné (1160 kg) plutôt que dans le bassin témoin (700 kg) (Figure 42). Ces résultats sont cohérents avec la littérature qui indique que l'ozonation des eaux piscicoles présente des effets positifs sur la croissance des poissons qui consomment plus de nourriture dans les bassins ozonés que dans les bassins non-traités (Davidson et al., 2011a ; Good et al., 2011 ; Powell et al., 2015). Davidson et al. (2021) n'ont pas identifié de différence dans le taux de conversion de la moulée entre les bassins ozonés et non-ozonés, c'est-à-dire le rapport de la nourriture apportée sur la masse ajoutée de production. Cependant, une croissance plus rapide et plus importante pour les saumons atlantiques des bassins ozonés a été observée (Davidson et al., 2021).

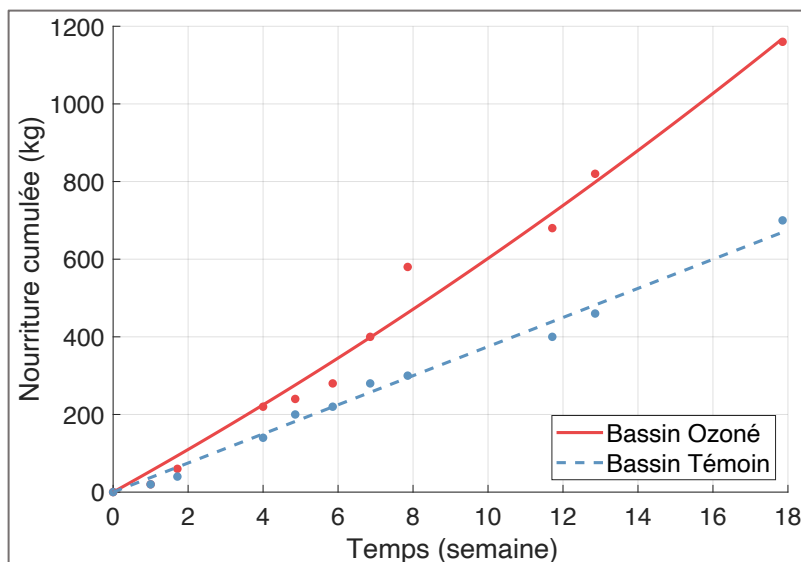


Figure 42.- Apport cumulé en nourriture dans les bassins de grossissement *Témoin* et *Ozoné*.

E) Effets sur la filtration biologique

L'ozonation de l'eau de recirculation des bassins de grossissement n'a pas eu d'effet apparent sur le système de filtration biologique. Une réduction d'azote ammoniacal (Figure 43) et une augmentation de nitrates (Figure 44) résultent d'une nitrification dans le système de filtration biologique. De plus, il est à noter qu'il y a systématiquement moins de nitrates dans le bassin dont l'eau de recirculation est ozonée. Une modification de l'apport en eau claire pour contrer l'évaporation et les pertes durant les manipulations fait aussi varier les paramètres (voir réduction entre 20 oct. et 23 nov. du bassin ozoné (figure 43)). La nitrification est cependant légère, possiblement affectée par le faible temps de séjour, la configuration des bassins de filtration biologique et la température de l'eau (figures 43 et 44). Cependant, puisque l'eau est recirculée constamment, une nitrification légère peut tout de même maintenir un niveau sécuritaire d'azote ammoniacal dans les bassins d'élevage.

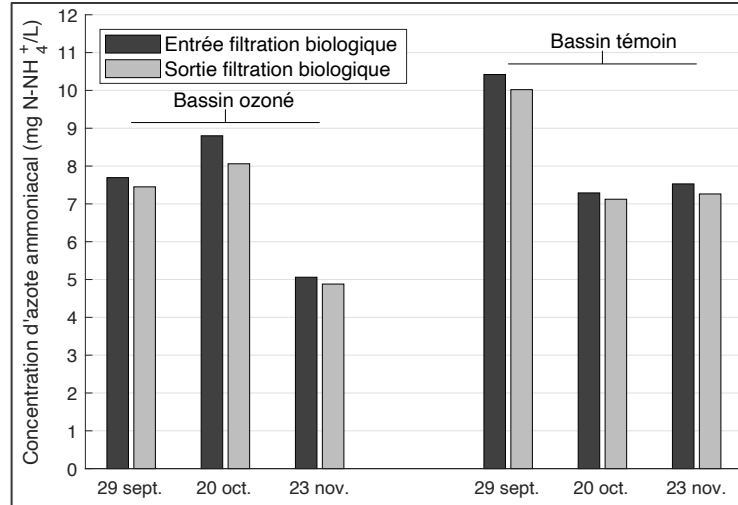


Figure 43.- Suivi de l'azote ammoniacal en entrée et en sortie du système de filtration biologique des bassins de grossissement.

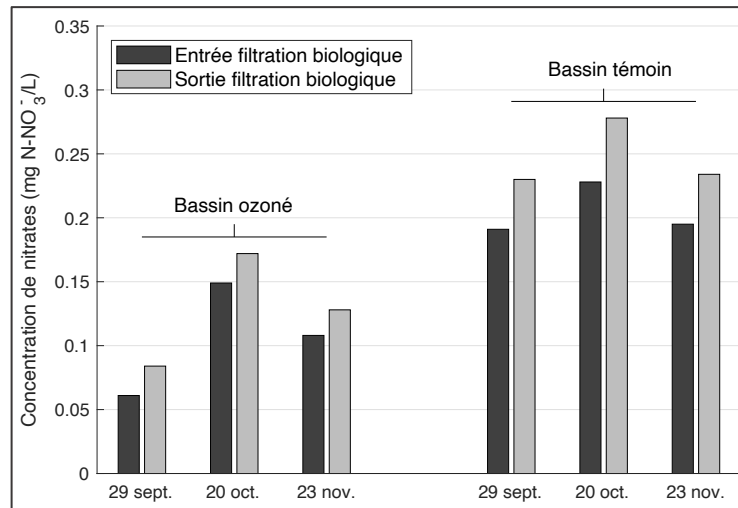


Figure 44.- Suivi des nitrates en entrée et en sortie du système de filtration biologique des bassins de grossissement.

F) Effet de l'ozonation sur les infections par *Trichodina*

Au cours des expérimentations, des infections ont été observées par les exploitants de la pisciculture Gilbert sur des poissons du bassin témoin. Une observation au microscope Celestron Tetaview a permis d'identifier visuellement le parasite protozoaire *Trichodina* sur les cellules épithéliales d'un poisson infecté (Figure 45). Ces parasites n'ont pas été observés dans le bassin de grossissement avec l'eau ozonée. Bien que la littérature ne discute pas d'effets directs de l'ozone sur les microorganismes du genre *Trichodina*, une amélioration de la qualité de l'eau par la réduction de la matière organique favorise leur élimination (Kolářová et al., 2021).

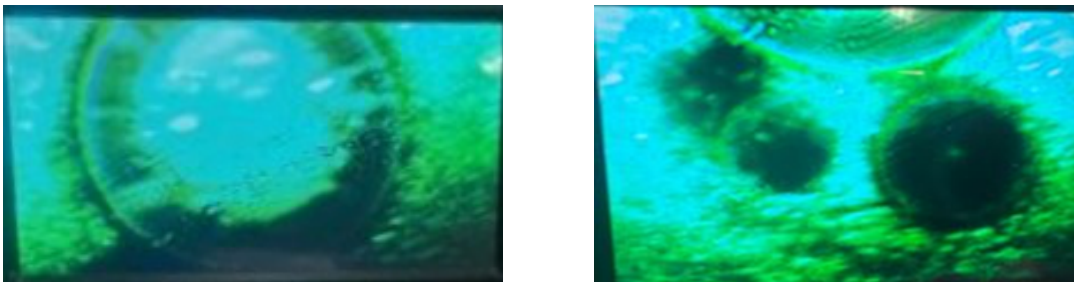


Figure 45.- Individu du genre *Trichodina* fixé aux cellules épithéliales (40 µm).

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

L'opération du réacteur tubulaire d'ozonation à l'échelle d'un bassin de grossissement a permis une amélioration générale de la qualité de l'eau. Les exploitants de la pisciculture ont indiqué que l'eau du bassin ozoné était visuellement de meilleure qualité que celle du bassin témoin sans ozone. De plus, aucune surmortalité apparente du côté du bassin ozoné n'a été rapporté. Le suivi de la demande chimique en oxygène (DCO) dans le réacteur d'ozonation a montré un enlèvement de 44 % et de 50 % en appliquant de doses injectées d'ozone respectivement d'environ 1,3 mg-O₃/L-eau et de 2,8 mg-O₃/L-eau. Ces résultats confirment ceux obtenus durant les expériences en laboratoire et illustrent l'efficacité du réacteur tubulaire d'ozonation sous pression à réduire les paramètres physico-chimiques de qualité de l'eau malgré le faible temps de contact (135 s). Aucun seuil critique de DCO n'est indiqué pour les milieux d'élevage piscicole, mais son enlèvement permet de confirmer le traitement réalisé par le réacteur d'ozonation. En outre, le suivi de l'enlèvement des matières en suspension (MES) semble confirmer une légère diminution de ces derniers. Ces résultats indiquent que l'utilisation du réacteur tubulaire d'ozonation aide à maintenir un milieu de vie sécuritaire pour les poissons et complémente l'enlèvement des MES par les bassins de décantation. Durant les essais, la concentration en MES des bassins de grossissement était bien en-deçà des seuils limites de tolérance (< 80 mg/L) des truites mouchetées (Morin, 2012).

Concernant la turbidité, elle est principalement due aux particules colloïdales de taille inférieure à 0,1 µm. En milieu naturel, les éléments qui peuvent participer à la turbidité sont les oxydes métalliques, les limons et argiles, le plancton et les microorganismes et certaines substances dissoutes. Lors des essais d'ozonation, la turbidité mesurée était très faible, environ 0,2 UTN. A titre de comparaison, au Québec, la valeur de turbidité des rivières et cours d'eau peut varier de 0,6 à 26,0 UNT (Hébert et Légaré, 2000). Pour ce qui est de l'eau potable, le *Règlement sur la qualité de l'eau potable* (RLRQ, c. Q-2, r. 40, art. 5) impose que la turbidité soit inférieure ou égale à 5 UTN. Une eau turbide a tendance à nuire à la désinfection soit en masquant la pénétration des UV, soit en induisant une surconsommation d'ozone.

Le suivi de l'apport en nourriture aux bassins Témoin et Essai suggère une consommation supérieure de nourriture par les poissons du bassin ozoné. En effet, 1160 kg de nourriture a été apportée au bassin Essai contre 700 kg au bassin Témoin durant la période complète des essais. Ces résultats sont supportés par la littérature (Davidson et al., 2011a ; Good et al., 2011 ; Powell et al., 2015). La consommation supérieure de nourriture indique également une croissance accrue et plus rapide des

truites du bassin (Davidson et al., 2021). Ainsi, l'ozonation de l'eau de recirculation des bassins de grossissement de truites mouchetées permet possiblement d'accélérer la prise de poids des poissons en vue de leur commercialisation.

L'ozonation de l'eau de recirculation du bassin de grossissement en amont du système de filtration biologique n'a pas eu d'effet apparent sur la nitrification. En théorie, l'enlèvement de la matière organique (DBO₅C) favorise le développement des bactéries autotrophes responsables de la nitrification (Wu et al., 2018). La matière organique dissoute est la source de nutriments des bactéries hétérotrophes. Ainsi, l'augmentation de la concentration en matières organiques dans le milieu favorise les bactéries hétérotrophes et diminue l'efficacité de nitrification du système par compétition et modification du ratio C : N (Hu et al., 2009 ; Strauss et Lamberti, 2000). De plus, comme l'ozonation à l'aide du réacteur tubulaire n'a pas d'effet sur l'alcalinité, la source de carbone (CO₃²⁻ et HCO₃⁻) des bactéries autotrophes n'est pas affectée. Des concentrations résiduelles d'ozone à 0,05 mg-O₃/L-eau dans le système de filtration biologique ne présentent pas d'effets toxiques sur les bactéries responsables de la nitrification (Wu et al., 2018). Des essais supplémentaires sont nécessaires pour analyser l'effet de l'ozonation sur l'efficacité de nitrification des systèmes de filtration biologique. En effet, ces essais devront être menés sur des systèmes dont la configuration des bassins permet d'effectuer des tests de traçage hydraulique.

4. DISCUSSION GÉNÉRALE ET ASPECTS PRATIQUES

Ce chapitre revient sur les différents résultats obtenus et les observations pour en tirer des conclusions et des recommandations applicables dans d'autres contextes piscicoles, tout en sachant que les valeurs ne sont valables que pour les conditions des essais à la pisciculture Gilbert. La démarche séquentielle réalisée dans le projet a été établie pour minimiser et éviter de la mortalité des poissons dans la pisciculture. Par précaution et pour rassurer le pisciculteur, la démarche par étape progressive a consisté à faire :

- a. Des essais d'ozonation de l'eau de la pisciculture tout d'abord en laboratoire ;
- b. La construction d'un réacteur tubulaire sous pression spécifiquement pour la pisciculture ;
- c. L'ozonation de l'eau décantée d'un bassin de grossissement alimentant un plus petit bassin (dit de classement) contenant un petit nombre de truites mouchetées par précaution ;
- d. L'ozonation de l'eau de recirculation d'un bassin de grossissement en conditions réelles de production.

Il faut également noter que les résultats à la pisciculture ont été obtenus avec un réacteur tubulaire sous pression. Ce type de réacteur est relativement nouveau et il possède des caractéristiques particulières (mélange, diffusion, vitesse d'oxydation, etc.) que les colonnes à bulles avec des diffuseurs n'ont pas.

4.1 Sommaire des résultats

Puisqu'aucune augmentation de la mortalité due spécifiquement à l'ozone n'a été constatée, l'étape c n'est pas vraiment nécessaire dans des projets d'installation d'un système d'ozonation dans d'autres piscicultures. En maintenant une concentration résiduelle d'ozone en contact avec les poissons inférieure ou égale à 0,05 mg-O₃/L-eau, il n'y a pas eu de mortalité de truites mouchetées spécifiquement attribuable à l'ozone. Cette valeur limite a été dépassée durant de courtes périodes à la pisciculture (1 d ou 2 d). Ces dépassements n'ont pas engendré de mortalité, mais il a été constaté une activité accrue des truites mouchetées (sauts hors de l'eau) durant ces périodes. Ainsi, une surdose d'ozone est visuellement observable par le comportement de truites mouchetées. Les valeurs limites fixées ne sont valables que pour les truites mouchetées et la pisciculture Gilbert. Elles doivent être ajustées pour des projets dans d'autres piscicultures et avec d'autres espèces de poissons.

