

Analyse multivariée et optimisation par la méthode des
surfaces de réponses (MSR) de l'électro-conversion de l'azote
ammoniacal en condition saline

par

Moussa CISSE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

MONTREAL, LE 28 FÉVRIER 2020

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Moussa Cisse, 2020

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

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

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

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

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

LE 6 FÉVRIER 2020

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Que les personnes qui ont contribué de loin ou de près à la réussite de ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Il s'agit spécifiquement de M. Frédéric Monette, qui a bien voulu m'accepter dans son équipe de recherche. Je tiens à le remercier pour son soutien moral et ses critiques et sa disponibilité dans le but d'orienter et d'améliorer le travail.

Je tiens aussi remercier M. Ramzi Ait Eider, pour sa participation aux essais à mes côtés et à tous les bons et durs moments passés ensemble, au laboratoire et en dehors, comme des frères.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de Philippe, Michaël et Loredan, pour leur contribution à la facilitation des travaux au laboratoire.

Je n'oublie pas mon épouse Fatoumata pour son soutien sans faille et mes enfants pour la force et la motivation qu'ils me procurent.

Analyse multivariée et optimisation par la méthode des surfaces de réponses (MSR) de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal en condition saline

Moussa CISSE

RÉSUMÉ

Les concentrations élevées d'azote ammoniacal dans le lieu naturel liées aux activités anthropiques, affectent de façon néfaste les qualités physiques et biologiques de l'environnement. Les techniques de traitement physique, biologique et géochimique de ce polluant sont contraignantes sur le plan opérationnel, économique et parfois environnemental. La méthode électrochimique est de plus en plus prospectée dans un contexte d'amélioration du procédé pour un meilleur impact environnemental et économique. L'objectif de cette étude consiste à évaluer la performance d'une combinaison du dispositif électrochimique monopolaire avec la chabazite en milieu salin pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Après des essais préliminaires qui ont permis de choisir les sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl , des essais électrochimiques à 3 V ont offert une performance supérieure en présence de 3 g Cl⁻/L de NaCl avec 49,6% de rendement et moins de 1% de nitrate et de nitrite. L'analyse des paramètres électrochimiques et chimiques et l'Analyse en Composantes Principales (ACP) ont mis en évidence les effets négatifs de la variation du pH et ceux des réactions d'acidification et de complexation en présence du sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur le rendement d'électro-conversion de N-NH_4^+ . L'ACP a identifié la salinité et l'énergie comme étant les facteurs prépondérants à cette électro-conversion. Sur cette base, l'analyse factorielle avec la méthode de rotation par VARIMAX a permis de sélectionner la Tension Électrique (TE), la Concentration en ions Chlorures (CC) et la concentration Finale en ions Hydrogènes (HF) pour la construction du modèle de Rendement Électro-conversion de N-NH_4^+ (RE). L'analyse des variances (ANOVA) a par la suite montré que la concentration Finale en ions Hydrogènes (HF) n'est pas significative à la réponse du modèle. Ce modèle d'optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponses (MSR) a donc été construit à l'aide d'un plan factoriel à trois niveaux par facteur avec les variables Tension Électrique (TE) et Concentration en ions Chlorures (CC). Le modèle de rendement d'électro-conversion de N-NH_4^+ obtenu, avec 94 % de coefficient de détermination, indique un rendement de 68 % dans les conditions optimales de 12 V et de 3,97 g Cl⁻/L. L'analyse économique a permis d'évaluer un coût de 5,6 \$/kg de N-NH_4^+ traité. Ce coût pourrait être diminué en évaluant les conditions de réutilisation de la solution de régénération et de la zéolite ainsi que, de remplacement des électrodes.

Mots-clés : azote ammoniacal, électrochimie, zéolite, ACP, rendement, optimisation, MSR, modélisation

Multivariate analysis and optimization by the response surface methodology (RSM) of the electro-conversion of ammonia nitrogen in saline conditions

Moussa CISSE

ABSTRACT

High concentrations of ammoniacal nitrogen in the natural area related to human activities adversely affect the physical and biological quality of the environment. The physical, biological and geochemical treatment techniques for this pollutant are operational, economic and sometimes environmental. The electrochemical method is increasingly being explored in a context of process improvement for a better environmental and economic impact. The objective of this study is to evaluate the performance of a combination of the monopolar electrochemical device with chabazite in a saline environment for the electro-conversion of ammoniacal nitrogen. After the preliminary tests which made it possible to select the salts $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaCl , the electrochemical tests at 3 V give a superior performance in the presence of 3 g Cl^-/L of NaCl 49.6% of yield and less than 1% of nitrate and nitrite. The analysis of the electrochemical and chemical parameters and the Principal Component Analysis (PCA) highlighted the negative effects of pH variation and of acidification and complexation reactions in the presence of the salt $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ on the electro-conversion efficiency of N-NH_4^+ . PCA identified salinity and energy as the primary factors in this electro-conversion. On this basis, the factor analysis with the rotation method by VARIMAX made it possible to select the Electrical Voltage (TE), the Chloride Ion Concentration (CC) and the Final Hydrogen Ion Concentration (HF) for the construction of the Electro-conversion yield model of N-NH_4^+ (RE). The analysis of variances (ANOVA) subsequently showed that the final concentration of hydrogen ions (HF) is not significant to the model response. This optimization model using the Response Surfaces Method (MSR) was therefore constructed using a three-level factor-by-factor design with the variables Electrical Voltage (TE) and Chloride Ion Concentration (CC). The electro-conversion efficiency model of N-NH_4^+ obtained with 94% determination coefficient indicates a yield of 68 % in optimal conditions of 12 V and 4 g Cl^-/L . The economic analysis estimated a cost of \$5.6/kg of N-NH_4^+ processed. This cost can be reduced by assessing the conditions for reuse of the regeneration solution and zeolite, and electrode replacement.

Key-words: ammonia, electrochemical, zeolite, PCA, yield, optimization, RSM, modeling

TABLE DES MATIÈRES

| | Page |
|--|------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTERATURE..... | 5 |
| 1.1 Azote..... | 5 |
| 1.1.1 Cycle de l'azote..... | 6 |
| 1.1.2 Quelques formes d'azote dans l'eau | 7 |
| 1.1.2.1 Nitrite-nitrate..... | 7 |
| 1.1.2.2 Azote ammoniacal | 8 |
| 1.2 Problématique de l'azote ammoniacal | 11 |
| 1.3 Évolution de la réglementation | 12 |
| 1.4 Techniques de traitement de l'azote ammoniacal | 13 |
| 1.4.1 Traitement physique..... | 13 |
| 1.4.2 Traitement biologique..... | 14 |
| 1.4.3 Traitement géochimique | 15 |
| 1.4.4 Traitement par oxydation avancée ou procédé d'oxydation avancée (POA)..... | 16 |
| 1.4.5 Traitement électrochimique | 17 |
| 1.5 Zéolite | 23 |
| 1.5.1 Structure..... | 23 |
| 1.5.2 Propriétés d'adsorption et d'échange ionique..... | 24 |
| 1.5.3 Méthodes de régénération de la zéolite..... | 26 |
| 1.5.4 Application de la zéolite dans l'électro-conversion de l'azote ammoniacal | 27 |
| 1.6 Synthèse de revue bibliographique | 31 |
| CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES | 33 |
| 2.1 Essais préliminaires | 33 |
| 2.1.1 Dynamique d'absorption de la chabazite..... | 34 |
| 2.1.2 Échantillonnage de la chabazite..... | 35 |
| 2.2 Description du montage expérimental | 35 |
| 2.3 Description des essais | 37 |
| 2.4 Caractéristique des matériaux et équipements utilisés..... | 39 |
| 2.5 Méthodes analytiques et les réactifs | 41 |
| 2.6 Description des variables et des essais..... | 43 |
| 2.7 Analyses statistiques | 47 |
| 2.7.1 Traitement des données par l'Analyse en Composantes Principales..... | 47 |
| 2.7.2 Modélisation par la Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)..... | 51 |

| | | |
|-----------------------------|---|-----|
| 2.7.2.1 | Analyse factorielle | 52 |
| 2.7.2.2 | Plan expérimental et construction du modèle | 52 |
| 2.7.2.3 | Mesure de la qualité du modèle | 53 |
| CHAPITRE 3 RÉSULTATS | | 55 |
| 3.1 | Variation de N-NH ₄ ⁺ en solution en fonction du temps..... | 55 |
| 3.1.1 | Effet de la concentration en ions chlorures ajoutés | 55 |
| 3.1.2 | Effet du potentiel électrique appliqué | 58 |
| 3.2 | Variation de N-NO ₃ ⁻ en solution en fonction du temps | 59 |
| 3.3 | Variation du chlore libre et du chlore total en fonction du temps | 62 |
| 3.4 | Variation du pH et de l'alcalinité en fonction du temps | 63 |
| 3.5 | Variation de la conductivité en fonction du temps | 69 |
| 3.6 | Rendement d'électro-conversion de N-NH ₄ ⁺ en fonction de la tension électrique appliquée et de la concentration en ions chlorures ajoutés | 73 |
| 3.7 | Caractérisations des essais d'électro-conversion de N-NH ₄ ⁺ réalisés | 76 |
| 3.7.1 | Essais réalisés en présence de MgCl ₂ ·6H ₂ O | 76 |
| 3.7.2 | Essais réalisés en présence de NaCl..... | 78 |
| 3.8 | Application de l'Analyse en Composante Principale | 79 |
| 3.8.1 | Analyse des composantes principales de l'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de MgCl ₂ ·6H ₂ O..... | 80 |
| 3.8.2 | Analyse des composantes principales de l'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de NaCl | 85 |
| 3.8.3 | Synthèse des ACP | 92 |
| 3.9 | Optimisation par la méthode de surface de réponse de l'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de NaCl | 93 |
| 3.9.1 | Détermination des facteurs et de la réponse | 93 |
| 3.9.2 | Analyse de variance du modèle de rendement d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ | 95 |
| 3.9.3 | Analyse de régression du modèle | 97 |
| 3.9.4 | Optimisation de la réponse du modèle..... | 98 |
| CHAPITRE 4 DISCUSSION | | 101 |
| 4.1 | Évaluation du dispositif expérimental | 101 |
| 4.2 | Comparaison de l'ajout des sels NaCl et MgCl ₂ ·6H ₂ O | 103 |
| 4.3 | Apport de l'analyse en Composantes principales dans l'étude d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ | 104 |
| 4.4 | Effet des facteurs du modèle d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de NaCl..... | 105 |
| 4.5 | Considérations environnementales | 108 |
| 4.6 | Considérations économiques | 109 |
| CONCLUSION..... | | 111 |
| RECOMMANDATIONS | | 113 |

| | |
|--|-----|
| ANNEXE I DYNAMIQUE DE FIXATION EN 360 MINUTES DU N-NH ₄ ⁺ SUR LA CHABAZITE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE LA SOLUTION DE 1000 mg N-NH ₄ ⁺ /L | 115 |
| ANNEXE II DYNAMIQUE DE FIXATION EN 12 MINUTES DU N-NH ₄ ⁺ SUR LA CHABAZITE SELON DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS INITIALES | 117 |
| ANNEXE III MODÈLE DE RECHARGE DE LA CHABAZITE SELON LES CONCENTRATIONS INITIALES DE N-NH ₄ ⁺ /L (MASSE DE LA CHABAZITE : 200 g) | 119 |
| ANNEXE IV RENDEMENT D'ÉLECTRO-CONVERSION DES RÉGÉNÉRATIONS EN FONCTION DE DIFFÉRENTS SELS À UNE CONCENTRATION ÉQUIVALENTE EN IONS CHLORURES DE 0,6 g Cl ⁻ /L ET ESSAIS TÉMOINS (POTENTIEL : 3 V)..... | 121 |
| ANNEXE V BILAN DE L'ENSEMBLE DES ESSAIS (PRÉTRAITEMENT ET TRAITEMENT)..... | 123 |
| ANNEXE VI MATRICE DE CORRÉLATION ENTRE AXES DE COMPOSANTE- VARIABLES : cas de NaCl..... | 125 |
| ANNEXE VII MATRICE DE CORRÉLATION VARIABLE – VARIABLE : cas de NaCl | 127 |
| ANNEXE VIII FORCE IONIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CHLORURES DES SELS NaCl et MgCl ₂ ·6H ₂ O DANS L'EAU POTABLE DE DE LA VILLE DE MONTRÉAL..... | 129 |
| LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 131 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|-------------|---|
| Tableau 1.1 | Quelques études d'abattement de N-NH ₄ ⁺ par électro-oxydation et électrocoagulation de lixiviats (tiré de Dia <i>et al.</i> , 2006).....21 |
| Tableau 1.2 | Propriétés générales des zéolites en fonction de leur teneur en silicium (Si), tiré de Bernardon (2016).....24 |
| Tableau 1.3 | Quelques domaines d'application des propriétés d'échanges cationiques des zéolites, tiré et modifié de Affaf (2015)25 |
| Tableau 1.4 | Quelques études antérieures (tiré et modifié de Amor, 2018)29 |
| Tableau 2.1 | Composition de l'acier de type AISI 101840 |
| Tableau 2.2 | Caractéristiques de la chabazite-Na, Rocher (1995) et ZMM (2019).....40 |
| Tableau 2.3 | Caractéristiques du générateur électrique41 |
| Tableau 2.4 | Méthodes d'analyses et matériel.....42 |
| Tableau 2.5 | Réactifs utilisés43 |
| Tableau 2.6 | Variables et codification45 |
| Tableau 2.7 | Essais paramétriques de l'étude46 |
| Tableau 3.1 | Caractéristiques des essais en présence de MgCl ₂ ·6H ₂ O77 |
| Tableau 3.2 | Caractéristiques des essais en présence de NaCl79 |
| Tableau 3.3 | Contribution des composantes à l'inertie totale (cas de MgCl ₂ ·6H ₂ O)80 |
| Tableau 3.4 | Caractéristiques statistiques des essais avec MgCl ₂ ·6H ₂ O84 |
| Tableau 3.5 | Contribution des composantes à l'inertie totale (cas de NaCl).....86 |
| Tableau 3.6 | Caractéristiques statistiques des essais avec NaCl.....89 |
| Tableau 3.7 | Facteurs principaux d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de NaCl94 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tableau 3.8 | Analyse de variance du modèle | 95 |
| Tableau 3.9 | Valeurs limites du modèle RE | 100 |
| Tableau 4.1 | Hypothèses de l'évaluation économique | 110 |

LISTE DES FIGURES

| | | Page |
|------------|---|------|
| Figure 1.1 | Cycle de l'azote (tiré de Environnement Canada, 2001) | 6 |
| Figure 1.2 | Proportion de NH_4^+ et de NH_3 en fonction du pH à 20 °C | 10 |
| Figure 1.3 | Configurations bipolaire (a) et monopolaire (b) des électrodes (tiré Dia <i>et al.</i> , 2016) | 18 |
| Figure 1.4 | Structure élémentaire de la zéolite | 23 |
| Figure 1.5 | Exemples de configuration électrochimique avec la zéolite, tirés de a) Lei <i>et al.</i> , 2009 et b) Li <i>et al.</i> , 2011a..... | 28 |
| Figure 2.1 | Réacteur électrochimique..... | 36 |
| Figure 2.2 | Dispositif expérimental en (a) schéma et (b) photographie | 37 |
| Figure 3.1 | Variation de la concentration de N- NH_4^+ en solution en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3V a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl | 54 |
| Figure 3.2 | Variation de la concentration finale de N- NH_4^+ en solution en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min..... | 56 |
| Figure 3.3 | Variation de la concentration de N- NH_4^+ en solution en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl/L ajouté a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl | 57 |
| Figure 3.4 | Variation de la concentration finale de N- NH_4^+ en solution en fonction de la tension appliquée à 180 min..... | 58 |
| Figure 3.5 | Variation de la concentration de N- NO_3^- en solution en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl/L ajouté a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl | 59 |
| Figure 3.6 | Variation de la concentration finale de N- NO_3^- en solution en fonction de la tension appliquée à 180 min | 60 |

XVIII

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 3.7 | Variation en fonction du temps de la concentration en chlore libre et chlore total en solution avec une tension électrique de 3 V et 3 g Cl ⁻ /L ajouté a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl | 61 |
| Figure 3.8 | Variation du pH en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl | 62 |
| Figure 3.9 | Variation du pH final de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min..... | 63 |
| Figure 3.10 | Variation de l'alcalinité en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl..... | 64 |
| Figure 3.11 | Variation de l'alcalinité finale de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min..... | 65 |
| Figure 3.12 | Variation de l'alcalinité en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl ⁻ /L ajouté a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl | 66 |
| Figure 3.13 | Variation de l'alcalinité finale en fonction de la tension appliquée à 180 min | 67 |
| Figure 3.14 | Variation de la conductivité en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl..... | 68 |
| Figure 3.15 | Variation de la conductivité finale de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min..... | 69 |
| Figure 3.16 | Variation de la conductivité en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl ⁻ /L ajouté a) MgCl ₂ ·6H ₂ O et b) NaCl..... | 70 |
| Figure 3.17 | Variation de conductivité finale en fonction de la tension appliquée à 180 min | 71 |
| Figure 3.18 | Rendement d'électro-conversion de N-NH ₄ ⁺ en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl ⁻ /L ajouté | 72 |
| Figure 3.19 | Rendement d'électro-conversion de N-NH ₄ ⁺ en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés (3V)..... | 74 |
| Figure 3.20 | Cercle des corrélations entre les variables et la composante (cas d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ en présence de MgCl ₂ ·6H ₂ O)..... | 79 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 3.21 | Dispersion des essais avec $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le plan de l'ACP (Somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$)..... | 82 |
| Figure 3.22 | Cercle des corrélations entre les variables et la composante (cas d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de NaCl) | 85 |
| Figure 3.23 | Dispersion des essais avec NaCl dans le plan de l'ACP (somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$) | 88 |
| Figure 3.24 | Diagramme de PARETO du modèle de rendement d'électro-conversion de NH_4^+ (réponse = RE; $\alpha = 0,05$) | 96 |
| Figure 3.25 | Comparaison entre RE obtenus et RE modélisés..... | 96 |
| Figure 3.26 | Surface de réponse (RE, TE, CC)..... | 97 |
| Figure 3.27 | Graphe des contours du modèle (RE, TE, CC)..... | 98 |
| Figure 4.1 | Effet modélisé des variables sur le rendement d'électro-conversion de NH_4^+ | 106 |
| Figure 4.2 | Taux de régénération (%) en fonction du nombre de régénérations (NaCl et 3V)..... | 109 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

| | |
|-------------------------------|---|
| ACP | Analyse en composante principale |
| Ag ⁺ | Ion argent |
| AISI | <i>American Iron and Steel Institute</i> |
| Al | Aluminium |
| ANOVA | Analyse de la variance |
| CaCl ₂ | Chlorure de calcium |
| CaCO ₃ | Carbonate de calcium |
| CC | Concentration en ions chlorures ajoutés |
| CCME | Conseil canadien des ministres de l'environnement |
| CE | Consommation énergétique |
| CEC | Capacité d'échange cationique |
| CH ₂ O | Isomères |
| Cl ⁻ | Ion chlorure |
| Cl ₂ | Dichlore |
| CM | Conductivité moyenne |
| CMM | Communauté métropolitaine de Montréal |
| CO ₂ | Dioxyde de carbone |
| CO ₃ ²⁻ | Ion carbonate |
| Cu | Cuivre |
| DCO | Demande carbonée en oxygène |
| EA | Électrolyte ajouté |
| EE | Efficacité énergétique |
| Fe ²⁺ | Ion ferreux |
| FI | Force ionique |
| H ⁺ | Ion hydrogène |
| H ₂ O | Eau |
| H ₂ O ₂ | Peroxyde d'hydrogène |

XXII

| | |
|--------------------------------------|--|
| H ₂ SO ₄ | Acide sulfurique |
| HCl | Acide chlorhydrique |
| HCO ₃ ⁻ | Ion hydrogénocarbonate |
| HF | Concentration finale en ions hydrogènes |
| HI | Concentration initiale en ions hydrogènes |
| HOCl | Acide hypochloreux |
| LiCl | Chlorure de lithium |
| MAMOT | Ministère des Affaires municipales et de l'Occupation du territoire |
| MDDELCC | Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques |
| MES | Matières en suspension |
| Mg ²⁺ | Ion magnésium |
| MgCl ₂ | Chlorure de magnésium |
| MgCl ₂ ·6H ₂ O | Chlorure de magnésium hydraté |
| MSR | Méthode de surface des réponses |
| N ₂ | Azote gazeux |
| N ₂ O | Protoxyde d'azote |
| Na ⁺ | Ion sodium |
| NaOH | Hydroxyde de sodium |
| NH ₂ Cl | Chloramine |
| NH ₃ | Ammoniac |
| NH ₄ ⁺ | Ion ammonium |
| NH ₄ Cl | Chlorure ammonium |
| NO | Oxyde d'azote |
| NO ₂ ⁻ | Ion nitrite |
| NO ₃ ⁻ | Ion nitrate |
| NR | Nombre de régénération |
| NTK | Azote total Kjeldahl |
| O ₂ | Dioxygène |
| O ₃ | Ozone |

| | |
|-------------------------------|---|
| OCl ⁻ | Ion hypochlorite |
| OH ⁻ | Ion hydroxyde |
| OMS | Organisation mondiale de la santé |
| PbO ₂ | Dioxyde de plomb |
| PO ₄ ³⁻ | Ion phosphate |
| RE | Rendement d'électro-conversion de NH ₄ ⁺ |
| Ru | Ruthénium |
| SAR | <i>Structure -activity relationship</i> |
| SCN ⁻ | Ion thiocyanate |
| Si | Silicium |
| SMEWW | <i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i> |
| Sn | Étain |
| SO ₄ ²⁻ | Ion sulfate |
| TE | Tension électrique appliquée |
| Ti | Titanium |
| TR | Taux de régénération |
| UV | Ultra-violet |
| VA | Variation d'alcalinité |
| VAF | Valeur aigüe finale |
| Zn | Zinc |
| Zn ²⁺ | Ion zinc |

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Mesure longueur, de surface, du volume et débit

| | |
|---|---|
| M | Mesure de distance, longueur et diamètre (mm ou μm) |
| S | Surface (cm^2) |
| V | Volume en millilitres (mL) ou en litres (L) |
| D | Débit d'écoulement de l'eau (m/h) |

Mesures électriques

| | |
|---|--|
| U | Tension (potentiel) en volt (V) et en millivolt (mV) |
| I | Intensité du courant en ampère (A) |
| E | Énergie consommée (kWh ou Wh) |

Mesure de la masse

| | |
|------|---------------------|
| M | Masse (gramme) |
| mg N | Milligramme d'azote |

Mesures statistique

| | |
|-------------------|---|
| V1 | Variable du facteur 1 |
| DL | Degré de liberté |
| SC | Somme des carrés |
| CM | Carré moyen |
| RE _{mod} | Réponse du modèle |
| a _{ij} | Coefficients de régression mathématique du modèle |

D'autres mesures

| | |
|--------------------|-----------------------------|
| T | Temps en minutes (min) |
| °C | Degré Celsius |
| K | Kelvin |
| pH | Potentiel hydrogène |
| pKa | Constant de dissociation |
| $\Omega\text{-cm}$ | Ohm centimètre |
| mS/cm | Millisiemens par centimètre |

INTRODUCTION

La croissance démographique de ces dernières décennies corrélées aux développements industriel et agricole, visant un rendement élevé de production, ne s'est pas faite sans conséquence. Ces activités anthropiques génèrent un ensemble de polluants dans le milieu naturel. L'azote ammoniacal fait partie de ces polluants. Son oxydation en milieu aquatique crée un déficit d'oxygène qui peut s'avérer néfaste pour les organismes vivants de cet environnement (CCME, 2010). De même, les produits de cette réaction, notamment le nitrite et le nitrate, sont nocifs pour l'homme et jugés potentiellement cancérigènes (Jestin, 2006). La forme non ionisée NH_3 est par ailleurs toxique pour les organismes aquatiques.

Au regard de ces effets, des normes de rejets de ce polluant ont été mises en œuvre et renforcées comme c'est le cas du Québec par l'élaboration de règlements exigeant des prétraitements avant tout déversement dans les milliers réceptifs.

Plusieurs procédés de traitement de l'azote ammoniacal existent. Ils sont classés en groupe de traitement que sont les traitements physiques, biologiques, géochimiques et électrochimiques. Le traitement physique de l'azote ammoniacal est connu pour sa demande relativement importante en énergie et ses coûts de prétraitement et de produits chimiques (Jermakka *et al.*, 2014; Paugam *et al.*, 2001). Quant au traitement géochimique, utile pour concentrer une grande quantité d'ions NH_4^+ , il nécessite un traitement supplémentaire de régénération pour permettre une réutilisation du matériel de sorption (Deng, 2014; Jermakka *et al.*, 2014). Les traitements biologiques, avec un faible coût, exigent un contrôle quasi permanent de certains paramètres comme la température, le pH, l'oxygène dissous, le potentiel redox et l'ajout d'agents auxiliaires (Jermakka *et al.*, 2014; Sébastien, 2017). Ce type de traitement, associé à la régénération du matériel de sorption notamment à la zéolite, produit de la boue qui affecte la capacité d'adsorption de la zéolite (Lei *et al.*, 2009). Le traitement électrochimique transforme l'azote ammoniacal en diazote gazeux, non toxique. Cela explique l'engouement de certains chercheurs à approfondir les différents aspects de ce type de traitement en l'associant à d'autres

types de traitement comme c'est de plus en plus le cas avec le traitement géochimique par l'utilisation de la zéolite. En outre, c'est une technologie propre se fondant sur les principes de réutilisation de la zéolite et de la solution de régénération (Li *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Amor, 2018). Des essais réalisés avec deux électrodes semblent donner des résultats encourageants, entre 96 à 97 % d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (Li *et al.*, 2011a; Li *et al.*, 2009). Toutefois, l'opérationnalisation du procédé semble être limitée par certains paramètres comme la faible distance inter-électrode (huit mm en moyenne), induisant l'utilisation d'une faible quantité de zéolite. Les configurations à plus de deux électrodes peuvent être envisagées pour traiter de grands volumes avec de fortes concentrations en NH_4^+ ou de grandes quantités de zéolite. Dia *et al.* (2016) estiment que l'effet des configurations monopolaire et bipolaire sur certains procédés électrochimiques est peu exploré. De même, les chabazites, peu étudiées dans ce type procédé, sont réputées pour leur grande porosité (environ 47 %) et leur capacité d'échange ionique (3,84 meq/g) (Polat *et al.*, 2004).

La présente étude se propose d'évaluer la performance de la combinaison d'un dispositif électrochimique monopolaire et les qualités de la chabazite avec les LiCl et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl et d'établir des conditions d'optimisation du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal.

À l'issue des essais préliminaires pour opérer des choix de sels, une analyse paramétrique et multidimensionnelle avec l'Analyse en Composante Principale (ACP) permettra d'identifier le sel présentant le moins de contraintes pour une optimisation dudit rendement, à travers les corrélations, les projections et les orientations des variables. L'analyse de rotation VARIMAX (Variance maximale) identifiera, par la suite, les variables contrôlables et les réponses, mathématiquement significatives, qui sont utilisées pour établir un modèle d'optimisation par la Méthode des Surfaces de Réponse (MSR).

Ce mémoire s'articule autour de quatre parties. Le premier chapitre présente la revue de littérature portant sur la problématique de l'azote ammoniacal et quelques techniques de traitement. Le deuxième chapitre décrit l'approche méthodologique en plus du matériel pour atteindre les objectifs de l'étude. Le troisième chapitre porte sur les résultats des analyses paramétriques et de l'ACP, de même que ceux du modèle d'optimisation et le choix de ses

paramètres. La confrontation des résultats obtenus avec ceux des études antérieures est effectuée dans le quatrième chapitre. Ce travail se termine par une conclusion et des perspectives.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La revue de la littérature traite de l'azote et plus spécifiquement de l'azote ammoniacal dans le milieu aquatique, de son effet sur cet environnement et des dispositions réglementaires qui existent pour l'atténuer. En outre, l'analyse des techniques de traitement de l'azote ammoniacal a permis de mettre en exergue leurs particularités et contraintes.

1.1 Azote

L'atome d'azote est le quatrième élément chimique le plus abondant chez les êtres vivants après le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Cependant, la quantité totale d'azote dans l'atmosphère, les sols et les eaux de la Terre est d'environ 4×10^{21} grammes (g). Cette quantité est plus que la masse combinée du carbone (C), du phosphore (P), de l'oxygène (O) et du soufre (S) (MacKenzie *et al.*, 1988). Cela s'explique par le fait que dans la nature, il se présente presque entièrement sous la forme d'azote moléculaire, une forme chimique inutilisable par la plupart des organismes (Galloway *et al.*, 2003). Il est tout de même vital, car il entre dans la composition des protéines qui sont des substances actives intervenant dans différentes réactions chimiques.

Présent dans l'atmosphère sous la forme de diazote, stable et peu réactif, il représente 78 % des constituants de l'air. Lors de la combustion avec des combustibles fossiles (pétrole, charbon), l'azote atmosphérique s'associe à l'oxygène pour former des oxydes d'azote (NOx) qui ont un effet majeur dans la pollution de l'air (Galloway *et al.*, 2003).

Bien que l'azote élémentaire ne soit pas très réactif, il présente neuf états d'oxydation (-3 à +5). Il forme, par divers processus, avec de nombreux autres éléments chimiques des composés organiques et inorganiques, souvent instables. C'est le cas par exemple en chimie organique

où il est lié aux composés carbonés généralement sous la forme réduite (Jermakka *et al.*, 2015). L'assimilation de l'azote par les organismes vivants se fait sous la forme chimique : l'ammonium et surtout le nitrate, une de ses formes oxydées (Morot-Gaudry, 1997).

1.1.1 Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est un processus biogéochimique qui décrit le passage de l'azote (minérales et organiques) d'une forme à une autre entre l'atmosphère et la biosphère (figure 1.1). Le processus fait intervenir de nombreux organismes animaux et végétaux ainsi que des micro-organismes pour aboutir à diverses formes de l'azote notamment le diazote, le nitrate, le nitrite, l'ammoniac et l'azote organique (Heathwaite, 1993). Pour briser la triple liaison qui constitue le diazote atmosphérique, il faut une quantité importante d'énergie qui est rendue possible dans des processus à haute température ou par un certain nombre de bactéries vivant en symbiose avec les végétaux. Il s'agit d'une réaction de réduction qui se fait par l'intermédiaire de substances organiques (CH_2O) et dont le résultat final dépend du pH du milieu (Galloway *et al.*, 2003). Cette transformation est suivie par d'autres transformations majeures que sont la nitrification, la dénitrification, l'anammox (anaerobic ammonium oxidation) et l'ammonification. Les microorganismes jouent un rôle important dans ces différentes transformations du cycle de l'azote (Jermakka *et al.*, 2015; Chapdelaine, 1992).

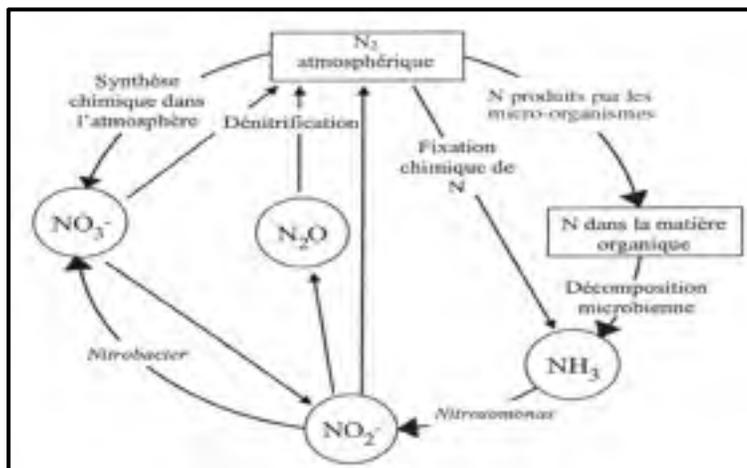


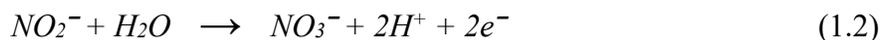
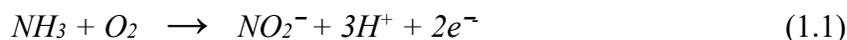
Figure 1.1 : Cycle de l'azote
(tiré de Environnement Canada, 2001)

Toute la dynamique des échanges entre ces processus est liée au degré d'activité de la biomasse en place, qui est, à son tour, dépendante des conditions du milieu (température et densité du sol, humidité, ratio *C/N*, potentiel d'oxydo-réduction, concentration en oxygène dans le sol). Dans les sols, l'azote se trouve principalement sous la forme organique, mais aussi inorganique (NH_4^+ , NH_3 , NO_3^- et NO_2^-). C'est sous cette dernière forme qu'il est directement assimilable par les plantes. Le nitrite (NO_2^-) et le nitrate (NO_3^-) représentent les phases solubles dans l'eau (Chapdelaine, 1992).

1.1.2 Quelques formes d'azote dans l'eau

1.1.2.1 Nitrite-nitrate

Les nitrates et les nitrites sont des ions qui font partie du cycle de l'azote. Ils sont présents de façon naturelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium (NH_4^+), présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries du genre *Nitrosomonas* (1.1), puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter* (1.2) (Santé Canada, 2013).



Dans l'eau potable, les concentrations de nitrate sont plus élevées que celles du nitrite, de l'ordre de quelques milligrammes par litre ou moins. Ils font l'objet de surveillance compte tenu de la vulnérabilité des nourrissons et des femmes enceintes à certaines concentrations dans l'eau potable (OMS, 2007).

Le nitrite est une forme intermédiaire relativement instable et modérément réactive dans la chimie de l'azote. Il a pour base conjuguée l'acide nitreux (HNO_2), qui est un acide faible et instable. Le nitrite est toxique pour l'homme. En effet, lorsqu'il entre en contact avec le sang, il réagit avec l'hémoglobine et forme un composant appelé méthémoglobine. Ce composé

réduit la capacité sanguine à transporter l'oxygène (Jermakka *et al.*, 2015). Au Canada, la concentration maximale acceptable recommandée dans l'eau potable est de 3 mg/L (équivalent à 0,91 mg/L sous forme d'azote) (Santé Canada, 2013).

L'ion nitrate, NO_3^- , constitue la forme stable de l'azote oxydé. Sa concentration qui a doublé dans certaines eaux de surface et souterraines, est lié au ruissellement d'origine agricole, le drainage de décharge de déchets ainsi que la contamination par des excréments d'origine humaine ou animale (OMS, 2007). Sa nocivité tient au fait qu'il est à l'origine de la méthémoglobinémie chez les humains. Des études ont établi qu'il est cancérigène chez les animaux tandis que d'autres le jugent potentiellement cancérigène pour les êtres humains (Jestin, 2006). Il n'est pas toléré dans l'eau potable à des concentrations élevées. Sa concentration maximale acceptable dans les eaux potables au Canada est de 45 mg/L (équivalent à 10 mg/L d'azote de nitrate) (Santé Canada, 2013).

Le nitrate, bien qu'il soit la forme la plus stable d'azote oxydé, est considéré comme étant moins toxique que le N-NH_3 (Ryskie, 2017). En conditions anaérobies et en présence d'une source de carbone, il peut être réduit en nitrite par l'action des microbes. Lorsque la teneur en oxygène est faible, le processus de dénitrification réduit le nitrite en azote gazeux (Appelo & Postma, 1996). Dans ce cas, le nitrate est considéré comme source d'oxygène (Degremont, 2005).

1.1.2.2 Azote ammoniacal

Sources de l'azote ammoniacal

La majeure partie de l'ammoniac présent dans l'atmosphère est produite par des processus biologiques naturels. Ces processus comprennent la décomposition ou dégradation des débris organiques, les échanges de gaz avec l'atmosphère, les incendies de forêt, les déchets d'origine animale, l'haleine humaine, le rejet d'ammoniac par les organismes et les processus de fixation de l'azote (Environnement Canada, 1997; Geadah, 1985). Ils sont doublement plus importants que le processus anthropique par suite de la distillation et de la combustion du charbon et de la dégradation biologique des engrais (CCME, 2010).

L'ammoniac se retrouve également dans les eaux à la suite de la dégradation biologique des matières organiques azotées. Il peut également s'infiltrer dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Dans les eaux naturelles, l'azote ammoniacal provient principalement du lessivage des terres agricoles ainsi que des eaux usées d'origine municipale et industrielle. En général, ces eaux contiennent peu d'ammoniac total, les concentrations y étant habituellement inférieures à 0,1 mg/L. Des concentrations plus élevées peuvent être une indication de pollution anthropique et organique.

Propriété physico-chimique

L'azote ammoniacal est la forme la plus réduite de l'azote. Il est désigné par une forme ionisée NH_4^+ et une forme non ionisée NH_3 . La forme NH_3 appelée ammoniac est plus toxique que la forme ionisée appelée ion ammonium.

Les deux formes sont en équilibre en solutions aqueuses sous la forme :



L'équilibre entre les deux formes varie selon le pH, la température et la force ionique de la solution (CCME, 2010; Jermakka *et al.*, 2015). La variation des concentrations des formes ammoniacales est marquée selon celle du pH. Une augmentation de pH fait augmenter la concentration de la forme toxique de l'azote ammoniacal comme l'illustre la figure 1.2.

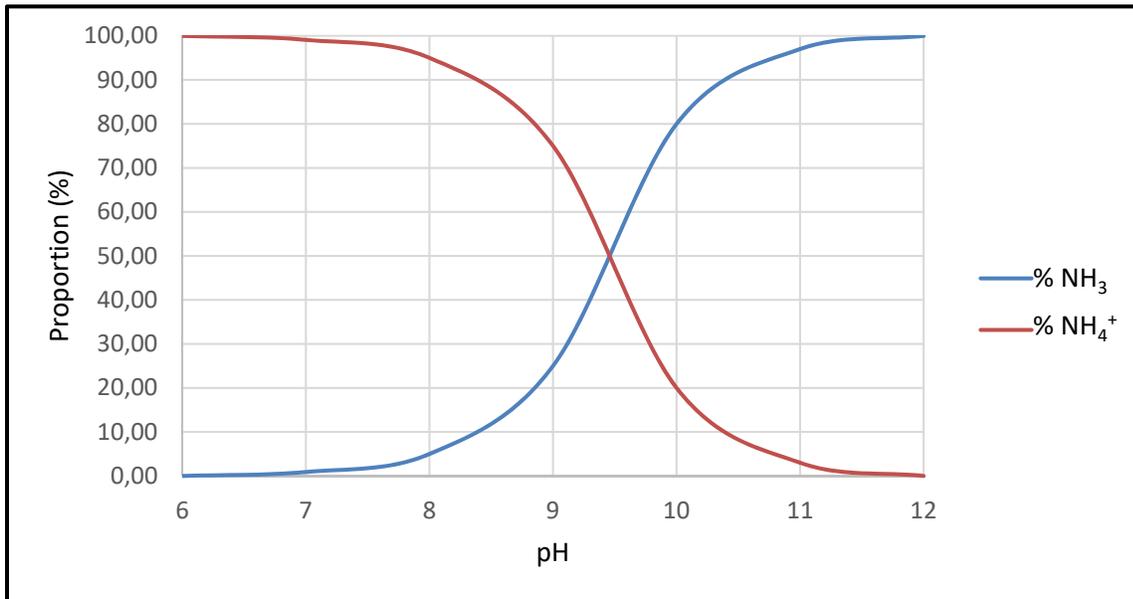


Figure 1.2 : Proportion de NH₄⁺ et de NH₃ en fonction du pH à 20 °C

Des études sur l'équilibre de ces deux formes d'azote ammoniacal en milieu aqueux ont permis d'établir les relations (1.4) et (1.5) suivantes (CCME, 2010) :

$$\text{Fraction non ionisée de l'azote ammoniacal} = \frac{1}{[1 + 10^{(pKa-pH)}]} \quad (1.4)$$

$$pKa = 0,0801821 + \frac{2729,92}{T} \quad (1.5)$$

où

pKa = constante de dissociation;

T = température en K.

Ces équations démontrent l'influence de la température sur les proportions des différentes formes en solution aqueuse. Une hausse de la température, comme en saison d'été, est favorable à la formation de la forme toxique, non ionisée. Il importe aussi d'indiquer qu'en saison hivernale, la transformation de l'azote ammoniacal en nitrite et nitrate (ou nitrification) est inhibée (Deronzier *et al.*, 2001).

En outre, ces équations ont permis d'établir une relation de proportionnalité inverse entre la force ionique et la concentration de NH_3 . Toutefois, l'effet de la force ionique est beaucoup plus faible que celui de la température et du pH (Emerson *et al.*, 1975; Soderberg & Meade, 1991). En plus de ces trois facteurs, cette toxicité de l'azote ammoniacal dépend aussi de la concentration de l'oxygène dissous et de la dureté de l'eau (Lemaire & Nicolardot, 1997).

1.2 Problématique de l'azote ammoniacal

La croissance démographique de ces dernières décennies corrélées aux développements industriels et agricoles, visant un rendement élevé de production, ne s'est pas faite sans conséquence. Ces activités ont généré un ensemble de polluants dans le milieu naturel, dont l'azote ammoniacal. En 2005, l'inventaire national des rejets de polluants rapportait que la quantité totale d'ammoniac rejetée par l'industrie dans l'environnement canadien était supérieure à 70 000 tonnes, ce qui est plus du double rapporté en 1995 (Environnement Canada, 2014). Ce polluant se retrouve facilement dans l'écosystème aquatique grâce sa grande solubilité. Naturellement, les cours d'eau arrivent à traiter ce composé inorganique. Cependant, l'activité anthropique porte la charge de l'azote ammoniacal au-delà de la capacité naturelle de rétention et de transformation par ces cours d'eau. Cet excès crée une perturbation de l'équilibre des écosystèmes aquatiques en modifiant les propriétés biologiques, physiques et chimiques (CCME, 2010). En quantité excessive avec le phosphore dans le milieu aquatique, ces nutriments peuvent entraîner une eutrophisation, réduisant ainsi l'oxygène dissous disponible.

Les effets de l'ammoniac sur les organismes vivants notamment les poissons portent aussi bien sur une altération de certaines propriétés physiologiques (réduction de la capacité de reproduction et un ralentissement de la croissance des jeunes) que la mort de l'organisme. Cette sensibilité des poissons aux deux formes de l'azote ammoniacal augmente avec les pH acides (Person-Le Ruyet & Boeuf, 1998). Ils ne tiennent donc qu'à des seuils de concentration liés à une toxicité chronique ou une toxicité aigüe. Au Canada, les rejets d'ammoniac au point situé à 100 m du point d'entrée où l'effluent est rejeté dans l'eau ne doivent pas

dépasser 0,016 mg/L, exprimé sous forme d'azote (Canada, 2015). Pour le Québec, le potentiel toxique de l'azote ammoniacal dans les eaux usées est évalué en fonction du pH à l'effluent pendant les périodes d'été et d'hiver. Le potentiel est évalué par la valeur aiguë finale (VAF) à l'effluent. Cette valeur correspond à la concentration théorique d'azote ammoniacal pouvant entraîner extinction de 50 % des organismes vivants exposés (MAMOT, 2014).

