

Amélioration de la capacité d'adsorption de la clinoptilolite
pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal de l'eau.

par

Nadia DOUBLA AICHA ABATCHA

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
MAITRISE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. SC. A

MONTREAL, LE 12 JANVIER 2026

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©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. Robert Hausler, directeur de mémoire
Département du génie de la construction à l'École de technologie supérieure

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

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

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

LE 16 DECEMBRE 2025

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ce travail marque l'aboutissement d'une étape importante de mon cheminement universitaire, et souhaite que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements vont à l'endroit de mon Directeur de recherche, M. Robert Hausler, pour avoir dirigé ce travail qui n'aurait pu être réalisé sans sa rigueur intellectuelle, ses conseils éclairés et constructifs. Je le remercie pour le temps qu'il y a accordé, sa bienveillance qui ont été une motivation durant les moments de dur labeur.

Je remercie l'ensemble du personnel enseignant, technicien et étudiant de la STEPPE pour l'assistance, l'accompagnement et les conseils qui m'ont été d'une grande utilité durant ce parcours.

Je remercie ma douce mère pour son amour inconditionnel, son soutien indéfectible et sa confiance en moi, même dans les moments de doute.

Je remercie mes amis qui ont su m'épauler. Merci pour les moments partagés, les discussions qui m'ont permis de garder le cap, et m'ont fait comprendre que derrière chaque défi, il y a une vie.

Ce mémoire est le fruit d'un travail collectif, d'une aventure humaine et intellectuelle que je n'oublierai jamais !

Amélioration de la capacité d'adsorption e la clinoptilolite pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal de l'eau

Nadia DOUBLA AICHA ABATCHA

RÉSUMÉ

L'ammoniaque est un polluant toxique présent dans les eaux usées, qui entraîne une dégradation des ressources hydriques et des écosystèmes aquatiques particulièrement. La clinoptilolite est un adsorbant naturel qui permet l'enlèvement de l'ammonium de l'eau. L'étude a consisté à améliorer la capacité d'adsorption de la clinoptilolite vis-à-vis de l'azote ammoniacal, à évaluer l'adsorption et la désorption de l'ammonium, puis explorer son potentiel de réutilisation en agriculture.

La calcination à 200 °C a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la clinoptilolite de 2,32 à 4,66 mg N-NH₄⁺/g. Les essais expérimentaux ont mis en évidence la forte efficacité de la clinoptilolite activée pour l'adsorption de l'ammonium. Les rendements obtenus varient entre 94 % et 96 % sur une plage de pH comprise entre 3,0 et 10,0. Pour des concentrations initiales en ammonium de 50 à 300 mg/L de N-NH₄⁺, l'efficacité d'adsorption se situe entre 96 % et 97,2 %. En ce qui concerne le temps de contact, près de 80 % de l'ammonium est adsorbé au cours des 30 premières minutes. Enfin, l'application d'une dose optimale (2 g) de clinoptilolite permet d'atteindre une efficacité d'adsorption pouvant aller jusqu'à 95 %. Ensuite, l'étude de relargage de l'ammonium par la clinoptilolite dans des milieux simulant des environnements naturels a montré que la clinoptilolite libère effectivement l'ammonium de manière progressive. Dans le milieu récepteur, initialement exempt d'azote ammoniacal (0 mg/L N-NH₄⁺), une concentration de 4,9 mg/L N-NH₄⁺ est observée après 10 jours, puis atteint un maximum de 92,4 mg/L N-NH₄⁺ au terme de 55 jours. Toutefois, la présence de bactéries nitrifiantes accélère le processus de relargage, ces microorganismes contribuant à la transformation de l'ammonium en d'autres formes d'azote, notamment les nitrites puis les nitrates, assimilables par les plantes. Après 55 jours, la clinoptilolite a libéré environ 23 % de la quantité initiale d'azote qu'elle contenait, ce qui met en évidence la possibilité d'une régénération naturelle et progressive du matériau à long terme. Enfin, l'analyse écotoxicologique a révélé que la clinoptilolite, qu'elle soit naturelle, calcinée et/ou enrichie en azote n'a pas d'effet toxique sur la germination des graines de laitue. Toutefois, une quantité excessive de clinoptilolite dans les milieux de culture peut entraîner des conséquences sur la morphologie des jeunes plantes.

Mots-clés : ammonium, clinoptilolite, capacité d'adsorption, désorption, écotoxicologie

Improving the adsorption capacity of clinoptilolite for ammoniacal nitrogen removal from water

Nadia DOUBLA AICHA ABATCHA

ABSTRACT

Ammonia is a toxic pollutant found in wastewater, leading to the degradation of water resources and aquatic ecosystems in particular. Clinoptilolite is a natural adsorbent that enables the removal of ammonium from water. This study aimed to improve the adsorption capacity of clinoptilolite for ammoniacal nitrogen, evaluate ammonium adsorption and desorption, and explore its potential for reuse in agriculture.

Calcination at 200 °C increased the adsorption capacity of clinoptilolite from 2.32 to 4.66 mg N-NH₄⁺/g. Experimental trials demonstrated the high efficiency of activated clinoptilolite for ammonium adsorption. The obtained yields varied between 94 % and 96 % across a pH range of 3,0 to 10,0. For initial ammonium concentrations of 50 to 300 mg/L N-NH₄⁺, the adsorption efficiency ranged from 96 % to 97,2 %. Regarding contact time, nearly 80 % of the ammonium was adsorbed within the first 30 minutes. Finally, the application of an optimal dose (2 g) of clinoptilolite achieved an adsorption efficiency of up to 95 %. Furthermore, the study of ammonium release by clinoptilolite in media simulating natural environments showed that the material effectively releases ammonium in a progressive manner. In the receiving medium, initially free of ammoniacal nitrogen (0 mg/L N-NH₄⁺), a concentration of 4,9 mg/L N-NH₄⁺ was observed after 10 days, reaching a maximum of 92.4 mg/L N-NH₄⁺ after 55 days. However, the presence of nitrifying bacteria accelerates the release process, as these microorganisms contribute to the transformation of ammonium into other forms of nitrogen notably nitrites and then nitrates which are assimilable by plants. After 55 days, the clinoptilolite had released approximately 23 % of its initial nitrogen content, highlighting the possibility of natural and progressive long term material regeneration. Finally, ecotoxicological analysis revealed that clinoptilolite whether natural, calcined, and/or nitrogen enriched has no toxic effect on the germination of lettuce seeds. However, an excessive amount of clinoptilolite in culture media can have consequences for the morphology of young plants.

Keywords: ammonium, clinoptilolite, adsorption capacity, desorption, ecotoxicology

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	3
1.1 Cycle biogéochimique de l'azote.....	3
1.2 Gestion des eaux usées azotées.....	4
1.2.1 Sources et impacts environnementaux.....	4
1.2.2 Procédés de traitement de l'ammonium.....	5
1.2.2.1 Traitement biologique.....	5
1.2.2.2 Techniques physico-chimiques.....	6
1.3 Adsorption par les zéolites : cas de la clinoptilolite	7
1.3.1 Propriétés et applications environnementales des zéolites	7
1.3.2 Structure et capacité d'adsorption de la clinoptilolite.....	7
1.3.3 Isothermes d'adsorption.....	8
1.4 Méthodes d'activation de la clinoptilolite.....	8
1.4.1 Calcination	9
1.4.2 Activation acide	9
1.5 Désorption de l'ammonium : mécanismes de relargage de l'azote	10
1.5.1 Importance de la régénération de la clinoptilolite.....	10
1.5.2 Désorption : mécanismes de libération d'ammonium par la clinoptilolite	10
1.5.2.1 Désorption chimique.....	10
1.5.2.2 Désorption biologique bactérienne	11
1.6 Avantages de l'usage de la clinoptilolite en agriculture	12
1.6.1 L'azote comme pilier de la nutrition végétale	12
1.6.2 La clinoptilolite comme support de culture : cas d'études existants.....	12
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....	15
2.1 Matériel	15
2.1.1 Clinoptilolite	15
2.1.2 Matériel analytique	15
2.1.2.1 Activation de la clinoptilolite.....	15
2.1.2.2 Analyses chimiques	16
2.1.2.3 Analyses de structure	17
2.1.3 Graines de laitue	19
2.1.4 Produits ou réactifs chimiques	20
2.2 Méthodologie	20
2.2.1 Activation de la clinoptilolite.....	20
2.2.2 Expériences d'adsorption.....	21
2.2.2.1 Conditions expérimentales.....	22
2.2.2.2 Capacité d'adsorption	22

2.2.2.3	Cinétique d'adsorption.....	23
2.2.3	Expériences de désorption.....	23
2.2.3.1	Conditions expérimentales.....	23
2.2.3.2	Cinétique de désorption.....	24
2.2.3.3	Calcul du taux de désorption.....	24
2.2.4	Expérience de germination.....	25
2.2.4.1	Préparation des milieux de culture.....	25
2.2.4.2	Conditions expérimentales.....	25
2.2.4.3	Critères d'évaluation.....	26
CHAPITRE 3	RÉSULTATS.....	27
3.1	Analyses de structure.....	27
3.1.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
3.1.2	Diffraction aux rayons X (DRX).....	29
3.1.3	Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	30
3.2	Activation de la clinoptilolite.....	31
3.2.1	Activation acide.....	31
3.2.2	Activation thermique.....	32
3.2.3	Activation acido-thermique.....	34
3.3	Adsorption.....	35
3.3.1	Temps de contact.....	35
3.3.2	Concentration initiale en ammonium.....	36
3.3.3	Effet du pH.....	37
3.3.4	Effet du dosage de la clinoptilolite.....	38
3.3.5	Cinétique d'adsorption.....	39
3.3.6	Isothermes d'adsorption.....	40
3.4	Désorption.....	41
3.5	Germination.....	44
CHAPITRE 4	DISCUSSION.....	49
4.1	Activation de la clinoptilolite.....	49
4.2	Adsorption.....	50
4.2.1	Implication des isothermes.....	50
4.2.2	Importance des paramètres d'adsorption pour la conception.....	51
4.3	Désorption.....	53
4.3.1	Efficacité de la désorption.....	53
4.3.2	Variabilités observées.....	54
4.4	Écotoxicologie de la clinoptilolite.....	56
4.4.1	Effets observés sur la germination.....	56
4.4.2	Limites de l'utilisation directe.....	56
4.5	Contributions scientifiques du projet.....	57
CONCLUSION		59
RECOMMANDATIONS		61

ANNEXE I COMPOSITION CHIMIQUE ELEMENTAIRE (EDS)	
CLINOPTILOLITE	63
ANNEXE II PROPRIETES CLINOPTILOLITE St. CLOUD MINING COMPANY	65
ANNEXE III DETAILS ANALYSE DRX CLINOPTILOLITE	67
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Normes directives pour la concentration en azote dans l'eau usée.....4
Tableau 2.1	Méthodes d'analyse expérimentale.....20
Tableau 3.1	Récapitulatif de la composition chimique en masse clinoptilolite.....28

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Cycle de l'azote dans la nature3
Figure 3.1	Microscopie électronique à balayage de la clinoptilolite (grossissement 40, 1000 et 3000).....28
Figure 3.2	Spectres MEB/EDS analyse élémentaire clinoptilolite.....29
Figure 3.3	Éléments majeurs spectres DRX clinoptilolite30
Figure 3.4	Spectres FT-IR de clinoptilolite naturelle et calcinée.....31
Figure 3.5	Effet de la concentration d'acide chlorhydrique (0,05 à 1N) sur clinoptilolite32
Figure 3.6	Effet de la température d'activation (100 °C à 500 °C durant 3 h l'adsorption en ammonium de la clinoptilolite33
Figure 3.7	Comparaison clinoptilolite naturelle et ses formes activées pour l'adsorption d'ammonium lorsque 1 g de clinoptilolite est introduite dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 300 mg/L.....34
Figure 3.8	Effet du temps de réaction sur l'adsorption d'ammonium en 240 min (lorsque 1 g de clinoptilolite est introduit dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 50 mg/L N-NH ₄ ⁺ ; agitation à 150 tours/min)35
Figure 3.9	Effet de la concentration sur l'adsorption de l'ammonium en 180 min (lorsque la concentration initiale : 50, 100, 150, 200, 250 et 300 mg/L N-NH ₄ ⁺ ; agitation à 150 tours/min)36
Figure 3.10	Effet du pH sur l'adsorption d'ammonium en 120 min (lorsque la concentration initiale est 200mg-N/L, agitation à 150 tours/min).....37
Figure 3.11	Effet de la quantité de clinoptilolite sur l'adsorption d'ammonium en 120 min (lorsque 1 g de clinoptilolite est introduit dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 200 mg/L N-NH ₄ ⁺ , agitation à 150 tours/min)38
Figure 3.12	Cinétique d'adsorption de l'ammonium. (A) Modèle linéaire de premier ordre; (B) Modèle linéaire de second ordre.....39
Figure 3.13	Isothermes d'adsorption d'ammonium par la clinoptilolite calcinée. (A) isotherme Langmuir; (B) isotherme Freundlich.....41

Figure 3.14	Effet du pH du milieu et des bactéries sur désorption d'ammonium par la clinoptilolite dans l'eau agitée à 100 tours/min à température ambiante. A) Absence de bactéries en milieu acide ; B) Milieu acide en présence de bactéries; C) Absence de bactéries42
Figure 3.15	Effet des formes de clinoptilolite (naturelle, calcinée et enrichie en azote) sur la germination des graines de laitue45
Figure 3.16	Effet de la clinoptilolite sur les racines des plantules. A) Clinoptilolite naturelle; B) Clinoptilolite calcinée; C) Clinoptilolite enrichie en azote46
Figure 3.17	Effet de la clinoptilolite sur les tiges des plantules. A) Clinoptilolite naturelle; B) Clinoptilolite calcinée; C) Clinoptilolite enrichie en azote47

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Al	Aluminium
Al ³⁺	Ion aluminium III
ATR	Analyse en réflexion totale
C	Carbone
Ca	Calcium
Ca ²⁺	Ion calcium
Cln	Clinoptilolite
Fe	Fer
Fe ³⁺	Ion fer III
H ⁺	Ion hydrogène
H ₃ BO ₃	Acide borique
HCl	Acide chlorhydrique
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
K	Potassium
K ⁺	Ion potassium
Mg	Magnésium
Mg ²⁺	Ion magnésium
Na	Sodium
Na ⁺	Ion sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH ₃	Ammoniac
NH ₄ ⁺	Ammonium

NO_2^-	Ion nitrite
NO_3^-	Ion nitrate
O	Oxygène
OMS	Organisation mondiale de la santé
P	Phosphore
pH	Potentiel d'hydrogène
RESAEU	Règlement sur les effluents des systèmes d'assainissement des eaux usées
ROMAEUQ	Règlement sur les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées du Québec
Si	Silicium

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Concentration

g/L	gramme par litre
g	gramme
mg/L	milligramme par litre
mg/g	milligramme par gramme
N	normalité

Longueur

mm	millimètre
cm	centimètre
µm	micromètre
cm	longueur d'onde

Unité de temps

min	minute
h	heure

Masse

g	gramme
kg	kilogramme

Volume

L	litre
mL	millilitre

Température

°C	degré Celsius
----	---------------

INTRODUCTION

Le problème environnemental lié à la présence d'ammonium dans les eaux usées au Québec est principalement associé aux activités humaines (agricoles, industrielles et urbaines) qui engendrent au fil du temps une production croissante des déchets, par conséquent une pollution plus importante de l'environnement (Madeleine et al., 2022; Delkash et al., 2015; Eskicioglu et al., 2018). L'activité des systèmes agricoles est identifiée comme étant la source la plus importante de la pollution en azote, du fait de l'usage grandissant des engrais naturels et synthétiques qui sont lessivés (Mihok et al., 2020; Dantong et al., 2023). L'ammoniaque (NH_3) est un polluant toxique de plus en plus présent dans les eaux usées, qui a un impact sur la diversité biologique et la qualité de l'eau potable (Safie et al., 2020; Yadav et al., 2023). Il fait partie des composés qui participent à l'eutrophisation des plans d'eau, car il favorise la prolifération des algues, conduisant à un appauvrissement en oxygène du milieu, pourtant indispensable à la vie des espèces aquatiques (Diaz et al., 2008 ; Smith et al., 2009). Il est donc important de l'éliminer de l'eau usée avant de la relâcher dans la nature.

Les zéolites sont des silicates d'aluminium naturels, utilisés comme adsorbants pour l'enlèvement de substances toxiques de l'eau et de l'air (Vishwanath et al., 2024; Rothetal., 2015; Hu et al., 2021). La clinoptilolite est une zéolite ayant une affinité particulière avec l'ammonium (Aziz et al., 2021; Parastar et al., 2024). Cependant, ses propriétés d'adsorption peuvent être améliorées par certains processus tels que la calcination, l'acidification et bien d'autres (Zhang et al., 2023 ; Liang et al., 2013; Prashantha et al., 2018; Dai et al., 2022). L'usage de la clinoptilolite dans le traitement d'eau permet non seulement de capter l'ammonium dans sa structure, mais aussi de le libérer par la suite, ce qui fait de la clinoptilolite un réservoir de stockage et de libération d'ammonium (Sâmylla et al., 2015; Huiyuan et al., 2018; Yang en 2024). Cette technique est un moyen de valoriser l'ammonium surabondant des eaux usées, et de le transformer en ressource afin et de réduire l'utilisation d'engrais industriels, et permettre une meilleure protection des eaux souterraines.

L'objectif principal de ce travail est d'augmenter la capacité d'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite, pour l'utiliser par la suite comme source de nutriments en agriculture. Les objectifs spécifiques de la recherche sont les suivants :

- i. Améliorer l'efficacité de la clinoptilolite à adsorber l'ammonium;
- ii. Étudier les mécanismes de désorption de l'ammonium adsorbé par la clinoptilolite;
- iii. Évaluer l'impact de la clinoptilolite enrichie en ammonium sur la germination et la croissance d'une plante.

Le présent mémoire s'articule sur quatre chapitres :

- le premier chapitre, destiné à la revue de la littérature résume l'état des connaissances sur les modifications de la clinoptilolite et son utilisation en agriculture;
- le deuxième chapitre présente l'ensemble du matériel et des méthodes utilisées;
- le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leur interprétation;
- enfin le quatrième chapitre, est dédié à une discussion.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue des connaissances actuelles relatives à la pollution azotée, en particulier à la présence de l'azote ammoniacal dans les eaux usées. Il vise à synthétiser les informations sur les mécanismes de cette pollution, les procédés de traitement existants pour en atténuer les impacts, ainsi que le potentiel de la clinoptilolite comme matériau adsorbant pour la récupération et la valorisation de l'azote.

1.1 Cycle biogéochimique de l'azote

L'azote est un élément essentiel à la vie et se présente sous plusieurs formes dans la nature. Lorsqu'il est en excès dans l'eau, il devient un polluant toxique sous la forme de NH_3 , NO_2^- , NO_3^- (Abukhadra et al., 2020; Yadav et al., 2023). Dans les eaux usées, il est principalement présent sous forme d'ammonium (NH_4^+) et sous l'effet des conditions du milieu, il peut être sous forme d'ammoniac (NH_3), de nitrites (NO_2^-) et/ou de nitrates (NO_3^-). Ces formes résultent non seulement du cycle biogéochimique de l'azote, mais aussi des activités humaines (Figure 1.1).

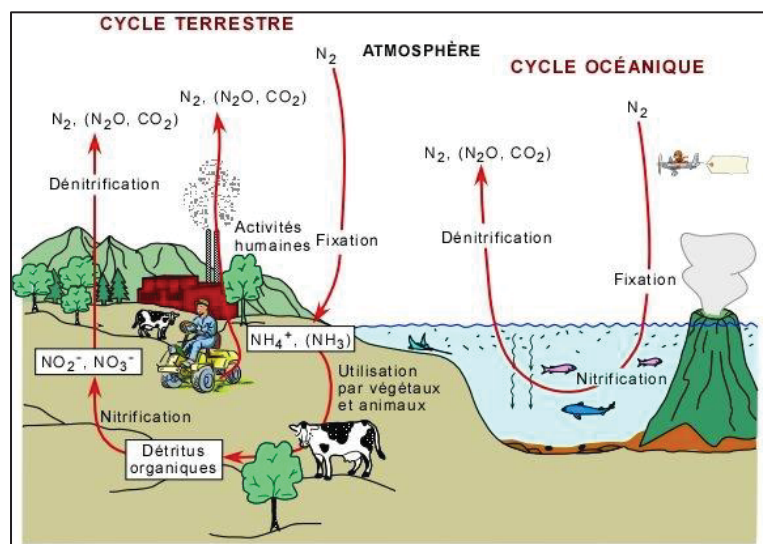


Figure 1.1 Cycle de l'azote dans la nature.
Tirée de Bourque (2014)

Dans le sol, l’azote est continuellement converti par des processus physico-chimiques sous l’action des micro-organismes et des conditions du milieu, lui permettant de passer à d’autres formes parmi lesquelles le nitrate assimilable par les plantes (NO_3^-) (Mihok et al., 2020; Javaid et al., 2024). L’étude du comportement de l’azote dans le sol est donc essentielle pour comprendre la dynamique de ce nutriment et ses impacts environnementaux.