Tous les résultats ont montré que l'ozonation de l'eau de recirculation d'un bassin de grossissement améliore la qualité de l'eau principalement d'un point de vue microbiologique. L'ozone permet de maintenir une concentration en microorganismes pathogènes pour les poissons à un niveau suffisamment faible pour éviter la prolifération de maladies chez les poissons. Par exemple, l'ozone réduit la concentration des staphylocoques dorés ainsi que des champignons et des moisissures dans l'eau de recirculation. Lors des essais en conditions réelles, des truites mouchetées ont eu des infections dermiques et branchiales par des protozoaires ectoparasites (ciliés des genres *Trichodina*) dans les bassins de grossissement dont l'eau de recirculation n'a pas été traitée par l'ozone alors que les truites mouchetées dans le bassin de grossissement dont l'eau de recirculation est ozonée n'ont pas eu ce type d'infection. Ces résultats permettent de conclure que l'installation d'un système d'ozonation dans une pisciculture permet d'éviter l'utilisation de produits chimiques (tel que : formol, vert malachite, bronopol, etc.) pour lutter contre des infections mortelles chez les poissons. De même, les résultats de l'ozonation de l'eau alimentant en recirculation des incubateurs d'œufs permettent aussi de réduire les infections de ces derniers avec une faible concentration d'ozone dissous (entre 0,03 mg-O₃/L-eau et 0,05 mg-O₃/L-eau) et par conséquent, permettre de recirculer 100 % d'eau durant l'incubation. Des résultats similaires devraient être obtenus pour traiter l'eau recirculée dans les bassins d'alevinage, mais il faut le tester. Durant ces tests, une attention particulière doit être portée pour que la concentration d'ozone résiduelle dans l'eau en contact avec les alevins ne mette pas en danger leur survie ($[O_3]_{\text{eau}} < 0,01 \text{ mg-O}_3/\text{L-eau}$). Il faut cependant valider cette hypothèse en conditions réelles d'alevinage dans une pisciculture. Il faut se rappeler que l'incubation des œufs et l'alevinage n'engendrent pas une détérioration chimique de l'eau recirculée par l'ajout de nourriture. Dans ces deux cas, le but de l'ozonation est uniquement d'éviter une contamination de l'eau par des microorganismes. Il est évident qu'il faut adapter le seuil de l'ozone résiduel dissous à l'espèce de poissons dans les bassins.

Du point de vue de l'amélioration de la qualité de l'eau de recirculation par l'ozone, les résultats montrent que certains paramètres évoluent différemment selon la concentration d'ozone dissous dans l'eau. Globalement, les résultats obtenus correspondent à des constats faits dans des recherches sur d'autres eaux piscicoles ou sur la production d'eaux potables ou encore sur le traitement d'eaux usées. L'ozonation de l'eau de recirculation engendre :

- Une augmentation de la valeur du potentiel d'oxydoréduction (POR). Il faut noter que, même si la présence d'ozone dans l'eau fait varier ce paramètre, un analyseur de POR n'est pas un bon outil pour contrôler la production d'ozone. En effet, la corrélation entre le POR et la concentration d'ozone résiduelle dans l'eau n'est pas linéaire. D'autre part, une grande variation de concentration d'ozone dans l'eau fait très peu varier le POR. Le POR ne peut être utilisé que pour savoir si de l'ozone a été ou pas injecté dans l'eau.
- Une tendance à faire monter le pH de l'eau, surtout dans le cas de l'alimentation d'une pisciculture par des eaux souterraines. D'un autre côté, l'ozonation a tendance à faire diminuer légèrement l'alcalinité de l'eau de recirculation. À l'état d'équilibre, l'ozonation de l'eau de recirculation ne modifie plus réellement la valeur de ces deux paramètres et ces derniers restent dans une fourchette de valeurs acceptable pour la production de truites mouchetées ($7,0 < \text{pH} < 8,5$; alcalinité $> 20 \text{ mg-CaCO}_3/\text{L-eau}$).
- À des pH neutres compatibles avec l'élevage de truites mouchetées, l'ozonation de l'eau ne minéralise pas la matière organique, elle ne fait que modifier la structure chimique des molécules organiques. La valeur de carbone organique total ne diminue pas significativement. Ainsi, l'ozonation de l'eau de recirculation tend à faire diminuer les valeurs de la demande biologique en oxygène en 5 d (DBO_5C) et la demande chimique en oxygène (DCO). Pour de faibles doses d'ozone, le rapport $\text{DBO}_5\text{C}/\text{DCO}$ semble très légèrement diminué, mais en règle générale, l'ozone ne modifie pas réellement le rapport $\text{DBO}_5\text{C}/\text{DCO}$.
- Tous les essais en laboratoire ou à la pisciculture Gilbert montrent que l'ozonation élimine les nitrites (NO_2^-) sous le seuil de détection, voire à zéro, car la réaction de transformation en nitrate (NO_3^-) par l'ozone est très rapide. Par contre, l'azote ammoniacal (formé du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) n'est pratiquement pas éliminé par l'ozone dans les conditions d'élevage (pH proche de la neutralité). Il en est de même pour les nitrates (NO_3^-), cette forme ionique totalement oxydée de l'azote ne réagit pas avec l'ozone. Une accumulation d'ammoniaque dans l'eau ($\text{NH}_{3\text{aq}}$) peut être mortelle pour les poissons. Les deux seuls moyens pour diminuer l'azote ammoniacal et l'ammoniaque (NH_4^+ et $\text{NH}_{3\text{aq}}$) de l'eau des bassins sont d'une part un apport d'eau ne contenant pas de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_{3\text{aq}}$ et d'autre part, un traitement biologique de l'eau pour produire une nitrification. Placé en amont d'un traitement de nitrification, l'ozone peut favoriser la présence de bactéries nitrifiantes en réduisant la DBO_5C . En effet, une diminution de la DBO_5C favorise la reproduction de bactéries nitrifiantes (autotrophes) au détriment des bactéries non nitrifiantes (hétérotrophes).
- Pour les composés inorganiques sous formes réduites (tel que Fe^{2+} , Mn^{2+} , HS^-), ces derniers sont rapidement oxydés par l'ozone. Cependant, les éléments chimiques ne sont pas éliminés. Leur oxydation peut former des précipités colloïdaux d'hydroxyde ou d'oxyde (tel que : Fe_2O_3 ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , $\text{S}_{\text{élémentaire}}$). Dans le cas du manganèse (Mn), l'excès d'ozone peut former du permanganate soluble toxique (MnO_4^-)⁷ qui donne une couleur rosée à l'eau (Reisz et al., 2008).
- Les pronostics de l'effet de l'ozone sur les matières solides (telles que : colloïdes, matières en suspension - MES, matières décantables) et donc l'évolution de la concentration de ces matières

⁷ Le permanganate est un élément créant une couleur rosée dans l'eau pouvant avoir un effet toxique sur les poissons (Stubblefield et al., 2008).

sont plus complexes en raison de la diversité des composés organiques et inorganiques qui peuvent composer ces matières. Avec une faible dose d’ozone, des composés colloïdaux peuvent être déstabilisés et s’agglomérer selon le processus de coagulation (augmentation de la turbidité, voire des MES). Inversement, l’ozone peut fragmenter des colloïdes (comme des microorganismes) et diminuer la turbidité de l’eau. Avec des doses d’ozone plus élevées, les MES peuvent être fragmentés par l’ozone. Ainsi, les MES sous l’action de l’ozone peuvent amener une augmentation de la turbidité ou se solubiliser sans modifier la turbidité. La détermination de l’évolution de ces paramètres ne peut être véritablement établie qu’en effectuant des expérimentations avec l’eau de la pisciculture étudiée.

D’un point de vue qualitatif, l’ozonation a amélioré aussi l’aspect esthétique de l’eau. L’eau du bassin de grossissement où l’eau de recirculation était ozonée était plus claire que l’eau du bassin témoin sans ozonation. Les truites mouchetées étaient plus faciles à observer dans le bassin avec l’eau ozonée. Un autre point positif de l’ozonation de l’eau de recirculation est que les truites mouchetées de ces bassins ont consommé plus de nourritures que celles dans le bassin témoin. Sachant que la nourriture est distribuée en plusieurs séquences afin que toutes les truites puissent se nourrir, la conclusion est que les truites dans l’eau ozonée étaient plus actives. D’autres études en pesant les truites devraient donc démontrer que l’ozonation de l’eau améliore le grossissement des truites.

Finalement, il a été observé dans le réacteur un encrassement lors des arrêts de la génération d’ozone (1 d à 2 d). Ce phénomène se produit également avec d’autres types de réacteurs (colonne à bulle avec des diffuseurs poreux). Lors de la remise en route de la génération d’ozone et la diffusion d’ozone, les réacteurs se nettoient rapidement en moins de 2 heures par l’action de l’ozone. Ce phénomène est aussi un avantage de l’ozonation comparativement à des systèmes de désinfection par UV qui nécessite un nettoyage et des changements de lampes réguliers. Un système d’ozonation minimise donc le temps du pisciculteur à l’entretien de ce système.

4.2. Méthodologie pour l’installation et l’opération d’un système d’ozonation dans une pisciculture

En ce qui concerne le dimensionnement d’un système de traitement par l’ozone pour des piscicultures ainsi que du pourcentage de recyclage d’eau supplémentaire (économie d’eau), il n’est pas possible de donner des valeurs ou des chiffres avec exactitude et universels. En effet, la quantité d’ozone par jour nécessaire et le pourcentage d’économie en eau vont dépendre de l’efficacité des autres procédés à remplir leur fonction, en particulier ceux qui éliminent les paramètres sensibles pour les poissons (tels que : matières en suspension, turbidité, azote ammoniacal, nitrates, phosphates).

Cette section présente l’équivalent d’une marche à suivre (démarche) par un pisciculteur pour l’installation d’un système d’ozonation dans sa pisciculture. Cette démarche est fondée sur l’installation d’un système d’ozonation par bassin ou groupe de bassin selon l’agencement du système de recyclage de l’eau dans la pisciculture. Elle permet aussi aux pisciculteurs de procéder à des investissements graduels selon la rentabilité de sa pisciculture et d’éviter des erreurs. Cette démarche est divisée en 9 étapes :

Étapes 1. Caractérisation. Dans un premier temps, il est important de caractériser quantitativement les paramètres de fonctionnement et d'opération des installations d'incubation des œufs, de l'alevinage et de grossissement ainsi que des installations de traitements de l'eau existantes. En plus de quantifier les débits d'eau (intran, recirculé et sortant), la mesure des paramètres chimiques, physiques et microbiologiques ainsi que la quantité optimisée de nourritures distribuées pour alimenter une quantité de poissons est importante à réaliser sur au moins une saison afin de servir de point de repère (témoin) lors de l'installation du système d'ozonation. La principale source de dégradation de l'eau vient des surplus de nourriture et des excréments de poissons. Accessoirement, l'eau peut être contaminée par d'autres sources (telles que : pollutions atmosphériques - les poussières et pluies, les excréments d'autres animaux - rats, souris, oiseau, des instruments de travail - épuisettes, bacs de transfert). En contrôlant ces sources de contamination, la grandeur des systèmes de traitement et d'ozonation sera minimisée.

Étapes 2. Planification à long terme. Dans un deuxième temps, il est important de penser à toutes les modifications, les ajouts et les mises à niveau des installations d'élevage des poissons ainsi que celles pour le traitement de l'eau autre que l'ozonation. En effet, l'ozone est un des plus fort oxydants dans l'eau, mais il n'oxyde pas l'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) ni ne réduit les phosphates totaux et les nitrates (réglementé pour les rejets d'eau des piscicultures en milieu naturel). Pour minimiser le besoin de dilution afin d'abaisser ces deux paramètres dans les bassins de grossissement, il faut opter pour un traitement biologique de nitrification pour l'azote ammoniacal. Pour les phosphates, plusieurs types de procédés peuvent être utilisés. Parmi les traitements biologiques, il existe les réacteurs biologiques séquentiels (traitement par des bactéries avec des séquences aérobiques et anaérobiques), les traitements par des algues et/ou des plantes filtrantes qui permettent de fixer les nitrates et le phosphore. L'avantage de ce type de traitement est que les résidus solides émanant de ces derniers sont valorisables en énergie et en compost. L'autre type de procédé est chimique soit : la coagulation/floculation/décantation ou la microcoagulation/flottation. Cependant, ces procédés ne réduisent pas les nitrates. De plus, il est important d'utiliser des produits autres que des composés métalliques comme coagulant afin que les résidus générés (boues) soient plus facilement valorisables. Cette approche globale à long terme est importante, car l'ozone peut avoir un effet synergique avec l'ensemble de ces procédés. En effet, il a été démontré que l'ozonation des boues biologique peut avoir un effet bénéfique sur la production de méthane.

Étapes 3. Définition des fonctions de l'ozonation. Une fois la vision globale à long terme posée, il faut décider à quoi doit servir l'ozone (fonction de l'ozone, telle que : désinfecter l'eau, favoriser la biodégradabilité de produits chimiques, diminuer la demande biologique en oxygène pour favoriser la nitrification ou encore toutes ces fonctions réunies). Il n'existe pas de formule mathématique permettant de prédire la quantité d'ozone pour remplir l'une ou les fonctions de l'ozone. Par exemple, les valeurs de CT (produit de la concentration d'ozone dans l'eau multiplié par le temps de contact) est fonction non seulement du nombre de logs d'enlèvement d'un microorganisme, mais également, de la

concentration de matières organiques oxydables sous la forme soluble et la forme particulaires.

Le seul moyen d'estimer la demande en ozone pour une ou plusieurs fonctions est de faire des essais d'ozonation en laboratoire. Il faut savoir que les essais en laboratoire vont généralement surestimer le besoin en ozone par rapport à la réalité. Ce phénomène est explicable par les équipements utilisés en laboratoire. La diffusion de l'ozone dans des petits réacteurs n'est pas optimale et l'énergie de mélange est insuffisante pour permettre la mise en contact de l'ozone dissous avec les composés à oxyder.

Il faut planifier une intégration graduelle des composantes du système d'ozonation selon la configuration des bassins de grossissement. Il est recommandé de commencer par un bassin, avant d'intégrer l'ozonation de l'eau de recirculation des autres bassins. Cette stratégie permet de laisser la liberté aux pisciculteurs de modifier les composantes du système d'ozonation en tenant compte des résultats sur le premier bassin.

Avec cette planification, l'achat d'un ozoneur dont la production est trop importante n'est pas grave puisque le surplus d'ozone produit pourra servir à d'autres bassins.

Étape 4. Choix du gaz porteur. La quatrième étape est de choisir le gaz utilisé pour la génération d'ozone. Il est recommandé d'utiliser de l'oxygène (idéalement avec 2 à 5 % v/v d'azote N₂). En effet, l'utilisation d'air avec de l'humidité pour alimenter un ozoneur va générer de l'acide nitrique qui peut dégrader les cellules d'ozonation et acidifier l'eau et augmenter la concentration de nitrates dans l'eau. Les particules dans l'air ou la présence d'hydrocarbure volatile peuvent aussi altérer le rendement et le fonctionnement d'un ozoneur. L'utilisation d'air nécessite donc un compresseur (sans huile), des filtres à air, un système d'assèchement de l'air (point de rosée à -50 °C) soit un compresseur et un concentrateur d'oxygène (tamis moléculaire par exemple). L'ajout de ces technologies pour purifier l'air engendre des coûts supplémentaires et du temps pour les entretenir. L'utilisation d'oxygène livré à la pisciculture dans un réservoir sous pression peut servir aussi à oxygéner les bassins de grossissement et des traitements biologiques.

Étapes 5. Sélection du générateur d'ozone. La cinquième étape est de choisir un type d'ozoneur. Il est recommandé de choisir un ozoneur avec un diélectrique en céramiques. Plus chers, ils sont cependant plus résistants et offrent des performances plus grandes que les générateurs d'ozone avec des plaques métalliques ou des broches métalliques et un diélectrique en verre. Les générateurs avec des céramiques demandent aussi moins d'entretiens et ils doivent être remplacés moins souvent que les deux autres systèmes. Des ozoneurs classiques à l'air produisant une concentration massique d'ozone de 3 % (m/m) consomment environ 15 kWh/kg-O₃ alors que des ozoneurs avec des céramiques utilisant de l'oxygène peuvent consommer moins de 9 kWh/kg-O₃.