1.3 Évolution de la réglementation

La mise à jour du modèle de règlement de 1982 relatif aux rejets dans les réseaux d'égout par de nombreuses villes canadiennes a amené le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) à proposer en 2009 un règlement type relatif aux rejets l'égout dans le cadre de la Stratégie pancanadienne pour la gestion des effluents d'eaux usées municipales (CCME, 2009; CCME, 2010; MDDELCC, 2015a; MDDELCC, 2015b).

Dans sa volonté de mettre en œuvre cette stratégie, le gouvernement québécois a élaboré un règlement en s'appuyant sur le règlement de la Communauté Métropolitaine de Montréal (CMM) tout en le bonifiant des éléments du règlement type du CCME et du modèle de Toronto (MDDELCC, 2015a). Ce règlement qui est entré en vigueur depuis le 11 janvier 2014, vise principalement la réduction de contaminants à la source jusqu'à un certain niveau pour assurer le bon fonctionnement des ouvrages d'assainissement et ainsi réduire la contamination de l'environnement (MDDELCC, 2015a). En effet, de nombreuses substances ne peuvent être traitées ou ne le sont que partiellement dans la plupart des stations d'épuration municipale. Au regard de son importance, cette volonté a été réaffirmée dans la Stratégie québécoise de l'eau 2018-2030.

L'une des particularités de cette mise à jour est que contrairement au règlement type du Québec de 1982 qui n'imposait pas de normes pour certains paramètres comme l'azote ammoniacal, la tendance est plutôt de fixer des limites de rejet pour ces paramètres afin d'exercer un meilleur contrôle sur les ouvrages de traitement des eaux. Il s'agit pour les industries connectées au réseau d'égout de rendre compatible leur effluent avec le type de procédé de traitement de la station municipale d'épuration. Quant à celles qui ne sont pas connectées au réseau d'égout,

elles doivent épurer leurs eaux usées pour réduire leurs impacts sur le milieu récepteur à l'aide de technologies appropriées. Des dérogations par entente portant sur des contaminants de base à savoir l'azote total kjeldahl (NTK), l'azote ammoniacal, la demande carbonée en oxygène (DCO), les matières en suspension (MES) et le phosphore total, peuvent toutefois s'effectuer dans des contextes particuliers, en fonction de la capacité de traitement, lorsque les rejets dépassent les normes prescrites appropriées (Ministère de l'environnement du Québec, 1999; MDDELCC, 2015a).

1.4 Techniques de traitement de l'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal peut être traité par différentes techniques. Il s'agit de traitements physique, biologique et chimique ou dans certains cas des traitements qui combinent plusieurs procédés. Le choix du procédé dépend de plusieurs facteurs, notamment la composition chimique de l'effluent, la concentration de l'ammoniac, la nature et la concentration des autres contaminants et le débit d'effluent à traiter (Jermakka *et al.*, 2014; Gherrou, 2012).

En plus des considérations environnementales, économiques et d'efficacité, surtout pour des régions froides, le traitement recherché est celui qui ne dépend pas ou peu des variations de pH et de température, et nécessitant peu d'entretien (Chiot, 2013; Jermakka *et al.*, 2014).

1.4.1 Traitement physique

Le traitement physique est efficace pour des concentrations élevées en azote ammoniacal (Gherrou, 2012). Le principe général des traitements physiques est basé sur la connaissance du pKa entre la forme ionisée et la forme non ionisée et les propriétés de la forme non ionisée à un pH élevé. L'eau comportant de l'azote ammoniacal est d'abord portée à température de 40°C puis le pH est augmenté au-delà de 10,5 (Jermakka *et al.*, 2014) ou 11 (Gherrou, 2012) à l'aide de NaOH. Au-delà de ces pH, l'azote ammoniacal est principalement sous sa forme non ionisée gazeuse et il peut alors être séparé de l'eau. L'air chargé d'ammoniac est ensuite évacué et absorbé par une solution d'acide sulfurique ou

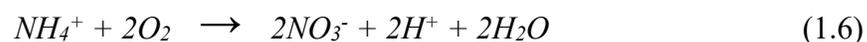
phosphorique. Le produit final de ce traitement est une solution saline concentrée de sulfate d'ammonium ou de phosphate d'ammonium, souvent utilisée comme fertilisant (Gherrou, 2012; Qiaosi, 2014). Ce type de traitement, appelé strippage, nécessite un apport d'énergie et de produits chimiques.

Une autre forme de strippage est souvent associée à la technique de séparation membranaire. En effet, une fois le pH augmenté pour avoir la forme gazeuse de l'azote ammoniacal à une température conséquente, l'azote (NH_3 ou /et NO_3^-) est extrait par nanofiltration ou par osmose inverse à l'aide de membranes de fibres creuses hydrophobes ou non (Gherrou, 2012; Ryskie, 2017). Le NH_3 est recueilli dans une solution acide à pH 1 ou 2. En plus des coûts de prétraitement, les coûts en énergie de pompage sont élevés dû à la perte de charge induite par les membranes (Jermakka *et al.*, 2014; Paugam *et al.*, 2001). La séparation membranaire nécessite également un entretien constant des membranes afin d'éviter le colmatage et leur dégradation prématurée (Romdhane, 2014).

1.4.2 Traitement biologique

Les traitements biologiques sont connus pour leur faible coût, mais ils nécessitent un contrôle quasi permanent de certains paramètres (température, pH, oxygène dissous, potentiel redox, ajout d'agents auxiliaires) (Jermakka *et al.*, 2014; Ryskie, 2017). Ils reposent sur le principe de nitrification-dénitrification par utilisation de bactéries (*Nitrosomas* et *Nitrobacter*) et nécessitent un apport d'énergie pour le transfert d'électrons.

La nitrification est réalisée généralement par boues activées impliquant des bactéries nitrifiantes. Son équation chimique globale se présente comme suit :

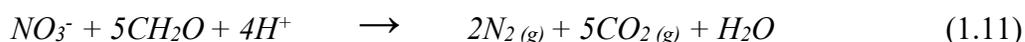


Il existe des variantes aux procédés de nitrification utilisant des biomasses en suspension (étangs aérés, boues activées) et fixes (lit bactérien, contacteur biologique rotatif, réacteur aérobie à lit mobile immergé et à lit fixe immergé, etc.) ainsi que des marais artificiels (Gherrou, 2012).

La dénitrification est réalisée en présence d'une source d'énergie comme donneur d'électron (biomasse ou de méthanol) et en milieu anoxique selon les étapes suivantes (Jermakka *et al.* 2014) :



La réaction globale de dénitrification en présence de biomasses s'écrit chimiquement :



Lorsque le procédé de conversion de N-NH₃ en N₂ utilise NH₄⁺ comme donneur d'électron et NO₃⁻ comme accepteur d'électron, le traitement est appelé anammox (anaerobic ammonium oxidation) (Hertach, 2008; Lackner *et al.*, 2014). La réaction globale est alors la suivante :



Le donneur d'électron peut aussi être le soufre élémentaire (S⁰) dans la réaction de dénitrification afin d'enlever le NO₃⁻, le NO₂⁻ et le SCN⁻ (Villemur *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2011). Dans ce cas, elle est dite dénitrification autotrophique. La dénitrification hydroautotrophique, quant à elle, utilise le carbone inorganique pour oxyder le H₂ afin de réduire les NO₃⁻ et NO₂⁻ en N₂ (Jermakka *et al.*, 2014).

1.4.3 Traitement géochimique

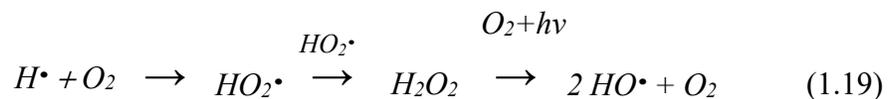
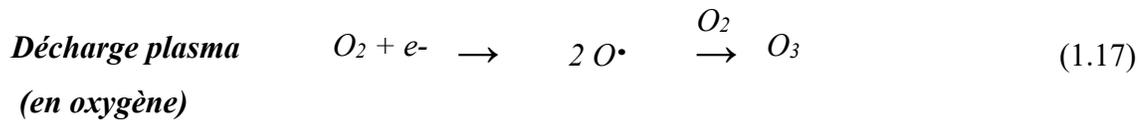
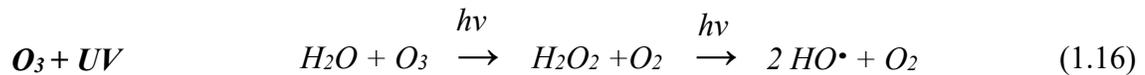
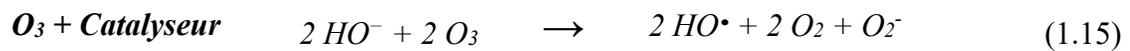
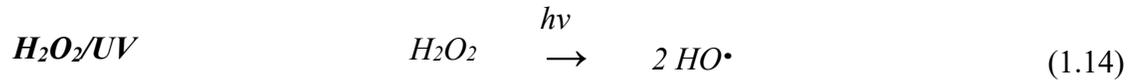
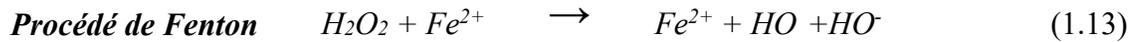
L'azote ammoniacal est récupéré plutôt sous la forme ionique NH₄⁺ par des résines échangeuses de cations. La résine saturée subit par la suite des cycles de régénération avec du sel (Gherrou, 2012). Ce procédé est donc utile pour concentrer les ions NH₄⁺ contenus dans un grand volume (effluent contaminé) vers un plus petit (solution régénérante) permettant ainsi

de faire un traitement ultérieur avec un procédé adéquat ou même, pour revaloriser le N-NH₃ sous forme d'engrais réutilisable (Deng, 2014; Jermakka *et al.*, 2014).

La récupération peut s'effectuer avec des aluminosilicates (zéolite), des matériaux à base de carbone et des matériaux issus de procédés de transformation des métaux tels que le raffinage de l'aluminium, le procédé du fer et de l'acier. L'utilisation de ces derniers matériaux dans le domaine du traitement des eaux est par contre limitée, car ces produits peuvent libérer des éléments radioactifs ainsi que faire varier le pH (Ryskie, 2017).

1.4.4 Traitement par oxydation avancée ou procédé d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement de l'eau ou de l'air dans des conditions de température et de pression proches des conditions ambiantes. Ces procédés résident notamment en l'ozonation, l'oxydation photo-catalytique et la cavitation. Ils sont utilisés pour traiter les polluants (molécules) récalcitrants en les transformant en des molécules de plus petites tailles qui peuvent être traitées par les méthodes conventionnelles ou biologiques (Wang & Xu, 2012). Ces techniques permettent la production d'un oxydant puissant à partir d'un réactif oxydant primaire (Kahoul & Belhachani, 2016). Le principe de ces POA est la production en quantité significative de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), qui possèdent un grand pouvoir oxydant et un grand potentiel d'oxydation (2,8 V), pour oxyder rapidement et de façon non sélective les polluants (Lesage, 2014; Kahoul & Belhachani, 2016; Zaviska *et al.*, 2009). Cette production peut se faire par voie chimique (type procédé fenton, ajout de fer en présence de peroxyde d'hydrogène) (Neyens & Baeyens, 2003; Brillas, Sirés & Oturan, 2009), physico-chimique (dissociation de H₂O₂ par exemple) (Vilhunen & Sillanpää, 2010; Gaya & Abdullah, 2008) et physique (par décharge électrique plasma) (Locke *et al.*, 2006). Les différentes équations de production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) selon le procédé sont les suivantes (Lesage, 2014) :



L'application du POA avec l'ozone et le radical hydroxyle ($OH \cdot$) permet d'oxyder rapidement le N-NH₃ en NO₃⁻ (Hoigne & Bader, 1978; Yang *et al.*, 2013). L'efficacité du traitement dépend de la qualité de l'eau, car la présence de certains éléments chimiques peut interférer (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- et NO_2^-) ou inhiber (comme méthanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, t-butanol) la chaîne de réaction par consommation des radicaux ($OH \cdot$) (Wang & Xu, 2012).

1.4.5 Traitement électrochimique

Les procédés de traitement électrochimique ont pour principe d'utiliser une cathode et une anode afin de changer l'état d'oxydation des composés azotés notamment N-NH₃, de façon directe ou indirecte (Jermakka *et al.*, 2014). Ils sont influencés entre autres par le temps de traitement, le pH, la conductivité du milieu, l'intensité du courant appliqué, le type d'électrode utilisé et la distance inter-électrodes (Lei *et al.*, 2009; Dia *et al.*, 2016). En plus de la configuration habituelle à deux électrodes, il existe des configurations associant plus de deux

électrodes dans le dispositif électrochimique. Il s'agit entre autres de configurations bipolaires et monopolaires à la figure 1.3.

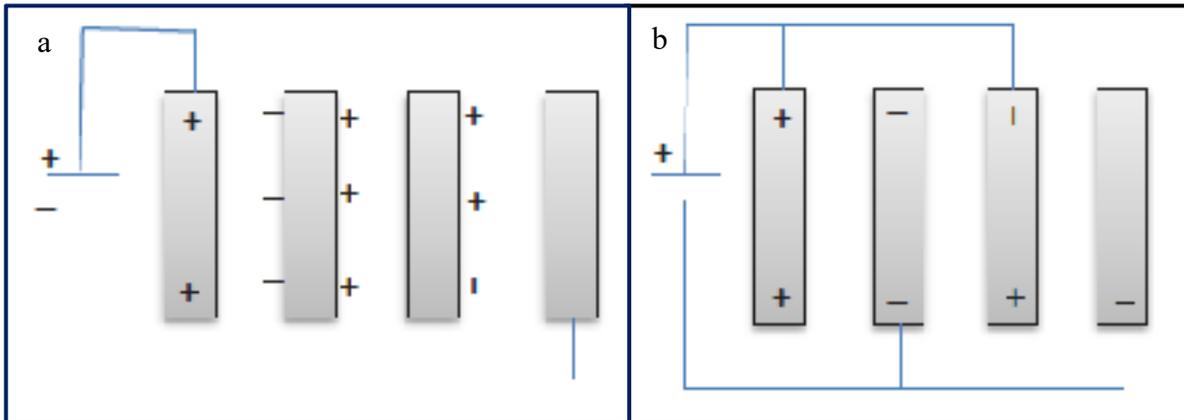


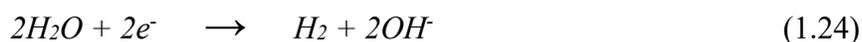
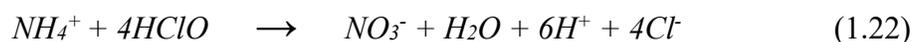
Figure 1.3 : Configurations bipolaire (a) et monopolaire (b) des électrodes (tiré Dia *et al.*, 2016)

Deux procédés sont généralement associés au traitement électrochimique : l'électrocoagulation et l'électro-oxydation (Dia *et al.*, 2016). Ils permettent de traiter en plus de N-NH₃, plusieurs autres contaminants notamment les métaux lourds, les hydrocarbures, le phénol, les cyanures, l'aniline, les matières en suspension, la couleur et les odeurs (Canizares *et al.*, 2005; Kuokkanen *et al.*, 2013; Lanza & Bertazzoli, 2002). Certains auteurs estiment que l'électrocoagulation est efficace dans le traitement de l'azote ammoniacal (Jermakka *et al.*, 2014) tandis que d'autres avancent le contraire en estimant que l'élimination du NH₄⁺ observée lors de l'électrocoagulation est liée au phénomène de strippage qui transforme le NH₄⁺ en NH₃ gazeux (Atmaca, 2009; Ilhan *et al.*, 2008). Tsai *et al.* (1997) affirment que l'utilisation du fer ou de l'aluminium comme anodes solubles permet de combiner à la fois les effets d'électro-oxydation et d'électrocoagulation.

Le traitement électrochimique de NH₄⁺ est aussi appelé électro-conversion. Il est fait mention de « conversion », car il ne s'agit pas d'une réaction électrochimique directe, mais indirecte par réaction avec le chlore libre (HOCl et OCl⁻) produit lors de la réaction électrochimique. L'azote est alors converti en N₂, un gaz non toxique, ce qui explique l'intérêt de certains chercheurs à approfondir les différents aspects de ce type de traitement.

Par ailleurs, la formation électrochimique du chlore libre, facteur important de la conversion de l'azote, est dépendante de l'ajout de sels de chlorure ou de la présence d'ions chlorures. Ces derniers sont réduits à la cathode en dichlore (Cl_2) qui est oxydé à l'anode pour donner l'acide hypochloreux ($HOCl$) et l'ion hypochlorite (OCl^-) dans des proportions qui dépendent du pH et de la température. C'est donc un ensemble de réactions simultanées d'électro-oxydation à l'anode et de réduction à la cathode comme l'indiquent les équations suivantes (Li *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2009) :

À l'anode

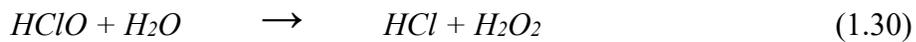


À la cathode



La même réaction d'électro-conversion se produit entre les autres formes du chlore libre et d'azote ammoniacal (les bases conjuguées). Toutefois, des réactions « indésirables », impliquant le chlore libre ou non, peuvent être associées à cette conversion. Il s'agit notamment

de la formation de chloramines ou de peroxyde d'hydrogène comme l'indiquent respectivement les équations suivantes :



L'analyse du tableau 1.1 concernant les études antérieures sur l'abattement de N-NH₄⁺ à l'aide de l'électro-oxydation et l'électrocoagulation de lixiviats permet de mieux apprécier l'effet des paramètres mis en jeu sur le processus. Il en ressort que dans les conditions expérimentales susindiquées, avec l'acier à la cathode et en variant la nature de l'anode (PbO₂/Ti, PbO₂/Ti et Ru-Ti Sn-Pb-Ru), la réduction de N-NH₄⁺ varie respectivement de 33,1 %, 36,1 % et 37,6 % pour une densité de courant de 75 mA·cm⁻² (Chiang *et al.*, 1995). Cabeza *et al.* (2007) ont obtenu, sur une durée de traitement plus longue, un meilleur rendement (80 %) avec une densité de courant plus faible de 60 mA·cm⁻² et avec des électrodes différentes : l'acier inoxydable à la cathode et le BDD (diamant dopé au bore) à l'anode. Ce rendement a été porté à plus de 98 % avec une augmentation de la densité de courant à 90 mA·cm⁻². Avec un pH initial acide (pH initial = 6,1), une densité de courant comprise entre 33 et 54 mA·cm⁻² et un alliage de Ti/Pt à l'anode, Vlyssides *et al.* (2003) ont obtenu un abattement de 100 %. Toutefois, avec ces mêmes électrodes (Ti/Pt à l'anode et acier inoxydable à la cathode), Aloui *et al.* (2009) ont obtenu une diminution de rendement (80 %) pour un pH initial basique (pH = 9) avec un volume de travail et une concentration initiale de N-NH₄⁺ relativement faible.

Tableau 1.1 : Quelques études d'abattement de $N-NH_4^+$ par électro-oxydation et électrocoagulation de lixiviats (tiré de Dia *et al.*, 2006)

| Processus | Anode | Cathode | Volume de travail (L) | pH initial | Durée (min) | Concentration initiale (mg $N-NH_4^+$ /L) | Densité de courant ($mA \cdot cm^{-2}$) | Distance inter-électrode (cm) | Abattement de $N-NH_4^+$ (%) | Références |
|--------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------|------------|-------------|---|---|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Electro-oxydation | PbO ₂ /Ti | Acier | 0,6 | 8,0 | 240 | 2 100-3 000 | 75 | - | 33 | Chiang <i>et al.</i> , 1995 |
| | Ru-Ti | Acier | 0,6 | 8,0 | 240 | 2 100-3 000 | 75 | - | 36 | Chiang <i>et al.</i> , 1995 |
| | Sn-Pb-Ru | Acier | 0,6 | 8,0 | 240 | 2 100-3 000 | 75 | - | 38 | Chiang <i>et al.</i> , 1995 |
| | BDD* | Acier inox | - | 8,4 | 480 | 1 934 | 60 | - | 80 | Cabeza <i>et al.</i> , 2007 |
| | BDD | Acier inox | - | 8,4 | 360 | 1 934 | 90 | - | >98 | Cabeza <i>et al.</i> , 2007 |
| | Ti/Pt | Acier inox | 6,0 | 6,1 | 300 | 1 200 | 33-54 | - | 100 | Vlyssides <i>et al.</i> , 2003 |
| | Acier inox | Acier inox | 2,0 | 7,5 | 10 080 | 2 296 | 1,05-0,6A | - | 61 | Rada <i>et al.</i> , 2013 |
| | Ti/RuO ₂ -IrO ₂ | Acier inox | 0,2 | 8,9 | 90 | 520 | 47 | - | 98 | Zhang <i>et al.</i> , 2011 |
| | Ti/Pt | Acier inox | 0,2 | 9,0 | 60 | 135 | 40 | - | 80 | Aloui <i>et al.</i> , 2009 |
| | Fe | Fe | 1,0 | 6,4 | 90 | 386 | 4,96 | 1,0 | 39 | Li <i>et al.</i> , 2011 b |
| Electrocoagulation | Fe | Fe | 1,0 | 6,5 | 30 | 386 | 2,98 | 1,0 | 25 | Li <i>et al.</i> , 2011 b |
| | Al | Al | 1,0 | 6,5 | 30 | 386 | 2,98 | 1,0 | 21 | Li <i>et al.</i> , 2011 b |
| | Al | Al | 0,5 | 8,2 | 30 | 2 240 | 63,1 | 6,5 | 14 | Ilhan <i>et al.</i> , 2008 |
| | Fe | Fe | 0,5 | 8,2 | 30 | 2 240 | 63,1 | 6,5 | 11 | Ilhan <i>et al.</i> , 2008 |

*BDD : Diamant dopé au bore

Cet abattement est réduit davantage (61 %) avec des électrodes de même nature (acier inoxydable) lors d'essais réalisés à une faible densité de courant malgré la longue durée de l'essai (Rada *et al.*, 2013), alors qu'un long temps de traitement a tendance à augmenter la consommation énergétique (Li *et al.*, 2011 b). Ilhan *et al.* (2008) et Khandegar & Saroha (2013) ont établi qu'une augmentation de la conductivité par ajout d'électrolyte permet de diminuer cette consommation énergétique et le temps de traitement. Toutefois, Wang *et al.* (2009) estime que l'ajout d'électrolyte comme NaCl, à une forte concentration, peut entraîner des réactions entre les ions chlorures et les hydroxydes métalliques pour former des composés chlorés [Al(OH)Cl₂, Al(OH)₂Cl, Fe(OH)Cl₂, Fe(OH)₂Cl] pouvant affecter l'abattement du N-NH₄⁺. Avec l'ajout de MgCl₂·6H₂O, cela peut se traduire une acidification du milieu réactionnel du fait des réactions de complexations entre les ions chlorures et le magnésium (Hasni, 1988; Lindsay, 1973). Ces réactions de complexation avec le magnésium peuvent concerner aussi bien les anions inorganiques que la matière organique (Martin, 1993). Li *et al.* (2011 b) et Vlyssides *et al.* (2003) recommandent des pH acides pour optimiser la consommation électrique, tandis que Asselin (2007) et Moreno-Casillas *et al.* (2007) estiment que des électrodes en fer démontrent de bonnes performances dans le milieu réactionnel non acide contrairement aux électrodes en aluminium.

L'importance de la concentration des ions chlorures dans le processus est réaffirmée par Deng & Englehardt (2007), mais ils soulignent la possibilité d'avoir, une fois de plus, des réactions indésirables associées aux ions chlorures. Les études de Li *et al.* (2011 b) et Ilhan *et al.* (2008) permettent d'établir l'influence de la distance inter-électrodes sur l'abattement de N-NH₄⁺, car la chute ohmique est proportionnelle à la distance inter-électrodes. L'augmentation ou la réduction de cette distance peut ainsi influencer les performances du traitement. Un rapprochement des électrodes a tendance à améliorer le rendement (Dia *et al.*, 2016). Toutefois, en présence de composés ferreux, une distance inter-électrodes faible favoriserait l'oxydation anodique des ions ferreux (Zhang *et al.*, 2006).

1.5 Zéolite

La zéolite est un minéral remarquable pour sa capacité d'adsorption sélective d'ions et de molécules polarisées. Cette particularité, liée à sa composition et sa structure, permet une application à différents problèmes dans plusieurs domaines. Elle peut être naturelle ou synthétique (Rocher, 1992).

1.5.1 Structure

Les zéolites sont des composés aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux hydratés avec un cadre poreux de charges négatives se comportant comme des cavités et permettant des échanges cationiques. Ces cations compensateurs, avec les molécules d'eau, les pores et les canaux, jouent un rôle majeur dans les propriétés des zéolites. Ces dernières appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure est faite d'enchaînement de tétraèdres TO_4 à sommets d'oxygènes communs. Le T représente le silicium ou l'aluminium (Figure 1.4) (Affaf, 2015; Rocher, 1992).

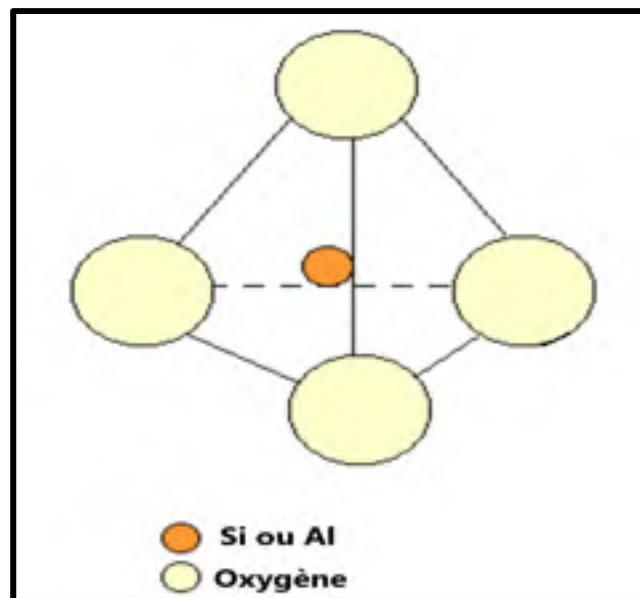


Figure 1.4 : Structure élémentaire de la zéolite (Tiré de Affaf, 2015)

Le silicium et l'aluminium peuvent être remplacés par des éléments tels que le germanium et le gallium (Barrer *et al.*, 1959; Corma *et al.*, 2004; Newsam *et al.*, 1995 ; Wright *et al.*, 1985). La variabilité à l'infini du rapport Si/Al permet d'avoir plusieurs compositions de zéolites hydromorphes. En 2015, la « Commission structure » de l'International Zeolite Association (IZA) a répertorié et approuvé 229 structures de zéolites synthétiques, classées par géométries cristallines, indépendamment de leur composition chimique (Bernardon, 2016). Quant aux zéolites naturelles, seules les chabazites, la clinoptilolite, la heulandite, la mordenite, l'érieronite et la phillipsite présentent un intérêt économique compte tenu de leur abondance et de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Les propriétés des zéolites sont généralement définies en fonction de leur teneur en silicium comme l'indique le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Propriétés générales des zéolites en fonction de leur teneur en silicium (Si), tiré de Bernardon (2016)

| Propriété | Zéolites à faible teneur en Si | Zéolites riches en Si |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Stabilité thermique | ~ 700°C | > 1300°C |
| Milieu acide | Instable | Stable même à chaud |
| Affinité | Hydrophiles | Hydrophobes pour SAR* > 10 |
| Embouchure des pores | 4, 6 et 8-chaînon | 5-chaînon |

*Structure activity relationship

1.5.2 Propriétés d'adsorption et d'échange ionique

L'adsorption est un phénomène de surface où un atome ou même une molécule sous forme gaz ou liquide vient se fixer sur une surface solide par une faible interaction de type Van der Waals (physisorption) ou par une liaison covalente ou ionique. Contrairement à cette dernière, la physisorption met plus de temps à se réaliser (Atkins & de Paula, 2008).

L'adsorption est d'autant plus grande que la surface spécifique est importante. Cette capacité augmente aussi avec la taille des particules. Dans le cas des zéolites, la composition, la taille et la forme des pores jouent un rôle important sur la variabilité de la surface spécifique (Rakhshae & Noorani, 2017). Cela crée une sélectivité entre les zéolites et

certaines molécules, ce qui fait qu'elles constituent des tamis de choix pour la séparation ou la sélectivité de certaines molécules. Leur pouvoir d'échange cationique et leur structure cristalline ont permis leur utilisation dans plusieurs applications (tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Quelques domaines d'application des propriétés d'échanges cationiques des zéolites, tiré et modifié de Affaf (2015)

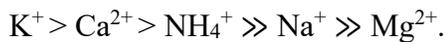
| Applications | Zéolites | Rôles | Références |
|---|--|--|---|
| Détergence | Zéolite A Zéolite P | Adoucissement de l'eau | Upadek <i>et al.</i> , 1996 |
| Traitements des effluents d'origine nucléaire | Clinoptilolite Mordénite | Rétention de $^{137}\text{Cs}^+$ et $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | Dyer, 1988 |
| Traitement des eaux usées | Clinoptilolite Chabazite Phillipsite | Rétention de NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} | Petit, 2012; Dyer, 1988; Erdem <i>et al.</i> , 2004 |
| Agriculture | Clinoptilolite Chabazite Phillipsite | Libération des cations fertilisants | Dyer, 1988; Ramesh & Reddy, 2011 |

Gualtieri et Passaglia (2006) ont montré que les ions NH_4^+ sont facilement échangés ou désorbés avec la chabazite naturelle. En plus d'être utilisée dans le domaine de traitement d'eau usée notamment pour éliminer ou stocker NH_4^+ , la chabazite permet aussi d'éliminer les métaux et les ions radioactifs des effluents.

La chabazite peut être modifiée au cation pour former un sous-groupe notamment la chabazite-Ca, la chabazite-K, la chabazite-Na, la chabazite-Sr. En général, elle est reconnue pour sa grande capacité d'échange cationique (CEC) de 3,84 meq/g, sa stabilité thermique et sa bonne porosité (47 %) (Polat *et al.*, 2004). La capacité en ammonium de la chabazite naturelle a été comparée à celle d'une clinoptilolite naturelle et il a été conclu que la capacité de la chabazite était 1,43 fois supérieure à celle de la clinoptilolite alors que cette dernière est l'échangeur ionique le plus couramment utilisé (Leyva-Ramos *et al.*, 2010). L'abondance de la clinoptilolite dans la nature par rapport aux zéolites naturelles explique ce fait, mais aussi que

son rapport Si/Al est plus élevé, lui conférant des propriétés particulières (Bernardon, 2016; Jha *et al.*, 2011; Gottardi *et al.*, 1986; Korkuna *et al.*, 2006; Jakubinek *et al.*, 2007). Cette situation a amené certains chercheurs à s'y intéresser et à établir que le pH et la température de la solution (Leyva-Ramos *et al.*, 2004), le conditionnement de la clinoptilolite (Jha & Hayashi, 2009; Vassileva & Voikova, 2009) et des ions concurrents (Wang *et al.*, 2007) jouent un rôle dans l'échange d'ions ammonium sur la clinoptilolite.

Pour ce qui est de la chabazite, bien qu'ayant fait l'objet d'études relativement peu nombreuses, Lahav et Green (1998) ont étudié l'échange d'ions sur une chabazite modifiée au Na et ont constaté que la série de sélectivité pour la chabazite diminuait dans l'ordre suivant :



Même si les facteurs affectant la capacité d'échange d'ammonium de la chabazite semblent ne pas avoir été évalués en détail, le constat général est que le pH de la solution, la température, la concentration initiale en ammonium, les cations compétitifs et les propriétés physiques de la zéolite sont des éléments qui influencent dans la capacité d'échange des zéolites (Karadag *et al.*, 2006; Lei *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2010; Alshameri *et al.*, 2014).

1.5.3 Méthodes de régénération de la zéolite

L'importance de la zéolite dans l'élimination de l'azote ammoniacal en solution étant établie, les recherches plus récentes se sont concentrées sur les méthodes et conditions de sa régénération pour une éventuelle réutilisation.

La méthode de régénération chimique de la zéolite a été expérimentée par Rahmani *et al.* (2004). Ces derniers ont réussi à régénérer la zéolite avec des solutions de NaCl de concentrations de 0,3, 0,5 et 1 M. Zhang *et al.* (2017) ont optimisé la régénération de la clinoptilolite à 74 % avec une réduction de 65 % de NH_4^+ en combinant NaCl à NaOCl. Quant à Koon & Kaufman (1975) et Du *et al.* (2005), ils ont aussi pu régénérer la zéolite en utilisant une solution de NaCl, mais avec des pH respectifs de $pH > 12$ et de $pH 11-12$. L'étude de régénération de Du *et al.* (2005) a utilisé du NaOH pour contrôler le pH. Toutefois, cette

méthode chimique nécessite, dans bien des cas, une consommation accrue de réactif chimique et un traitement supplémentaire de la solution de régénération (Lei *et al.*, 2009).

La méthode de régénération biologique a été utilisée pour régénérer efficacement la zéolite dans certaines conditions (Green *et al.*, 1996; Lahav & Green, 1998; Jung *et al.*, 2004, Wu *et al.*, 2008). La production de boues lors du processus affecte néanmoins la capacité d'échange ionique de la zéolite. En outre, l'élimination de sous-produits en solution comme le nitrite est à prévoir (Li *et al.*, 2010). Pour être efficace, cette méthode nécessite aussi une surveillance de certains paramètres, notamment le pH, la température de la solution, le taux d'aération et l'apport en carbone (Huang *et al.*, 2015).

La méthode électrochimique fait l'objet d'attentions particulières dans le cadre de la régénération des zéolites, car elle permet de régénérer la zéolite en présence des ions chlorures à plus de 90 % sans pollution secondaire (Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Lahav *et al.*, 2013). Cette méthode ne nécessite pas de traitement supplémentaire de la solution et elle est moins contraignante en suivi des paramètres comparativement aux deux méthodes précédentes. Diverses configurations et paramétrisations ont été développées pour optimiser le procédé.

1.5.4 Application de la zéolite dans l'électro-conversion de l'azote ammoniacal

La tendance dans le domaine du traitement de l'azote ammoniacal dans les eaux usées est le couplage de procédés pour rendre le traitement plus efficace. Étant donné que la zéolite peut fixer le NH_4^+ à partir d'un grand volume de solution affluente, il permet de rendre plus efficace la transformation électrochimique ultérieure. En effet, la zéolite est mise en contact d'une solution généralement saline (contenant des ions chlorures) qui facilite ou non la désorption de l'azote ammoniacal. Ce dernier, relargué en solution, est traité simultanément de façon électrochimique. La zéolite relargue l'azote ammoniacal en fonction des conditions du milieu (présence ou non de cations compétitifs et concentration en solution de NH_4^+). Elle est régénérée en partie ou entièrement selon les paramètres du procédé.

Différentes configurations avec deux électrodes ont été testées selon ce type d'approche. Certains chercheurs ont étudié l'effet du débit circulant au sein la zéolite sur la régénération ou l'électro-conversion (Li *et al.*, 2009) et d'autres ont testé le processus en agitant la zéolite en périphérie des électrodes dans la même cellule (Lei *et al.*, 2009). Cette dernière configuration semble la moins utilisée, probablement en raison de son effet néfaste sur la structure de la zéolite. Pour pallier à cela, une autre configuration tendant à séparer la zéolite et les électrodes électrochimiques dans des cellules distinctes a été mise en œuvre (Li *et al.*, 2011a). La figure 1.5 présente les deux principales configurations de mise en contact ou non de la zéolite avec les électrodes dans les cas de dispositifs à deux électrodes.

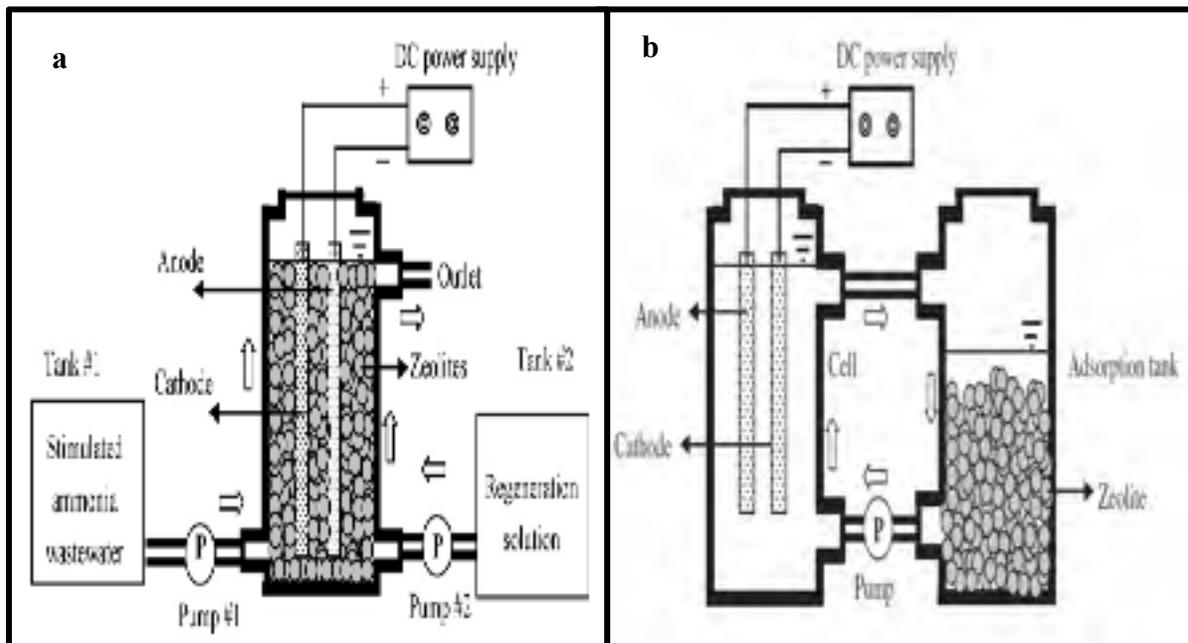


Figure 1.5 : Exemples de configuration électrochimique avec la zéolite, tirés de a) Lei *et al.*, 2009 et b) Li *et al.*, 2011a

Le tableau 1.4 présente une synthèse des rendements et des conditions expérimentales des études antérieures. Il en ressort que les études de Li *et al.* (2009) et Li *et al.* (2010) ont permis d'obtenir des rendements respectifs de 98 % (2 % de nitrate) et 97 % (3 % de nitrate). Cet écart pourrait être lié à la différence de matériaux utilisés à la cathode (respectivement Cu/Zn et Fe).

Tableau 1.4 : Quelques études antérieures (tiré et modifié de Amor, 2018)

| Électrode A : Anode C : Cathode | Condition d'essai | Durée (min) | Concentration initiale (mg N- NH ₄ ⁺ /L) | Paramètres électriques | Type de Zéolite | %Nitrite (NO ₂) % Nitrate (NO ₃) | Rendement d'électro- conversion de N-NH ₄ ⁺ (%) | Références |
|--|--|----------------|---|--|------------------------|---|---|----------------------------|
| A : RuO ₂ /Ti C : Acier inox | pH = 7 Volume total : 4,0 L Nombre d'électrodes : 2 | 90 | 28 | 13,8 mA · cm ² | Clinoptilolite | NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 14 % | 80 | Huang <i>et al.</i> , 2014 |
| A : Ti/IrO ₂ -Pt C : Cu/Zn | pH = 7-8 Volume total : 0,15 L Nombre électrodes : 2 | 180 | 25 | 20-60 mA · cm ² | Zéolite Synthétique | NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 2 % | 98 | Li <i>et al.</i> , 2009 |
| A : Acier C : Acier | Volume total : 0,3 L Nombre électrodes : 6 | 150 | 700 | 1,72-17,2 mA · cm ² (5V) | Clinoptilolite | NO ₂ ⁻ < 1 % NO ₃ ⁻ < 1 % | >93 | Amor, 2018 |
| A : Ti/IrO ₂ -Pt C : Fe | Volume total : 0,3 L Nombre électrodes : 2 | 180 | 100 | 20-80 mA · cm ² | Zéolite Synthétique | NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 3 % | 97 | Li <i>et al.</i> , 2010 |
| A : RuO ₂ /Ti C : Acier | Volume total : 0,3 L Nombre électrodes : 2 | 150 | 32 | 15,4 mA · cm ² | Zéolite Synthétique | NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 0 % | 88 | Li & Liu, 2009 |
| A : RuO ₂ /Ti C : RuO ₂ /Ti | pH = 7 Volume total : 55 L Nombre électrodes : 2 | 480 | 1000 | 35,7 mA · cm ² | Chabazite | - | >90 | Lahav <i>et al.</i> , 2013 |
| A : RuO ₂ /Ti C : Acier | Volume total : 0,3 L Nombre électrodes : 2 | 150 | 32 | 15,4 mA · cm ² | Zéolite Synthétique | NO ₂ ⁻ : 0 % NO ₃ ⁻ : 0 % | 88 | Li & Liu, 2009 |
| A : RuO ₂ /Ti C : RuO ₂ /Ti | pH = 7 Volume total : 55 L Nombre électrodes : 2 | 480 | 1000 | 35,7 mA · cm ² | Chabazite | - | >90 | Lahav <i>et al.</i> , 2013 |

Ces études ont permis d'établir que la concentration finale en nitrate augmente avec la concentration de NaCl ajouté et la densité de courant. En plus de l'ajout de NaSO₄, différentes concentrations de NaCl ajoutées (0,5 à 2,5 g/L) ont rendu ces rendements possibles. Avec un alliage de RuO₂/Ti à l'anode et de l'acier à la cathode, Li & Liu (2009) ont obtenu un rendement de 88 %. Cette baisse de rendement semble être induite par les interférences liées à la présence de fer. Ils ont aussi observé une diminution de la concentration d'ions chlorure d'au moins 10 %. Ce même constat a été effectué par Haung *et al.* (2014), qui l'impute aux formations de chlore libre et/ou de chlore total (chlore libre et chloramines). Haung *et al.* (2014), ont électro-converti 80 % de NH₄⁺ avec 14 % de nitrate en utilisant de l'acier inoxydable à la cathode et la clinoptilolite.

Avec la chabazite et 17 g/L d'ions chlorure, Lahav *et al.* (2013) ont obtenu en huit heures d'essai et un volume de travail de 55 L plus de 90 % d'électro-conversion, et comme électrodes, un alliage RuO₂/Ti aussi bien à l'anode qu'à la cathode. En présence des sels CaCl₂ et MgCl₂ ajoutés simultanément, ils ont remarqué une tendance à l'abaissement du pH au cours du temps, qui été maintenu à pH = 7 avec une solution NaOH de 1 mol/L. Ils ont aussi évalué le coût de l'électro-conversion à 3 \$ USD/kg N, relativement plus élevé à celui de Seed *et al.* (2003), estimé entre 2,2 et 2,4 \$ USD/kg N. Cet écart peut être expliqué un temps d'essai plus long et/ou l'ajout de base pour maintenir le pH dans l'étude de Lahav *et al.* (2013).