Face aux risques que présente la pollution azotée, il existe des normes qui encadrent la concentration en azote dans les rejets d’eaux usées au niveau mondial, canadien et québécois. Les valeurs maximales des concentrations des formes nocives d’azote sont consignées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 Normes directives pour la concentration en azote dans l’eau usée
(tiré de INSPQ, 2018)

Composé (mg/L)	OMS	Canada	Québec
Ammonium (N-NH_4^+)	0,1	0,02	0,02
Nitrates (N-NO_3^-)	11,3	10	10
Nitrites (N-NO_2^-)	0,9	1.0	1.0

1.2 Gestion des eaux usées azotées

1.2.1 Sources et impacts environnementaux

L'eutrophisation est devenue un enjeu fréquent dans les plans d'eau, contribuant à la perturbation des écosystèmes aquatiques et la détérioration de la qualité de l'eau. Les espèces aquatiques ont besoin de nutriments azotés, cependant leur excès peut engendrer des problèmes environnementaux complexes et un stress important pour l'écosystème. Selon Berger et al. (2022), les sources de pollution en azote sont répertoriées en trois : les effluents domestiques, les effluents industriels et les effluents agricoles. Les effluents agricoles seuls génèrent près de 92 % de l'ensemble de la pollution azotée, du fait de l'usage de fertilisants qui génèrent des substances polluantes complexes telles que les nitrates, l'ammonium, le phosphore et les polluants organiques persistants (Beusen et al., 2016; Lousteau, 2013; Dantong et al., 2023; Sun et al., 2025).

1.2.2 Procédés de traitement de l'ammonium

Aujourd'hui, il existe plusieurs techniques d'enlèvement de l'azote ammoniacal de l'eau. Les sections suivantes présentent les principales techniques.

1.2.2.1 Traitement biologique

Le traitement biologique est le procédé le plus utilisé dans les systèmes de traitement d'eau à travers le monde. Il fait intervenir des bactéries qui dégradent les éléments organiques présents dans les eaux usées (C, H, O, N, P, S). Pour le cas de l'ammonium, le procédé comporte successivement la nitrification et la dénitrification :

- la nitrification est le processus permettant de décomposer l'azote ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) en nitrates (NO_3^-). Le processus est effectué en aérobie et comprend deux étapes successives : la première qu'est la nitrification au cours de laquelle l'azote ammoniacal s'oxyde et conduit à la formation des nitrites (NO_2^-) sous l'action des bactéries du groupe AOB (*Ammonia Oxidising Bacteria*). Cette forme est intermédiaire et subit la deuxième étape qu'est la nitrification ; elle consiste en une oxydation des nitrites par les bactéries du groupe NOB (*Nitrite Oxidising Bacteria*) pour former les nitrates (NO_3^-) (Frédette et al., 2011; Guo et al., 2020).
- la dénitrification est effectuée en absence d'oxygène (anaérobie) par les bactéries ayant la capacité de réduire les nitrates en conditions anoxiques, lorsque l'oxygène dissous est absent ou limité. La dénitrification est le processus permettant le passage de nitrites en azote gazeux (NO , N_2O ou N_2) (Liang et al., 2013; Prashantha et al., 2018; Zhang et al., 2023).

Le traitement biologique constitue le procédé d'épuration le plus répandu à l'échelle mondiale. Il existe une variété de systèmes de traitement biologique qui sont classés selon la teneur en oxygène et les caractéristiques du milieu de croissance (Dai, et al., 2022; Dekhili, 2022).

1.2.2.2 Techniques physico-chimiques

Les techniques physico-chimiques comprennent les précipitations chimiques, les techniques membranaires, le traitement électrolytique, l'échange d'ions et l'adsorption :

- les précipitations chimiques comprennent les procédés d'oxydation avancée, l'ozonation, la photochimie et la chloration au point de rupture. Elles consistent à introduire des composés chimiques dans l'eau en vue d'induire la précipitation l'azote ammoniacal en solution. Elles constituent une voie d'enlèvement de l'azote, spécifiquement pour les eaux ayant des concentrations élevées, et nécessite une quantité importante de produits chimiques (Biasotto et al., 2010). Bien qu'elles soient efficaces pour l'enlèvement d'ammonium, elles sont dispendieuses, nécessitent un protocole de mise en place et de suivi complexe, et génèrent parfois des sous-produits de traitement;
- le traitement électrolytique permet la conversion de l'ammoniac en formes oxydées ou gazeuses de l'azote sous l'action du courant électrique entre des électrodes. Il est dispendieux en raison du coût énergétique lié à la différence de potentiel appliquée entre les électrodes ainsi que leur remplacement (Bachagha et al., 2011). En plus, ces procédés impliquent un contrôle des conditions opératoires et peuvent engendrer la formation de sous-produits indésirables (boues, dépôts métalliques, etc.);
- les techniques membranaires consistent au transfert sélectif de l'ammoniac vers une phase acide à travers les contracteurs membranaires. Cette technique est efficace mais requiert un entretien rigoureux et un remplacement récurrent des membranes qui nécessite coûts élevés (Prashantha et al., 2018);
- les techniques physico-chimiques permettent de transférer l'ammoniaque d'une phase vers une autre (liquide/gaz, gaz/solide); elles comprennent l'entraînement à l'air et l'adsorption. L'adsorption est connue comme l'une des techniques respectueuses de l'environnement dans le processus d'enlèvement de contaminants, et se trouve utilisée du fait de son cout réduit, sa large gamme d'application et sa facilité de mise en œuvre (Zhang et al., 2023; Liang et al., 2013). En plus de la réversibilité qui facilite la régénération des adsorbants, cette technique induit une large gamme d'application pour

les adsorbants. Pour le cas spécifique de l'ammonium, elle permet le transfert de ce dernier de l'effluent aqueux vers une phase solide (adsorbant) (Liang. et al., 2013; Dai, et al., 2022). La majorité des travaux disponibles font état de l'utilisation d'argiles ou de zéolites comme adsorbants (Fu et al., 2020; Velarde et al., 2023; Hansali, 2024; Manoharmayum et al., 2025).

1.3 Adsorption par les zéolites : cas de la clinoptilolite

1.3.1 Propriétés et applications environnementales des zéolites

Les zéolites sont des silicates d'aluminium microporeux ayant une structure cristalline tridimensionnelle constituée de cristaux de SiO_4 et AlO_4 , formant des cavités. Cette structure leur confère une grande porosité, ce qui les rend efficaces en tant qu'adsorbants (Hu et al., 2021; Grifasi et al., 2024). Dans le domaine du traitement d'eau, les zéolites les plus utilisées sont la clinoptilolite, la chabazite et la mordenite (Rashed, 2018; Vishwanath et al., 2024; Velarde et al., 2023).

1.3.2 Structure et capacité d'adsorption de la clinoptilolite

La clinoptilolite est une zéolite naturelle de formule chimique générale $(\text{Na}, \text{K})_6 \text{Si}_{30}\text{Al}_6\text{O}_72\text{nH}_2\text{O}$ (Parastar et al., 2024). Elle possède une structure cristalline poreuse qui renferme les cations comme le K^+ , le Na^+ , le Ca^{2+} et le Mg^{2+} qui peuvent interagir avec d'autres substances lui conférant une haute capacité d'échange cationique et une sélectivité face à certaines molécules (Adam et al., 2023; Aziz et al., 2021; Yadav et al., 2023). De plus, elle possède une grande surface spécifique, ainsi qu'une bonne stabilité chimique et thermique qui font d'elle un adsorbant très utilisé pour l'enlèvement des contaminants de l'eau comme l'ammonium (Vishwanath et al., 2024; Aldahri et al., 2016; Nakhaei et al., 2023; Mostapha et al., 2024).

En plus d'être un matériau naturel qui ne nuit pas à l'environnement, la clinoptilolite possède une capacité à être restaurée tout en conservant ses propriétés d'origine pour de multiples réutilisations, ce qui fait d'elle un matériau d'intérêt pour le traitement des eaux. Pour l'enlèvement de l'ammonium en particulier, la clinoptilolite a longtemps été utilisée si bien que des travaux de modification de cette dernière sont continuellement effectués afin d'améliorer son efficacité pour l'enlèvement d'autres éléments toxiques (métaux lourds, sels et d'autres composés azotés, etc.) (Adivenand et al., 2024; Stepova et al., 2024; Parastar et al., 2024; Feng et al., 2024; Nakhei et al., 2023).

1.3.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des relations qui décrivent le processus d'adsorption lorsque le système a atteint l'équilibre. Ils permettent d'étudier le comportement de la clinoptilolite en tenant compte des paramètres tels que la capacité d'adsorption et la concentration d'équilibre en solution. En général, les isothermes d'adsorption sont construits soit par calcul expérimental ou alors à l'aide d'équations mathématiques issues de la littérature (Stepova et al., 2023). Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont :

- le modèle d'isotherme de Langmuir, qui décrit la formation d'une couverture monocouche du contaminant à la surface de la clinoptilolite. Il repose sur l'hypothèse que les sites d'adsorption sont identiques et équivalents, ce qui permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption (Langmuir, 1917, 1918);
- le modèle d'isotherme de Freundlich est principalement utilisé pour représenter des systèmes présentant une surface énergétiquement hétérogène. Il illustre une adsorption de surface résultant de l'interaction entre le contaminant et la clinoptilolite, associée à des phénomènes variés (Freundlich, 1907 ; Batjargal et al., 2011).

1.4 Méthodes d'activation de la clinoptilolite

Afin de mettre au point des procédés de traitement plus économiques et plus durables pour l'enlèvement de l'ammonium des eaux usées, des méthodes visant une amélioration des propriétés d'échange de la clinoptilolite existent. Il est possible que son efficacité aille jusqu'à

50 % de plus que la clinoptilolite naturelle, lorsqu'elle a été soumise à des modifications. Les méthodes les plus utilisées sont la calcination et l'activation acido-basique (Abukhadra et al., 2020; Safari et al., 2022; Vilkas et al., 2023).

1.4.1 Calcination

La calcination est une technique d'activation qui consiste à soumettre la clinoptilolite à des températures relativement élevées sur une certaine durée. La littérature indique que la calcination permet d'augmenter la porosité de la clinoptilolite ayant un impact sur sa capacité d'adsorption, à travers la libération de ses pores (Brankica et al., 1996; Stepova et al., 2023). Cependant, quelques travaux (Hailu et al., 2020; Fu et al., 2020; Syed et al., 2024; Islam et al., 2024) ont souligné qu'il est important de contrôler la température de calcination afin qu'elle n'ait pas d'effet destructeur sur sa structure, constituant une entrave à sa capacité à adsorber les polluants.

1.4.2 Activation acide

L'activation acide est fréquemment utilisée pour améliorer la capacité d'adsorption de la clinoptilolite. L'activation à l'acide permet de dissoudre les particules amorphes afin de libérer les pores obstrués. En effet, le traitement avec un acide quelconque permet de greffer des ions H^+ à la surface de la clinoptilolite, qui sont plus faciles à substituer par les substances dans certaines conditions lors de l'adsorption. Quelques travaux existants font état de l'usage d'acides tels que HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 etc. pour l'activation de la clinoptilolite (Suhendar et al., 2023; Mohammad et al., 2023).

Le choix d'une technique de modification dépend de plusieurs facteurs tels que l'objectif d'enlèvement, la disponibilité de la technologie liée au traitement, et surtout de son coût.

1.5 Désorption de l'ammonium : mécanismes de relargage de l'azote

1.5.1 Importance de la régénération de la clinoptilolite

La désorption de la clinoptilolite est importante, car elle permet de restaurer sa capacité d'échange d'ions et d'adsorption, la rendant ainsi efficace pour des applications répétées, telles que l'élimination des polluants (Sofia et al., 2021; Pedro et al., 2025). Ce processus est essentiel pour le succès d'une approche de valorisation des déchets du traitement des eaux usées. En permettant la récupération de l'ammonium et sa conservation sur une résine qui le libère plus tard, la régénération transforme un déchet en une ressource précieuse en agronomie. Cette étape devient vitale pour la récupération des nutriments et leur durabilité, car elle participe à la gestion des charges nutritives des sols, notamment la réduction de la dépendance aux engrais synthétiques et offre une approche plus respectueuse de l'environnement (Ramesh et al., 2015; Sofia et al., 2023; Javaid et al., 2024; Mihok et al., 2020b).

1.5.2 Désorption : mécanismes de libération d'ammonium par la clinoptilolite

Plusieurs techniques générées par l'activité humaine permettent de désorber l'azote contenue dans la clinoptilolite.

1.5.2.1 Désorption chimique

La désorption chimique est un processus de relargage induit par le contact de la clinoptilolite enrichie en ammonium avec des solutions salines concentrées, dites de régénération. Elles jouent un rôle majeur dans la désorption en amplifiant la compétition ionique qui a un impact sur l'échange cationique. En général, les ions Na^+ , K^+ de ces solutions rentrent dans les cavités de la clinoptilolite en remplaçant les ions ammonium (NH_4^+) sous l'effet des forces ioniques (Bulacio et al., 2025; Kalvachev et al., 2024). Le principal avantage de l'usage des solutions de désorption est qu'elles accélèrent la régénération efficace de la clinoptilolite. En revanche, elles exigent l'utilisation de sels de régénération qui, induisent la production d'eaux salines

souvent difficiles à traiter, qui peuvent conduire à une pollution secondaire (Muscarella et al., 2023; Miladinović et al., 2020; Khitome et al., 1998).

Le mécanisme de libération de l'ammonium à partir de la clinoptilolite repose principalement sur les processus d'échange d'ions, influencé par les différents rayons d'hydratation des ions NH_4^+ et Na^+ , qui affecte leur affinité avec les sites d'échange de la clinoptilolite. En raison de sa plus grande taille, la couche d'hydratation de NH_4^+ est plus petite que celle de Na^+ , conduisant à une affinité plus élevée pour la surface de la zéolite (Maria et al., 2023). Ainsi, la concentration des cations environnants contrôle le processus d'échange d'ions et l'accessibilité des sites d'échange de surface (Pedro et al., 2025).

1.5.2.2 Désorption biologique bactérienne

La désorption biologique désigne le processus par lequel des substances initialement adsorbées sur un support solide, comme des ions ou des molécules, sont progressivement libérées grâce à l'activité bactérienne. Dans des conditions naturelles, les plantes abritent le développement des communautés bactériennes qui aident à récupérer l'azote contenu dans la clinoptilolite. Pour cas de l'ammonium, le phénomène de relargage est le résultat de l'action des bactéries nitrifiantes, qui transforment l'ammonium (NH_4^+) en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-) (Honghong et al., 2020; Trigo et al., 2006; Gheleb et al., 2024; Kambouz et al., 2021). Ces produits de transformation, n'ayant pas d'affinité pour la structure de la clinoptilolite, sont expulsés de ses cavités, entraînant ainsi la libération de l'azote initialement fixé (Bulacio et al., 2025; Abukhadra et al., 2020). Ce mécanisme permet de restaurer partiellement la capacité d'adsorption du matériau sans intervention physique ou chimique externe. La désorption biologique est un processus influencé par des paramètres physico-chimiques (pH, température, humidité), mais surtout par la présence et l'activité des communautés microbiennes dans le milieu. Ce relargage contrôlé des nutriments, notamment de l'azote ammoniacal, représente un atout pour une gestion plus naturelle et continue des éléments nutritifs.

Cependant, la cinétique pour la libération naturelle de l'azote, en vue d'utiliser la clinoptilolite enrichie en ammonium directement comme amendement du sol reste quasiment inconnue. Il est donc important d'approfondir la compréhension de la dynamique de ce processus.

1.6 Avantages de l'usage de la clinoptilolite en agriculture

1.6.1 L'azote comme pilier de la nutrition végétale

L'azote, principalement sous ses formes assimilables d'ammonium (NH_4^+) et de nitrates (NO_3^-), joue un rôle fondamental dans la croissance et le développement des plantes, dès les premiers stades de croissance. Il constitue un composant clé des protéines, enzymes et autres composés essentiels à la croissance végétale. Une nutrition azotée adéquate permet ainsi une croissance rapide des plantules, favorise la vigueur des semis et conditionne la formation d'un appareil végétatif sain et productif (Erdem et al., 2014; Tarkalson et al., 2011).

1.6.2 La clinoptilolite comme support de culture : cas d'études existants

Depuis quelques décennies, l'utilisation des zéolites en général suscite un intérêt grandissant dans l'activité agricole. De nombreuses études ont fait état d'améliorations des caractéristiques physiologiques, morphologiques et biochimiques des plantes d'essai après l'application de zéolithes dans le sol. D'après Morteza et al. (2017) et Ayesha et al. (2024), l'utilisation de la zéolite naturelle comme amendement du sol permet de renforcer la résistance des plantes aux conditions climatiques changeantes. L'adsorption efficace des zéolites permet d'optimiser les propriétés du sol qui la contient, notamment dans la rétention d'eau et l'adsorption des nutriments (Ramesh et al., 2010; Campisi et al., 2016). De plus, elle contribue à la préservation de la santé générale des plantes, car elle permet de les protéger contre les agents pathogènes, ce qui favorise le rendement et la pérennité des cultures (Sarah et al., 2024).

La clinoptilolite constitue un substrat de choix pour les applications agricoles en raison de ses propriétés physiques et chimiques. Sa capacité d'échange cationique élevée lui permet d'échanger efficacement des nutriments essentiels tels que l'ammonium (NH_4^+), le potassium (K^+) ou encore le phosphore (P), qui subissent ensuite une libération progressive bénéfique pour les plantes (Stepova et al., 2024). De plus, sa faculté à adsorber efficacement les nutriments et des sels à travers la fixation de certains ions tels que NH_4^+ et PO_4^{3-} , et son potentiel de rétention d'eau contribue à améliorer les milieux de culture des végétaux (Ramesh et al., 2010; Ayesha et al., 2024). Grace à sa structure microporeuse et stable, elle constitue une réserve de nutriments favorable au développement des plantes (Erdem et al., 2014; Frantisek et al., 2020). Enfin, sa stabilité structurelle lui confère une durabilité, tout en assurant une aération adéquate du sol (Sâmylla et al., 2015; Huiyuan et al., 2018). Ainsi, l'utilisation de la clinoptilolite augmente le potentiel de rétention des nutriments adsorbés dans le sol, en favorisant la croissance et la productivité des plantes, mais aussi la réduction des pertes en nutriments (azote et phosphore) (Englert et al., 2005; Behzadfar et al., 2017).

Au vu des bénéfices que présente la clinoptilolite, elle s'impose comme un matériau polyvalent, combinant des propriétés agronomiques et environnementales précieuses. Elle offre une solution prometteuse pour une gestion durable des nutriments, tout en réduisant l'impact environnemental des pratiques agricoles intensives.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre afin d'atteindre les objectifs de cette étude. Il décrit de manière détaillée les protocoles adoptés pour la préparation, la modification et la caractérisation de la clinoptilolite, ainsi que les essais d'adsorption, de désorption et de valorisation de l'azote ammoniacal.

2.1 Matériel

2.1.1 Clinoptilolite

La clinoptilolite utilisée dans le cadre de cette étude provient de la St. Cloud Mining Company. De couleur jaunâtre, elle se présente sous forme de granules et poudre, avec un volume de pores allant jusqu'à 15% de sa masse totale. Elle possède une densité sèche de 1,603 kg/m³, et une stabilité thermique allant jusqu'à 650 °C (St Cloud Mining Company, 2013). Elle a été soumise à d'autres analyses en vue d'en déterminer certaines caractéristiques spécifiques.

2.1.2 Matériel analytique

2.1.2.1 Activation de la clinoptilolite

L'activation de la clinoptilolite a été réalisée grâce à une série de traitements visant à augmenter sa capacité d'adsorption. Le matériel utilisé comprend :

- un four ayant la capacité de chauffer de 50° à 550°C pour le séchage et la calcination des échantillons;
- de l'acide et le même four pour l'acidification;
- un dessiccateur pour conserver les échantillons et les protéger de l'humidité.

2.1.2.2 Analyses chimiques

- Nitrates/nitrites ($\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$)

Les analyses de nitrates et nitrites dans l'eau ont été réalisées grâce à un chromatographe ionique Dionex Ion Pac équipé d'un auto-échantillonneur AS-40. L'appareil permet de renseigner et quantifier les anions et les cations présents en solution. Il est équipé d'une colonne ASS22 qui est le cœur du système chromatographique; elle sert à séparer les molécules en fonction de leur interaction avec une phase stationnaire contenue dans la colonne. Cette dernière est reliée à une pompe HPLC GP50 servant à acheminer l'éluant à travers la colonne chromatographique. Le système comprend également un détecteur électrochimique ED50 à haute sensibilité qui repère les ions après leur séparation dans la colonne et un four chromatographique LC25 servant à maintenir une température stable autour de la colonne chromatographique. Le système utilise un débit de passage de l'éluent à 1,2 mL/min.

- Azote ammoniacal

L'analyse de l'azote ammoniacal a été effectuée par distillation à l'aide d'un distillateur automatique Kjeldahl UDK 149 permettant le passage d'azote ammoniacal en NH_3 piégé dans une solution d'acide borique, suivi d'un titrage à l'aide d'une burette.

- pH

Le niveau de pH est déterminé à l'aide d'un multimètre OAKTON 510 équipé d'une sonde munie à jonction unique. L'appareil permet une lecture précise à $\pm 0,01$ pH.

- Oxygène dissous

La quantité d'oxygène dissous dans les milieux contenant des bactéries est analysé grâce à un multimètre ProDigital de Xylem, série ProSolo. L'appareil est composé d'un boîtier portatif écran doté d'une mémoire interne qui affiche l'interface numérique étanche (IP67), d'une

sonde optique immersive ODO (*optical dissolved oxygen*) équipée d'un capteur numérique optique.

- **Chlore total**

Cette analyse est faite à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR/3000 au réactif NitraVer 5. L'équipement mesure l'absorbance du réactif DPD du chlore total, qui prend une coloration au contact de la solution et le convertit en concentration grâce à une courbe d'étalonnage. Il a une plage de mesure allant de 0,1 à 4 mg/L.

2.1.2.3 Analyses de structure

- **Microscope électronique à balayage (MEB)**

Les propriétés morphologiques de surface de la clinoptilolite ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB TM3000 Hitachi. Le système génère une tension d'accélération de 5 à 15 kV, une plage de grossissement de 15x à 60.000x et une résolution de 30 nm à 15 kV. Il est muni d'un filament de tungstène qui produit un faisceau d'électrons, associé à un détecteur d'électrons à haute sensibilité. L'appareil émet des électrons qui balaient la surface de l'échantillon, où chaque point d'impact génère des interactions avec le matériau, engendrant des électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces interactions permettent de combiner les informations topographiques, qui sont par la suite converties en image. En plus, il est muni d'un système détecteur EDS Bruker XFlash permettant d'effectuer l'analyse chimique des échantillons.