La qualité d'un ozoneur repose également sur la qualité des circuits électriques et l'électronique dans l'ozoneur. Si un ozoneur a plusieurs cellules pour générer l'ozone, il faut que chaque cellule puisse fonctionner même si une cellule tombe en panne. Il est aussi recommandé d'avoir deux ozoneurs dans l'installation finale. En effet, la réparation

d'une cellule demande l'arrêt de l'ozoneur et sans injection d'ozone dans la boucle de recirculation de l'eau, la qualité de l'eau peut vite se dégrader, surtout d'un point de vue microbiologique, et mettre en danger la survie des poissons. Avec deux ozoneurs et un système de distribution de l'ozone gazeux en réseau maillé, il est toujours possible avec un ozoneur fonctionnel de répartir l'injection d'ozone dans plusieurs bassins afin de maintenir des conditions défavorables à la prolifération de maladies chez les poissons.

Toute production d'ozone par décharge électrique dégage de la chaleur qu'il faut dissiper avec un système de refroidissement pour éviter la diminution de la production d'ozone ou des bris. En général la température de la cellule de génération d'ozone doit être maintenue entre 15 °C et 20 °C. Deux types de système de refroidissement sont possibles selon le fabricant d'ozoneurs : un refroidissement à l'air ou un refroidissement à l'eau. Dans le premier cas de l'utilisation de l'air atmosphérique (ou ambiant), il faut prévoir un climatiseur dans le local où l'ozone est généré et une bonne ventilation à l'intérieur de l'ozoneur. En effet, les températures de l'air ambiant peuvent atteindre des valeurs supérieures à 30 °C ou 40 °C l'été avec les changements climatiques. Dans le cas d'un refroidissement avec l'eau, il est recommandé d'utiliser un refroidisseur en circuit fermé pour éviter le gaspillage d'eau. Il faut donc prévoir des additifs chimiques ou autres solutions pour éviter l'entartrage ou la corrosion des gaines de refroidissement des cellules d'ozonation. Les additifs ne doivent pas être toxiques pour l'environnement pour ne pas causer d'autres problèmes lors de la vidange des circuits de refroidissement.

Il est recommandé de centraliser la production d'ozone dans un bâtiment ou un local spécifique à l'abri des intempéries. Ainsi, il est plus facile de réaliser la surveillance du fonctionnement des ozoneurs et leur entretien. Le local doit être suffisamment grand pour contenir tous les ozoneurs prévus et avoir une bonne ventilation par mesure de sécurité. À partir de ce bâtiment, des lignes de distribution doivent être en réseau maillé pour alimenter les réacteurs d'ozonation pour les bassins de grossissement, les incubateurs d'œufs et les bassins d'alevinage. Il faut se rappeler que la durée de demi-vie de l'ozone dans un gaz pur (diminution de 50 % de la concentration de l'ozone dans le gaz) est de l'ordre de plusieurs jours à 20 °C. L'ozone dans le gaz peut donc être distribué sur de longue distance.

Avant de faire l'achat d'un ozoneur, certains fournisseurs offrent la possibilité de louer un ozoneur avec une option d'achat (déduction du prix dans le cas de l'achat de l'ozoneur). Dans certains secteurs industriels, l'avènement de l'économie circulaire et le principe de dématérialisation font qu'ils proposent une location des équipements (photocopieur, véhicules automobiles, etc.). Dans ce cas, l'ozoneur reste la propriété du fournisseur offrant possiblement une meilleure qualité du produit pour éviter de devoir se déplacer pour le réparer (moins d'entretien par le fournisseur). Une planification de l'installation d'un système d'ozonation pour un bassin permet au pisciculteur de tester le service après-vente ainsi que de la qualité du matériel et de changer de fournisseur dans le cas d'insatisfaction.

Étapes 6. Construction du réacteur d'ozonation. En parallèle à l'achat d'un ozoneur, la sixième étape est de construire ou acheter un réacteur pour ozoner l'eau de recirculation d'un premier bassin de grossissement. Bien que tous les types réacteurs soient un choix possible, le meilleur type de réacteur d'ozone semble être le réacteur tubulaire sous pression. En effet, ce type de réacteur a le meilleur rendement de diffusion possible puisque l'ozone injecté peut-être entièrement dissout. Il permet surtout un bon mélange de l'eau et de l'ozone dissous aboutissant à un temps de contact très faible pour la désinfection. Finalement, il ajoute une fonction de traitement à la conduite de recirculation de l'eau.

L'utilisation de l'hydroinjection de l'ozone par un système Venturi a pour but de réduire la pression du gaz dans l'ozoneur à la valeur prescrite par le fabricant tout en permettant d'avoir une pression plus grande dans le réacteur d'oxydation. La pression peut être contrôlée par une vanne à la sortie de la conduite de recirculation de l'eau. Le débit d'eau dans la conduite de recirculation doit être suffisante pour avoir idéalement un écoulement turbulent (Nombre de Reynolds $Re > 3\ 000$) ou à défaut un écoulement transitoire ($2\ 000 < Re < 3\ 000$). D'autre part, il est toujours possible d'insérer dans la conduite du réacteur des agitateurs statiques dans le cas d'écoulement transitoire pour recréer de la turbulence et réduire la coalescence des bulles de gaz dans la conduite.

La conception du réacteur est faite par calcul en jouant sur le diamètre et le débit d'eau pour obtenir le régime d'écoulement turbulent. Une fois le débit fixé, la longueur de la conduite est calculée en choisissant un temps de rétention. L'augmentation de la rugosité de la conduite permet aussi d'augmenter le nombre de Reynolds. La puissance de la pompe doit être adaptée aux caractéristiques du réacteur tubulaire sous pression. Les matériaux du réacteur (conduite, raccord, joints, etc.) doivent résister à l'ozone en solution. Il faut penser aussi à pouvoir observer l'encrassement (signe d'un manque d'ozone) de la conduite et à pouvoir l'entretenir et la réparer en cas de problème.

Un autre point important est d'ozoner aussi les apports en eau naturelle introduits dans les bassins de grossissement avant qu'elle ne soit en contact avec les poissons afin d'éviter une réintroduction de microorganismes dans les bassins.

En ce qui concerne, l'ozonation de l'eau des incubateurs d'œufs et des bassins d'alevinage, le système de diffusion de l'ozone peut être une simple colonne à bulle (environ 0,91 m - 3 pi de haut et 10,2 cm - 4 po de diamètre) remplie ou pas d'anneau de Raschig pour favoriser le mélange. Les concentrations d'ozone résiduel dans l'eau en contact avec les œufs ou les alevins doivent être faibles (voir les dosages recommandés à figure 30, page 59). Par mesure de sécurité, il faut prévoir un système de destruction d'ozone (four, colonne remplie de catalyseurs ou de charbon activé) pour le gaz sortant de la colonne.

Lors de l'installation de l'ozoneur, il est recommandé de prendre la précaution de faire passer la conduite, qui va du générateur d'ozone au réacteur d'ozonation, à une hauteur supérieure à la pression du réacteur (équivalent d'un siphon inversé) pour éviter tout retour d'eau dans le générateur d'ozone. Ce type d'accident est fréquent et il est l'une des

causes principales de bris d'un générateur d'ozone (présence d'eau ou d'humidité) dans la cellule de génération d'ozone ou des instruments de mesure. Si ce problème arrive, il faut immédiatement couper l'alimentation électrique, démonter les cellules et les sécher, puis faire passer de l'oxygène pur pour assécher parfaitement les cellules avant de remettre le courant électrique sans création d'ozone. Par la suite, il faut augmenter la puissance de génération d'ozone progressivement.

Étapes 7. Sélection des équipements de mesure. Toujours en parallèle avec les étapes 5 et 6, il faut penser aux instruments de mesure. En effet, la bonne opération de tout procédé repose sur l'acquisition de valeurs des différents paramètres d'opération et de performance.

Pour l'ozone gazeux, les paramètres à mesurer sont : la puissance électrique de l'ozoneur, le débit, la température et la pression du gaz afin de ramener les valeurs du débit aux conditions normales de pression et de température soit en Nm³ (soit une température de T = 273,15 K ou 0 °C et une pression normale 101 325 Pa ou 1 atm). En plus de ces mesures physiques, il est important de mesurer la concentration d'ozone dans le gaz à l'aide d'un analyseur d'ozone adapté aux concentrations d'ozone générées. Pour tous les instruments de mesure, les valeurs couramment mesurées doivent être au centre de la gamme que peut mesurer l'instrument. Dans le cas d'un réacteur à bulle, il faut prévoir aussi une analyse d'ozone gazeux à la sortie de la colonne pour s'assurer de ne pas gaspiller de l'énergie à produire de l'ozone qu'il faut ensuite détruire avant de rejeter dans l'atmosphère. Dans le cas d'un réacteur tubulaire sous pression, cet analyseur n'est pas nécessaire puisque qu'il n'y a pratiquement pas d'ozone qui dégaze. Il est recommandé aux pisciculteurs qui utilisent de l'ozonation de se doter d'une analyse d'ozone dans l'atmosphère par mesure de sécurité.

Pour l'ozone dissous, la mesure de la concentration peut être faite manuellement ou à l'aide d'une sonde et de transmetteur. L'avantage de ces derniers est de pouvoir transmettre les données et de donner des valeurs en continu. Une conséquence intéressante de cet avantage des sondes et des transmetteurs est de pouvoir contrôler la génération d'ozone selon une consigne et d'avoir des alarmes en cas de concentration d'ozone dissous trop élevée ou trop basse. Le désavantage est que ces instruments demandent de l'entretien et une calibration. La dynamique de l'évolution de la qualité de l'eau étant relativement lente, les analyses de l'ozone dissous dans l'eau peuvent aussi être faites ponctuellement avec la méthode à l'indigotrisulfonate et un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 600 nm. Dans ce cas, la stratégie d'échantillonnages peut être séquentielle 2 fois par jour (matin et soir) ou avant et après avoir alimenté les poissons. Il faut juste attendre l'équivalent d'au moins 3 à 6 fois le temps de séjours (t_s) de l'eau dans le bassin de grossissement (t_s ou temps de rétention hydraulique théorique = Volume d'eau du bassin / (Débit de recirculation + Débit d'eau neuve - Débits rejetés au milieu récepteur) après que les poissons soient rassasiés. Il n'est pas recommandé d'utiliser des sondes de potentiel d'oxydoréduction (POR) pour contrôler la génération d'ozone.

Il va de soi que les autres paramètres de qualité de l'eau qui sont nuisibles pour les poissons doivent aussi être mesurés régulièrement pour bien maîtriser l'ensemble des systèmes de traitement installés dans la pisciculture. Puisque plusieurs paramètres peuvent être mesurés par spectroscopie directement ou après avoir mélangé des réactifs spécifiques (tel que nitrites, nitrates, azote ammoniacal, orthophosphates, matières organiques), il pourrait être intéressant pour un pisciculteur d'acquérir un spectrophotomètre UV-visible permettant d'analyser des échantillons à plusieurs longueurs d'onde.

Étapes 8. Mise en eau et caractérisation hydrodynamique. Une fois les équipements installés, la huitième étape est de mettre en route le système en commençant par la mise en eau et la vérification de l'étanchéité du système (gaz et eau). Par la suite et, quel que soit le type de réacteur choisi, le premier test hydraulique est de faire varier le débit de gaz sans ozone (G [$\text{Nm}^3\text{-gaz/min}$]) pour différents débits de liquide (L [$\text{m}^3\text{-eau/min}$]) dans le réacteur. Ce test est qualitatif. Il s'agit d'observer le comportement de bulle de gaz dans l'eau et en déterminant la valeur du rapport G/L pour lequel le gaz obstrue l'écoulement du liquide (équivalent d'une embolie gazeuse). Le test peut être réalisé à différentes pressions pour le cas d'un réacteur tubulaire sous pression. Ce type de test permettra au pisciculteur d'appréhender le fonctionnement du réacteur d'ozonation (taille et mouvement des bulles de gaz, coalescence des bulles de gaz, etc.).

Par la suite, il est important de caractériser quantitativement l'écoulement de l'eau dans le réacteur d'ozonation en réalisant des essais avec un traceur. La procédure d'un essai avec un traceur est décrite à la section 3.3.11 partie B du document et les formules mathématiques sont données à l'annexe E. Le traceur peut être de la Na-fluorescéine (uranine) faiblement toxique pour les poissons (LC_{50} sur 6h de 6 410 mg/L) ou tout autres colorant non toxiques. L'analyse de l'uranine est faite avec un spectromètre de fluorescence qui peut être loué. Idéalement, les essais de traçage devraient être réalisés à plusieurs débits d'eau sans gaz puis pour chaque débit d'eau avec gaz. Ces essais permettent une meilleure compréhension des phénomènes d'oxydation et cette compréhension est utile lors de l'opération du système de traitement.

Dans le cas du réacteur d'ozonation pour traiter de l'eau des incubations et des bassins d'alevinage, ces tests peuvent être également effectués, mais ils ne sont pas strictement nécessaires. Il suffit de vérifier que la concentration d'ozone sortant du réacteur soit minimale pour la concentration d'ozone résiduelle dans l'eau désirée (éviter le gaspillage d'énergie à générer de l'ozone).

Étapes 9. Traitement de l'eau par l'ozone. Cette dernière étape est la mise en route et l'opération du système de traitement d'ozonation. Le principe est simple. Une fois que le système fonctionne avec de l'oxygène sans production d'ozone et qu'il est à l'équilibre, il suffit d'allumer le générateur d'ozone sans la production d'ozone (potentiomètre ou la puissance à zéro). Par la suite, la puissance peut être augmentée (par exemple 5 %) pour produire une faible concentration d'ozone dans le gaz mesurable par l'analyseur d'ozone.

Il faut laisser le système se stabiliser. La stabilité est atteinte lorsqu'il n'y a plus de variation de l'ozone résiduel dans l'eau à la sortie du réacteur d'ozonation. En règle générale, il faut tenir compte entre 3 à 6 fois le temps de rétention hydraulique d'un système de n'importe quel système.

Une fois que l'ozoneur produit de l'ozone, il faut faire une vérification de fuites d'ozone toujours possible. Un détecteur d'ozone atmosphérique peut être utilisé, mais l'odorat humain détecte des concentrations d'ozone très faible (env. 0,01 mg-O₃/m³-gaz). L'odeur est caractéristique d'un air frais après un orage ou dans une pièce où une photocopieuse ou une imprimante laser fonctionne. Un moyen qualitatif, mais très efficace, est d'utiliser un bout de tissu blanc imbibé d'une solution d'iodure de potassium (KI dans de l'eau). La réaction avec l'ozone est très rapide et le tissu se colore en jaune/brun indiquant la présence d'une fuite d'ozone.

Par la suite, il suffit de jouer avec la puissance de l'ozoneur pour régler la valeur de consigne de l'ozone résiduel dans l'eau à la sortie du réacteur d'ozone. La valeur de consigne de l'ozone résiduel dans l'eau doit être déterminée dans chaque pisciculture et va dépendre de l'espèce et de l'âge des poissons ou des fonctions que l'ozone doit remplir (telles que : la désinfection, la déstabilisation de particules, l'enlèvement de la DBO₅C pour favoriser une nitrification).