La configuration monopolaire de six électrodes en acier de Amor (2018) a permis d'obtenir, en présence de la clinoptilolite, un rendement d'électro-conversion de plus de 93 % avec moins de 1 % en nitrite et nitrate. Les configurations à plus de deux électrodes sont donc à envisager dans l'électro-conversion de l'azote ammoniacal pour, en plus d'améliorer les rendements, réduire le temps de traitement et régénérer une grande quantité de zéolite. L'effet des configurations monopolaire et bipolaire sur certains procédés électrochimiques a été étudié (Dia *et al.*, 2016). La combinaison de leur effet et les qualités de la chabazite [porosité et de capacité d'échange cationique (CEC)] peuvent offrir de bonnes perspectives d'amélioration du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal.

1.6 Synthèse de revue bibliographique

L'azote ammoniacal présente des propriétés physico-chimiques qui font de lui un polluant du milieu récepteur aquatique. Sa contribution au phénomène d'eutrophisation et ses effets négatifs sur la diversité biologique expliquent l'établissement de normes de rejets. Au Canada, les normes et règlements sur les rejets de l'azote ammoniacal sont définis autant en aval qu'en amont des stations d'épurations.

Les techniques de traitement de ce polluant sont de natures diverses notamment biologiques, physiques, géochimiques, chimiques et électrochimiques. Les avantages et inconvénients, d'une technique à une autre, confortent l'idée de combinaison d'au moins deux techniques pour améliorer le traitement de l'azote ammoniacal.

L'une des techniques de traitement le plus simple et moins contraignante est la technique géochimique par utilisation notamment de la zéolite. De par ses qualités d'adsorption et d'échanges ioniques, la chabazite présente de meilleures potentialités de traitement de l'azote ammoniacal par rapport à la clinoptilolite.

La zéolite chargée en azote ammoniacal, peut être régénérée électrochimiquement dans certaines conditions. La faible distance inter-électrodes ne permet pas de traiter une grande quantité de zéolite. Cela a un impact sur la mise en œuvre de cette technique combinée à grande échelle. L'évaluation des configurations électrochimiques monopolaires et bipolaires peut offrir la possibilité de pallier à ces insuffisances.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le présent chapitre décrit les démarches expérimentales d'étude d'un système électrochimique monopolaire d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (NH_4^+) préalablement adsorbé sur une zéolite. Il présente aussi le processus qui a permis d'aboutir à une modélisation par la Méthode de Surfaces des Réponses (MSR) des résultats. Les étapes générales ont été les suivantes :

- la définition du protocole expérimental à travers des essais préliminaires;
- la sélection, par des essais de régénérations multiples d'une zéolite, de deux types sels en fonction de leur rendement et leur caractéristique;
- l'analyse multiparamétrique avec l'outil statistique ACP (Analyse en Composantes Principales) pour identifier le sel présentant de bonnes dispositions d'optimisation du procédé;
- le choix des variables d'entrée et la réponse du modèle par une analyse factorielle par la méthode VARIMAX;
- l'élaboration et l'évaluation du modèle MSR.

2.1 Essais préliminaires

Dans le cadre de la présente étude, des tests préparatoires ont été effectués pour appréhender les principales caractéristiques de la zéolite utilisée, à savoir la chabazite, et définir un seuil préférentiel de sa recharge en NH_4^+ . Le choix de la chabazite est expliqué par fait qu'elle n'a pas encore été étudiée en régénération de NH_4^+ dans une configuration électrochimique monopolaire.

Ces tests avaient aussi pour but de maîtriser la recharge de la zéolite au seuil voulu, quelle que soit sa concentration en azote ammoniacal après un cycle électrochimique de régénération. En

outre, afin d'éviter le délai associé au séchage à la température ambiante d'échantillons de zéolite, d'autres essais ont permis de définir une quantité humide d'échantillons à prélever, à titre de référence, pour toutes les analyses de l'étude.

2.1.1 Dynamique d'absorption de la chabazite

La compréhension de la dynamique d'absorption des ions ammonium NH_4^+ par la chabazite était nécessaire pour déterminer la durée idéale de recharge. Ce test de fixation de NH_4^+ a d'abord été effectué sur une durée de 360 minutes avec une quantité de 200 g de zéolite mise en contact, sous agitation de 200 tours/min (agitateur à hélice de marque VELP SCIENTIFICA) avec une solution synthétique de NH_4Cl de 1 L (préparée à partir de l'eau distillée) ayant une concentration de 1000 mg N- NH_4^+ /L. Un prélèvement de solution de 10 mL toutes les 10 minutes pour analyser la quantité d'azote restante a permis de déterminer que la chabazite adsorbait près de 80 % du NH_4^+ en solution durant les deux premières minutes. Par la suite, l'adsorption est considérablement réduite, voire quasiment nulle au-delà des 20 minutes. L'ANNEXE I présente graphiquement cette dynamique d'adsorption.

Le test a été repris pour trois différentes concentrations en azote ammoniacal (200, 500 et 1000 mg N- NH_4^+ /L) pendant 12 minutes avec le même prélèvement de la solution toutes les deux minutes. Les dynamiques de fixation du NH_4^+ sur la chabazite indiquent qu'en moyenne 10 minutes sont suffisantes pour en fixer entre 75 et 80 %. Au-delà de cette durée, la quantité adsorbée tend à se stabiliser (ANNEXE II).

Pour maîtriser la recharge de la chabazite en NH_4^+ pour les différents essais régénération de l'étude, un modèle mathématique a été établi entre la concentration initiale en N- NH_4^+ /L d'une solution synthétique de NH_4Cl de 1 L (préparée à partir de l'eau distillée) et la quantité de N- NH_4^+ fixée par la chabazite après 10 minutes d'essai sous agitation de 200 tours/min. Le résultat de ces essais a mené à l'obtention de l'équation (2.1).

$$R = 0,0051C + 0,1052 \quad (2.1)$$

où :

R : recharge de la chabazite en azote ammoniacal (mg N-NH₄⁺/g chabazite);

C : concentration initiale en azote ammoniacal de la solution (mg N-NH₄⁺/L).

Ce modèle linéaire (ANNEXE III), établi à partir des concentrations initiales de 200, 500 et 1000 mg N-NH₄⁺/L pour une masse de chabazite de 200 g, a pour coefficient de détermination R² = 0,9977.

2.1.2 Échantillonnage de la chabazite

Les essais précédents sur la dynamique de fixation du NH₄⁺ sur la chabazite ont permis d'établir une charge moyenne sur la période de l'étude de 5,33 mg N-NH₄⁺/g chabazite. Cette donnée a servi à évaluer la quantité de chabazite séchée (de 0,19 à 0,46 g) à échantillonner pour les analyses de l'étude.

D'autres essais de dosage de la zéolite chargé NH₄⁺ ont été effectués pour trouver l'équivalent en charge d'azote ammoniacal entre une quantité de chabazite humide et celle séchée. Ils avaient pour but de pallier aux contraintes liées à la grande variabilité du taux d'humidité et au temps relativement long dans le cas du séchage de la chabazite à la température ambiante de laboratoire (nécessaire pour éviter les pertes d'azote dues à un séchage à l'étuve),

2.2 Description du montage expérimental

Le dispositif comprend un réacteur en acrylique (longueur : 255 mm; largeur : 90 mm; profondeur : 63 mm) subdivisé en trois compartiments : un compartiment d'entrée de solution (36 mm de long), un compartiment des réactions électrochimiques (171 mm) contenant six électrodes en acier espacées entre elles de 6 mm et un compartiment de sortie (50 mm) comprenant un déversoir assurant le maintien du niveau d'eau amont dans le

réacteur. En outre, des barrières de rétention de la chabazite, sous la forme de plaques transparentes d'acrylique perforées et de filets à petites mailles, sont situées de part et d'autre du compartiment d'électrodes. La surface unitaire par électrode est de 258 cm^2 pour une surface totale de 1550 cm^2 pour les six électrodes installées. Les surfaces externes des deux électrodes situées à la périphérie n'étaient pas en contact avec la solution lors des essais; elles n'ont donc pas contribué au traitement. La figure 2.1 illustre le réacteur et ses composantes.



Figure 2.1 : Réacteur électrochimique

La connexion entre le générateur électrique de courant et les électrodes du réacteur a été réalisée par l'entremise de six fils de 15 cm longueur en acier inoxydable (partant du générateur) reliés à un ensemble de vis de type huisserie en acier inoxydable fixées sur un support de plaque acrylique (en contact avec les électrodes). Les six électrodes ont ainsi été mises en contact alternativement avec l'anode et la cathode dudit générateur. Une pompe, de marque TFD SYSTEM, a permis de faire circuler la solution de quatre litres à travers le réseau de pores inter-granulaire du lit de chabazite, à la vitesse maximum équivalente de $9,8 \text{ m/h}$. La figure 2.2 présente le dispositif expérimental.

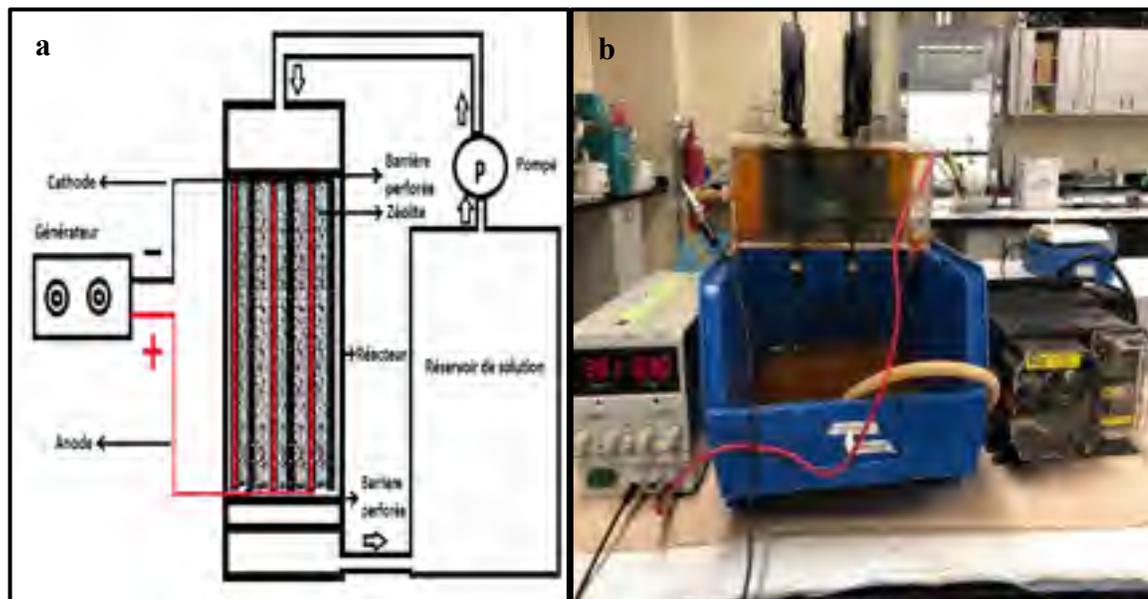


Figure 2.2 : Dispositif expérimental en (a) schéma et (b) photographie

2.3 Description des essais

Les essais de régénération ont tous été réalisés à la température ambiante de laboratoire de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant 180 min. Les temps de prélèvement de la solution pour les fins d'analyses ont été fixés à 0, 30, 60, 120 et 180 min au regard des variations constatées des paramètres analysés lors des essais préliminaires. Le temps à $t = 0$ a été défini comme correspondant à 10 min après la mise en contact de la zéolite avec la solution réactionnelle (pompe de recirculation active; générateur de courant non actif). Les échantillons de solutions (volume de 150 mL) ont été prélevés à la sortie du réacteur pour les fins d'analyses de nitrite/nitrate (somme), de nitrite, d'azote ammoniacal, d'alcalinité, de pH, de conductivité, de chlore libre (actif) et de chlore total. Tous les échantillons ont été préalablement filtrés avant leur analyse avec des filtres en microfibre de verre Whatman 934 AH de 47 mm de diamètre (porosité de 1,2 à 1,5 μm). Cela permet de limiter les interférences probables liées au changement de couleur de l'eau du réacteur. La perte en volume dans le système a été prise en compte à travers un raisonnement qui tient compte de la quantité de matière (masse).

Concernant les électrodes, un prétraitement « par voie humide » avant les essais par immersion des électrodes d'acier dans un bain à ultrason de marque Elmasonic pendant 30 min a permis une décontamination organique. Entre les essais, la surface des électrodes a été nettoyée pour enlever les résidus sels métalliques avec une solution de HCl à 10 % tel que recommandé par Haïdopoulos (2005). La connexion des électrodes à une borne de générateur électrique obéit à une configuration monopolaire (Dia *et al.*, 2016 ; Drogui *et al.*, 2007). La liaison de l'électrode à l'anode ou la cathode a été alternée d'un essai à un autre pour minimiser l'effet des pertes de masse sur l'espacement entre celles-ci. Toutes les électrodes, séchées, ont fait l'objet de pesées au début et à la fin de chaque essai à l'aide d'une balance de modèle JScale de capacité de 500 g avec une résolution de 0,01 g.

La masse séchée de zéolite chargée à $5,3 \pm 0,3$ mg N-NH₄⁺/g, insérée dans l'espacement de 6 mm entre les différentes électrodes disposées dans le réacteur a été de 208 ± 2 g lors des essais (figure 2.1). La solution réactionnelle est l'eau potable de la Ville de Montréal avec ajout ou non pour différents essais, de sels chlorures (NaCl, LiCl, MgCl₂·6H₂O) à différentes concentrations en ions chlorures (0,6 g Cl⁻/L; 0,75 g Cl⁻/L; 1,25 g Cl⁻/L; 3 g Cl⁻/L; 5 g Cl⁻/L). Pour certains essais, le contrôle du pH a été réalisé par ajout d'une solution d'acide sulfurique à 1 N.

Le choix des sels est lié à la vérification d'hypothèses suivantes :

- la sélectivité de la chabazite à un cation autre que NH₄⁺ a un effet sur le rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ (Li⁺ moins sélectif par la chabazite et Na⁺ très sélectif par la chabazite);
- la force ionique a un effet prépondérant par rapport à la sélectivité de chabazite sur le rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ (MgCl₂·6H₂O a une force ionique supérieure à NaCl et LiCl).

Quant à l'apport d'ions chlorures, il est expliqué par l'un des principes de ce procédé électrochimique par la formation de chlore libre à partir d'ions chlorures (équations 1.21 et 1.28) (Jermakka *et al.*, 2014). Les quantités d'ions chlorures ont été fixés au regard des études

antérieures (Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009) mais aussi en tenant compte du dosage de chlore au point de rupture tel qu'expliqué par Rodier *et al.* (2009).

Pour l'analyse de charge de la zéolite en azote ammoniacal, une quantité humide de $0,401 \pm 0,0001$ g en duplicata, extraite du réacteur, a été pesée avec une balance analytique de marque Mettler Toledo AT261 Deltarange (résolution de 0,01 mg), et dosée directement au début ($t = 0$ min) et à la fin ($t = 180$ min) de l'essai. Cette quantité correspond à la quantité sèche de 0,2 g qui est conforme à l'analyse. Au début de l'essai, l'échantillonnage est effectué à la surface du réacteur tandis qu'à la fin, il est effectué après le mélange de l'ensemble de la zéolite du réacteur. Le dosage au distillateur du NH_4^+ fixé a été effectué sans broyer la zéolite.

Pendant la circulation de l'eau réactionnelle dans le dispositif, un potentiel électrique est imposé par le générateur. Les potentiels appliqués, d'un essai à un autre, ont été de 3 V, 4,5 V, 6 V, 9 V et 12 V. Ces choix résultent des bons résultats obtenus par Amor (2018) avec des potentiels au-delà de 3V.

2.4 Caractéristique des matériaux et équipements utilisés

Électrodes

Les électrodes utilisées dans le cadre de cette étude étaient en acier de type AISI 1018. Cet acier, à faible teneur en carbone, présente une grande performance mécanique. Sa résistivité électrique à 0°C et 100°C est respectivement de 0,0000159 $\Omega\text{-cm}$ et 0,0000219 $\Omega\text{-cm}$. Il est connu pour sa bonne conductibilité électrique. Sa densité est de 7,87 g/cm^3 . Sa faible teneur en chrome et sa chimie simple le rendent sensible à l'oxydation (Rowlandpub, 2017). Pour les essais, il a été utilisé à la fois comme anode et cathode. Sa composition chimique est indiquée au tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Composition de l'acier de type AISI 1018

| Élément chimique | Proportion (%) |
|-------------------------|-----------------------|
| Carbone | 0,18 (0,14-0,20) |
| Fer | 98,81 – 99,26 |
| Manganèse | 0,60 – 0,90 |
| Phosphore | ≤ 0,040 |
| Soufre | ≤ 0,05 |

Zéolite

Les chabazites sont des aluminosilicates avec un système cristallin hexagonal réputés par leur grande capacité d'échange cationique. Celle utilisée dans l'étude est la chabazite ayant pour cation échangeable le sodium (chabazite-Na) et de 1,41 mm de taille. Ses caractéristiques sont présentées au tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Caractéristiques de la chabazite-Na, Rocher (1995) et ZMM (2019)

| | |
|---|--|
| Formule | $\text{Na}_{3.16} (\text{Al}_{3.72} \text{Si}_{8.28} \text{O}_{24}) (\text{H}_2\text{O})_{9.68}$ |
| Porosité (%) | 47 |
| Densité des grains (g/cm^3) | 2,05-2,10 |
| Dimension des canaux (Å) | 3,7 x 4,2 |
| Capacité d'échange cationique (meq/L) | 3,81 |

Générateur électrique

Le générateur électrique utilisé lors des différentes expériences a été le modèle LW DC POWER SUPPLY PS-305D. Il est monophasé avec une sortie unique. Il est adapté aux travaux en environnement de laboratoire de chimie. Le tableau 2.3 présente ses spécifications.

Tableau 2.3 : Caractéristiques du générateur électrique

| | |
|--|----------------|
| Tension de ligne en courant alternatif (V) | 110/220 ± 10 % |
| Fréquence (Hz) | 60 ± 5 |
| Tension de sortie (V) | 0 – 30 |
| Courant de sortie (A) | 0 – 5 |
| Précision de l’affichage de la tension (%) | ± 1 |
| Précision de l’affichage actuel (%) | ± 1 |
| Efficacité (%) | > 85 |

2.5 Méthodes analytiques et les réactifs

Pour cette étude d’électro-conversion de l’azote ammoniacal dans une configuration monopolaire, divers paramètres ont été analysés. Le suivi de l’azote ammoniacal (NH_4^+), du nitrite (NO_2^-) et du nitrate (NO_3^-) permet d’évaluer la conversion ou la transformation du NH_4^+ . La connaissance de la concentration du chlore libre et du chlore total renseigne sur l’évolution et le devenir du chlore libre, variable importante dans la réaction de conversion du NH_4^+ en azote gazeux (N_2). Le pH, l’alcalinité et la conductivité sont analysés pour appréhender leur variation ou leur influence sur le rendement d’électro-conversion. Le tableau 2.4 présente, pour chacun des paramètres analysés, les méthodes analytiques correspondantes ainsi que le matériel analytique spécialisé employé. Toutes les analyses ont été réalisées en accord avec les méthodes indiquées au manuel *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA et WEF, 2012) ou encore le manuel *Water Analysis Handbook* de HACH (HACH, 2012) dont les méthodes sont inspirées du manuel *Standard Methods*. Les analyses de nitrite/nitrate (somme) ont été réalisées selon une méthode modifiée depuis *Standard Methods*. Elle comprend l’ajout du Devarda (2 g dans le matras de distillation) afin de réduire les formes d’azote NO_2^- et NO_3^- en NH_4^+ . Comme les échantillons contenaient toujours une concentration résiduelle en NH_4^+ , leur concentration a été obtenue par différence suite à une double distillation (avec et sans Devarda).

Tableau 2.4 : Méthodes d'analyses et matériel

| Paramètres | Unités | Méthodes | Matériels |
|-------------------------|---|---|--|
| Azote ammoniacal | mg N-NH ₄ ⁺ /L (solution) mg N-NH ₄ ⁺ /g (zéolite) | SMEWW ^a Méthode 4500 NH ₃ C | Distillateur P Selectra Pro-Nitrous |
| Nitrite/Nitrate (somme) | mg N/L | SMEWW modifiée (ajout de Devarda) Méthode 4500 NH ₃ C | Distillateur P Selectra Pro-Nitrous, Alliage de Devarda |
| Nitrite | mg N-NO ₂ /L | HACH – Méthode 8107, 10 mL (HACH, 2012) | Spectrophotomètre HACH DR-2700 |
| Chlore libre | mg Cl ₂ /L | HACH - Méthode 8021, 10 mL (HACH, 2012) | Spectrophotomètre HACH DR-2700 |
| Chlore total | mg Cl ₂ /L | HACH - Méthode 8167, 10 mL (HACH, 2012) | Spectrophotomètre HACH DR-2700 |
| Alcalinité | mg CaCO ₃ /L | SMEWW Méthode 2320 B | OAKTON OH/Con 510 série |
| Conductivité | mS/cm | SMEWW Méthode 2510 B | OAKTON OH/Con 510 série |
| pH | - | SMEWW Méthode 4500-H ⁺ B | OAKTON OH/Con 510 série |
| Température | °C | - | OAKTON OH/Con 510 série |

a : Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012)

Des produits ont été utilisés dans cette étude pour diverses raisons expérimentales. Il s'agit aussi bien de la préparation de la solution synthétique pour charger/recharger la zéolite en azote ammoniacal, de la constitution des conditions expérimentales que du nettoyage des électrodes. Le tableau 2.5 présente les produits utilisés et leur usage.

Tableau 2.5 : Réactifs utilisés

| Réactifs | Marque et modèle | Usage |
|--|---|----------------------------------|
| Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl) | A661-3, Lot 185503 Fisher Chemical | Charge et recharge de la zéolite |
| Acide chlorhydrique (HCl) | A144 P4, Lot 207105 Fisher scientifique | Nettoyage de électrodes |
| Chlorure de sodium (NaCl) | S271-500, Lot 177409 Fisher Chemical | Condition expérimentale |
| Chlorure de lithium (LiCl) | L121-100, Lot 181761 Fisher Chemical | Condition expérimentale |
| Chlorure de magnésium hydraté (MgCl ₂ ·6H ₂ O) | Inconnu | Condition expérimentale |
| Acide sulfurique (H ₂ SO ₄) | A300SI-212, Lot 178260 Fisher Chemical | Test et condition expérimentale |

2.6 Description des variables et des essais

Pour l'étude, les variables ont été choisies sur la base de nombreux critères pour évaluer leur influence sur le procédé d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Bachagha (2010) a identifié la tension appliquée, le rendement électrochimique, la concentration de l'élément chimique à traiter, l'efficacité énergétique, le pH, la nature des électrodes ainsi que la consommation énergétique, comme étant les paramètres qui permettent d'apprécier un procédé électrochimique. Li *et al.* (2010) a établi l'effet de la concentration en ions chlorures et du contre-ion sur la régénération de la zéolite et le rendement d'électro-conversion de NH₄⁺. Amor (2018) a montré que l'alcalinité est un bon indice de l'apparition de réactions secondaires de conversion de l'azote ammoniacal en nitrites et nitrates. La conductivité constitue également une variable reconnue en électrochimie. Quant à la force ionique, elle agit sur l'activité des ions en présence dans le milieu réactionnel aqueux.

Ces analyses et observations ont permis de dégager 12 variables quantitatives actives et deux variables qualitatives supplémentaires. Ce choix s'explique ainsi à la fois par les résultats des

études antérieures, mais aussi par la nécessité de vérification d'hypothèses portant sur leur implication dans la réaction d'électro-conversion.

Certaines variables sont déduites indirectement (concentration en ions hydrogènes à partir du pH) ou fixées (tension électrique et concentration en ions chlorures) tandis que d'autres font l'objet de détermination par des formules mathématiques. Il s'agit entre autres de l'efficacité énergétique et la force ionique.

Efficacité énergétique

Elle exprime la masse d'azote ammoniacal converti par unité d'énergie consommée selon l'expression suivante :

$$EE = \frac{M}{U \cdot I \cdot t} \quad (2.2)$$

où :

EE : efficacité énergétique (mg N/Wh);

U : tension électrique (V);

I : intensité (A);

t : temps (h);

M : masse d'azote électro-convertie en diazote gazeux (mg N).

Force ionique

Elle permet d'évaluer l'influence des ions ajoutés à l'eau de robinet lors des essais d'électro-conversion. Son expression mathématique est la suivante :

$$FI = \frac{1}{2} \sum_i (C_i \cdot Z_i^2) \quad (2.3)$$

où :

FI : force ionique (mol/L);

C_i : concentration de l'ion i (mol/L);

Z_i : valence de l'ion i.

La force ionique de l'eau de robinet de la ville de Montréal a pu ainsi être déterminée à l'aide de cette équation et ce, sur la base des données sur la qualité de l'eau de 2012 (Ville de Montréal, 2012).

Le tableau 2.6 présente l'ensemble des variables de l'ACP et leur codification.

Tableau 2.6 : Variables et codification

| VARIABLES | Code | Unité | Typologie |
|---|------|-------------------------|----------------|
| Variables quantitatives | | | |
| Taux de régénération | TR | % | Actif |
| Rendement électro-conversion | RE | % | Actif |
| Tension électrique | TE | V | Actif |
| Consommation énergétique | CE | Wh | Actif |
| Efficacité énergétique | EE | g N/Wh | Actif |
| Concentration en ions chlorures ajoutés | CC | g Cl ⁻ /L | Actif |
| Variation d'alcalinité | VA | mg CaCO ₃ /L | Actif |
| Conductivité moyenne | CM | mS/cm | Actif |
| Perte de masse des électrodes | PE | g | Actif |
| Concentration initiale en ions hydrogènes | HI | mol/L | Actif |
| Concentration finale en ions hydrogènes | HF | mol/L | Actif |
| Force ionique | FI | mol/L | Actif |
| Variables qualitatives | | | |
| Électrolyte ajouté | EA | - | Supplémentaire |
| Nombre de régénération | NR | - | Supplémentaire |

Ce sont 50 essais de régénération, codifiés dans le tableau 2.7, qui ont été réalisés dans l'étude, repartis en 40 régénérations uniques et 10 régénérations multiples (nombre de régénérations > 1). Une analyse des rendements d'électro-conversion lors d'essais préliminaires à 3V de potentiel avec l'ajout d'un équivalent de 0,6 g Cl⁻/L de trois sels, à savoir

le LiCl, le NaCl et le $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, en présence d'essais témoins (sans ajout de sel), a permis de définir les essais à mener avec des sels pour effectuer l'ACP.

Tableau 2.7 : Essais paramétriques de l'étude

| Code essai | Nombre de régénération | Tension (V) | pH constant | Cation ajouté | Concentration en chlorures ajoutés (g Cl/L) |
|------------|------------------------|---------------------------|------------------|---------------|---|
| RVWXYZ* | $V \in \{1; 2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = 0$ | $Z = 0$ |
| | $V \in \{1; 2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 6$ | $Y = 0$ | $Z = 0$ |
| | $V \in \{1; 2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Li^+$ | $Z = 0,6$ |
| | $V \in \{1; 2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Mg^{2+}$ | $Z = 0,6$ |
| | $V \in \{1; 2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Na^+$ | $Z = 0,6$ |
| | $V = 1$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Na^+$ | $Z \in \{0,75; 1,25; 2,5; 3; 5\}$ |
| | $V = 1$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Mg^{2+}$ | $Z \in \{0,75; 1,25; 2,5; 3; 5\}$ |
| | $V = 1$ | $W \in \{4,5; 6; 9; 12\}$ | $X = 0$ | $Y = Na^+$ | $Z = 0,6$ |
| | $V = 1$ | $W \in \{4,5; 6; 9; 12\}$ | $X = 0$ | $Y = Mg^{2+}$ | $Z = 0,6$ |
| | $V = 1$ | $W \in \{4,5; 6; 9; 12\}$ | $X = 0$ | $Y = Na^+$ | $Z = 3$ |
| | $V = 1$ | $W = 4,5$ | $X \in \{0; 6\}$ | $Y = Na^+$ | $Z = 3$ |
| | $V \in \{2; 3\}$ | $W = 3$ | $X = 0$ | $Y = Na^+$ | $Z = 3$ |

*R : régénération ; V : nombre de régénérations réalisées pour la même zéolite ; W : valeur de la tension appliquée en Volt ; X : pH de la solution d'essai (si pH fixé à 6, on note $X = 6$; si pH non fixé, on note $X = 0$) ; Y : cation (contre-ion) associé aux chlorures dans le sel ajouté ; Z : concentration équivalente en ions chlorures ajoutés en g Cl/L.

L'ANNEXE IV présente, pour les trois sels de chlorure ajoutés et les essais témoins issus du tableau 2.7, différents rendements d'électro-conversion au cours de trois cycles de régénération. Les rendements des essais témoins (régénérations sans sels) sont de $7,1 \pm 3,1$ %

(sans maintien de pH) pour les régénérations sans sels et de $3,9 \pm 0,6$ % (avec maintien du pH à 6). Avec l'ajout de NaCl à 0,6 g Cl/L dans la solution réactionnelle à 3V, le rendement moyen a été de $12,8 \pm 1,4$ % alors que ceux avec les sels de LiCl et de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont donné respectivement de $4,5 \pm 2,6$ % et de $8,2 \pm 2,8$ %. En plus de leur apport en chlorures, le choix des sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl avait pour but d'évaluer les effets des contre-ions (cations) Mg^{2+} et Na^+ sur le rendement d'électro-conversion.

2.7 Analyses statistiques

2.7.1 Traitement des données par l'Analyse en Composantes Principales

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode descriptive permettant de traiter un nombre important d'observations ou de populations décrit par plusieurs variables quantitatives. Elle permet d'établir les tendances entre les données, les ressemblances entre les individus ainsi que la force de liens entre eux et les liens entre les variables (Tolba, 2016). L'ACP apparait ainsi comme un outil statistique intéressant pour comprendre les différentes variations dans une électro-conversion de l'azote ammoniacal dans un système monopolaire. Elle permet d'appréhender les variables qui sont liées aux rendements de conversion, mais aussi d'évaluer le comportement de la zéolite à régénérer après différents cycles. Le Logiciel STATISTICA 7.1 a été utilisé pour appliquer l'ACP.

La méthodologie de l'ACP est basée sur le calcul de la matrice des covariances qui s'écrit simplement comme le produit de la matrice nommée X des variables d'entrée par sa matrice transposée X^T (El Haddad, 2013). Soit X, une matrice un jeu de données et $\text{Mc}(X)$, la matrice de covariance de X exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Mc}(X) = X \cdot X^T = \begin{pmatrix} \sigma_{1,1} & \cdots & \sigma_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{n,1} & \cdots & \sigma_{n,n} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

L'approche est de déterminer par la diagonalisation d'une nouvelle matrice de covariance $Mc(Y)$ donnée par l'équation suivante :

$$Mc(Y) = P^T \cdot Mc(X) \cdot P = \begin{pmatrix} \sigma_{1,1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \sigma_{n,n} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

où P constitue la matrice de passage.

Elle remplace ainsi une famille de variables par de nouvelles variables de variance maximale, non corrélées deux à deux et qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine. La matrice P forme les vecteurs propres et les valeurs propres sont les covariances des nouvelles variables. La coordonnée des nouvelles variables est la corrélation entre les variables d'origine et les nouvelles variables synthétiques (axes principaux) (Morineau, 2005). Elle est donnée par l'équation suivante:

$$Coord_{(j\alpha)} = \sum_{i=1}^n \frac{x_{ij} - \bar{x}}{s_j} v_{i\alpha} \quad (2.6)$$

où :

$Coord_{j\alpha}$: coordonnée de la variable j sur l'axe α ;

x_{ij} : observation à la ligne i de la variable j ;

$v_{i\alpha}$: vecteur propre de l'observation à la ligne i associée à l'axe α ;

\bar{x} : valeur moyenne de la variable;

s_j : écart-type associé à la variable j .

Dans le cas d'une ACP normée, comme c'est le cas de la présente étude, cette coordonnée coïncide avec la corrélation de la variable avec la composante principale.

Les composantes principales proviennent des combinaisons linéaires orthogonales des variables originales. La première composante concentre le maximum d'informations. Cependant, un deuxième axe orthogonal au premier concentre une grande partie de

l'information restante (Lebart *et al.*, 1984; Tolba, 2016). Elles définissent des plans qui servent à la représentation graphique plane des variables initiales (Paméla, 2012).

La projection des variables permet d'apprécier les corrélations entre elles et avec les axes des composantes principales. Chaque variable porte en elle une partie de l'information originale (part d'inertie) et une partie d'information redondante qui vient de la corrélation entre les variables. Lorsque deux variables sont liées et /ou proches l'une par rapport à l'autre dans le cercle des variables, elles sont alors positivement corrélées. Si elles sont orthogonales l'une par rapport à l'autre, alors elles sont non corrélées. Si elles sont symétriquement opposées par rapport au centre, elles sont alors négativement corrélées (Tolba, 2016). L'analyse de leurs coordonnées permet d'évaluer la qualité de leur projection. Les variables bien représentées sont près du cercle et celles qui sont près de l'origine sont mal représentées. Ce dernier point sur la représentation des variables permet de savoir si les corrélations sont réelles ou apparentes.

Le choix du meilleur sous-espace consiste à rechercher celui présentant une meilleure visualisation du nuage de points ou la plus grande dispersion de ces points (Davis, 1986). L'inertie permet de mesurer cette dispersion totale de points. Mathématiquement, elle représente la somme pondérée des carrés des distances des individus au centre de gravité. C'est aussi la somme des variances des variables étudiées exprimée par l'équation suivante :

$$I = \sum_{i=1}^p S_i^2 \quad (2.7)$$

où

p : nombre de variables;

S_i : variance des variables.

La qualité de la représentation est ainsi expliquée par le pourcentage d'inertie ou d'information des deux premières composantes.

La projection des individus ou essais, quant à elle, permet de déceler des ressemblances ou non et les regrouper par groupes d'interprétations. Leur contribution à la construction des axes est donnée par l'équation suivante (Alain, 2005) :

$$Cont(i, \alpha) = \frac{P_i \gamma_{i\alpha}^2}{\lambda_\alpha} \cdot 100 \quad (2.8)$$

où :

Cont (i, α) : contribution de l'individu i à la construction de l'axe α ;

P_i : point de l'individu i (1/nombre total d'individus);

$\gamma_{i\alpha}^2$: coordonnée de l'individu i sur l'axe α ;

λ_α : valeur propre associée à l'axe α .

La qualité de représentation ou du positionnement d'un individu est donnée par le cosinus carré de l'angle du triangle formé par la distance entre le point de gravité et l'individu i, et la coordonnée de l'individu sur l'axe α , noté (Alain, 2005) :

$$COS_{(i,\alpha)}^2 = \frac{\gamma_{i\alpha}^2}{d_{(i,G)}^2} \quad (2.9)$$

où $d_{(i,G)}$ représente la distance entre l'individu i et le point de gravité G.

L'ACP a été effectuée sur :

- une matrice de 14 essais de régénérations avec 168 données réparties entre 12 variables quantitatives pour le sel NaCl (14 essais x 12 variables);
- une matrice de 12 essais de régénérations avec 144 données réparties entre 12 variables pour le sel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (12 essais x 12 variables).

Le nombre total d'essais par sel, extrait du tableau 2.7, est supérieur au ratio minimum de 10 sujets par variable, nécessaire pour effectuer une Analyse en Composante Principale (Hair *et al.*, 1998).

L'ACP normalisée, appliquée dans la présente étude, a exigé une normalisation préalable des données. Les différentes variables étant d'unités différentes, leurs données ont été centrées-réduites (standardisation ou normalisation). L'action de « centrer des données d'une variable » revient à soustraire son espérance à chacune de ses valeurs initiales, soit retrancher à chaque donnée la moyenne. Celle de « réduire des données d'une variable » consiste à diviser toutes les valeurs obtenues après la première action par l'écart type. L'équation 2.10 présente l'opération de « centrer-réduire » des données d'une variable.

$$V = \frac{X - \mu}{\sigma} \quad (2.10)$$

où :

V : variable centrée-réduite;

X : valeurs d'une variable;

μ : espérance;

σ : écart-type d'une variable aléatoire.

Une variable centrée-réduite présente une espérance nulle, une variance égale à l'unité et un écart type égal à l'unité. Cette transformation des données a donc pour but de rendre comparables des variables qui ne le seraient pas directement parce qu'elles ont des moyennes ou des variances trop différentes.

2.7.2 Modélisation par la Méthode des Surfaces de Réponses (MSR)

La Méthode des Surfaces de Réponses (MSR) a pour but d'établir une relation entre les effets appelés « réponses » et les variables indépendantes et dépendantes, liées à des facteurs dont l'influence est jugée significative. C'est une relation approximative entre les variables d'entrée et les variables de sortie, qui a pour représentation géométrique la surface de réponse (Baroth *et al.*, 2011; Zaddem, 2014). L'obtention de cette surface de réponse a été effectuée selon différentes étapes.

2.7.2.1 Analyse factorielle

Pour dégager les facteurs d'optimisation du modèle d'électro-conversion en présence du sel ayant un meilleur impact sur le rendement, l'analyse de la variance entre les composantes et les variables, effectuée dans l'ACP, a subi une rotation orthogonale par la méthode VARIMAX (Roudier & Al-Aloucy, 2004). Cette méthode sert à maximiser la variance d'une variable dans une composante, appelée ici facteur. Le nombre de facteurs à extraire est effectué par le logiciel STATISTICA 7.1. Pour rattacher une variable à un facteur, le seuil de variance minimum fixé a été de 0,7 (en valeur absolue) (Sadat *et al.*, 2011). Des variables contrôlables sont extraites des facteurs pour constituer les variables d'entrée du modèle. Le choix de variables de sortie a été fait parmi les variables Rendement Électro-conversion (RE) et Efficacité Énergétique (EE), ayant au moins la variance minimum fixée.

2.7.2.2 Plan expérimental et construction du modèle

Le plan factoriel complet à trois niveaux par facteur (central-composite : 3^f) a été utilisé avec des facteurs quantitatifs. Un plan optimal a été établi à partir de la sélection des essais permettant une meilleure relation entre facteur et réponse. Le modèle, de type quadratique et polynomial est d'ordre deux. L'équation du modèle s'écrit comme suit :

$$R = f (V1, V2, V3, \dots Vn) \quad (2.11)$$

où :

R : réponse;

V1 : variable du facteur 1.

La définition du plan optimal et la construction du modèle ont été effectuées avec le logiciel MINITAB 18, qui évalue les monômes du modèle complet en supprimant ceux qui n'ont pas d'influence sur la réponse.

2.7.2.3 Mesure de la qualité du modèle

Les mesures statistiques pour l'évaluation du modèle ont été effectuées par les outils suivants (Etsinda-Mpiga, 2008) :

- le test d'ANOVA a permis de déterminer si le modèle est statistiquement significatif à l'aide de la valeur de p qui doit être inférieur au seuil de 0,05 (test de Fisher);
- le coefficient de détermination statistique R^2 a permis d'estimer la variation de la réponse du modèle autour de la moyenne. Une correspondance parfaite est obtenue lorsque sa valeur est l'unité. Le coefficient est exprimé selon l'équation 2.12.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (2.12)$$

où :

SS_E : somme des carrés de l'erreur;

SS_T : somme des carrés totale.

- le coefficient de détermination R^2_{adj} constitue une mesure améliorée de R^2 qui ne tient pas compte des paramètres redondants. Son évaluation est donnée par l'équation 2.13.

$$R^2_{adj} = 1 - \left[\frac{n-1}{n-p} \right] (1 - R^2) \quad (2.13)$$

- le pourcentage de contribution (PC) est basé sur les estimations des composantes de la variance du modèle. Plus le PC d'une composante du modèle est grand, plus cette composante présente un effet sur la réponse. Mathématiquement, il se présente sous la forme suivante :

$$PC (\%) = \frac{SS}{SS_T} \cdot 100 \quad (2.14)$$

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Les résultats de la présente section ont été obtenus dans les conditions expérimentales décrites précédemment : dispositif monopolaire; électrodes en acier avec surface totale unitaire de 258 cm²; espacement entre les électrodes de 6 mm; température ambiante de 20 ± 2°C; volume de la solution réactionnelle de 4 L; masse moyenne de zéolite dans le réacteur de 208 g. Plus spécifiquement, ce chapitre présente les résultats paramétriques et ceux des Analyse en Composantes Principales (ACP) découlant des essais menés avec les sels de MgCl₂·6H₂O et de NaCl (ANNEXE V). Ces essais ont permis d'identifier le sel présentant le meilleur profil pour le procédé d'électro-conversion de NH₄⁺. Les résultats obtenus pour ce sel ont ensuite été modélisés par la Méthode de Surface de Réponse (MSR).

3.1 Variation de N-NH₄⁺ en solution en fonction du temps

La variation de la concentration de N- NH₄⁺ en solution est fonction de la quantité de NH₄⁺ relarguée par la zéolite. Les variations de la tension appliquée et de la concentration en ions chlorures permettent d'apprécier leur effet sur cette quantité de N-NH₄⁺ en solution.

3.1.1 Effet de la concentration en ions chlorures ajoutés

La figure 3.1 présente, pour des essais à 3 V de 180 min, la variation de la concentration de N-NH₄⁺ en solution à différentes concentrations d'ions de chlorures et de types de sels ajoutés. Les concentrations d'ions chlorures ajoutées varient de 0 à 5 g Cl⁻/L avec comme sels, MgCl₂·6H₂O et NaCl. L'allure des courbes, dans les deux cas et quelle que soit la concentration d'ions chlorures, indique une augmentation de la concentration de N-NH₄⁺ en solution au cours du temps. Concernant le sel MgCl₂·6H₂O, ces ajouts pour l'ensemble des concentrations en

ions chlorures conduisent à une concentration moyenne finale de N-NH_4^+ de 57 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$, soit 4,8 % de la quantité initialement fixée par la zéolite. Le minimum et le maximum de concentration finale en N-NH_4^+ pour les différentes concentrations de ce sel ajouté sont respectivement de 21 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ (1,7 % pour 5 g Cl^-/L ajouté) et 91 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ (7,6 % pour 0,6 g Cl^-/L ajouté).