L'échantillon de clinoptilolite a été finement broyé à l'échelle nanométrique et déposé sur un support conducteur dans la chambre sous vide du microscope, avec lequel il interagit avec les électrons émis. Cette interaction communique des informations sur la topographie, notamment la forme des cristaux et la taille des pores, ainsi que sur la composition chimique élémentaire

de l'échantillon par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie. Ces informations sont ensuite transcrites sous forme d'image, qui peut être interprétée.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR Perkin Elmer, dans le but d'identifier les groupes fonctionnels présents à la surface de la clinoptilolite. L'appareil émet un faisceau lumineux qui se propage à la surface du cristal en contact avec l'échantillon, et réfléchi sur le capteur permettant d'enregistrer les signaux. Cette réflexion produit une onde qui est absorbée par le spécimen et transcrite sous forme de spectre, qui constitue le spectre IR suivant une plage de détection précise.

L'échantillon de clinoptilolite est réduit en fine poudre et étalé sur la plaquette de diamant du spectromètre. Puis, une pression d'environ 75 bar lui est appliquée afin de maximiser le contact avec la plaque. Le mode de réflexion utilisé est l'analyse en réflexion totale atténuée (ATR). Le spectromètre émet un faisceau infrarouge qui se propage à la surface du cristal en contact avec l'échantillon et est réfléchi sur le capteur permettant d'enregistrer les signaux. Cette réflexion produit une onde qui est absorbée par le spécimen et transcrite sous forme de spectre, qui constitue le spectre IR suivant une plage de détection précise. Certaines ondes sont absorbées par les groupes fonctionnels présents, créant donc un spectre d'adsorption. La plage de détection était comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} , permettant d'enregistrer des nano composites sur cinq échelles stockées en moyenne par l'appareil.

- **Diffractomètre à rayons X (DRX)**

Un diffractomètre Anton Paar à rayons X polyvalent automatisé, modèle XRDynamic 500 a servi à identifier les oxydes présents dans la clinoptilolite, ainsi que sa structure et sa composition chimique. Le système génère une tension d'accélération comprise entre 200 V ~ 30 kV, et il peut produire un grossissement allant de 10 x à 500 kx. Les motifs sont obtenus grâce à un balayage angulaire des échantillons, avec un pas précis et un certain temps d'accumulation qui sont tous à définir.

Cette analyse a permis d'identifier les phases cristallines, de déterminer la structure atomique de la clinoptilolite. L'échantillon granuleux est posé sur un porte-échantillon du XRD Dynamic 500 puis mis sous vide. Le mode de mesure utilisé est le concept TruBeam. Un faisceau optique automatisé à rayons X est émis sur l'échantillon. Son interaction avec les plans cristallins de la clinoptilolite génère des rayons qui sont diffractés à des angles spécifiques dépendamment de la structure atomique. Ces rayons sont enregistrés par un capteur intégré à l'appareil, qui transcrit l'information sous forme de pics interprétables. Chaque pic correspond à une phase cristalline, leur position et leur intensité permettent d'identifier les minéraux présents.

- **Granulométrie**

La taille des particules de clinoptilolite est obtenue à l'aide de tamis de 400 μ m et 650 μ m, ayant été superposés et secoués par la suite. Les particules retenues sont celles ayant constitué l'ensemble des refus de la maille 400 μ m et les passants de 650 μ m.

- **Porosité**

La porosité a été déterminée par calcul à l'aide d'un pycnomètre au gaz d'hélium qui permet de mesurer la densité du matériau, puis sa porosité.

2.1.3 Graines de laitue

La laitue de type *Lactuca sativa* de la marque *Hubert* a été utilisée pour les tests de germination. Avant l'essai, elle est conservée dans leur emballage d'origine à température ambiante, et à l'abri de l'humidité.

2.1.4 Produits ou réactifs chimiques

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont essentiellement : du chlorure d'ammonium, de l'acide chlorhydrique, acide sulfurique, l'hydroxyde de sodium, acide borique, bleu de méthylène, rouge de méthyle et des solutions standard.

2.2 Méthodologie

L'ensemble des méthodes analytiques utilisées sont résumées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 Méthodes d'analyse expérimentale
Tirés de (Rodger et al., 2017)

Paramètre	Méthode	Principes méthode	Matériel
N-NH ₄ ⁺	4500-NH3.B-C	Distillation - titrage	Distillateur, burette
NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻	4110-B	Échange d'ions	Chromatographe ionique
pH	4500-H+	Électrochimie	pH-mètre
Porosité	1050-A	Volumétrie	Pycnomètre
Masse	1020-C	Gravité	Balance

2.2.1 Activation de la clinoptilolite

Une série de modifications a été réalisée sur la clinoptilolite afin de l'activer chimiquement et/ou physiquement dans le but d'améliorer sa capacité d'adsorption.

2.2.3.1 Prétraitement

La clinoptilolite a été lavée successivement à l'eau déionisée pour éliminer les particules fines et les impuretés, et ce, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit claire. Elle a été ensuite séchée dans un four à 100 °C pendant 2 h, selon le protocole de (Yadav et al., 2023).

2.2.3.2 Activation acide

La clinoptilolite prétraitée a été mélangée à une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 0,1 N, 0,2 N, 0,3 N, 0,5 N et 1 N dans un rapport 1 g de clinoptilolite pour 1 mL d'eau selon le protocole de Suhendar et al. (2023), puis introduite dans un four à 80 °C pendant 4 h. L'échantillon a été lavé à l'eau déionisée pour éliminer l'excès d'acide à sa surface, jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage atteigne 7,0. Il a ensuite été séché à 100 °C pendant 2 h, puis conservé dans un dessiccateur pour le protéger de l'humidité. Cette clinoptilolite a été nommée Cln-HCl.

2.2.3.3 Activation thermique

La clinoptilolite prétraitée a été introduite dans un four pour calcination à 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C et 500 °C pendant 3 h, puis conservée dans un dessiccateur. La clinoptilolite issue de ce processus a été nommée Cln-Calciné.

2.2.3.4 Activation combinée (acide et calcination)

La clinoptilolite prétraitée a d'abord été acidifiée à 0,1 N (meilleur résultat d'acidification), puis calcinée à 200 °C (meilleur résultat de calcination) pendant 2 h. L'échantillon a ensuite été lavé plusieurs fois à l'eau déionisée puis conservé dans un dessiccateur pour les expériences futures. Il a été nommé Cln-HCl-Calciné.

2.2.2 Expériences d'adsorption

L'étude d'adsorption de la clinoptilolite a été réalisée sur la clinoptilolite activée dans le but d'évaluer la capacité de cette dernière à adsorber l'ammonium. Cette étude a consisté en des expériences par lots en faisant varier les paramètres tels que le temps de contact, la concentration en ammonium, le pH et la dose de clinoptilolite. Dans chaque condition expérimentale, le suivi de la variation des concentrations d'ammonium en solution avec le

temps, a mené à la construction des isothermes d'adsorption, permettant ainsi d'évaluer l'efficacité de chaque opération.

2.2.2.1 Conditions expérimentales

Tous les essais d'adsorption sont réalisés à température ambiante, en introduisant 1 g de clinoptilolite activée dans 50 mL de solution d'ammonium. Le temps de contact fixé à 180 min, avec des échantillons prélevés toutes les 30 min afin d'observer la variation de la quantité d'ammonium dans l'eau résiduelle. Afin de maximiser le processus d'adsorption, un agitateur à pales a été utilisé pour assurer un bon mélange et une bonne interaction entre les composants, avec une vitesse d'agitation de 150 tours/min. Les essais ont tous été répétés 2 à 3 fois. Certains paramètres ont été ajustés afin de construire les isothermes d'adsorption, soit le pH, la quantité de clinoptilolite, la concentration initiale d'ammonium et le temps de contact.

2.2.2.2 Capacité d'adsorption

Pour chaque expérience, la capacité d'adsorption de la clinoptilolite a été déterminée grâce à l'équation :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad (2.1)$$

où :

- Q_e : quantité d'ammonium adsorbée par unité de masse de clinoptilolite (mg/g);
- C_i : concentration initiale d'ammonium (mg/L);
- C_e : concentration d'ammonium à l'équilibre (mg/L);
- V : volume de l'échantillon (L);
- m : masse de clinoptilolite (g).

Les données obtenues ont ensuite été analysées selon les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich afin d'interpréter les processus et la capacité d'adsorption.

2.2.2.3 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de l'ammonium a été étudiée à l'aide des données expérimentales obtenues notamment la quantité d'ammonium adsorbée par unité de masse de clinoptilolite dans le temps. Elles ont permis de modéliser le processus et d'identifier le mécanisme dominant selon les graphiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

2.2.3 Expériences de désorption

L'étude de désorption s'est faite sur environ 60 jours sans ajout de sels, en vue d'analyser le mécanisme naturel de libération de l'azote ammoniacal adsorbé par la clinoptilolite. Des conditions expérimentales visant à simuler un environnement naturel ont été définies.

2.2.3.1 Conditions expérimentales

La clinoptilolite activée a d'abord subi une étape d'enrichissement en azote ammoniacal. Pour ce faire, un total de 500 g de clinoptilolite activée par calcination a été introduit dans 2 L d'une solution d'ammonium concentrée à 500 mg/L de N-NH_4^+ , puis maintenu sous agitation continue à 150 tours/min pendant une durée de 3 h.

Les expériences ont ensuite été réalisées dans des béchers de 2 L contenant de l'eau distillée. Dans chaque bécher, 40 g de clinoptilolite enrichie en azote ammoniacal ont été introduits, correspondant à une concentration approximative de 375 mg de N-NH_4^+ par bécher. Les essais ont été menés à température ambiante (20 ± 1 °C), sous agitation continue à 130 tours/min, afin d'assurer une bonne homogénéité du milieu.

Deux niveaux de pH ont été étudiés afin de représenter des conditions de sols acides (pH 5,5) et neutres (pH 7,5). Pour chacun de ces pH, deux milieux expérimentaux ont été considérés : un milieu contenant des bactéries nitrifiantes et un autre dépourvu de bactéries. Enfin, une

solution nutritive préparée selon le protocole de Trigo et al. (2006) a été ajoutée dans les béchers afin d'assurer la survie des bactéries et de permettre la désorption biologique de l'azote ammoniacal.

2.2.3.2 Cinétique de désorption

La cinétique de libération de l'azote ammoniacal a été étudiée sur toute la durée de l'essai, sur la base d'échantillons prélevés tous les trois jours. Une série d'analyses est effectuée sur les échantillons prélevés pour identifier et quantifier les formes d'azote inorganique (ammonium, nitrates, nitrites, azote inorganique total) présentes dans les milieux de l'essai, dans le but d'approfondir la compréhension du mécanisme de relargage de la clinoptilolite au fil du temps.

2.2.3.3 Calcul du taux de désorption

La quantité d'ammonium relargué par la clinoptilolite désorbée est essentielle pour quantifier le relargage de l'ammonium par la clinoptilolite après adsorption. Il indique quelle proportion de l'ammonium adsorbé a pu être relarguée par la clinoptilolite dans l'eau dans un certain temps, permettant d'évaluer le potentiel d'utilisation de la clinoptilolite pour un usage environnemental ou agricole. Il est déterminé par l'équation :

$$T_{désorption} (\%) = \frac{(N - NH_4^+_{initial} - N - NH_4^+_{mesuré})}{(N - NH_4^+_{initial})} * 100 \quad (2.2)$$

où :

- $T_{désorption}$: taux de désorption (%);
- $N - NH_4^+_{initial}$: concentration en azote ammoniacal au début de l'expérience (mg/L);
- $N - NH_4^+_{mesuré}$: concentration en azote ammoniacal à un jour quelconque au cours de l'expérience (mg/L).

2.2.4 Expérience de germination

L'étude de la germination a été réalisée sur des semences de laitue afin d'observer si les différentes formes de clinoptilolite ont un effet inhibiteur sur leur germination. Elle est faite selon la méthode 8220.C (Gorsuch et al., 1990; Wang et al., 1990; US Environmental Protection Agency 1985) par dénombrement des semences germées au bout de sept jours.

2.2.4.1 Préparation des milieux de culture

L'essai est réalisé dans des boîtes de Petrie de 100 mm de diamètre, dans lesquelles sont introduites deux feuilles de papier filtre servant de substrat pour les plantes, sur lesquels sont rajoutés de la clinoptilolite. Quatre séries d'échantillons ont été préparés : série 1 (témoin), série 2 (clinoptilolite naturelle), série 3 (clinoptilolite calcinée) et série 4 (clinoptilolite calcinée enrichie en azote). Chaque série en dehors du témoin comprend quatre échantillons pour des masses de clinoptilolite de 0,25 g, 5,0 g, 10 g et 25 g en triplicata. L'échantillon témoin est également réalisé en triplicata, avec pour substrat du papier filtre uniquement. Une solution tampon à pH 7,3, préparée à l'eau distillée et ajustée à de l'hydroxyde de sodium concentré à 0,02 N, a permis d'humidifier les Petries pour aider à la germination, du début à la fin de l'expérience.

2.2.4.2 Conditions expérimentales

Les échantillons sont introduits dans un incubateur à $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière, et sont humidifiés tous les deux jours. Un total de 15 graines de laitues sont disposées de manière uniforme dans chaque boîte Petrie pour l'expérience.

2.2.4.3 Critères d'évaluation

Le test est évalué en déterminant le taux de germination des graines dans toutes les boîtes de Petrie. La taille des racines et des graines sont les paramètres permettant de conclure si la graine a germé ou non. Une graine est considérée comme germée lorsque la longueur des racines dépasse 0,5 mm et que celle des tiges est supérieure à 0,2 mm, indiquant ainsi une germination effective. Ensuite, le taux de germination est déterminé par le rapport des plantules germées sur le nombre total de graines semées. Pour chaque Petrie, le taux de germination est déterminé selon l'équation :

$$\%G = \frac{N}{N_t} * 100 \quad (2.3)$$

où :

- %G : taux de germination;
- N : nombre de graines germées;
- N_t : nombre initial de graines semées.

Le test de germination est validé par l'échantillon témoin qui doit présenter 90 % de germination des graines semées.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

Ce chapitre présente en premier lieu les caractéristiques de la clinoptilolite, ensuite son comportement en adsorption vis-à-vis de l'ammonium. Puis, il explore la libération de cet ammonium dans des conditions naturelles. Enfin, il présente l'essai de toxicité de la clinoptilolite enrichie en ammonium sur la germination d'une espèce végétale, la laitue.

3.1 Analyses de structure

3.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure 3.1 présente morphologie de surface de la clinoptilolite. Elle présente une surface irrégulière composée à la fois de particules amorphes et de cristaux en forme de pavés, d'une taille inférieure à 10 μm . Avec un grossissement accru, l'échantillon montre une rugosité et une irrégularité plus manifeste, caractérisée par des cristaux dispersés. Cette structure renvoie à une surface poreuse contribuant à la mise en évidence des sites, bénéfiques pour l'adsorption des éléments.

La composition chimique élémentaire de la clinoptilolite a été déterminée par cartographie EDS de la microscopie électronique à balayage. L'analyse montre que la clinoptilolite contient les éléments Si, Al, Mg, Na, Ca, K, Mg et Ti en majorité les éléments Mn S Fe O et C (Figure 3.2). Le Tableau 3.1 présente la composition en masse de ces éléments. L'intensité relative du silicium est plus grande que celle de l'aluminium. La clinoptilolite comprend majoritairement de silicium, aluminium sodium et potassium comme constituants primaires. Le Ca, Na et K représentent ensemble 7,29 % en masse dans la clinoptilolite, ce qui lui confère un nombre important de sites échangeables, bénéfiques à l'adsorption d'ammonium.

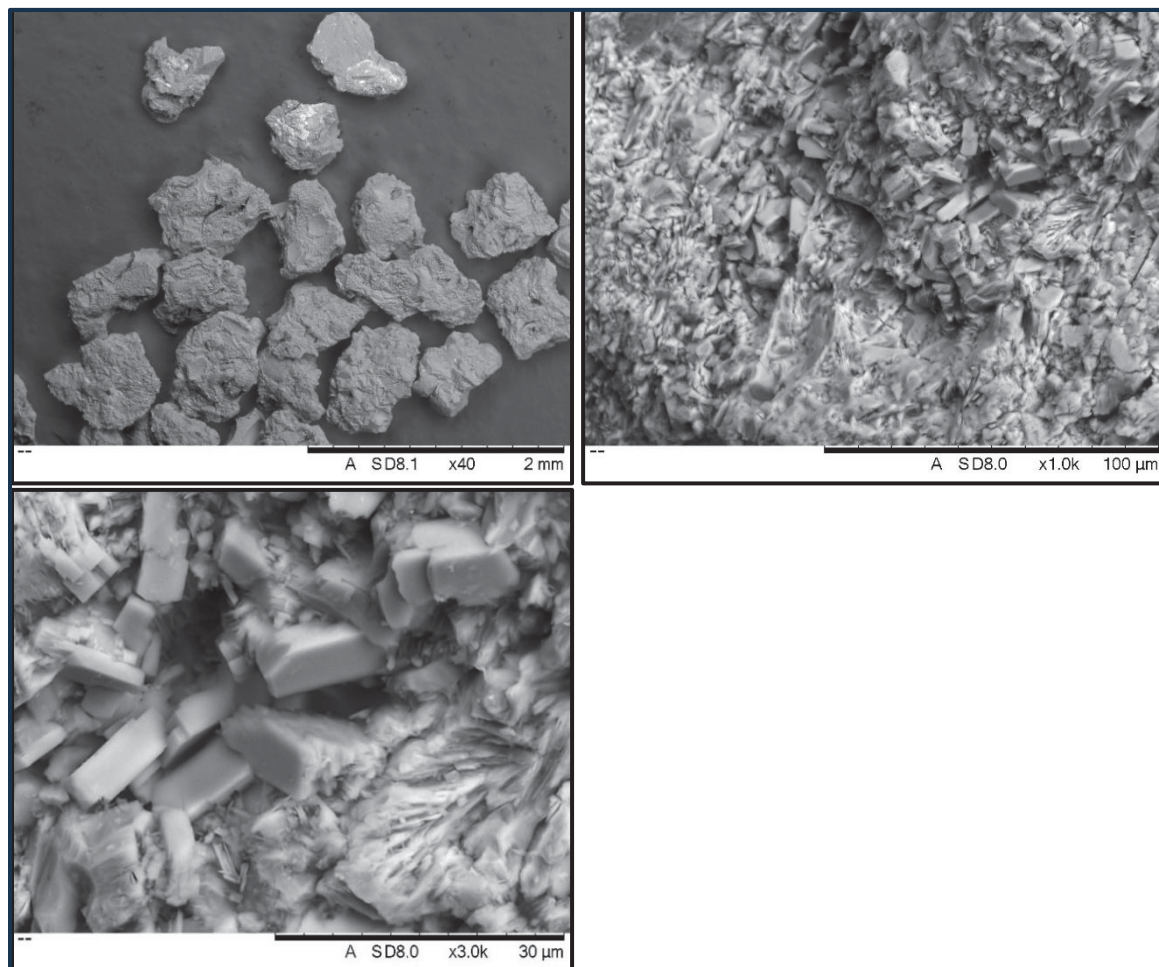


Figure 3.1 Microscopie électronique à balayage de la clinoptilolite (grossissement 40, 1000 et 3000)

Tableau 3.1 Récapitulatif de la composition chimique en masse de la clinoptilolite

Élément	Al	Si	K	Na	Ca	O	C	Fe	Mg	Ti	Mn	S
Masse (%)	2,83	18,91	2,78	1,06	3,45	25,19	0	4,49	1,08	0,40	0,01	1,30

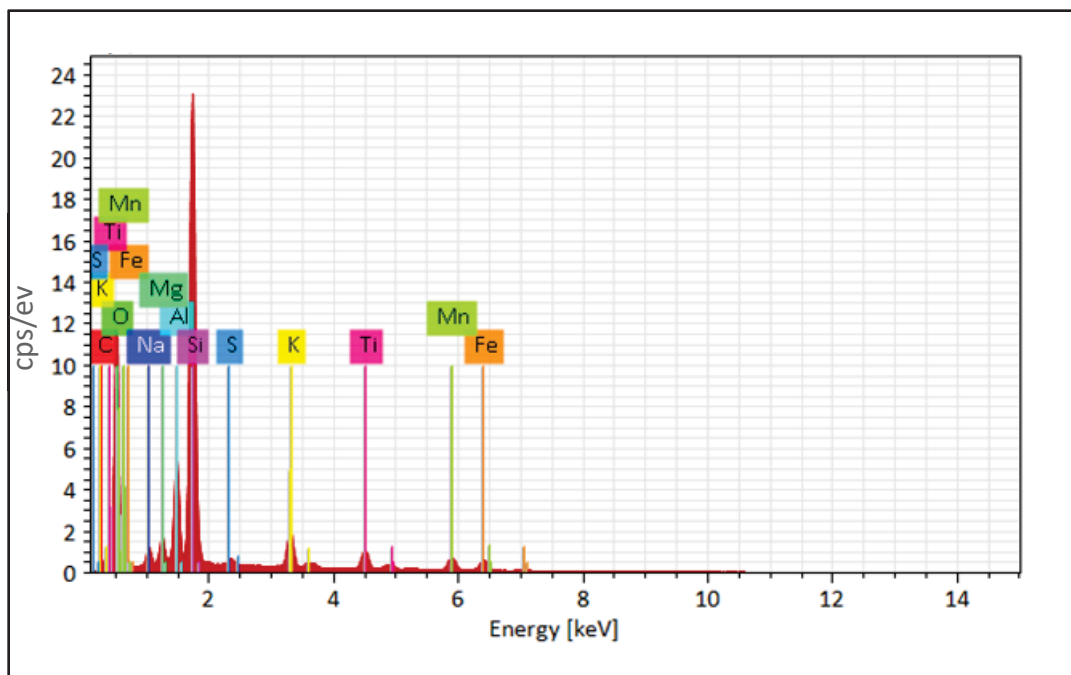


Figure 3.2 Spectres MEB/EDS analyse élémentaire clinoptilolite

3.1.2 Diffraction aux rayons X (DRX)

L'analyse DRX de l'échantillon de clinoptilolite a été réalisée pour examiner sa forme cristalline constitutive. La formule chimique de l'échantillon renseigné par cette analyse est $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, indiquant qu'il s'agit de clinoptilolite sodique-potassique-calcique, de la sous famille des heulandites. Le spectre DRX de l'échantillon présente de larges pics entre 5 et 35° à 2θ , notamment à 9.99° 11.84°, 22.50° 25.65° 26.81° 28.12° et 29.53°, correspondent aux pics de clinoptilolite qui constitue la phase cristalline principale. D'autres pics plus fins avec une intensité moins importante sont apparus simultanément, correspondant cette fois aux pics de sodium-potassium-calcium-cadmium-aluminium (Figure 3.3).