En jouant sur les paramètres du système d'ozonation (débit d'eau recirculé, débit d'oxygène, pression du réacteur d'ozone, puissance de génération d'ozone), le procédé d'ozonation pourra être optimisé selon la spécificité de la pisciculture. Il est important de changer qu'un seul paramètre à la fois et toujours attendre au moins 3 à 6 fois le temps de rétention de l'eau dans le système avant de faire un autre changement.

Une fois le système optimisé et mis à l'équilibre, l'opération du système d'ozonation est de faire une vérification journalière ou biquotidienne et d'ajuster la puissance du générateur d'ozone selon les besoins et les circonstances. Comme l'a dit Alain Berset, ancien président de la Confédération suisse, « *il faut agir aussi vite que possible, mais aussi lentement que nécessaire* ». (Radio Télévision Suisse, 16 avril 2020).

Par la suite, le pisciculteur peut implanter l'ozonation pour l'eau de recirculation de tous ces bassins de grossissement et de ces incubateurs d'œufs.

4.3 Bénéfices et Perspectives

Après la mise en place du premier système de traitement par l'ozone de l'eau recirculée et de son optimisation, il sera possible de calculer exactement les économies d'eau possible sur une ou deux saisons. Les bénéfices attendus par un pisciculteur devraient être :

- L'amélioration de la qualité visuelle, olfactive de l'eau dans les bassins de grossissement;
- Une diminution de la mortalité des œufs, des alevins et des poissons sans ajout de produit chimique autre que l'ozone;
- Une réduction ou l'élimination de l'utilisation de produits chimiques autre que l'ozone.

- Une consommation plus importante de nourritures, hypothèse à vérifier, des poissons possiblement plus gros;
- Une meilleure qualité gustative de la chair des poissons. Ce dernier point doit être encore vérifié, mais est relativement complexe à faire en raison des questions éthiques qu'il pose.

Suite aux essais réalisés dans ce projet, il est possible qu'une pisciculture puisse recirculer entièrement l'eau des incubateurs d'œufs et augmenter la recirculation des bassins d'alevinage. Avec plusieurs technologies de traitements adaptées (ozonation de l'eau de recirculation pour désinfecter, un procédé pour éliminer les matières en suspension, un procédé de nitrification efficace, etc.), une recirculation supérieure à 90 % de l'eau des bassins de grossissement est envisageable dans une pisciculture (excluant l'ajout d'eau pour compenser les pertes en eau par évaporation et éclaboussures). En ajoutant un traitement par des plantes pour réduire le phosphore, le 10 % restant de l'eau rejetée dans le milieu naturel devrait être conforme aux réglementations gouvernementales sur les rejets d'eau en milieu naturel.

Après l'installation et l'optimisation du système d'ozonation de l'eau de recirculation, les piscicultures peuvent penser à intégrer d'autres technologies de traitement ou de valorisation. Le but de ces procédés n'est plus seulement le traitement, mais également, la production de biomasse. Les différents types de biomasse peuvent être d'abord valorisés énergétiquement par le processus de la méthanation, puis recyclés sur les terres agricoles par l'intermédiaire du processus de compostage. Les algues sont des plantes qui peuvent être cultivées avec l'eau d'une pisciculture. Certains types d'algues pourraient être utilisés pour fabriquer une alimentation pour les poissons. Pour certaines technologies de traitement de l'eau, l'ozone peut aussi jouer un rôle bénéfique comme dans le cas de méthanisation des boues biologiques et plus spécifiquement dans la phase acidogène.

D'un point de vue de l'avancement des connaissances en pisciculture, il serait important de valider certaines hypothèses par les pisciculteurs eux-mêmes, par exemple :

- L'ozonation de l'eau recirculée des bassins de grossissement augmente le poids des poissons.
- La qualité gustative de la chair des poissons est meilleure quand le grossissement est fait dans de l'eau traitée à l'ozone.
- L'utilisation de l'ozone grâce à ces différentes fonctions est rentable pour une pisciculture.

5. CONCLUSIONS

Les résultats des essais réalisés sur l'eau des bassins d'éclosion des œufs et celle de l'eau recirculée d'un bassin de grossissement ont vérifié que l'ajout d'un système d'ozonation améliore la qualité de l'eau dans une pisciculture. Pour les installations de la pisciculture Gilbert, les résultats avec un réacteur d'ozonation tubulaire sous pression sont :

- Réduction de microorganismes pathogènes pour les poissons;
- Diminution de la mortalité des truites mouchetées due à des microorganismes pathogènes pour les poissons.

- Aucune mortalité de truites mouchetées engendrée par l’ozone avec une concentration d’ozone dans l’eau en contact avec les truites mouchetées de 0,05 mg-O₃/L-eau;
- Diminution, selon la dose d’ozone injectée, de la demande biologique en oxygène après 5d (DBO₅C) et de la demande chimique en oxygène (DCO);
- Transformation des matières solides dans l’eau (MES, MVES, turbidité) selon la dose d’ozone injectée;
- Élimination des nitrites en nitrates par oxydation dans l’eau;
- Amélioration qualitative de paramètres esthétiques de l’eau (couleur, transparence et odeur);
- Les truites mouchetées ont tendance à consommer plus de nourriture dans de l’eau ozonée.

L’ozonation n’a pas eu d’effet sur l’enlèvement du carbone organique total ni sur la transformation de l’azote ammoniacal en nitrites ou en nitrate au pH du bassin de grossissement et l’incubation des œufs. Ces résultats sont en accord avec la majorité des recherches publiées sur l’ozonation seule. L’ozonation oxyde les éléments chimiques qui sont sous la forme réduite dans l’eau de recirculation, mais pas sur les composés déjà sous la forme oxydée. Ces résultats sont conformes avec les théories de la chimie des eaux. Bien que le phénomène n’ait pas été observé lors des essais, le seul élément métallique de transition pouvant engendrer un problème est le manganèse qui peut être oxydé en permanganates de potassium (KMnO₄). Si la concentration d’ozone injectée dans l’eau est trop élevée, la concentration de permanganate pourrait avoir un effet toxique pour les poissons. Un autre paramètre souvent cité de l’ozonation de l’eau de mer chargée en bromures (Br⁻) est la formation de bromates (BrO⁻). L’analyse de l’eau d’alimentation de la pisciculture Gilbert a donné des valeurs de bromure sous le seuil de détection, donc très faible. Avec une faible concentration de bromures, la stœchiométrie de la réaction ne donne qu’une très faible concentration de bromates. De plus, la cinétique de formation de bromates est faible et la présence d’azote ammoniacal inhibe l’accumulation des bromates jusqu’à un seuil toxique pour les poissons.

Avec les résultats obtenus, il est recommandé à tous les pisciculteurs de penser à se doter d’un système d’ozonation pour améliorer la qualité de l’eau de recirculation des bassins de grossissement ainsi que pour augmenter l’efficacité environnementale et productive d’une pisciculture. L’ozone est aussi recommandé pour traiter l’eau pour l’incubation des œufs et pour permettre une recirculation de 100 % de l’eau des incubateurs.

À cette fin, une méthodologie en neuf (9) étapes est présentée afin que chaque pisciculteur puisse intégrer l’ozonation pour traiter l’eau de recirculation de ses bassins de grossissement. Avec un réacteur tubulaire sous pression, l’analyse de la concentration d’ozone dissous résiduel permet de contrôler la puissance du générateur d’ozone. La valeur seuil de la concentration d’ozone dissous résiduel est dépendante de l’espèce de poisson. Elle peut être fixée au départ à la valeur de la toxicité de l’ozone dissous résiduel retrouvée dans la littérature selon l’espèce. Une fois le traitement d’ozonation stabilisé (3 à 6 fois le temps de rétention hydraulique dans les bassins de grossissement), la valeur seuil peut être augmentée en observant l’effet de l’ozone sur les poissons. Une trop grande concentration d’ozone incite les poissons à sortir de l’eau ou à se regrouper à la fin du bassin (principe d’évitement d’une pollution).

L'ozonation de l'eau d'incubation des œufs permet de recirculer 100 % (sans les pertes) de l'eau. Un simple réacteur d'ozonation en colonne à bulle avec un diffuseur poreux ou un petit concentrateur suffit. Dans ce cas et pour des questions de sécurité, il faut prévoir un système de destruction de l'ozone sortant du réacteur de diffusion. Un principe de modulation de la concentration d'ozone dissous résiduel est proposé. Il est en 4 phases basé sur l'évolution des œufs jusqu'à l'alevinage.

Une fois l'installation, la mise en marche et l'optimisation de l'ozonation réalisée dans une pisciculture, d'autres recherches pourront être réalisées pour répondre aux problématiques de l'influence de l'ozonation sur l'augmentation du poids des poissons et la qualité gustative de la chair des poissons. À plus long terme, l'utilisation de l'ozone peut aussi être appliquée comme prétraitement d'autres technologies de traitement de l'eau et de valorisation des matières résiduelles de la pisciculture. En passant à des sources d'énergie renouvelable (telles que : biomasse, éolienne, panneaux solaires, géothermie, etc.), les incidences d'une production piscicole pourront être réduites au minimum et être plus écocompatibles avec son territoire.

BIBLIOGRAPHIE

Liste des références bibliographiques

1. Aguilar-Alarcón, P., Zhrebker, A., Rubekina, A. et al. (2022). Impact of ozone treatment on dissolved organic matter in land-based recirculating aquaculture systems studied by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Sci. Total Environ.* 843: 157009. doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157009. 10 p.
2. Akter, J., Lee, J., Kim, W. & Kim, I. (2022). Changes in Organics and Nitrogen during Ozonation of Anaerobic Digester Effluent. *Water.* 14(9):1425. doi: 10.3390/w14091425. *Environmental Technology*
3. Al-Shammari, S.M.H., Sana'a, A. M., & Kane, A. M. (2019). Evaluation the Ozone Treatment To Control the Infection of Saprolegniasis in *Cyprinus carpio* L. *Journal of Physics Conference Series* 1294: 062049. doi: 10.1088/1742-6596/1294/6/062049.
4. APHA. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater (23 ed.). *American Public Health Association*, Washington, DC.
5. Asbury, C., & Coler, R. (1980). Toxicity of Dissolved Ozone to Fish Eggs and Larvae. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 52(7), 1990–1996. <http://www.jstor.org/stable/25027661>.
6. AFNOR (2006). Norme XP T90-412. Qualité de l'eau – Recherche et dénombrement des staphylocoques pathogènes – Méthode par filtration sur membrane. *Association Française de Normalisation*.
7. Aziz, S. & Abdullah, S. (2021) Chapter 30 – Common bacterial diseases of fish: prevention and control strategies. In *Veterinary Pathobiology and Public Health*. Department of Zoology, Wildlife and Fisheries. University of Agriculture. Faisalabad, Pakistan. pp 352-366. doi: 10.47278/book.vpph/2021.030.
8. Bader, H. & Hoigné, J. (1982a). Colorimetric Method for the Measurement of Aqueous Ozone Based on the Decolorization of Indigo Derivatives. *Ozonation Manual for Water and Wastewater Treatment* (W.J. Masschelein, editor). John Wiley & Sons, New York.
9. Bader, H. & Hoigné, J. (1982b). Determination of Ozone in Water by the Indigo Method: A Submitted Standard Method. *Ozone Sci. & Eng.*, 4:4:169.
10. Baylar, A., & Ozkan, F. (2006). Applications of Venturi Principle to Water Aeration Systems. *Environmental Fluid Mechanics*, 6(4), 341–357. doi:10.1007/s10652-005-5664-9
11. Bailey, PS. (1978). Ozonation in Organic chemistry, Volume I. Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, Texas. doi: 10.1016/B978-0-12-073101-5.X5001-X
12. Bertolani, R. (1981). A new genus and five new species of Italian freshwater tardigrades. *Bollettino del Museo Civico di Storia Naturale di Verona*. 8: p.249–254.
13. Bin, A. & Roustan, M. (2000). Basic Chemical Engineering Concepts for the Design of Ozone Gas-Liquid Reactors. International Specialized Symposium IOA 2000. *Fundamental and Proceedings of Engineering Concepts for Ozone Reactor Engineering*. Toulouse, March 1-3. 99-130.
14. Blackburn, E. (2014). Analyse par utilisation de l'oxygène de différentes configurations d'un pilote ciblant la diffusion d'un gaz dans l'eau (École de technologie supérieure, Université du Québec,).

15. Blancheton, J.-P., Bosc P., Hussenot, J. M.-É., Roque D'Orbcastel, E. & Romain, D. (2009). Tendances pour la pisciculture européenne de demain: cages au large, systèmes en eau recirculée et systèmes intégrés. *Agriculture*, 18(2), 227-234. doi: 10.1684/agr.2009.0294.
16. Bollyky, L.J. (1974). *US patent*. no US3833492A. Stamford, CT: USPTO.
17. Bolton, D.C., Zee, Y.C., & Osebold, J.W. (1982). The biological effects of ozone on representative members of five groups of animal viruses. *Environmental Research*, 27(2), 476-484. doi:10.1016/0013-9351(82)90102-5
18. Bonacquisti, T.P. (2006). A drinking water utility's perspective on bromide, bromate, and ozonation. *Toxicology*. 221(2-3): 145-8. doi : 10.1016/j.tox.2006.02.010. 3 p.
19. Brueggemann, N., Puehmeier, T., Fiekensa, R. et al. (2017). Cooling Conditions of Ozone Generators. *OZONE: SCIENCE & ENGINEERING*. Vol. 39, NO. 3, p.196-201. doi: 10.1080/01919512.2017.1289466.
20. Bullock, G.L., Summerfelt, S.T., Noble, A.C., Weber, A.L., Durant, M.D., Hankins, J.A. (1997). Ozonation of a recirculating rainbow trout culture system I. Effects on bacterial gill disease and heterotrophic bacteria. *Aquaculture*. 158:1-2. p.43-55. doi: 10.1016/S0044-8486(97)00063-X.
21. Cain, WS., Schmidt, R. & Wolkoff, P. (2007). Olfactory detection of ozone and D-limonene: reactants in indoor spaces. *Indoor Air*. 17(5) : 337-347. doi: 10.1111/j.1600-0668.2007.00476.x. 11 p.
22. Can, E., Karacalar, U., Saka, S. & First, K. (2012). Ozone disinfection of eggs from gilthead seabream *Sparus aurata*, sea bass *Dicentrarchus labrax*, red porgy, and common dentex *Dentex dentex*. *Journal of Aquatic Animal Health*, 24(2), 129-133. doi: 10.1080/08997659.2012.675925.
23. Carletti, L., Botondi, R., Moschetti, R., Stella, E., Monarca, D., Cecchini, M., Massantini, R. (2013). Use of ozone in sanitation and storage of fresh fruits and vegetables. *Journal of Food, Agriculture & Environment*. 11(3-4): 585-589.
24. CCME, 2010. Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. *Canadian Council of Ministers of the Environment*.
25. CEAEQ. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2016). Recherche et dénombrement de *Pseudomonas aeruginosa* : méthode par filtration sur membrane. MA. 700 – PSE 1.0, Rév. 4, *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques*. 18 p.
26. CEAEQ. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2014). Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique. MA. 300 – Ions 1.3, révision 6. *Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques*, 14 p.
27. Cesari, Laetitia, Alain, Chamayou, Patrick, Cognet et al. (2022). Génie de la Réaction Chimique : les réacteurs homogènes. Master. CGP215 "Génie de la réaction chimique & Évaluation économique des procédés", Cnam Paris, France.
28. CEST. (2022). Les enjeux environnementaux, climatiques et sanitaires de l'élevage des animaux. Commission de l'éthique en science et en technologie. Gouvernement du Québec. Site : <https://www.ethique.gouv.qc.ca/fr/a-propos/commission/>. Consulté, le 20 juin 2023.
29. Chang, T.J., Chang, Y.S., Lee, W.T. & Shih, S.S. (2016). Flow uniformity and hydraulic efficiency improvement of deep-water constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 92, p.28-36.