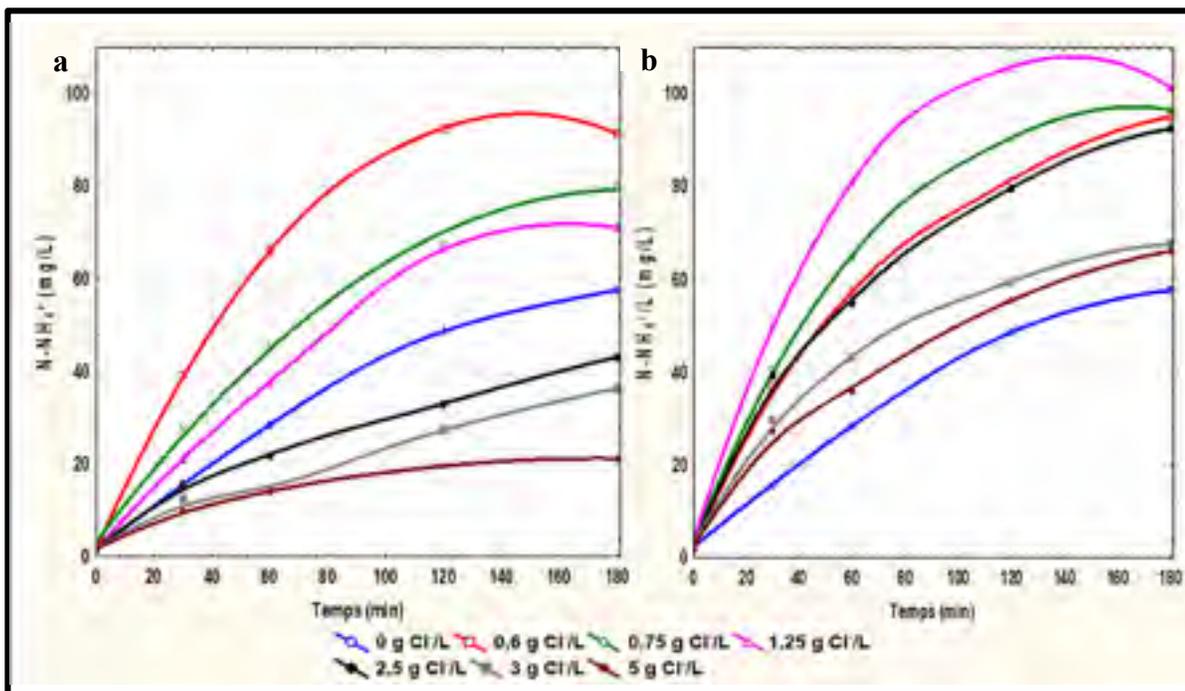


Figure 3.1 : Variation de la concentration de N-NH_4^+ en solution en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3V a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl

En présence de différentes concentrations en ions chlorures de NaCl , la concentration finale moyenne en solution en N-NH_4^+ est de 71 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$, soit 5,9 % du total initialement fixé par la zéolite. Le minimum de concentration finale en N-NH_4^+ en solution de 33,6 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ (2,8 %) est observé lors de l'ajout au niveau de l'essai avec 0,75 g Cl^-/L ajouté tandis que le maximum de 102 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$ (8,5 %) est obtenu à 1,25 g Cl^-/L .

L'analyse des courbes en cloche à la figure 3.2 indique que la concentration finale en solution en N-NH_4^+ est plus importante avec le sel NaCl par rapport au $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ quel que soit la concentration de sel ajouté. Elle montre également des extremums de concentrations finales en

solution de N-NH_4^+ à 0,6 g Cl^-/L et 1,25 g Cl^-/L respectivement pour $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl . Ces extremums indiquent la concentration en ions chlorures au-delà l'effet de désorption de NH_4^+ lié au contre-ion du sel commence à s'atténuer. Dans le cas du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cet extremum obtenu à une faible de concentration d'ion traduit l'impact négligeable du cation Mg^{2+} sur la quantité NH_4^+ en solution. En plus, son ajout croissant correspond à une baisse progressive de la concentration de N-NH_4^+ en solution. Ces concentrations de N-NH_4^+ en solution sont le fait d'autres cations présents dans l'eau de robinet et de la désorption intrinsèque en NH_4^+ de la zéolite liée à sa présence en milieu aqueux. Alors qu'avec le NaCl , la concentration du contre-ion Na^+ augmente avec la quantité de NH_4^+ en solution. Cette désorption est liée à la sélectivité de la zéolite par rapport à Na^+ . Après l'extremum de 1,25 g Cl^-/L en ions chlorures, la baisse de la concentration en N-NH_4^+ expliquée par le rendement d'électro-conversion de N-NH_4^+ en N_2 gazeux. Par la suite, cette concentration finale de N-NH_4^+ en solution se stabilise par rapport à ce rendement. Une augmentation de la désorption en présence d'une concentration en ions chlorures supérieure à 1,25 g Cl^-/L permet ainsi d'avoir une électro-conversion significative.

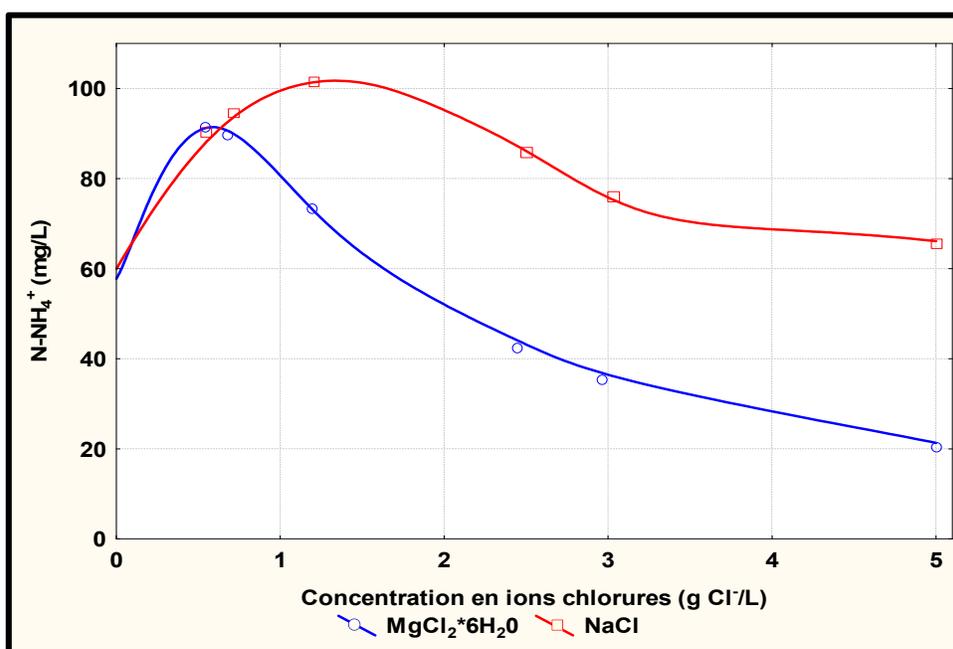


Figure 3.2 : Variation de la concentration finale de N-NH_4^+ en solution en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min

3.1.2 Effet du potentiel électrique appliqué

Pour les deux types de sels ajoutés et quel que soit le potentiel appliqué à la figure 3.3, les 30 premières minutes correspondent à une phase de forte désorption du N-NH_4^+ de la chabazite et conséquemment, à une forte augmentation de la concentration de N-NH_4^+ en solution. Elle correspond, indépendamment de la tension appliquée, à la phase initiale de la zéolite en solution qui se traduit par la recherche d'équilibre entre le NH_4^+ en solution et le NH_4^+ fixée sur la zéolite. Au-delà de ce temps, la concentration en solution en N-NH_4^+ se maintient ou encore diminue pour des tensions appliquées de 9 V et 12 V. Pour des tensions inférieures, cette concentration augmente sensiblement au cours du temps. Globalement, il ressort que, pour les deux types sels, des tensions importantes appliquées permettent de réduire efficacement le N-NH_4^+ libéré en solution à partir de 30 min. Cette réduction n'est pas essentiellement le fait de la transformation de NH_4^+ en N_2 au regard des rendements obtenus, mais de sa transformation en NO_2^- et surtout en NO_3^- .

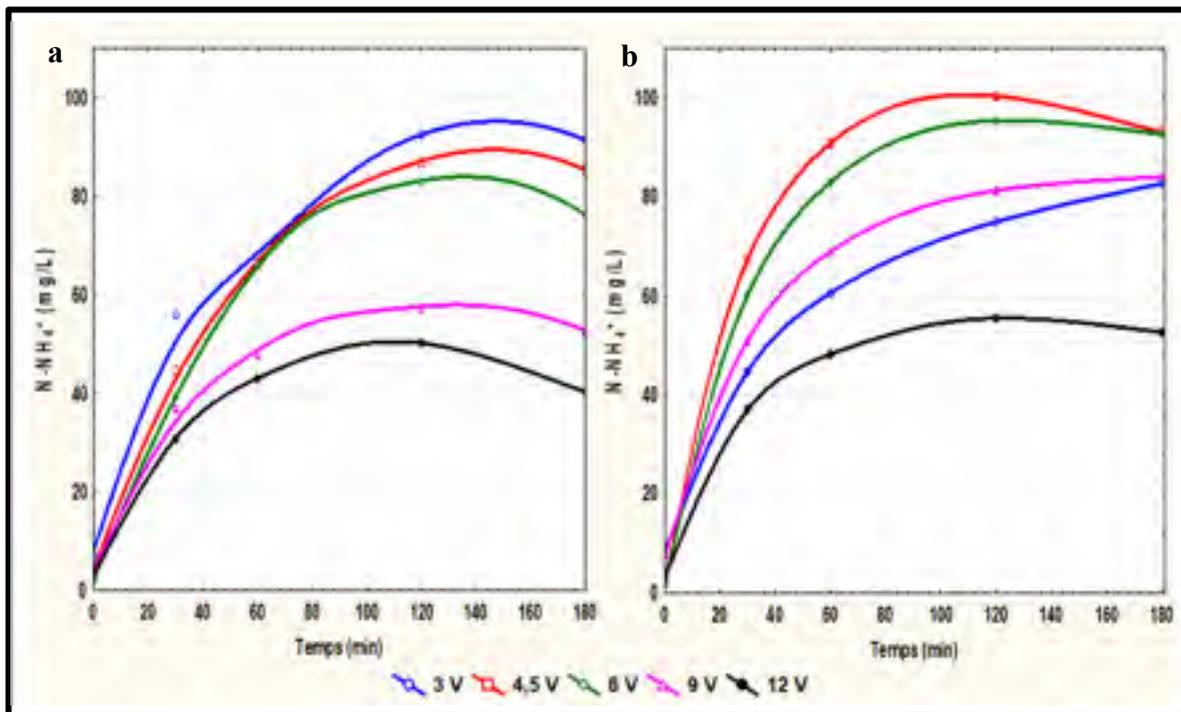


Figure 3.3 : Variation de la concentration de N-NH_4^+ en solution en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl^-/L ajouté a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl

Les concentrations finales de N-NH_4^+ en solution semblent diminuer avec l'augmentation de la tension appliquée quel que soit le type de sel en présence (figure 3.4). Toutefois, l'effet de la tension appliquée sur cette concentration n'ait pas clairement établie à une faible concentration de sel surtout dans le cas de NaCl.

À l'exception du potentiel de 3 V, les concentrations demeurent supérieures avec le NaCl qu'avec $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans les mêmes conditions d'essai. La sélectivité de la chabazite au cation Na^+ par rapport au cation Mg^{2+} explique ce comportement.

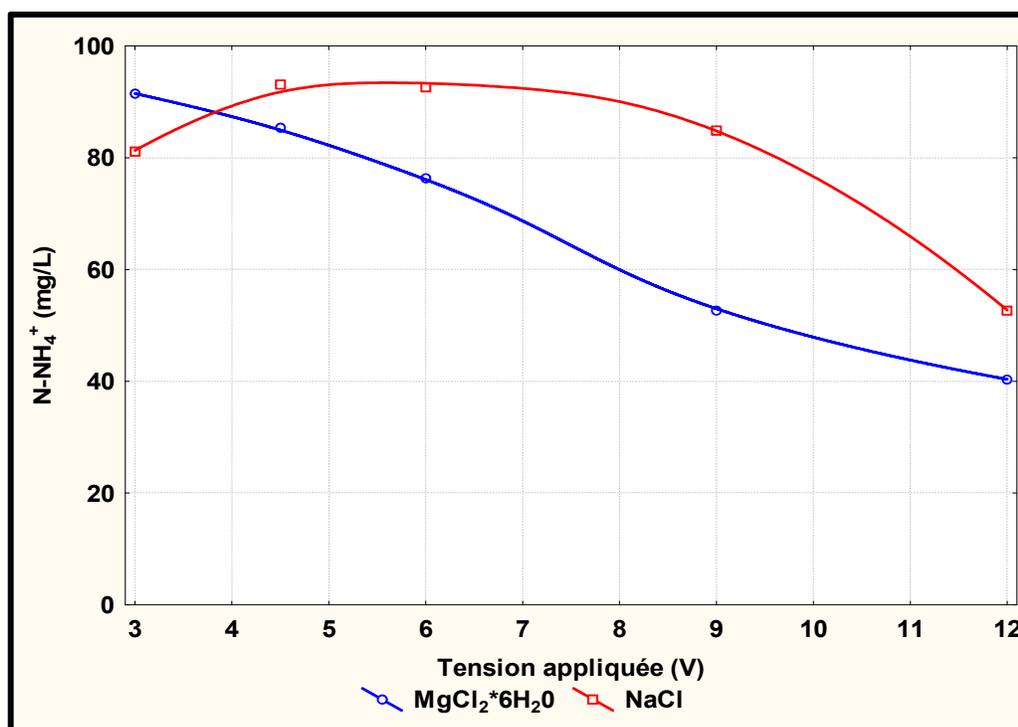


Figure 3.4 : Variation de la concentration finale de N-NH_4^+ en solution en fonction de la tension appliquée à 180 min

3.2 Variation de N-NO_3^- en solution en fonction du temps

La variation au cours du temps de la concentration des nitrates (NO_3^-) en solution semble indiquer des phases entre une augmentation et une diminution de la concentration pour les deux

types de sels (figure 3.5). Ces phases correspondent respectivement à une phase de transformation de NH_4^+ en NO_3^- et une autre phase de la transformation de NO_3^- en N_2 comme l'indique l'équation 1.28. Les concentrations de NH_4^+ et de NO_3^- en solution montre que ces transformations ont une contribution relativement faible au rendement d'électro-conversion en N_2 par rapport à la transformation directe de NH_4^+ .

Par ailleurs, la concentration finale en nitrates augmente avec la tension appliquée avec des minimums de 0,50 mg/L et 3,36 mg/L et des maximums de 7,29 mg/L et 6,72 mg/L respectivement pour les sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl . Ce qui confirme l'analyse de la figure 3.3 portant sur la transformation croissante de NH_4^+ en NO_3^- en fonction de la tension appliquée.

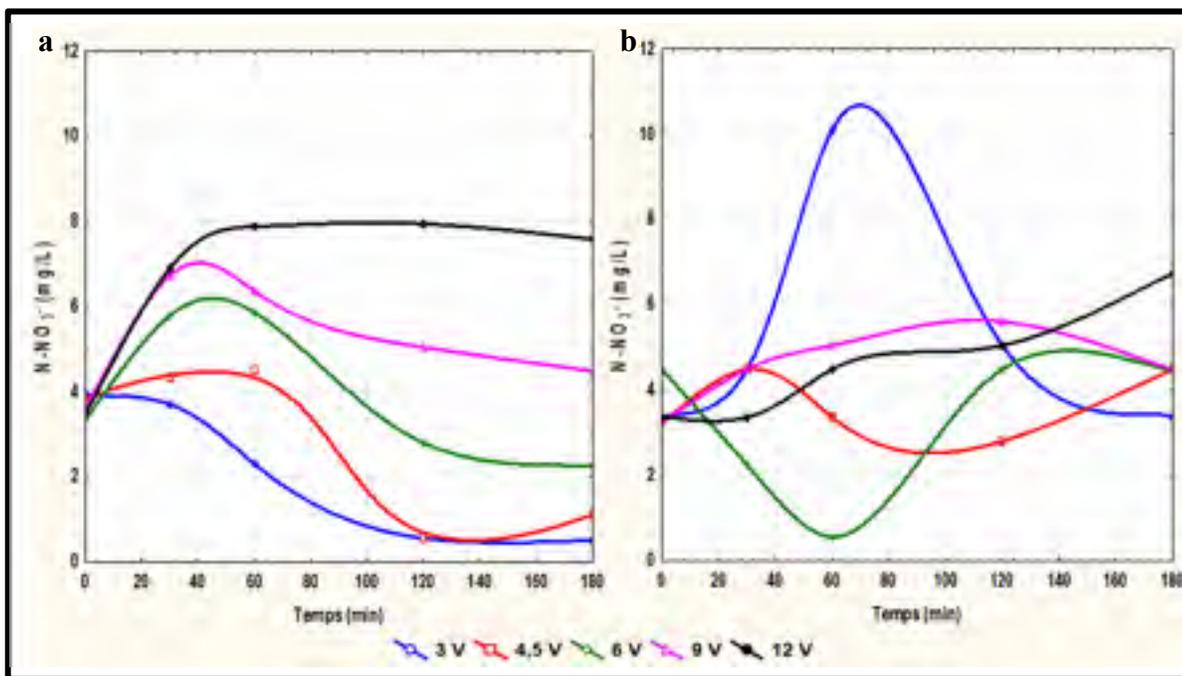


Figure 3.5 : Variation de la concentration de N-NO_3^- en solution en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl^-/L ajouté a) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et b) NaCl

La figure 3.6 indique que la concentration de nitrate en solution en fin d'essai augmente globalement avec la tension appliquée pour $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Concernant NaCl , cette concentration demeure presque constante jusqu'à 9 V, puis augmente avec la tension

appliquée. La concentration de N-NO_3^- est plus élevée avec le NaCl que le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entre 3 et 9 V. Cette tendance est inversée au-delà de 9 V.

Cette observation peut traduire, à la fois pour $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaCl , l'effet de la concentration finale de N-NH_4^+ en solution sur la concentration de N-NO_3^- . En effet, à 0,6 g Cl^-/L ajouté, une quantité élevée de N-NH_4^+ affecte l'augmentation de la concentration de N-NO_3^- , dépendamment de la tension appliquée. En absence de quantité conséquente de N-NH_4^+ en solution, la réaction électrochimique privilégie la transformation de N-NH_4^+ en N-NO_3^- . Les concentrations finales en N-NO_3^- pour les deux sels demeurent tout de même inférieures à 1 % de l'azote total initial tout comme les concentrations en nitrite, qui sont de l'ordre de 0,006 mg NO_2^-/L .

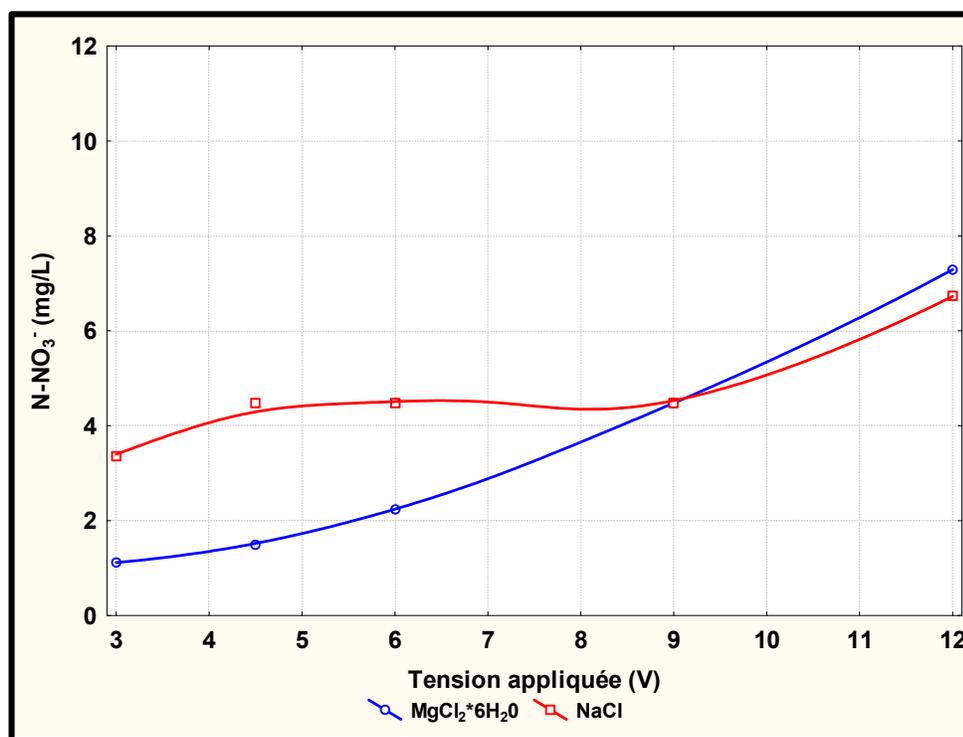


Figure 3.6 : Variation de la concentration finale de N-NO_3^- en solution en fonction de la tension appliquée à 180 min

3.3 Variation du chlore libre et du chlore total en fonction du temps

La figure 3.7 présente l'évolution en solution au cours du temps de la concentration en chlore libre et chlore total pour 3 g Cl⁻/L et 3 V en présence des sels MgCl₂·6H₂O et NaCl. Le choix de 3 g Cl⁻/L au lieu 0,6 g Cl⁻/L comme dans les analyses précédentes est guidé par les faibles rendements d'électro-conversion de N-NH₄⁺ obtenus lors des essais préliminaires et aussi par les bons rendements réalisés en associant cette concentration avec la tension appliquée de 3 V.

Cette figure indique une réduction d'écart entre le chlore libre et le chlore total au cours du temps. Les écarts moyens sont de 0,028 mg Cl₂/L (contre 0,09 mg Cl₂/L initialement) et de 0,016 mg Cl₂/L (contre 0,06 mg Cl₂/L initialement) respectivement pour les sels MgCl₂·6H₂O et NaCl. La transformation électrochimique totale ou en partie des chloramines (constituant avec le chlore libre, le chlore total) en chlore libre pourrait expliquer cette réduction d'écart. La concentration en chlore libre est proche de celle du chlore total au-delà de 40 min d'essai avec le NaCl, ce qui signifierait qu'il y a moins de formations de chloramines. La concentration finale en chlore total et en chlore libre mesurée en solution est supérieure avec le NaCl par rapport au MgCl₂·6H₂O.

Toutefois, si la faible concentration en chlore libre peut signifier à la fois une faible production de chlore libre à partir des ions chlorures ou une utilisation du chlore libre pour la conversion de NH₄⁺ en N₂ gazeux, une forte concentration en chlore libre peut être aussi l'expression des conditions non favorables à ladite conversion.

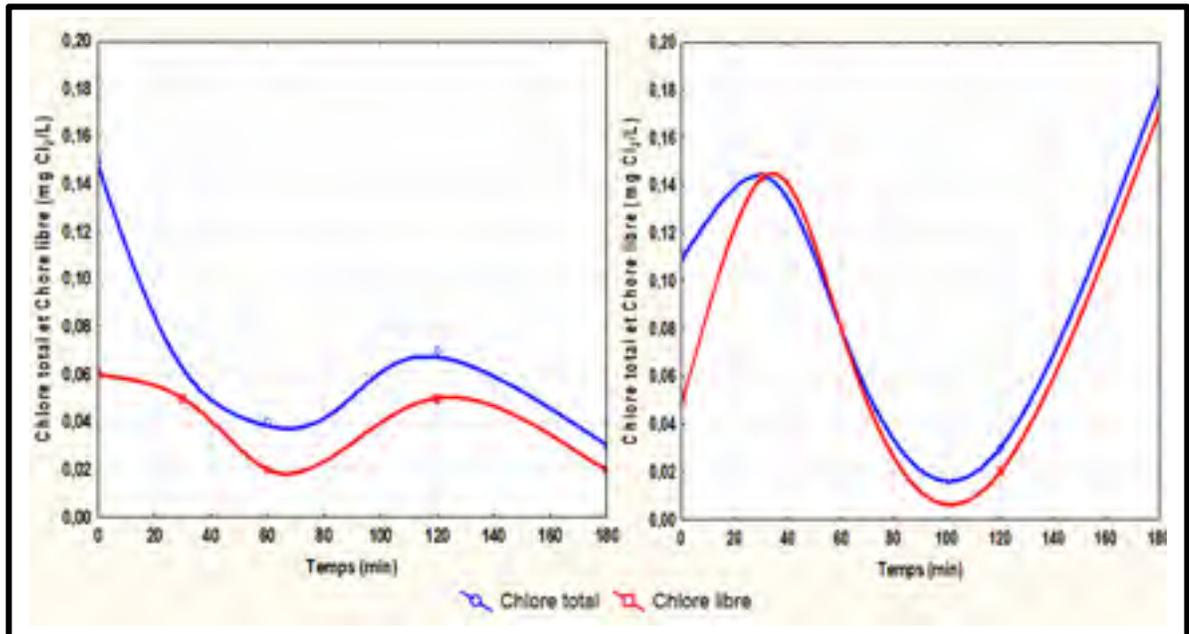


Figure 3.7 : Variation en fonction du temps de la concentration en chlore libre et chlore total en solution avec une tension électrique de 3 V et 3 g Cl⁻/L ajouté
a) MgCl₂·6H₂O et b) NaCl

3.4 Variation du pH et de l'alcalinité en fonction du temps

La figure 3.8 montre que le pH varie entre 9,6 et 4,5 pour l'ajout de différentes concentrations de MgCl₂·6H₂O tandis qu'il varie entre 10 et 7,5 dans le cas de NaCl. Une diminution du pH dans le temps est constatée au cours de l'électro-conversion de NH₄⁺ en présence de MgCl₂·6H₂O surtout à partir de 1,25 g Cl⁻/L, avec un pH moyen final sur l'ensemble de différentes concentrations d'ions chlorures de 6,6 contre 9,2 en présence de NaCl. La formation non souhaitée de HCl, favorisée par la formation de (MgOH)⁺ à l'issue de l'hydrolyse de l'eau pourrait expliquer cette diminution du pH.

Contrairement aux essais en présence du sel MgCl₂·6H₂O, l'électro-conversion avec NaCl entraîne une augmentation du pH surtout pendant les 30 premières minutes, quelle que soit la concentration en ions chlorures, pour ensuite se stabiliser généralement en dessous d'un

pH de 10. Cette augmentation de pH peut être liée à la transformation du nitrate en diazote, qui libère des ions hydroxydes (équation 1.27).

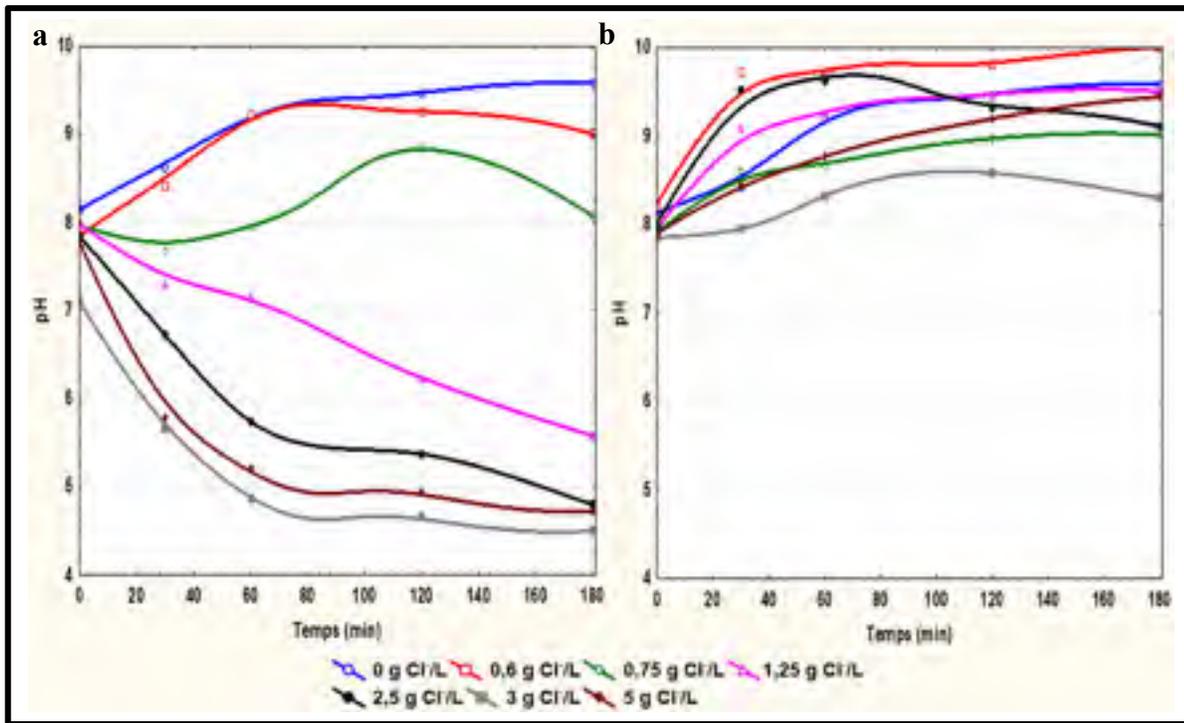


Figure 3.8 : Variation du pH en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) MgCl₂·6H₂O et b) NaCl

Les courbes de pH finaux des essais avec les deux sels pour les différentes concentrations semblent suivre la même tendance, avec des minimums entre les pH 3 et 4 comme l'indique la figure 3.9. Les pH finaux des essais avec NaCl demeurent supérieurs à ceux avec MgCl₂·6H₂O pour des concentrations identiques en ions chlorures.

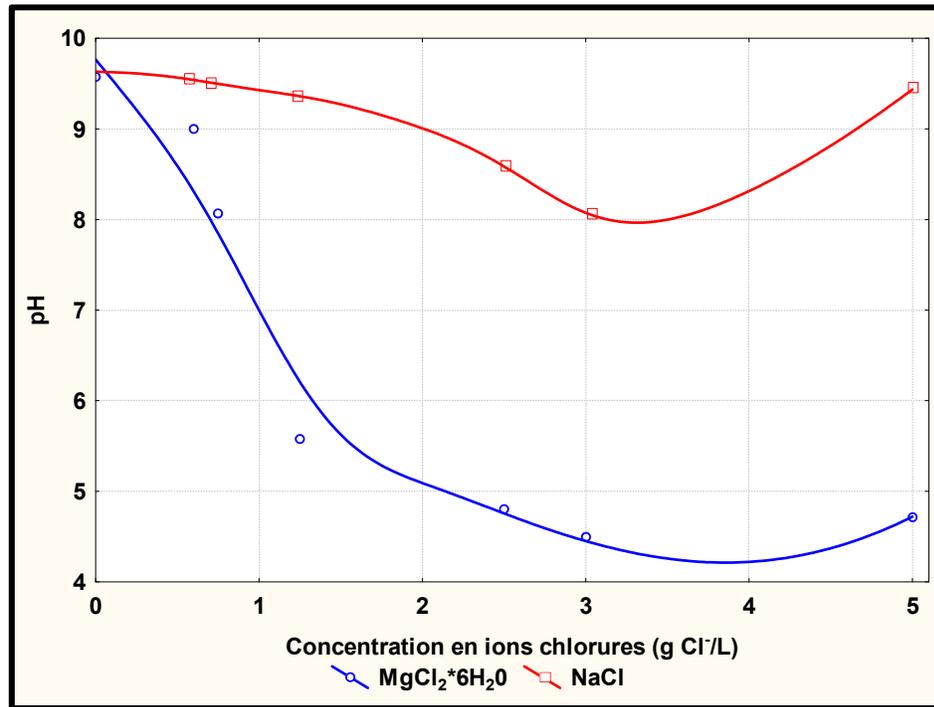


Figure 3.9 : Variation du pH final de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min

Ces évolutions du pH présentent une similitude à celle de l'alcalinité comme l'indique la figure 3.10. Les diminutions de pH observés pour le sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à partir surtout de 1,25 g Cl⁻/L se traduisent par une consommation de l'alcalinité d'environ 90 % par rapport à l'alcalinité initiale. Cette diminution, qui est liée à la formation de $(\text{MgOH})^+$, génère des ions H^+ qui consomment alors l'alcalinité.

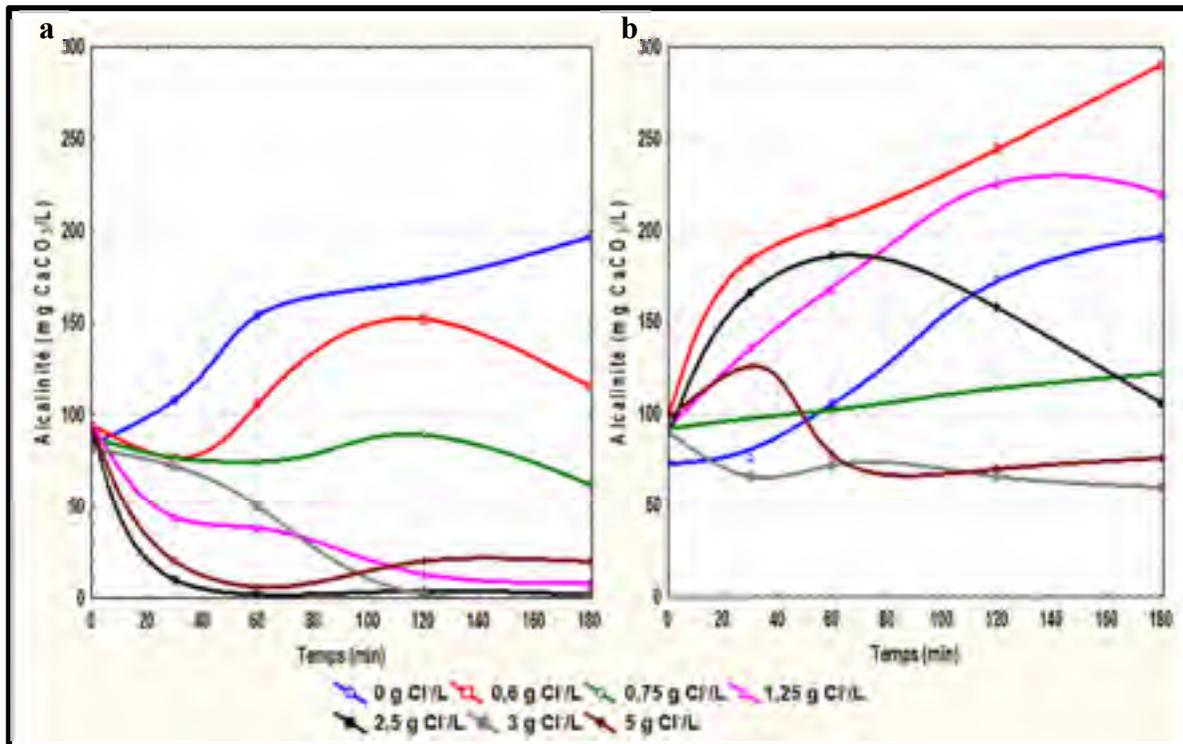


Figure 3.10 : Variation de l'alcalinité en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) MgCl₂·6H₂O et b) NaCl

En présence de NaCl, des consommations d'alcalinité de 62 % et 22 % sont respectivement observées pour les concentrations d'ions chlorures de 3 g Cl⁻/L et 5 g Cl⁻/L. Pour ce sel, la production d'alcalinité s'effectue dans les cas de concentrations en ions chlorures comprises entre 0 et 2,5 g Cl⁻/L, avec une production maximale d'environ de 190 % pour la concentration de 0,6 g Cl⁻/L.

Tout comme les pH finaux des deux sels, l'alcalinité finale des essais avec le NaCl est supérieure à ceux obtenus avec le MgCl₂·6H₂O dans les conditions identiques à la figure 3.11. Les courbes en cloches inversées des figures 3.9 et 3.11 montrent pour les deux types de sel, une diminution du pH final et de l'alcalinité finale jusqu'à 3 g Cl⁻/L ajoutés. La prépondérance des réactions de production d'ions hydrogènes à travers la formation de chlore libre et par la suite de l'électro-conversion de NH₄⁺ en N₂ (équations 1.20, 1.21 et 1.28) explique cette diminution. Au-delà de cette concentration, le pH final et l'alcalinité finale augmentent en raison d'un excès d'ions chlorures qui induit une réaction de complexation de ces ions avec les

ions ferreux issus de la corrosion des électrodes. Cette complexation, en affectant la formation de chlore libre, s'oppose à la production d'ions hydrogènes (Wang *et al.*, 2009).

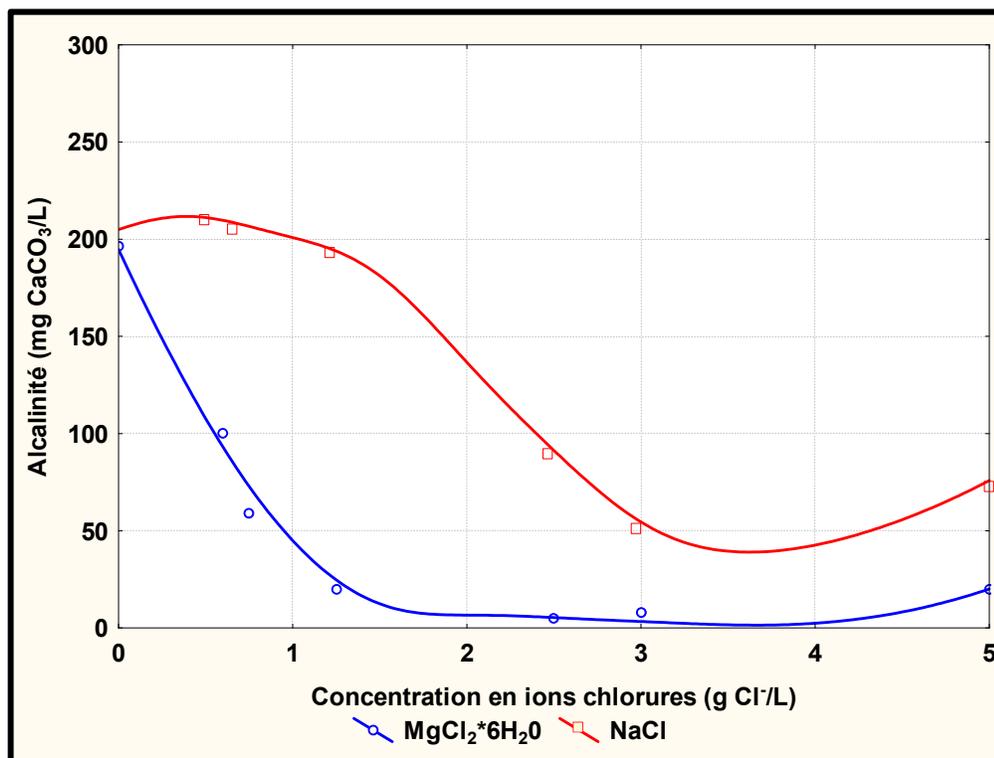


Figure 3.11 : Variation de l'alcalinité finale de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min

En maintenant la concentration d'ions chlorures à 0,6 g Cl⁻/L tout en faisant varier le potentiel électrique appliqué, un autre constat se dégage à la figure 3.12. Il ressort que pendant les 30 premières minutes, il y a une production d'alcalinité quel que soit le type de sel et de potentiel électrique appliqué. Au-delà de cette période, une consommation d'alcalinité, en moyenne de 73 %, est constatée avec le sel MgCl₂·6H₂O au-delà de 3 V. En présence de NaCl, une augmentation de l'alcalinité de l'ordre de 100 % est observée au terme des essais.

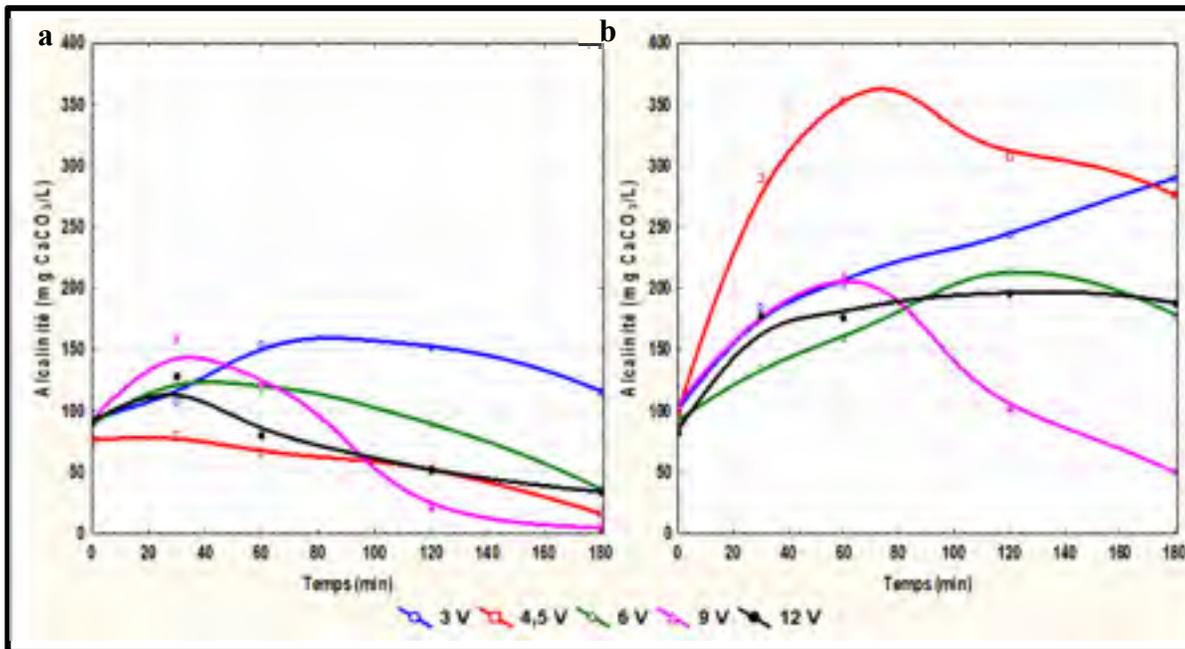


Figure 3.12 : Variation de l'alcalinité en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl⁻/L ajouté a) MgCl₂·6H₂O et b) NaCl

À une tension donnée, l'alcalinité finale de la solution avec NaCl demeure supérieure à celle de MgCl₂·6H₂O comme l'indique la figure 3.13. Elle diminue, pour les deux types de sels au fur et mesure que la tension augmente jusqu'à 9 V. L'effet des concentrations finales élevées de NH₄⁺ en solution sur la production de NO₃⁻ établi à l'analyse de la figure 3.6 et la prépondérance de la formation de N₂ à partir de NH₄⁺ (équation 1.28) traduisent cette diminution. L'effet d'acidification de la solution par le MgCl₂·6H₂O y contribue certainement également.

Au-delà de cette tension, l'alcalinité augmente. Ce changement est lié à l'augmentation de la concentration de NO₃⁻ en solution et la prépondérance de la formation de N₂ à partir du NO₃⁻ (équation 1.28). Ce résultat montre qu'avec une concentration de 0,6 g Cl⁻/L, l'effet de l'augmentation la tension appliquée sur l'alcalinité varie selon le type de sel.