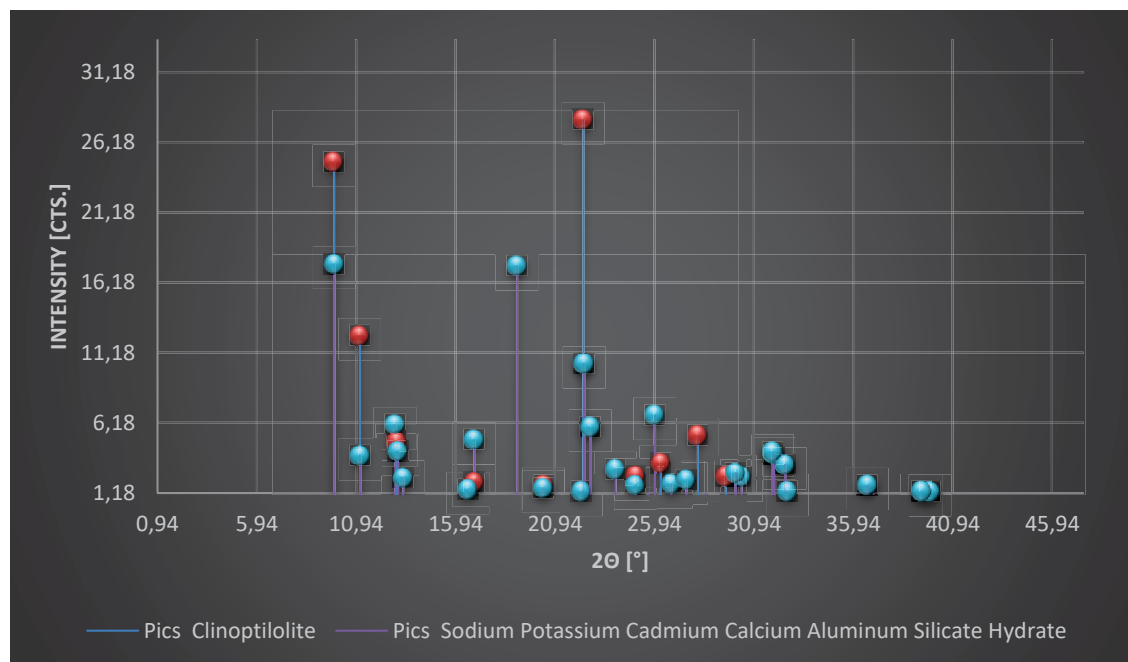


Figure 3.3 Éléments majeurs spectres DRX clinoptilolite

3.1.3 Spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR a permis d'observer les changements structuraux dans la clinoptilolite après activation thermique. La calcination à 200 °C indique avoir un impact significatif sur les groupes fonctionnels de la clinoptilolite (Figure 3.4).

La forme naturelle de clinoptilolite présente un large pic qui est conservé dans la forme calcinée entre 950 et 1100 cm^{-1} , correspondant aux vibrations des liaisons Si-O. Il en est de même pour le pic à 650 cm^{-1} correspondant aux liaisons Al-O. Le fait que ces pics soient semblables dans la forme naturelle et calcinée de la clinoptilolite indiquent que sa structure de base constituée d'aluminium et silice reste inchangée.

Un pic à environ 1600 cm^{-1} correspond aux vibrations des molécules d'eau, est présent dans la forme naturelle mais disparaît après calcination calcinée, indique que la calcination élimine les molécules d'eau du cadre clinoptilolitique. De plus, des pics apparaissent sur une large plage entre 1800 et 2400 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations des groupes carbonyle (C=O) peuvent

témoigner la présence de CO_2 , initialement absents sur le spectre de la clinoptilolite naturelle. En revanche, les groupes hydroxyle (O-H) disparaissent, indiquant que la calcination entraîne des transformations et des substitutions des éléments de la structure de la clinoptilolite.

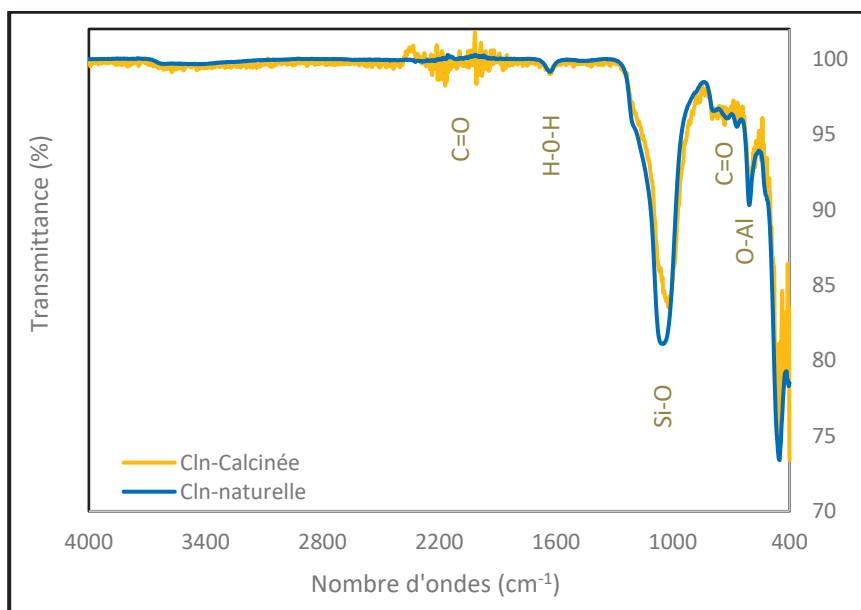


Figure 3.4 Spectres FT-IR de clinoptilolite naturelle et calcinée

3.2 Activation de la clinoptilolite

3.2.1 Activation acide

L'activation acide de la clinoptilolite a été réalisée avec des concentrations variées d'acide chlorhydrique allant de 0,05 N à 1,0 N. La Figure 3.5 présente les concentrations résiduelles d'ammonium en solution lors de l'adsorption par la clinoptilolite activée à l'acide. Au fur et à mesure que la concentration en acide dans la clinoptilolite augmente, l'enlèvement d'ammonium est moins efficace au vu des concentrations à l'équilibre. De même, une faible concentration en acide n'a pas un meilleur effet sur l'adsorption par la clinoptilolite. Le meilleur enlèvement d'ammonium en solution (82,4 %) a été obtenue avec une concentration

d'acide chlorhydrique à 0,1 N. En effet, l'activation de la clinoptilolite à l'acide a permis de greffer des ions H^+ aux sites d'adsorption afin qu'ils soient facilement substitués par l'ammonium lors du processus d'adsorption. De plus, elle a permis de dissoudre les impuretés contenues dans la clinoptilolite. Ainsi, les concentrations élevées en acide lors de l'activation n'améliorent pas la capacité d'adsorption de la clinoptilolite, au contraire peuvent fragiliser les liaisons de sa structure, entraînant la réduction des sites d'adsorption. Cependant, l'application des concentrations plus fortes d'acide lors de ce processus n'améliore pas la capacité d'adsorption de la clinoptilolite. Il en est de même pour les concentrations faibles (exemple 0,05 N). De plus, la clinoptilolite récupérée à la fin de l'activation acide a présenté des particules de plus en plus fines à mesure que la concentration d'acide appliquée était élevée, indiquant que le traitement affecte d'une certaine manière la structure interne du matériau.

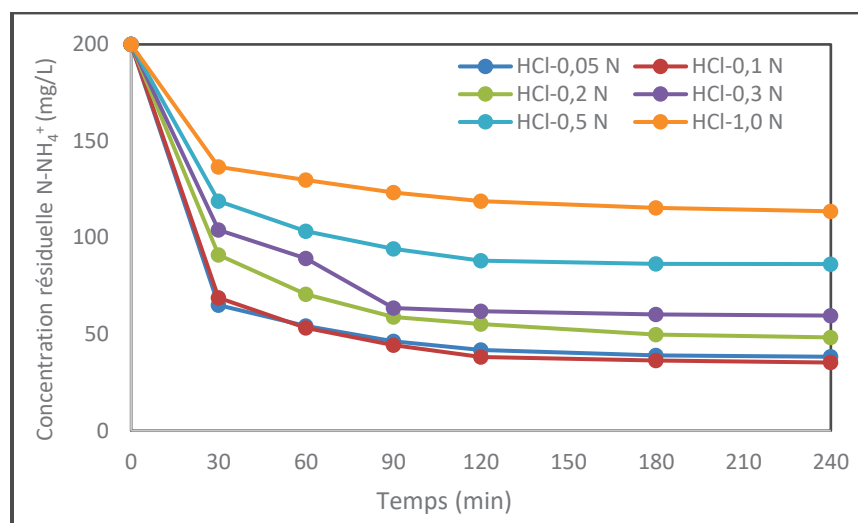


Figure 3.5 Effet de la concentration d'acide chlorhydrique (0,05 à 1,0 N) sur clinoptilolite

3.2.2 Activation thermique

L'activation thermique a été réalisée à des températures croissantes (entre 100 °C et 500 °C) afin d'améliorer l'adsorption de l'ammonium. Les résultats de ce processus sont illustrés par la Figure 3.6. Cette modification indique un enlèvement effectif de l'ammonium, meilleur avec la clinoptilolite soumise à des températures relativement basses. Contrairement à ce qui était

attendu, l'adsorption à la clinoptilolite calcinée à 200 °C est plus efficace que celle à des températures plus élevées, et même pour la clinoptilolite calcinée à 100 °C. La température optimale de calcination de la clinoptilolite se situe entre 200 °C et 250 °C.

D'après l'analyse chimique de la clinoptilolite, elle contient une bonne proportion d'eau en masse. La calcination entre 100 °C et 300 °C entraîne principalement l'évaporation des molécules d'eau et la destruction des groupes hydroxyle (O-H) de sa structure, permettant d'augmenter la quantité de pores libres bénéfiques pour l'adsorption. À plus de 300 °C, les liaisons du cadre de la clinoptilolite commencent à se rompre (Si-O, Al-O), entraînant sa fragilité, voire sa destruction complète, rendant le processus d'adsorption inefficace comme l'indique la figure 3.6.

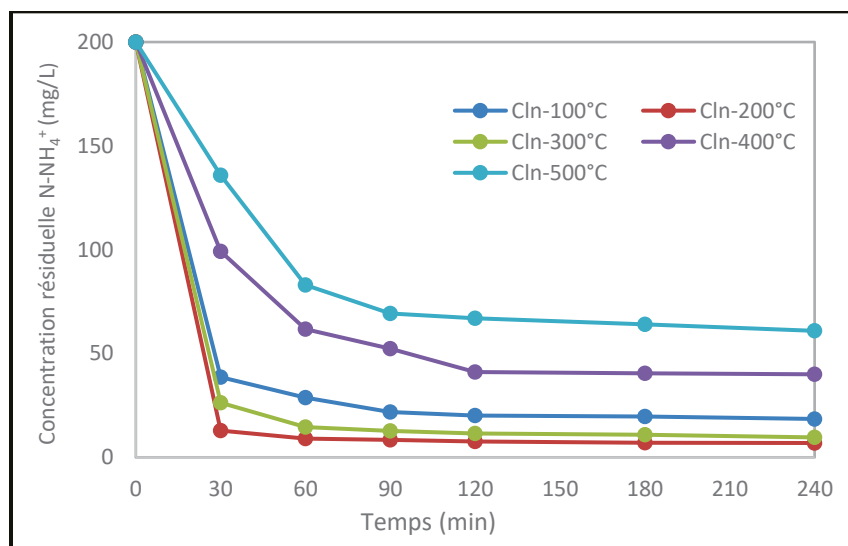


Figure 3.6 Effet de la température d'activation (100 °C à 500 °C) durant 3 h l'adsorption en ammonium de la clinoptilolite

3.2.3 Activation acido-thermique

Au vu des résultats de l'activation acide d'une part et thermique d'autre part, les échantillons de clinoptilolite ayant montré la meilleure adsorption sont ceux qui ont été combinés dans cette partie (HCl-0,1 N, 200°C). L'échantillon ayant subi l'activation acido-thermique est nommé Cln-HCl-Calcinée. Il présente un enlèvement d'ammonium moins important que ceux ayant subi l'activation acide ou thermique seule (Figure 3.7). Ainsi, la combinaison des deux procédés d'activation ne confère pas à la clinoptilolite une meilleure efficacité dans l'enlèvement de l'ammonium.

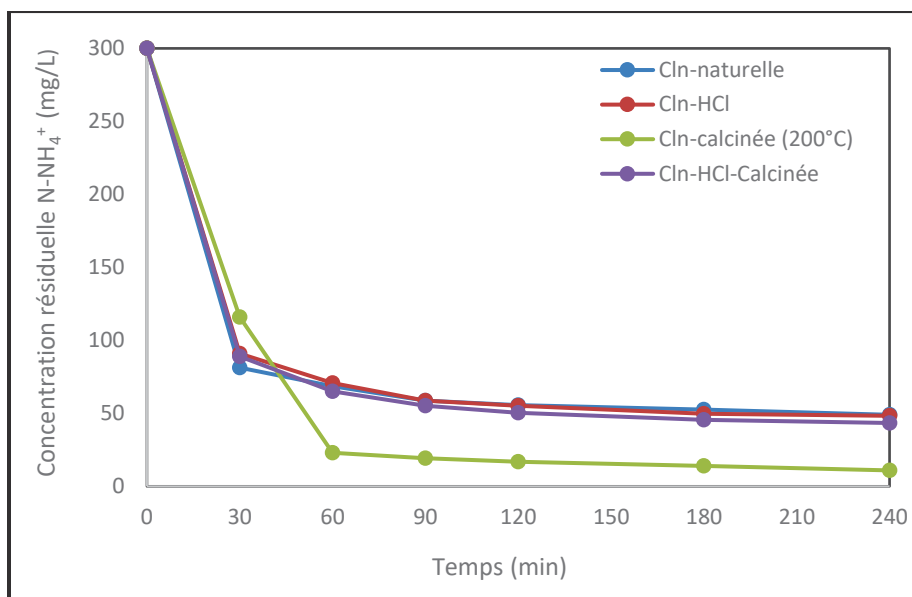


Figure 3.7 Comparaison clinoptilolite naturelle et ses formes activées pour l'adsorption d'ammonium lorsque 1 g de clinoptilolite est introduite dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 300 mg/L

Pour la suite de cette étude, la clinoptilolite calcinée à 200 °C est celle qui a été utilisée. Elle a été sélectionnée sur la base des résultats issus de la comparaison entre la clinoptilolite naturelle et celle qui a subi une activation.

3.3 Adsorption

3.3.1 Temps de contact

La Figure 3.8 montre la variation de la quantité d'ammonium résiduel dans l'eau en fonction du temps. L'adsorption par la clinoptilolite est plus importante durant les 30 premières minutes, où l'efficacité atteint environ 93 %, correspondant à la quasi-totalité de la réaction. Puis, elle augmente légèrement jusqu'à 97 % et se stabilise à partir de 120 min. Cette évolution indique l'atteinte de l'état d'équilibre à partir de 90 min, traduisant l'occupation progressive des sites d'adsorption disponibles en surface et dans la structure microporeuse de la clinoptilolite. Au début de la réaction la majorité des sites étant libres, l'ammonium se fixe rapidement ce qui explique la forte efficacité initiale. Par la suite, ils se raréfient et le reste du temps contribue à combler les sites libres, expliquant ainsi la progression de la courbe vers un plateau. La saturation de la clinoptilolite activée arrive ainsi dans les 120 premières minutes, représentant le temps nécessaire à l'obtention de conditions d'équilibre du système étudié.

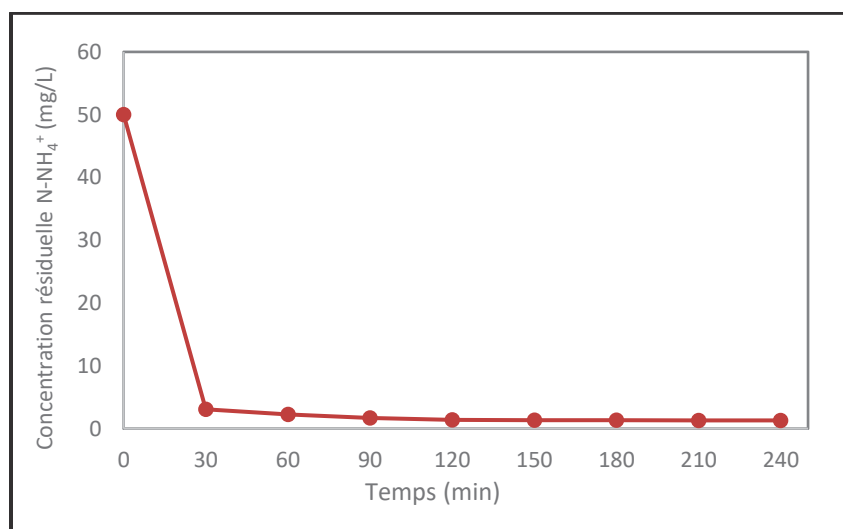


Figure 3.8 Effet du temps de réaction sur l'adsorption d'ammonium en 240 min (lorsque 1 g de clinoptilolite est introduit dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 50 mg/L N-NH₄⁺ ; agitation à 150 tours/min)

3.3.2 Concentration initiale en ammonium

La Figure 3.9 illustre la variation de la concentration résiduelle d'ammonium en solution en fonction du temps. Elle diminue considérablement dans les 30 premières minutes pour les concentrations les plus faibles, et dans les 60 min pour les plus importantes, puis se stabilise. L'ammonium fixé à la surface de la clinoptilolite occupe progressivement les cavités de cette dernière et lorsque celles-ci sont pleines, l'état d'équilibre de la réaction est atteint. Les résultats expérimentaux montrent que l'équilibre est atteint plus rapidement avec les concentrations initiales en ammonium les plus faibles (50, 100, 150 et 200 mg/L N-NH_4^+) avec une efficacité plus importante, contrairement à celles qui sont les plus élevées (250 et 300 mg/L N-NH_4^+). L'adsorption varie en raison de l'équilibre entre la disponibilité des sites d'échange et la concentration d'ions ammonium. Plus la concentration initiale est élevée, plus le nombre d'ions ammonium présents est grand, ce qui augmente la quantité adsorbée par la clinoptilolite jusqu'à une concentration limite après laquelle l'adsorption ne progresse plus, indiquant que les sites d'adsorption sont comblés. Ainsi, la quantité d'ammonium adsorbé par la clinoptilolite augmente avec la concentration initiale d'ammonium, mais son efficacité diminue.

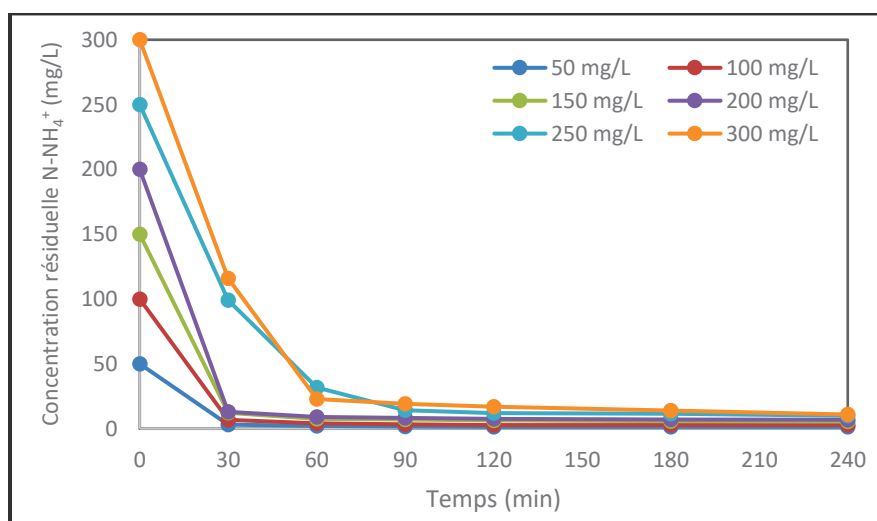


Figure 3.9 Effet de la concentration sur l'adsorption de l'ammonium en 180 min (lorsque la concentration initiale : 50, 100, 150, 200, 250 et 300 mg/L N-NH_4^+ ; agitation à 150 tours/min)

3.3.3 Effet du pH

La Figure 3.10 représente la capacité d'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite calcinée à 200 °C en fonction du pH. L'adsorption de la clinoptilolite est maximale à pH 6,0 avec une efficacité d'environ 96 %. En effet, la surface de la clinoptilolite est négativement chargée, favorisant l'attraction électrostatique avec les cations notamment l'ion ammonium (NH_4^+). En-dessous de 6,0 l'adsorption de l'ammonium est effective mais faible, car les cavités de la clinoptilolite sont majoritairement occupées par les ions H^+ qui rentrent en compétition avec les ions NH_4^+ , rendant difficile leur accès à la structure. Il en est de même pour le pH entre 6,0 et 9,0 où la capacité d'adsorption diminue. Elle est probablement due à la présence de certains cations comme K^+ , Na^+ qui occupent partiellement les cavités de la clinoptilolite et rentrent également en compétition avec l'ammonium, rendant ainsi son adsorption difficile. En plus, à pH au-dessus de 9,0 l'ammonium passe progressivement sous forme d'ammoniac (NH_3), qui n'a pas d'affinité avec la clinoptilolite, justifiant la décroissance de l'adsorption. Ainsi, le pH agit de manière directe sur l'échange entre les ions présents dans le milieu.