30. Christensen, P.A., Yonar, T., Zakaria, K. (2013). The Electrochemical Generation of Ozone: A Review. *Ozone: Science & Engineering*. 35: 149–167. DOI: 10.1080/01919512.2013.761564
31. Claus, H. (2021). Ozone Generation by Ultraviolet Lamps. *Photochemistry and Photobiology*, 97(3), 471–476. <https://doi.org/10.1111/php.13391>
32. Colberg P.J. & Lingg A.J. (1978). Effect of ozonation on microbial fish pathogens, ammonia, nitrate, nitrite and BOD in simulated reuse hatchery water. *J. Fish. Res. Board Can.* 35: p.1290–1296. doi: 10.1139/f78-203.
33. Da Silva, L.M., De Faria, L.A. & Boodts, F.C. (2001). Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. *Pure Appl. Chem.*, 73(12), pp. 1871–1884. DOI: [10.1351/pac200173121871](https://doi.org/10.1351/pac200173121871).
34. Davidson, J., Good, C., Welsh, C. & Summerfelt, S.T. (2011a). The effects of ozone and water exchange rates on water quality and rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* performance in replicated water recirculating systems. *Aquacultural Engineering*, 44(3), p.80-96. doi: 10.1016/j.aquaeng.2011.04.001.
35. Davidson, J., Good, C., Welsh, C. & Summerfelt, S. T. (2011b). Abnormal swimming behavior and increased deformities in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* cultured in low exchange water recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 45(3), p.109-117.
36. Davidson, J., Summerfelt, S., Espmark, Å.M.O. et al. (2021). Effects of ozone on post-smolt Atlantic salmon (*Salmo salar*) performance, health, and maturation in freshwater recirculation aquaculture systems. *Aquaculture*. 533, 736208. doi: 10.1016/j.aquaculture.2020.736208.
37. De Vera, GA., Gernjak, W., Weinberg, H. et al. (2017). Kinetics and mechanisms of nitrate and ammonium formation during ozonation of dissolved organic nitrogen. *Water Research*. 108 (1): p.451-461. DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.021.
38. Dohnalek, D.A. & FitzPatrick, J.A. (1983). The chemistry of reduced sulfur species and their removal from groundwater supplies. *Journal - American Water Works Association*, 75(6), p.298–308. DOI: 10.1002/j.1551-8833.1983.tb05142.x
39. ECCC (2010). À propos de la couche d'ozone. Éditer par Environnement et Changement climatique Canada. Consulté le 5 août 2023. Site : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/pollution-atmospherique/enjeux/couche-ozone/appauvrissement-consequences/a-propos.html>.
40. ECCC (2013). Substances appauvrissant la couche d'ozone. Éditer par Environnement et Changement climatique Canada. Consulté le 5 août 2023. Site : <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/pollution-atmospherique/enjeux/couche-ozone/appauvrissement-consequences/substances.html>
41. El Meligy, O., Elemam, N. & Talaat, M. (2023). Ozone Therapy in Medicine and Dentistry: A Review of the Literature. *Dent. J.*, 11(8), 187. doi: 10.3390/dj11080187.
42. Elliott, D.G., Pascho, R.J. & Bullock, G.L. (1989). Developments in the control of bacterial kidney disease of salmonid fishes. *Dis. Aquat. Org.* Vol. 6: 201-215.
43. Eliasson, B., Hirth, M. & Kogelschatz, U. (1987). Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *J. Physics D: Applied Physics*. 20. (11). p.1421-1437. doi: 10.1088/0022-3727/20/11/010.

44. Elovitz, M.S. & von Gunten, U. (2008). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. *Ozone science & engineering*. 21: p.239-260. doi: 10.1080/01919519908547239.
45. Emerson, K., Russo, RC. et al. (1975). Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J Fish Res Board Can.* 32(12): p.2379–2383. doi: 10.1139/f75-274.
46. FAO. (2022). La situation mondiale des pêches et de l'aquaculture 2022. Vers une transformation bleue. Rome, FAO. ISSN 1020-5497. doi :10.4060/cc0461fr. 294 p.
47. Fernández-Benítez, M. J., Ortiz-Santaliestra, M. E., Lizana, M., & Diéguez-Uribeondo, J. (2008). Saprolegnia diclina: another species responsible for the emergent disease 'Saprolegnia infections' in amphibians. *FEMS Microbiology Letters*, 279(1), p.23-29. doi: 10.1111/j.1574-6968.2007.01002.x.
48. Forneris, G., Bellardi, S., Palmegiano, G.B. et al. (2003). The use of ozone in trout hatchery to reduce saprolegniasis incidence. *Aquaculture*. 221(1-4), p.157-166. doi: 10.1016/S0044-8486(02)00518-5.
49. Gaia, F. & Menth, A. (1982). New High-Power Ozone Generators and their Application in Industry. *Ozone Sci. Eng.* 4 (1982) 207–214.
50. Gamisans, X., Sarrà, M. & Lafuente, F.J. (2004). Fluid flow and pumping efficiency in an ejector-venturi scrubber. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 43(2): p.127-136. doi: 10.1016/S0255-2701(03)00104-1.
51. Gao, Y., Yutong, D., Wei, F., Tiantian, G., Mingxin, H., Wu, Y., Suiyi, Z., Wengang, A. (2019). Intensifying ozonation treatment of municipal secondary effluent using a combination of microbubbles and ultraviolet irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*. 26: 1915–21924. DOI: 10.1007/s11356-019-05554-8.
52. Gardoni, D., Vailati, A. & Canziani, R. (2012). Decay of Ozone in Water: A Review. *Ozone: Science & Engineering*. 34:4, p.233-242, doi: 10.1080/01919512.2012.686354.
53. Gera, H. & Bhasin, M. (2023). Photochemical smog-a review. *J. Sci., Res. Teaching*. 2(7): p.210-228.
54. Goddard, W.A., Hay, P. & Dunning, T. (1973). Theoretical Evidence for Bound Electronic Excited States Ozone. *Chemical Physical Letters*. 23(4): p.457-462. doi: 10.1016/0009-2614(73)89001-3.
55. Godin-Beekmann, S. (2015). L'ozone stratosphérique. *L'actualité chimique*. 397-398 : p.86-90.
56. Gomella, C. (1967). Diffusion de l'ozone dans l'eau. La houille blanche. *LHB: Hydroscience Journal*. 4: p.439-448. doi : 10.1051/lhb/1967035.
57. Gonçalves, A.A. & Gagnon, G.A. (2011). Ozone application in recirculating aquaculture system: an overview. *Ozone: Science and Engineering*. 33(5): p.345-367. doi: 10.1080/01919512.2011.604595.
58. Good, C., Davidson, J., Welsh, C., Snekvik, K. & Summerfelt, S. (2011). The effects of ozonation on performance, health and welfare of rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* in low-exchange water recirculation aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 44(3), p.97-102. doi: 10.1016/j.aquaeng.2011.04.003.
59. Gottschalk, C., Libra, J.A. & Saupe, A. (2010). Ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its applications (2nd ed.). Weinheim, Chichester: Wiley-VCH; John Wiley . doi: 10.1002/9783527628926.

60. Gregory, D. & Carlson, K. (2001). Ozonation of Dissolved Manganese in the Presence of Natural Organic Matter. *Ozone: Science & Engineering*, 23:2, p.149-159, doi: 10.1080/01919510108961997
61. Hach (2023). Water Analysis Handbook. <https://www.hach.com/resources/water-analysis-handbook?origin=footer&c1=customer-service&c2=water-analysis-handbook&clickedon=water-analysis-handbook>
62. Hansen, H.K., Neira, Z., Gutiérrez, C. et al. (2022). As(III)-to-As(V) oxidation in copper smelter wastewater by in situ-generated ozone. *Chemical Engineering & Technology*. 45: p.1201-1206. doi: 10.1002/ceat.202100584.
63. Hashem, T.M., Zirlwagen, M. & Braun, A.M. (1997). Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using one VUV light source. *Water Science and Technology*. 35(4): 41-48.
64. Hébert S. et Légaré S. (2000). *Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau*, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement. envirodoq n° ENV-2001-0141, rapport n° QE-123. 24 p.
65. Hermosilla, D., Merayo, N., Gasco, A., Blanco, A. (2015). The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environ Sci. Pollut. Res.* 22:168–191. DOI 10.1007/s11356-014-3516-1
66. Hinzelin, F., & Block, J. C. (1985). Yeasts and filamentous fungi in drinking water. *Environmental Technology Letters*. 6(1-11), p.101-106. doi: 10.1080/09593338509384324.
67. Hirth, M. (1987). *Us Patent*. no US4690803. USPTO.
68. Hofmann, R. & Andrews, R.C. (2001). Ammoniacal bromamines: a review of their influence on bromate formation during ozonation. *Water Research*. 35(3) : p.599-604. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00319-5.
69. Hoigné, J. (1988). The Chemistry of Ozone in Water. *Springer US*. p.121-141. doi: 10.1007/978-1-4684-8556-1_11
70. Hoigné, J. & Bader, H. (1975). Ozonation of water: role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates. *Science*. 190: p.782-784. doi: 10.1126/science.190.4216.782.
71. Hoigné, J. & Bader, H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*. 10(5). p.377-386. doi: 10.1016/0043-1354(76)90055-5.
72. Hoigné, J. & Bader, H. (1978). Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *9th International Conference on Water Pollution Research*, Stockholm, Sweden, p.657-671. S.H. JENKINS. doi: 10.1016/B978-0-08-022939-3.50055-6.
73. Hoigné, J. & Bader, H. (1979). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone: Science & Engineering* 1: p.73-85. doi: 10.1080/01919517908550834.
74. Hoigné, J. & Bader, H. (1980). Bestimmung von Ozon und Chlordioxid im Wasser mit der Indigo-Method. *Vom Wasser*. 55:261.
75. Hoigné, J. & Bader, H. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*. 15(4): 449-456. doi: 10.1016/0043-1354(81)90054-3
76. Hoigné, J. & Bader, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds. *Water Research*. 17(2). p.173-183. doi: 10.1016/0043-1354(83)90098-2.

77. Hoigné, J., Bader, H., Haag, W.R. & Staehelin, J. (1985). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals. *Water research*. 19 (8): p.993-1004. doi: 10.1016/0043-1354(85)90368-9.
78. Holan, A.B., Good, C., & Powell, M.D. (2020) Health management in recirculating aquaculture systems (RAS). *Aquaculture Health Management*, 281–318. DOI:10.1016/b978-0-12-813359-0.00009-9.
79. Hostachy, J.C., Métais, A., Germer, E., van Wyk, B. (2012). Pulp bleaching with ozone industrial achievements & perspectives. 28: 34-43.
80. Hostachy, J.C., Van Wyk, B., Metais, A. (2014). The use of ozone in the pulp and paper industry. *Paper Asia*, 30(2):22-28.
81. Hu, J., Li, D., Liu, Q., Tao, Y., He, X., Wang, X., . . . Gao, P. (2009). Effect of organic carbon on nitrification efficiency and community composition of nitrifying biofilms. *Journal of environmental sciences*, 21, 387-394. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62281-0
82. Huang, Z. (2009). Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation. (thèse de doctorat, INSA, Toulouse, France).
83. Huber, P., Jiang, Z., van Lierop, B. & Berry, R. (2006). How does ozone in chlorine dioxide stages affect bleached yield of kraft pulp?. *Annual meeting - Pulp and Paper Technical Association of Canada*, Vol. 92, No. C, p. 219.
84. Huibers, D., Th., A., McNabney, R. & Halfon, A. (1969). Ozone Treatment of Secondary Effluents from Waste-water Treatment Plants. U.S. *Department of the Interior, Federal Water Pollution Control Administration*. 62p.
85. Hussain, K., Vambol, V., Yeremenko, S., Sydorenko, V. (2022). Advancement in Ozone base wastewater treatment technologies: Brief review. *Ecological Questions*, 33. 2: p.7–19. doi: 10.12775/EQ.2022.10.
86. Hwang, M.J., Cha, J. & Kim, ES. (2021) The Water Quality Management for Recirculating Aquaculture System by Applying Nano Adsorption Technology. *J Nanosci. Nanotechnol.* 21(7):3975-3979. doi: 10.1166/jnn.2021.19202.
87. Inoue, E. & Sugino, K. (1959). Inhibiting Action of Hydrocarbons on Ozone Formation by Silent Electrical Discharge. *Advances in Chemistry*, p.313-316. doi: 10.1021/ba-1959-0021.ch041
88. Jahan, B.N., Li, L. & Pagilla, K.R. (2021). Fate and reduction of bromate formed in advanced water treatment ozonation systems: A critical review. *Chemosphere*. 266(128964). doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128964. 12 p.
89. Johnson, N.C., Manchester, S., Sarin, L et al. (2008). Mercury Vapor Release from Broken Compact Fluorescent Lamps and In Situ Capture by New Nanomaterial Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* 42, 15. p.5772–5778. doi: 10.1021/es8004392.
90. Jung, J-S. & Moon, J-D. (2008). Corona discharge and ozone generation characteristics of a wire-plate discharge system with a glass-fiber layer. *Journal of Electrostatics*. 66(5–6). p.335-341. doi: 10.1016/j.elstat.2008.02.003.
91. Jusoh, H.H.W., Kasan, N.A., Manan, H. et al. (2023). Chicken eggshell as an innovative bioflocculant in harvesting biofloc for aquaculture wastewater treatment. *J. Renewable Materials*. 11 (5) : p.2321-2332. doi: 10.32604/jrm.2023.026086.
92. Kass, W. (2018). Tracing technique in geohydrology. *Routledge*.