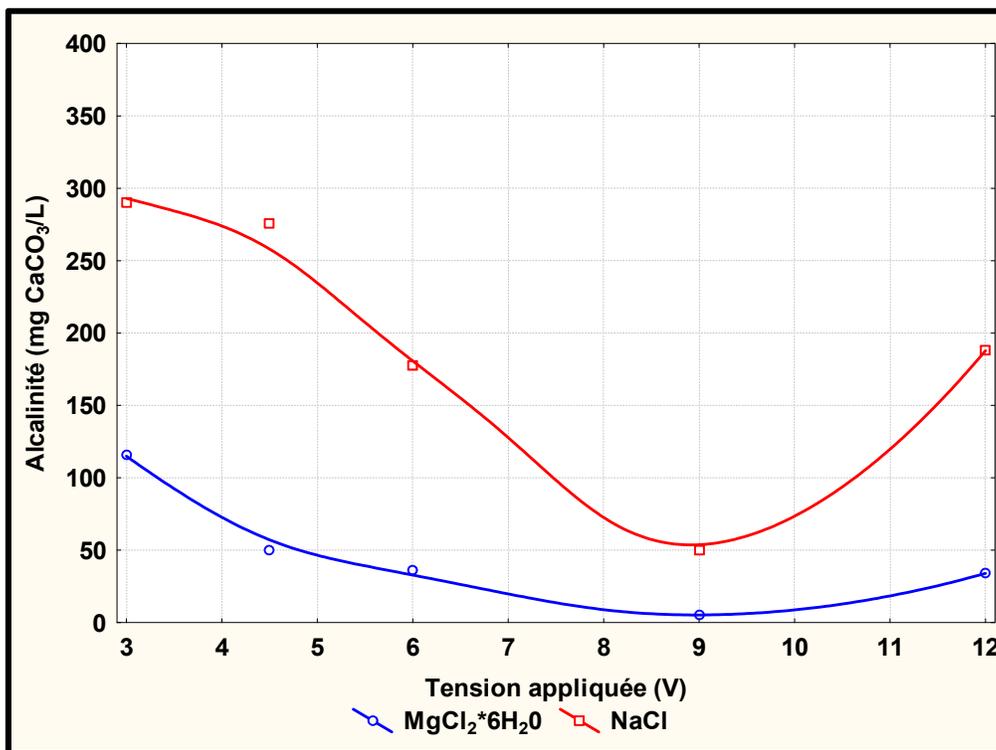


Figure 3.13 : Variation de l'alcalinité finale en fonction de la tension appliquée à 180 min

3.5 Variation de la conductivité en fonction du temps

La figure 3.14 indique que l'ajout de sel en solution augmente la conductivité de l'eau réactionnelle, mais cette conductivité reste pratiquement constante au cours du temps pour une concentration donnée en ions chlorures, et ce, en présence des deux types de sel. La conductivité moyenne avec le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour les concentrations en ions chlorures ajoutés de 0,6 g Cl/L et de 5 g Cl/L est respectivement de 4,63 mS/cm et de 11,14 mS/cm contre 4,13 mS/cm et 14,11 mS/cm pour le NaCl. De façon générale, le NaCl améliore la conduction de la solution par rapport au $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour une même concentration en ions chlorures ajoutés.

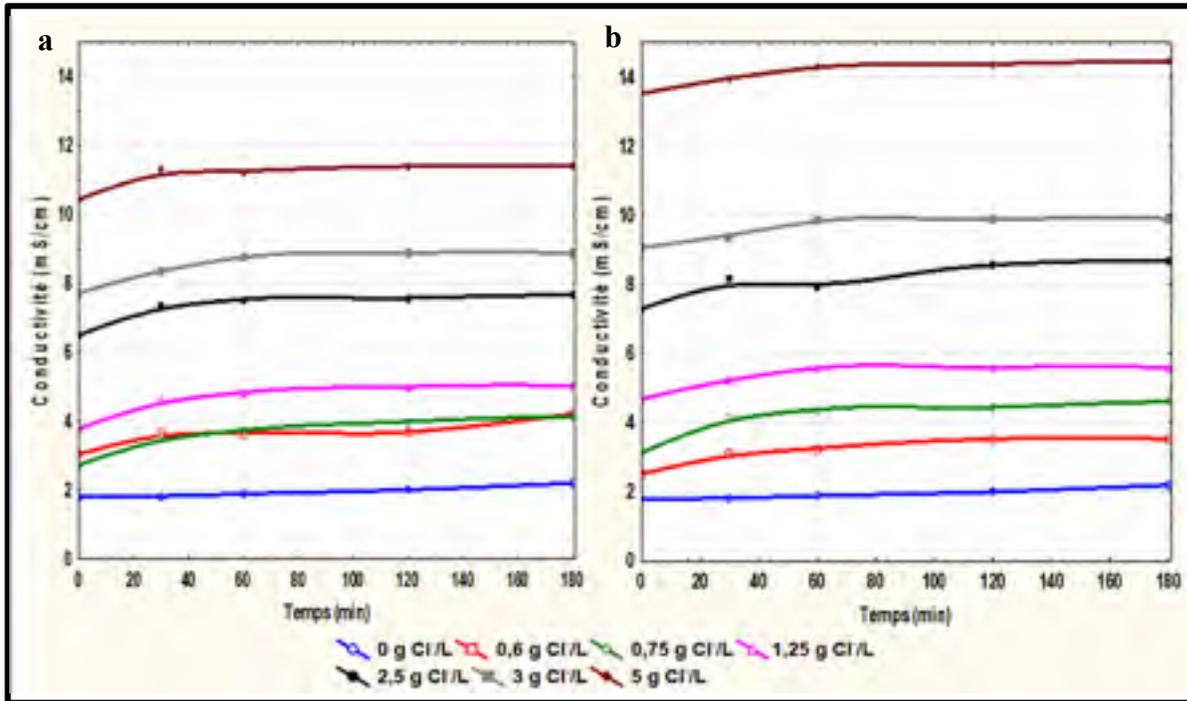


Figure 3.14 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés avec une tension électrique de 3 V a) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et b) NaCl

La figure 3.15 présente une courbe linéaire de l'évolution de la conductivité finale en solution en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés pour le NaCl, avec une légère déviation de la courbe pour le $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Globalement, la conductivité finale des solutions avec le NaCl demeure supérieure à celle des solutions avec $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

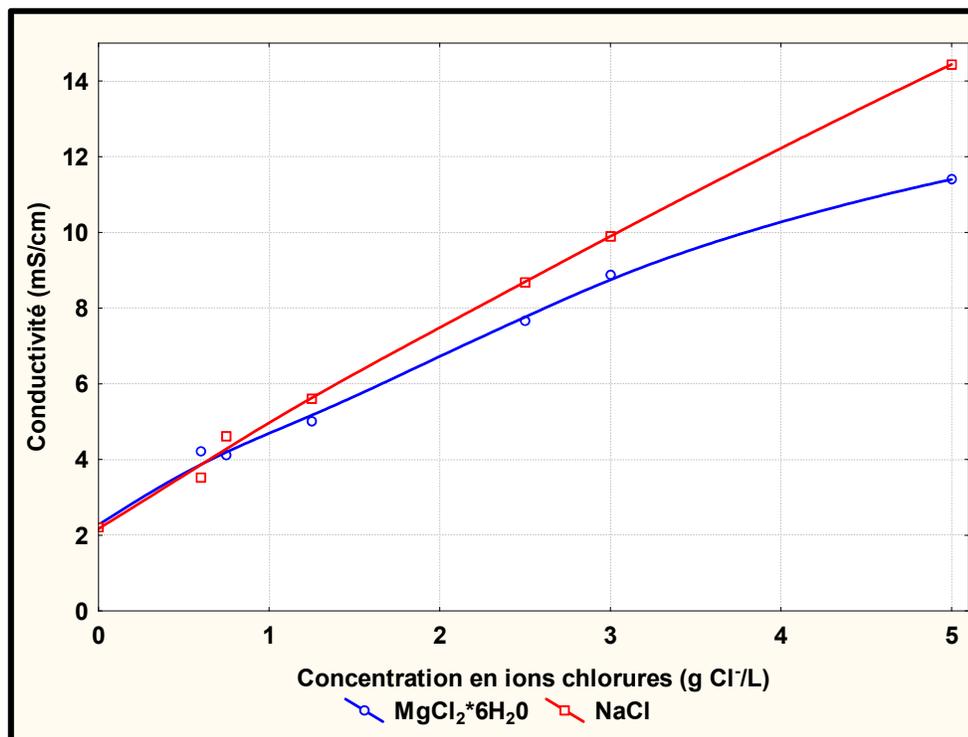


Figure 3.15 : Variation de la conductivité finale de la solution d'essai en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés à 180 min

L'évolution de la conductivité dans le temps pour différent potentiel électrique appliqué est présentée à la figure 3.16 pour une concentration constante de 0,6 g Cl⁻/L de sel MgCl₂·6H₂O et de NaCl. En outre, malgré une légère augmentation de la conductivité durant les 30 premières minutes, elle demeure pratiquement constante le reste du temps, quels que soient le potentiel électrique appliqué et le type de sel. Seuls les essais à 3 V pour MgCl₂·6H₂O et 9 V pour NaCl présentent des conductivités supérieures au cours du temps.

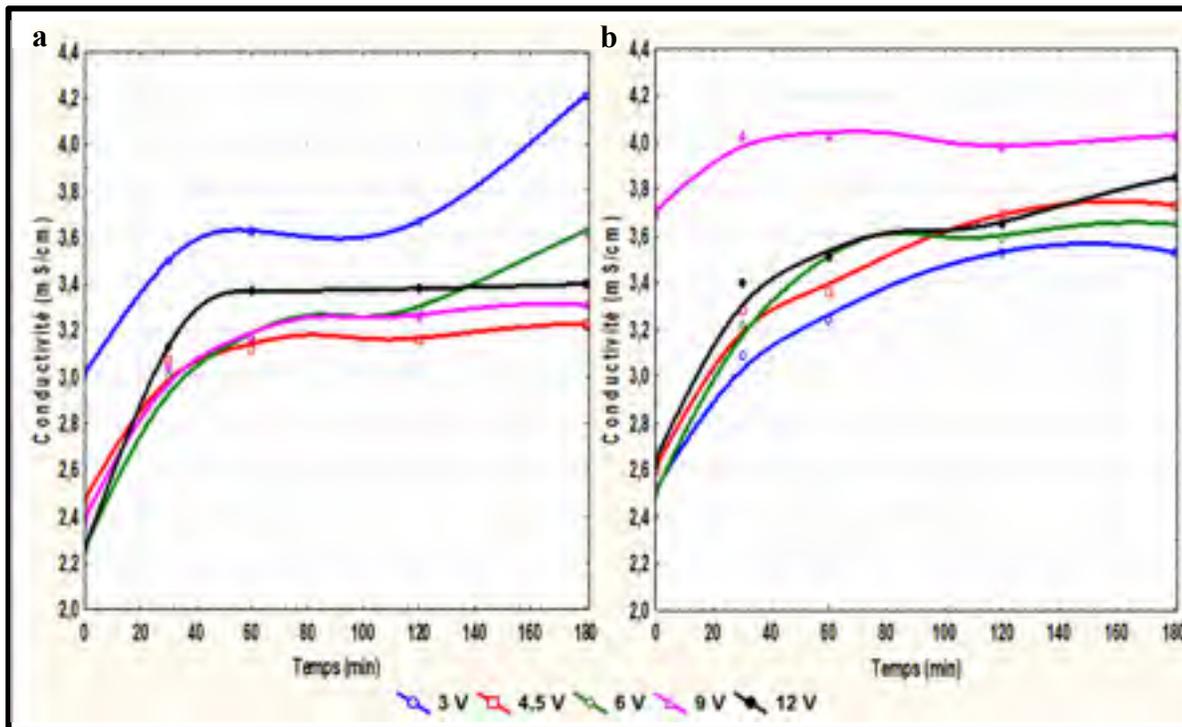


Figure 3.16 : Variation de la conductivité en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl⁻/L ajouté a) MgCl₂·6H₂O et b) NaCl.

L'analyse de la figure 3.17 permet d'apprécier la conductivité finale en fonction de la tension appliquée selon le type de sel. La tension semble agir différemment sur les deux types de sels. Une augmentation de la tension appliquée jusqu'à 9 V diminue la conductivité de la solution finale avec le MgCl₂·6H₂O, possiblement occasionnée par des réactions de complexation des ions magnésium. L'effet de ces réactions semble s'atténuer après 9 V. L'augmentation de la concentration de nitrate ou/et celle des ions ferreux issus de la corrosion de l'acier pourraient en être la cause. Quant au cas de NaCl, la conductivité finale augmente avec la tension appliquée de 3 à 9 V pour ensuite diminuer. Cette diminution de la conductivité pourrait être expliquée par des réactions de complexation, expliquées précédemment, entre les ions ferreux et les ions chlorures favorisées à cette tension.

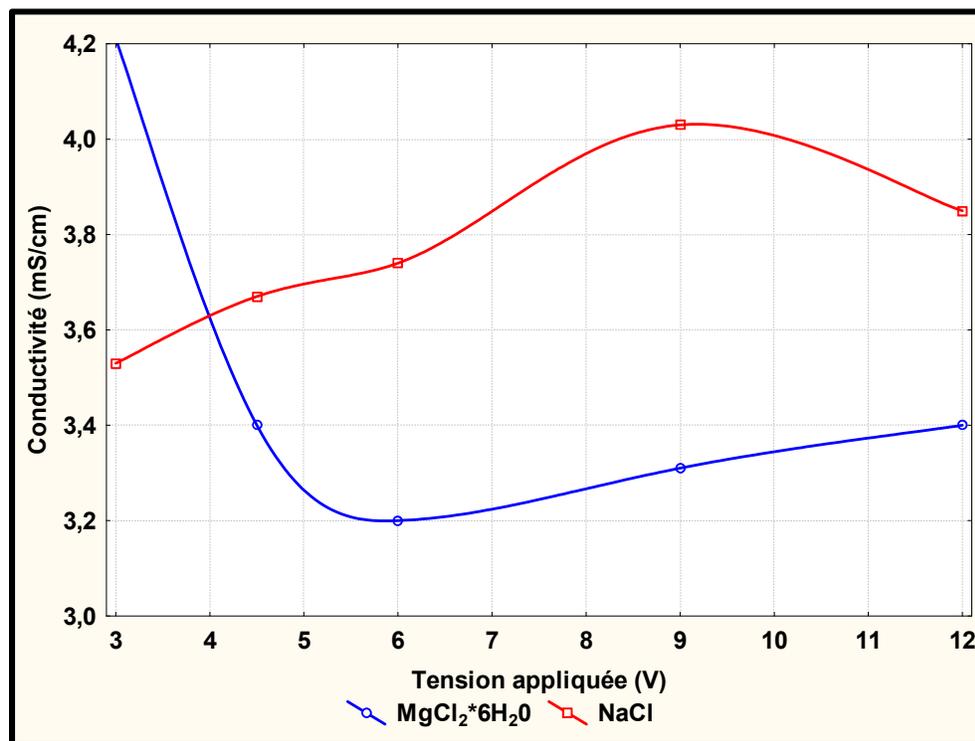


Figure 3.17 : Variation de conductivité finale en fonction de la tension appliquée à 180 min

3.6 Rendement d'électro-conversion de N-NH₄⁺ en fonction de la tension électrique appliquée et de la concentration en ions chlorures ajoutés

La figure 3.18 montre que l'allure des deux courbes portant sur la variation du rendement d'électro-conversion de N-NH₄⁺ en fonction de la tension appliquée pour une concentration de 0,6 g Cl⁻/L en sel est pratiquement identique. Toutefois, après 9 V avec le NaCl, le rendement d'électro-conversion de N-NH₄⁺ augmente alors qu'avec MgCl₂·6H₂O ce rendement semble ne pas varier. Des maximums de rendement sont enregistrés à 12 V, à savoir 27,1 % pour le NaCl et de 12,1 % pour le MgCl₂·6H₂O.

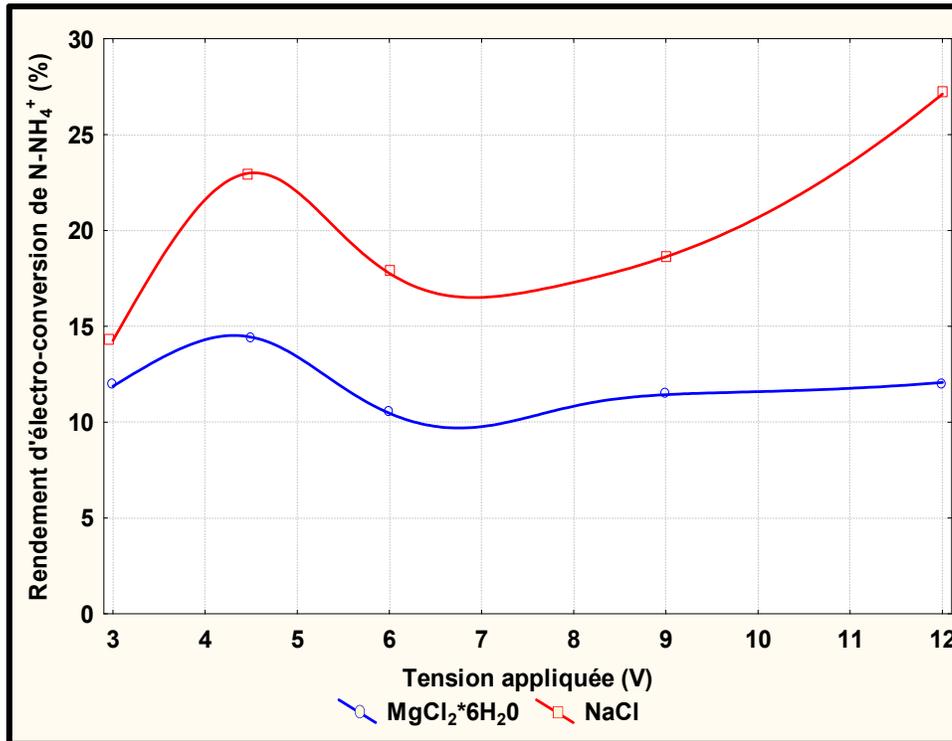


Figure 3.18 : Rendement d'électro-conversion de N-NH₄⁺ en fonction de la tension appliquée avec 0,6 g Cl⁻/L ajouté

Les analyses précédentes de l'effet de la variation sur la tension appliquée sur les valeurs finales des paramètres comme la concentration de l'azote ammoniacal, la concentration de nitrate, l'alcalinité et la conductivité pourraient expliquer ces différences.

Contrairement au MgCl₂·6H₂O, une désorption de NH₄⁺ plus élevée avec le NaCl lié à la sélectivité de la zéolite aux cations Na⁺ favorise un bon rendement d'électro-conversion N-NH₄⁺ avec l'augmentation de la tension appliquée. Néanmoins, la solution finale est plus chargée en N-NH₄⁺ si toutes les conditions optimales ne sont pas réunies (Figure 3.4). En plus, l'augmentation pratiquement linéaire de la concentration de nitrate en fonction de la tension avec MgCl₂·6H₂O pourrait traduire l'impact négatif de sa faible transformation en diazote sur ce rendement final d'électro-conversion de N-NH₄⁺. Il semble que cette transformation de nitrate diminue à partir 9 V au profit de la transformation directe de N-NH₄⁺ dans le cas de NaCl (Figure 3.6). Par ailleurs, la transformation N-NH₄⁺ en nitrate ou même la transformation des ions chlorures en chlores libres génère des ions hydrogènes (équations 1.21 et 1.22) qui ne

sont pas entièrement neutralisés par les ions hydroxydes issus de la transformation des molécules d'eau et du nitrate. Son impact est la chute de l'alcalinité jusqu'à 9 V (Figure 3.13) correspondant à une phase où le rendement d'électro-conversion de N-NH_4^+ ne varie pas de façon considérable pour les deux sels. Après cette tension, le rendement augmente avec l'alcalinité avec NaCl, mais ce rendement ne change pas véritablement avec $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, du fait probablement des réactions de complexation associées à ce dernier affectant négativement la conductivité (Figure 3.17).

Globalement, peu importe la tension électrique appliquée en présence de 0,6 g Cl⁻/L, le rendement demeure supérieur avec le NaCl par rapport au $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ce même constat est illustré à la figure 3.19 qui présente la variation du rendement d'électro-conversion de N-NH_4^+ en fonction de la concentration en ions chlorures. En effet, au-delà de 1,25 g Cl⁻/L, le rendement avec le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tend à plafonner ou à diminuer alors qu'il atteint près de 50 % avec l'ajout de 3 g Cl⁻/L de NaCl. Par la suite, l'allure de la courbe avec ce sel semble atteindre un maximum, pour ensuite décroître à 47 % à 5 g Cl⁻/L. Cette décroissance est liée à des réactions entre les hydroxydes de fer et les ions chlorures du fait de la forte concentration de NaCl dans le milieu réactionnel. La formation du chlore libre s'en trouve ainsi affectée.

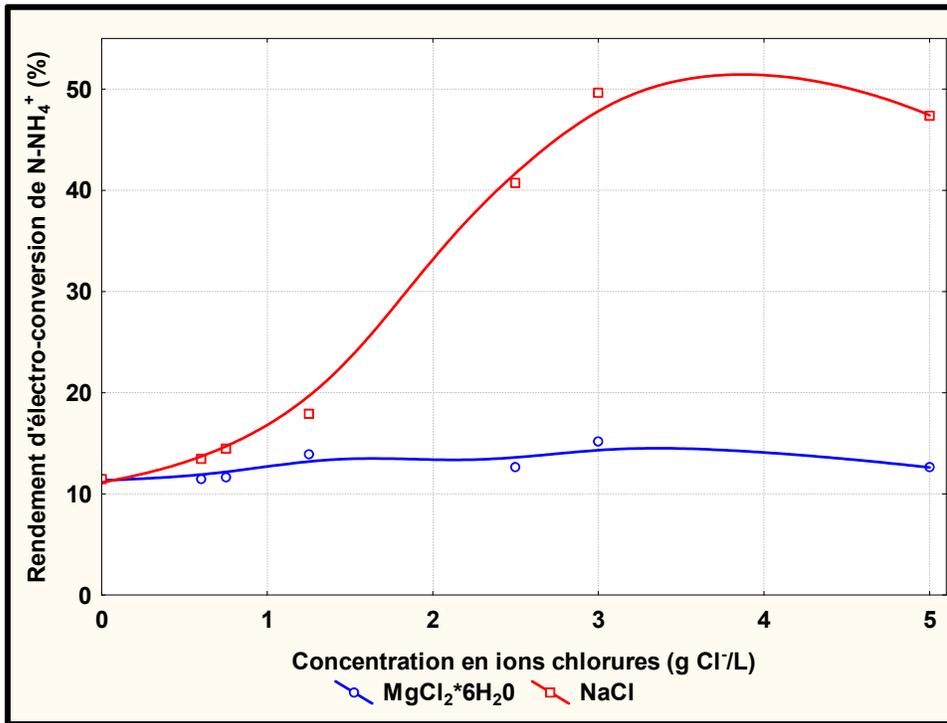


Figure 3.19 : Rendement d'électro-conversion de N-NH₄⁺ en fonction de la concentration d'ions chlorures ajoutés (3V)

3.7 Caractérisations des essais d'électro-conversion de N-NH₄⁺ réalisés

Les études antérieures (Amor, 2018; Bachagha, 2010; Li et al., 2010) et les analyses de procédés électrochimiques ont permis de définir des variables pour les différents essais réalisés en présence de MgCl₂·6H₂O et de NaCl. Leur caractérisation permet d'appréhender leur variation au regard du paramétrage de chaque essai.

3.7.1 Essais réalisés en présence de MgCl₂·6H₂O

Les 12 essais réalisés sur une durée de 180 min en présence du sel MgCl₂·6H₂O ont permis de générer 12 variables comme indiquées dans le tableau 3.1. Le Taux de Régénération (TR) de la zéolite varie de 11,5 à 40,0 % respectivement pour les essais R3.3.0.Mg.0,6 et R1.3.0.Mg.0,6 alors que l'essai présentant un meilleur Rendement d'Électro-conversion de N-NH₄⁺ (RE) est celui R1.3.0.Mg.1,25 avec 16,8 %. Ce dernier a été effectué en première régénération (R1)

avec une Tension Électrique (TE) de 3 V, une Concentration en ions Chlorures ajoutés (CC) de 1,25 g Cl⁻/L, une Force Ionique (FI) du sel ajouté de 0,07 mol/L et une Conductivité Moyenne (CM) de 4,63 mS/cm. Réalisé entre les pH 8,0 (soit une concentration initiale en ions hydrogènes HI = 1,00^{E-08} mol/L) et 5,6 (soit une concentration finale en ions hydrogènes HF = 2,51^{E-06} mol/L), cet essai a consommé l'alcalinité de la solution de 86 mg CaCO₃/L et engendré une Perte de masse des Électrodes de (PE) de 0,69 g. Sa Consommation Énergétique (CE) de 16,63 Wh a permis d'évaluer son Efficacité Énergétique (EE), estimé à 12,1 mg N/Wh, le maximum sur l'ensemble des essais en présence de MgCl₂·6H₂O.

Tableau 3.1 : Caractéristiques des essais en présence de MgCl₂·6H₂O

| ESSAI | TR | RE | TE | CE | EE | FI | CC | VA | CM | PE | HI | HF |
|-----------------|------|------|-----|------|---------|-------|----------------------|-------------------------|-------|-----|----------------------|----------------------|
| | % | % | V | Wh | mg N/Wh | mol/L | g Cl ⁻ /L | mg CaCO ₃ /L | mS/cm | g | mol/L | mol/L |
| R1.3.0.Mg.0,6* | 40,0 | 11,2 | 3,0 | 12,5 | 10,4 | 0,03 | 0,6 | 22 | 3,6 | 0,5 | 1,38 ^{E-08} | 1,00 ^{E-09} |
| R1.3.0.Mg.0,75 | 34,2 | 8,4 | 3,0 | 13,5 | 6,9 | 0,04 | 0,8 | -26 | 3,6 | 0,6 | 1,05 ^{E-08} | 8,51 ^{E-09} |
| R1.3.0.Mg.1,25 | 37,8 | 16,8 | 3,0 | 16,6 | 12,1 | 0,07 | 1,3 | -86 | 4,6 | 0,7 | 1,02 ^{E-08} | 2,63 ^{E-06} |
| R1.3.0.Mg.2,5 | 16,7 | 2,5 | 3,0 | 16,7 | 1,6 | 0,14 | 2,5 | -89 | 7,3 | 0,6 | 1,45 ^{E-08} | 1,58 ^{E-05} |
| R1.3.0.Mg.3 | 27,8 | 15,1 | 3,0 | 22,6 | 7,0 | 0,2 | 3,0 | -82 | 8,5 | 1,2 | 7,76 ^{E-08} | 3,1 ^{6E-05} |
| R1.3.0.Mg.5 | 19,4 | 12,5 | 3,0 | 19,6 | 6,7 | 0,3 | 5,0 | -72 | 11,1 | 0,4 | 1,58 ^{E-08} | 1,91 ^{E-05} |
| R1.4.5.0.Mg.0,6 | 29,0 | 13,8 | 4,5 | 28,8 | 5,3 | 0,03 | 0,6 | -160 | 3,0 | 0,5 | 1,02 ^{E-08} | 3,31 ^{E-07} |
| R1.6.0.Mg.0,6 | 33,8 | 9,0 | 6,0 | 41,6 | 2,3 | 0,03 | 0,6 | -52 | 3,1 | 0,6 | 1,05 ^{E-08} | 5,89 ^{E-08} |
| R1.9.0.Mg.0,6 | 29,0 | 11,4 | 9,0 | 74,5 | 1,7 | 0,03 | 0,6 | -85 | 3,0 | 0,7 | 9,77 ^{E-09} | 3,09 ^{E-06} |
| R1.12.0.Mg.0,6 | 24,4 | 12,0 | 12 | 83,7 | 1,6 | 0,03 | 0,6 | -56 | 3,1 | 0,6 | 5,25 ^{E-09} | 3,55 ^{E-08} |
| R2.3.Mg.0,6 | 19,5 | 8,3 | 3,0 | 8,9 | 11,3 | 0,03 | 0,6 | -8 | 1,9 | 0,1 | 2,00 ^{E-08} | 5,01 ^{E-08} |
| R3.3.0.Mg.0,6 | 11,5 | 4,5 | 3,0 | 7,0 | 7,3 | 0,03 | 0,6 | -69 | 1,9 | 0,1 | 1,66 ^{E-08} | 5,75 ^{E-07} |

*R1 : régénération numéro 1;

3 : tension électrique appliquée, 3 V;

0 : sans contrôle de pH;

Mg : élément chimique associé au chlorure dans le sel ajouté;

0,6 : concentration d'ions chlorures en solution, 0,6 g Cl⁻/L.

3.7.2 Essais réalisés en présence de NaCl

Le tableau 3.2 présente les résultats expérimentaux obtenus pour les 12 variables obtenues, calculées ou fixées selon le paramétrage des 14 essais de 180 min. L'essai R1.3.0.Na.3 présente les valeurs maximales, à la fois pour le Taux de Régénération de la zéolite (TR) et le Rendement d'Électro-conversion de N-NH₄⁺ (RE), respectivement de 68,4 % et 49,5 %, pour les essais réalisés en présence de NaCl. Cet essai de première régénération (R1) a été paramétré comme suit : Tension Électrique (TE), 3 V et Concentration en ions Chlorures ajoutés (CC), 3 g Cl⁻/L, sans contrôle du pH. Ce paramétrage a induit, dans le milieu réactionnel, une Force Ionique du sel ajouté (FI) de 0,02 mol/L et une Conductivité Moyenne (CM) de 9,6 mS/cm, avec un pH qui varie entre 7,9 (concentration initiale en ions hydrogènes, HI = 1,26^{E-08} mol/L) et 7,5 (concentration finale en ions hydrogènes, HF = 3,16^{E-08} mol/L). En outre, cet essai présente la meilleure Efficacité Énergétique (EE) de 20,2 mg N/Wh avec une Consommation Électrique (CE) de 27,2 Wh. Il engendre une consommation d'alcalinité de 58 mg CaCO₃/L et une Perte de masse d'Électrode de 0,76 g.

L'essai présentant la plus faible performance en Rendement d'Électro-conversion de N-NH₄⁺, soit 10,6 %, est le R2.3.0.Na.0,6. Il a produit une alcalinité de 114 mg CaCO₃/L avec une Conductivité Moyenne de 2,8 mS/cm. Toutefois, l'essai qui a la plus faible Efficacité Énergétique est l'essai R1.9.0.Na.0,6 avec 3,6 mg N/Wh, probablement en raison d'une faible Concentration en ions Chlorures (CC) (0,6 g Cl⁻/L) et une forte Tension Électrique appliquée (9 V).

Tableau 3.2 : Caractéristiques des essais en présence de NaCl

| ESSAI | TR | RE | TE | CE | EE | FI | CC | VA | CM | PE | HI | HF |
|------------------|------|------|-----|------|------------|-------|--------|-------------------------|-------|-----|----------------------|----------------------|
| | % | % | V | Wh | mg N/Wh | mol/L | g Cl/L | mg CaCO ₃ /L | mS/cm | g | mol/L | mol/L |
| R1.3.0.Na.0,6 | 39,7 | 13,3 | 3,0 | 15,0 | 10,0 | 0 | 0,6 | 190 | 3,2 | 0,9 | 6,31 ^{E-09} | 1,00 ^{E-10} |
| R1.4,5.0.Na.0,6 | 52,5 | 24,1 | 4,5 | 25,9 | 10,8 | 0 | 0,6 | 80 | 3,3 | 0,5 | 1,26 ^{E-08} | 1,00 ^{E-10} |
| R1.6.0.Na.0,6 | 35,5 | 15,6 | 6,0 | 37,4 | 4,6 | 0 | 0,6 | 86 | 3,3 | 0,1 | 1,26 ^{E-08} | 3,09 ^{E-10} |
| R1.9.0.Na.0,6 | 44,9 | 18,4 | 9,0 | 58,1 | 3,6 | 0 | 0,6 | -54 | 4,0 | 0,6 | 1,82 ^{E-08} | 2,24 ^{E-08} |
| R1.12.0.Na.0,6 | 42,9 | 27,0 | 12 | 84,9 | 4,0 | 0 | 0,6 | 106 | 3,4 | 2,4 | 5,13 ^{E-08} | 1,91 ^{E-10} |
| R1.3.0.Na.0,75 | 16,7 | 4,3 | 3,0 | 3,3 | 14,0 | 0,02 | 0,8 | 30 | 4,1 | 0,4 | 1,26 ^{E-08} | 9,77 ^{E-10} |
| R1.3.0.Na.1,25 | 45,8 | 10,6 | 3,0 | 20,1 | 5,5 | 0,04 | 1,3 | 128 | 5,3 | 0,2 | 1,17 ^{E-08} | 3,16 ^{E-10} |
| R1.3.0.Na.2,5 | 47,4 | 18,5 | 3,0 | 20,9 | 9,8 | 0,07 | 2,5 | 16 | 8,1 | 1,2 | 1,05 ^{E-08} | 7,76 ^{E-10} |
| R1.3.0.Na.3 | 68,4 | 49,5 | 3,0 | 27,2 | 20,2 | 0,09 | 3,0 | -56 | 9,6 | 0,8 | 1,41 ^{E-08} | 3,09 ^{E-08} |
| R1.3.0.Na.5 | 67,5 | 47,2 | 3,0 | 34,1 | 16,2 | 0,14 | 5,0 | -22 | 14,1 | 0,5 | 1,26 ^{E-08} | 3,63 ^{E-10} |
| R1.4,5.0.Na.3 | 47,3 | 22,6 | 4,5 | 47,1 | 5,2 | 0,09 | 3,0 | 52 | 9,3 | 0,9 | 7,94 ^{E-09} | 5,62 ^{E-11} |
| R1.4,5.pH6.Na.3* | 40,2 | 19,8 | 6,0 | 35,6 | 6,7 | 0,09 | 3,0 | -40 | 9,3 | 0,5 | 1,35 ^{E-07} | 2,00 ^{E-05} |
| R2.3.0.Na.0,6 | 36,4 | 10,6 | 3,0 | 12,6 | 9,4 | 0 | 0,6 | 114 | 2,8 | 0,5 | 9,55 ^{E-09} | 3,09 ^{E-10} |
| R3.3.0.Na.0,6 | 31,0 | 13,8 | 3,0 | 10,4 | 16,3 | 0 | 0,6 | 140 | 2,4 | 0,6 | 1,51 ^{E-08} | 1,41 ^{E-10} |

*R1 : régénération numéro 1;

4,5 : tension électrique appliquée, 4,5 V;

pH6 : maintien du pH à 6;

Na : élément chimique associé au chlorure dans le sel ajouté;

3,0 : concentration d'ions chlorures en solution, 3,0 g Cl/L.

3.8 Application de l'Analyse en Composante Principale

L'analyse en composante principale en présence de MgCl₂·6H₂O et de NaCl a permis d'évaluer la corrélation entre les variables définies et les ressemblances entre les essais par rapport à un pourcentage total d'inertie. En outre, il a permis d'identifier les facteurs prépondérants et le sel présentant des potentialités pour un traitement efficace de l'azote ammoniacal.

3.8.1 Analyse des composantes principales de l'électro-conversion de NH_4^+ en présence de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

L'analyse en composantes principales de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal avec la matrice de 12 essais et 12 variables dans le cas de l'ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 3.1) a donné pour les deux premières composantes, un total d'inertie de 63,9 %. La première composante renferme 38 % du total de l'information tandis la deuxième composante représente 26 %. Le tableau 3.3 présente la répartition de la variance entre les composantes.

Tableau 3.3 : Contribution des composantes à l'inertie totale (cas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

| Composante | Total variance (%) | Cumul total variance (%) |
|------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 38,09 | 38,09 |
| 2 | 25,88 | 63,97 |
| 3 | 20,80 | 84,77 |
| 4 | 8,45 | 93,22 |
| 5 | 5,33 | 98,56 |
| 6 | 0,87 | 99,43 |
| 7 | 0,45 | 99,88 |
| 8 | 0,09 | 99,97 |
| 9 | 0,03 | 100,00 |

L'analyse des corrélations des deux principales composantes avec les variables étudiées est présentée à la figure 3.20. Les variables sont corrélées à une composante donnée lorsqu'elles contribuent fortement à la construction de celle-ci (Sadat *et al.*, 2011). La lecture de cette figure permet de distinguer des corrélations entre certaines variables qui décrivent les caractéristiques chimiques de la solution réactionnelle et l'axe négatif de la composante 1. Il s'agit de la Force Ionique du sel ajouté (FI), la Concentration en ions Chlorures (CC), la Conductivité Moyenne (CM) de la solution, la concentration Finale en ions Hydrogène (HF) et de la concentration Initiale en ions Hydrogène (HI). Ces variables ne sont opposées significativement à aucune variable sur l'axe position. Il semble qu'une augmentation de la concentration de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ augmente la force ionique et la conductivité moyenne, mais aussi la concentration en ions H^+ . Cette augmentation a donc tendance à acidifier le milieu

réactionnel dans le cas d'une électro-conversion de l'azote ammoniacal (Hasni, 1988). Cette augmentation en ions H^+ se reflète par une chute de pH et une consommation d'alcalinité comme l'indique les figures 3.9 et 3.11.

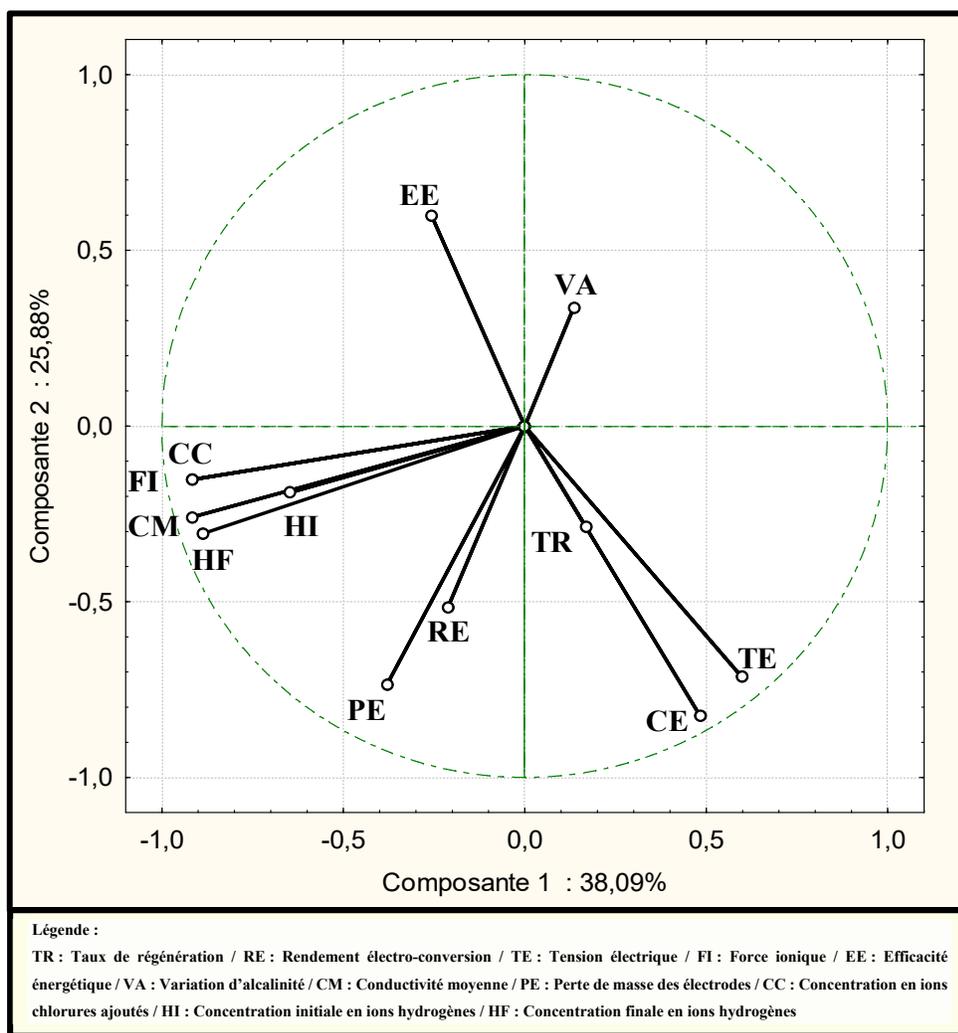


Figure 3.20 : Cercle des corrélations entre les variables et la composante 2 (cas d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

La corrélation des autres variables avec la composante 2 traduit deux types d'opposition. La Tension Électrique (TE) et la Consommation Électrique (CE), corrélées entre elles et à l'axe négatif de la composante 2, sont opposées à l'Efficacité Énergétique (EE), qui est corrélée à

l'axe positif de ladite composante. Quant au Taux de Régénération (TR), mal représenté (éloigné du cercle de corrélation), ne peut fait l'objet d'une quelconque analyse dans ce cas. Le Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+ (RE), moyennement bien représenté, et corrélé à l'axe négatif de la composante 2 et à la perte de masse des électrodes (PE), s'oppose à la variation de l'alcalinité (VA), elle aussi, moyennement bien représentée. Dans le cas du sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la variation de l'alcalinité traduit une consommation de cette dernière, liée à une acidification de la solution du fait de la présence ou de l'augmentation la concentration en ions Mg^{2+} . La formation d'hydroxyde de magnésium mettrait à la disposition des ions H^+ qui s'ajoutent à ceux formés à l'issue de l'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Ce phénomène a pour effet à la fois, de faire diminuer significativement l'alcalinité, mais aussi de corroder les électrodes (Tableaux 3.1 et 3.2). Par la suite, des réactions de complexation d'ions chlorures de magnésium entreraient en concurrence avec la réaction de formation de chlore libre nécessaire à la réaction d'électro-conversion. Ces réactions d'hydrolyse et de complexation ont été révélées par les études de Hasni (1988) et Lindsay (1973) à travers les équations suivantes :



La projection des essais dans ce plan de l'ACP a permis d'évaluer leurs caractéristiques au regard de leur coordonnée dans le plan (Coord.), leur contribution aux différentes composantes (Cont) et la qualité de leur représentation (Cos^2) (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Caractéristiques statistiques des essais avec $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

| Essais | $\text{Cos}^2 .1$ | $\text{Cos}^2 .2$ | Coord.1 | Coord.2 | Cont.1 | Cont.2 |
|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| R1.3.0.Mg.0,6 | 0,04 | 0,19 | 0,23 | 0,61 | 0,46 | 3,38 |
| R1.3.0.Mg.0,75 | 0,09 | 0,22 | 0,23 | 0,45 | 0,50 | 1,84 |
| R1.3.0.Mg.1,25 | 0,03 | 0,01 | -0,22 | 0,12 | 0,46 | 0,14 |
| R1.3.0.Mg.2,5 | 0,14 | 0,04 | -0,59 | 0,36 | 3,14 | 1,16 |
| R1.3.0.Mg.3* | 0,60 | 0,15 | -1,83 | -1,12 | 30,54 | 11,47 |
| R1.3.0.Mg.5 | 0,71 | 0,01 | -1,93 | -0,11 | 33,89 | 0,11 |
| R1.4,5.0.Mg.0,6 | 0,42 | 0,01 | 0,45 | -0,06 | 1,85 | 0,03 |
| R1.6.0.Mg.0,6 | 0,60 | 0,13 | 0,72 | -0,41 | 4,67 | 1,50 |
| R1.9.0.Mg.0,6 | 0,40 | 0,56 | 0,94 | -1,36 | 8,09 | 16,88 |
| R1.12.0.Mg.0,6 | 0,41 | 0,43 | 1,22 | -1,53 | 13,53 | 21,29 |
| R2.3.0.Mg.0,6 | 0,06 | 0,77 | 0,34 | 1,48 | 1,04 | 20,07 |
| R3.3.0.Mg.0,6 | 0,07 | 0,63 | 0,44 | 1,56 | 1,79 | 22,11 |

*En caractère gras : essais ayant la somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$.