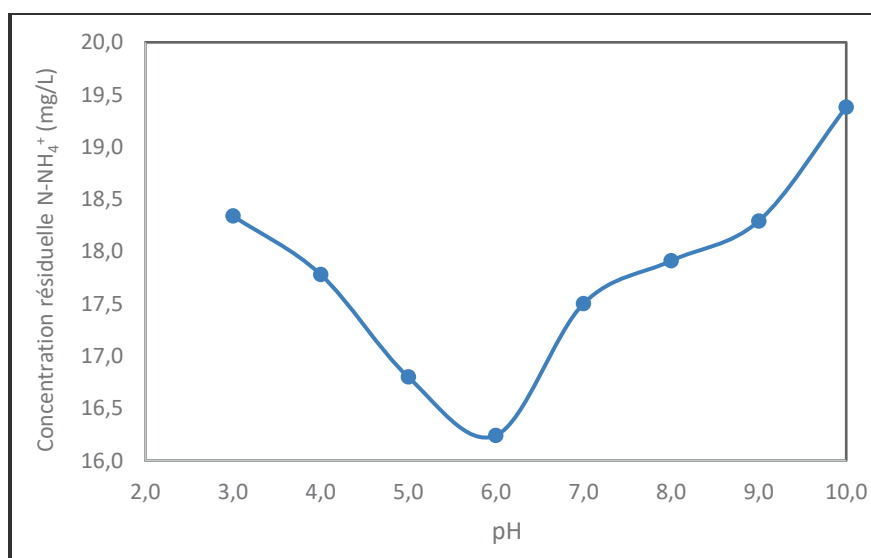


Figure 3.10 Effet du pH sur l'adsorption d'ammonium en 120 min (lorsque la concentration initiale est 200 mg-N/L, agitation à 150 tours/min)

3.3.4 Effet du dosage de la clinoptilolite

Les résultats de l'effet de la quantité de clinoptilolite pour l'adsorption de l'ammonium sont résumés par la Figure 3.11. Une diminution de l'ammonium en solution est observée pour les faibles masses de clinoptilolite, mais avec une concentration résiduelle plus élevée que lorsque la quantité de clinoptilolite est augmentée. Ainsi, les masses plus élevées d'adsorbant éliminent davantage l'ammonium, qui atteint des concentrations résiduelles négligeables. Les essais montrent que l'efficacité d'enlèvement de l'ammonium avoisine 75 % lorsque la masse appliquée est de 0,25 g, augmente jusqu' à 97 % pour une masse de 2 g, et atteint les 99 % sans plus augmenter même lorsque des masses plus grandes (10 g) sont employées. Les doses croissantes de clinoptilolite augmentent directement l'efficacité d'adsorption, car il y a davantage de sites d'adsorption disponibles pour capter les ions ammonium (NH_4^+). La masse optimale de clinoptilolite obtenue des expériences est 2 g/L. Au-delà de cette quantité, l'adsorption ne s'améliore plus malgré l'ajout d'adsorbant, indiquant qu'il y a probablement une accumulation des sites d'adsorption, qui n'entraîne pas une meilleure adsorption. Ainsi, ces résultats indiquent que l'augmentation de la quantité de clinoptilolite au-delà d'un seuil donné n'améliore pas l'adsorption de l'ammonium.

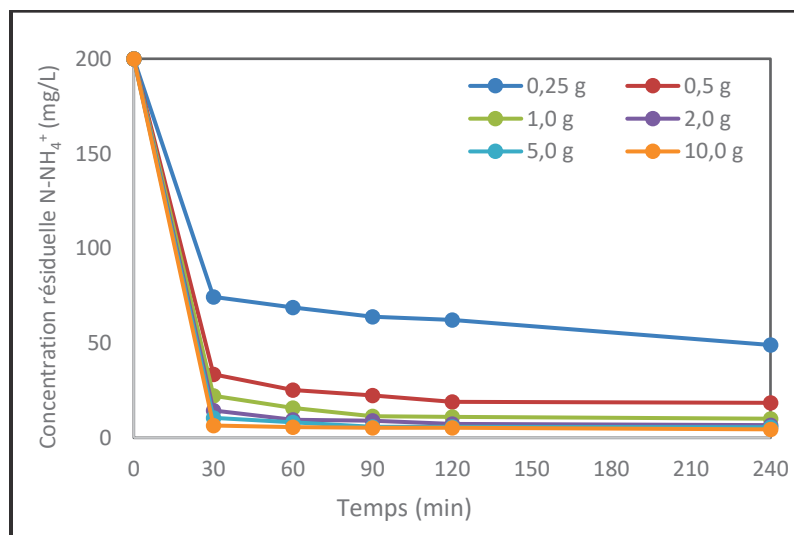


Figure 3.11 Effet de la quantité de clinoptilolite sur l'adsorption d'ammonium en 120 min (lorsque 1,0 g de clinoptilolite est introduit dans 50 mL de solution d'ammonium concentrée à 200 mg/L N-NH_4^+ , agitation à 150 tours/min)

3.3.5 Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques obtenus de l'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite calcinée sont présentés à la Figure 3.12. L'analyse des résultats met en évidence une cinétique de pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation R^2 égal à 1,00, indiquant que le phénomène d'adsorption est régi par un échange entre le NH_4^+ et les cations présents à la surface de la clinoptilolite. En revanche, le modèle de pseudo-second ordre avec $R^2 = 0,83$ indique qu'il y a une physisorption minoritaire lors du phénomène d'adsorption (Figure 3.12 b).

Au cours des premières minutes de la réaction, la quantité d'ammonium adsorbé est élevée en raison de la disponibilité des sites d'adsorption et de la forte affinité avec l'ammonium. Ensuite, la vitesse d'adsorption diminue progressivement révélant une diminution des sites d'échange dans le matériau (Yadav et al., 2022; Vocciante et al., 2018). Cette compréhension du comportement cinétique permet de définir le temps de contact nécessaire pour maximiser le rendement du traitement.

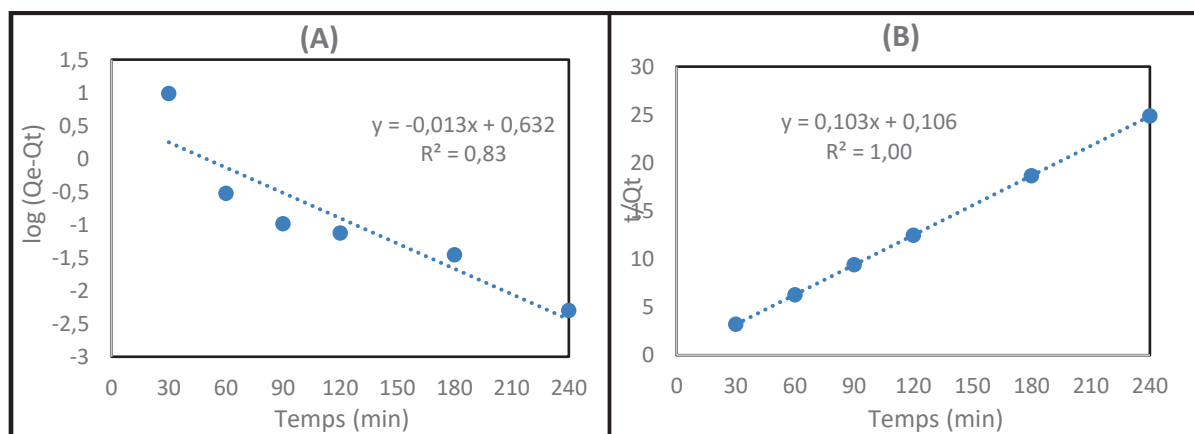


Figure 3.12 Cinétique d'adsorption de l'ammonium. (A) Modèle linéaire de premier ordre; (B) Modèle linéaire de second ordre

3.3.6 Isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour analyser le comportement d'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite calcinée de la présente étude, permettant d'évaluer la nature de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les résultats d'adsorption obtenus à partir des données d'équilibre à 120 min sont présentés par la Figure 3.13. L'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite montre une bonne affinité avec les deux isothermes de Langmuir et Freundlich. En considérant le coefficient de corrélation R^2 , respectivement de 0,994 et 0,989 pour l'isotherme de Langmuir et celui de Freundlich, les résultats indiquent que l'expérimentation de cette adsorption suit l'isotherme de Langmuir. Ce dernier est ainsi caractéristique de l'adsorption monocouche.

Cependant, la droite de tendance pour le cas spécifique de l'isotherme de Freundlich passe par tous les points d'équilibre, avec un coefficient de corrélation légèrement plus faible mais acceptable. La conformité avec ce modèle indique que l'ammonium s'adsorbe sur une surface hétérogène avec des sites aux énergies différentes (Yadav et al., 2023), contrairement au modèle de Langmuir. Ainsi, l'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite dans la présente étude est compatible avec les deux modèles (Langmuir et Freundlich) permettant de conclure qu'il s'agit d'une adsorption multicouche avec une distribution des sites d'échange et des interactions variées (He et al., 2022), ce qui est cohérent avec la nature complexifiée de la surface de la clinoptilolite.

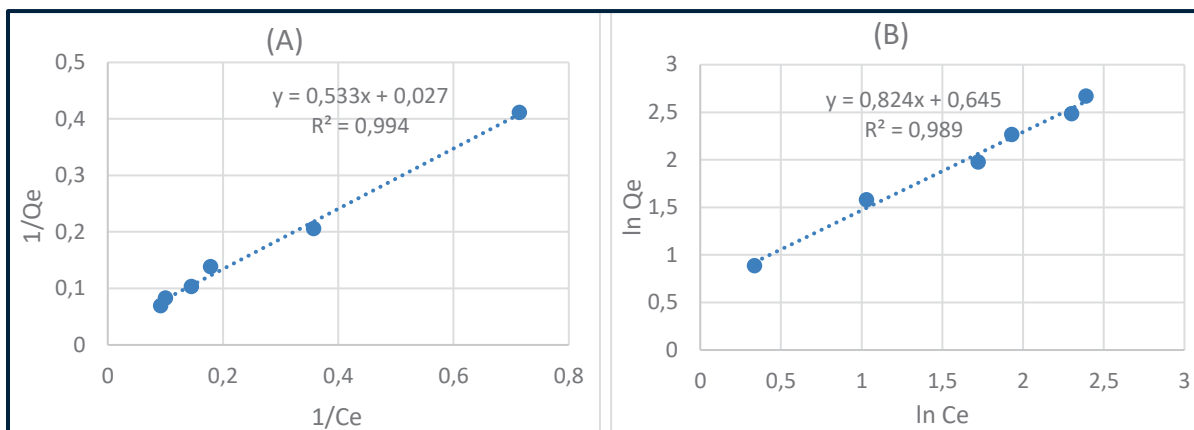


Figure 3.13 Isothermes d'adsorption d'ammonium par la clinoptilolite calcinée. (A) isotherme Langmuir; (B) isotherme Freundlich.

3.4 Désorption

L'étude menée sur un mois a porté sur la désorption de l'ammonium de la clinoptilolite, sans ajout de sels pouvant influencer le processus. Elle visait à observer la libération de l'ammonium en solution par l'analyse de l'azote ammoniacal, des nitrates et des nitrites en solution. Pour comprendre les conditions naturelles de ce phénomène, l'étude a été menée sous variation de quelques propriétés environnementales notamment la présence ou absence de bactéries nitrifiantes, et des niveaux de pH représentant les sols acides (5,0) et neutres (7,5) basé sur la littérature, permettant ainsi de comprendre la désorption dans des conditions représentatives. La Figure 3.14 présente les résultats de cet essai.

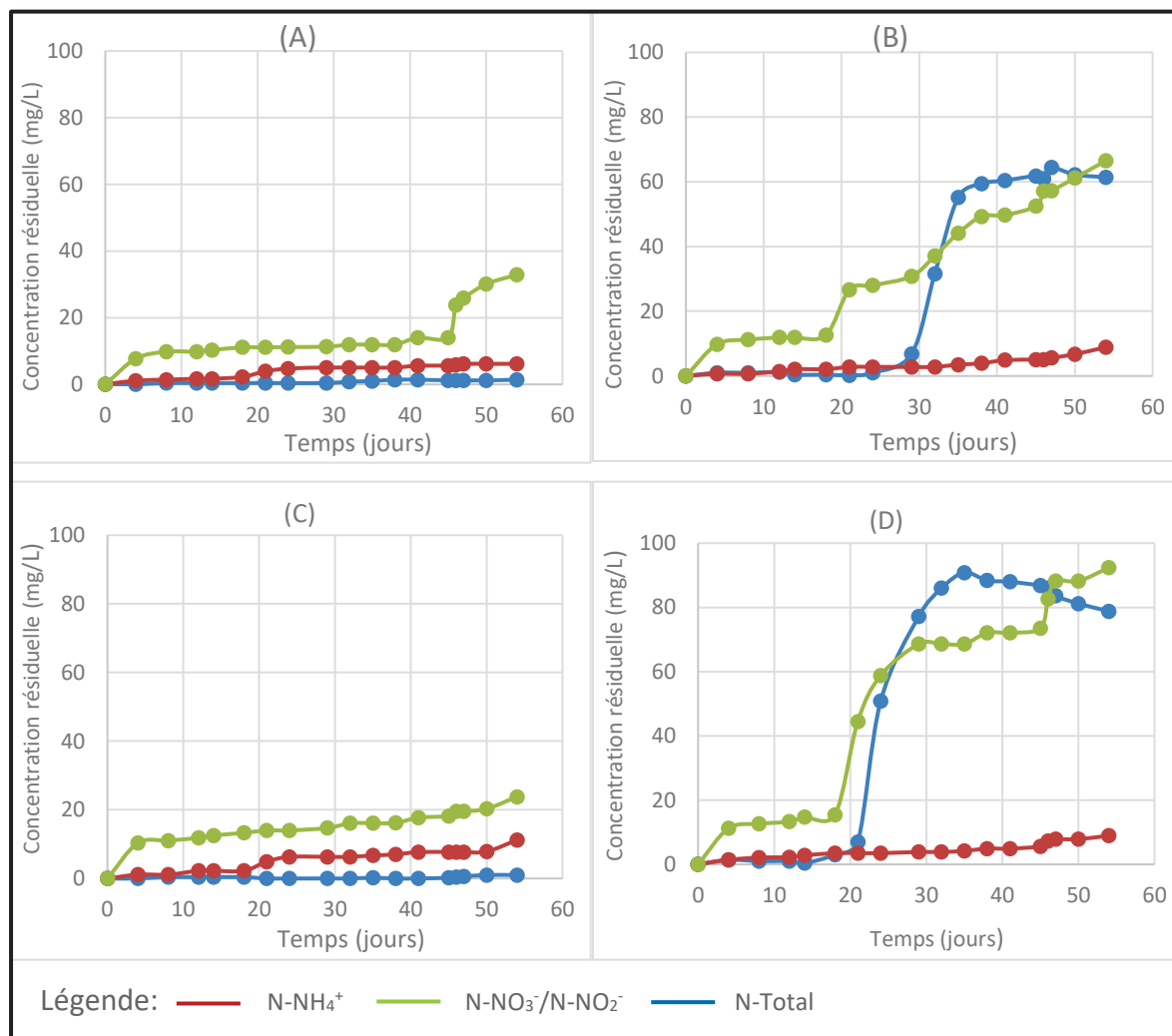


Figure 3.14 Effet du pH du milieu et des bactéries sur désorption d'ammonium par la clinoptilolite dans l'eau agitée à 100 tours/min à température ambiante. A) Absence de bactéries en milieu acide; B) Milieu acide en présence de bactéries; C) Absence de bactéries

Dans le milieu dépourvu de bactéries, à pH acide (5,0) comme neutre (7,5), la concentration en ammonium augmente progressivement dans le milieu récepteur avec le temps, indiquant un relargage de ce dernier par la clinoptilolite (Figures 3.14 a, 3.14 c). Aussi, une faible teneur inattendue en nitrites/nitrates est observée. Elle peut être l'effet d'une éventuelle contamination négligeable lors des manipulations. Cependant, la teneur en azote inorganique total dans le milieu est grande comparée à celle de l'ammonium et des nitrites/nitrates même additionnée. Cette information emmène le questionnement sur un éventuel effet de volatilisation de

l'azote dans le milieu, ou alors la présence d'une forme d'azote non analysée dans ce travail. La concentration croissante en azote inorganique total au fil du temps, est également un témoin de la désorption effective de l'azote de la clinoptilolite avec une valeur plus importante en milieu acide (32,9 mg/L) qu'en milieu neutre (23,8 mg/L). Quant à la concentration en ammonium, elle est plus grande dans le milieu récepteur acide qu'en milieu neutre, contrairement aux attentes. Ce résultat est en désaccord avec l'hypothèse selon laquelle la désorption de l'ammonium augmente avec le pH du milieu.

L'expérience faite avec des bactéries nitrifiantes présente des variations des concentrations d'éléments variés (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- et N-total (Figures 3.14 b, 3.14 d). Une augmentation progressive de tous ces éléments est observée dans le milieu récepteur avec le temps. La quantité d'ammonium augmente moins que celle des nitrates/nitrites signifiant que la transformation de l'ammonium par les bactéries nitrifiantes est bien effective. L'apparition de nitrates et nitrites se fait au même moment dans les deux milieux de pH, mais la croissance exponentielle de ces éléments prend du retard en milieu acide (au 20^e jour) contrairement au milieu neutre où elle commence dès le 12^e jour. Le niveau de pH dans ce cas a un impact négatif sur la désorption biologique, car l'activité bactérienne est sensible au caractère acide du milieu, qui provoque leur inaction. La désorption se produit relativement bien en milieu neutre avec 90,8 mg/L comme concentration maximale en nitrites/nitrates, contre 64,4 mg/L pour les mêmes éléments cette fois en milieu acide. La désorption biologique de l'ammonium par la clinoptilolite est ainsi meilleure en milieu neutre.

Au cours de l'expérimentation, les nitrites (NO_2^-) sont formés en quantité significative contrairement aux nitrates (NO_3^-) qui reste très faible, voire nulle dans le milieu. La nitrification dans tous les milieux est donc incomplète, car la quantité d'azote présent est préférentiellement converti en nitrites lors de l'expérience. La quasi-absence de nitrates traduit l'arrêt de la nitrification en 1^{re} phase qu'est la nitritation. La limitation de la nitratation peut être influencée par plusieurs facteurs notamment les conditions du milieu (manque d'oxygène,

présence d'ammoniac, répartition des bactéries) ou alors l'inhibition des bactéries responsables de la nitratisation.

Quant au suivi de l'azote total inorganique dans les milieux récepteurs, il suit une évolution incohérente par rapport aux données. Il représente toutes les formes d'azote inorganique additionnées (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) avec des fluctuations indiquant des pertes d'azote. Elles peuvent être dues à une certaine consommation de ce dernier par des microorganismes ou alors il y a une volatilisation.

En résumé, la désorption de l'azote ammoniacal de la clinoptilolite est effective mais faible dans toutes les conditions expérimentales quel qu'en soit le pH. En présence de bactéries nitrifiantes, l'azote relargué par la clinoptilolite prend la forme de nitrates et nitrites, avec une prédominance de nitrites.

3.5 Germination

La germination des graines de laitue a été faite durant 7 jours dans un incubateur à 20 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Les graines sont arrosées aux deux jours d'une solution tampon de pH 7,3. La taille des racines (0,2 cm) et des tiges (0,5 cm) sont les paramètres mesurés sur chaque graine mise à l'expérience, ayant permis de conclure que celle-ci a effectivement germé. Trois séries d'essais ont été réalisées avec la clinoptilolite naturelle, la clinoptilolite calcinée et la clinoptilolite calcinée enrichie en azote ammoniacal. Des masses différentes de clinoptilolite ont été appliquées aux Petries servant d'échantillons de chaque série : 0,5 g, 5 g, 10 g et 15 g. Pour des Petries soumises aux mêmes conditions (arrosées à la même fréquence, même volume d'eau ou proportionnel au besoin du milieu, température identique, etc), les plantules qui germent présentent des différences visibles, dès le 3^e jour de germination. Le constat général est que la quasi-totalité des graines semées ont germé, exception faite pour quelques-unes. La validation a été effectuée sur les Petries ayant servi de témoin qui indiquent ensemble 97 % de germination totale, ce qui est un indicateur de la bonne qualité des graines. La Figure 3.15 illustre le résultat global de cet essai.