93. Kestin, J., Sokolov, M., & Wakeham, W. A. (1978). Viscosity of liquid water in the range -8°C to 150°C . *Journal of physical and chemical reference data*, 7(3), 941-948. doi: 10.1063/1.555581.
94. Kim, J.G., Yousef, A. E. & Khadre, M A. (2003). Ozone and its current and future application in the food industry. *Advances in food and nutrition research*, 45:167–218. doi: 10.1016/s1043-4526(03)45005-5.
95. King, R.K. (2001). The Presence of Bacterial Pathogens in Biofilms of Recirculating Aquaculture Systems and Their Response to Various Sanitizers. (PhD Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia).
96. Klauson, D. (2005). Physical and Chemical Properties of Ozone. *Ozone Sci. Technology*. Chapter 3. Edi.: R. Munter and A.J. Cockfield. api.semanticscholar.org/CorpusID:235810218. 10 p.
97. Klein, HP. (1988). Ozone in Water Treatment Processes. *Process Technologies for Water Treatment*. Springer, Boston, MA. p.145-156. doi: 10.1007/978-1-4684-8556-1_13.
98. Kogelschatz, U. (1988). Advanced Ozone Generation. *Springer US*. p. 87-118.
99. Kogelschatz, U., Eliasson, B., & Hirth, M. (1988). Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms. *Ozone: Science & Engineering*, 10(4), p.367-377. doi: 10.1080/01919518808552391.
100. Kolářová, J., Křišťan, J., Malinovskyi, O., Velíšek, J., Stará, A., Rahimnejad, S., Policar, T. (2021). Effects of ozonation on water quality and pikeperch (*Sander lucioperca*) performance in a recirculating aquaculture system. *Czech Journal of Animal Science*, 66, 2021 (09): 381–390. <https://doi.org/10.17221/54/2021-CJAS>
101. Krasner, S.W., Glaze, W.H., Weinberg, H.S. et al. (1993). Formation and Control of Bromate During Ozonation of Waters Containing Bromide. *Journal American Water Works Association*. 85: p.73-81. doi: 10.1002/j.1551-8833.1993.tb05923.x.
102. Kuhn, D.D., Smith, S.A., Scott, D.T. & Taylor, D.P. (2017). Ozone Application in Aquaculture. FST-244P. *Virginia Cooperative Extension Publications*.
103. Kumar, P., Brar, S. K., & Cledon, M. (2022). A computational fluid dynamics approach to predict the scale-up dimension of a water filter column. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 5, 100201.
104. Kurniawan, S.B., Imron, F.M., Sheikh, A.R. et al. (2023). Coagulation–flocculation of aquaculture effluent using biobased flocculant: From artificial to real wastewater optimization by response surface methodology. *J. Water Proc. Eng.*, 53: 103869. doi: 10.1016 /j.jwpe.2023.103869. 20 p.
105. Laine, C., Ollikainen, M., Kankainen, M., et al. (2023). Social net benefits from aquaculture production: A comparison of net cage cultivation and recirculating aquaculture systems. *Aquaculture Economics & Management*. doi: 10.1080/13657305.2023.2222681.
106. Lakovides, I.C., Kordatou, I.M., Moreira, N.F.F., et al. (2019). Continuous ozonation of urban wastewater: Removal of antibiotics, antibiotic-resistant *Escherichia coli* and antibiotic resistance genes and phytotoxicity. *Water Research*. 159(333e347): p.333-347. doi: 10.1016/j.watres.2019.05.025.
107. Lalonde, B. A., Ernst, W., & Garron, C. (2015). Formaldehyde Concentration in Discharge from Land Based Aquaculture Facilities in Atlantic Canada. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94(4), p.444-447. doi: 10.1007/s00128-015-1493-9.

108. Langlais, B., Reckhow, D.A. & Brink, D.R. (1991). *Ozone in Water Treatment Application and Engineering*. 1st Edition, Lewis Publishers. New York. DOI: 10.1201/9780203744635. 592 p.
109. Leal, J.F., Neves, M.G.P.M.S., Santos, E.B.H. & Esteves, V I. (2018). Use of formalin in intensive aquaculture: properties, application and effects on fish and water quality. *Aquaculture*, 10(2), p.281-295. doi: 10.1111/raq.12160.
110. Lee, J.S., Park, J.S., Alexander, L.A., et al. (2004). *US Patent*. no US6730277B2. USPTO.
111. Lee, S., Shin, E., Kim, S. H. & Park, H. (2011). Dead zone analysis for estimating hydraulic efficiency in rectangular disinfection chlorine contactors. *Environmental Engineering Science*, 28(1), p.25-33.
112. Legube, B., Nompex, Ph., Nadeau I., Doré M. (1992). Ozonation of Nucleic Acid Constituents. *Ozone: Science & Engineering*, 14:5, pages 407-425. DOI: [10.1080/01919512.1992.10555717](https://doi.org/10.1080/01919512.1992.10555717)
113. Lénès, D., Deboosere, N., Ménard-Szczebara, F., Jossent, J., Alexandre, V., Machinal, C., Vialette, M. (2010). Assessment of the removal and inactivation of influenza viruses H5N1 and H1N1 by drinking water treatment. *Water Research*, 44 (8), 2473-2486. doi: 10.1016/j.watres.2010.01.013.
114. Lenntech. *Purification et traitement de l'eau*. Consulté le 31 janvier 2024, de <https://www.lenntech.fr/ozone/ozone-decomposition.htm#ixzz89oHiYAJ8>
115. Li, B. & Bishop, P. (2002). Oxidation-reduction potential (ORP) regulation of nutrient removal in activated sludge wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 46(1-2), p.35-39.
116. Li, H., Cui, Z., Cui, H., et al. (2023). Hazardous substances and their removal in recirculating aquaculture systems: A review. *Aquaculture*. 569 : 739399. doi: 10.1016/j.aquaculture.2023.739399. 19 p.
117. Li, H., Li, H., Huang, X., et al. (2020). Numerical and experimental study on the internal flow of the venturi injector. *Processes*, 8(1), 64.
118. Lide, D.R. (2007). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th edition. Taylor & Francis.
119. Liltved, H, Hektoen, H. & Efraimsen, H. (1995). Inactivation of bacterial and viral fish pathogens by ozonation or UV irradiation in water of different salinity. *Aquacultural Engineering*, Vol. 14 (2). p.107-122. doi: 10.1016/0144-8609(94)P4430-J.
120. Liltved, H., Hektoen, H. & Efraimsen, H. (1995). Inactivation of bacterial and viral fish pathogens by ozonation or UV irradiation in water of different salinity. *Aquacultural Engineering*. 14(2), 107-122. [https://doi.org/10.1016/0144-8609\(94\)P4430-J](https://doi.org/10.1016/0144-8609(94)P4430-J).
121. Lindholm-Lehto, P. (2023) Water quality monitoring in recirculating aquaculture systems. *Aquaculture, Fish and Fisheries*, 3, 113–131. <https://doi.org/10.1002/aff2.102>
122. Lim, S., Barrios, B., Minakata, D. & von Gunten, U. (2023). Reactivity of Bromine Radical with Dissolved Organic Matter Moieties and Monochloramine: Effect on Bromate Formation during Ozonation. *Environmental science and technology*. 57(47), 18658–18667p doi: 10.1021/acs.est.2c07694. 10 p.
123. Lim, S., Shi, JL., von Gunten, U., McCurry, DL. (2022). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research*. 213: 118053. doi: 10.1016/j.watres.2022.118053.

124. Louarn, H., & Webb, D.J. (1998). Effets négatifs de pH extrêmes sur le développement embryonnaire et larvaire du brochet *Esox lucius* L.. *Bulletin Français De La Pêche Et De La Pisciculture*, 350-351, 325–336. <https://doi.org/10.1051/kmae:1998008>
125. Mansour, M., Liu, Z., Janiga, G. & al. (2017). Numerical study of liquid-liquid mixing in helical pipes. *Chemical Engineering Science*, 172. p.250-261. doi: 10.1016/j.ces.2017.06.015.
126. MAPAQ. (2019). Portrait-diagnostic sectoriel sur l'aquaculture en eau douce au Québec. *Gouvernement du Québec, Direction des analyses et des politiques des pêches et de l'aquaculture*. ISBN 978-2-550-83813-5. 22 p.
127. MAPAQ (2021). Campagne 10 - La biosécurité pisciculture. Programme intégré de santé animale du Québec. Faculté de médecine vétérinaire. Université de Montréal. Pub. : *Ministère de l'agriculture des pêcheries et de l'alimentation du Québec*. 21-0020. 4 p.
128. MAPAQ. (2022). Pêches et aquaculture commerciales au Québec en un coup d'œil portrait statistique. Édition 2020. *Gouvernement du Québec, Direction des analyses et des politiques des pêches et de l'aquaculture*. 30 p.
129. Marcotte, P., Aubé, E., Dubé, C. & Neculita, C. M. (2021). Performance of microbubbles ozonation for the removal of nitrogen-based contaminants in mine impacted water. *Proceedings of the Symposium on Mines and the Environment*, Rouyn-Noranda.
130. MarketWatch. *Corona discharge ozone generator market*. Consulté en 2023 de <https://www.marketwatch.com/press-release/air-corona-discharge-ozone-generator-market-share-and-forecast-till-2030-2023-06-12>.
131. Martin, N. & Galey, C. (1994). Use of static mixer for oxidation and disinfection by ozone. *Ozone: science & engineering*, 16(6): p.455-473.
132. Martins, C. I. M., Eding, E. H., Verdegem, M. C. J. & al. (2010). New developments in recirculating aquaculture systems in Europe: A perspective on environmental sustainability. *Aquacultural Engineering*, 43(3), p.83-93. doi: 10.1016/j.aquaeng.2010.09.002.
133. McPhee, D., Duhaime, J., Tuen, A. et Parsons, G.J. (2017). R&D en aquaculture au Canada de 2015. *Association Aquacole du Canada*, Publication 25.
134. Meinwald, J. (1955). *Chemical Sciences*. **88**: 1889-1920.
135. Melnik, L.O., Vakulenko, V.F., Saprykina, M.M. and Sova, A.M. (2021). Change of the Oxidation-Reduction Potential of Model and Natural Waters in the Ozone Disinfection Process. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 43(1): p.85–91. doi : 10.3103/S1063455X21010094.
136. Meng, M.X. & Hsieh, J.S. (2000). Improved ozone efficiency at reduced charges - an electrochemical model and new experimental approach. *Tappi J.*, 83(9): 67.
137. Mennad, B., Harrache, Z., Yanallah, K. et al. (2014). Effect of the anode material on ozone generation in corona discharges. *Vacuum*, 104. p.29-32. doi: 10.1016/j.vacuum.2013.12.005.
138. Menut, L., Cholakian, A., Siour, G. et al. (2023). Impact of landes forest fires on air quality in france during the 2022 summer. *Atm. Chem. Phys.* 23(13): p.7281-7296. doi : 10.5194/acp-23-7281-2023
139. Merle, T. (2009). Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. 178 p.
140. Meyek, F.I., Warren, J. W. & Carey, T.G. (1983). A guide to integrated fish health management in the Great Lakes basin. *Great Lakes Fishery Commission*. Michigan. Pub. 83-2: 272 p.

141. Miao, H. & Tao, W. (2009). The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. *Separation and Purification Technology*, 66(1), p.187–193. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.11.008.
142. MNR Ontario (Ministère des Richesses naturelles et des Forêts) (2009). Fish Culture Technical Bulletin: Best Management Practice. Bulletin 2009-1. *Ministry of Natural Resources*. Division de la gestion des ressources naturelles. 9 p.
143. Moody, L.F. (1944). Friction factors for pipe flow. *Transactions of the ASME*, 66 (8). p.671–684.
144. Morin, R. (2006). Lois et règlements relatifs à l'aquaculture d'eau douce. Document d'information. MAPAQ. Repéré à <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Peche>
145. Morin, R. (2012). Qualité de l'eau requise pour l'élevage des salmonidés. Document d'information DADD-14. MAPAQ. 25 p. Repéré à <http://www.mapaq.gouv.qc.ca/Fr/Peche>.
146. Morrison, C.M., Hogard, S., Pearce, R. et al. (2023). Critical Review on Bromate Formation during Ozonation and Control Options for Its Minimization. *Environ. Sci. Technol.* DOI: 10.1021/acs.est.3c00538. 17 p.
147. Muroyama, K., Norieda, T., Morioka, A., & Tsuji, T. (1999). Hydrodynamics and computer simulation of an ozone oxidation reactor for treating drinking water. *Chemical Engineering Science*, 54(21), 5285–5292. doi:10.1016/s0009-2509(99)00252-3
148. Nghi, N.H., Cuong, L.C., Dieu, T.V., Ngu, T. & Oanh, D.T.Y. (2018). Ozonation process and water disinfection. *Vietnam Journal of Chemistry*, 56(6), p.717–720. doi: 10.1002/vjch.201800076.
149. Nicomel, N.R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., Du Laing, G. (2016). Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 13(1):62. doi: 10.3390/ijerph13010062.
150. Nielsen, S.S., Alvarez, J., Calistri, P., Canali, E., Drewe, J. A., Garin-Bastuji, B., Rojas, J. L. G., Gortázar, C., Herskin, M. S., Michel, V., Miranda, M. Á., Padalino, B., Pasquali, P., Roberts, H. C., Spoolder, H., Ståhl, K., Velarde, A., Viltrop, A., Winckler, C., ... Bicout, D. J.. (2023). Assessment of listing and categorisation of animal diseases within the framework of the Animal Health Law (Regulation (EU) No 2016/429): infectious pancreatic necrosis (IPN). *EFSA Journal*, 21(6). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.8028>
151. Orlov, V., Elmghari-Tabib, M., Morvan, J.M. & Martin, G. (1983). *Ozonation of urea in waters*. *Environmental Technology*. 4(12) : p.491-498. doi: 10.1080/09593338309384238 ISSN: 0143-2060.
152. Oxidation technologie (2017). *Ozone production from UV*. consulté en 2023 <https://www.oxidationtech.com/ozone/ozone-production/uv-lamp.html>.
153. Park, J.S., et al., (2001). Development of small and efficient ozone generators using corona discharge, *5th Korea-Russia International Symposium on Science and Technology*. Proceedings. KORUS 2001 (Cat. No.01EX478), Tomsk, Russia, 1:282-284, doi: 10.1109/KORUS.2001.975124.
154. Peleg, M. (1976). The chemistry of ozone in the treatment of water. *Water Research*, 10(5): p.361-365.
155. Persson, J., Somes, N. & Wong, T. (1999). Hydraulic efficiency of constructed wetlands and ponds. *Water Science and Technology*, 40(3), p.291-300.

