

ENLÈVEMENT INTENSIF DES NITRATES ET DE L'AZOTE AMMONIACAL PAR METHODE ÉLECTROCHIMIQUE

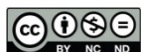
par

Ahmed ENMILI

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION
DU DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

MONTREAL, LE 01 OCTOBRE 2020

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Ahmed Enmili, 2020



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

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

M. Abdelkrim Azzouz, codirecteur de thèse
Département de chimie de l'Université du Québec à Montréal

Mme Lyne Woodward, présidente du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

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

M. Jean-François Blais, examinateur externe
Centre Eau Terre Environnement de l'Institut national de la recherche scientifique

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

LE 5 AOÛT 2020

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Mes remerciements les plus sincères vont à toutes les personnes qui auront contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse ainsi qu'à la réussite de ce projet scientifique.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à mon directeur de recherche M. Frédéric Monette qui m'a fait confiance en m'intégrant dans son équipe, et m'a donné l'opportunité de mener un projet aussi exigeant que formateur. Je le remercie pour son aide précieuse, ses encouragements, ses recommandations et ses conseils qui m'ont mené à réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Il fut d'une aide précieuse dans les moments les plus délicats.

Je tiens à remercier sincèrement mon co-directeur Abdelkrim Azzouz pour le temps et l'attention qu'il m'a accordés ainsi que les précieux conseils que j'ai reçu de sa part.

Mes sincères remerciements pour toute l'équipe de la STEPPE et la disponibilité de ses membres.

Je tiens à remercier vivement M. Mathias Glaus et Mme Lyne Woodward, professeurs à l'École de technologie supérieure, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont conseillé et soutenu. Je pense à ma petite famille, à ma mère et à mes sœurs.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

À mon père,

Enlèvement intensif des nitrates et de l'azote ammoniacal par méthode électrochimique

Ahmed ENMILI

RÉSUMÉ

Les rejets d'effluents à fortes concentrations en polluants azotés (nitrate et azote ammoniacal) présentent une menace à l'équilibre du milieu aquatique récepteur (eutrophisation, asphyxie du milieu, et toxicité pour certaines espèces présentes). Plusieurs techniques de traitement des nitrates et de l'azote ammoniacal (biologiques, physicochimiques et électrochimiques) ont été développées afin de pallier aux problèmes environnementaux. Toutefois, la technique d'électrochimie montre un potentiel intéressant d'un point de vue énergétique, écologique et économique.

L'objectif général de la présente thèse consiste à établir un traitement électrochimique de deux polluants azotés, l'azote ammoniacal et le nitrate. L'objectif est scindé en deux grands volets, le premier consiste à évaluer et à comparer l'efficacité de la réduction des nitrates dans un système fixe et dynamique avec ajout de réactifs promoteurs d'électroréduction et des aluminosilicates (électrocatalyseurs). Le deuxième volet consiste à l'électroconversion de l'azote ammoniacal dans une solution, puis fixé à la surface d'un solide (zéolite).

La méthodologie expérimentale employée dans la présente thèse consiste à la réalisation d'essais électrochimiques visant l'enlèvement des deux principaux polluants azotés (NO_3^- et NH_4^+). Les différents essais ont été réalisés grâce à un jeu d'électrodes relié à un générateur de courant exerçant un potentiel constant de 5 V, sur une durée variant de 120 à 180 minutes selon l'expérience, le régime, et le type de polluant à traiter.

Concernant l'électroréduction des nitrates, les premiers essais ont eu lieu sans ajout d'additifs avec un potentiel de 5 V. Le meilleur abattement issu de ces expériences a atteint une valeur de près 47 % après une durée de 180 minutes. En deuxième lieu, des accélérateurs (sels et acides) ont été ajoutés à la solution dans le but d'améliorer la mobilité ionique de la solution et le rendement d'enlèvement des nitrates. Les résultats obtenus après l'ajout des accélérateurs (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 et HCl , CH_3COOH , H_3PO_4) permettent de conclure que l'électroréduction des nitrates peut être améliorée en présence de sels de métaux alcalins, donnant des rendements allant jusqu'à 95 % après 30 à 60 min. L'électroréduction des nitrates en présence des aluminosilicates tels que la clinoptilolite, la kaolinite, la bentonite, l'illite et le mélange 1: 1 d'illite et de montmorillonite a révélé que les valeurs moyennes de la capacité d'échange cationique jouent un rôle clé en fournissant des cations Na^+ et en conservant une quantité suffisante de NH_4^+ pour inhiber la formation d'ammoniac. L'utilisation d'aluminosilicates de types différents a ainsi induit une amélioration du processus d'électroréduction. Cette utilisation a par ailleurs révélé le rôle déterminant de leur capacité d'échange cationique dans la capture des cations NH_4^+ , favorisant alors le déplacement de l'équilibre chimique vers la formation d'ammoniac. La saturation antérieure en NH_4^+ des aluminosilicates est devenue une exigence essentielle pour une activité catalytique élevée avec une amélioration possible de la sélectivité vis-à-vis de l'azote. En système dynamique fermé,

VIII

l'électroréduction des nitrates par l'ajout des accélérateurs (sels monovalents et bivalents, acides, aluminosilicates) s'est avérée concluante. Cependant, cette efficacité varie selon la vitesse de la circulation de la solution à traiter. Les rendements obtenus lors des ajouts des aluminosilicates (argiles et zéolites) sont moins significatifs que ceux obtenus avec les sels; le gain d'efficacité obtenu fluctue ainsi de 1 à 16 % par rapport aux expériences témoins. Les différentes expériences réalisées dans le cadre de ce travail ont permis, d'une part, d'étudier l'influence de la vitesse de circulation sur la réduction électrochimique des nitrates et, d'autre part, d'optimiser ce rendement avec l'ajout des différents réactifs.

L'électroconversion du NH_4^+ catalysée par l'aluminosilicate (clinoptilolite) dans l'eau a été étudiée en utilisant des électrodes en cuivre-nickel. L'électroconversion a été effectuée en présence de différents accélérateurs (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 et HCl , CH_3COOH , H_3PO_4). Les résultats ont montré le rôle bénéfique de l'ion chlorure Cl^- et des milieux modérément acides. Le NH_4^+ adsorbé sur la zéolite (clinoptilolite) a été converti en azote gazeux avec une sélectivité de 98 %. Le processus d'électroconversion des NH_4^+ obéit à une cinétique d'ordre zéro en présence de clinoptilolite et à une cinétique du premier ordre lorsque le NaCl est ajouté. L'effet tampon de la zéolite et des acides ont apporté un effet tampon bénéfiques à la réaction électrochimique. Durant l'électroconversion du NH_4^+ , la clinoptilolite agit à la fois comme catalyseur et réservoir de NH_4^+ .

Mots clés : traitement électrochimique, nitrates, azote ammoniacal, zéolites, électroréduction, accélérateurs, aluminosilicates, électro-catalyse, eaux usées.

Intensive removal of nitrates and ammonia nitrogen by electrochemical method

Ahmed ENMILI

ABSTRACT

The discharge of effluents with a high concentration of nitrogen pollutants (nitrates and ammoniacal nitrogen) presents a great threat to the balance of the receiving aquatic environment (eutrophication, toxicity for certain species, and asphyxiation of the environment). Several techniques for treating nitrates and ammoniacal nitrogen (biological, physicochemical and electrochemical) have been developed in order to alleviate environmental problems. However, the electrochemical technique is interesting from an energy, ecological and economic viewpoint.

The general objective of this thesis is to establish an electrochemical treatment of two nitrogen pollutants (ammoniacal nitrogen and nitrates). The objective is divided into two main parts, the first consists in evaluating and comparing the effectiveness of the reduction of nitrates in a fixed and dynamic system with the addition of reagents promoting electroreduction and aluminosilicates (electrocatalyst). The second part consists in the electroconversion of ammoniacal nitrogen in a solution fixed on the surface of a solid (zeolite).

The experimental methodology used consists in carrying out an electrochemical elimination of the two main nitrogen pollutants treated in this thesis (NO_3^- and NH_4^+). The various tests were carried out using a set of electrodes connected to a current generator exerting a constant potential of 5 V, over a period varying between 120 and 180 minutes depending on the experimental condition, the regime, and the type of pollutant a treated.

Concerning the electroreduction of nitrates, the first tests took place without supplementing additives with a potential of 5 V, and the best reduction resulting from these experiments was around 47% after a period of 180 minutes. Second, accelerators (salts and acids) were added in order to improve the ionic mobility of the solution and at the same time the nitrate removal yield. The results obtained after adding salt and acid accelerators such as: NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 and HCl, CH_3COOH , H_3PO_4 , allow to conclude that an effective nitrate electroreduction can be obtained in the presence of alkali metal salts, resulting in nitrate removal yields of up to 95% after 30-60 min. The electroreduction of nitrates in the presence of aluminosilicates such as: clinoptilolite, kaolinite, bentonite, illite and the 1: 1 mixture [illite + montmorillonite] revealed that the average values of the cation exchange capacity play a key role in providing Na^+ cations and retaining a sufficient amount of NH_4^+ to inhibit the formation of ammonia. The use of aluminosilicates of different types has led to an improvement in the electroreduction process. This use has also revealed the detrimental role of their cation exchange capacity in the capture of ammonium cations, favoring the shift of chemical equilibrium towards the formation

of ammonia. The previous saturation in NH_4^+ of aluminosilicates has become an essential requirement for a high catalytic activity with a possible improvement of the selectivity with respect to nitrogen. In a closed dynamic system, the electroreduction of nitrates by the addition of salt (monovalent and bivalent), acid, and aluminosilicate accelerators has proved conclusive. However, this efficiency varies according to the recirculation speed of the circulation of the solution to be treated. The yields obtained during the addition of aluminosilicates (clays and zeolites) are less significant than those obtained with the salts; the efficiency gain obtained fluctuates between 1 and 16% compared to control experiments. The various experiments carried out within the framework of this work made it possible, on the one hand, to study the influence of the recirculation speed on the electrochemical reduction of nitrates and, on the other hand, to optimize this yield with the addition of the various reagents.

The aluminosilicate (clinoptilolite) catalyzed electroconversion of the contaminant NH_4^+ in water was investigated using copper-nickel electrodes. The electroconversion was carried out in the presence of different salt and acid accelerators (NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 et HCl , CH_3COOH , H_3PO_4). The results showed the beneficial role of Cl^- chloride and moderately acidic media. The NH_4^+ adsorbed on the zeolite (clinoptilolite) was converted to nitrogen gas with a selectivity of 98 %. The NH_4^+ electroconversion process obeyed zero order kinetics in the presence of clinoptilolite and first order kinetics when NaCl is added. The buffering effects of zeolite and acids beneficial to the electrochemical reaction have been recorded. During the electroconversion of ammonium, clinoptilolite acts as both a catalyst and a reservoir for NH_4^+ .

Keywords: electrochemical treatment, nitrate, ammoniacal nitrogen, zeolites, electroreduction, accelerators, aluminosilicates, electro-catalysis, wastewaters.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 ÉTAT DES CONNAISSANCES ET POSITIONNEMENT DE LA RECHERCHE.....	7
1.1 Sources majeures des polluants azotés	7
1.1.1 Cycle de l'azote.....	7
1.1.2 Source d'azote.....	9
1.1.2.1 Sources naturelles	10
1.1.2.2 Sources anthropiques	10
1.2 Phosphore.....	11
1.2.1 Cycle du phosphore.....	12
1.2.2 Source du phosphore.....	13
1.3 Effets écologiques.....	14
1.3.1 Eutrophisation	14
1.3.2 Effets sanitaires des nitrates.....	15
1.4 Valeurs de référence encadrant les rejets des polluants azotés.....	15
1.4.1 Valeurs de référence pour les nitrites et les nitrates	16
1.4.1.1 Directives de l'OMS	16
1.4.1.2 Réglementation québécoise	16
1.4.1.3 Recommandations canadiennes	16
1.4.2 Valeurs de référence régissant NH_4^+	17
1.4.2.1 Exigence québécoise.....	17
1.4.2.2 Valeur réglementaire canadienne.....	17
1.4.2.3 Norme américaine.....	17
1.5 Procédés biologiques d'enlèvement des composés azotés.....	18
1.5.1 Nitrification biologique.....	18
1.5.2 Dénitrification hétérotrophe.....	19
1.5.3 Dénitrification autotrophe	19
1.5.4 Procédé Anammox.....	20
1.6 Procédés physico-chimiques d'enlèvement des composés azotés	21
1.6.1 Stripage à l'air.....	22
1.6.2 Osmose inverse	23
1.6.3 Chloration au point critique	24
1.6.4 Coagulation et floculation.....	25
1.6.5 Échange d'ions.....	26
1.6.5.1 Zéolites.....	27
1.6.5.2 Argiles.....	31
1.7 Traitements électrochimiques	33
1.7.1 Electrocoagulation	33
1.7.2 Électroréduction des nitrates.....	35
1.7.2.1 Principe	36

1.7.2.2	Potentiel appliqué.....	37
1.7.2.3	Conductivité et force ionique de la solution à traiter	38
1.7.2.4	Choix des matériaux d'électrodes.....	39
1.7.2.5	Configuration des électrodes.....	42
1.7.3	Enlèvement électrochimique de l'azote ammoniacal (électroconversion).....	43
1.8	Enlèvement du NH_4^+ par processus combiné	45
1.8.1	Échange d'ions et procédé biologique	46
1.8.2	Échange d'ions et procédé électrochimique	47
1.9	Positionnement de recherche	50
1.9.1	Problème de recherche.....	50
1.9.1.1	Nitrates NO_3^-	50
1.9.1.2	Azote ammoniacal	51
1.9.1.3	Nitrates NO_3^- (régime dynamique).....	51
1.9.2	Hypothèses de recherche.....	51
1.9.3	Objectif général et objectifs spécifiques	52
CHAPITRE 2 APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE		55
2.1	Organigramme méthodologique	55
2.2	Électroréduction des nitrates (mode statique).....	57
2.2.1	Description du montage du système d'électroréduction de NO_3^- (mode statique).....	57
2.2.2	Mode opératoire	58
2.3	Électroconversion de l'azote ammoniacal	60
2.3.1	Description du montage et principe de fonctionnement du système d'enlèvement de NH_4^+ en régime statique.....	60
2.3.2	Expériences d'enlèvement de l'azote ammoniacal en solution	62
2.3.3	Expériences d'enlèvement de l'azote ammoniacal piégé dans la zéolite ..	62
2.4	Électroréduction de NO_3^- en régime dynamique.....	63
2.4.1	Description du montage et principe de fonctionnement du système d'enlèvement de NO_3^- en régime dynamique.....	63
2.4.2	Mode opératoire	64
2.5	Traitement du phosphore	65
2.5.1	Dégradation des électrodes	65
2.5.2	Décapage des électrodes (détartrage).....	66
2.5.3	Essais de coagulation-floculation	66
2.6	Méthodes analytiques et matériels spécifiques	67
2.6.1.1	Argiles utilisées.....	69
2.6.1.2	Zéolite utilisée.....	71
CHAPITRE 3 ARTICLE 1: EFFECTS OF ADDITION OF SALTS AND CATALYSIS IN NITRATE ELECTROREDUCTION-APPROACH THROUGH ALKALINITY ANALYSIS		73
3.1	Abstract.....	73
3.2	Introduction.....	74
3.3	Material and methods.....	76

3.3.1	Materials and characterization	76
3.3.2	Nitrate electrochemical reduction	77
3.3.3	Analyses and measurements	78
3.4	Results and discussions	79
3.4.1	Non-catalytic nitrate electroreduction.....	79
3.4.2	Effect of salt addition.....	80
3.4.3	Influence of the initial nitrate concentration.....	81
3.4.4	Non-catalytic electroreduction kinetics	84
3.4.5	Alkalinity change in non-catalytic electroreduction	85
3.4.6	Selectivity towards nitrogen	86
3.4.7	Effects of catalyst on nitrate removal	89
3.4.8	Alkalinity evolution and catalyst selectivity	91
3.5	Conclusion	94

CHAPITRE 4 ARTICLE 2: ALUMINOSILICATE-CATALYSED ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF AMMONIUM CATION FROM WATER-KINETICS AND SELECTIVITY

4.1	Abstract	97
4.2	Introduction.....	98
4.3	Material and methods.....	102
4.3.1	Materials and characterization	102
4.3.2	Preparation and chacterization of NH_4^+ -saturated clinoptilolite.....	102
4.3.3	Ammonium electrochemical conversion	104
4.3.4	Process kinetics	105
4.3.5	Analyses and measurements	106
4.4	Results and discussion	107
4.4.1	Effect of clinoptilolite	107
4.4.2	Effect of chloride addition	110
4.4.3	Counter ion effect	113
4.4.4	Effect of different acids	115
4.4.5	pH evolution in time	119
4.4.6	Nitrate evolution and selectivity	121
4.4.7	Kinetics of NH_4^+ decomposition.....	123
4.5	Conclusion	128

CHAPITRE 5 ARTICLE 3 : EFFECTIVE NITRATE REMOVAL VIA ALUMINOSILICATE-CATALYSED ELECTROREDUCTION IN RECIRCULATION MODE.....