L'analyse de la figure 3.21 des essais ayant la somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$, permet d'identifier trois groupes d'essais. Sachant que la somme des Cos^2 des deux composantes principales d'un essai renseigne sur la qualité de la représentation de ce dernier dans le plan de l'ACP.

Le groupe 1 est constitué des essais R1.6.0.Mg.0,6 (Régénération n°1 à 6 V et 0,6 g Cl⁻/L), R1.9.0.Mg.0,6 (Régénération n°1 à 9 V et 0,6 g Cl⁻/L), et R1.12.0.Mg.0,6 (Régénération n°1 à 12 V et 0,6 g Cl⁻/L). Il traduit une consommation d'énergie significative avec une efficacité énergétique moindre surtout pour les essais R1.9.0.Mg.0,6 et R1.12.0.Mg.0,6 (Tableau 3.1). En outre, l'essai R1.6.0.Mg.0,6, proche de l'axe positif de la composante 1, indique une faible concentration en sel (0,6 g Cl⁻/L). Ces essais avec la concentration 0,6 g Cl⁻/L du sel $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ semblent produire une faible acidification du milieu réactionnel. Toutefois, leur

faible rendement d'électro-conversion est expliqué par une quantité non significative en ions chlorures dans la solution réactionnelle. En plus, la formation non souhaitée d'ions $(MgCl)^+$ semble affecter la production de chlore libre.

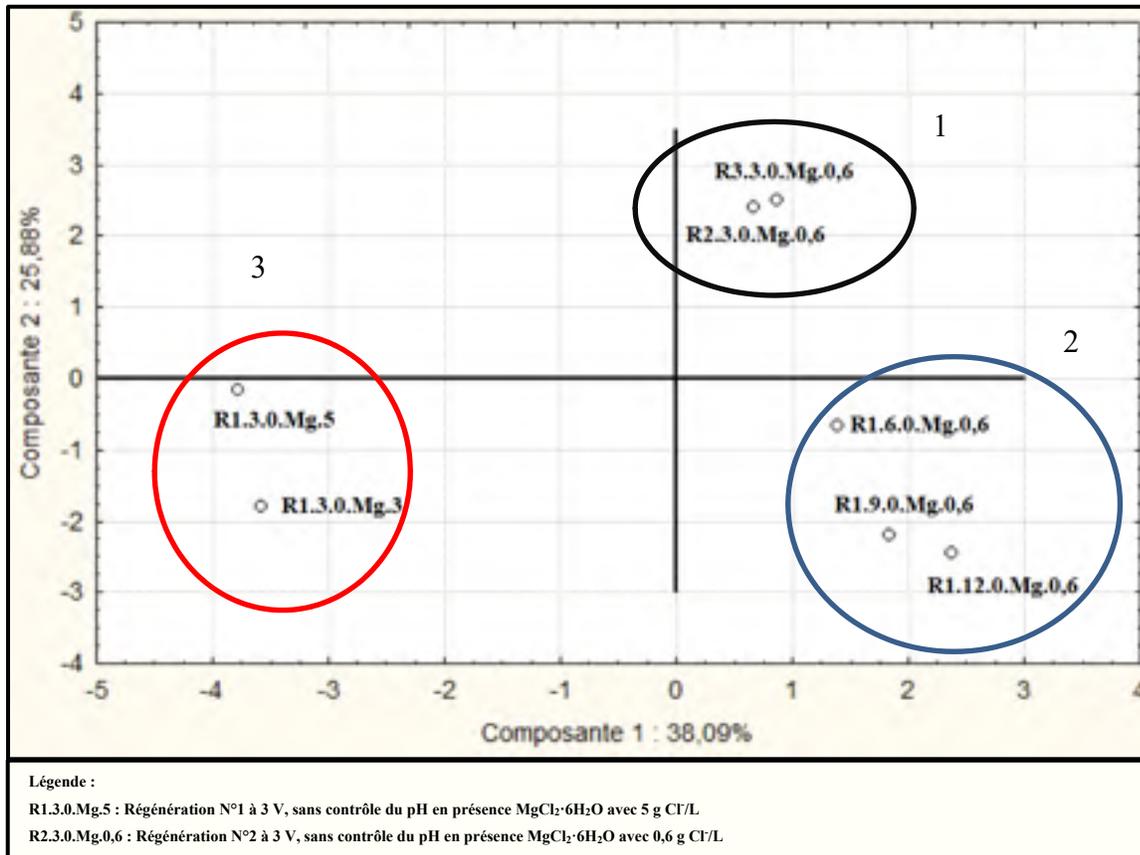


Figure 3.21 : Dispersion des essais avec $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dans le plan de l'ACP
(Somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$)

Le groupe 2, composé de R2.3.0.Mg.0,6 (Régénération n°2 à 3 V et 0,6 g Cl/L) et R3.3.0.Mg.0,6 (Régénération n°3 à 3V et 0,6 g Cl/L), partage cette dernière caractéristique avec le groupe 1. Ils informent aussi sur la capacité de la chabazite-Na, rechargée en azote ammoniacal, à reproduire les mêmes effets. Leur position voisine confirme cette thèse. L'absence de l'essai R1.3.0.Mg.0,6 (Régénération n°1 à 3 V et 0,6 g Cl/L) sur la figure 3.21 traduit une mauvaise qualité de représentation liée probablement à l'effet de l'acidification de la solution sur la zéolite neuve. Au regard des positions des essais des groupes 1 et 2 le long

de la composante 2, il semble que le facteur prépondérant de cette composante est le facteur énergétique.

Le groupe 3 regroupe les essais R1.3.0.Mg.5 (Régénération n° 1 à 3 V et 5 g Cl⁻/L) et R1.3.0.Mg.3 (Régénération n° 1 à 3 V et 3 g Cl⁻/L). Ils partagent la même Tension Électrique (TE) (3 V) avec le groupe 2. En plus, leur spécificité réside à une variation de la concentration de sel. En effet, la position de l'essai R1.3.0.Mg.5 sur l'axe négatif de la composante confirme l'idée que sa forte concentration en sel augmente la conductivité moyenne et sa force ionique, mais aussi l'acidification du milieu réactionnel. Les équations chimiques 3.1 et 3.2 expliquent son faible rendement par rapport à l'essai R1.3.0.Mg.3 qui présente une concentration inférieure en sel MgCl₂·6H₂O. La disposition de ces essais avec ceux du groupe 1 par rapport à la composante 1 suggère que le facteur prépondérant de cette composante est la salinité en MgCl₂·6H₂O.

3.8.2 Analyse des composantes principales de l'électro-conversion de NH₄⁺ en présence de NaCl

L'Analyse en Composante Principale des essais d'électro-conversion de l'azote ammoniacal en présence de NaCl indique que les deux premières composantes représentent 74,4 % de l'information totale. Ce pourcentage constitué à partir de la contribution à l'inertie totale est reparti comme suit, soit 44,46 % pour la première composante et 29,96 % pour la deuxième composante. Le tableau 3.5 présente les contributions à l'inertie totale des 10 composantes générées par l'analyse.

Tableau 3.5 : Contribution des composantes à l'inertie totale
(cas de NaCl)

| Composante | Total variance (%) | Cumul total Variance (%) |
|------------|--------------------|--------------------------|
| 1 | 44,46 | 44,46 |
| 2 | 29,96 | 74,43 |
| 3 | 11,90 | 86,33 |
| 4 | 6,93 | 93,27 |
| 5 | 4,55 | 97,83 |
| 6 | 1,90 | 99,73 |
| 7 | 0,15 | 99,89 |
| 8 | 0,06 | 99,95 |
| 9 | 0,03 | 99,99 |
| 10 | 0,01 | 100,00 |

La figure 3.22 montre de fortes corrélations entre des variables et les axes des composantes. Les variables Force Ionique (FI), Concentration en ions Chlorures (CC), Conductivité Moyenne (CM), Rendement Électro-conversion de N-NH₄⁺ (RE) et Taux de Régénération (TR) sont corrélées à l'axe positif de la composante 1 tandis que la variable VA présente une corrélation moyenne avec l'axe négatif de cette composante (ANNEXE VI). Cette composante s'oppose à la force ionique (FI), la concentration en chlorure (CC), la conductivité moyenne (CM), le taux de régénération de la zéolite (TR) et le rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal à la variation de l'alcalinité (VA). Ce constat suppose qu'une grande variation de cette dernière affecterait les rendements de régénération de la zéolite et d'électro-conversion de NH₄⁺.

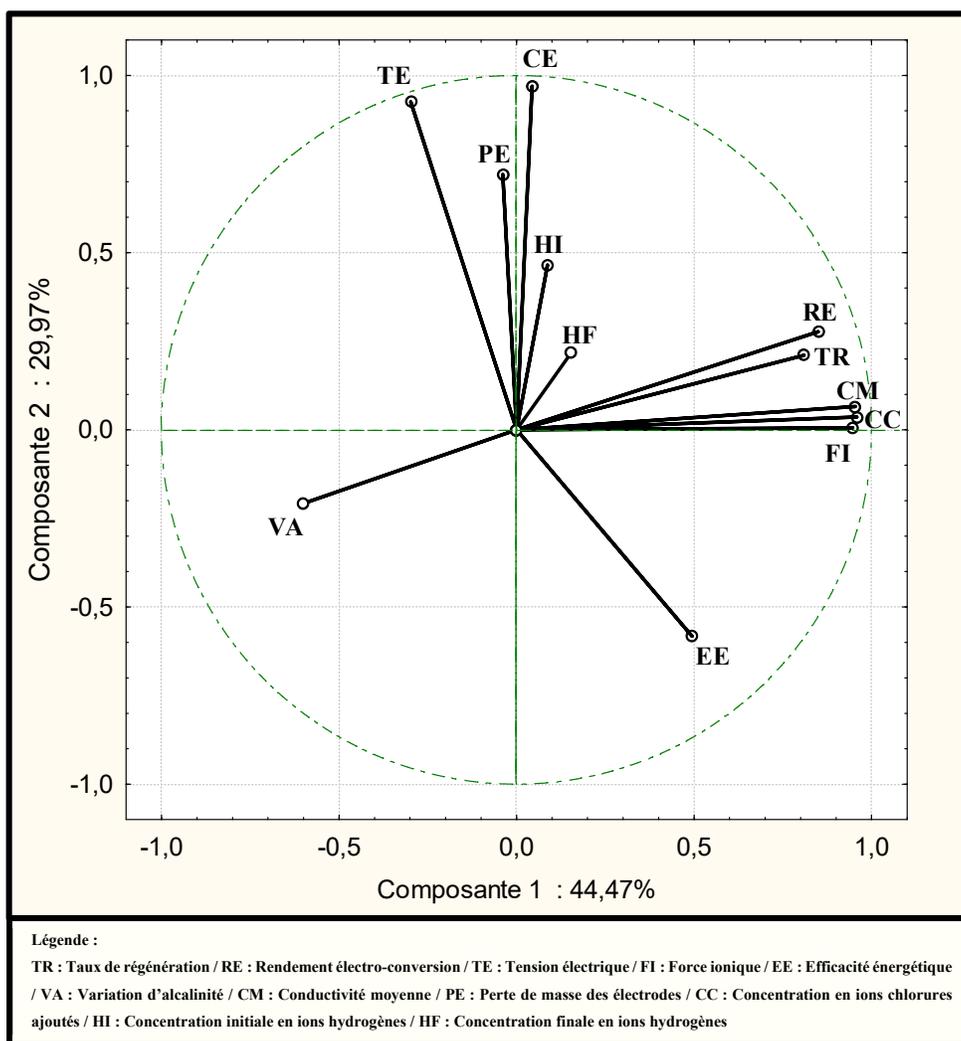


Figure 3.22 : Cercle des corrélations entre les variables et la composante (cas d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de NaCl)

Une augmentation significative de l'alcalinité pourrait indiquer une réaction supplémentaire produisant des ions hydroxydes (OH^-) en solution, en plus de ceux générés par l'électro-réduction des nitrates en N_2 . Cette formation supplémentaire, en augmentant le pH dans le cas du NaCl, inhibe partiellement l'électro-réduction des nitrates et réduit ainsi le rendement d'électro-conversion globale de NH_4^+ (Bachagha, 2010; Chakib, 2005; Drogui *et al.*, 2007), alors qu'en milieu réactionnel fortement chargé en azote ammoniacal, la zéolite se régénère difficilement.

Par ailleurs, la consommation secondaire des ions OH^- par piégeage dans le précipité hydroxyde de fer limite la forte basification de la solution (Khenoussi *et al.*, 2013). Quel que soit la concentration d'ions chlorures ajoutés au cours des essais, le pH final moyen est demeuré à 9,2 avec un maximum de 10 (Figure 3.8).

L'augmentation de la Concentration en ions Chlorures (CC), associée au Na^+ , agit positivement sur la Conductivité Moyenne (CM) et la Force Ionique (FI). Ces dernières semblent favoriser la réaction directe de conversion du NH_4^+ au détriment de la réduction du NO_3^- limitant cette grande variabilité de l'alcalinité.

L'axe positif de la composante 2 est corrélé aux variables Perte de masse d'Électrodes (PE), Tension Électrique (TE) et Consommation Électrique (CE). La variable Efficacité Énergétique (EE) est moyennement corrélée à l'axe négatif de ladite composante. Ces dispositions des variables impliquent qu'une augmentation de la Tension Électrique (TE) entraîne une augmentation de la Perte de masse d'Électrodes (PE) par corrosion et une consommation conséquente en énergie (CE) alors qu'une bonne efficacité énergétique tend à réduire de cette consommation. Les variables HI (concentration initiale en ion H^+) et HF (Concentration finale en ion H^+), mal représentées dans ce plan, ne sont corrélées significativement à aucun axe (ANNEXE VI).

Le tableau 3.6 présente la qualité de représentation, les coordonnées et la contribution des essais d'électro-conversion de l'azote ammoniacal effectués en présence de NaCl. Les essais R1.3.0.Na.3 (Régénération n°1 à 3 V et 3 g Cl^-/L) et R1.3.0.Na.5 (Régénération n°1 à 3 V et 5 g Cl^-/L) contribuent à 64 % dans la construction de la composante 1 et les R1.12.0.Na.0,6 (Régénération n°1 à 12 V et 0,6 g Cl^-/L) et R1.3.0.Na.0,75 (Régénération n°1 à 3 V et 0,75 g Cl^-/L) constituent 67 % de l'inertie de la composante 2.

Tableau 3.6 : Caractéristiques statistiques des essais avec NaCl

| Essais | $\text{Cos}^2 .1$ | $\text{Cos}^2 .2$ | Coord.1 | Coord.2 | Cont.1 | Cont.2 |
|-----------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|
| R1.3.0.Na.0,6* | 0,51 | 0,27 | -0,63 | -0,56 | 3,03 | 2,39 |
| R1.4,5.0.Na.0,6 | 0,15 | 0,07 | -0,29 | -0,25 | 0,65 | 0,46 |
| R1.6.0.Na.0,6 | 0,62 | 0,01 | -0,81 | 0,02 | 5,01 | 0,01 |
| R1.9.0.Na.0,6 | 0,30 | 0,44 | -0,69 | 1,01 | 3,64 | 7,80 |
| R1.12.0.Na.0,6 | 0,08 | 0,84 | -0,69 | 2,71 | 3,61 | 56,6 |
| R1.3.0.Na.0,75 | 0,31 | 0,47 | -0,83 | -1,23 | 5,24 | 11,7 |
| R1.3.0.Na.1,25 | 0,12 | 0,29 | -0,29 | -0,56 | 0,64 | 2,39 |
| R1.3.0.Na.2,5 | 0,33 | 0,04 | 0,45 | -0,19 | 1,53 | 0,29 |
| R1.3.0.Na.3 | 0,78 | 0,01 | 1,65 | -0,29 | 22,0 | 0,63 |
| R1.3.0.Na.5 | 0,98 | 0,01 | 2,37 | -0,14 | 43,2 | 0,15 |
| R1450NA3 | 0,35 | 0,13 | 0,60 | 0,45 | 2,79 | 1,56 |
| R1.4,5.pH6.Na.3 | 0,09 | 0,12 | 0,53 | 0,75 | 2,19 | 4,38 |
| R2.3.0.Na.0,6 | 0,57 | 0,41 | -0,74 | -0,77 | 4,22 | 4,54 |
| R3.3.0.Na.0,6 | 0,29 | 0,44 | -0,64 | -0,96 | 3,24 | 7,12 |

*En caractères gras : essais ayant la somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$.

La figure 3.23 porte sur les résultats qui sont bien représentés dans le plan de l'étude. Il s'agit des essais dont la somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$ (Baccini, 2010).

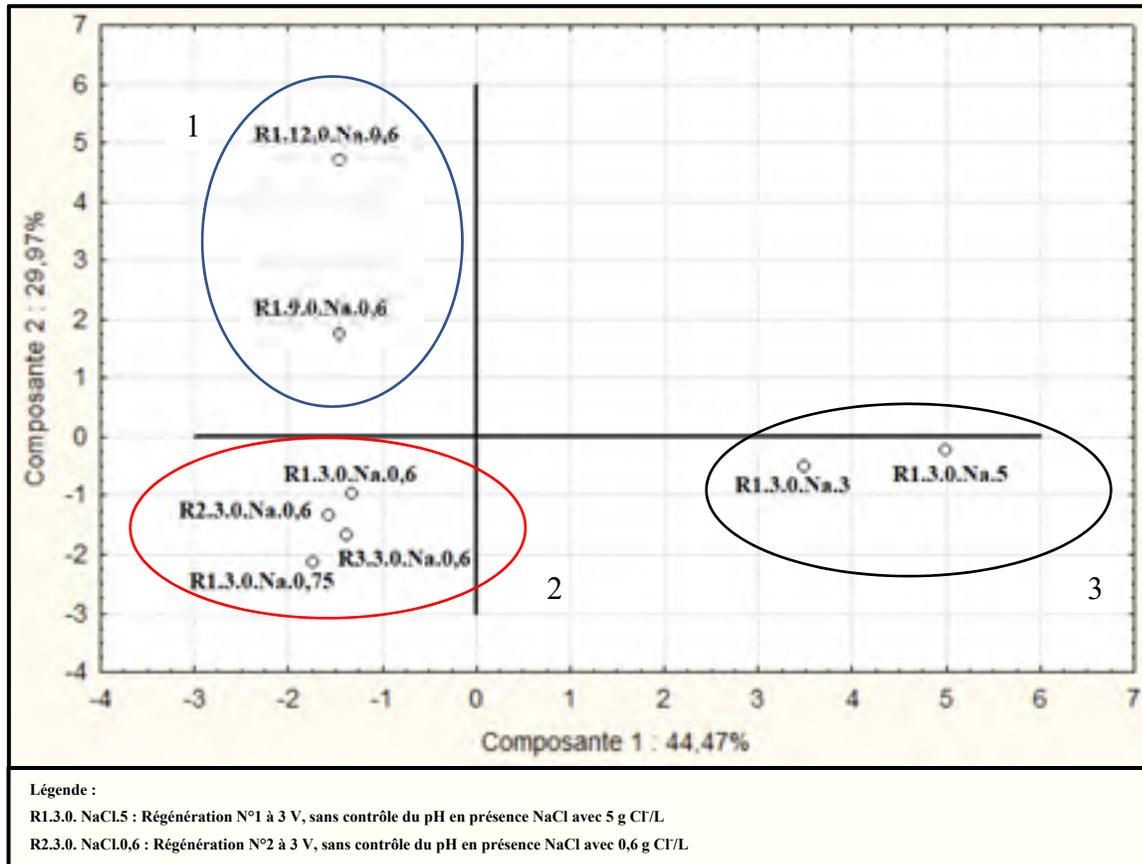


Figure 3.23 : Dispersion des essais avec NaCl dans le plan de l'ACP (somme des $\text{Cos}^2 \geq 0,7$)

Trois groupes de régénération en présence de NaCl s'identifient clairement à travers les caractéristiques des axes des composantes. Le groupe 1 est constitué des régénérations R1.9.0.Na.0,6 (Régénération n°1 à 9 V et 0,6 g Cl/L) et R1.12.0.Na.0,6 (Régénération n°1 à 12 V et 0,6 g Cl/L), et leur contribution est relativement significative à la composante 2. Selon la figure 3.13, cette composante discrimine la consommation d'énergie (axe positif) et l'efficacité énergétique (axe négatif). La position de ces essais le long de l'axe positif de la composante 2 indique un gradient de consommation d'énergie lié apparemment à une augmentation de la tension électrique appliquée, et qui implique une perte relativement importante en masse d'électrode (ANNEXE V). De plus, cette augmentation de la tension appliquée, pour ces essais de régénération, n'améliore pas le rendement d'électro-conversion de NH_4^+ ; ceci est dû à leur faible concentration en NaCl comme l'indique leur contribution

statistiquement similaire à la composante 1 (3,6 %) (Tableau 3.6). Leur position, opposée à l'axe négatif de la composante 2 (Figure 3.22) confirme le manque d'efficacité énergétique de ces essais.

Le groupe 2 composé de R1.3.0.Na.0,6 (Régénération n°1 à 3V et 0,6 g Cl⁻/L), R2.3.0.Na.0,6 (Régénération n°2 à 3V et 0,6 g Cl⁻/L), R3.3.0.Na.0,6 (Régénération n°3 à 3V et 0,6 g Cl⁻/L) et de R1.3.0.Na.0,75 (Régénération n°1 à 3V et 0,75 g Cl⁻/L), de par leur position par rapport à l'axe négatif de la composante 1, indiquerait une variabilité importante d'alcalinité mais une meilleure efficacité énergétique. Leur pH final est en moyenne d'environ 9,5 (ANNEXE V). Des essais de ce groupe semblent porter une information sur le comportement de la chabazite-Na dans les essais électrochimiques. En effet, les essais de R1.3.0.Na.0,6, R2.3.0.Na.0,6 et R3.3.0.Na.0,6, de leur position et leur contribution aux axes, ont produit pratiquement le même effet avec une certaine récurrence en rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ (Tableau 3.2). Ces essais ont été effectués en réutilisant la même zéolite avec une charge identique en NH₄⁺. Cela signifie que, dans des conditions électrochimiques identiques, la chabazite-Na peut être réutilisée pour avoir le même rendement d'électro-conversion à de faibles concentrations en NaCl et à une tension de 3V. Ce constat avec l'ACP a le mérite d'intégrer plusieurs variables et il va au-delà la notion de la capacité de régénération de la zéolite, longtemps mise en avant dans ce type d'essai (Lei *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2009). La disposition des groupes 1 et 2 le long de la composante 2 indique que le facteur prépondérant de cette composante est le facteur énergétique.

Le groupe 3 est situé sur l'axe positif de la composante 1. Cette dernière oppose les rendements et la variation d'alcalinité. La désorption, importante lors de l'essai R1.3.0.Na.5 (Régénération n° 1 à 3V et 5 g Cl⁻/L) par rapport à l'essai R1.3.0.Na.3 (Régénération n°1 à 3V et 3 g Cl⁻/L) (Tableau 3.2), est expliquée par la différence de quantité de NaCl. La sélectivité de chabazite-Na permet de relarguer davantage de NH₄⁺ en fonction de la quantité de NaCl. Malgré cette désorption, l'essai R1.3.0.Na.3 (49,6 %) présente un rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ supérieur à l'essai R1.3.0.Na.5 (47,4 %) (Tableau 3.2), ce qui explique que la contribution de l'essai R1.3.0.Na.3 (0,6 %) à l'axe négatif de la composante 2 (axe de l'efficacité énergétique)

soit supérieure à celle de l'essai R1.3.0.Na.5 (0,1 %) (Tableau 3.6). Un optimum en concentration de NaCl semble se situer entre 3 g Cl⁻/L et 5 g Cl⁻/L.

En outre, la disposition et la contribution des essais R1.3.0.Na.3 (20,99 %) et R1.3.0.Na.5 (43,19 %) à la composante 1 indiquent que le facteur prépondérant de cette composante est la salinité au NaCl (Tableau 3.6). L'essai avec le maintien du pH à 6 n'a pas conduit à une bonne qualité de projection, tout comme les variables HI et HF dans le cercle des variables (Figure 3.22), probablement liée à l'effet d'acidification sur le processus électrochimique.

3.8.3 Synthèse des ACP

L'analyse en composantes principales de l'électro-conversion de NH₄⁺ fournit de bonnes perspectives d'amélioration du rendement pour l'utilisation du sel NaCl par rapport au sel MgCl₂·6H₂O, car les variables importantes à l'analyse de l'efficacité technique et économique à savoir RE et EE sont moins bien représentées dans le graphique des cercles de corrélation dans le cas du MgCl₂·6H₂O par rapport au NaCl (figures 3.20 et 3.22).

Les essais en présence de MgCl₂·6H₂O semblent affecter considérablement le rendement par la formation de composés (MgCl)⁺, limitant la formation de chlore libre et par une acidification du milieu pouvant rendre, à terme, le chlore libre plus volatil. Par ailleurs, à la lumière des résultats des essais de régénération multiple sur une même zéolite, cette acidification de la solution réactionnelle semble modifier la réponse paramétrique des essais au-delà d'une régénération, car elle change le comportement de la zéolite. Aussi, il est connu que la réduction du nitrate en azote gazeux ne se produit pas de façon significative en milieu fortement acide (Ohmori *et al.*, 1999). Ces observations pourraient donc réduire la possibilité d'améliorer le rendement du procédé.

Les objectifs d'amélioration et d'optimisation du rendement d'électro-conversion de NH₄⁺ dans une configuration monopolaire sont ainsi envisageables par l'utilisation de NaCl, avec une meilleure probabilité de prévision.

3.9 Optimisation par la méthode de surface de réponse de l'électro-conversion de NH_4^+ en présence de NaCl

Les analyses univariées et multivariées des essais ont montré que le NaCl permettrait dans des conditions à rechercher, une meilleure application du procédé d'électro-conversion. L'optimisation par la méthode de surface de réponse avec le NaCl est basée notamment sur les facteurs prépondérants identifiés par l'ACP pour construire le modèle.

3.9.1 Détermination des facteurs et de la réponse

Le nombre de facteurs extraits après rotation par VARIMAX est de trois : facteur 1 (40 %), facteur 2 (20 %) et facteur 3 (19 %). Le facteur 1, plus important, comprend cinq variables significatives pouvant être divisées en deux groupes : le groupe de rendement (TR et RE) et le groupe de l'effet de la salinité (CM, CC et FI). Le facteur 2 composé de trois variables (CE, TE et PE), traduit principalement le volet énergétique. Le facteur 3 regroupe deux variables (HI et HF) qui portent sur l'environnement chimique. Les variables EE et VA n'ont pu être classées dans aucun facteur (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Facteurs principaux d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de NaCl

| | Fact.1 | Fact.2 | Fact.3 | Fact.1 | Fact.2 | Fact.3 |
|--------------------|----------------|-------------|--------------|----------------|--------------|-------------|
| | Avant Rotation | | | Après Rotation | | |
| TR | -0,77 | 0,02 | 0,43 | 0,84 | -0,15 | -0,24 |
| RE | -0,83 | 0,09 | 0,42 | 0,89 | -0,21 | -0,19 |
| TE | 0,17 | 0,94 | 0,18 | -0,14 | -0,95 | 0,20 |
| CE | -0,13 | 0,90 | 0,35 | 0,19 | -0,94 | 0,09 |
| EE | -0,40 | -0,66 | 0,10 | 0,42 | 0,58 | -0,31 |
| FI | -0,94 | -0,08 | -0,10 | 0,91 | 0,18 | 0,21 |
| CC | -0,95 | -0,06 | -0,06 | 0,93 | 0,15 | 0,19 |
| VA | 0,71 | -0,20 | 0,17 | -0,67 | 0,06 | -0,36 |
| CM | -0,96 | -0,03 | -0,06 | 0,93 | 0,12 | 0,19 |
| PE | 0,01 | 0,63 | 0,45 | 0,05 | -0,76 | -0,13 |
| HI | -0,23 | 0,61 | -0,69 | 0,09 | -0,24 | 0,91 |
| HF | -0,28 | 0,38 | -0,84 | 0,12 | 0,03 | 0,96 |
| % d'inertie | 44 % | 30 % | 11 % | 40 % | 24 % | 19 % |

L'analyse indique ainsi qu'une seule réponse se présente dans la construction du modèle, à savoir le Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+ (RE). Les variables contrôlables par facteur qui se dégagent, tout en minimisant l'effet de redondance, sont la Concentration en ions Chlorures de NaCl ajoutés (CC) pour le facteur 1, la Tension Électrique appliquée (TE) pour le facteur 2 et la concentration Finale en ion Hydrogène (HF) pour le facteur 3.

Le modèle recherché, de plan factoriel 3^3 et d'ordre 2 est donc de la forme :

$$RE_{mod} (\%) = a_0 + a_1CC + a_{11}CC^2 + a_2TE + a_{22}TE^2 + a_3HF + a_{33}HF^2 + a_{12}CC.TE + a_{13}CC.HF + a_{23}TE.HF \quad (3.3)$$

où

RE_{mod} : réponse du modèle ou Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+ (RE) modélisé;

a_{ii} : coefficients de régression.

3.9.2 Analyse de variance du modèle de rendement d'électro-conversion de NH_4^+

Les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) obtenus avec le logiciel Minitab 18 sont présentés au tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Analyse de variance du modèle en présence de NaCl

| Source | DL* | SC** | CM*** | Valeur F | Validité |
|------------------|-----|--------|-------|----------|--------------------------------|
| Modèle | 4 | 1971,0 | 492,8 | 16,0 | p-valeur = 0,01 PC = 94,1 % |
| <i>Linéaires</i> | 2 | 165,3 | 82,7 | 2,7 | |
| TE | 1 | 120,6 | 120,6 | 3,9 | |
| CC | 1 | 55,2 | 55,2 | 1,8 | |
| <i>Carré</i> | 2 | 235,2 | 117,6 | 3,8 | |
| TE·TE | 1 | 6,6 | 6,6 | 0,2 | |
| CC·CC | 1 | 226,1 | 226,1 | 7,3 | |
| Erreur | 4 | 123,4 | 30,8 | | |
| Total | 8 | 2094,4 | | | |

*DL : degré de liberté

**SC : somme des carrés (entre les facteurs)

***CM : carré moyen

Statistiquement, le modèle contribue à 94,1 % dans la construction de la réponse avec un niveau de signification de 5 % et un niveau de confiance de 95 %. La contribution du facteur énergétique semble prédominante par rapport au facteur salinité (NaCl) dans la fonction linéaire du modèle tandis que le raisonnement inverse est constaté dans la fonction polynomiale. Le diagramme de Pareto au seuil de 5 % indique hiérarchiquement que la composante au carré de la Concentration en ions Chlorures (CC) contribue très

significativement au modèle tandis que la Tension Électrique appliquée (TE), la Concentration en ions Chlorures de NaCl ajoutés (CC) ainsi que la composante au carré de la Tension Électrique appliquée (TE) sont moins prépondérants (Figure 3.24). Il confirme aussi l'effet non négligeable du facteur énergétique dans l'amélioration du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (Khettabi *et al.*, 2016). En effet, cette transformation de NH_4^+ en N_2 n'est rendue possible que par la présence de chlore libre, formé électro-chimiquement. Les tests de chlore libre effectués sur l'eau potable de la Ville de Montréal utilisée lors des essais électrochimiques indiquent une concentration moyenne de 0,1 mg Cl_2/L . Stoechiométriquement, les rendements obtenus lors des essais confortent cette affirmation. Par ailleurs, l'ion Na^+ est un adjuvant important pour l'augmentation de NH_4^+ libéré en solution du fait de son affinité avec la zéolite utilisée (Chakib, 2005). Cette affinité présente un impact positif sur le rendement d'électro-conversion au regard de la corrélation entre ce rendement et le taux de régénération (ANNEXE VII). L'analyse de variance indique aussi que l'effet de la concentration Finale en ion Hydrogène (HF) est jugé non significatif et elle est donc rejetée dans la construction du modèle. La réduction électrochimique des ions H^+ en gaz et la prédominance de la réaction d'oxydation de l'eau à l'issue de réduction de l'azote ammoniacal semblent expliquer son absence d'impact sur le rendement (Amor, 2018). Toutefois, cela ne remet pas en cause l'effet pH sur le mécanisme (Ohmori *et al.*, 1999).

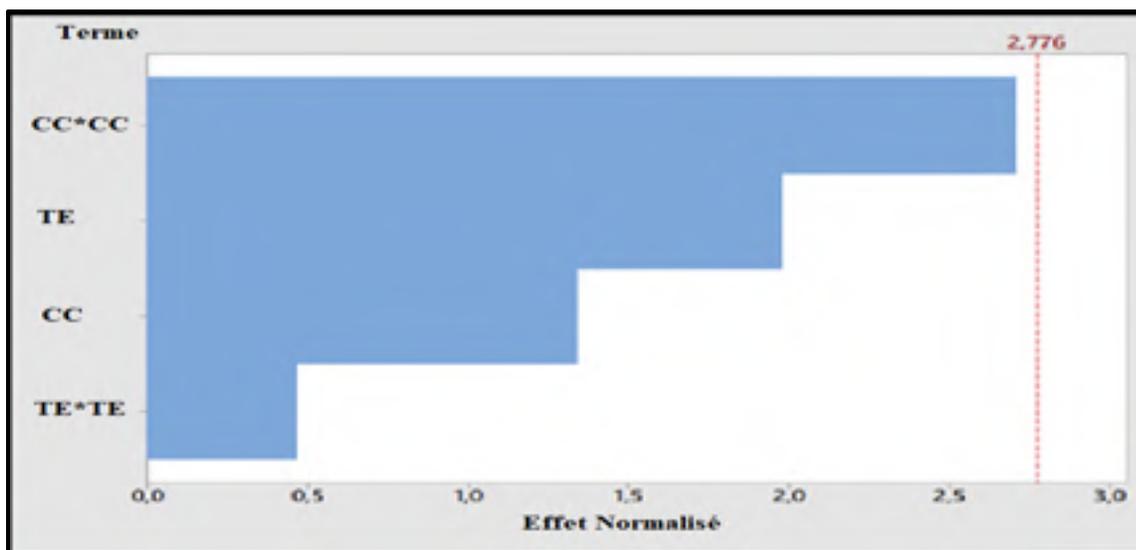


Figure 3.24 : Diagramme de PARETO du modèle de rendement d'électro-conversion de NH_4^+ (réponse = RE; $\alpha = 0,05$) en présence de NaCl

3.9.3 Analyse de régression du modèle

Le coefficient de détermination de la régression R^2 est de 94,1 % des variations des rendements d'électro-conversion de NH_4^+ , ce qui suppose que le modèle ne tient pas compte de 5,9 % des variations. L'ajustement de ce coefficient prend en compte 88,2 % des variations. Dans tous les cas, la modélisation du rendement d'électro-conversion NH_4^+ est satisfaisante au regard de ces critères (Khettabi *et al.*, 2016). En plus du fait que les composantes du modèle portant sur la concentration en ion H^+ n'ait pas d'effet significatif sur la réponse, il en est de même pour les interactions entre les variables TE et CC.

Le modèle de régression simplifié généré par le logiciel Minitab 18 est ainsi le suivant :

$$RE_{mod} (\%) = - 4,7 - 0,76 TE + 28,79 CC + 0,173 TE^2 - 3,64 CC^2 \quad (3.4)$$

où

RE_{mod} : réponse du modèle;

TE et CC : variables indépendantes.

La figure 3.25 présente une comparaison entre les mesures effectuées lors des essais et les prédictions du modèle.

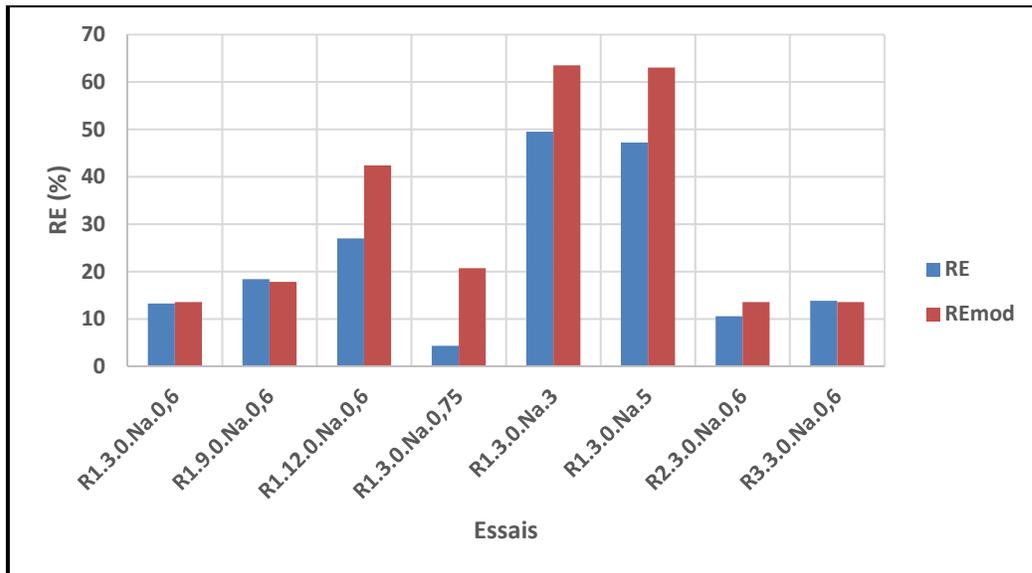


Figure 3.25 : Comparaison entre RE obtenus et RE modélisés en présence de NaCl

Les deux courbes semblent avoir la même allure, mais une variation moyenne d'environ +7 % est constaté pour le modèle. À l'exception de l'essai R1.3.0.Na.0,75, le modèle reproduit assez bien la réalité quel que soit la concentration en chlorure et la tension électrique appliquée, avec une grande précision généralement pour des essais à faible concentration en ions chlorures. Cette comparaison graphique conforte l'idée de l'influence majeure de ces variables sur la réponse du modèle comme stipulé par le diagramme de PARETO (voir figure 3.24).

3.9.4 Optimisation de la réponse du modèle

L'analyse de la surface de réponse du modèle (Figure 3.26) montre une augmentation du rendement d'électro-conversion de NH_4^+ avec une augmentation de la concentration du NaCl ajouté pour une tension maximale de 12 V, jusqu'à un seuil au voisinage de 5 g Cl/L. Ce résultat est conforme à l'analyse de la figure 3.19 sur la variation dudit rendement en fonction de la concentration des ions chlorures de NaCl ajoutés.

L'augmentation du rendement avec une augmentation de tension électrique est moins prononcée jusqu'à 9 V qu'avec celle de la concentration en ions Cl^- . Au-delà de cette valeur, cette augmentation du rendement est clairement établie tout comme à la figure 3.18.

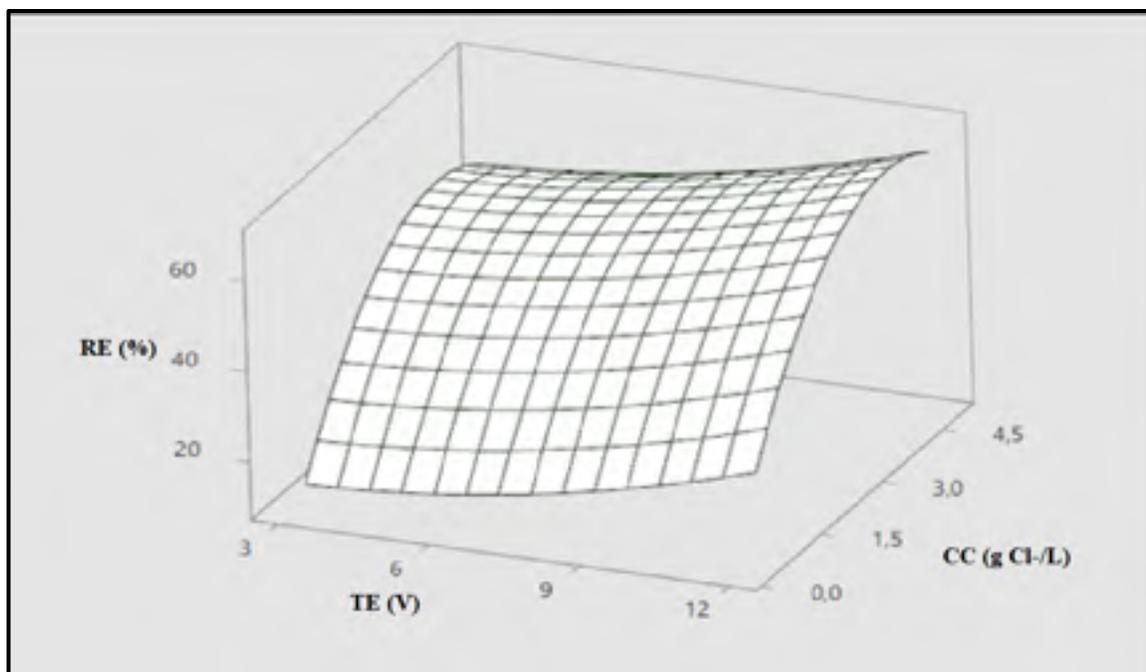
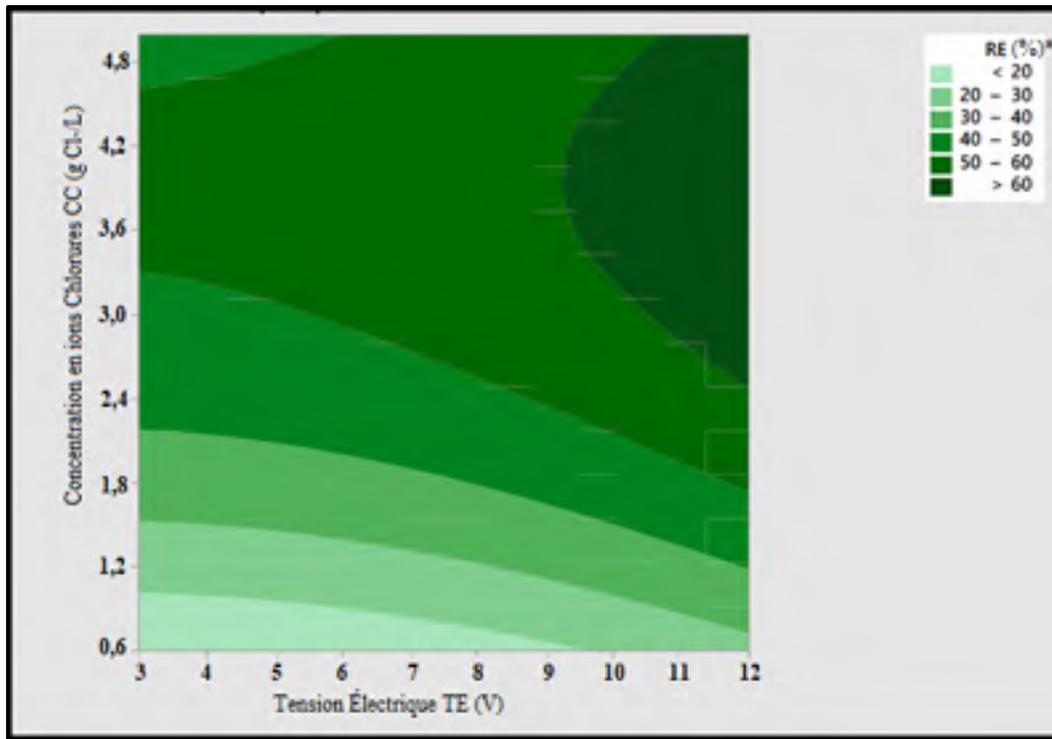


Figure 3.26 : Surface de réponse (RE, TE, CC) en présence de NaCl

L'examen du graphe des contours (Figure 3.27) de la surface de la figure 3.26 permet de mieux appréhender cette observation. En effet, une augmentation de la tension électrique entre les électrodes avec une faible concentration en Cl^- mène à un faible rendement. De même, l'augmentation de la concentration en Cl^- pour une tension de 3 V dans le but d'améliorer la réponse, ne permet pas d'atteindre la réponse optimale. Toutefois, l'effet combiné des deux facteurs, à des grandeurs variables, permet d'atteindre cette valeur optimale du rendement (Li *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010).