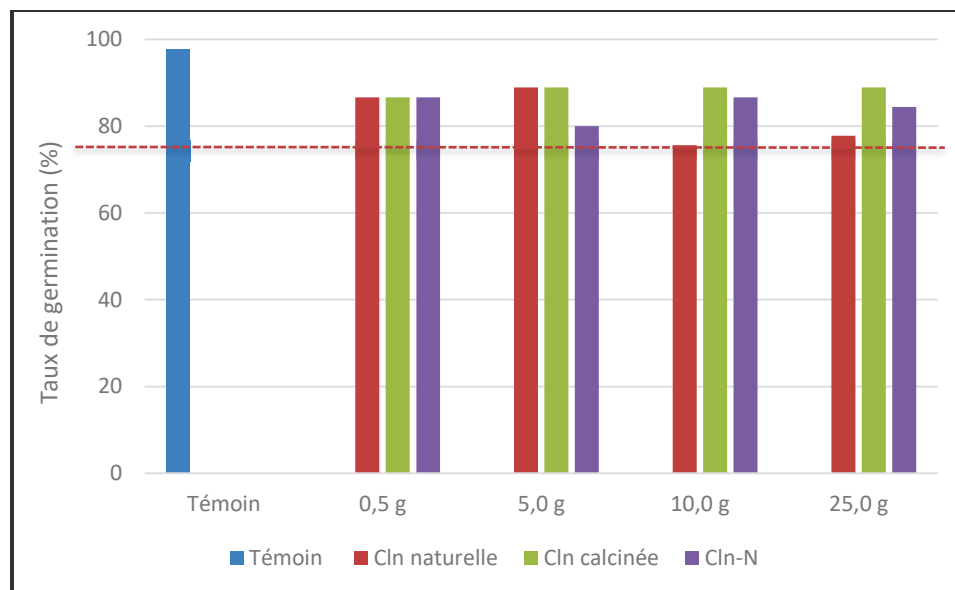
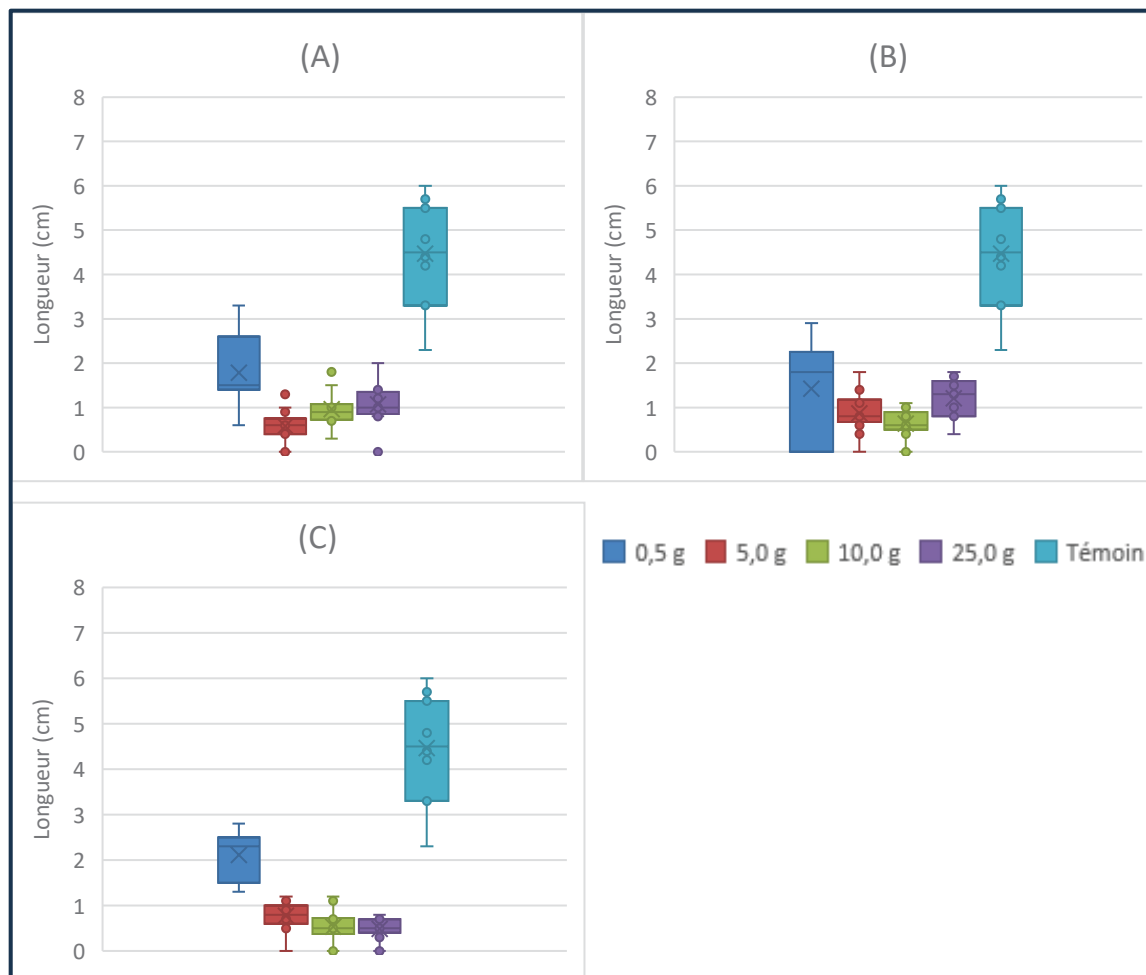


Figure 3.15 Effet des formes de clinoptilolite (naturelle, calcinée et enrichie en azote) sur la germination des graines de laitue

La Figure 3.16 compare la longueur des racines en fonction de la nature et la quantité de clinoptilolite présente dans le milieu. Le constat général est que la longueur des racines diminue avec la quantité de clinoptilolite présente, pouvant être principalement dû à la disponibilité des ressources à proximité (eau, humidité) qui ne pousse pas la racine à aller les chercher plus loin. Toutefois, une quantité importante de clinoptilolite avec une bonne humidité favorise une légère cohésion entre les grains, conduisant à une compacité du substrat rendant moins facile l'allongement des racines des jeunes plantules. Un léger rétrécissement de la longueur racinaire est observé dans tous les Petries avec les masses de 5, 10 et 25 g de clinoptilolite.



s

Figure 3.16 Effet de la clinoptilolite sur les racines des plantules. A) Clinoptilolite naturelle; B) Clinoptilolite calcinée; C) Clinoptilolite enrichie en azote

En ce qui concerne les tiges, elles présentent de bonnes données en présence de clinoptilolite. Pour la clinoptilolite naturelle et calcinée, les tiges sont relativement dans le même ordre de grandeur que le témoin, et ce pour toutes les masses appliquées. Une légère diminution est observée avec l'usage de masses croissantes pour la clinoptilolite enrichie en azote. Pour toutes les formes de clinoptilolite utilisées, la longueur des tiges reste proche de celle du témoin, indiquant que les différentes formes de clinoptilolite n'ont pas d'effet néfaste à la germination et l'évolution des premiers stades de la laitue (Figure 3.17). Cependant la présence d'une grande quantité de clinoptilolite enrichie en azote entraîne forcément une concentration plus

grande d'azote ammoniacal, qui pourrait perturber la croissance des tiges des jeunes pousses de laitue.

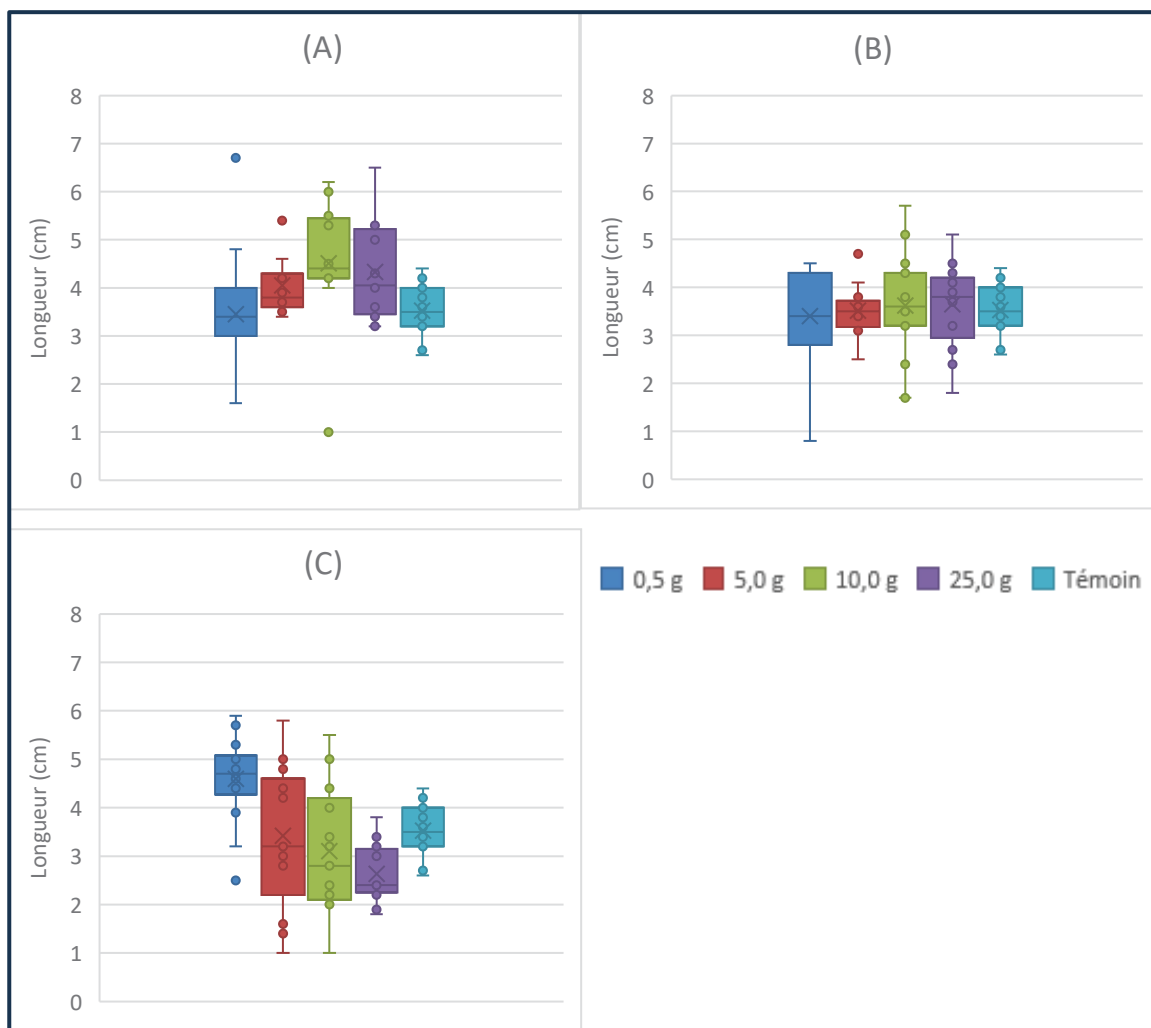


Figure 3.17 Effet de la clinoptilolite sur les tiges des plantules. A) Clinoptilolite naturelle; B) Clinoptilolite calcinée; C) Clinoptilolite enrichie en azote

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Le présent chapitre présente une analyse globale de l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre précédent, en tenant compte des connaissances de la littérature.

4.1 Activation de la clinoptilolite

Les techniques d'activation utilisées dans ce travail ont toutes augmenté la capacité d'adsorption de la clinoptilolite pour l'ammonium. L'activation thermique est celle qui a offert les meilleurs résultats comparés à l'activation acide. La clinoptilolite calcinée entre 200 °C et 300 °C a montré un meilleur enlèvement de l'ammonium, avec un taux de 96,6 et 95,2 % respectivement, par rapport à celle qui a été soumise à des températures plus élevées (400 °C et 500 °C) avec 80,0 et 69,5 %. Après calcination, la porosité de la clinoptilolite a légèrement augmenté, passant de 15,0 % pour la clinoptilolite naturelle à 18,1 % pour sa forme calcinée à 200 °C. Ces résultats confirment que la calcination à température relativement basse permet d'améliorer la porosité de la clinoptilolite par l'élimination de l'eau contenue dans ses pores (Riaz et al., 2024; Fu et al., 2020; Latif et al., 2024).

L'analyse FT-IR a confirmé la destruction des molécules d'eau par la comparaison des spectres de la clinoptilolite naturelle et de sa forme calcinée. Les liaisons Si-O et Al-O caractéristiques du cadre structurel de la clinoptilolite sont restées identiques. La différence observée se situe au niveau des groupes hydroxyles (O-H) qui diminuent, et l'apparition de grandes vibrations associées aux groupes carbonyles (C=O) dans le spectre de la clinoptilolite calcinée (Figure 3.5). De plus, l'analyse DRX a démontré que les phases cristallines constitutives du matériau sont la clinoptilolite accompagnée de sodium potassium, calcium, cadmium, silice et alumine, avant et après l'activation thermique. Il en découle que la calcination à 200 °C et 300 °C n'induit pas de modifications structurelles de la clinoptilolite. Cependant, l'augmentation de la température de calcination à 400 °C et 500 °C réduit le taux d'enlèvement d'ammonium, qui s'explique par une fragilisation des liaisons Si-O et Al-O. Cette opération contribue à détruire

les sites d'adsorption en obstruant les pores et micropores, réduisant ainsi la disponibilité des sites d'adsorption de la clinoptilolite (Hailu et al., 2020; Muhammad et al., 2024).

D'après cette étude, la calcination à 200 °C a augmenté de manière significative la capacité d'adsorption de la clinoptilolite sans affecter ses propriétés internes, permettant de passer de 2,32 à 4,66 mg/g (N-NH_4^+) lorsque la concentration initiale d'ammonium est 200 mg/L dans un volume de 50 mL.

4.2 Adsorption

Les résultats des différentes expériences ont démontré que l'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite est effective. La comparaison des concentrations initiales et résiduelles lors des essais met en évidence une diminution de l'ammonium en solution, traduisant son transfert vers la clinoptilolite. Ce fait a été soutenu par la capacité d'adsorption déterminée par calcul, ainsi que les isothermes d'adsorption qui en découlent.

4.2.1 Implication des isothermes

Les modèles d'isothermes ont démontré une interaction effective entre l'ammonium et la clinoptilolite, avec un coefficient de corrélation, plus élevé pour le modèle de Langmuir (0,989), indiquant un processus d'adsorption multicouche comme montré dans les travaux de Stepova et al. (2023), Fu et al. (2020), Nackhaei et al. (2024). D'un point de vue logique, l'adsorption de l'ammonium par la clinoptilolite dans cette étude est mieux décrite par l'isotherme de Freundlich. La conformité avec ce modèle indique que l'ammonium s'adsorbe sur une surface hétérogène comme l'a indiqué l'analyse MEB, sur des sites aux énergies différentes, relevant la complexité du mécanisme. Ce résultat implique que le processus d'adsorption fait intervenir à la fois les interactions électrostatiques entre l'ammonium et la clinoptilolite et des interactions physiques non explorées dans ce travail.

4.2.2 Importance des paramètres d'adsorption pour la conception

L'usage de la clinoptilolite pour l'enlèvement de l'ammonium des eaux usées peut être envisagée avec une conception qui tient compte de plusieurs paramètres physico-chimiques, qui influencent sa capacité d'adsorption dans un contexte de traitement réel.

La granulométrie de la clinoptilolite joue un rôle dans le processus d'adsorption d'ammonium. Une granulométrie fine expose une grande surface spécifique de l'adsorbant, et vice-versa. La taille des grains utilisée dans ce travail 450-600 μm a certes permis d'adsorber l'ammonium de l'eau, mais des grains plus petits auraient entraîné une meilleure adsorption. Lors de la conception, la taille granulométrique doit permettre de répondre de manière spécifique aux objectifs de traitement.

Sachant que les sites actifs les plus exposés sont ceux qui sont rapidement comblés lors des premiers instants de l'adsorption, les grains plus fins maximisent l'adsorption de l'ammonium mais pourraient entraîner un colmatage rapide, et même des pertes de matière dans le système de traitement, contribuant à limiter le processus d'adsorption. Une granulométrie plus grande permettra de capter une proportion d'ammonium, d'assurer la circulation de l'eau et la stabilité de la couche filtrante.

La cinétique d'adsorption de l'ammonium est influencée par le temps de contact entre la solution et la clinoptilolite activée. Un temps de contact court ne permet pas de capter l'ammonium de manière efficace, et lorsqu'il est long, il ne rend pas plus efficace son adsorption. Cette étude a défini le temps de contact optimal à 120 min, conformément à la littérature (Stepova et al., 2023; Velarde 2023; Nakhaei et al., 2023), en précisant que l'essentiel de la réaction se produit lors des 30 premières minutes. Il permet ainsi de définir le débit d'eau optimal lors de la conception du système de traitement, sachant qu'un écoulement rapide entraîne une adsorption partielle et, un faible débit maximise l'adsorption mais peut compromettre le débit d'eau à traiter.

Le pH de la solution agit sur l'équilibre chimique entre les formes d'ammoniaque NH_4^+ et NH_3 . La capacité d'adsorption optimale de la clinoptilolite s'est révélée à pH 6 dans le cadre de cette étude. Un pH faible affecte l'efficacité de l'adsorption en raison de la prédominance des ions H^+ qui occupent les sites d'adsorption et rentrent en compétition avec l'ammonium (Adinehvand et al., 2016). En milieu basique, l'ammonium se transforme en NH_3 avec ses deux électrons libres, donnant une charge négative à la molécule, qui ne s'associe pas à la clinoptilolite et atténue le phénomène d'adsorption. Le maintien du pH autour de 6 constitue donc une condition sà l'adsorption de l'ion ammonium par la clinoptilolite activée.

La concentration initiale agit sur la capacité d'adsorption de la clinoptilolite. Les résultats expérimentaux ont montré que la capacité d'adsorption de la clinoptilolite augmente avec la charge d'ammonium, mais son efficacité se trouve réduite dans le temps. En effet, une concentration initiale élevée entraîne une saturation rapide des sites actifs de la clinoptilolite, réduisant sa durée d'efficacité et, inversement une concentration modérée favorise l'enlèvement de l'ammonium sur une durée plus longue. La charge initiale en ammonium lors de la conception doit ainsi prise en considération afin d'utiliser la clinoptilolite sur une durée maximale qui lui permet de garder une bonne efficacité, tout en minimisant les interventions de remplacement ou de régénération de la couche d'adsorption qui engendrent des coûts.

La quantité de clinoptilolite disponible dans le milieu joue également un rôle essentiel dans l'efficacité d'adsorption de l'ammonium. Tout comme dans la littérature (Lin et al., 2009; Huang et al., 2018; Nakhaei et al., 2023; Shah et al., 2024), les doses croissantes de clinoptilolite augmentent directement l'efficacité d'adsorption, car il y a davantage de sites disponibles pour capter l'ammonium (NH_4^+). Les résultats expérimentaux ont indiqué que la masse optimale de clinoptilolite à appliquer pour l'enlèvement d'ammonium est 2 g/L, à partir de laquelle l'efficacité est maximale. Au-delà de cette quantité l'adsorption ne s'améliore plus malgré l'ajout d'adsorbant, indiquant possiblement une accumulation des sites d'adsorption, qui n'augmente pas l'efficacité de la réaction. Ainsi, la définition de la dose optimale de clinoptilolite qui assure une bonne performance du traitement à une utilisation efficiente du matériau est importante. Pour un système de traitement à grande échelle, une grande quantité

de clinoptilolite va générer des coûts excessifs, pour une efficacité constante. En revanche, une quantité suffisante peut entraîner une saturation rapide et demander des opérations fréquentes de régénération.

La présence d'autres cations tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} représente un défi pour l'usage de la clinoptilolite en conditions réelles. Ils peuvent occuper une partie importante des sites actifs de la clinoptilolite et induire une compétition avec l'ammonium qui limite son adsorption. La composition élémentaire (EDS) de la clinoptilolite activée a indiqué qu'elle contient les éléments Fe, Na, Al, K, Ca, Mg, qui font d'elle un minéral riche en cations échangeables. En présence d'ammonium, leur ordre d'affinité avec le cadre de la clinoptilolite est le suivant : $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$ (Voccianti et al., 2018; Marco et al., 2018). Si en plus, l'eau en entrée est riche en ces éléments compétitifs, l'efficacité de la clinoptilolite pourrait être diminuée. Bien que la compétition ionique n'ait pas été testée dans ce travail, la définition des paramètres d'usine favorisant l'adsorption l'ammonium reste importante.

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont été spécifiquement en condition de bécher, où une agitation permet de maximiser l'interaction entre la solution et les particules de clinoptilolite. Ces conditions favorisent donc une adsorption superficielle de l'ammonium.

4.3 Désorption

4.3.1 Efficacité de la désorption

Les essais de désorption ont démontré que l'ammonium adsorbé sur la clinoptilolite peut être relargué dans le milieu aqueux. La présence progressive des ions NH_4^+ en solution confirme que la désorption est effective, ce qui constitue un atout pour la régénération de la clinoptilolite et la valorisation de l'ammonium récupéré. Les paramètres tels que le pH joueraient un rôle mineur lors du processus de désorption car, un niveau de pH basique rend le processus légèrement plus efficace. L'ammonium devient faiblement lié aux sites échangeurs de la

clinoptilolite, dû à la présence des cations du milieu (Na, Ca, etc) qui ont tendance à le substituer et provoquent son expulsion. Après 56 jours, la concentration en azote ammoniacal dans le milieu récepteur est de 11,2 mg/L N-NH_4^+ , soit une valeur très inférieure au maximum théorique de 388 mg/L attendu en cas de relargage total par la clinoptilolite. Le taux de désorption dans ce cas spécifique est 2,88 % qui est faible. Néanmoins, la libération de l'ammonium se fait graduellement, ce qui permet de confirmer que la clinoptilolite emmagasine et libère l'ammonium. Le système expérimental utilisé a permis une évaluation du relargage indépendamment de la transformation biologique.