5.1	Abstract	131
5.2	Introduction.....	132
5.3	Materials and methods	135
5.3.1	Materials characterization.....	135
5.3.2	Nitrate electrochemical reduction	136
5.3.3	Analyses and measurements	138
5.4	Results and discussions.....	139

5.4.1	Recirculation speed effect on non-catalytic nitrate electroreduction.....	139
5.4.2	Effect of different salts addition	140
5.4.3	Effect of catalyst addition	143
5.4.4	Effects of acid addition	146
5.5	Conclusion	150
CHAPITRE 6 DISCUSSION GÉNÉRALE		151
6.9	Dégradation des électrodes cuivre-nickel (électroconversion du NH_4^+)	168
CONCLUSION.....		172
ANNEXE I SUPPORTING INFORMATION : 1 ST ARTICLE		177
ANNEXE II SUPPORTING INFORMATION : 2 nd ARTICLE		181
ANNEXE III SUPPORTING INFORMATION : 3 rd ARTICLE		187
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		192

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Résumé des valeurs limites en nitrites et nitrates dans l'eau potable (tiré de INSPQ, 2018)	17
Tableau 1.2 Résumé des valeurs limites pour l'azote ammoniacal dans le milieu récepteur.....	18
Tableau 1.3 Potentiel et matériels des électrodes utilisés	38
Tableau 1.4 Matériels des électrodes, conditions expérimentales employées et efficacité	49
Tableau 2.1 Matériels utilisés lors des différentes expériences	61
Tableau 2.2 Méthodes d'analyses et matériels utilisés lors des différentes expériences	68
Tableau 2.3 Réactifs utilisés lors des différentes expériences	69
Tableau 2.4 Caractéristiques des argiles utilisées lors des différentes expériences.	70
Tableau 2.5 Composants principales de la zéolite	71
Table 3.1 Reaction rate for nitrate electroreduction at different concentrations.	85
Tableau 5.1 Effect of salt addition on current density and ionic strength under different recirculation speed.....	142
Table 5.2 Effect of acid addition on current density and ionic strength under various recirculation speeds.	149
Tableau 6.1 Estimation du coût total du traitement combiné (enlèvement de nitrates et du phosphore) en dollar canadien.....	162
Tableau 6.2 Tableau regroupant les énergies consommées par g- NO_3^- réduit pour les différents réactifs utilisés et pour les vitesses 1.44, 53 et 138 m·h ⁻¹	164
Tableau 6.3 Énergies consommées lors du traitement électrochimique	167
Tableau 6.4 Coûts engendrés pour l'électro-conversion de 1 g d'azote durant un traitement électrochimique	168
Tableau 6.5 Pertes de masse des électrodes anodiques et cathodiques lors des essais électrochimiques.....	169

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Cycle de l'azote (tiré de (Bourque, 2014)	8
Figure 1.2 Cycle du phosphore (tiré de (Spellman, 2013).....	13
Figure 1.3 Structure tridimensionnelle de la zéolite (tiré de (Nakano et Nozue, 2007)	28
Figure 1.4 a) Configuration des électrodes cylindriques coaxiales (vue de profil); b) Configuration des électrodes parallèle en grille (vue d'en haut); c) Configuration des électrodes en parallèle (vue d'en haut).....	43
Figure 2.1 Organigramme illustrant la méthodologie générale suivie pour les différents essais de traitement des polluants azotés (NO_3^- , NH_4^+).	56
Figure 2.2 Électrolyseur à cellules multiples;.....	58
Figure 2.3 Électrolyseur à cellules multiples; distance entre les électrodes : 4 mm; dimensions des électrodes : 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm; masse de la zéolite : 150 g.	61
Figure 2.4 Électrolyseur à cellules multiples à flux liquide en boucle	64
Figure 2.5 Banc de coagulation-floculation en béchers.....	67
Figure 2.6 Types d'argiles utilisées a) illite + montmorillonite ; b) kaolin; c) bentonite.....	70
Figure 2.7 Échantillon de zéolite clinoptilolite utilisé dans.....	71
Figure 3.1 Effect of applied voltage on nitrate electroreduction without	80
Figure 3.2 Effect of salt addition on the nitrate electroreduction without catalyst.....	81
Figure 3.3 Effect of initial nitrate concentration on electroreduction without catalyst. Stainless steel electrodes in the presence of 1000 ppm of: a. NaCl; b. KCl; c. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; d. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Reaction conditions: 200-1000 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Applied voltage: 3V. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm.....	83
Figure 3.4 Evolution in time of the pH of the electroreduction mixture without catalyst.....	86
Figure 3.5 Evolution in time of the alkalinity ratio without catalyst.	88
Figure 3.6 Evolution in time of nitrate concentration in catalytic electroreduction at 3 V (a) and 5 V (b). Stainless steel electrodes in the presence of $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	

of catalyst and 1370 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm. All catalysts have been fully ion-exchanged into their Na^+ form.	90
Figure 3.7 Effect of montmorillonite content in 1:1 [I + M] mixture on nitrate	91
Figure 3.8 Evolution in time of the pH of the electroreduction mixture in the presence	93
Figure 3.9 Evolution in time of the alkalinity ratio as compared to NH_4^+ -saturated [I + M] mixture. Stainless steel electrodes in the presence of 1000 ppm of salt and 1000 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Applied voltage: 3 V. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm.....	94
Figure 4.1 Evolution in time of ammonium electro-decomposition with or	108
Figure 4.2 Evolution in time of ammonium electro-decomposition for clinoptilolite as compared to other catalysts. Intrinsic initial pH = 7.28) under a 1 V potential and a $17.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density. Catalyst amount $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; in dispersed form; Electrode distance: 5 mm.	108
Figure 4.3 Evolution in time of ammonium electro-decomposition with or without clinoptilolite in the presence of: (a) $17.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (equivalent to $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) at pH 7.44; (b) $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl at pH 2.78. These experiments were performed under a 5 V potential and a $17.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density.....	111
Figure 4.4 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition in the presence of different amounts of NaCl at pH 7.44 under a 5 V potential. These experiments were compared to an attempt achieved at the presence of HCl at pH 2.78. A control test was conducted with neither zeolite nor salt.	112
Figure 4.5 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition	114
Figure 4.6 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition	115
Figure 4.7 Evolution in time of CLI-catalyzed ammonium electro-decomposition.....	116
Figure 4.8 Repeated catalytic ammonium electro-decomposition under a 5 V	118
Figure 4.9 Evolution in time of the pH of the reaction mixture during the electrochemical process under a 5 V potential: (a) in without catalyst; (b) with catalyst. A: NH_4^+ alone; A': NH_4^+ -CLI; B: NaCl + NH_4^+ -alone; B': NaCl + NH_4^+ -CLI; C: HCl + NH_4^+ alone; C': HCl + NH_4^+ -CLI; D: CH_3COOH + NH_4^+ alone; D': CH_3COOH + NH_4^+ -CLI; E: H_3PO_4 + NH_4^+ alone; E': H_3PO_4 + NH_4^+ -CLI. ...	119
Figure 4.10 Evolution in time of nitrate concentration at different voltages (1-5 V).....	122

- Figure 4.11 Evolution in time of nitrate concentration with different electrode materials under a 5 V potential.122
- Figure 4.12: Kinetic plots for the catalytic ammonium-saturated clinoptilolite electro-decomposition under a 5 V potential: (a) without NaCl; (b) with NaCl.125
- Figure 4.13 Possible reaction pathways for the oxidation of adsorbed ammonium through a zero-order oxidation or through a 1st order reaction with ClO^- anion.126
- Figure 4.14 Kinetic plots for the catalytic ammonium-saturated clinoptilolite electro-decomposition under a 5V potential in the presence of acetic acid (0.2 N): (a) before 90 min; (b) after 90 min.127
- Figure 5.1 Effect of recirculation speed on nitrate electroreduction without catalyst in recirculation mode at various throughputs. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Initial pH= 6.8; Stainless steel electrodes dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm; Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V.....139
- Figure 5.2 Effect of salt addition on nitrate electroreduction at different recirculation speed: a) $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, b) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm; Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment achieved at the same throughput in the absence of salt.....141
- Figure 5.3 Effect of salt addition on nitrate electroreduction yield, current density and ionic strength under $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (a) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (b) recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of salt.143
- Figure 5.4 Effect of catalyst addition on the evolution in time of nitrate concentration under $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (a) and $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (b) recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of catalyst.....144
- Figure 5.5 Nitrate conversion yield after 120 minutes of catalytic electroreduction versus recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode

distance: 4 mm; Voltage: 5V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of catalyst.	145
Figure 5.6 Effect of acid addition on non-catalytic nitrate electroreduction at different recirculation speeds: a) $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, b) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput without adding acids.....	147
Figure 5.7 Effect of the recirculation speed on non-catalytic nitrate electro-reduction yield after 120 minutes: a) $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, b) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ and c) $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V.....	148
Figure 6.1 Concentration du phosphore précipité en fonction de la concentration du fer ($C_{\text{Phosphore initiale}} = 4 \text{ mg-P/L}$).....	159
Fig. S6.2. Schematic representation of the multi-cell Electrolyser.	187
Fig. S6.3. Effect of salt addition on nitrate electroreduction.....	188
Fig. S6.4. Effect of catalyst addition on the evolution in time of nitrate.....	190

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFM	Microscope à force atomique
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i> (États-Unis)
C	Carbone
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CaCl ₂ · 2H ₂ O	Dihydrate de chlorure de calcium
CEC	Capacité d'échange cationique
CH ₃ COOH	Acide acétique
CO ₂	Dioxyde de carbone
CPEPESC	Commission de Protection des Eaux, du Patrimoine, de l'Environnement, du sous-sol et des Chiroptères (France)
Cu	Cuivre
DBO ₅	Demande biochimique en oxygène après cinq jours
e^{-}	Électron
Fe	Fer
Fe(OH) ₂	Hydroxyde ferreux
Fe(OH) ₃	Hydroxyde ferrique
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Sulfate ferrique
H	Hauteur
H ₃ BO ₃	Acide borique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
H ₂ O	Eau
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
KCl	Chlorure de potassium
KH ₂ PO ₄	Phosphate de monopotassium
KNO ₃	Nitrate de potassium
l	Largeur
L	Longueur
M	Molarité

MEB	Microscope électronique à balayage
MES	Matière en suspension
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Hexahydrate de chlorure de magnésium
MIES	Matière inorganique en suspension
MVES	Matière volatile en suspension
N	Normalité
Na^+	Ion sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaNO_3	Nitrate de sodium
NH_3	Ammoniac (azote ammoniacal non ionisé)
NH_4^+	Ammonium (azote ammoniacal ionisé)
NH_4Cl	Chlorure d'ammonium
Ni	Nickel
NO_2^-	Ion nitrite
NO_3^-	Ion nitrate
O_2	Oxygène
OH^-	Hydroxyde
OMS	Organisation mondiale de la Santé
P	Phosphore
PAM	Polyacrylamide
PO_4^{3-}	Ion phosphate
PVC	Polychlorure de vinyle
S	Soufre
SMEWW	<i>Standard methods for the examination of water and wastewater</i>
TDS	<i>Total dissolved solids</i> (matières dissoutes totales)
TRH	Temps de résidence hydraulique
UV	Ultra-violet

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Mesure de distance, de surface et du volume

mm	Millimètres
μm	Micromètre
cm^2	Centimètre carré
mL	Millilitres
L	Litres

Mesure de la masse

g	Gramme
$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	Gramme par litre
mg	Milligramme
$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme par litre
$\text{mg} - \text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme de nitrate par litre
$\text{mg} - \text{NO}_2^- \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme de nitrite par litre
$\text{mg} - \text{NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme d'ammoniac par litre
$\text{mg} - \text{NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme d'ammonium par litre
$\text{mg} - \text{N} \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme d'azote par litre
$\text{mg} - \text{N} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Milligramme d'azote par litre par minute
$\text{mg} - \text{P} \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme de phosphore par litre
$\text{mg} - \text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme de carbonate de calcium par litre
$\text{mg} - \text{Fe} \cdot \text{L}^{-1}$	Milligramme de fer par litre

Mesure électrique

A	Ampère
E	Énergie
kWh	Kilowatt par heure
V	Volts

D'autres mesures

$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
--------------------	---------------

pH	Potentiel hydrogène
t	Temps en minute (min) ou en heure (h)
%	Pourcentage
rpm	Rotation par minute

INTRODUCTION

L'azote est un composant essentiel de la matière organique et minérale. Il représente 78 % de la composition chimique de l'atmosphère et environ 3 % du poids sec du corps humain (Cole, 1993). Il se retrouve, entre autres, dans les acides aminés constituant les protéines et dans les bases azotées présentes dans l'ADN. Longtemps négligé, le traitement de l'azote revêt aujourd'hui un aspect important dans les procédés de traitement des eaux usées. L'azote est considéré comme un polluant principal, au même titre que la matière organique et le phosphore. En effet, l'azote est présent pratiquement dans la majorité des eaux usées et il se retrouve sous différentes formes. D'une part, sous forme insoluble dans les matières en suspension (MES), et d'autre part, sous forme dissoute comme l'azote organique, l'ammoniac, le nitrite et le nitrate.

La pollution des milieux aquatiques par les polluants azotés (N-org, NH_4^+ , NO_3^- , NO_x) constitue un problème qui touche autant les eaux souterraines (nappes phréatiques) que les eaux de surface (océans, mers, lacs, rivières, marais). Les activités agricoles par l'utilisation massive d'engrais minéraux ou organiques (purins, fumiers, compost, etc.) ont entraîné la dispersion de grandes quantités d'azote dans les eaux souterraines et de surface. Les rejets industriels et urbains en constituent également une source importante de rejets azotés (Erisman et al., 2007; Liu, Ming et Ankumah, 2005; Lord, Anthony et Goodlass, 2002; Schröder et al., 2004). Les rejets d'eaux usées riches en composés azotés (mais également en phosphore) sont à l'origine du phénomène de l'eutrophisation des lacs, des rivières et même des mers, ayant alors comme conséquence une croissance excessive des plantes aquatiques et la dégradation des milieux aquatiques. Cette transition rapide n'est pas avantageuse pour les poissons et les autres espèces vivantes qui doivent faire face à de faibles teneurs en oxygène résultant de la décomposition des végétaux. Cette transformation peut également mettre en danger l'approvisionnement en eau potable. La présence des nitrates dans les eaux de surface ou souterraines destinées à la consommation humaine présente des risques pour la santé, et en particulier pour celle des nourrissons. En effet, la consommation abondante de nitrates par les nourrissons cause le syndrome du bébé bleu appelée méthémoglobinémie (Levallois et al., 1998).

Dès les années 1950, la communauté internationale a pris conscience de l'importance de la gestion durable des eaux superficielles et souterraines. Cette perception est encore plus grande dans les milieux aquatiques se trouvant dans les pays fortement industrialisés ou autour des villes à fortes densités urbaines (Europe, Canada, États-Unis). C'est dans ce contexte que le domaine de l'épuration des eaux a vu le développement de plusieurs techniques d'enlèvement des polluants, dont ceux azotés. Différentes techniques ont été développées pour éliminer l'azote et elles varient, entre autres, en fonction du type d'eaux usées et selon les conditions environnementales de chaque région.

Procédés actuels

Pour répondre aux exigences de rejet environnementaux, les solutions mises en place sont divisées en deux grandes catégories prenant en compte la taille et la densité des milieux urbains, la nature des eaux (domestiques, urbaines ou industrielles) ou encore l'état du milieu récepteur. En effet, pour les grandes villes ou certaines industries, les stations d'épuration font souvent appel à des procédés physico-chimiques; dans ce cas, l'enlèvement des composés azotés demeure limité ou encore fonction de la nature des eaux et des formes d'azote présente. Pour d'autres cas, et fréquemment pour les localités de moindre taille, les stations d'épurations sont de type biologique, avec enlèvement ou non des composés azotés. Dans tous les cas, les solutions adoptées engendrent un coût important qui se répercute sur le budget de la collectivité (ou des industries) et, par conséquent, sur la facture d'eau des contribuables. De plus, en raison des coûts d'investissement et d'entretien, les collectivités de petites tailles (ex. : régions éloignées) n'y ont le plus souvent pas accès.

L'électrochimie s'annonce depuis quelques années comme étant une solution prometteuse pour l'élimination des polluants azotés en raison des nombreux avantages qu'elle présente. En effet, grâce à un courant électrique qui traverse un jeu d'électrodes (plaques métalliques : fer, aluminium, titane, ou alliage, acier, cuivre-nickel, acier inoxydable, etc.) plongées dans une solution électrolytique contenant des polluants azotés, des réactions d'oxydoréduction ont lieu au niveau des anodes et des cathodes permettant ainsi la réduction ou la conversion des

polluants azotés en azote gazeux. Ce procédé est simple à mettre en œuvre et ne requiert pas de post-traitement ou de surveillance en continu comme dans le cas des techniques biologique. Plusieurs travaux de recherches ont abordé l'électroréduction ou l'électroconversion des produits azotés, en particulier les nitrates, dans le but d'améliorer les performances de la méthode. Les travaux de recherche ont généralement porté sur la nature des matériaux utilisés, les conditions opératoires (potentiel électrique imposé, distance entre les électrodes, etc.), la consommation d'énergie et la corrosion des électrodes. Cependant, peu de chercheurs se sont intéressés à l'enlèvement électrochimique de l'azote ammoniacal. (Gerischer et Mauerer, 1970) ont été les premiers à étudier l'enlèvement de l'azote ammoniacal par électrochimie en fournissant les mécanismes de transformation du NH_4^+ en N_2 . Quelques décennies plus tard, des chercheurs (Huang et al., 2014; Lahav et al., 2013) se sont intéressés à l'étude de l'enlèvement de NH_4^+ en combinant deux méthodes physico-chimiques, en l'occurrence l'échange ionique et l'électrochimie. Ce concept combine l'avantage des deux méthodes d'enlèvement du NH_4^+ . D'une part, une résine permet de fixer le NH_4^+ par échange d'ions et, d'autre part, l'électrochimie assure la conversion du NH_4^+ en N_2 . Les résultats obtenus s'avèrent probants, cependant, cette approche combinée requière l'utilisation des réactifs pour régénérer la résine, ou une utilisation limitée de la solution permettant la régénération de la résine (Rahmani et al., 2004; Wang et al., 2016; Widiastuti et al., 2011).

Objectif général et structure de la thèse

L'objectif général de la thèse consiste à développer et tester une approche novatrice d'enlèvement des polluants azotés (NO_3^- , NH_4^+), soit l'électroconversion en présence ou non de catalyseurs. Dans le cas des polluants NO_3^- , l'objectif principal, est l'évaluation de la réduction électrochimique des ions nitrates avec des électrodes en acier doux en régime statique, puis en régime dynamique. Dans le cas de NH_4^+ , l'objectif principal est l'évaluation de l'enlèvement de ce dernier en utilisant des aluminosilicates comme catalyseurs, et plus particulièrement la zéolite clinoptilolite en raison de ses caractéristiques physicochimiques particulières. Le présent projet est divisé en deux grands volets : l'électroréduction des nitrates et l'électroconversion de l'azote ammoniacal.

Cette thèse se divise en six chapitres (Figure 0.1). Le premier chapitre présente une revue bibliographique des principales notions reliées aux polluants azotés (nitrates et azote ammoniacal) et à leurs cycles naturels. L'origine entropique de ces polluants est également présentée de même que leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. Les mécanismes par lesquels ceux-ci polluent sont exposés ainsi que les différentes techniques de traitement de ces polluants et les travaux jugés pertinents pour la présente étude. Cette étude bibliographique a été effectuée en tenant compte de la particularité de traitement des deux polluants principaux : les nitrates et l'azote ammoniacal. Le positionnement de la recherche est finalement exposé en fin de chapitre, c'est-à-dire le problème de recherche, les hypothèses de recherche, ainsi que l'objectif général et les objectifs spécifiques.

Le deuxième chapitre détaille les approches méthodologiques expérimentales ainsi que les techniques d'étude employées durant les différentes expériences de traitement des nitrates et de l'azote ammoniacal par voie électrochimique.

Les trois chapitres suivants sont dédiés aux articles scientifiques publiés en cours de thèse (ou en voie de publication). Le troisième chapitre (Article 1) de ce projet est consacré à l'évaluation de l'efficacité de la réduction des nitrates dans l'eau en y ajoutant différents agents additifs lors du processus électrochimique, dont les sels de chlorures, les acides et les aluminosilicates (argiles). Des essais ont été réalisés en fonction de différents paramètres, dont le potentiel, les différentes concentrations des accélérateurs et des aluminosilicates, et plus particulièrement les concentrations initiales en nitrates. L'aspect chimique de ce thème est abordé dans le but de comprendre les mécanismes de transformation des nitrates NO_3^- jusqu'à l'obtention d'un gaz inoffensif N_2 . De plus, l'influence des aluminosilicates sur l'amélioration de l'abattement des nitrates et sur la sélectivité de l'azote N_2 est étudiée selon une approche basée sur l'analyse de l'alcalinité.