156. Pfeiffer, T., Osborn, A. & Davis, M. (2008). Particle sieve analysis for determining solids removal efficiency of water treatment components in a recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering*, 39, p.24-29. doi: 10.1016/j.aquaeng.2008.05.003.
157. Pickering, A.D. & Willoughby, L.G. (1982). Saprolegnia infections of salmonid fish. *Freshwater Biological Association*.
158. Pinkernell, U. & von Gunten, U. (2001). Bromate Minimization during Ozonation: Mechanistic Considerations. *Environmental Science and Technology*. 35(12): p.2525-2531. doi: 10.1021/es001502f.
159. Powell, A. & Scolding, J. W. S. (2018). Direct application of ozone in aquaculture systems. *Reviews in Aquaculture*, 10(2), p.424-438. doi: 10.1111/raq.12169.
160. Powell, A., Chingombe, P., Lupatsch, I. et al. (2015). The effect of ozone on water quality and survival of turbot (*Psetta maxima*) maintained in a recirculating aquaculture system. *Aquacultural Engineering*, 64, p.20-24. doi: 10.1016/j.aquaeng.2014.11.00.
161. Rahmadi, P. & Kim, Y. (2014). Effects of different levels of ozone on ammonia, nitrite, nitrate, and dissolved organic carbon in sterilization of seawater. *Desalination and Water Treatment*. 52(22-24). doi: 10.1080/19443994.2013.803702.
162. Rakness, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C.M. and Somiya, I. (1996). Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. *Ozone science & engineering*. 18. 209-229.
163. Regalado-Méndez, A., Mentado-Morales, J., Vázquez, C. E., Martínez-Villa, G., Cordero, M. E., Zárate, L. G., Peralta-Reyes, E. (2018). Modeling and Hydraulic Characterization of a Filter-Press-Type Electrochemical Reactor by Using Residence Time Distribution Analysis and Hydraulic Indices. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(10). doi: doi:10.1515/ijcre-2017-0210.
164. Règlement sur la qualité de l'eau potable. RLRQ, c. Q-2, r. 40, art. 5.
165. Reisz E., Leitzke A., Jarocki A., Irmscher R., & von Sonntag, C. (2008). Permanganate formation in the reactions of ozone with Mn(II): a mechanistic study. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 57(6), 451-464. doi: 10.2166/aqua.2008.091
166. Roberts, R. J., & Autheville, P. (1979). Pathologie du poisson. Dans 9. *Mycologie des téléostéens* (pp. 205-216). Paris: Maloine.
167. Rojas, M.N. (2011). Research on ozone application as disinfectant and action mechanisms on wastewater microorganisms. Dans Méndez A. (Ed.) *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. 263-271.
168. Rositano, J., Newcombe, G., Nicholson, B. and Sztajn bok, P. (2001). Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Water Research*. 35(1): 23-32. doi: 10.1016/s0043-1354(00)00252-9. PMID: 11257877.
169. Rubin, M.B. (2001). The history of ozone. the schönbein period, 1839-1868., *Bull. Hist. Chem*. 26(1): 40-56
170. Rulken, W.H., Bruning, H., Boncz, M.A. (2005). Optimisation of Reactor Technology for Selective Oxidation of Toxic Organic Pollutants in Wastewater by Ozone. In: Mournighan, R., Dudzińska, M.R., Barich, J., Gonzalez, M.A., Black, R.K. (eds) *Chemistry for the Protection of the Environment*

4. *Environmental Science Research*, 59. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/0-387-27448-0_21
171. Rutala, W., Weber, D. & the Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee (HICPAC). (2019). Guideline for Disinfection and Sterilization in Healthcare Facilities. Centers for Disease Control and Prevention (US-CDC). <https://www.cdc.gov/infectioncontrol/guidelines/disinfection/>.
172. Ryskie, S., Bélanger, E., Neculita, C.M., Couture, P. and Rosa, E. (2023). Influence of ozone microbubble enhanced oxidation on mine effluent mixes and *Daphnia magna* toxicity. *Chemosphere*. 329 : 138559. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2023.138559. 13 p.
173. Sabah, M.H., & Sana'a, A.M. (2018). Effect of ozonated water treatment on clinical signs, survival rate and histopathological alterations in common carp, *Cyprinus carpio* L. infected with *Saprolegnia* spp. *Pakistan Journal of Biotechnology*, 15(2), 273-281.
174. Sandoval-Sierra, J. V., Latif-Eugenin, F., Martín, M. P., Zaror, L., & Diéguez-Uribeondo, J. (2014). *Saprolegnia* species affecting the salmonid aquaculture in Chile and their associations with fish developmental stage. *Aquaculture*, 434, 462-469. doi: 10.1016/j.aquaculture.2014.09.005.
175. Sano, T. (1995). Viruses and viral diseases of salmonids. *Aquaculture*. 132 (1–2). p. 43-52. doi: 10.1016/0044-8486(94)00372-U.
176. Schmitt, A., Mendret, J., Roustan, M. & Brosillon, S. (2020). Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review. *Science of The Total Environment*. 729, 138664. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.138664. 21 p.
177. Schuur, A.M. (2003). Evaluation of biosecurity applications for intensive shrimp farming. *Aquacultural Engineering*, 28(1-2), 3-20. doi: 10.1016/s0144-8609(02)00053-5.
178. Scott, D.B.M. & Leshner, E.C. (1962). Effect of ozone on survival and permeability of *Escherichia coli*. *Journal of Bacteriology*, 85(October), p.567-576. doi: 10.1002/path.1700850242.
179. Sharrer, M. J., & Summerfelt, S. T. (2007). Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system. *Aquacultural Engineering*, 37(2), p.180-191. doi: 10.1016/j.aquaeng.2007.05.001
180. Silva, L.M.D., Santana, M.H. & Boodts, J.F. (2003). Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. *Quimica Nova*, 26, p.880-888. doi: 10.1590/S0100-40422003000600017.
181. Sinanis, S., Wix, A., Ana, L. & Schaber, K. (2008). Characterization of sulphuric acid and ammonium sulphate aerosols in wet flue gas cleaning processes. *Chemical Engineering and Processing*, 47 (1). p22-30. doi: 10.1016/j.cep.2007.07.011.
182. Sjöback, R., Nygren, J. & Kubista, M. (1995). Absorption and fluorescence properties of fluorescein. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 51(6), p.L7-L21. doi: 10.1016/0584-8539(95)01421-P.
183. Smart, P.L. & Laidlaw, I.M.S. (1977). An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Research*, 13(1), p.15-33. doi: 10.1029/wr013i001p00015.
184. Spiliotopoulou, A., Martin, R., Pedersen, L.F. & Andersen, H.R. (2017). Use of fluorescence spectroscopy to control ozone dosage in recirculating aquaculture systems. *Water Res.*, 111:357-365. doi: 10.1016/j.watres.2016.12.036.

185. Spiliotopoulou, A., Rojas-Tirado, P., Chhetri, R.K. & al. (2018). Ozonation control and effects of ozone on water quality in recirculating aquaculture systems. *Water Research*, 133:289-298. DOI: 10.1016/j.watres.2018.01.032."
186. Staehelin, J. & Hoigné, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16(10): p.676-681. DOI: 10.1021/ES00104A009.
187. Staehelin, J. & Hoigné, J. (1985). Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.* p.1206-1213. DOI: 10.1021/es00142a012
188. Statistique Canada. (2022). *La production et la valeur de l'aquaculture*. Tableau 32-10-0107-01. Site : <https://www150.statcan.gc.ca/t1/tbl1/fr/tv.action?pid=3210010701>. Consulté le 20 décembre 2022.
189. Stoskopf, M.K. (2015). Chapter 21 - Biology and Management of Laboratory Fishes, Editor(s): Fox J., Anderson L., Otto G., Pritchett-Corning K., Whary M., In American College of Laboratory Animal Medicine, Laboratory Animal Medicine (Third Edition). Academic Press. pp 1063-1086. ISBN 9780124095274. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409527-4.00021-3>.
190. Strauss, E. A., & Lamberti, G. A.. (2000). Regulation of nitrification in aquatic sediments by organic carbon. *Limnology and Oceanography*, 45(8), 1854–1859. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.8.1854>
191. Stubblefield, W., Garrison, T. D., Hockett, J. R., Brinkman, S. F., Davies, P. H., & McIntyre, M. W. (1997). Effects of water hardness on the toxicity of manganese to developing brown trout (*Salmo trutta*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16. doi: 10.1897/1551-5028(1997)016<2082:EOWHOT>2.3.CO;2
192. Stucki, S., & Baumann, H. (1988). *Application of Electrochemical Ozone Generators in Ultrapure Water Systems* (pp.191–201). https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8556-1_19
193. Stucki, S., Theis, G., Kötz, R. et al. (1985). In Situ Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. *J. Electrochem. Soc.* 132 (2), p.367-371. doi: 10.1149/1.2113840.
194. Summerfelt, R.C. (2000). Water quality considerations for aquaculture. Department of animal ecology. Iowa State University. 2-7.
195. Summerfelt, S.T. & Hochheimer, J. (1997) Review of Ozone Processes and Applications as an Oxidizing Agent in Aquaculture, *The Progressive Fish-Culturist*, 59:2, 94-105, DOI: 10.1577/1548-8640.
196. Summerfelt, S.T., Sharrer, M.J., Tsukuda, S.M. & Gearheart, M. (2009). Process requirements for achieving full-flow disinfection of recirculating water using ozonation and UV irradiation. *Aquacultural Engineering*, 40(1), p.17-27. doi: 10.1016/j.aquaeng.2008.10.002.
197. Summerfelt, S.T. (2003). Ozonation and UV irradiation-an introduction and examples of current applications. *Aquacultural Engineering*, 28. p.21-36. doi: 10.1016/S0144-8609(02)00069-9.
198. Summerfelt, S.T., Bebak, J. & Tsukuda, S. (2001). Chapter 6. Controlled Systems: Water Reuse and Recirculation. in *Fish Hatchery Management*, G. Wedenmeyer, Editor. p.285-395.
199. Summerfelt, S.T., Sharrer, M.J., Hollis, J., Gleason, L.E. & Summerfelt, S.R. (2004). Dissolved ozone destruction using ultraviolet irradiation in a recirculating salmonid culture system. *Aquacultural Engineering*, 32. p.209–223.

- 200.Suslow, T. (2004). Oxidation-Reduction Potential (ORP) for Water Disinfection Monitoring, Control, and Documentation. Publication 8149. University of California.
- 201.Swann, L. (1997). A fish farmer's guide to understanding water quality. West Lafayette, IN, USA: Aquaculture Extension, Illinois-Indiana Sea Grant Program. Fact Sheet AS-503. *WATER QUALITY*.
- 202.Tarazona, J.V. & Muñoz, M.J. (1995). Water quality in Salmonid culture. *Reviews in Fisheries Science*, 3(2), 109–139. doi:10.1080/10641269509388569.
- 203.Tabershaw, I. R. (Ed.). (1972). *The toxicology of beryllium* (No. 2173). US Department of Health, Education, and Welfare, Health Services and Mental Health Administration, National Institute for Occupational Safety and Health. 50p.
- 204.Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D., & Metcalf E. (2003). Wastewater engineering : treatment and reuse (Fourth edition / Tata McGraw-Hill edition ed.). Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited.
- 205.Tedesco, P., Saraiva, M., Sandoval-Sierra, J. V. et al. (2021). Evaluation of Potential Transfer of the Pathogen *Saprolegnia parasitica* between Farmed Salmonids and Wild Fish. *Pathogens*, 10(8), 926. doi: 10.3390/pathogens10080926.
- 206.Thoen, E., Evensen, Ø. & Skaar, I. (2010). Microwell enumeration of viable Saprolegniaceae in water samples. *Mycologia*, 102(2), p.478-485. doi: 10.3852/09-027.
- 207.Tomiyasu, H., Fukutomi, H. & Gordon, G. (1985). Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*. 24 (19), p.2962-2966. doi: 10.1021/ic00213a018.
- 208.Udrea, I. & Avramescu, S. (2004). Catalytic Oxidation of SCN–and CN–Ions from Aqueous Solutions. *Environmental Technology*, 25(10), p.1131–1141. Doi: 10.1080/09593332508618379.
- 209.USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1991). *Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems Using Surface Water Sources*. 580p.
- 210.USEPA (2006). *National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule*. Repéré à <https://www.federalregister.gov/>
211. Vezzu, G., Lopez, J., Frielich, A., Becker, K. (2009). Optimization of Large-Scale Ozone Generators IEEE Transactions on Plasma Science, 37(6), p. 890-896.
- 212.Van Den Berg, A. H., McLaggan, D., Diéguez-Uribeondo, J. & Van West, P. (2013). *The impact of the water moulds Saprolegnia diclina and Saprolegnia parasitica on natural ecosystems and the aquaculture industry*. *Fungal Biology Reviews*, 27(2), p.33-42.
- 213.van West, P. (2006). *Saprolegnia parasitica*, an oomycete pathogen with a fishy appetite: new challenges for an old problem. *Mycologist*, 20(3), p.99-104. doi: 10.1016/j.mycol.2006.06.004.
- 214.von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37 (7). p.1443–1467. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- 215.Von Sonntag, C. & Schuchmann, P.H. (1997). The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Wat. Sci. Tech*. 35(4): p.9-15. DOI: 10.2166/wst.1997.0074.
- 216.Wadt, WR. & Goddard, WA. (1975). The Electronic Structure of the Criegee Intermediate. Ramifications for the Mechanism of Ozonolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 97(11), p.3004-3021.

217. Wedemeyer, G. A., Nelson, N. C., & Yasutake, W. T. (1979). Physiological and biochemical aspects of ozone toxicity to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 36(6), 605-614.
218. Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng, C., Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application. *Rev Chem Eng*. DOI 10.1515/revce-2016-0008.
219. Weidner, C., Naurath, L., Rde, T. R. & Banning, A. (2011). Parameters affecting na-fluorescein (uranine) detection in mine water tracer tests. *Mine water–Managing the challenges*. p.85-89. IMWA Aachen, Germany.
220. Willoughby, L. G. & Pickering, A. D. (1977). Viable saprolegniaceae spores on the epidermis of the Salmonid fish *Salmo trutta* and *Salvelinus alpinus*. *Transactions of the British Mycological Society*, 68(1), p.91-95.
221. Winnes, H., Fridell, E., Moldanov, J. (2020). Effects of Marine Exhaust Gas Scrubbers on Gas and Particle Emissions. *J. Mar. Sci. Eng.* 8, 299. <https://doi.org/10.3390/jmse8040299>
222. Wu, C., Zhou, Y., Sun, X. et al. (2018). The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*. 25, 8315–8329. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1393-8>
223. Wu, Q-Y., Yang, L-L., Zhang, X-Y. et al. (2020). Ammonia-Mediated Bromate Inhibition during Ozonation Promotes the Toxicity Due to Organic Byproduct Transformation. *Environ. Sci. Technol*, 54, p.8926–8937.
224. Wurts, W. A. & Durborow, R. M. (1982). Interactions of pH, carbon dioxide, alkalinity and hardness in fish ponds, southern Regional Aquaculture center, U.S., Publication N° 464, 4 p.
225. Xiao, R., Wei, Y., An, D., Li, D., Ta, X., Wu, Y., & Ren, Q. (2019). A review on the research status and development trend of equipment in water treatment processes of recirculating aquaculture systems. *Reviews in Aquaculture*, 11(3), 863-895. doi: <https://doi.org/10.1111/raq.12270>.
226. Xu, P., Janex, M.-L., Savoye, P., Cockx, A., & Lazarova, V. (2002). Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research*, 36(4), 1043-1055. doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00298-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00298-6).
227. Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.-F. (2009). Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*. 22(4): 535–564. DOI: 10.7202/038330a.
228. Zhang, H., Zhang, Y., Qiao, T., Hu, S., Liu, J., Zhu, R., Yang, K., Li, S., Zhang, L. (2022). Study on ultrasonic enhanced ozone oxidation of cyanide-containing wastewater. *Separation and Purification Technology*. 303 : 122258. DOI :10.1016/j.seppur.2022.122258. 11 p.
229. Zhang, S.Y., Li, G., Wu, H.-B., Liu, X.G., Yao, Y.H., Tao, L., & Liu, H. (2011) An integrated recirculating aquaculture system (RAS) for landbased fish farming: The effects on water quality and fish production. *Aquacultural Engineering*, 2011. 45(3): p. 93-102.
230. Zhang, X., Deng, T., Dui, X., Wu, D. and al. (2023). The Influence of Lightning Activity on No X and O3 in the Pearl River Delta Region. *Sci. Total Envi*. 166001. DOI : 10.5194/egusphere-2023-816. 47 p.
231. Zhu, Y., Chen, C., Shi, J., Shangguan, W. (2020). A novel simulation method for predicting ozone generation in corona discharge region. *Chem Eng Sci*. Vol. 227. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115910.

Liste de la littérature (ouvrages complémentaires)

1. Beltran, F.J. (2003). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203509173>
2. Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2010). *Ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its applications* (2nd completely rev. and updated ed. éd.) Weinheim, Chichester: Wiley-VCH ; John Wiley [distributeur]. doi: 10.1002/9783527628926.
3. Hammadi, N., Remaoun, S.M., Zegrar M. (2013). Développement d'une Alimentation Haute Tension à Haute Fréquence pour la Génération d'Ozone. 9ème Conférence Nationale sur la Haute Tension 09-11 Avril 2013, Laghouat, ALGERIE.
4. Langlais, B., Reckhow, D. A., & Brink, D. R. (1991). *Ozone in water treatment: application and engineering*. CRC press.
5. Masschelein W.J. (1982). *Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment*. Ozone in Water Treatment. 324p. John Wiley & Sons.
6. Rakness, K.L. (2011). *Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation, and Optimization*. American Water Works Association. 302p.
7. Von Sonntag, C., & Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. IWA publishing.