Une fois que les microorganismes, notamment les bactéries nitrifiantes, sont présents dans le milieu, une nitrification est observée comme dans le cycle biogéochimique de l'azote (Figure 1.1) ce qui conduit à l'apparition d'autres formes dans le milieu : NO_3^- et NO_2^- . Elles sont indicatrices de l'activité bactérienne entraînant la transformation de l'azote ammoniacal relargué par la clinoptilolite. Dans ce second cas d'espèce, la désorption est plus importante avec environ 92,4 mg/L N-NH_4^+ dans le milieu après analyse d'azote inorganique total, dont 76,2 mg/L $\text{N-NO}_2^-/\text{NO}_3^-$. La quasi-totalité d'azote présent dans le milieu se présente sous forme de nitrates/nitrites, indiquant l'amplification du processus de désorption de l'azote ammoniacal par les bactéries. Cette fois, le taux de désorption après 56 jours est évalué à 19,6 %, est presque dix fois celui la désorption sans les microorganismes. Dans les conditions naturelles, les bactéries nitrifiantes stimulent la libération continue de l'ammonium et contribuent à épuiser la ressource en azote ammoniacal au fil du temps. Cette information révèle que la libération d'azote ammoniacal s'opère lentement, ce qui est bénéfique pour son usage sur une longue durée en agriculture. Cependant, les expériences ont mis en évidence une bonne production de nitrites au détriment de celle des nitrates, étant plus sensible à certaines conditions. Ainsi, les conditions de désorption n'ont pas été optimales pour la production de nitrates qui constituent la principale forme d'azote assimilable par les plantes.

4.3.2 Variabilités observées

Compte-tenu de la littérature et des faits observés lors des expérimentations, quelques paramètres peuvent négativement influencer la désorption de l'ammonium par la clinoptilolite,

surtout dans le contexte de simulation d'un environnement naturel. Le changement d'un ou autre paramètre environnemental peut être un facteur limitant de ce processus.

La température a un impact sur la désorption de l'ammonium, mais l'application de la clinoptilolite comme engrais nécessite la forme transformée de l'ammonium en nitrates par les bactéries. Une température basse (en-dessous de 20 °C) ralentit le processus de nitrification et, au-delà de 30 °C il y a un effet néfaste sur les bactéries nitrifiantes est observé ce qui inhibe alors leur activité. De même, un pH faible (en-dessous de 5,0) conduit à l'arrêt de l'activité bactérienne, comme l'indiquent les travaux de Guo et al. (2020). L'oxygène dissous est l'essence de la vie des microorganismes, par conséquent une quantité suffisante (minimum 2 mg/L) est nécessaire pour le développement et la survie des bactéries nitrifiantes. Enfin, la disponibilité de micronutriments est primordiale pour le développement des bactéries, et pour garantir une bonne nitrification. Elle pourrait être un facteur limitant entraînant une nitrification partielle, notamment la formation des nitrites mais pas celle des nitrates. Pourtant l'objectif est de produire la forme d'azote assimilable par les plantes, soit les nitrates.

En somme, la désorption de l'ammonium, bien qu'effective, est un processus dépendant fortement des conditions expérimentales. Au cours de cette étude, elle reste incomplète malgré la durée importante de l'essai (56 jours), ce qui implique que les ions ammonium restent liés aux cavités de la clinoptilolite. Ce processus est bénéfique pour l'usage de la clinoptilolite en agriculture comme réservoir d'azote, car elle libère de manière contrôlée, et la présence des microorganismes du sol peut participer à la transformation de l'azote ammoniacal sous forme assimilable par les plantes. Ces résultats ouvrent la voie à une optimisation du protocole de désorption afin de maximiser la récupération de l'azote.

4.4 Écotoxicologie de la clinoptilolite

4.4.1 Effets observés sur la germination

La toxicité de la clinoptilolite évaluée sur des graines de laitue a montré que la clinoptilolite, qu'elle soit naturelle, calcinée ou enrichie en azote n'a pas d'effet négatif sur les paramètres biologiques que sont la germination et la croissance des plantules. Le taux de germination de l'échantillon témoin a été de 97 %, indiquant que les graines utilisées sont fonctionnelles, alors que celui de l'essai global a atteint 82 %. Ces résultats sont en conformité avec des travaux qui ont relevé que l'usage de la clinoptilolite dans la composition du substrat est bénéfique pour la culture des plantes (Yang Sun et al., 2024; Frantisek et al., 2020; Campisi et al., 2016; Avesha et al., 2024). En revanche, les expérimentations ont mis en évidence que des quantités excessives de clinoptilolite avaient une influence négative sur le développement des jeunes plantules. Une dose importante de clinoptilolite enrichie en azote implique une saturation du substrat et une concentration d'azote ammoniacal élevée, susceptible de causer un effet phytotoxique, réduisant ainsi le développement et la mobilité des racines tel qu'observée dans les milieux de culture. Cette observation indique que l'efficacité de la clinoptilolite dépend de la dose appliquée. Par ailleurs, la disponibilité de la clinoptilolite enrichie en azote dans le milieu a eu un effet positif sur la croissance des tiges. Elles sont plus longues dans les milieux ayant les plus grandes masses de clinoptilolite, indiquant que l'azote libéré dans le milieu leur est plus bénéfique qu'aux racines. Ces résultats relèvent que la clinoptilolite est prometteuse pour une application agricole.

4.4.2 Limites de l'utilisation directe

Bien que l'usage direct de la clinoptilolite enrichie en azote n'ait pas d'effet néfaste à la germination des graines de laitue, de fortes doses sont susceptibles d'engendrer des limitations:

- une grande quantité de clinoptilolite induit une présence excessive d'azote ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), pouvant être toxique pour les plantules et perturber leur germination;

- la clinoptilolite enrichie en ammonium fournit principalement de l'azote aux plantes sans apporter d'autres nutriments essentiels à leur croissance (phosphore, potassium), ce qui peut déséquilibrer la nutrition des plantules, après la phase germinative.

Cette étude recommande l'usage de la clinoptilolite enrichie en azote comme amendement dans un cadre contrôlé veillant à ajuster le dosage en fonction du type de sol et des besoins culturaux, et à adapter l'apport en nutriments (phosphore, potassium) pour assurer une stabilité et une bonne croissance aux cultures.

4.5 Contributions scientifiques du projet

Le présent travail apporte une contribution originale en proposant une méthodologie pour transformer l'ammonium, un polluant présent dans les effluents domestiques et industriels en ressource pour l'agriculture. L'originalité de cette méthodologie repose sur l'optimisation de la capacité d'adsorption de la clinoptilolite et sur la régénération de cette dernière dans un contexte purement naturel. En valorisant l'ammonium récupéré comme source d'azote pour les plantes, ce travail propose un moyen d'établir une boucle entre la récupération des nutriments en excès dans les eaux usées, et son importance en agriculture, là où la demande est forte. La clinoptilolite présente l'avantage d'une meilleure rétention de l'ammonium, ce qui la rend moins susceptible de favoriser des pertes d'azote (par lessivage ou volatilisation), contrairement aux engrais synthétiques utilisés. L'azote ainsi récupéré peut être réintroduit de manière ciblée en agriculture, là où la demande en engrais est forte. De plus, un essai de valorisation agricole est envisagé, en débutant par la germination et poursuivre plus tard avec la croissance d'espèces végétales de choix. Cette approche reliant traitement d'eau et application agronomique constitue une avancée méthodologique peu documentée dans la littérature.

CONCLUSION

Cette étude visait à étudier la réduction de la pollution azotée des eaux usées en suggérant une approche de valorisation de l'azote ammoniacal par le biais de la clinoptilolite comme adsorbant. Elle a permis de proposer un protocole combinant la modification physique, l'adsorption, la désorption puis d'évaluer son potentiel écotoxicologique.

Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de la clinoptilolite pourrait être augmentée jusqu'à 4,66 mg/L N-NH₄⁺ grâce à une calcination de la clinoptilolite à 200 °C. Les résultats expérimentaux et les isothermes d'adsorption ont indiqué que l'azote ammoniacal est bien adsorbé par la clinoptilolite et, l'adsorption est améliorée lorsque le pH est environ de 6,0 dans un intervalle de temps allant jusqu'à 120 min avec une masse d'adsorbant de 2 g/L. Ensuite, la libération de l'ammonium par la clinoptilolite a été explorée dans des milieux dont les conditions se rapprochent d'un environnement naturel : un milieu acide et un milieu neutre, chacun en absence ou présence de bactéries nitrifiantes. La désorption s'est avérée effective mais reste faible dans les milieux stériles, contrairement aux milieux où sont intégrées des bactéries nitrifiantes. Elles contribuent à transformer l'azote ammoniacal NH₃/NH₄⁺ successivement sous la forme de nitrites, puis de nitrates assimilables par les plantes. Cependant, des facteurs limitants (température, pH, oxygène dissous, etc) sont nécessairement à surveiller puisqu'ils pourraient constituer une entrave à la production de nitrates. De plus, l'effet de la clinoptilolite enrichie en azote a été étudiée à travers un test de germination des graines de laitue. Les résultats ont montré l'absence d'effet toxique sur leur germination et leur croissance initiale. Néanmoins, une quantité excessive de clinoptilolite dans les milieux de culture peut entraîner des conséquences directes sur la morphologie des jeunes plantes. L'étude de l'impact de cette clinoptilolite sur la croissance des plantes permettrait de tirer des conclusions plus fermes à cet égard.

Cette étude s'inscrit dans une démarche de gestion durable de l'azote présent sous forme ammoniacale dans les eaux usées, visant à le transformer en ressource pour l'agriculture. Elle présente la clinoptilolite calcinée comme matériau performant dans l'enlèvement de

l'ammonium de l'eau, soulignant ainsi l'intérêt de son usage. De plus, sa capacité de désorption observée en conditions naturelles révèle que l'ammonium capté peut être récupéré, ouvrant la voie à une valorisation agronomique de ce polluant azoté. La clinoptilolite enrichie en ammonium agit potentiellement comme un engrais à libération progressive, en fournissant de l'azote aux plantes, tout en limitant les pertes de cet élément.

RECOMMANDATIONS

Ce travail a permis de contribuer de manière directe à l'avancée des connaissances d'un point de vue environnemental, notamment la valorisation de la clinoptilolite abondante comme support de récupération et de valorisation de l'ammonium. Cependant, il ouvre des perspectives de recherche variées :

- tester l'adsorption par la clinoptilolite calcinée sur des eaux usées réelles contenant un éventail d'éléments à traiter;
- étudier la croissance des plantes avec la clinoptilolite enrichie en azote afin de mieux comprendre son effet à long terme;
- étudier la cinétique de libération de l'ammonium en contexte réel (sol, humidité, etc..) sur une durée plus longue pour en déterminer le temps d'usage de la clinoptilolite;
- tester l'effet de la clinoptilolite enrichie en ammonium sur un champ réel.

ANNEXE I

COMPOSITION CHIMIQUE ELEMENTAIRE (EDS) CLINOPTILOLITE

Tableau-A I-1 Composition chimique élémentaire clinoptilolite naturelle

Map										
Element	Atomic number	Net counts	Mass Concentration /%	Norm. mass concentration /%	Norm. atomic concentration /%	1 σ uncertainty /mass%	2 σ uncertainty /mass%	3 σ uncertainty /mass%	1 σ rel. uncertainty /%	Detection limit /mass%
Aluminium	13	35496	2.83	4.64	3.86	0.11	0.21	0.32	3.72	0.04
Silicon	14	251957	18.91	31.00	24.81	0.57	1.14	1.71	3.01	0.06
Carbon	6	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.02	0.00
Oxygen	8	68127	25.19	41.30	58.01	0.48	0.97	1.45	1.92	0.18
Potassium	19	25245	2.78	4.57	2.62	0.06	0.13	0.19	2.33	0.06
Iron	26	13444	4.49	7.37	2.96	0.12	0.24	0.36	2.70	0.13
Magnesium	12	11408	1.08	1.77	1.64	0.06	0.11	0.17	5.09	0.05
Titanium	22	2107	0.40	0.65	0.31	0.02	0.05	0.07	5.68	0.08
Manganese	25	24	0.01	0.01	0.00	0.02	0.04	0.05	265.61	0.10
Sulfur	16	8526	0.79	1.30	0.91	0.03	0.05	0.08	3.46	0.05
Sodium	11	7841	1.06	1.74	1.70	0.07	0.14	0.21	6.57	0.06
Calcium	20	25598	3.45	5.65	3.17	0.08	0.16	0.24	2.32	0.08
		Sum	60.98	100.00	100.00					

Tableau-A I-2 Composition chimique élémentaire clinoptilolite calcinée

Map										
Element	Atomic number	Net counts	Mass Concentration /%	Norm. mass concentration /%	Norm. atomic concentration /%	1 σ uncertainty /mass%	2 σ uncertainty /mass%	3 σ uncertainty /mass%	1 σ rel. uncertainty /%	Detection limit /mass%
Aluminium	13	68311	4.49	7.53	6.09	0.16	0.32	0.48	3.55	0.04
Silicon	14	399588	26.57	44.56	34.63	0.80	1.59	2.39	3.00	0.06
Carbon	6	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.02	0.00
Oxygen	8	74945	23.55	39.50	53.90	0.44	0.89	1.33	1.88	0.18
Potassium	19	36318	3.08	5.17	2.88	0.07	0.13	0.20	2.16	0.05
Iron	26	2440	0.57	0.96	0.38	0.03	0.06	0.09	5.07	0.10
Magnesium	12	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	103.27	0.04
Titanium	22	459	0.06	0.10	0.05	0.01	0.02	0.04	20.00	0.06
Manganese	25	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.88	0.00
Sulfur	16	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	101.52	0.00
Sodium	11	12205	1.30	2.18	2.07	0.08	0.15	0.23	5.96	0.05
		Sum	59.63	100.00	100.00					

ANNEXE II

PROPRIETES CLINOPTILOLITE St. CLOUD MINING COMPANY

NV-Na *Ash Meadows Clinoptilolite
Hydrous Sodium Aluminosilicate, Natural Clinoptilolite

Tableau-A II-1 Caractéristiques physico-chimiques clinoptilolite

Forme	Granules & Poudre
Couleur	Blanc - Vert
Diamètre des pores	4.0 Angstroms
Volume des pores	15 %
Surface spécifique	40 m ² /g
Densité apparente	760 – 1,283 kg/m ³
Densité du solide	1,603 kg/m ³
Stabilité alcaline	7,0 à 10,0
Stabilité acide	3,0 à 7,0
Stabilité thermique	650 °C
Capacité d'échange ionique	1,85 meq/g

Tableau-A II-2 Composition chimique clinoptilolite

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂
69,1	11,9	0,7	0,8	0,4	3,5	3,8	0,02	0,1

Tableau-A II-3 Cations majeurs clinoptilolite naturelle

Rb ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Ag ⁺	Sr ²⁺	Fe ³⁺	K ⁺	Cd ²⁺
Cu ²⁺	Co ³⁺	Cs ⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Cr ³⁺

ANNEXE III

DETAILS ANALYSE DRX CLINOPTILOLITE

Name and formula

Reference code: 00-025-1349
Mineral name: Clinoptilolite-Na
Compound name: Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
PDF index name: Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate
Empirical formula: $\text{H}_{40}\text{Na}_6\text{O}_{92}\text{Si}_{36}$
Chemical formula: $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_6(\text{Si},\text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$
Mineral classification: Zeolite (Family), heulandite (Supergroup)
Zeolite classification: HEU(Heulandite)

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
Space group: Cm Space group number: 8
a (Å): 17.6270 b (Å): 17.9550 c (Å): 7.3990
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 116.0000 Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 2.14
Measured density (g/cm³): 2.10
Volume of cell (10⁶ pm³): 2104.73 Z: 1.00

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Common Phase, Forensic, Inorganic, Micro & Mesoporous, Mineral – Natural, Zeolite

Comments

Color: Colorless, white
Creation Date: 9/1/1975
Additional Patterns: To replace 00-022-1236 and 00-024-0319
Analysis: Wet chemical analysis from Sheppard and Gude, USGS Prof. Pap., 634 (1969)
Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-039-1383
Footnotes for D-spacings and Intensities: 1 Spacing not used for cell refinements
General Comments: "Na3.78 K1.31 Ca0.61 Mg0.23 Fe0.15 Al6.61 Si29.19 O72 · 20 H2 O"
Sample Source or Locality: Specimen from altered vitric tuff, San Bernardino County, California, USA (University of Otago Museum OU26052)
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel-Aziz, R., Ahmed, M.A., Messie, M.F.A. (2020). Un nouveau photocatalyseur piloté par les UV et la lumière visible AgIO₄/Nanoparticules de ZnO avec des performances photocatalytiques hautement améliorées pour l'élimination des colorants de rhodamine B et de carmin d'indigo. *J. Photochem. Photobiol. Un Chem*, 389, 112245. 112 p.
- Abukhadra M. R., Basyouny M.G., El-Sherbeeney A. M., El-Meligy MA (2020). L'effet de différents processus de modification de l'alcali vert sur la surface de la clinoptilolite en tant qu'adsorbant pour les ions ammonium ; caractérisation et application. *Microporeuse Mésoporeuse Mater* 300:110145, 219 p.
- Abukhadra, M. R., Ali, S. M., Nasr, E. A., Mahmoud, H. A. A., & Awwad, E. M. (2020a). Effective Sequestration of Phosphate and Ammonium Ions by the Bentonite/Zeolite Na–P Composite as a Simple Technique to Control the Eutrophication Phenomenon : Realistic Studies. *ACS Omega*, 5(24), pages 14656-14668. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01399>
- Adamm.R., Othmanm.H.D., Hubadillahs.K., Azizm.H.A., Jamalludinm.R. (2023). Application of natural zeolite clinoptilolite for the removal of ammonia in wastewater. *Materials Today: Proceedings*. 74p. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.207>
- Adinehvand, J., Shokuhi R. A., & Tehrani, A. S. (2016). Acid-treated zeolite (clinoptilolite) and its potential to zinc removal from water sample. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13(11), pages 2705-2712. <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1105-1>
- Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T., & Nguyen, V. D. (2017). Synthesis and Modification of Clinoptilolite. *Molecules*, 22(7), Article 7, 34p. <https://doi.org/10.3390/molecules22071107>
- Ashrafizadeh S. N., Z. Khorasani., M. Gorjiara (2008). Élimination de l'ammoniac de Solutions aqueuses de zéolithe naturelle iranienne, *Science et technologie de séparation*, 43:4, pages 960-978, DOI : 10.1080/01496390701870614. <https://doi.org/10.1080/01496390701870614>
- Ayari, F., Srasra, E., Trabelsi-Ayadi, M. (2004). Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 122, pages 229-234. <https://doi.org/10.1051/jp4:2004122035>

- Ayesha J., Neelma M., Zainul A., Zamin., Siddiqui., J. W. H.s Yong. (2024). The role of natural and synthetic zeolites as soil amendments for mitigating the negative impacts of abiotic stresses to improve agricultural resilience. *Plant Stress*, Volume 14, 100627, ISSN 2667-064X, 56p <https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100627>.
- Aziz, R. A., Fauzi, N. F. N., Salleh, M. N. et Saleh, M. (2021). Élimination des cations de cuivre et de magnésium des solutions aqueuses par adsorption de zéolithe clinoptilolite. *Série de conférences IOP : Sciences de la Terre et de l'environnement*, 765p, 012028. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/765/1/012028>
- Batjargal, T., Yang, J. S., Kim, D. H., Baek, K. (2011). Caractéristiques d'élimination de cd(II), cu(II), pb(II) et zn(II) par la zéolite mongole naturelle via des expériences en batch et en colonne. *Science et technologie de la séparation*, 46, 1313–1320. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.551394>
- Behzadfar, M., Sadeghi, S. H., Khanjani, M. J., & Hazbavi, Z. (2017). Effects of rates and time of zeolite application on controlling runoff generation and soil loss from a soil subjected to a freeze-thaw cycle. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(2), pages 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2017.04.002>
- Berger, M., Canty, S. W. J., Tuholske, C., & Halpern, B. S. (2022). Sources and discharge of nitrogen pollution from agriculture and wastewater in the Mesoamerican Reef region. *Ocean & Coastal Management*, 227p, 106269. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2022.106269>
- Betz. (1993). Le conditionnement des eaux industrielles selon Betz, Éditeur Betz Inc., Kanata, Ontario, Canada, 433 p.
- Bourneuf, S. (2015). *Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduelles industrielles*. [Phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT] 218p. <https://theses.hal.science/tel-04235280>
- Bourque, P., 2014. « Le cycle de l'azote » 397p. <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html>.
- Brankica Tomazović, Tatjana Čeranić, Galiba Sijarić. (1996). The properties of the NH₄-clinoptilolite, Part 2, Zeolites. Volume 16, Issue 4, Pages 309-312. ISSN 0144-2449. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00117-4](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00117-4).
- Bulacio Fischer, P. T., Di Trapani, D., Laudicina, V. A., Mineo, A., Muscarella, S. M., & Mannina, G. (2025). Adsorption and desorption of ammonium from treated wastewater by zeolite filled columns : An experimental study at the water resource recovery facility of Palermo University – Italy. *Journal of Environmental Management*, 375p, 124241. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124241>