Le quatrième chapitre (Article 2) est dédié à l'étude et l'évaluation de l'efficacité d'une nouvelle approche de traitement électrochimique de l'azote ammoniacal. Ce procédé combine la méthode d'échange ionique par le biais de la zéolite et le procédé électrochimique grâce à

l'utilisation d'électrodes métalliques. L'azote ammoniacal est d'abord fixé sur un réservoir solide (la zéolite) afin de le concentrer pour ensuite subir une électroconversion (transformation électrochimique) en un gaz inoffensif N_2 . Différents agents additifs (sels et acides) ont été ajoutés à la solution expérimentale lors du processus électrochimique. Les résultats obtenus sont comparés entre eux sur la base de l'abattement de l'azote ammoniacal. De la même manière que pour les nitrates, l'étude chimique de la transformation du NH_4^+ en azote N_2 est effectuée dans le but de comprendre les mécanismes présents et l'influence de la zéolite et des additifs, en particulier, les chlorures. Plusieurs études ont traité de l'électroréduction des nitrates en mode statique, mais peu de travaux se sont intéressés au mode dynamique et à ses effets sur les performances.

Le cinquième chapitre (Article 3) est consacré à l'étude et l'évaluation de la réduction électrochimique des nitrates avec des électrodes en acier en régime dynamique. Ce régime ne se distingue du régime statique que par la circulation de la solution dans un système fermé. La nature du métal des électrodes a été choisie en tenant compte de plusieurs paramètres, dont le coût et le rendement. En effet, l'acier a été retenu pour ses propriétés vis-à-vis de la réduction des nitrates, mais également pour son faible coût qui le rend facilement accessible. L'étude débute par une série d'expériences montrant l'effet de la vitesse de circulation sur la réaction d'enlèvement électrochimique des nitrates. Ces expériences préliminaires ont été suivies par l'étude de l'influence de différents réactifs (sels de chlorures, argiles, zéolite et acides) sur l'abattement des nitrates.

Le sixième chapitre est dédié à une discussion générale des résultats obtenus lors des trois articles et de leur pertinence. Un grand volet de ce chapitre est consacré aux études effectuées en parallèle de l'objectif principal de la thèse. En effet, le traitement des polluants azotés par méthode électrochimique provoque la dégradation des électrodes entraînant l'apparition d'un résidu d'hydroxydes de fer. Ces résidus, en apparence néfastes pour l'environnement, ont été réutilisés comme agents coagulants dans le but de traiter le phosphore des eaux usées.

Cet ouvrage se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats de cette thèse, suivie de recommandations et de perspectives pour de travaux de recherche futurs. La Figure 0.1 illustre la structure de la thèse.

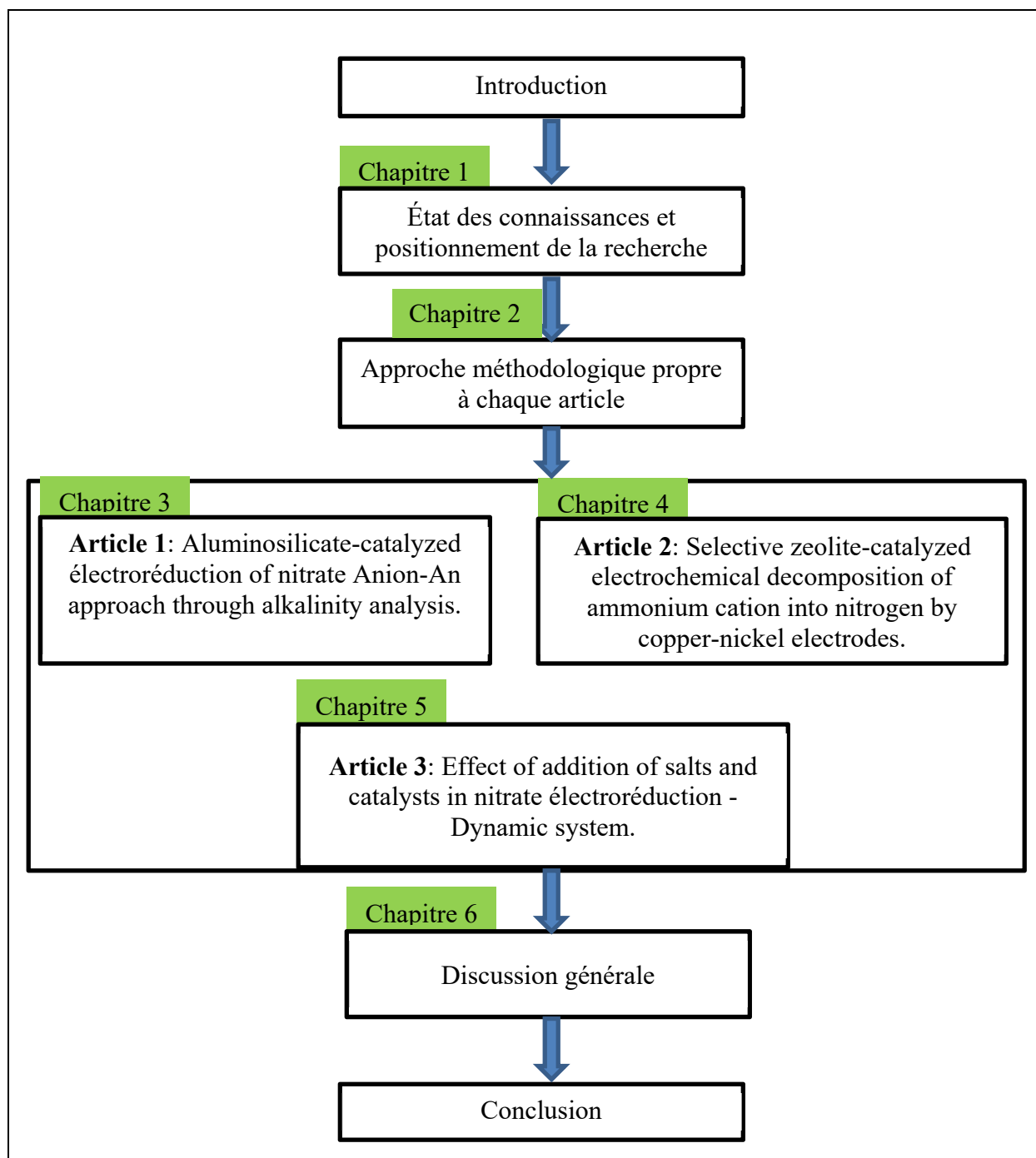


Figure 0.1 Structure de la thèse

CHAPITRE 1

ÉTAT DES CONNAISSANCES ET POSITIONNEMENT DE LA RECHERCHE

1.1 Sources majeures des polluants azotés

1.1.1 *Cycle de l'azote*

L'azote circule selon un cycle biogéochimique au cours duquel il subit des transformations en diverses formes chimiques (organiques et minérales). L'atmosphère terrestre représente le plus grand réservoir d'azote avec 78 % de sa composition (Brimblecombe, 1996). Cependant, la forme chimique de l'azote atmosphérique N_2 le rend moins disponible biologiquement pour la majorité des espèces à l'exception de quelques types de bactéries telles que les cyanobactéries qui se trouvent principalement dans le sol. Ces microorganismes assurent les échanges de l'azote entre les trois principaux réservoirs, soit l'atmosphère, le sol et les hydrosystèmes. Trois processus de base sont impliqués dans le cycle de l'azote : la fixation de l'azote gazeux N_2 , la nitrification et la dénitrification (Figure 1.1).

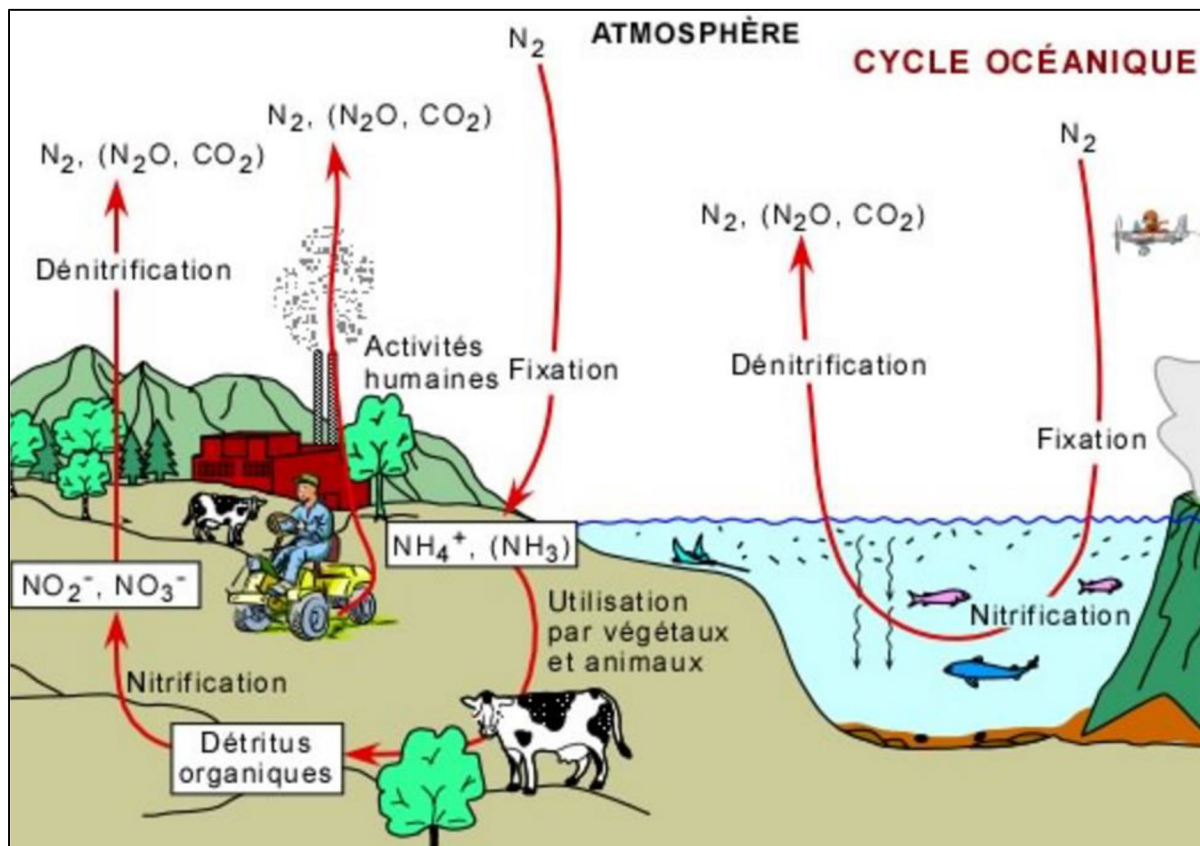
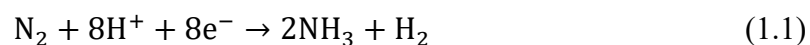
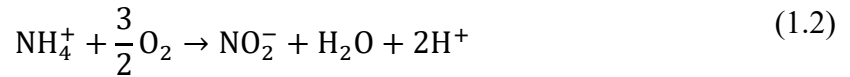


Figure 1.1 Cycle de l'azote (tiré de (Bourque, 2014))

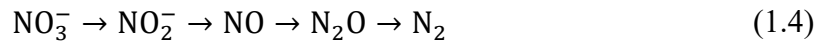
La fixation d'azote est un processus par lequel l'azote atmosphérique est converti en azote ammoniacal NH_4^+ ou en d'autres molécules utilisables par les organismes vivants (plantes et animaux). La fixation de l'azote se produit naturellement dans le sol par des bactéries fixatrices d'azote (par exemple le genre *Azotobacter* vivant en symbiose avec certaines plantes, en particulier les légumineuses). La demi-réaction chimique réduite 1.1 (Halbleib et Ludden, 2000) exprime cette transformation. La réaction chimique notée ne fait pas appel aux éléments énergétiques (ATP, ADP).



La nitrification est l'oxydation des produits de la fixation ammoniacaux (NH_4^+ , NH_3) en nitrites (NO_2^-), puis des nitrites en nitrates (NO_3^-) sous conditions aérobie selon les équations 1.2 et 1.3 (Schnell, 2003).



La dénitrification est une réaction de réduction biologique des nitrates NO_3^- par l'intermédiaire de bactéries en diazote moléculaire N_2 (produit gazeux inerte), sous condition d'anoxie. La réaction se déroule selon le cheminement montré par l'équation 1.4 (Sengupta et al., 2006).



Cette étape de dénitrification retourne l'azote à l'atmosphère sous sa forme moléculaire N_2 pour que ce dernier subisse de nouveau l'étape de la fixation, ainsi le cycle de l'azote fonctionne en boucle.

1.1.2 *Source d'azote*

La détermination des diverses sources d'azote permet de comprendre dans quelle mesure les rejets d'eaux usées municipales et industrielles contribuent aux effets négatifs dus à la présence excessive de composés azotés dans l'environnement (plans d'eaux, eaux souterraines, etc.). L'évaluation des sources d'azote rejetées dans un plan d'eau aide à déterminer les sources les plus considérables, ainsi qu'à préciser le niveau et le type de traitement d'élimination de l'azote à préconiser pour respecter les exigences en matière de qualité de l'eau (Schnell, 2003). Les composés azotés qui affectent les plans d'eau proviennent des sources naturelles et anthropiques sont présentés dans les sous-sections qui suivent.

1.1.2.1 Sources naturelles

Les sources naturelles de l'azote sont nombreuses, incluant les précipitations atmosphériques, les retombées de poussières, le ruissellement et la fixation biologique.

La molécule de l'azote gazeux est chimiquement stable nécessitant une énergie considérable pour la convertir en d'autres composés chimiques. La foudre fournit suffisamment d'énergie pour « perturber » la molécule d'azote, provoquant l'interaction de certaine quantité d'azote et d'oxygène dans l'air pour former des oxydes d'azote (Schnell, 2003). La fixation biologique de l'azote atmosphérique entraîne également l'incorporation de composés azotés organiques dans les eaux de surface et les milieux terrestres, par les tissus organiques des végétaux et des animaux. Ces sources naturelles peuvent toutefois être difficiles à quantifier, car elles varient en fonction de l'activité humaine et des rejets industriels de composés azotés dans l'environnement.

1.1.2.2 Sources anthropiques

Bien qu'il existe de nombreuses sources d'azote (d'ordre naturel ou humain comme cité précédemment) qui pourraient conduire à la pollution des eaux souterraines, les sources de pollution d'origine humaine sont celles qui causent le plus souvent l'augmentation de la quantité des composés azotés à des niveaux problématiques pour la santé et l'environnement. Les déchets peuvent constituer une source significative de contamination des eaux souterraines par les nitrates lorsqu'ils sont enfouis dans des sites non aménagés. Parmi ces sources, on compte notamment les sites utilisés pour l'élimination des déchets humains et animaux, les déchets industriels liés à la transformation des aliments, et d'autres équipements polyrésines (Vomocil, 1987), et les sites où la manipulation et les déversements accidentels de matières azotées peuvent s'accumuler (Hallberg, 1993).

Les fosses septiques et leur champ épurateur constituent un autre exemple de la contamination de l'eau souterraine. De nombreuses régions des États-Unis et d'autres pays ont signalé une contamination significative des eaux souterraines, généralement liée à la densité d'installations

des fosses septiques sur le territoire (Hallberg, 1993). Dans les zones densément peuplées, les systèmes peuvent représenter une importante source locale de l'azote ammoniacal dans les eaux souterraines.

L'agriculture est de loin la source principale de la pollution des eaux souterraines et de surfaces par les produits azotés (Braden et Shortle, 2013; Canatário Duarte, 2011). En effet, les agriculteurs épuisent le sol par des « plantations excessives et répétitives ». Cela a pour effet de diminuer la productivité agraire. Dans le but de maintenir le même niveau de productivité, ils ajoutent alors continuellement davantage d'engrais azotés sur les terres.

Une étude réalisée par des chercheurs américains (Burkart et Stoner, 2008) a mis en évidence que des échantillons d'eau provenant de puits entourés par des terrains de maïs et de soja ont une quantité plus élevée de polluant azoté (de + 30 %), comparés aux puits éloignés de ces terrains. Selon les mêmes chercheurs la fréquence des excès du NH_4^+ est plus grande lorsque les terrains environnants sont irrigués. Un autre facteur est la nature du sol. Les risques d'excès des NH_4^+ sont plus élevés dans les terrains sableux, lesquels sont très perméables aux polluants azotés. Finalement, ces chercheurs ont également constaté une augmentation du taux des polluants dans les eaux souterraines pendant le printemps, saison durant laquelle les agriculteurs ajoutent des engrais azotés sur leurs champs.

1.2 **Phosphore**

Au même titre que les produits azotés, le phosphore est un élément nutritif naturel indispensable à la vie. Chez les animaux, on le retrouve comme composant de l'ADN, des os, des dents et des tissus nerveux. Le phosphore est aussi essentiel au développement des plantes, notamment pour la croissance des racines et la maturation des fruits. Cependant, un apport excessif de cet élément peut s'avérer problématique pour l'environnement (Ge et al., 2017; Mainstone et Parr, 2002; Ulrich, Malley et Watts, 2016) et les humains (Block et al.; Winger, Uribarri et Lloyd, 2012).

1.2.1 *Cycle du phosphore*

Contrairement aux cycles de l'azote et du carbone qui sont globaux, le cycle du phosphore est davantage compartimenté. En effet, le cycle du phosphore est unique parmi les cycles biogéochimiques majeurs, car il ne possède pas de composante gazeuse (ex. : le carbone, l'azote, le soufre etc.), du moins en quantité significative et, par conséquent, n'affecte pratiquement pas l'atmosphère. Les principaux réservoirs de phosphates sont des roches. Pratiquement tout le phosphore en milieu terrestre est dérivé de l'altération des phosphates de calcium des roches de surface (Figure 1.2). L'érosion des roches transforme les composés du phosphore en phosphates solubles. Ensuite, les phosphates dissous se lessivent vers les plans d'eau ou s'enfoncent dans le sol. Dans ce dernier cas, ils sont absorbés par des plantes en croissance, qui sont à leur tour consommés par des animaux. Une partie est retournée aux sols à partir des excréments des animaux et de la matière organique morte. Les organismes détritiques transforment alors les composés organiques du phosphore en d'autres inorganiques. Une autre partie est transportée vers les océans où une fraction est utilisée par les organismes vivants tels que les planctons; l'autre fraction se dépose au fond de l'océan et est intégrée aux sédiments.