ANNEXE A FACTEURS DE CONVERSION DES CONCENTRATIONS D'OZONE

Tiré de Langlais et al. (1991).

Les concentrations d'ozone affichées sur les analyseurs d'ozone sont généralement exprimées avec l'unité % masse/masse (% m/m) (Langlais et al., 1991). Cependant, la méthode chimique de détermination de la concentration gazeuse d'ozone au KI exprime le résultat sous forme de masse/volume (mg/L NTP ou g/m³ NTP). Cette annexe présente ainsi les équations permettant de convertir les deux expressions de concentrations gazeuses d'ozone.

Le volume du gaz porteur change lorsqu'il traverse un générateur d'ozone puisque 3 molécules de dioxygène sont nécessaires pour former 2 molécules d'ozone (Langlais et al., 1991). Une conversion du volume est donc nécessaire (équation 1) pour ensuite déterminer la densité du gaz produit (équation 2) afin d'ultimement déterminer la concentration sous forme de % m/m (équation 3).

$$U_{1-2} = 1000 + \left(\frac{1/2 * Y_1 * V_m}{48} \right) \quad (1)$$

où : U_{1-2} = Litres de gaz porteur par mètre cube de gaz produit (L/m³ NTP);

1000 = Volume nominal de gaz porteur (L/m³ NTP);

$1/2 * Y_1 * V_m / 48$ = Volume additionnel de gaz porteur requis (L/m³ NTP);

Y_1 = Concentration en ozone du gaz injecté dans le système (g/m³ NTP);

V_m = Volume molaire à température standard (L/mol);

48 = Masse molaire de l'ozone (g/mol).

$$D_g = U_{1-2} * D_{gp} \quad (2)$$

où : D_g = Densité du gaz produit (g/m³ = mg/L [NTP]);

U_{1-2} = Litres de gaz porteur par mètre cube de gaz produit (L/m³ NTP);

D_{gp} = Densité du gaz porteur (g/L NTP).

L'équation 3 présente la conversion de la concentration d'ozone du format masse/volume en % m/m.

$$Y'_1 = \frac{Y_1 * 100}{D_g} \quad (3)$$

où : Y'_1 = Concentration d'ozone (% m/m);

Y_1 = Concentration d'ozone (g/m³ = mg/L [NTP]);

100 = Conversion du ratio de masse vers l'expression en pourcentage;

D_g = Densité du gaz produit (g/m³ = mg/L [NTP]).

ANNEXE B POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION

Tiré de Lide, (2007).

Oxydant (nom)	Oxydant (formule)	Réducteur (formule)	E° (V)
Manganèse (II)	$Mn^{2+} + 2 e^{-}$	Mn(s)	-1,185
Nitrate	$2 NO_3^{-} + 2 H_2O + 2 e^{-}$	$N_2O_4(g) + 4 OH^{-}$	-0,85
Eau	$2 H_2O + 2 e^{-}$	$H_2 + 2 OH^{-}$	-0,8277
Zinc (II)	$Zn^{2+} + 2 e^{-}$	Zn(s)	-0,7618
Chrome (III)	$Cr^{3+} + 3 e^{-}$	Cr(s)	-0,744
Thiosulfate	$S_2O_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^{-}$	$2 S + 6 OH^{-}$	-0,74
Sulfite	$SO_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^{-}$	$S(s) + 6 OH^{-}$	-0,66
Sulfite	$SO_3^{2-} + 3 H_2O + 6 e^{-}$	$S^{2+} + 6 OH^{-}$	-0,61
Sulfite	$2 SO_3^{2-} + 3 H_2O + 4 e^{-}$	$S_2O_3^{2-} + 6 OH^{-}$	-0,58
Chlorate	$ClO_3^{-} + H_2O + e^{-}$	$ClO_2(g) + 2 OH^{-}$	-0,48
Nitrite	$NO_2^{-} + H_2O + e^{-}$	$NO + 2 OH^{-}$	-0,46
Soufre	$S(s) + 2 e^{-}$	S^{2-}	-0,45
Fer (II)	$Fe^{2+} + 2 e^{-}$	Fe(s)	-0,440
Chrome (III)	$Cr^{3+} + e^{-}$	Cr^{2+}	-0,42
Cyanate	$OCN^{-} + 2 H^{+} + 2 e^{-}$	$CN^{-} + H_2O$	-0,14
Plomb (II)	$Pb^{2+} + 2 e^{-}$	Pb(s)	-0,126
Chromate	$CrO_4^{2-} + 4 H_2O + 3 e^{-}$	$Cr(OH)_3 + 5 OH^{-}$	-0,11
Fer (III)	$Fe^{3+} + 3 e^{-}$	Fe(s)	-0,04
Acide cyanique	$HOCN + 2 H^{+} + 2 e^{-}$	$HCN(g) + H_2O$	-0,02
Hydronium (proton)	$2 H^{+} + 2 e^{-}$	$H_2(g)$	0,000
Nitrate	$NO_3^{-} + H_2O + 2 e^{-}$	$NO_2^{-} + 2 OH^{-}$	0,01
Acide cyanique	$HOCN + 2 H^{+} + 2 e^{-}$	$HCN(aq) + H_2O$	0,02
Soufre	$S(s) + 2 H^{+} + 2 e^{-}$	$H_2S(aq)$	0,142
Cuivre (II)	$Cu^{2+} + e^{-}$	Cu^{+}	0,153
Soufre	$S(s) + 2 H^{+} + 2 e^{-}$	$H_2S(g)$	0,17
Iodate	$IO_3^{-} + 3 H_2O + 6 e^{-}$	$I^{-} + 6 OH^{-}$	0,26
Manganate (VI)	$MnO_4^{2-} + e^{-}$	MnO_4^{3-}	0,27
Chlorate	$ClO_3^{-} + H_2O + 2 e^{-}$	$ClO_2^{-} + 2 OH^{-}$	0,29
Cuivre (II)	$Cu^{2+} + 2 e^{-}$	Cu(s)	0,337
Permanganate	$MnO_4^{-} + 4 H_2O + 5 e^{-}$	$Mn(OH)_2 + 6 OH^{-}$	0,34
Perchlorate	$ClO_4^{-} + H_2O + 2 e^{-}$	$ClO_3^{-} + 2 OH^{-}$	0,37
Hypochlorite	$2 ClO^{-} + 2 H_2O + 2 e^{-}$	$Cl_2(g) + 4 OH^{-}$	0,42
Hypobromite	$2 BrO^{-} + 2 H_2O + 2 e^{-}$	$Br_2(l) + 4 OH^{-}$	0,45
Hypoiodite	$IO^{-} + H_2O + 2 e^{-}$	$I^{-} + 2 OH^{-}$	0,47
Bromate	$BrO_3^{-} + 2 H_2O + 4 e^{-}$	$BrO^{-} + 4 OH^{-}$	0,49
Chlorate	$ClO_3^{-} + 2 H_2O + 4 e^{-}$	$ClO^{-} + 4 OH^{-}$	0,49

Oxydant (nom)	Oxydant (formule)	Réducteur (formule)	E° (V)
Cuivre (I)	$\text{Cu}^+ + \text{e}^-$	Cu(s)	0,52
Bromate	$\text{BrO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$	$\text{Br}^- + 6 \text{OH}^-$	0,58
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^-$	$\text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	0,595
Chlorate	$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^-$	$\text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$	0,62
Sulfite	$2 \text{SO}_3^{2-} + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	0,67
Chlorite	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\text{ClO}^- + 2 \text{OH}^-$	0,68
Dioxygène	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	H_2O_2	0,69
Fer (III)	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	Fe^{2+}	0,77
Nitrite	$\text{NO}_2^- + 7 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\text{NH}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,81
Nitrate	$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0,835
Hypochlorite	$\text{ClO}^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,89
Nitrate	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,934
Isocyanate	$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	$\text{CN}^- + 2 \text{OH}^-$	0,97
Dibrome	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	2Br^-	1,06
Iodate	$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$\text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	1,08
Dibrome	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	2Br^-	1,09
Chlorate	$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,18
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$	HClO_2	1,19
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,20
Dioxyde de manganèse	$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,224
Acide hypobromeux	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,34
Dichlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	2Cl^-	1,36
Dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	$2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,36
Hydrogénochromate	$\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$	$\text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,38
Dichlore	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$	2Cl^-	1,39
Perchlorate	$\text{ClO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$	$\text{Cl}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,39
Chlorate	$2 \text{ClO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}$	1,47
Bromate	$\text{BrO}_3^- + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$\text{HBrO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,48
Acide hypochloreux	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,482
Bromate	$2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$	$\text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	1,482
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^-$	$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,507
Manganèse (III)	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	Mn^{2+}	1,5415
Acide chloreux	$\text{HClO}_2 + 3 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$\text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,570
Acide hypobromeux	$2 \text{HBrO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,574
Acide hypobromeux	$2 \text{HBrO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,596
Permanganate	$\text{MnO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^-$	$\text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,679
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$2 \text{H}_2\text{O}$	1,776
Perbromate	$\text{BrO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,85
Ozone	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,076

ANNEXE C VALEURS DES PARAMÈTRES RECOMMANDÉES POUR L'ÉLEVAGE DE SALMONIDÉS

Les valeurs limites des concentrations sont tirées de Meyek, Warren et Carey (1983) et de Morin (2012).

Paramètres	Valeurs recommandées		
	Incubation des oeufs	Alevinage	Grossissement
Température T (°C)	2 > T < 8	6 > T < 13	5 > T < 18
pH (-)	6 < pH < 8	6 < pH < 8	6,5 < pH < 8,5
Alcalinité (mg-CaCO ₃ /L-eau)	> 20	> 20	> 20 - 400
Dureté D (mg-CaCO ₃ /L-eau)	> 10	> 10	10 < D < 500
Oxygène O ₂ (%) (mg-O ₂ /L-eau)	65 < % < 100 (> 5)	65 < % < 100 (> 5)	65 < % < 100 (> 5)
Azote N ₂ (%)	< 105	< 102	< 105
Sulfure d'hydrogène (mg-H ₂ S/L-eau)	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Amoniac soluble NH ₃ (mg-NH ₃ /L-eau)	< 0,003	< 0,003	< 0,006 - 0,125
Nitrites NO ₂ ⁻ (mg-NO ₂ ⁻ /L-eau)	< 0,1	< 0,01	< 0,1
Nitrates NO ₃ ⁻ (mg-N/L-eau)	N.D.	N.D.	< 1000
Matières en suspension MES (mg/L-eau)	< 3	< 3	< 80
Fer III (mg-Fe/L-eau)	< 0,2	< 0,3	< 0,5
Manganèse II (mg-Mn/L-eau)	0,001	0,001	< 0,01

*N.D. : Valeur non-déterminée

ANNEXE D ÉQUATIONS DE CALCUL DE CONCENTRATIONS D'AMMONIAC AQUEUX

Détermination de la concentration en ammoniac (NH_3) dans un milieu selon la température et le pH à partir de la concentration en azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$).

- La concentration en ammoniac selon le pH est donnée par l'équation suivante (Bertolani, 1981) :

$$\text{NH}_3(\text{mg/L}) = \frac{[\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+]_{aq}}{[1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}]} \quad (1)$$

- Or le point d'équilibre pKa de l'azote ammoniacal ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) dépend de la température selon l'équation suivante (Emerson et al., 1975) :

$$\text{pKa} = 0,09018 + \frac{2729,92}{T} \quad (2)$$

Avec :

T : température en Kelvin ($^\circ\text{C} = \text{K} - 273.15$).

À l'aide de ces 2 équations il est possible de déterminer la proportion de la forme ammoniac (NH_3) telle illustrée au tableau D.1 suivant.

Tableau D.1.- Proportion de NH_3 (%) dans une solution aqueuse d'ammoniac ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) pour des températures de 0 °C à 20 °C et des pH entre 6,0 et 8,5.

Tiré de Morin (2012).

Température (°C)	pH					
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
0	,00827	,0261	,0826	,261	,820	2,55
1	,00899	,0284	,0898	,284	,891	2,77
2	,00977	,0309	,0977	,308	,968	3,00
3	,0106	,0336	,106	,335	1,05	3,25
4	,0115	,0364	,115	,363	1,14	3,52
5	,0125	,0395	,125	,394	1,23	3,80
6	,0136	,0429	,135	,427	1,34	4,11
7	,0147	,0464	,147	,462	1,45	4,44
8	,0159	,0503	,159	,501	1,57	4,79
9	,0172	,0544	,172	,542	1,69	5,16
10	,0186	,0589	,186	,586	1,83	5,56
11	,0201	,0637	,201	,633	1,97	5,99
12	,0218	,0688	,217	,684	2,13	6,44
13	,0235	,0743	,235	,738	2,30	6,92
14	,0254	,0802	,253	,796	2,48	7,43
15	,0274	,0865	,273	,859	2,67	7,97
16	,0295	,0933	,294	,925	2,87	8,54
17	,0318	,101	,317	,996	3,08	9,14
18	,0343	,108	,342	1,07	3,31	9,78
19	,0369	,117	,368	1,15	3,56	10,5
20	,0397	,125	,396	1,24	3,82	11,2

ANNEXE E DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES HYDRAULIQUES DANS UN RÉACTEUR D'OZONATION.

Le nombre de Reynolds d'un réacteur tubulaire est calculée selon l'équation (1). Des tableaux présentant des valeurs de viscosité cinématique de l'eau à différentes températures sont retrouvées dans l'étude de Kestin et al. (1978).

$$Re = \frac{u * d_h}{\nu} \quad (1)$$

où : u : vitesse de l'eau;
 d_h : diamètre des conduites;
 ν : viscosité cinématique de l'eau.

Les équations [2 à 4] permettent d'évaluer l'efficacité hydraulique du réacteur tubulaire (Chang et al., 2016). Le temps de résidence hydraulique (t_n) est déterminé avec l'équation (2) et le temps de séjour moyen des particules (t_m) est calculé par l'équation (3). Avec ces paramètres, l'efficacité hydraulique (λ) est calculée par l'équation (4).

$$t_n = \frac{V}{Q} \quad (2)$$

où : V : Volume du réacteur (L);
 Q : Débit d'eau (L/min).

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} t c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \approx \frac{\sum_{i=2}^n \left(\frac{t_i c(t_i) + t_{i-1} c(t_{i-1})}{2} \right) (t_i - t_{i-1})}{\sum_{i=2}^n \left(\frac{c(t_i) + c(t_{i-1})}{2} \right) (t_i - t_{i-1})} \quad (3)$$

où : t : temps depuis l'injection du traceur (s);
 c : concentration en Na-fluorescéine (mg/L);
 n : numéro d'échantillon.

$$\lambda = \frac{t_m \cdot t_p}{t_n^2} \quad (4)$$

où : λ : efficacité hydraulique;
 t_p : temps au pic des concentrations du traceur (s).

L'indice de dispersion de Morrill est calculé selon un ratio à partir des pas de temps auxquels 90 % (t_{90}) et 10 % (t_{10}) du traceur ont été récupérés (équation (5)).

$$MDI = \frac{t_{90}}{t_{10}} \quad (5)$$