- Czekaj, I., & Sobuś, N. (2024). Odors Adsorption in Zeolites Including Natural Clinoptilolite : Theoretical and Experimental Studies. *Materials*, 17(13), 3088. <https://doi.org/10.3390/ma17133088>
- Dai, S. ; Wen, Q. ; Huang, F. ; Bao, Y. ; Xi, X. ; Liao, Z. ; Shi, J. ; Ou, C. ; Qin, J. (2022) Préparation et application de tobermorite chargée en MgO pour éliminer simultanément l'azote et le phosphore des eaux usées. *Ingénieur en chimie J.* , 446, 136809.
- Delkash, M., Bakhshayesh, B. E. et Kazemian, H. (2015). Utilisation d'adsorbants zéolitiques pour nettoyer des flux d'eaux usées spéciaux : une revue. *Matériaux microporeux et mésoporeux*, 214, 224-241.
- Dorioz, J. M., & Ferhi, A. (1994). Pollution diffuse et gestion du milieu agricole : Transferts compares de phosphore et d'azote dans un petit bassin versant agricole. *Water Research*, 28(2), 395-410. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)90277-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)90277-1)
- Dziedzicka, A., Sulikowski, B., & Ruggiero-Mikołajczyk, M. (2016). Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catalysis Today*, 259, pages 50-58.
- Efficiency, mechanism and application prospect of ammonium adsorption and desorption over a sodium-acetate-modified synthetic zeolite. (2024). *RSC Advances*, 14(25), 17843-17854. <https://doi.org/10.1039/d4ra01547a>
- Englert A.H., J. Rubio. (2005). Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*. Volume 75, Issues 1–2, Pages 21-29. ISSN 0301-7516. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.01.003>.
- Enhanced herbicide removal using an innovative NaP1-Fe3O4-La(OH)3 zeolite : Advances in water treatment and experimental modeling. (2025). *Microporous and Mesoporous Materials*, 386, 113483. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113483>
- Eskicioglu, C., Galvagno, G. et Cimon, C. (2018). Approches et procédés d'élimination de l'ammoniac des flux secondaires des usines municipales de traitement des effluents. *Technologie des bioressources*, 268, 797-810.
- Espécie Bueno, S. C., Filho, M. B., de Almeida, P. S. G., Polidoro, J. C., Olivares, F. L., Sthel, M. S., Vargas, H., Mota, L., & da Silva, M. G. (2015). Cuban zeolite as ammonium carrier in urea-based fertilizer pellets : Photoacoustic-based sensor for monitoring N-ammonia losses by volatilization in aqueous solutions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 212, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.114>

- Feng, B., Zhang, Y., Li, W., Che, G., Liu, C., Jv, A., Lu, J., Sun, W., & Guan, R. (2024). Élimination photocatalytique efficace de la ciprofloxacine par croissance in situ de g-CN à la surface de la clinoptilolite³⁴. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 192, 112077. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2024.112077>
- Franco, H. A., Marques, M. R. D. C., Braga, C. F., Izidorio, A. D. S., & Thode Filho, S. (2017). Effect of landfill leachate on germination of lettuce seeds (*Lactuca sativa* L.). *Revista Eletrônica Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 21, 67. <https://doi.org/10.5902/2236117029734>
- Frédette, C., & Alex, S. (2011). Traitement de l'ammoniac-nouvelle technique pour un vieux gaz. *Vecteur environnement*, 44(3), 24.
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Phys. Chemie*, 57U, 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Fu, H., Li, Y., Yu, Z., Shen, J., Li, J., Zhang, M., Ding, T., Xu, L., & Lee, S. S. (2020b). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122481. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122481>
- Gheleb Malika, H. I., & Abir, S. S. (2024). La biorétention par des microorganismes.(Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie* univlaval.ca)
- Grifasi, N., Ziantoni, B., Fino, D. et Piumetti, M. (2024). Propriétés fondamentales et applications durables de la zéolithe naturelle clinoptilolite. *Science de l'environnement et recherche sur la pollution*, 1-36.
- Guo, H., Gu, J., Wang, X., Nasir, M., Yu, J., Lei, L., ... & Dai, X. (2020). Effets bénéfiques de l'agent bactérien/bentonite sur la transformation de l'azote et la dynamique des communautés microbiennes lors du compostage aérobie du fumier de porc. *Bioresource Technology*, 298, 122384.
- Hailu Fu, Yi Li, Ziyao Yu, Jialing Shen, Jinye Li, Ming Zhang, Tao Ding, Liheng Xu, Sang Soo Lee. (2020). Ammonium removal using a calcined natural zeolite modified with sodium nitrate, *Journal of Hazardous Materials*. Volume 393, 122481,ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122481>.
- Hansali Dounia, A. R. (2024). Traitement d'une eau industrielle par adsorption sur charbon actif (Doctoral dissertation, faculté des sciences et de la technologie univ bba).
- He, Q., Li, X., & Ren, Y. (2022). Analysis of the simultaneous adsorption mechanism of ammonium and phosphate on magnesium-modified biochar and the slow release effect of fertiliser. *Biochar*, 4(1), 25.

- Huang, J., Kankanamge, N. R., Chow, C., Welsh, D. T., Li, T., & Teasdale, P. R. (2018). Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents : A review. *Journal of Environmental Sciences*, 63, 174-197. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.09.009>
- Islam, M. S. et Mohr, B. J. (2024). Impact de la zéolite clinoptilolite naturelle calcinée sur la cinétique d'hydratation et le retrait des matériaux cimentaires. *Progrès des matériaux de génie civil*, 13(1), 199-231.
- Jahani, F., Sadeghi, R., & Shakeri, M. (2023). Ultrasonic-assisted chemical modification of a natural clinoptilolite zeolite : Enhanced ammonium adsorption rate and resistance to disturbing ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 110354. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110354>
- Javaid, A., Munir, N., Abideen, Z., Siddiqui, Z. S., & Yong, J. W. H. (2024). The role of natural and synthetic zeolites as soil amendments for mitigating the negative impacts of abiotic stresses to improve agricultural resilience. *Plant Stress*, 14, 100627. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2024.100627>
- Kalvachev, Y., Vitale, E., Arena, C., Todorova, T., Ilkov, D., & Velikova, V. (2024). Ion-Exchanged Clinoptilolite as a Substrate for Space Farming. *Agriculture*, 14(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/agriculture14030350>
- Kambouz, F., Zenasni, A., Boughalem, M. (2021). *Le Rôle des Micro-organismes dans la conservation des sols* (Doctoral dissertation).
- Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M., & Bomke, A. A. (1998). Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Science Society of America Journal*, 62(3), 622-629. Scopus. <https://doi.org/10.2136/sssaj1998.03615995006200030011x>
- Kollongei, K. J., & Lorentz, S. A. (2015). Modelling hydrological processes, crop yields and NPS pollution in a small sub-tropical catchment in South Africa using ACRU-NPS. *Hydrological Sciences Journal*, 60(11), 2003-2028. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1087644>
- Kurama, H., Zimmer, A., & Reschetilowski, W. (2002). Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of Natural Clinoptilolite. *Chemical Engineering & Technology*, 25(3), 301-305. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200203\)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200203)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-#)

- Langmuir, I. (1917). La constitution et les propriétés fondamentales des solides et des liquides. II. Liquides. *Journal de l'American Chemical Society*, 39, 1848–1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>
- Le Cloirec, P. (2010). « Procédés de dépollutions des émissions gazeuses industrielles ». techniques de l'ingénieur, Paris, France, p. J3921-1 à J3921-10.
- Liang, Z. ; Liu, Y. ; Ge, F. ; Xu, Y. ; Tao, N. ; Peng, F. ; Wong, M. (2013). Évaluation de l'efficacité et de l'effet du pH dans l'élimination de l'azote et du phosphore par le système combiné algues-bactéries de *Chlorella vulgaris* et de *Bacillus licheniformis*. *Chemosphere*, 92, 1383 à 1389.
- Lin, L., Chen, J., Xu, Z., Yuan, S., Cao, M., Liu, H., & Lu, X. (2009). Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation: A pilot-scale study. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 862-867. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.113>
- Lin, Z. ; Lui, L. ; Zhou, J. ; Shi, S. ; Il, X. ; Fan, X. ; Wang, Y. ; He, Q. (2022) Précipitation du phosphate induite biologiquement dans les processus de nitrification hétérotrophes de différents agrégats microbiens : influences des métabolismes d'élimination de l'azote et des substances polymères extracellulaires. *Bioresour. Technol.* 356, 127319.
- Lousteau, C. (2013). *Conversion de la pollution ammoniacale en azote moléculaire par Oxydation en Voie Humide Catalytique (OVHC)* [Phdthesis, Université Claude Bernard - Lyon I]. <https://theses.hal.science/tel-01576555>
- Manoharmayum, V. S., & Ningombam, D. (2025). Zeolites as versatile material for sustainable water purification: A review. *EQA*, 65, 25-34. Scopus. <https://doi.org/10.6092/issn.2281-4485/20297>
- Marco Vocciante, Alessandra De Folly D'Auris, Antonio Finocchi, Marco Tagliabue, Michela Bellettato, Aurelio Ferrucci, Andrea P. Reverberi, Sergio Ferro. (2018). Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*. Volume 198, Pages 480-487. ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.025>.
- Meriem, D. (2022). Élimination de l'ammonium sur un charbon préparé par les noyaux de dattes sur solutions synthétiques.
- Mihok, F., Macko, J., Oriňak, A., Oriňaková, R., Koval', K., Sisáková, K., ... et Kostecká, Z. (2020). Engrais à libération contrôlée d'azote à base de zéolithe clinoptilolite : Etude du processus de préparation et des propriétés de libération par dynamique moléculaire. *Recherches actuelles en chimie verte et durable*, 3, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100030>

- Mihok, F., Macko, J., Oriňak, A., Oriňaková, R., Koval', K., Sisáková, K., Petruš, O., & Kostecká, Z. (2020). Controlled nitrogen release fertilizer based on zeolite clinoptilolite : Study of preparation process and release properties using molecular dynamics. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100030>
- Mihok, F., Macko, J., Oriňak, A., Oriňaková, R., Koval', K., Sisáková, K., Petruš, O., & Kostecká, Z. (2020b). Controlled nitrogen release fertilizer based on zeolite clinoptilolite : Study of preparation process and release properties using molecular dynamics. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 3, 100030. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.100030>
- Mitrogiannis, D. ; Psychoyou, M. ; Baziotis, I. ; Inglezakis, V.J. ; Koukoulas, N. ; Tsoukalas, N. ; Palles, D. ; Kamitsos, E. ; Oikonomou, G. ; Markou, G. (2017). Élimination du phosphate des solutions aqueuses par adsorption sur le Ca(OH)₂ Clinoptilolite naturelle traitée. *Ingénieur en chimie J.* , 320, 510 à 522.
- Morteza Behzadfar, Seyed Hamidreza Sadeghi, Mohamad Javad Khanjani, Zeinab Hazbavi, (2017). Effects of rates and time of zeolite application on controlling runoff generation and soil loss from a soil subjected to a freeze-thaw cycle. *International Soil and Water Conservation Research*. Volume 5, Issue 2, Pages 95-101, ISSN 2095-6339. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2017.04.002>.
- Muhammad, R., Al-Muqati, N. S., Schulz, A., Alessa, A., Al-Otabi, R., Osman, A. I., & Al-Fatesh, A. S. (2024). Temperature-Induced Modifications in Natural Zeolite Clinoptilolite : Effects on Acidity and Catalytic Acetalization. *ChemNanoMat*, 10(7), e202400041. <https://doi.org/10.1002/cnma.202400041>
- Muscarella, S. M., Badalucco, L., Cano, B., Laudicina, V. A., & Mannina, G. (2021). Ammonium adsorption, desorption and recovery by acid and alkaline treated zeolite. *Bioresource Technology*, 341, 125812. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125812>
- Muscarella, S. M., Laudicina, V. A., Badalucco, L., Conte, P., & Mannina, G. (2023). Ammonium Recovery from Synthetic Wastewaters by Using Zeolitic Mixtures : A Desorption Batch-Study. *Water*, 15(19), Article 19. <https://doi.org/10.3390/w15193479>
- Nakhaei, M., Mokhtari, H. R., Vatanpour, V., & Rezaei, K. (2023). Investigating the Effectiveness of Natural Zeolite (Clinoptilolite) for the Removal of Lead, Cadmium, and Cobalt Heavy Metals in the Western Parts of Iran's Varamin Aquifer. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(12), 746. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06759-x>

- Nakhaei, M., Mokhtari, H. R., Vatanpour, V., & Rezaei, K. (2023a). Investigating the Effectiveness of Natural Zeolite (Clinoptilolite) for the Removal of Lead, Cadmium, and Cobalt Heavy Metals in the Western Parts of Iran's Varamin Aquifer. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(12), 746. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06759-x>
- Nakhaei, M., Mokhtari, H. R., Vatanpour, V., & Rezaei, K. (2023b). Investigating the Effectiveness of Natural Zeolite (Clinoptilolite) for the Removal of Lead, Cadmium, and Cobalt Heavy Metals in the Western Parts of Iran's Varamin Aquifer. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(12), 746. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06759-x>
- Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. (2018). *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 6, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.07.009>
- Njoroge, B. N. et Mwamachi, S. G. (2004). Élimination de l'ammoniac d'une solution aqueuse par l'utilisation d'une zéolithe naturelle. *Journal de l'ingénierie et des sciences de l'environnement*, 3(2), 147-154.
- Numviyimana, C., Warchoń, J., Ligas, B., & Chojnacka, K. (2021). Nutrients Recovery from Dairy Wastewater by Struvite Precipitation Combined with Ammonium Sorption on Clinoptilolite. *Materials*, 14(19), Article 19. <https://doi.org/10.3390/ma14195822>
- Parastar, S., Asl, F. B., Poureshgh, Y., Rashtbari, Y., Nazari, S., Asgari, E., & Hayati, B. (2024a). Assessment of the Efficiency of Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions Using Iron Magnetic Nanoparticles Immobilized on Clinoptilolite Zeolite. *International Journal of Environmental Research*, 19(1), 35p. <https://doi.org/10.1007/s41742-024-00702-6>
- Prashantha Kumar, T.K.M. ; Mandlimath, T.R. ; Sangeetha, P. ; Revathi, S.K. ; Ashok Kumar, S.K. (2018). Matériaux à l'échelle nanométrique comme sorbants pour l'élimination des nitrates et des phosphates de l'eau. *Environ. Chem. Lett.*, 16, 389-400.
- Rahmani, A., Mahvi, A., Mesdaghinia, A., et Nasser, S. (2004). Étude de l'élimination de l'ammoniac des eaux polluées par la zéolithe clinoptilolite. *Revue internationale des sciences et technologies de l'environnement*, 1(2), 125-133.
- Ramesh, K., Biswas, A. K., & Patra, A. K. (2015). Zeolitic farming. *Indian Journal of Agronomy*, 60(2), 185-191.
- Ramesh, K., Biswas, A. K., Somasundaram, J., & Rao, A. S. (2010). Nanoporous zeolites in farming : Status and issues ahead. *Current Science*, 99(6), 760-764. Scopus.
- Reynolds, L. P., Leme, V. F. C., & Davidson, P. C. (2024). Investigating the Impacts of Wastewaters on Lettuce (*Lactuca sativa*) Seed Germination and Growth. *Agriculture*, 14(4), Article 4. <https://doi.org/10.3390/agriculture14040608>

- Rigolot, C., Espagnol, S., Pomar, C., & Dourmad, J.-Y. (2010). Modélisation de la production de fumier par les porcs et les NH₃, N₂O et CH₄ Émissions. Partie I : Excrétion animale et CH entérique⁴, effet de l'alimentation et de la performance. *Animal*, 4(8), 1401-1412. <https://doi.org/10.1017/S1751731110000492>
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77(3), 247-255. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8)
- Rodger B., Eugene W., Andrew D., Laura L. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater 23th edition. American Public health association. <https://repositori.mypolycc.edu.my/jspui/handle/123456789/4588>
- Sadki, H. (2014). *Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)*.
- Safari M, Rezaee R, Soltani RDC, Asgari E (2022) Double immobilisation de nanoparticules de magnétite et de biosilice dans la matrice d'alginate pour l'adsorption du Cd (II) à partir de la phase aquatique. *Sci Rep* 12(1) :11473
- Safie, N. N., Zahrim Yaser, A. et Hilal, N. (2020). Élimination des ions ammonium à l'aide de zéolite et de chitosane activés. *Journal Asie-Pacifique de génie chimique*, 15(3), e2448.
- Sai, A., Ellafi, A., Moussaoui, Y., Borgi, M. A., & Ben Younes, S. (2023). Physico-Chemical Characterization and Phytotoxicity Assessment of Wastewater from Rock Phosphate Processing in Tunisia : From Seed Germination to Seedling Growth. *Geomicrobiology Journal*, 40(7), 706-718. <https://doi.org/10.1080/01490451.2023.2240785>
- Sarah Haghjoo, Mohammad Kavand, Christian L. Lengauer, Hossein Kazemian, Mahmoud Roushani. (2024). Enhanced herbicide removal using an innovative NaP1-Fe₃O₄-La(OH)₃ zeolite: Advances in water treatment and experimental modeling. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 386, 113483, ISSN 1387-1811. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113483>.
- Shah, S. F. A., Khitab, F., Rasool, S., Khattak, R., Tasmia, Gul, H., Muhammad, R., Khan, M. S., Naseem, M., & Vincevica-Gaile, Z. (2024). Modified Clinoptilolite for the Removal of Rhodamine B Dye from Wastewater. *Sustainability*, 16(6), Article 6. <https://doi.org/10.3390/su16062267>

- Stepova, K., Fediv, I., Mažeikienė, A., Šarko, J., & Mažeika, J. (2023). Adsorption of Ammonium Ions and Phosphates on Natural and Modified Clinoptilolite : Isotherm and Breakthrough Curve Measurements. *Water*, 15(10), Article 10. <https://doi.org/10.3390/w15101933>
- Suhendar, H., Puspita, S., & Gabriella, A. (2023). Natural zeolite activation using chloride acid (HCl) for methylene blue adsorbent. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2596, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.
- Sun, Y., Wu, Q., Chi, D., Chen, H., Zhu, S., & Liu, Q. (2025). Water-saving irrigation combined with N-loaded clinoptilolite enhances nutrient yield, and water productivity by improving rice root characteristics : A combined PCA-SEM analysis. *Agricultural Water Management*, 307, 109203. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2024.109203>
- T. Campisi, F. Abbondanzi, B. Faccini, D. Di Giuseppe, D. Malferrari, M. Coltorti, A. Laurora, E. Passaglia. (2016). Ammonium-charged zeolite effects on crop growth and nutrient leaching: greenhouse experiments on maize (*Zea mays*). CATENA. Volume 140, Pages 66-76. ISSN 0341-8162. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.019>.
- T. Aldahri, J. Behin, H. Kazemian, S. Rohani. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. *Fuel*, 182 (2016), pp. 494-501
- Tánori-Lozano, A., Dávila-Ramírez, J. L., Medrano-Vazquez, L. S., Hernández-Mendoza, E., & González-Rios, H. (2024). Properties and uses of clinoptilolite. In *Agricultural Research Updates* (Vol. 47, p. 33-82). Scopus.
- Tarkalson, D. D., & Ippolito, J. A. (2011). Clinoptilolite Zeolite Influence on Nitrogen in a Manure-Amended Sandy Agricultural Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 42(19), 2370-2378. <https://doi.org/10.1080/00103624.2011.605495>
- Tomazović, B., Čeranić, T., & Sijarić, G. (1996). Les propriétés de la NH-clinoptilolite. Partie 24. *Zeolites*, 16(4), 309-312. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00117-4](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00117-4)
- Trigo, C., Campos, J. L., Garrido, J. M., & Mendez, R. (2006). Start-up of the Anammox process in a membrane bioreactor. *Journal of Biotechnology*, 126(4), 475-487.
- Türkmen, M., & Su, A. (2019). The Effect of Sea Lettuce (*Ulva lactuca*) Liquid Fertilizer and Zeolite Combinations on the Development of Cucumber (*Cucumis sativus*). *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 7(7), Article 7. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v7i7.1021-1027.2520>
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M.-L. et Akhtar, F. (2023). Adsorption des métaux lourds sur les zéolithes naturelles : une revue. *Chimiosphère*, 328, 138508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>

- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M.-L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
- Viotti, P. V., Moreira, W. M., Straioto, H., Bergamasco, R., Scaliante, M. H. N. O., & Vieira, M. F. (2022). The ‘chimie douce’ process towards the modification of natural zeolites for removing drugs and pesticides from water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 97(8), 2149-2162. <https://doi.org/10.1002/jctb.7090>
- Voccianti, M., De Folly D’Auris, A., Finocchi, A., Tagliabue, M., Bellettato, M., Ferrucci, A., Reverberi, A. P., & Ferro, S. (2018). Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation. *Journal of Cleaner Production*, 198, 480-487. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.025>
- Wang, S., et Zhu, Z. H. (2006). Caractérisation et application environnementale d’une zéolite naturelle australienne pour l’élimination des colorants basiques d’une solution aqueuse. *Journal des matières dangereuses*, 136(3), pages 946-952.
- Yadav, V., Kumar, L., Saini, N., Yadav, M., Singh, N., Murugasen, V., & Varathan, E. (2023). Effective Removal of Ammonia from Water Using Pre-treated Clinoptilolite Zeolite-A Detailed Study. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(7), 435. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06469-4>
- Yang Sun, Qi Wu, Daocai Chi, Hongyang Chen, Suyun Zhu, Qingliang Liu. (2024). Water-saving irrigation combined with N-loaded clinoptilolite enhances nutrient yield, and water productivity by improving rice root characteristics: A combined PCA-SEM analysis. *Agricultural Water Management*, Volume 307, 109203, ISSN 0378-3774. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2024.109203>.
- Yılmaz, E., Sönmez, İlker, & Demir, H. (2014). Effects of Zeolite on Seedling Quality and Nutrient Contents of Cucumber Plant (*Cucumis sativus* L. cv. Mostar F1) Grown in Different Mixtures of Growing Media. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 45(21), 2767-2777. <https://doi.org/10.1080/00103624.2014.950425>
- Zhang, L. ; Huang, X. ; Fu, G. ; Zhang, Z. (2023). Dénitrification électrotrappe aérobie couplée à une précipitation de phosphate induite biologiquement pour l’élimination de l’azote et du phosphore des eaux usées à haute salinité : performance, mécanisme et communauté microbienne. *Bioresour. Technol.* 2023, 372, 128696.

Zhu, D., Cheng, X., Li, W., Niu, F., & Nayeb Yazdi, M. (2023). Estimating the impact of temperature and streamflow change on river nitrogen pollution using the land-river integrated modeling system. *Journal of Hydrology*, 626, 130190. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.130190>