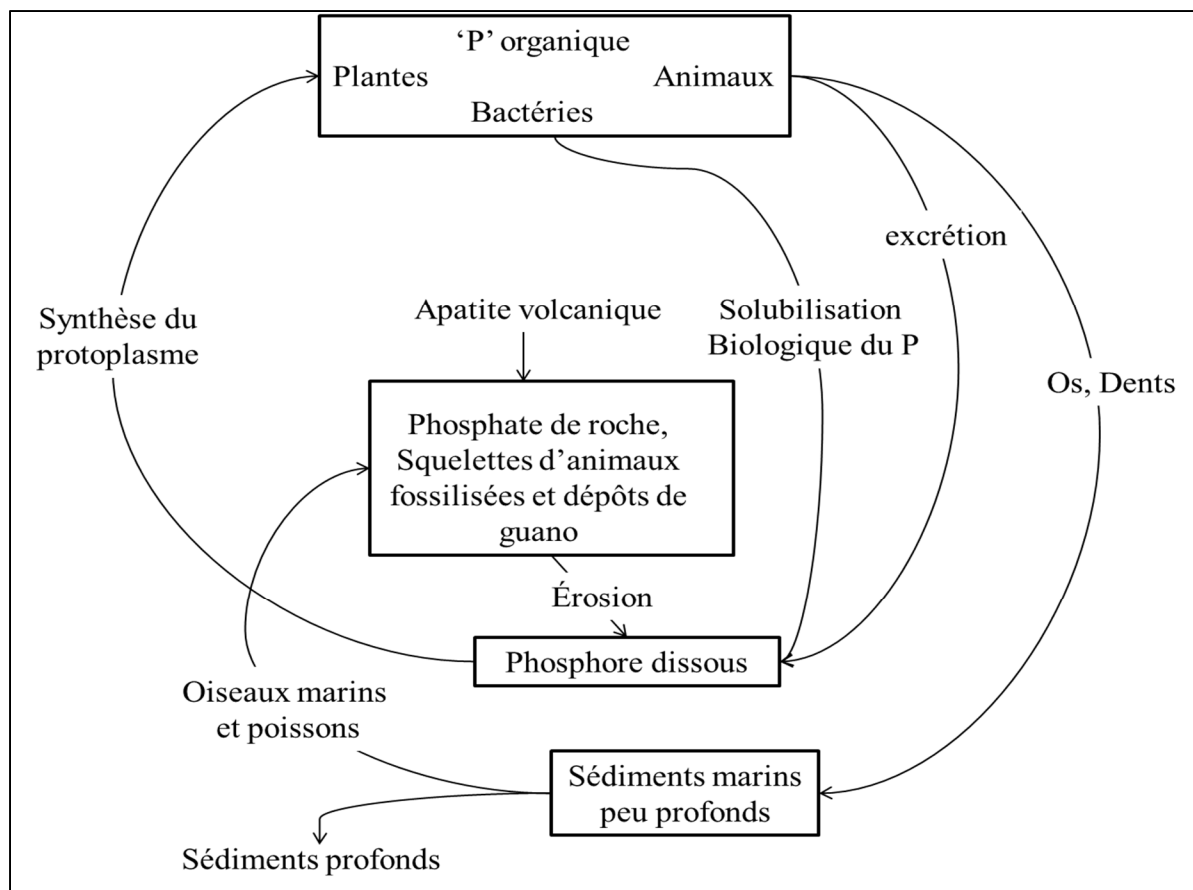


Figure 1.2 Cycle du phosphore (tiré de (Spellman, 2013))

1.2.2 *Source du phosphore*

Comme les polluants azotés, le phosphore présent dans l'environnement provient de plusieurs sources. Les trois principales sources sont les suivantes :

- l'évacuation des eaux usées (domestiques et industriels);
- l'agriculture;
- le lessivage des gisements minéraux naturels.

Les eaux usées constituent la principale source de phosphore dans les plans d'eau (Peng et al., 2018). Le phosphore contenu dans les eaux usées urbaines provient essentiellement des rejets métaboliques (urines, fèces). Les autres apports de phosphore proviennent des détergents pour le lave-vaisselle et les détergents ménagers. Des mesures ont été prises en Europe comme en

Amérique pour traiter le phosphore existant dans les eaux usées avant de les rejeter dans les cours d'eaux. Depuis les années 90, une réduction significative des flux de phosphore fluviaux a été constatée en Europe en raison de l'introduction de l'enlèvement du phosphore par les traitements tertiaires des stations d'épuration (Foy, 2007).

Dans le secteur de l'agriculture, l'utilisation d'engrais et de fertilisants (qui sont à base de phosphore) augmente la concentration du phosphore dans les eaux souterraines par infiltration dans le sol ou dans les eaux de surface par ruissellement (Ulrich, Malley et Watts, 2016).

1.3 Effets écologiques

1.3.1 *Eutrophisation*

L'eutrophisation est un processus naturel qui se produit avec l'évolution des plans d'eau dans le temps. Toutefois, ce processus peut être accéléré par les rejets de nutriments dus aux activités anthropiques. En effet, 50 à 70 % de tous les nutriments atteignant les eaux de surface (principalement l'azote et le phosphate) proviennent principalement des engrais ou de déchets d'animaux présents sur les terres agricoles (Voccianti et al., 2018). Les rejets d'eaux usées contribuent également à l'eutrophisation (Ferreira, Bricker et Simas, 2007). L'enrichissement des plans d'eau par les nutriments stimule la croissance des algues et ceci peut conduire à une « explosion » de leur population. Cette stimulation présente des conséquences indésirables pour l'écosystème. En effet, une population dense d'algues empêche partiellement ou complètement la pénétration de la lumière dans l'eau. Ceci a pour effet la diminution de la productivité des plantes vivant dans les eaux plus profondes ainsi qu'un abaissement de la production d'oxygène. Les bactéries décomposeurs consomment, à leur tour, une quantité d'oxygène pour décomposer les algues mortes (Anderson, 2000), abaissant alors la teneur en oxygène dissous. Tous ces facteurs contribuent à la disparition des poissons, et en premier lieu, ceux nécessitant des niveaux élevés d'oxygène dissous dans l'eau tels que le saumon ou la truite. En revanche, d'autres type de poissons tolérant un niveau faible d'oxygène dissous

augmentent en nombre (ex. : carpes). Cette évolution déséquilibrée des poissons a des conséquences néfastes sur l'écosystème aquatique (Breitburg, 2002).

1.3.2 *Effets sanitaires des nitrates*

Une forte concentration de nitrates dans l'eau peut provoquer une méthémoglobinémie ou le syndrome du bébé bleu. Celle-ci survient particulièrement chez les nourrissons de moins de six mois. En effet, l'acidité de l'estomac d'un enfant n'est pas aussi forte que chez les grands enfants ou les adultes. Cela provoque une augmentation des bactéries qui peuvent facilement convertir les nitrates NO_3^- en nitrites NO_2^- . Ces derniers absorbés dans le sang par l'hémoglobine (globule transportant de l'oxygène dans le sang) sont convertis en méthémoglobine, ne transportant plus l'oxygène d'une façon efficace. Il en résulte une irrigation réduite en oxygène aux tissus vitaux tels que le cerveau. Une méthémoglobinémie grave peut entraîner des lésions cérébrales et la mort (Levallois et al., 1998). Le seuil de concentrations des nitrates dans l'eau potable ne doit pas dépasser 10 mg – N /L selon les directives de l'Organisation mondiale de la Santé (OMS, 2012).

Bien qu'il n'y a pas de norme applicable sur l'eau potable pour le bétail, des études ont démontré le lien entre l'exposition à des taux élevés de nitrates sur la reproduction animale (Levallois et al., 1998). D'autres études confirment que la prise prolongée de fortes teneurs de nitrates est liée à des problèmes gastriques dus à la formation de nitrosamines. Ce dernier est connu pour être une cause de développement du cancer chez les animaux de laboratoire (L'Haridon et al., 1993).

1.4 **Valeurs de référence encadrant les rejets des polluants azotés**

Les règlements, normes ou directives pour les valeurs admises varient d'un pays à l'autre, et plusieurs régions n'offrent que des recommandations.

1.4.1 *Valeurs de référence pour les nitrites et les nitrates*

1.4.1.1 **Directives de l'OMS**

Des valeurs maximales régissant la présence de nitrites et de nitrates dans l'eau ont été établies par l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) pour éviter la possibilité d'un effet additif dans l'eau de consommation. Ces valeurs ont été fixées pour une exposition à court terme à 0.9 mg-N/L en nitrites (équivalent à 3 mg- NO_2^- /L) et à 11.3 mg-N/L en nitrates (équivalent à 50 mg- NO_3^- /L). Le seuil à ne pas dépasser pour une exposition à long terme est de l'ordre de 0.3 mg-N/L de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$.

Une dose journalière acceptable (DJA) a été fixée par l'OMS pour les nitrates présents dans les aliments à 0.84 mg-N/kg/d (équivalent à 3.7 mg de NO_3^- /kg/d). La valeur fixée pour les nitrites est de 0.06 mg- NO_2^- /kg/d (équivalent à 0.02 mg-N/kg/d). Cette valeur est basée sur une dose sans effet nocif observé (DSENO) pour des personnes adultes, mais celle-ci n'est pas applicable pour les nourrissons de moins de trois mois (OMS, 2000).

1.4.1.2 **Réglementation québécoise**

Selon l'article 53 du Règlement sur la qualité d'eau potable du Québec (2014), la valeur à ne pas dépasser pour les nitrites et les nitrates est de 10 mg-N/L. Par ailleurs, la concentration des nitrites seuls ne doit pas dépasser 1 mg-N/L.

1.4.1.3 **Recommandations canadiennes**

La concentration maximale acceptable établies par Santé Canada (2014) pour les nitrates dans l'eau potable est de 10 mg-N/L (équivalent à 44 mg- NO_3^- /L). La concentration pour les nitrites ne doit quant à elle pas dépasser 1 mg-N/L (équivalent à 3.2 mg- NO_2^- /L). Le Tableau 1.1 regroupe les valeurs limites pour les concentrations en nitrites et nitrates selon l'OMS et Santé Canada.

Tableau 1.1 Résumé des valeurs limites en nitrites et nitrates dans l'eau potable (tiré de INSPQ, 2018)

Agents chimiques	Règlementation québécoise	Recommandations canadiennes	Normes américaines	Critères de l'OMS
Unité	mg-N/L			
Nitrates	-	10	10	11.3
Nitrites	1.0	1.0	1.0	0.9
Nitrates + Nitrites	10	-	10	-

1.4.2 Valeurs de référence régissant NH_4^+

1.4.2.1 Exigence québécoise

Au Québec, aucune exigence relative à l'azote ammoniacal n'est imposée sur les ouvrages municipaux d'assainissement des eaux usées. Cependant, en cas de fortes concentrations entraînant un potentiel toxique sur le milieu récepteur, la mesure de la valeur aigue finale (VAF) est utilisée par le MELCC. Cette mesure correspond à la concentration d'azote ammoniacal ayant la capacité de tuer 50 % des organismes vivants exposés à cette teneur. Elle est variable suivant deux paramètres, la température ainsi que le pH du milieu (MELCC, 2015).

1.4.2.2 Valeur réglementaire canadienne

Au niveau fédéral, le *Règlement sur les effluents des systèmes d'assainissement des eaux usées* limite la concentration en azote ammoniacal à 1.25 mg N-NH₃/L (à 15°C ± 1°C) à l'effluent ou à 0.016 mg N-NH₃/L à 100 m du point de rejet (MPO, 2012).

1.4.2.3 Norme américaine

Aux États-Unis, le seuil recommandé par l'Agence de protection de l'environnement américaine ainsi que le comité américain sur les critères de la qualité de l'eau est de 0.02 mg N-NH₃/L (Jorgensen, 2002) dans le milieu récepteur, ce qui s'avère proche de la valeur exigée

au Canada par le *Règlement sur les effluents des systèmes d'assainissement des eaux usées* (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 Résumé des valeurs limites pour l'azote ammoniacal dans le milieu récepteur

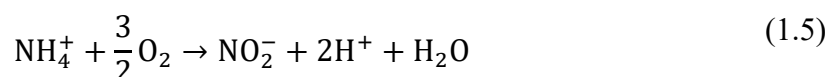
Agent chimiques	Exigence québécoise	Valeur réglementaire canadienne	Norme américaine
Unité	mg N-NH ₃ /L		
Azote ammoniacal	Aucune (ne doit pas créer d'effet toxique)	0.016	0.02

1.5 Procédés biologiques d'enlèvement des composés azotés

Plusieurs techniques sont utilisées par les stations d'épuration pour l'enlèvement biologique des composés azotés. Les plus courantes sont présentées dans les sous-sections qui suivent.

1.5.1 *Nitrification biologique*

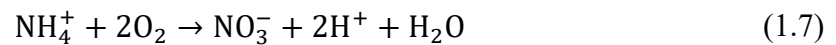
La nitrification biologique est la technique la plus répandue pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal. Son efficacité varie en fonction des conditions existantes et du mode opératoire. En effet cette technique est un processus par lequel l'azote ammoniacal NH₄⁺ (et/ou l'ammoniac NH₃) est oxydé en nitrite NO₂⁻ par des bactéries de genre *Nitrosomonas* appartenant au groupe de *Ammonia Oxidising Bacteria* (AOB). Le nitrite est un état intermédiaire qui s'oxyde à son tour en nitrate NO₃⁻ par des bactéries de genre *Nitrobacter* appartenant au groupe *Nitrite Oxidising Bacteria* (NOB) (Siripong et Rittmann, 2007). Ces organismes nitrifiants utilisent le carbone inorganique [dioxyde de carbone (CO₂), bicarbonate (HCO₃⁻)] comme source pour leur synthèse cellulaire. La réaction de nitrification (oxydation de l'ammonium NH₄⁺ en nitrite NO₂⁻) est décrite par l'équation stœchiométrique (1.5).



La réaction de nitratisation (oxydation des nitrites NO_2^- en nitrates NO_3^-) est décrite par la réaction (1.6).



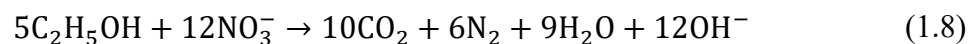
La formation de nitrite résulte de la mise en séries des deux réactions d'oxydoréduction. La réaction totale (1.7) est productrice d'énergie.



1.5.2 *Dénitrification hétérotrophe*

La dénitrification hétérotrophe est le procédé le plus utilisé à l'échelle industrielle ou municipale. Cette réaction est l'œuvre de bactéries ayant la capacité de réduire le nitrate lorsque l'oxygène fait défaut, soit en condition d'anoxie. Ces microorganismes utilisent le carbone organique comme source d'énergie. En effet, ces bactéries sont capables d'utiliser une large gamme de source carbonée (alcool, sucre, acide acétique, etc.). Il existe plusieurs souches de bactéries strictement dénitrifiantes. Les genres de bactéries qui participent principalement à ce processus sont les *Pseudomonas* et les *Alcaligenes*, lesquelles sont anaérobies et fréquemment isolées (Xiao et al., 2016).

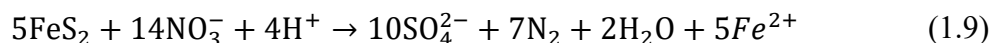
L'équation (1.8) présente l'équation de la réaction d'oxydo-réduction complète.



1.5.3 *Dénitrification autotrophe*

La dénitrification autotrophe est le résultat des bactéries utilisant un substrat inorganique, tel que le soufre, l'hydrogène ou le fer métallique comme source d'énergie (Zhou et al., 2011).

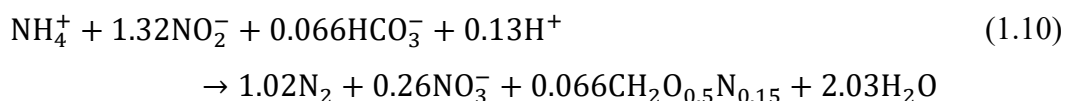
L'équation d'oxydo-réduction (1.9) exprime une réaction avec la pyrite FeS_2 , minéral présent naturellement dans les roches de calcaire.



Les bactéries impliquées dans cette réaction d'oxydo-réduction présentent une cinétique lente. En effet, les temps de contact élevés et les vitesses d'écoulement doivent être faibles (~ 1 m/h), rendant cette technique difficilement applicable à l'échelle industrielle ou municipale (Sun et Nemati, 2012).

1.5.4 *Procédé Anammox*

L'oxydation anaérobie de l'ammonium (ou dé-ammonification par Anammox), convertissant l'ammoniac et les nitrites en azote dans des conditions anoxies (équation (1.10)) (Strous et al., 1998), a été découverte pour la première fois dans un réacteur à lit fluidisé dénitrifiant, au début des années 1990 (Mulder et al., 1995). Depuis lors, le procédé Anammox est devenu une avenues prometteuse pour l'élimination des contaminants azotés (Lotti et al., 2014a) et constitue une nouvelle alternative aux procédés biologiques conventionnels pour le traitement des eaux usées. La stœchiométrie du processus Anammox a été établie par un bioréacteur à membrane (MBR) contenant des bactéries Anammox libres et une quantité négligeable de bactéries non Anammox (Lotti et al., 2014b). Le procédé Anammox est relativement efficace et rentable pour le traitement des effluents à faible teneur en (C et N) et à forte teneur en ammoniac. Le principe de la dé-ammonification par Anammox est de convertir la moitié de l'ammonium en nitrite à l'aide de bactéries oxydantes d'ammonium (BOA), puis de convertir le nitrite et l'ammonium restant directement en azote au moyen de micro-organismes Anammox. Le premier avantage de la dé-ammonification est qu'elle requiert près de 60 pour cent d'oxygène de moins que la nitrification et la dénitrification conventionnelles. De plus, elle permet d'éliminer tout l'azote sans qu'il ne soit nécessaire d'utiliser d'autres produits chimiques (carbone organique). Ainsi, la quantité de boues produites est inférieure à celle des boues produites par nitrification et la dénitrification (Joss et al., 2009).



Néanmoins, la longue période de démarrage du processus, due au temps de doublement relativement long des bactéries Anammox (10 - 11 jours) avec un taux de croissance spécifique maximal de 0.0027 h^{-1} constitue un frein important à l'application généralisée du processus Anammox (van der Star et al., 2007). Par conséquent, différentes méthodes ont été proposées afin de diminuer ou de raccourcir la période de démarrage des réacteurs Anammox. Parmi ces méthodes, on peut notamment citer l'ensemencement avec différents types de boues, ou encore la modification des types de réacteurs en utilisant différents types de porteurs bactériens. Dans l'ensemble, ces méthodes ont fait l'objet d'un intérêt croissant. Les boues avec une abondance de bactéries Anammox actives doivent être utilisées pour ensemercer les réacteurs Anammox afin d'accélérer le début du processus. Plusieurs types de boues d'ensemencement ont été testés pour l'enrichissement en bactéries Anammox, y compris les boues activées conventionnelles, les boues dénitrifiantes et les boues nitrifiantes. Cependant, la période de démarrage des réacteursensemencés avec de la boue non acclimatée demeurent encore assez longue (82 jours) (Bagchi, Biswas et Nandy, 2010; Chen et al., 2017). Ceci représente un frein pour l'application de cette méthode à grande échelle et surtout dans les régions nordiques où la température froide ne permet pas la croissance rapide et active des bactéries Anammox.