*RE : Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+

Figure 3.27 : Graphe des contours du modèle (RE, TE, CC)

Les extremums de la réponse du modèle du Tableau 3.9, présentent une valeur minimale de 10,5 % et une valeur maximale de 68 %. L'optimum considéré dans le cadre de cette étude est celui qui maximise le rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal (Bachagha, 2010). Les valeurs optimales des variables TE et CC sont donc respectivement de 12 V et près de 4 g Cl⁻/L.

Tableau 3.9 : Valeurs limites du modèle RE

| Réponse/Variables | Limite inférieure | Limite supérieure |
|---------------------------|-------------------|-------------------|
| CC (g Cl ⁻ /L) | 0,6 | 3,97 |
| TE (V) | 3 | 12 |
| RE (%) | 10,5 | 68,0 |

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Ce chapitre discute des résultats de l'électro-conversion de N-NH₄⁺ en configuration monopolaire en présence des sels MgCl₂·6H₂O et NaCl, de même que l'apport de l'ACP dans l'analyse du procédé et l'effet des variables du modèle sur sa réponse. Les considérations environnementales et économiques ont également été examinées pour apprécier la technique électrochimique d'élimination de NH₄⁺.

4.1 Évaluation du dispositif expérimental

Le dispositif monopolaire mis à contribution dans le cadre de la présente étude présente l'avantage de porter une quantité relativement importante de zéolite au voisinage des électrodes compte tenu du faible espacement inter-électrode (huit mm en moyenne) contrairement à la configuration à deux électrodes régulièrement utilisée (Li *et al.*, 2009). La concentration d'azote ammoniacal au voisinage de la zéolite (et conséquemment au voisinage des électrodes) est nécessairement élevée, ce qui est favorable aux réactions. L'efficacité du dispositif est ainsi mise en évidence par l'intérêt de mettre la zéolite en contact des électrodes.

Par ailleurs, comparé à d'autres configurations qui tendent à agiter une quantité importante de zéolite dans une cellule dans laquelle des électrodes rapprochées sont introduites (Lei *et al.*, 2009), ce dispositif protège l'intégrité physique de la zéolite qui demeure un matériau friable. En plus, dans ce dispositif, chaque électrode en contact de la zéolite reçoit une fraction de l'intensité totale, alors que l'effet de l'intensité sur le rendement des procédés électrochimiques est établi par de nombreuses études (Khandegar & Saroha, 2013; Dia *et al.*, 2016).

Les analyses de chlore libre et chlore total indiquent une probable transformation électrochimique par le dispositif de la quasi-totalité des chloramines en chlore libre dans le temps surtout en présence du sel NaCl (Figure 3.7).

Le rendement d'électro-conversion maximal (49 %) en présence de NaCl (3 g Cl⁻/L) à 3 V (R1.3.0.Na.3) est satisfaisant au regard des études antérieures. Avec un dispositif à deux électrodes, Chiang *et al.* (1995) ont obtenu, en l'absence de zéolite, des abattements de 31 %, 36 % et 38 % de NH₄⁺ pendant 240 minutes avec de l'acier à la cathode et respectivement des alliages de PbO₂/Ti, Ru-Ti et Sn-Pb-Ru à l'anode, pour une concentration initiale variant entre 2100 et 3000 mg-N-NH₄⁺/L dans un volume de 0,6 L. Cette différence de rendement peut s'expliquer par la présence ou non de zéolite, la nature de l'anode ou alors de la concentration initiale en NH₄⁺. L'efficacité du dispositif pour l'électro-conversion de NH₄⁺ au regard de la durée des essais, 180 minutes dans la présente étude, est ainsi confirmée.

Les études avec la clinoptilolite ont obtenu des rendements supérieurs à celui de la présente étude. Huang *et al.* (2014) et Amor (2018) ont respectivement effectué des abattements de 80 % (configuration de type bipolaire) et 93 % (configuration monopolaire) dans les conditions indiquées au tableau 1.4. L'analyse des valeurs du tableau permet toutefois d'établir des points de comparaison au-delà de la différence sur la nature des électrodes. L'évaluation de la quantité de NH₄⁺ électro-convertit par rapport aux concentrations initiales et le temps d'essai, permet d'affirmer que l'efficacité du dispositif est près de celui d'Amor (2018) mais supérieure à celui Huang *et al.* (2014).

La comparaison avec l'étude de Lahav *et al.* (2013), qui a obtenu un rendement de 90 % dans une configuration bipolaire avec la chabazite et des électrodes en alliage de RuO₂/Ti (anode et cathode) demeure assez difficile à réaliser compte tenu du volume de la solution de travail (55 L) et de la durée de l'essai (480 minutes). Toutefois, cette étude semble indiquer qu'un pH de 7 est favorable à l'électro-conversion de NH₄⁺ avec la chabazite, tout comme le pH moyen de l'essai R1.3.0.Na.3. L'acier étant essentiellement constitué de fer, ses mauvaises performances comme électrodes en milieu acide ont été signifiées par Asselin (2007) et Moreno-Casillas *et al.* (2007). Cela expliquerait les résultats peu satisfaisants des essais

obtenus avec le maintien du pH à 6 ou avec le sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ANNEXE V) qui ont une tendance à acidifier la solution au-delà de 0,75 g Cl⁻/L (Figure 3.8).

4.2 Comparaison de l'ajout des sels NaCl et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La faible affinité entre la zéolite et les ions Mg^{2+} agit sur la régénération de la zéolite et sur l'efficacité de la réaction d'électro-conversion de NH_4^+ . Ce constat est globalement établi à la fois par les résultats des régénérations de la zéolite dans les tableaux 3.1 et 3.2 qui indiquent des Taux de Régénération (TR) de NaCl supérieurs à ceux de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et par la corrélation de 89 % entre TR et RE (ANNEXE VII).

L'ajout croissant de sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ augmente la force ionique initiale de la solution par rapport au sel NaCl (ANNEXE VIII). C'est un paramètre significatif qui améliore la vitesse de réaction. Il est fonction de la valence de l'électrolyte de support. Ces ajouts de sels améliorent significativement la force ionique de la solution réactionnelle (0,01 à 0,085 mol/L pour des ajouts respectifs de 0,6 à 5 g Cl⁻/L de NaCl et 0,034 à 0,283 mol/L pour des ajouts respectifs de 0,6 à 5 g Cl⁻/L de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par rapport à celle de l'eau potable de la Ville Montréal qui est d'environ 0,004 mol/L (Ville de Montréal, 2012).

Au regard des rendements d'électro-conversion de NH_4^+ au tableaux 3.1, avec l'ajout de sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, il semble que cette force ionique n'est pas suffisante pour influencer significativement le rendement. Martin (1993) a évoqué la possibilité de complexation du magnésium avec des anions comme Cl⁻, même dans une solution ne comportant pas de matière organique comme c'est le cas de la présente étude. Ces réactions de complexation avec le magnésium au cours du temps pourraient modifier cette force ionique contrairement au sodium. L'ACP paraît confirmer cette hypothèse par la corrélation entre la Force Ionique (FI) et le Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+ (RE) en présence du sel NaCl (70 %) (Figure 3.22) et la non-corrélation de ces variables dans le cas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (13 %) (Figure 3.20).

De plus, les résultats à la Figure 3.14 indiquent que le sel NaCl améliore la conductivité de la solution par rapport au sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour une même concentration en ions chlorures ajoutés. Ces résultats confortent le choix du sel NaCl au détriment du sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans une optique d'amélioration et d'optimisation du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal.

4.3 Apport de l'analyse en Composantes principales dans l'étude d'électro-conversion de NH_4^+

Les Analyses en Composantes Principales (ACP) effectuées ont permis d'expliquer 63,9 % (cas du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à 74,4 % (cas du NaCl) des variations du procédé électrochimique. Ces pourcentages sont supérieurs ou égaux aux pourcentages d'inertie des études de Drolet-Lambany (2013) et de Sadat *et al.* (2011) respectivement de 50 % de 64%. Malgré cela, les valeurs obtenues dans le cadre de la présente étude expliquent partiellement le procédé. L'amélioration de ces pourcentages peut être envisagée par l'intégration ou la redéfinition d'autres paramètres ou le retrait de paramètres plus ou moins redondants, comme dans l'étude de Sadat *et al.* (2011), qui a pu augmenter son pourcentage d'inertie de 43,7 % à 64,4 %.

L'application de l'ACP a tout de même permis d'établir les interactions pertinentes, pour en extraire les facteurs prépondérants qui agissent sur le procédé. Elles ont permis l'identification de facteurs énergétique et de salinité comme facteurs influençant positivement l'électro-conversion de NH_4^+ comme dans des études antérieures. Amor (2018) a évoqué l'impact de la diminution du potentiel imposé sur le rendement tandis que Li *et al.* (2009) et Lei *et al.* (2009) ont testé différentes quantités de NaCl pour améliorer ce rendement tout modifiant la densité de courant.

En outre, la formation des groupes d'essais informe la réponse de l'essai en fonction des variables, mais éclaire aussi sur les éléments qui s'opposent à un meilleur rendement d'électro-conversion de NH_4^+ . C'est le cas de l'analyse de la Variation de l'Alcalinité (VA). La représentation de cette variable dans les plans de l'ACP semble supposer que cette variation

est indirectement liée aux réactions indésirables (complexation, acidification, hydrolyse), qui impactent le rendement. Les Figures 3.9 et 3.11 ont montré que l'évolution de l'alcalinité était pratiquement analogue (ou lié) au pH, de même que les analyses précédentes sur l'effet de la Variation de l'Alcalinité (VA) sur RE. Cela permet ainsi d'entrevoir de bons rendements en maintenant le pH à 7. Il se dégage qu'une consommation ou une production importante d'alcalinité traduit une interférence importante de réactions qui influencent négativement le rendement d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de chabazite et avec des électrodes en acier.

La difficulté de l'ACP à interpréter les variables mal représentées dans le plan principal est traduite par les pourcentages d'inertie obtenus (74 % pour le cas de NaCl et 64 % pour le cas de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La bonne qualité de la représentation de la variable RE (Rendement d'Électro-conversion de NH_4^+) dans le plan de l'ACP avec le sel NaCl par rapport au sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ affecte l'analyse des variables pour appréhender l'optimisation du rendement avec ce dernier. Cette qualité de représentation expliquerait le rejet des variables EE (Efficacité Énergétique) et HF (concentration Finale en ion H^+) dans le cas de NaCl, pourtant important, dans le processus statistique d'optimisation du procédé.

4.4 Effet des facteurs du modèle d'électro-conversion de NH_4^+ en présence de NaCl

La Figure 4.1 présente les effets des variables modélisées sur le rendement d'électro-conversion. Il s'agit des variables TE (Tension Électrique) et CC (Concentration en ions Chlorures) ayant une influence significative sur la réponse du modèle. L'allure de la courbe de la variable Tension Électrique (TE) semble se situer entre une hyperbole (pour des faibles valeurs) et une droite (pour des grandes valeurs), ce qui expliquerait la forte influence de ce paramètre dans la fonction linéaire du modèle. Quant à la variable Concentration en ions Chlorures, la courbe présente une forme parabolique assimilable à une fonction polynomiale. En plus d'être la plus prépondérante dans la fonction polynomiale, elle est la plus influente sur la réponse du modèle (Figure 3.24). L'augmentation de ces variables agit positivement sur cette réponse. Le croisement des lignes horizontale en bleu pointillé et verticale en rouge sur

la figure 4.1 indique la valeur maximale que ces deux paramètres peuvent atteindre pour optimiser le rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Au-delà de ces points, une augmentation de la Tension Électrique (TE) favoriserait une augmentation du rendement tandis qu'une augmentation de la Concentration en ions Chlorures (CC) diminuerait ce rendement.

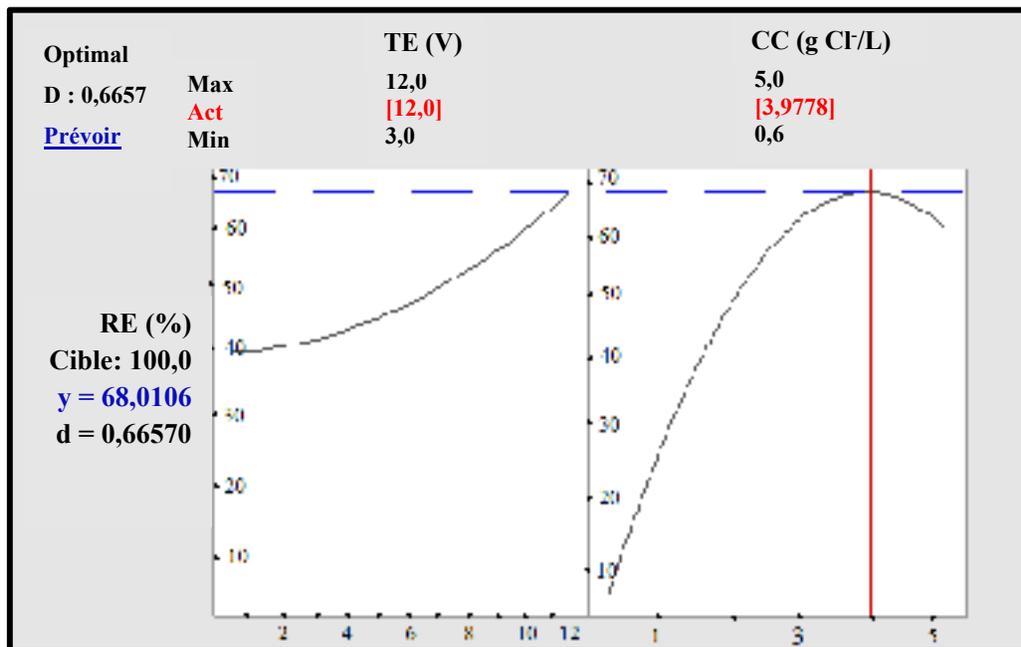


Figure 4.1 : Effet modélisé des variables sur le rendement d'électro-conversion de NH_4^+

Wang *et al.* (2009) indique que l'utilisation de NaCl comme électrolyte à une forte concentration peut entraîner des réactions entre les ions chlorures et les hydroxydes métalliques pour former des composés comme le $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ et le $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ dans la présente étude. La formation de ce type de composés est plausible dans le cadre de présents essais réalisés. Cette formation affecterait la formation de chlore libre pour la réduction de NH_4^+ après un ajout supérieur à environ 4 g Cl⁻/L de NaCl.

Le principe de rendement optimal adopté dans cette étude ne correspond pas à l'optimum mathématique. En effet selon ce dernier, l'annulation des premières dérivées partielles du

modèle polynomial, permet d'aboutir à des valeurs de variables qui optimisent la réponse : $CC = 3,95 \text{ g Cl}^-/\text{L}$ et $TE = 2,20 \text{ V}$. Cette valeur de tension électrique ne se trouve pas dans l'intervalle des tensions considérées dans la présente étude. Bachagha (2010) a fait le même constat. Tout comme ce dernier, la présente étude a fait coïncider l'optimum au maximum. Cette analyse permet d'indiquer que seule la valeur de $CC = 3,95 \text{ g Cl}^-/\text{L}$ constitue véritablement une valeur optimale et que la valeur $TE = 12 \text{ V}$ est une valeur maximale et non optimale.

L'influence des paramètres TE et CC sur l'électro-conversion de NH_4^+ a été établie par de nombreuses études (Amor, 2018; Li *et al.*, 2009; Lei *et al.*, 2009). Le modèle n'intègre toutefois pas d'autres paramètres jugés souvent importants dans les procédés électrochimiques notamment la distance entre les électrodes, le temps et le pH. Bachagha (2010) a tenu compte ces paramètres dans sa modélisation de l'électro-conversion du nitrate. Pour ce qui est du paramètre pH, Bachagha (2010) a finalement estimé qu'il ne constituait pas un paramètre significatif à la réponse du modèle, et il a tout de même fixé la valeur du pH à 7. Dans la présente étude, les analyses semblent indiquer un pH optimal de la solution pratiquement neutre pour une optimisation de l'électro-conversion de NH_4^+ . Cela traduit le fait que les grandes variations du pH (et d'alcalinité) ou un maintien d'un pH à 6 au cours de certains essais n'ont pas amélioré le rendement. Dans tous les cas, la variable pH n'a pas été explicitement définie dans les paramètres à choisir pour la modélisation même si l'analyse de Bachagha (2010) traduit sa faible importance dans la modélisation de l'électro-conversion du nitrate en diazote gazeux. Quant aux paramètres de distance entre les électrodes et de temps, leur influence n'a pas été évaluée dans le cadre de la présente étude.

La non significativité de l'efficacité énergétique EE dans l'analyse factorielle n'a pas permis sa modélisation. L'absence probablement de ce paramètre, lié à la dynamique d'électro-conversion de NH_4^+ ou à des paramètres non analysés dans la présente étude, expliquerait ce fait. Cela ne remet pas en cause son importance à optimiser davantage le procédé.

4.5 Considérations environnementales

Pour l'ensemble des essais, la concentration en nitrate de la solution finale varie entre 2,8 et 7,3 mg NO₃⁻/L, soit moins de 1 % de la quantité totale de N-NH₄⁺. Ce pourcentage est assez satisfaisant, car il est quasiment à l'identique à celui de Amor (2018) et inférieur à ceux de Li *et al.* (2009), Li *et al.* (2010) et Huang *et al.* (2014) respectivement de 2 %, 3 % et 14 %. Le nitrite est quant à lui pratiquement négligeable, de l'ordre de 0,006 mg NO₂⁻/L.

Au-delà des rendements de conversion de l'azote ammoniacal, l'un des défis du procédé d'électro-conversion de NH₄⁺ avec la zéolite réside en la capacité à conserver son aptitude à se régénérer. Il répond au souci d'éviter le renouvellement de la zéolite pour la mise en œuvre du procédé ou alors de créer des déchets de zéolite à la suite de son utilisation. La figure 4.2 indique que pour de faibles concentrations en sel de NaCl (0,6 g Cl⁻/L), la zéolite conserve en partie sa capacité de régénération. Dans le cas des concentrations élevées en sel, cette capacité de régénération diminue après la première régénération, mais la zéolite conserve en grande partie sa nouvelle capacité sur les deux dernières régénérations. Diverses hypothèses peuvent expliquer cette diminution suite à la première régénération. Cette première régénération peut être considérée comme une phase d'initiation de la « nouvelle zéolite » durant laquelle elle s'imprègne de particules ou molécules. Sa véritable capacité à se régénérer serait ainsi établie après cette phase. Ce changement de capacité peut être aussi lié au changement de la structure de zéolite (assez friable) du fait sa manipulation entre les travaux de recharge et de régénération. Contrairement à la clinoptilolite qui a une structure monoclinique, la chabazite a une structure hexagonale avec un rapport Si/Al relativement faible. Une augmentation de ce paramètre implique une augmentation de la résistivité acide, de la stabilité thermique et de l'hydrophobicité (Bernardon, 2016; Jha *et al.*, 2011; Gottardi *et al.*, 1986; Korkuna *et al.*, 2006; Jakubinek *et al.*, 2007). Toutefois, la zéolite a conservé sa capacité de fixation par sa récurrence à reproduire les prédictions du modèle (équation 2.1). La durée de la régénération est aussi un autre facteur qui expliquerait cet écart. D'autres essais consécutifs permettraient de conclure définitivement sur ces questions.

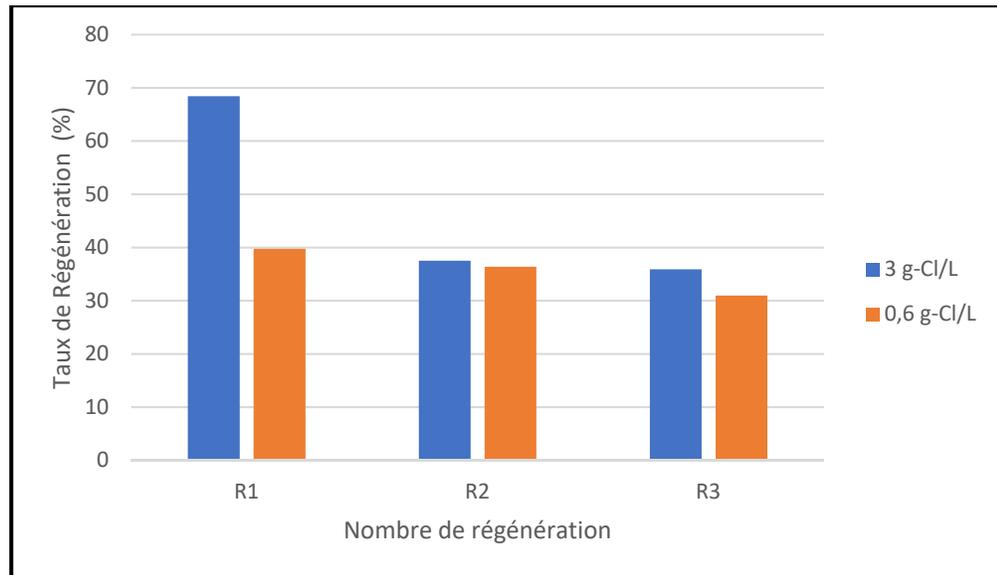


Figure 4.2 : Taux de régénération (%) en fonction du nombre de régénérations (NaCl et 3V)

4.6 Considérations économiques

L'évaluation économique a été effectuée en considérant le traitement électro-chimique avec la chabazite d'une eau usée chargée ayant une concentration à l'entrée de 20 mg N-NH₄⁺/L et à la sortie de 5 mg N-NH₄⁺/L. Il s'agit d'un traitement avec deux réacteurs comportant chacun 200 g de zéolite. Ces réacteurs sont alternés entre la fixation de N-NH₄⁺ par le passage de l'eau usée au travers de la zéolite et la régénération de la zéolite. Les hypothèses de calcul sont présentées au tableau 4.1.

En effectuant huit cycles de régénération par jour avec 400 mg N-NH₄⁺ électro-convertit en N₂ par cycle, le procédé permet de traiter annuellement près de 1150 g N-NH₄⁺. Cela correspond ainsi à 5,6 \$/kg de N-NH₄⁺ traité. Ce coût est élevé par rapport à ceux de Lahav *et al.* (2013) et Seed *et al.* (2003), respectivement de 3,0 \$/kg N et 2,4 \$/kg N. Le coût énergétique équivaut à 45% du coût total de traitement. Ceux des électrodes, de la zéolite et du NaCl représentent de 50 %, 4 % et 1 % du coût total de traitement. Toutefois, ce coût peut considérablement

diminuer en évaluant les conditions de remplacement des électrodes et de renouvellement de la zéolite. Quant à la consommation énergétique, elle peut être réduite en recherchant sur la durée optimale du procédé pour réduire le temps des essais.

Tableau 4.1 : Hypothèses de l'évaluation économique

| Hypothèses sur les électrodes | |
|--|---|
| Nombres d'électrodes en acier | 12 soit 6 par réacteur |
| Masse d'une électrode | 300 g |
| Coût de l'acier* | 0,5 \$/kg |
| Changement des électrodes | 180 jours, soit 60 % de pertes en masse |
| Hypothèses sur la zéolite | |
| Quantité de zéolite | 400 g, soit 200 g par réacteur |
| Coût de la zéolite* | 0,16 \$/kg |
| Renouvellement de la zéolite | 1 fois/an |
| Hypothèses sur le sel ajouté | |
| Quantité de NaCl | 16 g, soit 4 g/L |
| Coût de NaCl* | 0,1 \$/kg |
| Remplacement de la solution saline | 33 % /jour |
| Hypothèses énergétiques | |
| Tension appliquée | 3 V |
| Intensité moyenne | 3 A |
| Coût du kWh** | 0,0346 \$/kWh |
| Hypothèses générales | |
| Durée de traitement régénération | 3 h |
| Volume de solution de régénération | 4 L |
| Volumes d'eaux usées traitées | 27 L |
| Nombre de cycle journalier | 8 |
| Quantité N-NH ₄ ⁺ électro-convertit | 400 mg |
| Charge maximum de la zéolite en N-NH ₄ ⁺ | 1000 mg |

*Sites commerciaux en ligne.

** Site Internet d'Hydro-Québec : www.hydroquebec.com

CONCLUSION

Les activités humaines liées aux développements industriels et agricoles ont porté les concentrations de l'azote ammoniacal bien au-delà des seuils assimilables par le milieu naturel, affectant négativement différents compartiments de l'environnement, mais aussi la santé humaine. Des techniques de traitement de ce polluant ont ainsi été développées. La conversion de l'azote ammoniacal en diazote, un gaz non toxique, par voie électrochimique semble assez prometteuse.

L'objectif de ce travail consistait à évaluer puis optimiser la performance d'une combinaison du dispositif électrochimique monopolaire avec la chabazite en milieu salin pour l'électro-conversion de l'azote ammoniacal.

L'approche a d'abord permis de sélectionner deux sels parmi le LiCl, le NaCl et le $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à travers des cycles de trois essais de régénération à 0,6 g Cl⁻/L et 3V sur la base de récurrence du rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal. Cela a permis de confirmer l'hypothèse portant l'importance de la sélectivité de la chabazite vis-à-vis du cation des sels dans le procédé. Par la suite, des analyses paramétriques et multidimensionnelles de l'ACP ont appréhendé les variations et les corrélations entre les variables tout en identifiant le sel qui offrait de meilleures conditions d'optimisation dudit rendement. Des réactions de complexation non souhaitées avec le cation Mg^{2+} n'ont pas permis d'établir l'effet prépondérant de la force ionique par rapport à la sélectivité de la chabazite. La méthode de rotation par VARIMAX a permis de mettre en évidence les variables contrôlables qui ont servi à la construction du modèle d'optimisation.

Les tests préliminaires de régénération ont indiqué un rendement moyen de $12,8 \pm 1,4$ % avec le sel NaCl, $8,2 \pm 2,8$ % avec le sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $4,53 \pm 2,6$ % avec le sel LiCl. Les résultats des essais avec les sels NaCl et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont mis en évidence des rendements supérieurs avec le NaCl avec un maximum de 49,7 % avec 3 g Cl⁻/L à 3V contre 17,0 % avec

1,25 g Cl⁻/L à 3V. L'analyse paramétrique a établi que la variation de l'alcalinité est liée à celle du pH tandis que l'ACP, en établissant les facteurs qui influencent le procédé, a montré globalement une opposition entre le rendement d'électro-conversion et une variation de l'alcalinité, ce qui explique ce rendement obtenu avec le NaCl à un pH moyen de 7,5. L'ajout de MgCl₂·6H₂O tend à acidifier le milieu et à complexer les ions chlorures nécessaires à la formation du chlore libre. En outre, l'ACP a permis d'apprécier la capacité de la zéolite à reproduire les effets au cours des cycles de régénération. Il est ressorti que les effets de la zéolite sont reproductibles globalement après le premier essai.

L'optimisation par la méthode des surfaces de réponse avec les essais en présence de NaCl a permis d'établir un modèle de rendement d'électro-conversion avec un coefficient de détermination de 94,1 % à partir de variables contrôle, la tension électrique et la concentration en ions chlorures ajoutés. Le rendement optimal s'établit à 68,0 % avec 12 V et 4 g Cl⁻/L. Au-delà de cette concentration, des réactions entre les ions chlorures et les hydroxydes métalliques pour former des composés comme Fe(OH)₂Cl et Fe(OH)Cl₂ affecteraient la production de chlore libre et, par le fait même, le rendement.

Les réponses aux objectifs de cette étude laissent entrevoir entre autres des possibilités d'amélioration de coût du traitement (estimé à 5,6 \$/ kg N d'azote ammoniacal enlevé) par une évaluation des conditions de renouvellement de la zéolite et de la solution saline de NaCl ainsi que de l'usage des électrodes.

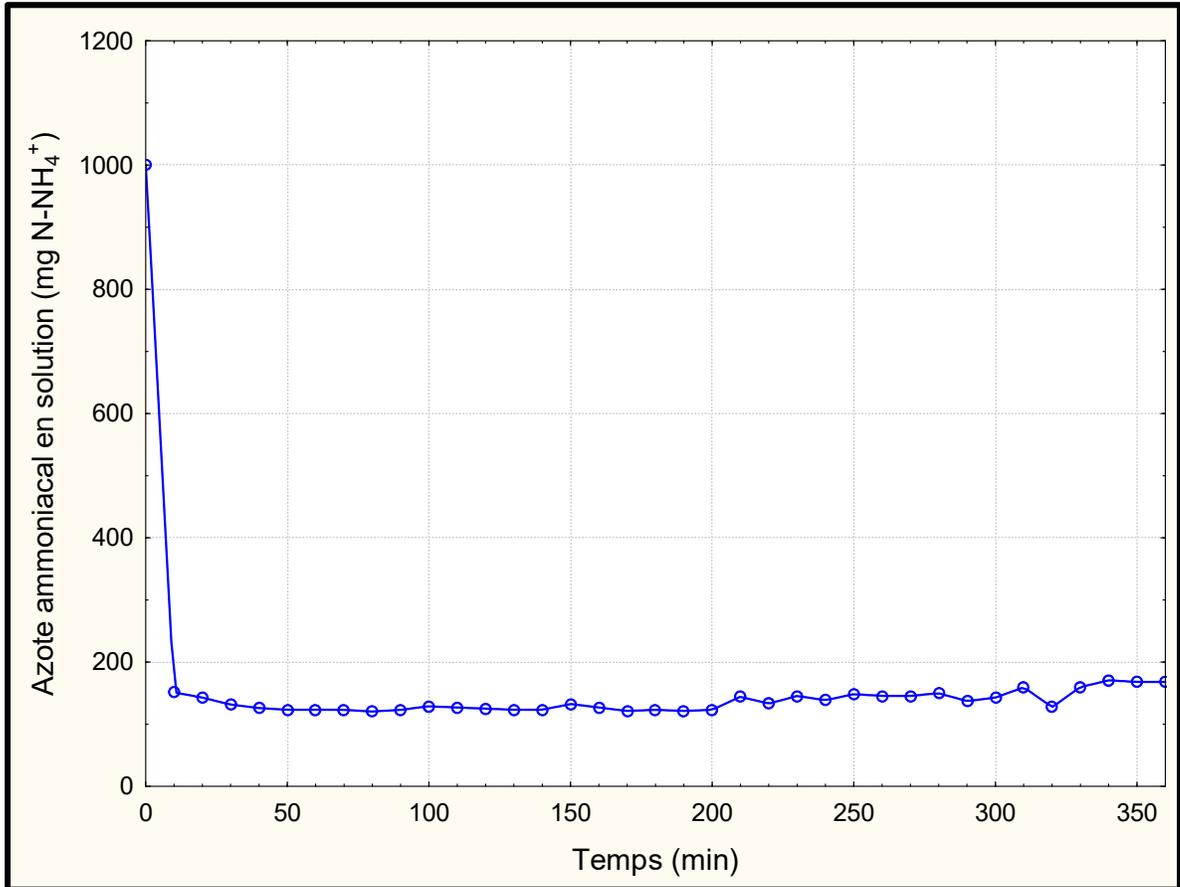
RECOMMANDATIONS

Les essais d'électro-conversion réalisés dans le cadre de la présente étude n'ont pas intégré certains paramètres qui permettraient d'améliorer considérablement le rendement d'électro-conversion. En plus des essais visant la réutilisation de la zéolite et de la solution de régénération, des recommandations pour la prise en compte de ces facteurs sont à considérer à travers les points suivants :

- évaluer l'effet de l'espacement entre les électrodes, du temps de régénération et du débit d'écoulement dans le réacteur sur le rendement d'électro-conversion de l'azote ammoniacal;
- tester le dispositif avec un courant alternatif;
- évaluer l'évolution de la force ionique des sels NaCl et $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dans le temps (à pH neutre et sans contrôle de pH), car initialement la force ionique $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ est supérieure à celle de NaCl. Cela permettrait d'établir réellement l'effet de ce paramètre sur le procédé;
- maintenir le pH près de la neutralité pour tous les essais pour évaluer l'effet de sa variation.

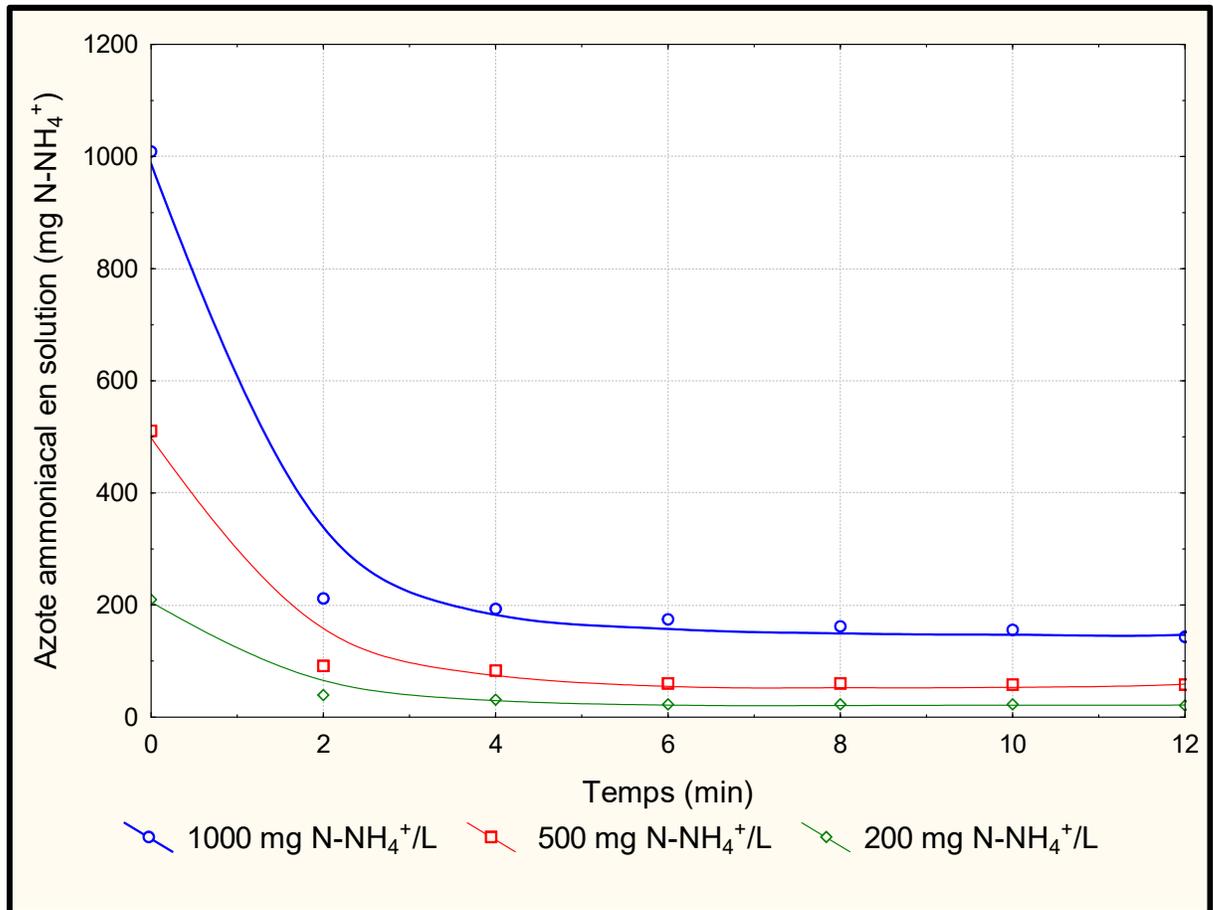
ANNEXE I

DYNAMIQUE DE FIXATION EN 360 MINUTES DU N-NH₄⁺ SUR LA CHABAZITE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE LA SOLUTION DE 1000 mg N- NH₄⁺/L



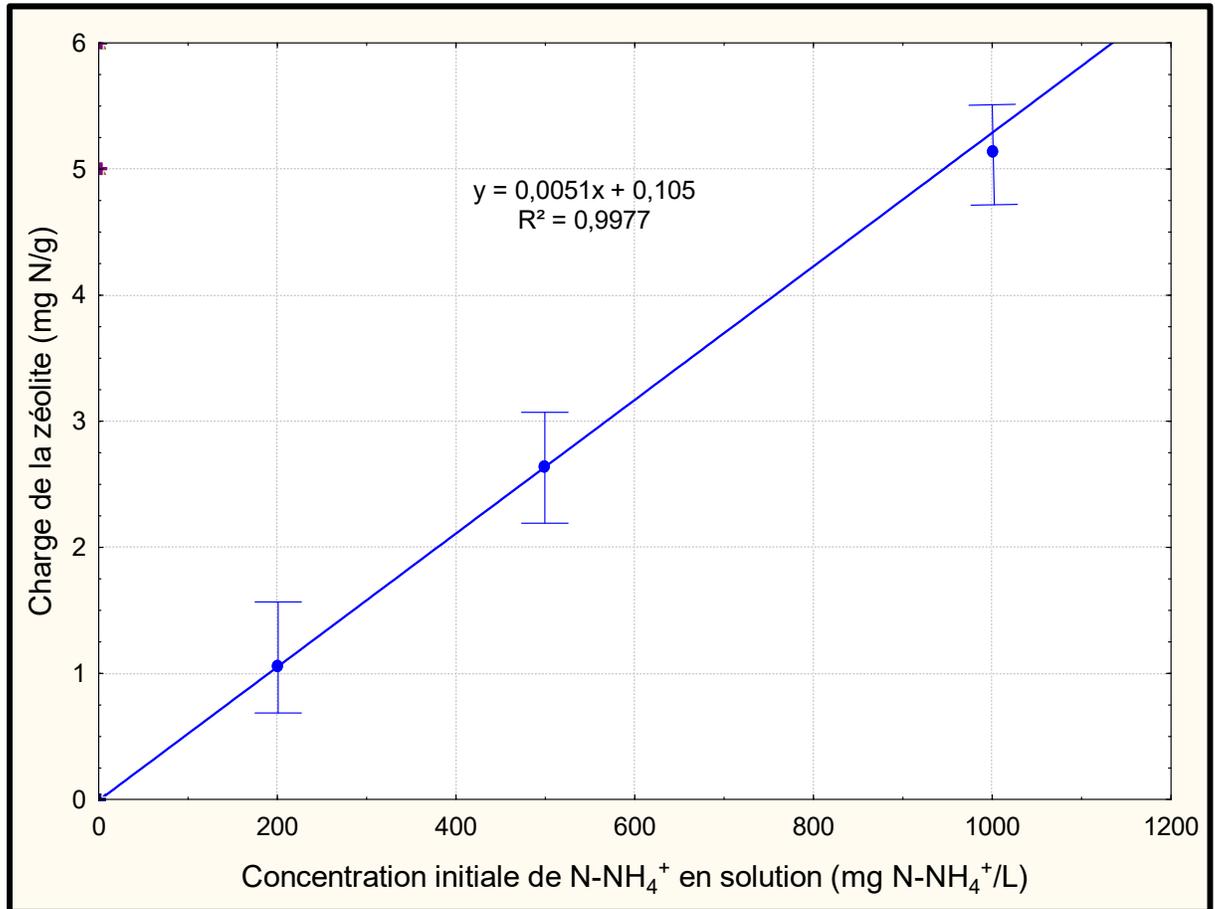
ANNEXE II

DYNAMIQUE DE FIXATION EN 12 MINUTES DU N-NH₄⁺ SUR LA CHABAZITE SELON DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS INITIALES



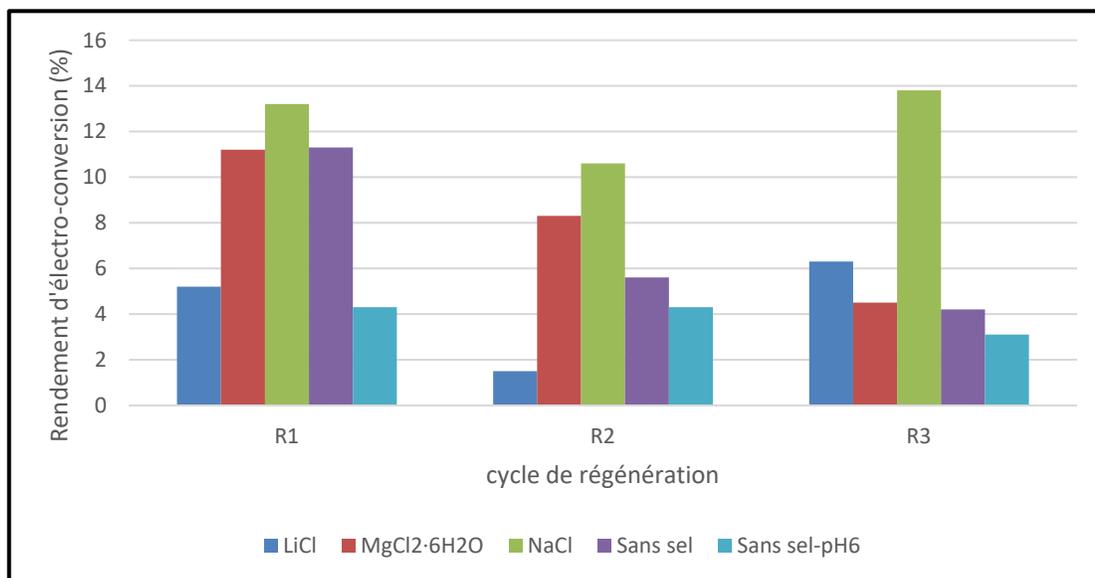
ANNEXE III

MODÈLE DE RECHARGE DE LA CHABAZITE SELON LES CONCENTRATIONS INITIALES DE N-NH₄⁺/L (MASSE DE LA CHABAZITE : 200 g)



ANNEXE IV

RENDEMENT D'ÉLECTRO-CONVERSION DES RÉGÉNÉRATIONS EN FONCTION DE DIFFÉRENTS SELS À UNE CONCENTRATION ÉQUIVALENTE EN IONS CHLORURES DE 0,6 g Cl⁻/L ET ESSAIS TÉMOINS (POTENTIEL : 3 V)