1.6 Procédés physico-chimiques d'enlèvement des composés azotés

Les méthodes d'épuration physico-chimiques sont utilisées en premier lieu pour l'enlèvement des matières solides grossières susceptibles d'endommager les installations (ex. : pompes, canaux, etc.), des matières en suspension, des huiles et graisses ou encore le phosphore. Les étapes de prétraitement sont généralement le dégrillage, le dessablage et le dégraissage/déshuilage. Ces étapes sont importantes parce qu'elles permettent d'éliminer les éléments solides qui représentent environ 35 % des éléments polluants des eaux usées (Environnement Canada, 2003). Suite à ces étapes, les eaux usées contiennent encore des

polluants dissous ou en suspension, dont de la matière organique, du phosphore et des composés azotés (généralement sous forme d'azote ammoniacal NH_4^+ ou organique). Les principales méthodes physico-chimiques d'enlèvement de l'azote ammoniacal sont les suivantes :

- stripage à l'air;
- osmose inverse;
- chloration au point critique;
- coagulation et floculation;
- échange d'ions;
- électrochimie :
 - électrocoagulation;
 - électroréduction.

Ces méthodes seront décrites plus en détail dans les sous-sections qui suivent. En raison de son importance en lien avec la présente thèse, l'aspect « électrochimie » fera l'objet d'une section particulière (section 1.7).

1.6.1 *Stripage à l'air*

Le stripage à l'air consiste au transfert de composantes volatiles d'un liquide dans un flux d'air. Il est utilisé principalement pour la purification des eaux souterraines ou l'épuration des eaux usées contenant des composés volatils (Environment Canada, 2003).

Les composés volatils extraits par ce procédé sont ceux généralement présents dans l'essence tels que le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène, ou encore l'azote ammoniacal. Dans le but d'obtenir un rendement élevé d'élimination de l'azote ammoniacal présent dans l'eau, le stripage à l'air est généralement effectué dans des tours empilées ou des tours à plateaux fonctionnant avec un écoulement d'eau et d'air à contre-courant. Les tours empilées utilisent généralement des garnitures en plastique combinées ou aléatoires (Kutzer, Wintrich et Mersmann, 1995). Ainsi, l'ammonium se trouvant dans l'eau à traiter est transformé sous sa

forme non ionisée NH_3 sous l'effet d'un chauffage à 40°C et d'une élévation de pH de l'eau au-delà de 11 en vue d'être soumis au stripage (Campos et al., 2013; Ozturk et al., 2003). L'air contenant de l'ammoniac est récupéré par le haut du dispositif où il est traité par de l'acide sulfurique ou phosphorique pour produire des solutions salines (sulfate d'ammonium ou phosphate d'ammonium) utilisables comme fertilisants. L'eau traitée, quant à elle, est collectée par le bas du dispositif.

Le procédé présente toutefois l'inconvénient de n'être efficace que pour des températures chaudes d'eau usée, engendrant alors un coût énergétique élevé pour chauffer l'eau à traiter. L'applicabilité de cette technique au traitement des effluents par temps froid au Canada est donc peu envisageable (Environment Canada, 2003). De plus, ce procédé ne fait que déplacer les polluants volatils des eaux usées vers l'air. Par conséquent, l'air sortant d'une tour de stripage contient des substances qui peuvent s'avérer nocives pour l'atmosphère, ce qui nécessite un contrôle des émissions.

1.6.2 *Osmose inverse*

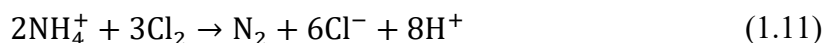
Le principe de l'osmose inverse repose sur l'utilisation d'une membrane à haute pression capable de produire un effluent traité d'une grande pureté. Le procédé d'osmose inverse consiste à introduire, à l'aide d'une pompe à haute pression, les eaux usées à l'intérieur d'un système modulaire comprenant une enceinte pressurisée et une membrane semi-perméable (Environment Canada, 2003). À l'intérieur de l'enceinte, la pression s'exerçant sur les eaux usées est supérieure à la pression osmotique naturelle qui entraîne normalement la diffusion de l'eau pure à travers une membrane semi-perméable vers une solution concentrée. Cette pression appliquée en plus de la pression osmotique a pour effet d'inverser la direction naturelle de l'écoulement hydraulique, depuis la solution concentrée vers la solution diluée, d'où l'osmose inverse. Les membranes semi-perméables utilisées pour le procédé d'osmose inverse isolent les sels dissous, les molécules inorganiques ainsi que les molécules organiques dont le poids moléculaire est supérieur à 100 g (Environment Canada, 2003). Les eaux usées pressurisées sont réparties entre une portion de faible salinité qui passe à travers la membrane

et que l'on désigne sous le nom de perméat, ainsi qu'une portion saline retenue par la membrane et désignée sous le terme de concentrat.

L'osmose inverse est habituellement utilisée pour le dessalement, la transformation des aliments et boissons, la réutilisation des eaux usées industrielles et la récupération des produits. L'osmose inverse est également utilisée pour séparer les composés azotés des autres constituants en solution dans les eaux usées (Bódalo et al., 2005; Shah et al., 2017). L'application du procédé d'osmose inverse a permis d'obtenir des taux d'élimination de l'azote ammoniacal supérieurs à 90 %. Le même procédé a aussi servi à séparer les nitrates, bien que le taux d'élimination ait été nettement inférieur à 55 % (Environment Canada, 2003). Il existe cependant plusieurs inconvénients à l'osmose inverse comme la détérioration de la membrane suite à l'accumulation de débris (particules colloïdales, matières solubles ou en suspension, matières organiques, etc.). L'eau passant à travers la membrane filtrante d'osmose doit avoir été préalablement préfiltrée afin de ne pas colmater prématurément les membranes. Le principal inconvénient de ce procédé est de déplacer l'azote ammoniacal sans le traiter. En somme, on se retrouve avec des solutions concentrées en azote, dont il faut assurer une gestion adéquate

1.6.3 *Chloration au point critique*

Le procédé de chloration au point critique consiste en une chloration de l'eau à traiter grâce à l'ajout de chlore gazeux. Ce procédé fait intervenir une série de réactions, dont l'oxydation de l'azote ammoniacal en azote gazeux (Halling-Sorensen, 1993). Environ 90 % de l'azote ammoniacal est éliminé lorsque le point critique est atteint. Cette réaction est représentée stœchiométriquement par l'équation 1.11.



Comme une partie de l'azote ammoniacal est transformée en nitrates et autres composés azotés oxydés, la concentration réelle de chlore est souvent de l'ordre de 10 mg-Cl₂/mg-NH₄⁺ ou

plus (Environment Canada, 2003). L'inconvénient de ce procédé réside dans la formation de produits secondaires indésirables tels que les chloramines (qui possède un pouvoir désinfectant résiduel), ce qui nécessite un traitement de déchloration pour réduire au minimum les effets sur les organismes aquatiques. Des trihalométhanes, qui découlent de réactions avec la matière organique, peuvent aussi s'avérer toxiques. De plus, un risque serait aussi associé au chlore résiduel (Environment Canada, 2003). Ce post-traitement obligatoire dans le cas des eaux usées engendre des coûts supplémentaires. Au Québec, ce procédé a été proscrit en eaux usées vu l'ampleur des problèmes environnementaux associés à son utilisation (MELCC, 2015).

1.6.4 *Coagulation et floculation*

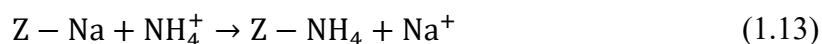
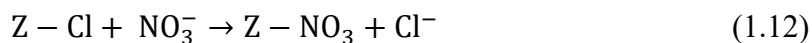
La coagulation-floculation se situe parmi les procédés physico-chimiques les plus utilisés pour le traitement des eaux usées d'origines industrielles ou urbaines. C'est un processus par lequel les particules colloïdales sont coagulées en agglomérats rendant possible leur sédimentation (El Samrani et al., 2004; Li et al., 2017). Dans le cadre du traitement des eaux usées municipales, la technique de coagulation-floculation est généralement utilisée en traitement tertiaire pour l'élimination du phosphore par sédimentation (Kim et al., 2015) ainsi que pour l'élimination des matières en suspension (MES).

La coagulation implique couramment l'ajout de sels métalliques (coagulants) à base d'aluminium [Al(III)] ou de fer [Fe(III)]. Ces cations métalliques permettent de lier les colloïdes entre eux et de former des micro-flocons. En deuxième étape, la floculation permet de pallier au problème de faible taille des micro-flocons. Grâce à l'ajout d'un flocculant, lequel est généralement un polymère (ex. : polyélectrolytes), des agglomérations de taille plus grande sont formées, les rendant plus faciles à séparer par décantation ou flottation. La réaction des sels utilisés (aluminium ou fer) avec l'alcalinité de l'eau génèrent des hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ insolubles dans l'eau et ayant généralement de bonnes propriétés de décantation (Desjardins, 1997). (Assaad et al., 2007a; Azzouz, 2009) ont démontré qu'il est possible de substituer ces agents chimiques de coagulation et de floculation par des structures naturelles recyclables dans la nature comme le chitosan et la montmorillonite. Cette technique

de traitement des eaux est efficace pour l'élimination des colloïdes, des MES et du phosphore, mais son efficacité reste limitée pour les polluants azotés comme les nitrates, les nitrites et l'azote ammoniacal, sauf pour l'azote présent dans la forme particulaire.

1.6.5 *Échange d'ions*

Le traitement par échange d'ions est un procédé relativement efficace pour éliminer une multitude de cations ou d'anions présents dans l'eau, dont les nitrates NO_3^- et l'azote ammoniacal NH_4^+ . La technique habituelle de ce procédé consiste à échanger les ions nitrates présents dans l'eau brute par les ions chlorures de la résine (échangeur d'anions) selon la réaction 1.12 (Clifford, 1999). Le même principe est applicable pour échanger les ions NH_4^+ de l'eau brute, mais cette fois avec les ions de sodium de la résine (échangeurs de cations) selon la réaction 1.13 (Wang et al., 2016; Widiastuti et al., 2011). Le « Z » des équations 1.12 et 1.13 représente les groupements de la résine.



La résine impliquée dans ce procédé peut être d'origine naturelle (ex : zéolite) ou artificielle (ex. : polystyrène sulfonate polymérisé). Dans le cas de l'élimination des NO_3^- , la résine utilisée est en générale sous forme de billes de diamètre compris entre 0.4 et 1.2 mm (Boumediene et Achour, 2004). Ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique (Samatya et al., 2006). Toutes les sortes de résines utilisées possèdent une capacité limitée de stockage sur leurs supports respectifs. En effet, à mesure que l'azote ammoniacal déloge le sodium dans la résine, la capacité d'absorption de la résine diminue, ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de NH_4^+ dans l'eau traitée. Lorsque la résine est complètement saturée, une étape de régénération doit être effectuée, généralement à l'aide d'une solution de chlorure de sodium (sel). Cette opération est particulièrement coûteuse et lente (≈ 24 heures) (Rahmani et al., 2004).

1.6.5.1 Zéolites

a) Généralités

La zéolite naturelle a été découverte en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt. Il reconnaît les zéolites comme une nouvelle classe de minéraux, constitués d'aluminosilicates hydratés et de terres alcalines (Flanigen, 2001). Du fait de son caractère intumescent lorsque ce minéral est exposé à une source de chaleur, il dégage une quantité importante d'eau donnant l'impression d'être en pleine ébullition. Cronstedt a appelé ce minéral « zéolite » du latin *zeolithus* : *zeô* pour « bouillir » et *lithos* pour la « pierre » (Flanigen, 2001).

Au cours du 19^e siècle, les propriétés microporeuses des zéolites naturelles et leur utilité dans l'adsorption et l'échange d'ions ont été progressivement reconnues. Cependant, ce n'est qu'en 1940 qu'une série de zéolites à faible rapport Si/Al a été synthétisée hydro-thermiquement en imitant la formation géothermique de zéolites naturelles (Flanigen, 2001). Depuis ce jour, différents types de zéolites ont été découverts; on n'en dénombre pas moins de 200 types, dont 150 ont été développés dans des laboratoires de la société Union Carbide. Les zéolites sont considérées comme étant le minéral le plus abondant sur terre. La synthèse réussie des zéolites a jeté les bases d'un développement rapide de l'industrie de la zéolite aux XX^e et XXI^e siècles (Jacobs et al., 2001).

b) Structure de la zéolite

En raison de la grande diversité structurale et chimique de la famille de matériaux de la zéolite, il est difficile de trouver des définitions précises de ce qu'est une zéolite. La définition quelque peu restreinte et communément admis par la communauté des minéralogistes indique qu'une zéolite est un aluminosilicate cristallin avec une structure tétraédrique de type TO_4 . T représente généralement un atome de silicium, ce qui correspond à un tétraèdre SiO_4 , ou d'aluminium, formant un tétraèdre AlO_4 . Les structures tétraédrique sont interconnectés et entourant des cavités occupées par des ions et des molécules d'eau (Figure 1.3) qui ont une

liberté de mouvement considérable, permettant l'échange d'ions et la déshydratation réversible (Lobo, 2003).

La formule chimique brute d'une zéolite est généralement exprimée en fonction de l'unité cristallographique selon l'équation (1.14). La partie dans les crochets représente la composition du squelette (Giannetto Pace, 2000).

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1.14)$$

où :

M : cation de la valence n;

W : nombre de molécules d'eau;

y/x : rapport (Si/Al), valeurs généralement comprises entre 1 et 5 selon la structure zéolitique.

Somme (x + y) : nombre total de tétraèdres par maille élémentaire.

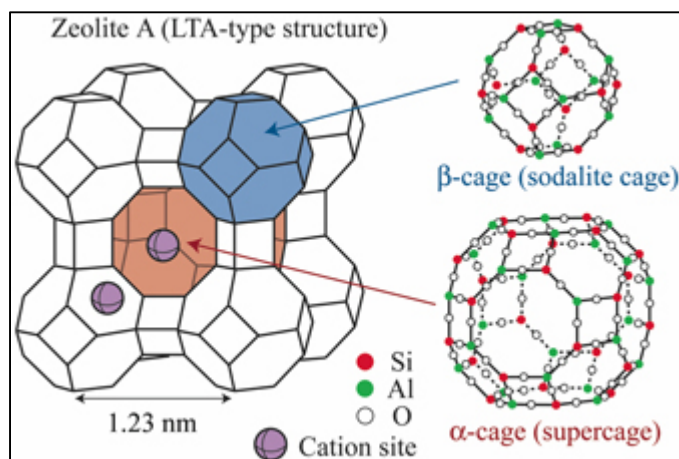


Figure 1.3 Structure tridimensionnelle de la zéolite (tiré de (Nakano et Nozue, 2007))

L'*International Zeolite Association* (IZA) attribue à chaque structure cristalline un code à trois lettres (ex. : MOR : Mordénite et Maricopaite; FAU : Faujasite; HEU : Clinoptilolite et Heulandite; CHA : Chabazite et Herschelite; etc.). Ce code fait partie de la nomenclature officielle de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) pour les matériaux

microporeux (Baerlocher, McCusker et Olson, 2007). Il existe de nombreux types de zéolites telles la chabazite, la phillipsite, la mordénite, la clinoptilolite, la laumonite, etc. Toutefois, la clinoptilolite demeure la zéolite la plus connue et la plus utilisée en raison de sa disponibilité et du fait qu'elle a déjà fait l'objet de nombreuses études.

c) Applications

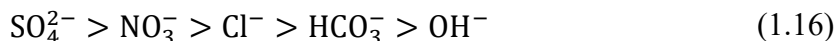
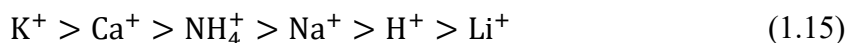
Les principales applications industrielles de la zéolite sont :

- le raffinage du pétrole, la production de carburants synthétiques et la production pétrochimique. Les zéolites synthétiques sont les catalyseurs les plus importants et les plus utilisés dans les raffineries pétrochimiques (Baltanas et al., 1989);
- l'utilisation dans des détergents et des savons comme substituant du phosphore nocif pour les milieux aqueux récepteurs;
- comme additifs pouzzolaniques dans les ciments. Des études ont montré que les tufs zéolitiques (roche ne contenant pas plus de 50 % d'une zéolite donnée) pouvaient remplacer les autres matériaux additifs (kaolin, silicate) dans les ciments, du fait de leurs résistance supérieure à la compression, leurs durabilités et de leurs faible impacts sur l'environnement (écologique) (Valipour et al., 2013). Les tufs zéolitiques, composés de chabazite, de clinoptilolite, phillipsite et d'analcime, sont employés localement en tant que matériaux pouzzolaniques dans plusieurs pays, en particulier en Chine, Allemagne, Bulgarie, et États-Unis (Californie);
- le traitement de l'eau grâce à sa capacité d'échangeuse d'ions. En effet, les zéolites sont souvent présentes dans les dispositifs d'adoucissement de l'eau (Wang et Peng, 2010). Il est même possible d'éliminer les ions radioactifs de l'eau contaminée, comme cela a été démontré lors des accidents nucléaires à Tchernobyl et à Fukushima (Kobayashi et al., 2016).

d) Élimination de l'azote ammoniacal NH_4^+

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'utilisation de la zéolite et sa caractéristique d'échangeuse d'ions dans des procédés de réduction d'azote ammoniacal. Lors des travaux de (Huang et al., 2014), la zéolite et la céramique ont été utilisées comme un double filtre biologique pour l'élimination des composés azotés. Cette disposition a permis une réduction de 94 % de l'azote ammoniacal. Les résultats ont aussi montré l'influence de la hauteur du filtre sur l'efficacité du traitement. (Langwaldt, 2008) a comparé le taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal avec différents types de zéolite naturelle. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption de l'azote ammoniacal augmente avec la taille des particules. Stefanakis et al. (2009) l'ont appliqué pour le traitement d'un effluent d'un marais artificiel en l'utilisant comme filtre à culture fixée. Les résultats obtenus ont démontré que l'utilisation de la zéolite comme adsorbant a permis l'élimination de près de 80 % de l'azote présent dans l'eau (Stefanakis et al., 2009).

L'utilisation de la zéolite pour éliminer le NH_4^+ de l'eau nécessite un traitement pour sa régénération. La plupart des chercheurs ont utilisé des solutions de NaCl et/ou de NaOH pour régénérer les zéolites (Langwaldt, 2008; Leyva-Ramos et al., 2010; Rahmani et al., 2004; Wang et al., 2016; Widiastuti et al., 2011). Rahmani et al. (2004) ont rapporté qu'un taux élevé de régénération (95 % - 98 %) de clinoptilolite naturelle pouvait être atteint avec du NaCl et trois cycles de régénération du chargement. Toutefois, l'utilisation de ces solutions de régénération est coûteuse en temps et en énergie et elle conduit à une pollution secondaire (consommation de produits chimiques). La sélectivité des résines échangeuses d'ions, en particulier la zéolite, peut également poser un problème. En effet, l'azote ammoniacal NH_4^+ n'est pas le seul cation/anions retenus. Il existe une sélectivité différente suivant l'espèce cationique (Ames, 1960), des plus retenus aux moins retenus selon l'ordre indiqué aux équations (1.15) et (1.16). Ainsi, une eau riche en potassium ou en sulfate pourrait s'avérer gênante dans l'élimination des ions ammonium ou nitrate, la résine fixant préférentiellement le potassium et le sulfate.



En conclusion le traitement par échange d'ions est efficace pour enlever l'azote ammoniacal des eaux. En contrepartie, ce processus ne fait que déplacer les polluants de l'eau vers la résine, puis de la résine vers la solution régénérante. Dans le but d'éliminer complètement l'azote ammoniacal, une combinaison de techniques doit être envisagée. Cet aspect sera traité à la section 1.8.

1.6.5.2 Argiles

Le mot argile provient du latin *argilla*, ce même mot étant emprunté du grec *argillos*, de même racine que *argos* « d'une blancheur éclatante ». Le terme « argile » désigne en principe les matériaux naturels composés essentiellement de minéraux à grain fin, et qui sont généralement plastique après hydratation avec une quantité appropriée en eau, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson (Guggenheim et Martin, 1995). Grâce à l'apparition de la technologie des rayons X au début du 20^e siècle, des études ont été effectuées sur des argiles démontrant leurs structures granulométriques très fines (Jeans, 2010). Les argiles se forment généralement à partir de roches et de cendres volcaniques qui se sont transformées durant de longues périodes géologiques. Les argiles sont actives du point de vue électrochimique (capacité d'échange ionique). Grâce à cette capacité, elles sont utilisées dans le traitement de l'eau ou encore dans les procédés de transformation chimiques (Bergaya, Lagaly et Vayer, 2013). En plus, la présence de l'argile dans les sols modifie son comportement global selon sa teneur en argile (Jeans, 2010).

Les argiles sont divisées en quatre grandes familles. Ce sont les groupes minéraux importants de l'argile.

a) Groupe Kaolinite

Ce groupe a trois membres (kaolinite, dickite et nacrite) et une formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_5$. Les différents minéraux sont des polymorphes, ce qui signifie qu'ils présentent la même composante chimique, mais des structures différentes (polymorphes = nombreuses formes). La structure générale du groupe kaolinite est composée de feuilles de silicate Si_2O_5 liées aux couches d'oxyde d'aluminium/hydroxyde $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ appelées couches de gibbsite (Bergaya et Lagaly, 2006).

b) Groupe Montmorillonite / Smectite

Ce groupe est composé de plusieurs minéraux, y compris la pyrophyllite, le talc, la vermiculite, la sauconite, la saponite, la nontronite et la montmorillonite. Ils se distinguent principalement par le contenu chimique. La formule générale est $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - x\text{H}_2\text{O}$, où x représente la quantité d'eau variable que pourraient contenir les membres de ce groupe [ex. : le talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$] (Velde, 2000).

c) Groupe Illite (ou mica)

Ce groupe est essentiellement un minéral microscopique de type muscovite hydratée. L'illite est le seul minéral commun représenté, mais il s'agit d'un important minéral formant les roches qui est un composant principal des schistes et d'autres roches argileuses. La formule générale est $(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - x\text{H}_2\text{O}$, où x représente la quantité d'eau variable que peut contenir ce groupe.

d) Groupe Chlorite

Ce groupe n'est pas toujours considéré comme une partie des argiles et est parfois laissé seul en tant que groupe séparé dans les phyllosilicates. C'est un groupe relativement important et commun, bien que ses éléments ne soient pas bien connus. Le terme chlorite sert à désigner un élément de ce groupe lorsque la distinction entre les différents éléments n'est pas possible. La formule générale est $\text{X}_{4-6}\text{Y}_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$. Le

X représente un ou plusieurs de l'aluminium, du fer, du lithium, du magnésium, du manganèse, du nickel, du zinc ou rarement du chrome. Le Y représente soit l'aluminium, le silicium, le bore ou le fer, mais principalement l'aluminium et le silicium, par exemple le Clinocllore s'écrit $(\text{Fe, Mg})_3\text{Fe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Les structures et caractéristiques diverses des argiles procurent une grande utilisation dans de nombreux domaines d'applications industrielles. Parmi ces applications (Boroznovskaya et al., 2017) :

- traitement des eaux (capacité d'échange ionique);
- procédés de transformation chimique (catalyseurs);
- secteur minier, pétrolier et de la construction;
- marqueurs environnementaux (les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales) (Jeans, 2010).

L'argile a la capacité de réduire l'accessibilité de la matière organique aux microorganismes du sol par l'absorption ou l'occlusion (Nunan et al., 2017). L'argile est un matériau peu perméable en raison d'une mauvaise inter-connectivité de ses pores. Toutefois, les particules d'argile peuvent fixer la matière organique à travers les cations et les oxydes occupant la surface d'argile (Nunan et al., 2017). La capacité d'adsorption de la matière organique par l'argile est fortement influencée par sa surface et aussi sa capacité d'échange de cations (Dontsova et al., 2004).

1.7 Traitements électrochimiques

1.7.1 *Électrocoagulation*

La technologie d'électrocoagulation est un procédé électrochimique de traitement des contaminants présents dans les eaux usées. Contrairement à la coagulation chimique, ce procédé consiste à générer *in situ* un agent coagulant suite à l'application d'un courant électrique entre les électrodes. L'agent coagulant est libéré par la dissolution d'une anode qu'on appelle anode sacrificielle. La libération des cations métalliques dans les eaux usées à

traiter déclenche la coagulation-floculation permettant ainsi l'élimination des polluants et la formation des ions hydroxydes (Song et al., 2017). Le procédé présente donc l'avantage de ne pas nécessiter d'ajouts de produits chimiques, mais il requiert un matériau solide que l'on doit renouveler (anode). En contrôlant l'intensité du courant continu appliqué, la concentration de coagulant peut être ajusté afin de satisfaire les objectifs de traitement (Mollah et al., 2001).

Ce procédé permet non seulement de traiter l'azote ammoniacal, mais également plusieurs autres contaminants comme les métaux lourds, les composés phosphatés, les hydrocarbures, les matières en suspension, la couleur (Kuokkanen et al., 2013; Mahvi et al., 2011). Le taux d'enlèvement de l'azote ammoniacal avec l'électrocoagulation est supérieur à 90 % (Jermakka et al., 2015).

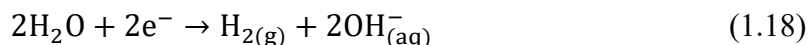
Les électrodes métalliques habituellement utilisées dans le procédé d'électrocoagulation sont à base d'aluminium ou de fer. Dans les deux cas, les matériaux utilisés peuvent être de qualité secondaire, ce qui se traduit par un faible coût. L'électrocoagulation implique de nombreux processus chimiques et physiques provoquant la dissolution électrolytique des anodes sacrificielles. Les espèces cationiques issues de ces réactions chimiques sont Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans le cas de l'aluminium et Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans le cas du fer. Les réactions chimiques rencontrées lors de la production d'hydroxydes sont les suivantes (Mollah et al., 2001) :

a) Dans le cas de l'utilisation d'électrodes d'aluminium

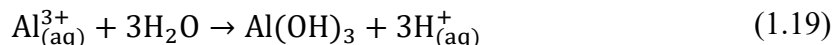
Demi-réaction anodique :



Demi-réaction cathodique :



Réaction au sein de la solution :

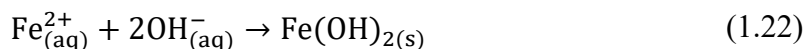
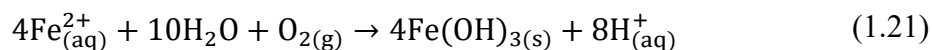


b) Dans le cas de l'utilisation d'électrodes de fer

Demi-réaction anodique :



Demi-réactions au sein de la solution :



Les limites du procédé d'électrocoagulation sont principalement la faible conductivité de l'eau à traiter et la formation de dépôts sur les électrodes (couches passives). L'ajout des accélérateurs tels que les sels (ex. : chlorure de sodium NaCl) et une inversion périodique de la polarité peuvent respectivement pallier à ces deux désavantages (Donini et al., 1994; Mollah et al., 2004). L'utilisation du courant alternatif au lieu du courant continu retarde la formation de la couche passive et permet par conséquent d'allonger la vie des électrodes (Vasudevan, Lakshmi et Sozhan, 2011). Un autre inconvénient de l'électrocoagulation consiste en sa consommation énergétique élevée. Le fonctionnement du procédé nécessite un potentiel aux alentours de 60 à 80 V (Koparal et Ögütveren, 2002).

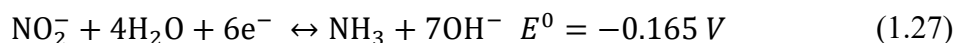
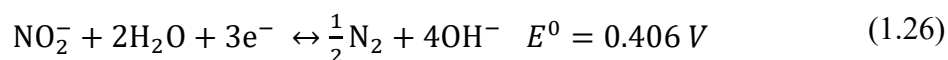
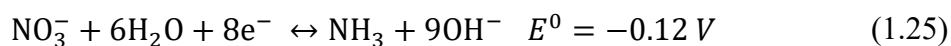
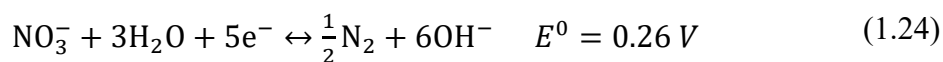
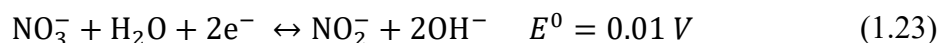
1.7.2 *Électroréduction des nitrates*

L'électrochimie se présente comme étant une avenue prometteuse pour l'élimination des polluants azotés des eaux. En effet, cette technique ne nécessite aucun post-traitement (ex. :

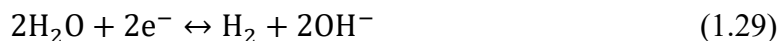
boues à gérer) et il s'agit d'un procédé menant ultimement à des produits de réaction inoffensifs (gaz N_2 et O_2). De plus, la configuration et l'opération du réacteur est simple et ne demande pas de période de démarrage (Dash et Chaudhari, 2005; Feng et al., 2003).

1.7.2.1 Principe

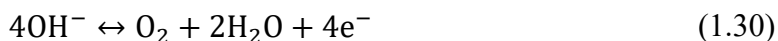
La technique d'électroréduction est basée sur la réduction des nitrates en azote gazeux au niveau de la cathode et l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à l'anode. Selon les paramètres impliqués dans la réaction, la réduction électrochimique peut avoir une bonne ou mauvaise sélectivité, ce qui donne naissance à divers produits tels que les nitrites, l'ammoniac ou encore l'azote gazeux. Les demi-réactions cathodiques principales [équations (1.23) à (1.28)] de la réduction électrochimique des ions nitrates sont les suivantes (Paidar, Roušar et Bouzek, 1999) :



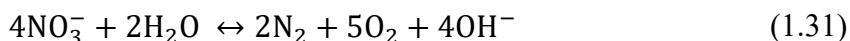
Une autre demi-réaction au niveau de la cathode implique la formation de l'hydrogène par électrolyse de l'eau :



La demi-réaction principale au niveau de l'anode est la formation de l'oxygène :



La réaction d'oxydo-réduction complète est la suivante :



Les mécanismes de réduction des nitrates dépendent fortement de la nature du matériau d'électrode, du pH de l'électrolyte et du potentiel appliqué (Hsieh et Gewirth, 2000). Ces différents paramètres d'influence réactionnelle sont détaillés dans les sous-sections qui suivent.

1.7.2.2 Potentiel appliqué

Les potentiels en volt utilisés par les chercheurs varient d'une expérience à l'autre en fonction des différents paramètres, dont le rendement souhaité, l'énergie disponible, la conductivité de la solution à traiter et les matériaux d'électrodes. (Dash et Chaudhari, 2005) ont appliqué des potentiels faibles (- 0.20 à - 0.46 V) et une densité de courant variable (50 à 140 mA/cm²) sur des électrodes en aluminium, en graphite, en fer et en titane pour le traitement d'une eau synthétique (H₂O + NO₃⁻). Le graphite a offert un rendement faible de 8 %, comparativement aux autres types de matériaux qui peuvent fournir des taux de réduction de nitrates de près de 70 et 97 % pour des concentrations initiales variant de 100 à 200 mg-N-NO₃⁻/L. (Katsounaros et al., 2006) ont appliqués des potentiels élevés (-2.9 V, densité de courant 80 mA/cm²) sur des électrodes en étain. Ils ont obtenu un rendement conversion en N₂ de près de 92 % sur une durée de 5 heures. Des potentiels élevés de l'ordre de 4.0 à 4.2 V ont aussi été appliqués sur des électrodes en Pb/Sn modifiés, permettant l'abattement de 96 % des nitrates après 4 h (voir Tableau 1.3). L'électrode en graphite a aussi offert un bon rendement (90 %) avec un potentiel plus élevé (2.9 V) comparé aux rendements obtenus aux potentiels faibles (-0.20 à -0.46 V) qui ne dépassent pas les 8 % selon (Dash et Chaudhari, 2005).

Tableau 1.3 Potentiel et matériels des électrodes utilisés

Potentiel appliqué (V)	Matériel de l'électrode	Rendement (%)	Références
-0.20 à -0.46	Fe, graphite, Al et Ti	90 % après 5 h (8 % avec le graphite)	(Dash et Chaudhari, 2005)
-1.8 à -2.8	Sn	85 %	(Katsounaros et Kyriacou, 2007)
-2.9	Pd/Sn	92 %	(Wang et al., 2006)
-0.9 à -1.6	Cu-Ni	60 à 70 % après 200 h	(Durivault et al., 2007)
-0.89 à -1.04	Rh/Graphite	60 % après 45 h	(Brylev et al., 2007)
2.9	Graphite	90 % après 150 min	(Koparal et Ögütveren, 2002)
0.9	Ti/Pd-Cu-Co	75 % après 5 h	(Shimazu, Kawaguchi et Tada, 2002)
0.02 à 0.22	Pd/Cu	60 %	(de Vooys, van Santen et van Veen, 2000)
0.1 V	Au	80 à 99 %	(Ohmori, El-Deab et Osawa, 1999)

1.7.2.3 Conductivité et force ionique de la solution à traiter

La conductivité du milieu réactionnel est liée directement aux déplacements des ions qui sont les transporteurs des charges électriques. Une conductivité élevée permet un déplacement aisé du courant électrique et, par conséquent, un abattement convenable des composantes azotés. Dans le cas contraire, une faible conductivité se traduit par une forte résistance du milieu réactionnel ce qui exige l'application d'un potentiel élevé pour vaincre la résistance du milieu et faire passer le courant entre les électrodes. Ceci se traduit par une plus grande consommation énergétique, ce qui réduit l'intérêt pour une application industrielle.

La conductivité ne peut pas expliquer à elle seule le phénomène de déplacement des ions dans la solution. Le mouvement des ions dans la solution est contrôlé par différentes forces (force électrique, force ionique, force de friction et force gravitationnelle). La plus importante est celle liée à la mobilité ionique, soit la force ionique. Cette force ionique représente la migration

des ions entre les électrodes. La zone entre ces électrodes est sous l'influence d'un champ électrique (Koneshan et al., 1998). Le champ électrique appliqué accélère le mouvement des cations vers l'électrode de charge négative et celui des anions vers l'électrode de charge positive. L'effet du champ est proportionnel au potentiel appliqué et inversement proportionnel à la distance entre les électrodes selon l'équation (1.32).

$$E = \frac{V}{r} \quad (1.32)$$

où :

E : énergie électrique (J ou kWh);

V : potentiel (V);

r : la distance entre les électrodes (cm).

Une force de friction (frottement) freine les ions dans leurs déplacements dans le sens opposé de la mobilité de ces ions. Cette force dépend de la géométrie, du volume et de la charge des ions ainsi que de la viscosité du milieu (Koneshan et al., 1998).

Dans le cas où la solution n'est pas suffisamment conductrice, l'ajout d'un électrolyte (sel ou acide) est couramment utilisé pour améliorer la conductivité et par conséquent la force ionique. Les électrolytes les plus étudiés par les chercheurs sont le H_2SO_4 , le K_2SO_4 et le Na_2SO_4 qui ne réagissent pas avec les ions de la solution à traiter, mais améliorent considérablement la conductivité et, par conséquent, le rendement des réactions électrochimiques (Katsounaros et al., 2006; Yang et al., 2014). Le NaCl est aussi utilisé par des chercheurs pour son efficacité à améliorer la conductivité et surtout pour son coût raisonnable comparé aux autres sels (Ding et al., 2015b) (voir Tableau 1.4 à la section 1.8.2).

1.7.2.4 Choix des matériaux d'électrodes

Le grand nombre de composés azotés formés à partir de la réduction des nitrates rend l'étude réactionnelle difficile. Par souci de résolution de ce problème, plusieurs travaux de recherche ont été menés pour tester et comparer un grand nombre d'électrodes de différents matériaux

capable de générer une sélectivité élevée pour la production de l'azote gazeux N_2 (Dima, de Vooy et Koper, 2003). Deux groupes de travaux ont été menés par les chercheurs, soit ceux qui comparent l'efficacité et la sélectivité des électrodes monométalliques et/ou ceux portant sur les électrodes plurimétalliques.

Électrodes monométalliques

Les principaux matériaux monométalliques utilisés et testés ont été les suivants : étain (Katsounaros et Kyriacou, 2008), cuivre (Bouzek et al., 2001; Reyter, Bélanger et Roué, 2008), platine (Dima, de Vooy et Koper, 2003; Li et al., 1988), titane (Dash et Chaudhari, 2005), palladium (Dima, de Vooy et Koper, 2003), aluminium (Dash et Chaudhari, 2005), rhodium (Dima, de Vooy et Koper, 2003), plomb (Lacasa et al., 2012), iridium (Dima, de Vooy et Koper, 2003), fer (Govindan, Noel et Mohan, 2015), argent (Dima, de Vooy et Koper, 2003), or (El-Deab, 2004), nickel (Bouzek et al., 2001; Li et al., 1988) et graphite (Dash et Chaudhari, 2005). Tous ces métaux de transition ont des propriétés électrochimiques différentes ainsi qu'une grande différence dans leur activité électrocatalytique ainsi que dans le nombre et la nature des produits azotés intermédiaires. Le paragraphe qui suit présente les principaux résultats obtenus.

Des études de réduction électrochimique des nitrates ont été menées avec des électrodes de rhodium (Rh) modifiées (Brylev et al., 2007) (Tableau 1.3). Les résultats montrent que l'électrode de Rh modifiée est plus efficace pour la réduction de NO_2^- que pour NO_3^- (à température ambiante). L'azote N_2 gazeux est également produit mais à des quantités négligeables (sélectivité des nitrates faible). L'ammoniac représente le principal produit de ce processus de réduction, ce qui constitue un polluant néfaste pour les milieux aquatiques. Par conséquent, l'utilisation de ce métal est non favorisée dans le choix des électrodes. Une autre étude de réduction des nitrates effectuée avec une électrode de cuivre a démontré que ce métal a davantage d'effet sur la réduction de l'anion nitrate adsorbé sur l'électrode et transformé en anion nitrite (Reyter, Bélanger et Roué, 2008) (Tableau 1.3). Ce dernier est ensuite réduit en hydroxylamine (produit intermédiaire à vie courte), car il est réduit rapidement en ammoniac.