ANNEXE V

BILAN DE L'ENSEMBLE DES ESSAIS (PRÉTRAITEMENT ET TRAITEMENT)

| Essai | TR | RE | TE | CE | EE | CI | FI | CC | VA | CM | PE | pHi | pHf | NR | EA |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|---------|-------|------|------|-------|----|------|
| R1.3.0.0.0 | 29,73 | 11,48 | 3,00 | 5,78 | 21,66 | 0,36 | 0,00 | 0,00 | 184,00 | 1,94 | 0,16 | 8,15 | 9,58 | RU | Non |
| R1.3.pH6.0.0 | 37,84 | 4,58 | 3,00 | 10,20 | 4,89 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | -16,00 | 2,27 | 0,29 | 6,00 | 6,00 | RU | Non |
| R1.3.0.Li.0,6 | 20,00 | 5,43 | 3,00 | 9,08 | 7,03 | 0,07 | 0,01 | 0,60 | 109,00 | 3,18 | 0,25 | 7,90 | 9,97 | RU | Li+ |
| R1.3.0.Mg.0,6 | 40,00 | 11,50 | 3,00 | 12,53 | 10,80 | 0,04 | 0,03 | 0,60 | 22,00 | 3,64 | 0,87 | 7,86 | 9,00 | RU | Mg2+ |
| R1.3.0.Na.0,6 | 39,74 | 13,50 | 3,00 | 15,02 | 10,32 | 0,17 | 0,00 | 0,60 | 190,00 | 3,18 | 0,45 | 8,20 | 10,00 | RU | Na+ |
| R1.4,5.0.Na.0,6 | 52,50 | 24,32 | 4,50 | 25,88 | 11,07 | 0,11 | 0,00 | 0,60 | 80,00 | 3,33 | 0,48 | 7,90 | 10,00 | RU | Na+ |
| R1.6.0.Na.0,6 | 35,53 | 15,75 | 6,00 | 37,35 | 4,72 | 0,09 | 0,00 | 0,60 | 86,00 | 3,29 | 0,52 | 7,90 | 9,51 | RU | Na+ |
| R1.9.0.Na.0,6 | 44,87 | 18,63 | 9,00 | 58,12 | 3,68 | 0,16 | 0,00 | 0,60 | -54,00 | 3,95 | 0,59 | 7,74 | 7,65 | RU | Na+ |
| R1.12.0.Na.0,6 | 42,86 | 27,12 | 12,00 | 84,90 | 3,95 | 0,07 | 0,00 | 0,60 | 106,00 | 3,41 | 2,43 | 7,29 | 9,72 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Na.0,75 | 16,67 | 4,43 | 3,00 | 3,25 | 14,45 | 0,12 | 0,02 | 0,75 | 30,00 | 4,13 | 0,38 | 7,90 | 9,01 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Na.1,25 | 45,83 | 10,93 | 3,00 | 20,13 | 5,75 | 0,06 | 0,04 | 1,25 | 128,00 | 5,34 | 0,15 | 7,93 | 9,50 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Na.2,5 | 47,37 | 18,73 | 3,00 | 20,89 | 10,03 | 0,09 | 0,07 | 2,50 | 16,00 | 8,12 | 1,15 | 7,98 | 9,11 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Na.3 | 68,42 | 49,67 | 3,00 | 27,19 | 20,44 | 0,05 | 0,09 | 3,00 | -56,00 | 9,61 | 0,76 | 7,85 | 7,51 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Na.5 | 67,50 | 47,42 | 3,00 | 34,06 | 16,40 | 0,07 | 0,14 | 5,00 | -22,00 | 14,11 | 0,47 | 7,90 | 9,44 | RU | Na+ |
| R1.3.0.Mg.0,75 | 34,21 | 8,64 | 3,00 | 13,52 | 7,15 | 0,22 | 0,04 | 0,75 | -26,00 | 3,61 | 0,62 | 7,98 | 8,07 | RU | Mg2+ |
| R1.3.0.Mg.1,25 | 37,80 | 16,95 | 3,00 | 16,63 | 12,31 | 0,19 | 0,07 | 1,25 | -86,00 | 4,63 | 0,69 | 7,99 | 5,58 | RU | Mg2+ |
| R1.3.0.Mg.2,5 | 16,67 | 2,63 | 3,00 | 16,65 | 1,68 | 0,19 | 0,14 | 2,50 | -89,00 | 7,31 | 0,56 | 7,84 | 4,80 | RU | Mg2+ |
| R1.3.0.Mg.3 | 27,78 | 15,18 | 3,00 | 22,59 | 7,12 | 0,06 | 0,16 | 3,00 | -82,00 | 8,51 | 1,21 | 7,11 | 4,50 | RU | Mg2+ |
| R1.3.0.Mg.5 | 19,44 | 12,60 | 3,00 | 19,58 | 6,82 | 0,14 | 0,27 | 5,00 | -72,00 | 11,14 | 0,44 | 7,80 | 4,72 | RU | Mg2+ |
| R1.4,5.0.Mg.0,6 | 28,95 | 13,95 | 4,50 | 28,76 | 5,43 | 0,16 | 0,03 | 0,60 | -160,00 | 3,01 | 0,54 | 7,99 | 6,48 | RU | Mg2+ |
| R2.3.0.0.0 | 21,05 | 5,70 | 3,00 | 5,39 | 11,84 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | 186,00 | 0,65 | 0,04 | 7,91 | 10,02 | RM | Non |
| R3.3.0.0.0 | 9,21 | 1,37 | 3,00 | 3,75 | 4,08 | 0,22 | 0,00 | 0,00 | 90,00 | 0,38 | 0,04 | 7,99 | 9,61 | RM | Non |
| R4.3.0.0.0 | 7,89 | 4,31 | 3,00 | 3,75 | 12,87 | 0,12 | 0,00 | 0,00 | 30,00 | 0,37 | 0,13 | 7,55 | 9,50 | RM | Non |
| R5.3.0.0.0 | 7,69 | 1,05 | 3,00 | 3,79 | 3,17 | 0,19 | 0,00 | 0,00 | 51,00 | 0,56 | 0,23 | 7,49 | 9,29 | RM | Non |
| R2.3.pH6.0.0 | 7,89 | 1,74 | 3,00 | 3,83 | 5,10 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | -12,50 | 0,55 | 0,43 | 6,00 | 6,00 | RM | Non |
| R3.3.pH6.0.0 | 8,75 | 4,38 | 3,00 | 3,60 | 14,32 | 0,06 | 0,00 | 0,00 | -26,00 | 0,46 | 0,17 | 6,00 | 6,00 | RM | Non |
| R4.3.pH6.0.0 | 7,69 | 3,04 | 3,00 | 3,04 | 11,50 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | -28,00 | 0,45 | 0,02 | 6,00 | 6,00 | RM | Non |
| R5.3.pH6.0.0 | 10,00 | 7,41 | 3,00 | 3,30 | 26,43 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | -28,00 | 0,32 | 1,73 | 6,00 | 6,00 | RM | Non |
| R2.3.0.Li.0,6 | 25,00 | 1,68 | 3,00 | 10,33 | 1,92 | 0,08 | 0,01 | 0,60 | 194,00 | 2,61 | 0,18 | 7,40 | 10,07 | RM | Li+ |
| R3.3.0.Li.0,6 | 17,50 | 6,49 | 3,00 | 9,98 | 7,65 | 0,16 | 0,01 | 0,60 | 66,00 | 2,43 | 0,28 | 7,16 | 9,69 | RM | Li+ |
| R2.3.Mg.0,6 | 19,51 | 8,45 | 3,00 | 8,86 | 11,52 | 0,04 | 0,03 | 0,60 | -8,00 | 1,93 | 0,14 | 7,70 | 7,30 | RM | Mg2+ |
| R3.3.0.Mg.0,6 | 11,54 | 4,56 | 3,00 | 6,99 | 7,48 | 0,03 | 0,03 | 0,60 | -69,00 | 1,87 | 0,15 | 7,78 | 6,24 | RM | Mg2+ |
| R2.3.0.Na.0,6 | 36,36 | 10,79 | 3,00 | 12,58 | 9,73 | 0,12 | 0,00 | 0,60 | 114,00 | 2,83 | 0,46 | 8,02 | 9,51 | RM | Na+ |
| R3.3.0.Na.0,6 | 30,95 | 13,97 | 3,00 | 10,36 | 16,68 | 0,02 | 0,00 | 0,60 | 140,00 | 2,37 | 0,64 | 7,82 | 9,85 | RM | Na+ |
| R2.3.0.Na.3 | 37,50 | 3,82 | 3,00 | 22,10 | 2,04 | 0,02 | 0,085 | 3,00 | 90,00 | 8,63 | 0,50 | 7,62 | 9,27 | RM | Na+ |
| R3.3.0.Na.3 | 35,90 | 9,99 | 3,00 | 22,10 | 5,19 | 0,02 | 0,085 | 3,00 | 90,00 | 8,63 | 0,49 | 7,6 | 9,18 | RM | Na+ |
| R1.6.0.Mg.0,6 | 33,78 | 9,28 | 6,00 | 41,63 | 2,43 | 0,17 | 0,03 | 0,60 | -52,00 | 3,07 | 0,57 | 7,98 | 7,23 | RU | Mg2+ |
| R1.9.0.Mg.0,6 | 28,95 | 11,56 | 9,00 | 74,45 | 1,74 | 0,10 | 0,03 | 0,60 | -85,00 | 3,03 | 0,74 | 8,01 | 5,51 | RU | Mg2+ |
| R1.12.0.Mg.0,6 | 24,36 | 12,07 | 12,00 | 83,73 | 1,65 | 0,20 | 0,03 | 0,60 | -56,00 | 3,09 | 0,56 | 8,28 | 7,45 | RU | Mg2+ |

ANNEXE VI

MATRICE DE CORRÉLATION ENTRE AXES DE COMPOSANTE-VARIABLES : cas de NaCl

| | Comp1 | Comp2 | Comp3 | Comp4 | Comp5 | Comp6 |
|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| TR | 0,80 | 0,21 | 0,35 | 0,22 | 0,23 | 0,27 |
| RE | 0,84 | 0,27 | 0,35 | -0,07 | 0,24 | -0,06 |
| TE | -0,29 | 0,92 | 0,02 | 0,01 | 0,13 | -0,18 |
| CE | 0,04 | 0,96 | 0,11 | 0,16 | 0,01 | -0,13 |
| EE | 0,49 | -0,58 | 0,32 | -0,51 | 0,14 | -0,15 |
| FI | 0,94 | 0,01 | -0,25 | 0,04 | -0,18 | -0,04 |
| CC | 0,95 | 0,04 | -0,22 | 0,04 | -0,15 | -0,04 |
| CM | 0,95 | 0,06 | -0,22 | 0,08 | -0,15 | -0,06 |
| PE | -0,03 | 0,72 | 0,34 | -0,44 | -0,38 | 0,15 |
| HI | 0,08 | 0,46 | -0,73 | -0,38 | 0,28 | 0,12 |
| VA | -0,60 | -0,21 | 0,23 | -0,03 | -0,22 | 0,34 |
| HF | 0,15 | 0,22 | -0,84 | -0,29 | 0,29 | 0,17 |

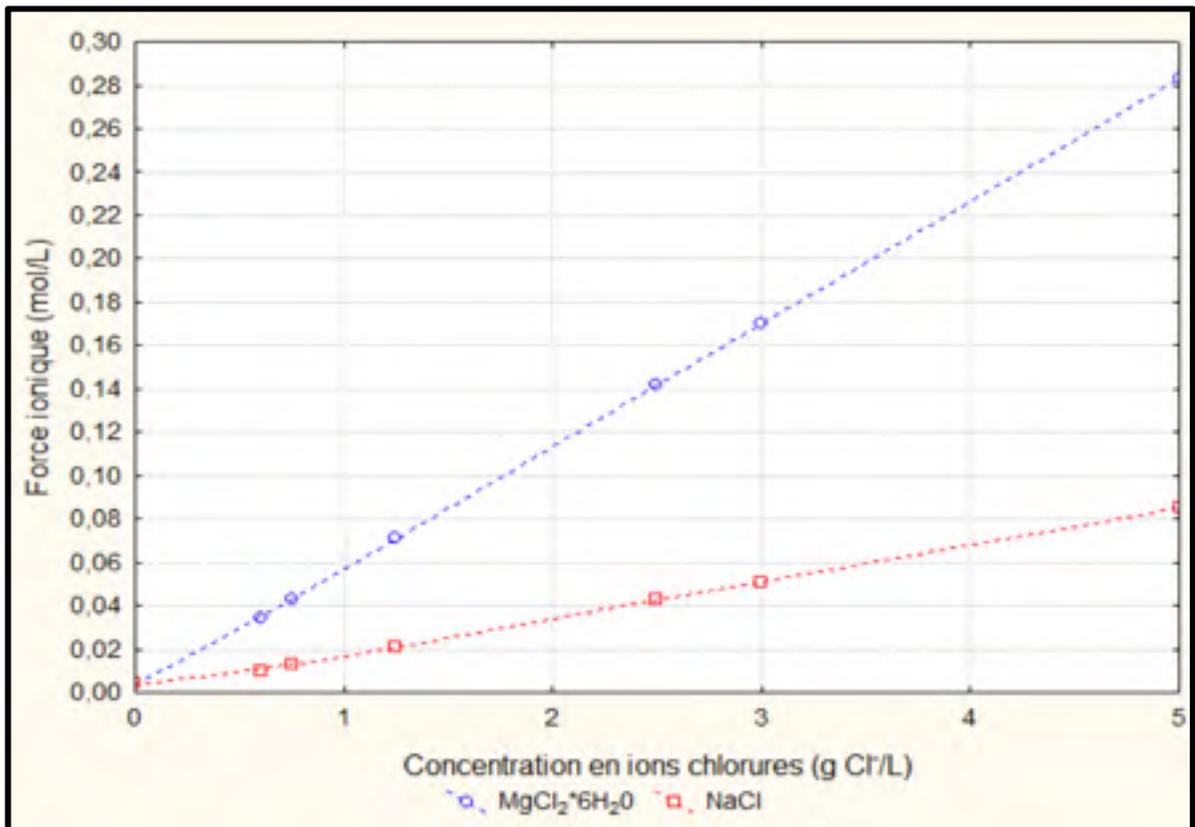
ANNEXE VII

MATRICE DE CORRÉLATION VARIABLE – VARIABLE : cas de NaCl

| | TR | RE | TE | CE | EE | FI | CC | CM | PE | HI | VA | HF |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| TR | 1,00 | 0,89 | -0,05 | 0,28 | 0,27 | 0,63 | 0,66 | 0,67 | 0,09 | -0,07 | -0,42 | -0,08 |
| RE | 0,89 | 1,00 | 0,05 | 0,34 | 0,45 | 0,66 | 0,70 | 0,70 | 0,21 | 0,03 | -0,53 | -0,02 |
| TE | -0,05 | 0,05 | 1,00 | 0,90 | -0,63 | -0,29 | -0,27 | -0,23 | 0,60 | 0,39 | -0,12 | 0,13 |
| CE | 0,28 | 0,34 | 0,90 | 1,00 | -0,56 | 0,02 | 0,06 | 0,09 | 0,64 | 0,29 | -0,23 | 0,05 |
| EE | 0,27 | 0,45 | -0,63 | -0,56 | 1,00 | 0,34 | 0,34 | 0,30 | -0,18 | -0,24 | -0,17 | -0,16 |
| FI | 0,63 | 0,66 | -0,29 | 0,02 | 0,34 | 1,00 | 0,99 | 0,99 | -0,07 | 0,20 | -0,61 | 0,28 |
| CC | 0,66 | 0,70 | -0,27 | 0,06 | 0,34 | 0,99 | 1,00 | 0,99 | -0,05 | 0,19 | -0,60 | 0,28 |
| CM | 0,67 | 0,70 | -0,23 | 0,09 | 0,30 | 0,99 | 0,99 | 1,00 | -0,05 | 0,19 | -0,65 | 0,27 |
| PE | 0,09 | 0,21 | 0,60 | 0,64 | -0,18 | -0,07 | -0,05 | -0,05 | 1,00 | 0,16 | 0,10 | -0,10 |
| HI | -0,07 | 0,03 | 0,39 | 0,29 | -0,24 | 0,20 | 0,19 | 0,19 | 0,16 | 1,00 | -0,32 | 0,94 |
| VA | -0,42 | -0,53 | -0,12 | -0,23 | -0,17 | -0,61 | -0,60 | -0,65 | 0,10 | -0,32 | 1,00 | -0,35 |
| HF | -0,08 | -0,02 | 0,13 | 0,05 | -0,16 | 0,28 | 0,28 | 0,27 | -0,10 | 0,94 | -0,35 | 1,00 |

ANNEXE VIII

FORCE IONIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CHLORURES DES SELS NaCl et $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ DANS L'EAU POTABLE DE LA VILLE DE MONTRÉAL



LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Affaf, T. (2015). République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem).
- Aloui, F., Fki, F., Loukil, S., & Sayadi, S. (2009). Application of combined membrane biological reactor and electro-oxidation processes for the treatment of landfill leachates. *Water science and technology*, 60(3), 605-614.
- Alshameri, A., Yan, C., Al-Ani, Y., Dawood, A. S., Ibrahim, A., Zhou, C., & Wang, H. (2014). An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2), 554-564.
- Amor, M. (2018). Étude de l'électro-conversion d'azote ammoniacal par voie électrochimique (École de technologie supérieure).
- APHA, A. E. W. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA), 22e édition (Washington, D.C., USA).
- Appelo, C. A. J., & Postma, C. (1996). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkam, (Rotterdam, Pays-Bas).
- Asselin, M. (2007). Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Atkins, P., & de Paula, J. (2008). *Físico-Química*, vol. 2. GEN, Rio de Janeiro.
- Atmaca, E. (2009). Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 163(1), 109-114.
- Baccini, A. (2010). *Statistique Descriptive Multidimensionnelle* (Université Paul Sabatier, Toulouse (France)).
- Baccini, A., Déjean, S., Kompaoré, D., & Mothe, J. (2010). Analyse des critères d'évaluation des systèmes de recherche d'information. *Technique et Science Informatiques*, 29(3), 289-308.

- Bachagha, T. (2010). Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique (Mémoire de maîtrise, École de technologie supérieure, Montréal, Québec). Repéré à http://espace.etsmtl.ca/315/1/TALHI_Bachagha.pdf
- Baroth, J., Schoefs, F., & Breysse, D. (2011). Fiabilité des ouvrages: Sûreté, variabilité, maintenance, sécurité. Lavoisier, 1(Paris (France)).
- Barrer, R., Baynham, J., Bultitude, F., & Meier, W. (1959). 36. Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 195-208.
- Bernardon, C. (2016). Les zéolithes comme catalyseurs « verts » pour la synthèse organique: de leur synthèse à façon à leurs applications en chimie organique (Université de Strasbourg).
- Bouhezila, F., Hariti, M., Lounici, H., & Mameri, N. (2011). Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor. *Desalination*, 280(1-3), 347-353.
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631.
- Davis, C., J. (1986). *Statistics and data analysis in geology*, Wiley, 2, 646.
- Cabeza, A., Urtiaga, A., Rivero, M.-J., & Ortiz, I. (2007). Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 144(3), 715-719.
- Canada, E. (2014). Rapports d'évaluation de la Liste des substances d'intérêt prioritaire d'Environnement Canada. Repéré le 2019-07-18 à <http://ec.gc.ca/eu-ww/default.asp?lang=Fr&n=5a71856b-1&wbdisable=true>
- Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M., & Sáez, C. (2005). Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. *Water Research*, 39(12), 2687-2703.
- CMM. (2008). Règlement numéro 2008-47 sur l'assainissement des eaux. Communauté Métropolitaine de Montréal.
- CCME. (2009). Règlement type relatif aux rejets à l'égout. Document d'orientation présenté au CCME par Marbek Resources Consultants, PN 1422. Repéré à https://www.ccme.ca/files/Resourcess/fr_water/fr_mwwe/pn_1422_reglement_aux_rejets_a_legout_fr.pdf

- CCME. (2010). *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement - Ammoniac*. Dans : *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999. Winnipeg, Canada: Conseil canadien des ministres de l'environnement.
- Chakib, S. Y. (2005). *Étude des variables d'influences d'un procédé d'électro-réduction des composés azotés fixés sur une phase solide* (École de technologie supérieure (Université du Québec), Québec (Canada)).
- Chapdelaine, M.-C. (1992). *Contamination des eaux souterraines par les nitrates* (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E., & Wen, T.-C. (1995). Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29(2), 671-678.
- Chiot, S. (2013). *Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients* (Lulea University of Technology, Lulea, Suède).
- Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J., & Valencia, S. (2004). Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites. *Nature*, 431(7006), 287.
- Dale, C., Laliberte, M., Oliphant, D., & Ekenberg, M. (2015). *Wastewater treatment using MEER in cold climates, presented to Conference Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments*.
- Degremont (Éd.). (2005). *Mémento technique de l'eau*. Paris, France: Degremont SA.
- Deng, Q. (2014). *Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: an integrated system for regeneration by air stripping followed ion exchange* (University of Waterloo).
- Deng, Y., & Englehardt, J. D. (2007). Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste management*, 27(3), 380-388.
- Deronzier, G., Schérite, S., Racault, Y., Canler, J.-P., Liénard, A., Héduit, A., & Duchène, P. (2001). *Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités*. Document technique FNDAE, 25, 79.
- Dia, O., Drogui, P., Dubé, R., & Buelna, G. (2016). Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires-revue de littérature. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 29(1), 63-89.

- Drogui, P., Asselin, M., Brar, S. K., Benmoussa, H., & Blais, J.-F. (2008). Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and purification Technology*, 61(3), 301-310.
- Drogui, P., Blais, J.-F., & et Mercier, G. (2007). Review of electrochemical technologies for environmental applications. *Recent Pat. Eng.*, 1, 257-272.
- Drolet-Lambany, M. (2013). Effets de l'éclaircie commerciale dans les plantations d'épinettes sur la productivité des champignons forestiers comestibles (Université du Québec à Rimouski).
- Du, Q., Liu, S., Cao, Z., & Wang, Y. (2005). Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite. *Separation and purification Technology*, 44(3), 229-234.
- Dyer, A. (1988). An introduction to zeolite molecular sieves.
- El Haddad, J. (2013). Chimie appliquée à la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) et à la spectroscopie terahertz.
- Emerson, K., Lund, R. E., Thurston, R. V., & Russo, R. C. (1975). Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.*, 32, 2379-2383.
- Environnement Canada. (1997). Évaluations environnementales sur l'ammoniac dans l'environnement aquatique (no 5). Ottawa, Canada.
- Environnement Canada. (2001). Ammoniac dans le milieu aquatique. Canada. Repéré à <https://drive.google.com/drive/search?q=ammonia-fra>
- Erdem, E., Karapinar, N., & Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of colloid and interface science*, 280(2), 309-314.
- Etsinda Mpiga, F. (2008). Nouvelle approche hybride d'optimisation multiobjective basée sur la méthode des surfaces de réponse et le système de colonies de fourmis (École de technologie supérieure).
- Fatiha, K., Ahmed, L., & Amel, B. (2016). Contribution à l'amélioration de la qualité de surface en optimisant les paramètres de coupe par la méthodologie de surface de réponse en fraisage à sec. *Rev. Sci. Technol.*, 32, 115 -123. Repéré à <http://dpubma.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2016/05/11-R-37.15.pdf>
- Félicia, E. M. (2008). Nouvelle approche hybride d'optimisation multiobjective basée sur la méthode des surfaces de réponse et le système de colonies de fourmis (École de Technologie Supérieure (Université de Québec), Québec (Canada)). Repéré à http://espace.etsmtl.ca/106/1/ETSINDA_MPIGA_F%C3%A9licia.pdf

- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., & Cosby, B. J. (2003). The Nitrogen Cascade. *BioScience*, 53(4), 341-356. doi: 10.1641/0006-3568(2003)053[0341:Tnc]2.0.Co;2. Repéré à [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053\[0341:TNC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053[0341:TNC]2.0.CO;2)
- Galloway, J. N., Aber, J. D., Erisman, J. W., Seitzinger, S. P., Howarth, R. W., Cowling, E. B., & Cosby, B. J. (2003). The Nitrogen Cascade. *BioScience*, 53(4), 341-356. doi: 10.1641/0006-3568(2003)053[0341:Tnc]2.0.Co;2. Repéré à [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2003\)053\[0341:TNC\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2003)053[0341:TNC]2.0.CO;2)
- Garrels, R. M., & Christ, C. L. (1967). *Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses*. Gauthier-Villars.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.
- Geadah, M. (1985). *National Inventory of Natural and Anthropogenic Sources and Emissions of Ammonia (1980)*. Ottawa, Canada: Environmental Protection Service, Environment Canada
- Gherrou, A. (2012). L'azote ammoniacal, nouvelle cible de la réglementation sur les rejets industriels. *Chimistes*, 27(1), 15-20. Repéré à <https://ocq.qc.ca/wp-content/uploads/2015/03/chimistevol27no12012webl.pdf>
- Gottardi, G. (1986). The crystal chemistry of natural zeolites. *Pure and Applied Chemistry*, 58(10), 1343-1349.
- Green, M., Mels, A., Lahav, O., & Tarre, S. (1996). Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent. *Water science and technology*, 34(1-2), 449.
- Gualtieri, A. F., & Passaglia, E. (2006). Rietveld structure refinement of NH₄-exchanged natural chabazite. *European journal of mineralogy*, 18(3), 351-359.
- HACH. (2012). *Water analysis handbook (Vol. 7th Edition, pp. 1642)*. Loveland, Colorado, U.S.A: HACH COMPANY.
- Haïdopoulos, M. (2005). *Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires (Université Laval Québec, Canada)*. Repéré à <https://corpus.ulaval.ca/jspui/bitstream/20.500.11794/19635/1/22413.pdf>

- Hair, J. F. J., Anderson, R. E., Tatham, R. L., & Black, W. C. (1998). *Multivariate Data Analysis*. Prentice Hall, 5.
- Hasni, A. (1988). Étude des principales propriétés chimiques des solutions eau-chlorure de magnésium: application a la compréhension des phénomènes de corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable austénitique 17-12-mo (Paris 6).
- Heathwaite, A. L. (1993). Nitrogen cycling in surface waters and lakes.
- Hertach, M. (2008). Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox)—A new sink in the marine nitrogen cycle. *Hildastrasse*, 4, 8004.
- Hoigne, J., & Bader, H. (1978). Ozonation of water: kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals. *Environmental Science & Technology*, 12(1), 79-84.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 247-252.
- Huang, H., Yang, L., Xue, Q., Liu, J., Hou, L., & Ding, L. (2015). Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration. *Journal of environmental management*, 160, 333-341.
- Huang, Y., Song, C., Li, L., & Zhou, Y. (2014). The mechanism and performance of zeolites for ammonia removal in the zeolite packed electrolysis reactor. *Electrochemistry*, 82(7), 557-560.
- Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., & Gonullu, M. T. (2008). Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 381-389.
- Jakubinek, M. B., Zhan, B.-Z., & White, M. A. (2007). Temperature-dependent thermal conductivity of powdered zeolite NaX. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103(1-3), 108-112.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Mroueh, U.-M. (2015). Nitrogen compounds at mines and quarries. Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters - Literature study. Finland.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M. (2014). Potential Technologies for the Removal and Recovery of Nitrogen Compounds From Mine and Quarry Waters in Subarctic Conditions (Vol. 45). doi: 10.1080/10643389.2014.900238

- Jestin, E. (2006). La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires. AESN Rivières de Basse-Normandie-Agence de l'Eau Seine-Normandie Direction Territoriale et Maritime des Rivières de Basse-Normandie-Hérouville-Saint-Clair.
- Jha, B., & Singh, D. (2011). A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *Journal of Materials Education*, 33(1), 65.
- Jha, V. K., & Hayashi, S. (2009). Modification on natural clinoptilolite zeolite for its NH_4^+ retention capacity. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 29-35.
- Jotin, R., Ibrahim, S., & Halimoon, N. (2012). Electro coagulation for removal of chemical oxygen demand in sanitary landfill leachate. *International Journal of Environmental Sciences*, 3(2), 921.
- Jung, J.-Y., Chung, Y.-C., Shin, H.-S., & Son, D.-H. (2004). Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Research*, 38(2), 347-354.
- Kahoul, S., & Belhachani, N. (2016). Utilisation d'un procédé d'oxydation avancée dans le traitement des eaux industrielles (Université Kasdi Merbah Ouargla). Repéré à <https://bu.univ-ouargla.dz/master/pdf/Kahoul-Saliha-Belhachani-Nadia.pdf>
- Karadag, D., Koc, Y., Turan, M., & Armagan, B. (2006). Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 604-609.
- Khandegar, V., & Saroha, A. K. (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review. *Journal of environmental management*, 128, 949-963.
- Khenoussi, A., Chaouch, M., & Chahlaoui, A. (2013). Traitement des effluents d'abattoir de viande rouge par électrocoagulation-flottation avec des électrodes en fer. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 26(2), 135-150.
- Khettabi, F., Lagred, A., & Bouchareb, A. (2016). Contribution à l'amélioration de la qualité de surface en optimisant les paramètres de coupe par la méthodologie de surface de réponse en fraisage à sec. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 32(1), 115-123.
- Koon, J. H., & Kaufman, W. J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 448-465.

- Korkuna, O., & Lebeda, R. (2006). J. Skubiszewska-Zięba, T. Vrublevska, VM Guko, J. Ryczkowski, Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. *Microporous Mesoporous Mater*, 87, 243-254.
- Kuokkanen, V., Kuokkanen, T., Rämö, J., & Lassi, U. (2013). Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater—a review. *Green and Sustainable Chemistry*, 3(2).
- Lackner, S., Gilbert, E. M., Vlaeminck, S. E., Joss, A., Hom, H., & van Loosdrecht, M. C. (2014). Full-Scale Partial Nitritation Anammox Experiences-An Application Survey. *Water Research*, 55, 292-303.
- Lahav, O., & Green, M. (1998). Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, 32(7), 2019-2028.
- Lahav, O., Schwartz, Y., Nativ, P., & Gendel, Y. (2013). Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process. *Chemical engineering journal*, 218, 214-222.
- Lanza, M. R., & Bertazzoli, R. (2002). Cyanide oxidation from wastewater in a flow electrochemical reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(1), 22-26.
- Lebart, L., Morineau, A., & Warwick, K. (1984). *Multivariate Descriptive Statistical Analysis*. 231.
- Lei, L., Li, X., & Zhang, X. (2008). Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. *Separation and purification Technology*, 58(3), 359-366.
- Lei, X., Li, M., Zhang, Z., Feng, C., Bai, W., & Sugiura, N. (2009). Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1-3), 746-750.
- Lemaire, G., & Nicolardot, B. (1997). *Maîtrise de l'azote dans les agrosystèmes: Reims (France), 19-20 novembre 1996*. Editions Quae.
- Lesage, O. (2014). *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires: étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté (Université Pierre et Marie Curie-Paris VI)*.

- Leyva-Ramos, R., Aguilar-Armenta, G., Gonzalez-Gutierrez, L. V., Guerrero-Coronado, R. M., & Mendoza-Barron, J. (2004). Ammonia exchange on clinoptilolite from mineral deposits located in Mexico. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 79(6), 651-657.
- Leyva-Ramos, R., Monsivais-Rocha, J., Aragon-Piña, A., Berber-Mendoza, M., Guerrero-Coronado, R., Alonso-Davila, P., & Mendoza-Barron, J. (2010). Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite. *Journal of environmental management*, 91(12), 2662-2668.
- Li, L., & Liu, Y. (2009). Ammonia removal in electrochemical oxidation: mechanism and pseudo-kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1010-1016.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Lei, X., Chen, N., & Sugiura, N. (2010). Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 161-166.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Zhao, R., Lei, X., Chen, R., & Sugiura, N. (2009). Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal. *Electrochimica Acta*, 55(1), 159-164.
- Li, M., Feng, C., Zhao, R., Zhang, Z., Liu, X., Xue, Q., . . . Sugiura, N. (2011a). Efficient removal of nitrate using electrochemical-ion exchange method and pretreatment of straw with by-products for biological fermentation. *Desalination*, 278(1-3), 275-280.
- Li, X., Song, J., Guo, J., Wang, Z., & Feng, Q. (2011b). Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1159-1164.
- Lindsay, W. T. (1973). High Temperature, High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions. *Univ. Survey*, 139.
- Locke, B., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M., & Chang, J.-S. (2006). Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(3), 882-905.
- MacKenzie, A. F., Fan, M. X., & Cadrin, F. (1998). Nitrous oxide emission in three years as affected by tillage, corn-soybean-alfalfa rotations, and nitrogen fertilization. *Journal of Environmental Quality*, 27, 698-703.

- MAMOT. (2014). Évaluation de performance des ouvrages municipaux d'assainissement des eaux pour l'année 2013 Québec, Canada: Ministère des Affaires municipales et de l'Occupation du territoire. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/ouvrages-municipaux/omaeu-mamot/2013.pdf>
- Marie-Claude, C. (1992). Contamination des eaux souterraines par les nitrates (Université du Québec, Canada). Repéré à <http://espace.inrs.ca/1431/1/T000147.pdf>
- Martin, A. (1993). Modélisation de saumures carbonatées et caractérisation hydrogéologique de la mine Niobec, Saint-Honore, Québec. Université du Québec à Chicoutimi.
- MDDELCC. (2015). Modèle de règlement relatif aux rejets dans les réseaux d'égout des municipalités du Québec -Document justificatif. Québec, Canada.
- MDDELCC. (2015a). Modèle de règlement relatif aux rejets dans les réseaux d'égout des municipalités du Québec - Document de justification. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/consultation/documents/justification.pdf>
- MDDELCC. (2015 b). Modèle de règlement relatif aux rejets dans les réseaux d'égout des municipalités du Québec - Modèle de règlement. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/consultation/documents/modele-reglement.pdf>.
- MENVIQ. (1982). Modèle de règlement sur les rejets dans les réseaux d'égouts. Québec, Canada: Ministère de l'environnement du Québec.
- Ministère de l'environnement du Québec. (1999). 25 ans d'assainissement des eaux usées industrielles au Québec: bilan. Québec-Canada: Ministère de l'environnement.
- Moreno-Casillas, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A., Morkovsky, P., Parga, J., & Peterson, E. (2007). Electrocoagulation mechanism for COD removal. *Separation and purification Technology*, 56(2), 204-211.
- Morineau, A. (2005). ACP-Analyse en Composantes Principales. Repéré à <http://www.deenov.com/Data/Sites/1/docs/acp-tutoriel.pdf>
- Morot-Gaudry, J.-F. (1997). Assimilation de l'azote chez les plantes: aspects physiologique, biochimique et moléculaire. Editions Quae.
- N'Diaye, A., Kankou, M., Diassé-Sarr, A., & Lo, B. (2011). Contribution de l'analyse en composantes principales à l'évaluation de la couleur des effluents de la ville Nouakchott (Vol. 09).

- Newsam, J., Vaughan, D., & Strohmaier, K. (1995). Synthesis and structure determination of ECR-10. A gallosilicate zeolite with the RHO-framework. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(24), 9924-9932.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.
- Ohmori, T., Mohamed, S. E.-D., & Masatoshi, O. (1999). Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470 (no 1), 46-52.
- OMS. (1986). *Critères d'hygiène de l'environnement 54 - Ammoniac* (Genève, Suisse).
- OMS. (2007). Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva, Switzerland Repéré à https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitratenitrite2ndadd.pdf
- Orkun, M. O., & Kuleyin, A. (2012). Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(1), 59-67.
- Paméla, T. B. (2012). Répartition des anomalies pédogéochimiques en relation avec un indice polymétallique et une ligne à haute tension à courant continu, secteur de la rivière Pontax, Baie-James (Université du Québec à Chicoutimi, Québec (Canada)). Repéré à <https://constellation.uqac.ca/2730/1/030327791.pdf>
- Paugam, L., Taha, S., Cahon, J., Gondrexon, N., & Dorange, G. (2001). Nanofiltration de Solutions de Nitrate d'Ammonium. Étude des Paramètres Influent. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 14(4), 511-523.
- Person-Le Ruyet, J., & Boeuf, G. (1998). L'azote ammoniacal, un toxique potentiel en élevage de poissons: le cas de Turbot Bull. Fr. Pêche Piscic., 393-412. Repéré à <http://www.kmae-journal.org> or <http://dx.doi.org/10.1051/kmae:1998013>
- Petit, D. (2012). Développement d'une nouvelle approche d'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux usées domestiques (École de technologie supérieure).
- Polat, E., Karaca, M., Demir, H., & Onus, A. N. (2004). Use of natural zeolite (clinoptilolite) in agriculture. *Journal of fruit and ornamental plant research*, 12(1), 183-189.

- Qiaosi, D. (2014). Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: an integrated system for regeneration by air stripping followed ion exchange (University of Waterloo).
- Rada, E., Istrate, I., Ragazzi, M., Andreottola, G., & Torretta, V. (2013). Analysis of electro-oxidation suitability for landfill leachate treatment through an experimental study. *Sustainability*, 5(9), 3960-3975.
- Rahmani, A., Mahvi, A., Mesdaghinia, A., & Nasser, S. (2004). Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2), 125-133.
- Rakhshae, R., & Noorani, Y. (2017). Comparing three methods of simultaneous synthesis and stabilization of Fe₃O₄ nanoparticles: Changing physicochemical properties of products to improve kinetic and thermodynamic of dye adsorption. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422, 128-140.
- Ramesh, K., & Reddy, D. D. (2011). Zeolites and their potential uses in agriculture. Dans *Advances in agronomy* (Vol. 113, pp. 219-241). Elsevier.
- Rivard, J. (2000). Utilisation des zéolites dans le blanchiment des pâtes mécaniques (Université du Québec à Trois-Rivières).
- Rocher, P. (1992). Mémento roches et minéraux industriels. Argiles nobles pour produits céramiques. Rapport BRGM, 35743, 48.
- Rocher, P. (1995). Mémento roches et minéraux industriels. Zéolites naturelles. Orléans, France.
- Rodier, J., Legube, B., & Merlet, N. (1959). COLL.(2009). L'analyse de l'eau, 9ème édition. Ed. Dunod Paris.
- Romdhane, A. (2014). Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides: approche expérimentale et modélisation (Grenoble).
- Roudier, M., & Al-Aloucy, M. J. (2004). Analyse en composantes principales de la grille AGGIR chez les patients âgés déments. *Rev Neurol*, Paris (France), 5, 555-558. Repéré à <https://pdf.sciencedirectassets.com/276883/1-s2.0-S0035378704X81273/1-s2.0-S0035378704709856/main.pdf>
- Rowlandpub. (2017). Les propriétés de l'AISI 1018 à froid d'acier étiré. Repéré à <https://www.rowlandpub.com/OIEqJ1OI/>

- Ryskie, S. (2017). Traitement de l'azote ammoniacal dans les effluents miniers contaminés au moyen de procédés d'oxydation avancée (Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue).
- Sadat, A., N'goran, E. B. Z., Siaka, S., & Parinet, B. (2011). Intérêt de l'analyse multidimensionnelle pour l'évaluation de la qualité physico-chimique de l'eau d'un système lacustre tropical: cas des lacs de Yamoussoukro (Côte d'Ivoire). *Journal of Applied Biosciences*, 38, 2573-2585.
- Santé Canada. (2013). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique — Le nitrate et le nitrite. Ottawa, Canada. Repéré à <https://www.canada.ca/content/dam/canada/health-canada/migration/healthy-canadians/publications/healthy-living-vie-saine/water-nitrate-nitrite-eau/alt/water-nitrate-nitrite-eau-fra.pdf>
- Seed, L., Yetman, D., Key, S., & Shelp, G. (2003). A Novel Ion-exchange/Electrochemical Technology for the treatment of Ammonia in Wastewater. From Proceedings of the 32nd Annual WEAO Technical Symposium and OPCEA Exhibition.
- Soderberg, R. W., & Meade, J. W. (1991). The effects of ionic strength on un-ionized ammonia concentration. *Prog. Fish-Cult.*, 58, 118-120
- Tolba, I. (2016). Détermination d'un méta-paramètre pour l'estimation de la capacité antioxydante globale des thés, tisanes et jus (Université du Québec à Trois-Rivières, Québec (Canada)). Repéré à <http://depot-e.uqtr.ca/7988/1/031504496.pdf>
- Tsai, C., Lin, S., Shue, Y., & Su, P. (1997). Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills. *Water Research*, 31(12), 3073-3081.
- Upadek, H., Kottwitz, B., & Schreck, B. (1996). Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents. *Tenside Surfactants Detergents*, 33(5), 385-392.
- Vassileva, P., & Voikova, D. (2009). Investigation on natural and pretreated Bulgarian clinoptilolite for ammonium ions removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 948-953.
- Vilhunen, S., & Sillanpää, M. (2010). Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 9(4), 323-330.
- Villemur, R., Juteau, P., Bougie, V., Ménard, J., & Déziel, E. (2015). Development of four-stage moving bed biofilm reactor train with a pre-denitrification configuration for the removal of thiocyanate and cyanate. *Bioresource technology*, 181, 254-262.

- Vlyssides, A., Karlis, P., & Mahnken, G. (2003). Influence of various parameters on the electrochemical treatment of landfill leachates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(2), 155-159.
- Wang, C.-T., Chou, W.-L., & Kuo, Y.-M. (2009). Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 81-86.
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2012). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*, 42(3), 251-325.
- Wang, Y.-F., Lin, F., & Pang, W.-Q. (2007). Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 160-164.
- Wright, P. A., Thomas, J. M., Cheetham, A. K., & Nowak, A. K. (1985). Localizing active sites in zeolitic catalysts: neutron powder profile analysis and computer simulation of deuteropyridine bound to gallozeolite-L. *Nature*, 318(6047), 611.
- Wu, Z., An, Y., Wang, Z., Yang, S., Chen, H., Zhou, Z., & Mai, S. (2008). Study on zeolite enhanced contact-adsorption regeneration-stabilization process for nitrogen removal. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 317-326.
- Yang, Y.-X., Ma, J., Wang, S.-j., & Zhang, J. (2013). Combination of ozone with nano TiO₂ supported by zeolite for the decontamination of raw water from Songhua River. From *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 418, pp. 012124). IOP Publishing.
- Zaddem, M. (2014). Application de la méthode des surfaces de réponse pour l'optimisation du blanchiment du son de blé par du peroxyde d'hydrogène et son incorporation dans une farine de pain (Université de Laval, Québec (Canada)). Repéré à <https://corpus.ulaval.ca/jspui/bitstream/20.500.11794/24876/1/30637.pdf>
- Zaitsev, G., Mettanan, T., & Langwaldt, J. (2008). Removal of Ammonium and Nitrate from Cold Inorganic Mine Water by Fixed-Bed Biofilm Reactors. *Minerais Engineering*, 21(1), 10-15.
- 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/Journal of Water Science*, 22(4), 535-564.
- Zhang, H., Ran, X., Wu, X., & Zhang, D. (2011). Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 261-268.

- Zhang, H., Zhang, D., & Zhou, J. (2006). Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 106-111.
- Zhang, W., Zhou, Z., An, Y., Du, S., Ruan, D., Zhao, C., . . . Tian, X. (2017). Optimization for zeolite regeneration and nitrogen removal performance of a hypochlorite-chloride regenerant. *Chemosphere*, 178, 565-572.
- Zhou, W., Sun, Y., Wu, B., Zhang, Y., Huang, M., Miyanaga, T., & Zhang, Z. (2011). Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone. *Journal of Environmental Sciences*, 23(11), 1761-1769.
- ZMM. (2019). Comparative results of phase analysis - TransCanada Zeolites black, brown, red. Repéré à <https://zmmcanadamineralscorp.com/tc-2/>