Le grand inconvénient de ce processus réside dans le fait que la compétition entre la réaction de la formation d'hydrogène (1.29) et les produits de réaction de réduction de nitrate (ex : nitrites) (1.23) bloquent la surface de l'électrode, ce qui freine complètement le processus de réduction (Reyter, Bélanger et Roué, 2008). D'autres études montrent que la réduction du nitrate avec des électrodes d'or est particulièrement lente et difficilement détectable, ce qui prouve que l'or est loin d'être un bon électrocatalyseur pour sa réduction (Ohmori, El-Deab et Osawa, 1999) (Tableau 1.3).

Ainsi, les électrodes monométalliques font preuve d'une activité insuffisante pour réduire les ions nitrate en nitrite et d'une mauvaise sélectivité. Les électrodes plurimétalliques ont montré leurs efficacités dans la réduction des ions nitrates. Ce sujet sera ainsi abordé à la section suivante.

Électrodes plurimétalliques

Plusieurs études ont été menées ces dernières années avec des électrodes multimétalliques dans le but de réduire les nitrates. Les plus pertinentes sont les suivantes : Cu/Pd (de Vooy, van Santen et van Veen, 2000), Cu/Sn (Máková, Bouzek et Šerák, 2007), Pt/Sn (Shimazu, Kawaguchi et Tada, 2002), Au/Pd (Duncan et Lasia, 2007), Pd/Co/Cu (Szpyrkowicz et al., 2006), Pt/Ir (Polatides et Kyriacou, 2005), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ (Su et al., 2017), acier (Enmili et al., 2016; Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Les différents essais menés avec ces électrodes ont montré que les mécanismes de réduction des ions nitrates et nitrites sur les surfaces des électrodes multi et monométalliques étaient similaires. L'avantage des multimétalliques réside dans la complémentarité des deux métaux composant l'électrode afin d'augmenter l'activité réactionnelle et de réduire sélectivement les ions nitrates vers l'azote N_2 .

Des recherches sur les comportements des électrodes Pt/Sn déposée sur de l'Au(111) ont montré une grande activité catalytique pour la réduction des nitrates (Shimazu, Kawaguchi et Tada, 2002). En effet, le courant de réduction augmente proportionnellement avec l'augmentation du rapport de composition du Pt/Sn. La sélectivité de la formation des ions

ammonium atteint 97 % (à une conversion de 18 % de NO_3^-). De petites quantités des ions nitrites sont également présentes. En comparant cette électrode avec les autres alliages à base de platine, les résultats ont montré que le platine déposé sur l'électrode était faible (le rapport Pt/Sn était de 0.3).

(de Vooy, van Santen et van Veen, 2000) ont réalisés des travaux sur les électrodes Pd/Cu en milieu acide et en milieu alcalin (Tableau 1.4). Les informations obtenues à partir de voltamétries cycliques et d'électrolyses indiquent qu'un composite Cu/Pd cathode, avec 15 % de Cu, présente une activité importante pour la formation de l'ammoniac comme produit principal du processus de réduction (produit néfaste). Les auteurs ont également observé que plus l'épaisseur de cuivre augmente, plus l'activité augmente, mais la sélectivité vers la formation de l'azote diminue considérablement. En effet, la réduction dépend fortement de la coexistence des anions et du pH. Compte tenu du coût élevé du palladium, l'emploi de ce métal en quantité importante semble inapproprié pour le traitement des eaux à grand échelle.

1.7.2.5 Configuration des électrodes

Les formes des électrodes utilisées pour le traitement des nitrates par réduction électrochimique sont variées selon la nature de l'effluent à traiter, la vitesse de circulation, les installations mises en place et d'autres paramètres spécifiques de l'effluent à traiter. Les électrodes généralement utilisées présentent des formes planes, cylindriques, disques et parfois sous forme de grilles (Figure 1.4a, 1.4b, 1.4c) (Katsounaros et al., 2006; Reyter, Bélanger et Roué, 2008; Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Dans les travaux de (Reyter, Bélanger et Roué, 2008), le traitement électrochimique des nitrates a été effectué par des électrodes en cuivre de forme cylindrique. Néanmoins, les électrodes de forme planes sont les plus utilisées dans les laboratoires de recherche et dans le milieu industriel (Figure 1.4c). Selon les objectifs fixés par les chercheurs, le nombre d'électrodes utilisées pour produire les réactions désirées a varié. Par exemple, certains auteurs utilisent seulement une paire d'électrode (anode, cathode) (Koparal et Ögütveren, 2002; Li et al., 2009a) alors que d'autres utilisent deux, quatre, voire huit électrodes (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a).

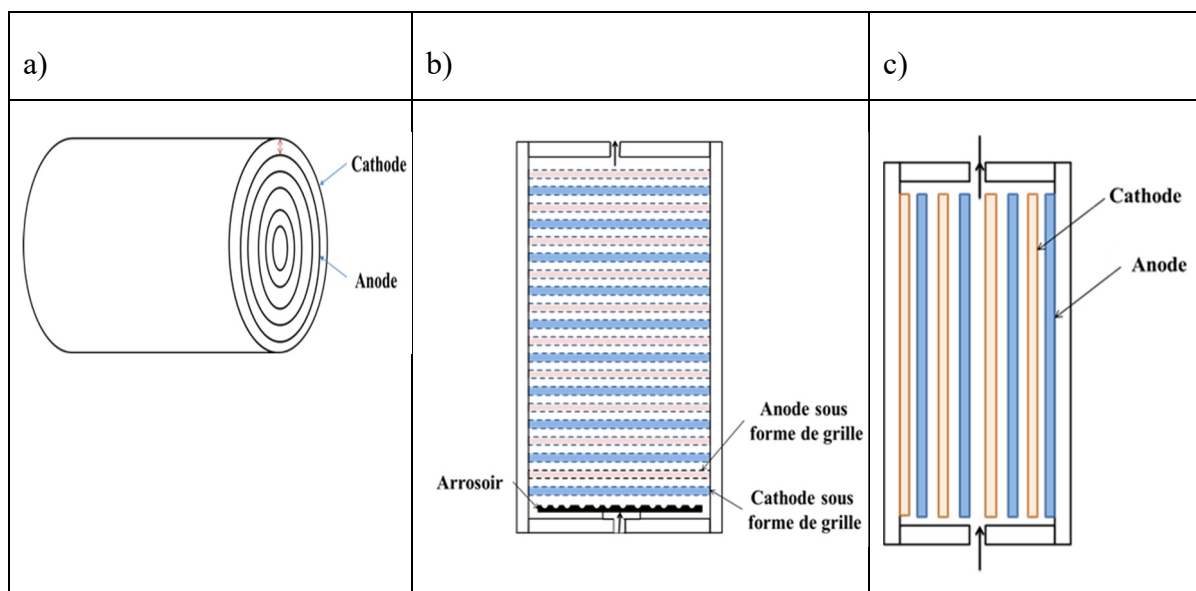
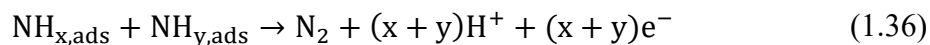
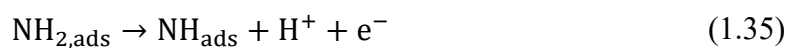
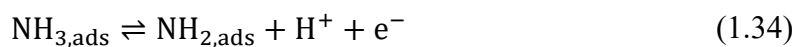


Figure 1.4 a) Configuration des électrodes cylindriques coaxiales (vue de profil); b) Configuration des électrodes parallèle en grille (vue d'en haut); c) Configuration des électrodes en parallèle (vue d'en haut).

1.7.3 *Enlèvement électrochimique de l'azote ammoniacal (électroconversion)*

Les mécanismes d'élimination électrochimique de l'azote ammoniacal sont encore mal compris à ce jour en termes de voie d'oxydation et cinétique de réaction. Essentiellement, toute la compréhension actuelle des mécanismes d'oxydation directe de l'ammoniac provient de l'étude électrochimique menée par (Gerischer et Mauerer, 1970). Les réactions cathodiques principales d'élimination électrochimique de l'ammoniac sont les suivantes :

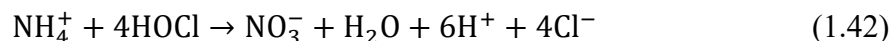
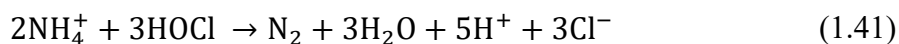
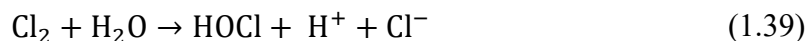




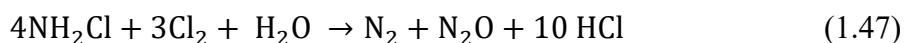
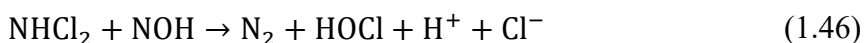
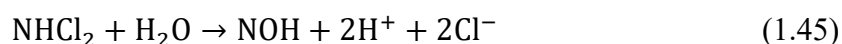
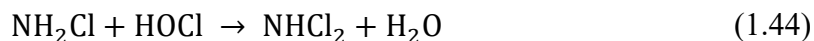
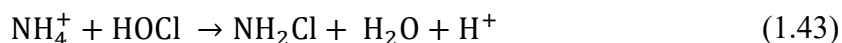
avec $x, y = 1$ ou 2

ads : adsorbé

Par ailleurs, (de Vooy et al., 2001) ont observé une oxydation directe de l'ammoniac sur l'interface liquide-électrode de la cathode à l'aide de la spectrométrie de masse électrochimique différentielle. Cependant, l'élimination de l'ammoniac peut se produire aussi par une oxydation indirecte par des radicaux hydroxyles et l'acide hypochloreux HOCl formés lors du processus électrochimique (Vanlangendonck, Corbisier et Van Lierde, 2005). En effet, selon (Ikematsu et al., 2007; Lei et al., 2009; Li et al., 2010; Lin et Wu, 1997), l'oxydation électrochimique de l'ammoniac est possible en présence du chlore Cl_2 . Ainsi, l'ion chlorure Cl^- généré à partir du chlore produit l'ion hypochlorite OCl^- , puis l'acide hypochloreux HOCl formé pendant l'électrolyse oxyde alors le NH_4^+ en azote gazeux N_2 . Les réactions électrochimiques (1.38) à (1.42) qui se produisent dans la solution entre l'acide hypochloreux et l'ammonium sont les suivantes :



En présence d'acide hypochloreux, l'oxydation de l'ammonium suit la séquence de réactions suivantes (Ikematsu et al., 2007) :



(Chiang, Chang et Wen, 1995) ont proposé que l'ammonium dans le lixiviat des décharges ne peut être éliminé qu'en l'oxydant indirectement par le biais du l'ion hypochlorite. Pourtant, d'autres chercheurs (Comninellis, 1994; Feng et al., 2003; Szpyrkowicz, Naumczyk et Zilio-Grandi, 1995) ont postulé que les deux voies d'oxydation (directe et indirecte) pourraient se produire.

1.8 Enlèvement du NH_4^+ par processus combiné

Durant ces dernières années, des chercheurs se sont intéressés à un nouveau concept de traitement de l'eau, dans lequel un jumelage de procédés est proposé. Parmi ces procédés, il y a le pouvoir d'adsorption de la zéolite combiné au pouvoir réducteur de l'électrochimie ainsi que le procédé d'adsorption de la zéolite jumelé au procédé de régénération biologique. Ceci dans le but de traiter les eaux polluées. La présente section rapporte les principaux travaux traitant ces deux procédés.

1.8.1 *Échange d'ions et procédé biologique*

Afin de pouvoir régénérer la zéolite après saturation et sans avoir recours à des produits chimiques (NaCl, NaOH), plusieurs chercheurs ont proposé une méthode combinant le processus d'échange ionique et l'élimination biologique de NH_4^+ retenu dans la zéolite. (Lahav et Green, 1998) ont été les premiers à s'intéresser à ce processus. Ces deux chercheurs ont développé un procédé dans lequel la zéolite est régénérée biologiquement après la phase d'échange d'ions. D'autres chercheurs se sont également intéressés à la régénération biologique de la zéolite (Almutairi et Weatherley, 2015; He, Xue et Kong, 2007; Lahav et Green, 1998; Qiu et al., 2010; Wu et al., 2008). (Lahav et Green, 1998) ont effectué une étude sur le traitement des effluents secondaires par la zéolite suivie d'une biorégénération. Les résultats ont révélé que la concentration totale des cations, en générale, et de chaque cation, en particulier, dans le régénérant recyclé, devrait atteindre des valeurs constantes après plusieurs cycles (adsorption-régénération) et ces valeurs devraient rester constantes.

(Qiu et al., 2010) ont réalisé des études portant sur l'influence du pH et de l'alcalinité sous forme de carbonates sur le processus de biorégénération de la zéolite. Les zéolites naturelles constituent un support de biomasse dans le bio-filtre et sont, notamment, plus adaptées au processus de nitrification lorsque la valeur du pH de l'influent est inférieure à 6.5. En effet, les milieux carbonatés (alcalinité sous forme de carbonate) peuvent libérer du carbonate de calcium dans les eaux usées, ce qui explique leur forte capacité tampon. Cette capacité accrue est plus appropriée pour le traitement des eaux usées avec une valeur de pH variable ou faible. (Almutairi et Weatherley, 2015) ont effectué des travaux sur l'élimination de l'azote ammoniacal. Ces travaux consistaient en l'exploration des performances des colonnes échangeuses d'ions dans lesquelles sont cultivées des bactéries nitrifiantes. Ceci, dans le but d'établir un processus « combiné » impliquant un échange d'ions et une nitrification simultanée, intensifiée par une aération in situ avec différents modules membranaires. Les résultats de ces expériences comparatives entre plusieurs membranes, notamment le Polyéthersulfone (PES), le Polypropylène (PP), le nylon et le Polytétra-fluoroéthylène (PTFE), ont montré que le PTFE présentait les meilleures performances d'aération aux niveaux de

pression utilisés et, par conséquent, une grande élimination de l'azote ammoniacal comparativement aux autres membranes. (Wu et al., 2008) ont réalisés des études sur l'élimination de l'azote ammoniacal des eaux municipales par échange ionique avec la zéolite et la bio-régénération de ce dernier. Les résultats de l'opération à l'échelle pilote ont révélé que la zéolite saturée en ammonium pouvait être régénérée biologiquement de manière efficace par rapport au procédé classique de boues activées et ceci sur une longue durée (40 jours). Cependant, les méthodes de régénération biologique nécessitent une surveillance continue, comme le maintien de la température, le contrôle du pH, l'ajout d'une source de nutriments et l'élimination des sous-produits tels que le nitrite.

D'autres procédés combinant la technique d'élimination des NH_4^+ par échange ionique et la régénération de la résine (ex. : la zéolite) par une technique électrochimique ont été étudiés durant la dernière décennie. Cet aspect est abordé à la sous-section suivante.

1.8.2 *Échange d'ions et procédé électrochimique*

La combinaison de l'échange d'ions et de l'électrochimie présente plusieurs avantages. En effet, la technique d'échange d'ions assure à la fois l'efficacité de traitement de l'ammonium et la rapidité du processus qui est de l'ordre de quelques minutes (Wang et Peng, 2010). Le point faible de cette technique repose toutefois dans la régénération de la résine échangeuse d'ions, un processus coûteux et lent (≈ 24 heures) et faisant intervenir des réactifs chimiques tels que le NaCl et le NaOH (Sarioglu, 2005). Cet inconvénient peut être surmonté en utilisant une technique de régénération électrochimique de la résine. De plus, ce concept combine l'avantage des deux étapes de l'élimination de l'azote ammoniacal. D'une part, le NH_4^+ est adsorbé par échange d'ions et, d'autre part, le NH_4^+ adsorbé est converti électrochimiquement (Huang et al., 2014; Lahav et al., 2013; Li et al., 2010).

(Li et al., 2010) ont utilisé la capacité d'adsorption d'une zéolite synthétique pour éliminer l'azote ammoniacal présent dans l'eau. La zéolite modifiée a ensuite été régénérée au moyen d'une solution de Na_2SO_4 (Li et al., 2010). La solution de régénération chargée en NH_4^+ a

ensuite été traitée par électrochimie, et plus spécifiquement, par électroconversion en présence d'ions chlorure en utilisant une anode de Ti/IrO₂-Pt et une cathode de Fe installées dans une cellule non divisée. Les résultats ont montré que 97 % de l'azote ammoniacal adsorbé par la zéolite synthétique avait été converti en azote gazeux, le 3 % restant ayant été converti en nitrates. Cependant, ce procédé emploie un réactif chimique pour régénérer la zéolite et présente donc l'inconvénient de générer des coûts élevés pour l'utilisation, en plus de ceux nécessaires pour l'acquisition de la zéolite synthétique. (Huang et al., 2014) ont développé un système dans lequel l'eau à traiter subissait simultanément un traitement basé sur l'adsorption du NH₄⁺ par la zéolite pour l'élimination, et un traitement électrochimique pour la conversion du NH₄⁺. Ce procédé a permis d'adsorber presque totalement le NH₄⁺ (atteignant le seuil toléré dans le cas de l'eau potable) et de réduire le NH₄⁺ avec un taux d'abattement de 80 %. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient d'utiliser des réactifs (NaOH, H₂SO₄) pour contrôler la variation du pH. En outre, des alliages RuO₂/Ti et de l'acier inoxydable ont été respectivement utilisés comme anode et cathode (Tableau 1.4). Ces deux alliages s'avèrent coûteux pour envisager une application à grande échelle. (Lahav et al., 2013) ont développé un procédé d'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux contenant des rejets porcins. Ce procédé est basé sur l'élimination de NH₄⁺ par échange ionique avec la zéolite suivi par sa régénération avec une solution de NaCl. La zéolite concentrée en NH₄⁺ est traitée par méthode électrochimique (électro-oxydation de NH₄⁺). Ce procédé a permis de diminuer la concentration de NH₄⁺ dans les eaux usées de 1000 à 60 mg-NH₄⁺/L (taux d'abattement de 94 %). Cependant la durée de chacune des étapes de ce procédé est particulièrement longue pour une application industrielle. En effet, l'étape d'adsorption de NH₄⁺ sur la zéolite dure 180 min, suivie de la régénération chimique de la zéolite d'une durée de 125 min. Une étape d'électro-oxydation du NH₄⁺ présente dans la solution de régénération complète le processus suivant une durée de 8 h.

D'autres travaux ont porté sur la régénération électrochimique des zéolites (Li et al., 2009a). En effet, ces auteurs utilisent la méthode d'échange d'ions pour éliminer le NH₄⁺ (25 mg-N – NH₄⁺/L). Après cette étape, la résine est régénérée en ajoutant une solution concentrée en NaCl. La solution de régénération (saumure) est recyclée à travers une cellule électrochimique

transformant le NH_4^+ qu'elle contient directement en N_2 (gaz inoffensif) avec un taux de conversion de 98 %. (Li et al., 2009a) ont conclu que la solution de régénération traitée pourrait être réutilisée cinq fois afin de régénérer la résine échangeuse d'ions sans nécessité de la renouveler. De plus, la méthode proposée nécessite l'utilisation d'un réactif pour la régénération.

Tableau 1.4 Matériels des électrodes, conditions expérimentales employées et efficacité

Matériel de l'électrode	Dimension (mm)	Conditions expérimentales	Efficacité (%)	Référence
Cathode : acier inoxydable Anode : RuO_2/Ti	176×38×1	<ul style="list-style-type: none"> • $V_{\text{réacteur}} = 350 \text{ mL}$ • $[\text{NH}_4^+] = 27.8 \text{ mg N/L}$ • $V_{\text{solution}} = 4 \text{ L}$ • Débit = 150 mL/min • Temps = 1.5 h • Densité de courant = 13.8 mA/cm² • Zéolite : clinoptilolite • $[\text{Cl}^-] = 330 \text{ mg/L}$ 	80	(Huang et al., 2014)
Cathode : Cu/Zn Cu : 62.2 % M/M Zn : 37.8 % M/M Anode : RuO_2/Ti	150×50	<ul style="list-style-type: none"> • $V_{\text{réacteur}} = 225 \text{ mL}$ • Masse zéolite synthétique = 200 g • Densité de courant = 40 mA/cm² • pH = 7.0 à 8.0 • $V_{\text{solution}} = 150 \text{ mL}$ • Temps = 3 h • $[\text{NH}_4^+] = 25 \text{ mg N/L}$ • $[\text{NaCl}] = 544 \text{ mg/L}$ • $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ mol/L}$ • $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ mol/L}$ 	98	(Li et al., 2009b)
Cathode : RuO_2/Ti Anode : RuO_2/Ti	Dimensions non spécifiées (Titanium Tantalum Products Ltd. Chennai. model Klorogen M40)	<ul style="list-style-type: none"> • $V_{\text{réacteur}} = 225 \text{ mL}$ • $V_{\text{solution}} = 55 \text{ L}$ • Masse zéolite Chabazite = 450 g • Débit = 3 L/min • $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg N/L}$ • Densité de courant = 35.7 mA/cm² • pH = 7.0 • $[\text{Cl}^-] = 17 \text{ g/L}$ • $[\text{NaOH}] = 1.0 \text{ mol/L}$; • Temps = 8 h 	94	(Lahav et al., 2013)

Tableau 1.4 (suite)

Matériel de l'électrode	Dimension (mm)	Conditions expérimentales	Efficacité (%)	Référence
Cathode : acier inoxydable Anode : RuO ₂ /Ti	172×38×1	<ul style="list-style-type: none"> • D = 10 mm • V_{réacteur} = 225 mL • V_{solution} = 4 L • Débit = 150 mL/min • [NH₄⁺] = 32 mg N/L • Densité de courant = 15.4 mA/cm² • pH = 7.0 • [Cl⁻] = 300 mg/L • V_{solution} = 150 mL • Temps = 2.5 h 	88	(Li et Liu, 2009)

1.9 Positionnement de recherche

Sur la base de cette revue bibliographique, le problème de recherche est formulé afin de mettre en évidence les principales lacunes des études réalisées dans le domaine du traitement des polluants azotés (NO₃⁻, NH₄⁺). Un objectif de recherche général, accompagné de trois objectifs spécifiques, sont ensuite énoncés dans le but de fonctionnaliser les hypothèses.

1.9.1 *Problème de recherche*

1.9.1.1 Nitrates NO₃⁻

Les principaux travaux de recherche réalisés dans le domaine du traitement électrochimique des nitrates ont porté sur plusieurs paramètres influençant le rendement de la réaction (ex. : potentiel, matériaux des électrodes, pH, etc.). Cependant, d'autres paramètres aussi importants pour le rendement de l'électroréduction ainsi que pour l'application industrielle ont été peu ou pas étudiés. En effet, le type de matériel des électrodes a été largement étudié (Brylev et al., 2007; Dash et Chaudhari, 2005; Durivault et al., 2007). Toutefois, les catalyseurs (aluminosilicates) et les accélérateurs (ex. : sels et acide), lesquels sont particulièrement importants sur le plan du rendement et de l'économie d'énergie, sont moins représentés dans

les travaux de recherche présentés ces dernières années dans la littérature scientifique. Dans ce projet de thèse, les premiers travaux de recherche seront consacrés à l'étude de l'influence des accélérateurs (sels monovalent et bivalent) sur le rendement et la vitesse de l'électroréduction des nitrates. Le rôle catalytique des aluminosilicates dans l'électroréduction des nitrates sera abordé dans le but de vérifier son influence sur la réaction.

1.9.1.2 Azote ammoniacal

Les travaux de recherche effectués dans le domaine de traitement de l'azote ammoniacal par combinaison de procédé d'échange ionique et électrochimie ont établi le rendement de l'élimination des NH_4^+ par la zéolite. Ensuite, la majorité des travaux se sont intéressés à la régénération de la zéolite chargée de NH_4^+ par une méthode chimique (ex. : solution NaCl), puis à l'électro-oxydation de cette solution par électrochimie. Jusqu'à présent, aucun travail de recherche n'a étudié d'une manière profonde la possibilité de régénérer la zéolite par électrochimie et, par conséquent, d'électro-converter le NH_4^+ en N_2 directement sur la zéolite. Le deuxième volet de ce projet de thèse sera dédié à l'étude du traitement des NH_4^+ par échange ionique et la régénération simultanée de la zéolite par méthode électrochimique.

1.9.1.3 Nitrates NO_3^- (régime dynamique)

Les recherches effectuées sur le traitement des nitrates en régime dynamique représentent une continuité des travaux du premier chapitre. En effet, l'influence des aluminosilicates (argiles) et des accélérateurs (sels, acides) seront testés, mais selon un régime dynamique faisant circuler la solution à traiter à différentes vitesses.

1.9.2 Hypothèses de recherche

Pour répondre à ces problèmes de recherche, trois hypothèses sont proposées :

- Hypothèse 1. Le processus d'électroréduction des nitrates dans un milieu aqueux (eau), lorsqu'il est combiné à des accélérateurs (acides et sels) ou des catalyseurs

aluminosilicates, permet d'atteindre des performances élevées au niveau du rendement et des économies énergétiques comparativement aux processus n'utilisant pas d'additifs.

- Hypothèse 2. L'accumulation à haute concentration de l'azote ammoniacal fixé sur un milieu solide (zéolite) immergé permet de rendre son processus d'enlèvement par voie électrochimique efficient, et ce, en comparaison avec la même concentration d'azote ammoniacal diffus en milieu liquide.
- Hypothèse 3. Le processus d'électroréduction des nitrates en régime continu (système dynamique) améliore l'efficacité du système en augmentant le rendement et en réduisant la consommation d'énergie.

1.9.3 *Objectif général et objectifs spécifiques*

L'objectif général de la présente thèse est séparé en deux grands volets. Le premier volet consiste à développer un procédé d'enlèvement intensif de l'azote ammoniacal, en régime statique pour répondre aux besoins en matière d'épuration des eaux usées, et d'enlèvement de l'azote ammoniacal. Le deuxième volet consiste à étudier le processus d'électroréduction des nitrates dans un milieu aqueux (eau) en régime statique et dynamique. Au-delà des deux objectifs mentionnés précédemment, cette thèse a également apporté comme contribution l'étude de la dégradation des électrodes dans le but de revaloriser les résidus de fer issus de l'électroréduction des nitrates. Cet objectif général se décline en quatre objectifs spécifiques:

- Objectif 1. Étudier le processus d'électroréduction des nitrates dans un milieu aqueux (eau). Tester l'efficacité des accélérateurs (acides et sels) et des catalyseurs aluminosilicates sur le rendement du système selon différentes conditions de fonctionnement du réacteur. Étude de la sélectivité du procédé vis-à-vis de l'azote. Cet objectif est repris dans le premier article.
- Objectif 2. Étudier le procédé d'électroconversion d'azote ammoniacal concentré dans un milieu solide (zéolite). Tester l'efficacité de ce procédé en ajoutant des

accélérateurs (sels, acides) et des catalyseurs aluminosilicates (kaolin, illite, montmorillonite) sur le rendement du système. Comparer ce processus effectué en milieu solide (zéolite) avec celui réalisé en milieu aqueux (eau) et étudier la cinétique réactionnelle. Cet objectif est repris dans le deuxième article.

- Objectif 3. Étudier le processus d'électroréduction des nitrates en régime continu (système dynamique). Tester l'efficacité et l'influence de la vitesse de circulation, des accélérateurs (sels, acides) ainsi que des catalyseurs aluminosilicates sur le rendement du système selon différentes conditions de fonctionnement du réacteur. Comparer ce procédé en régime continu avec le même procédé en régime statique. Cet objectif est repris dans le troisième article.
- Objectif 4. Étudier la dégradation des électrodes utilisées dans le processus d'élimination des nitrates par processus électrochimique en fonction des différents catalyseurs. Tester la possibilité de revaloriser les résidus de fer issus de ce procédé comme coagulant potentiel pour le processus d'élimination du phosphore. Cet objectif est repris dans le quatrième article (article en cours de rédaction).

CHAPITRE 2

APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

Ce chapitre décrit les différentes méthodes suivies, le matériel utilisé lors de la réalisation des expériences de traitement électrochimique des polluants azotés ainsi que les équipements analytiques employés. Dans ce projet de recherche, l'enlèvement de plusieurs polluants azotés de différentes natures chimiques a été exploré tels que NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- et de manière secondaire le phosphore. Deux grandes méthodes (variétés de traitement électrochimique) ont été adoptées, soit l'enlèvement électrochimique des nitrates en milieu aqueux (eau) et l'enlèvement électrochimique des NH_4^+ par concentration de ce dernier dans une résine naturelle (zéolite). Toutefois, comme deux étapes de travaux ont été réalisées en parallèle et de manière indépendante (traitement des NO_3^- et traitement des NH_4^+), le champ d'étude retenu pour chacune d'entre elle présente de légères variations. Ces variations sont spécifiées dans la description des méthodes employées.

2.1 Organigramme méthodologique

L'organigramme de la Figure 2.1 illustre les différentes méthodes et les méthodes analytiques employées lors des étapes de travaux électrochimiques visant l'enlèvement des polluants azotés.

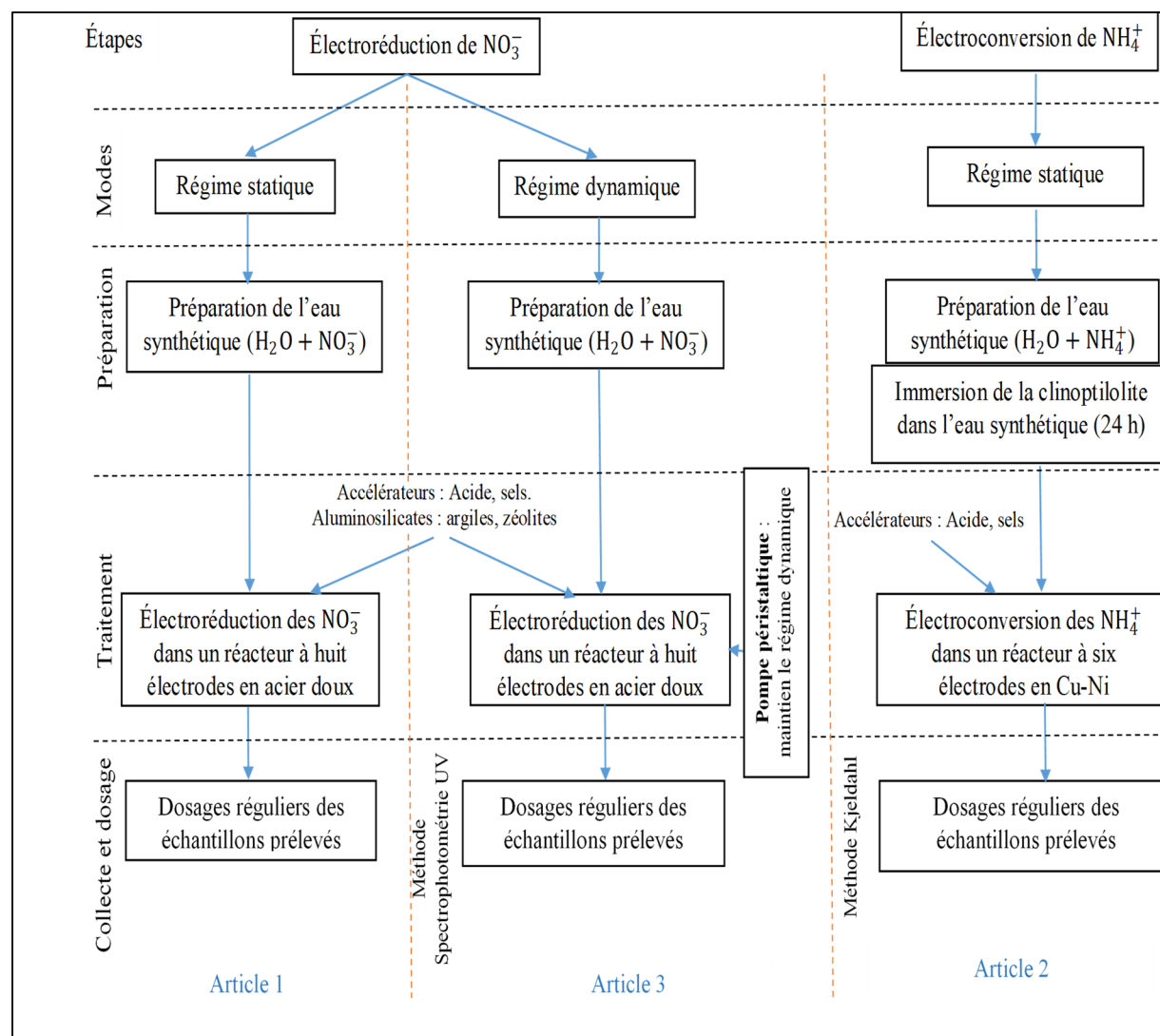


Figure 2.1 Organigramme illustrant la méthodologie générale suivie pour les différents essais de traitement des polluants azotés (NO_3^- , NH_4^+).

Ce chapitre est divisé en trois sections. Chacune d'entre elle réfère au mode d'essais découlant des deux grandes étapes du projet (Figure 2.1). Ces sections correspondent successivement à l'électroréduction des nitrates (régime statique), l'électroconversion de l'ammonium et l'électroréduction des nitrates en système dynamique. Étant donné que le chapitre de la discussion est consacré à l'étude de l'aspect énergétique relatif aux résultats des travaux correspondant aux trois articles constituant la thèse, ainsi qu'une partie complémentaire traitant l'enlèvement du phosphore par le résidu des électrodes issu du traitement des polluants azotés,

la dernière section du présent chapitre est consacrée aux équipements utilisés et aux méthodes suivies pour l'enlèvement du phosphore des eaux usées.

2.2 Électroréduction des nitrates (mode statique)

La présente section décrit les spécificités méthodologiques relatives aux essais d'électroréduction des nitrates réalisés en mode statique au laboratoire.

2.2.1 *Description du montage du système d'électroréduction de NO_3^- (mode statique)*

Le système d'enlèvement de NO_3^- est composé de huit plaques d'acier doux AISI 1018 (C : 0.14 % – 0.20 %; Fe : 98.81 % – 99.26 %; Mn : 0.60 % – 0.90 %; P \leq 0.040 %; S \leq 0.050 %) (longueur : 5.0 cm; largeur : 5.0 cm; épaisseur : 0.12 cm) servant d'électrodes lors des expériences d'électroréduction. Les plaques sont séparées entre elles par une distance de 4 mm grâce à l'insertion d'un système séparateur (isolant) en (PVC) permettant d'éviter tout contact entre les électrodes. La conduction électrique est assurée par un fil en acier inoxydable noué autour d'un orifice situé à l'extrémité de chacune des électrodes. La Figure 2.2 représente le montage expérimental des électrodes en configuration monopolaire (chacune des électrodes est branchée directement au générateur en alternant les cathodes et les anodes). Le jeu d'électrodes élaboré est alors connecté au générateur du courant, puis immergé dans un bécher d'une capacité de 1 L. Dans les travaux visant à étudier la dégradation des électrodes, les expériences électrochimiques ont été effectuées en attribuant un numéro spécifique à chaque électrode. Cette identification des électrodes a été effectuée dans le but de mesurer la variation de poids de chacune de ces électrodes après chaque expérience. Dans ce système d'enlèvement de NO_3^- , un seul type d'électrodes sera étudié, à savoir les plaques en acier doux.

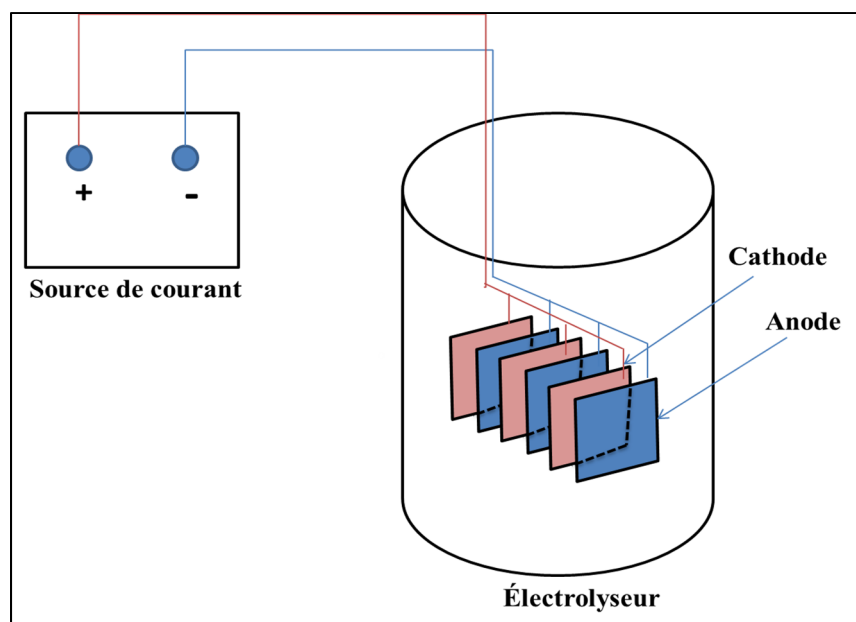


Figure 2.2 Électrolyseur à cellules multiples; distance entre les électrodes : 4 mm; dimensions des électrodes : 5.0 cm x 5.0 cm x 0.20 cm.

2.2.2 *Mode opératoire*

La préparation de l'eau synthétique ($\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3^-$) est réalisée par la dissolution de nitrate de sodium NaNO_3 (ou de nitrate de potassium KNO_3 selon l'expérience réalisée) dans un litre d'eau du robinet de la Ville de Montréal pour l'obtention d'une concentration initiale en nitrates de $1000 \text{ mg} - \text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$ (ou $226 \text{ mg} - \text{N} - \text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$). Le jeu d'électrodes est ensuite immergé dans la solution en laissant un peu d'espace entre lui et l'agitateur magnétique, afin que celui-ci puisse tourner. En effet, l'agitation magnétique assure une homogénéisation de la concentration et une circulation du liquide entre les électrodes dans le but de minimiser l'effet du volume mort (volume de la solution qui se trouve hors du champ électrique qui s'exerce entre les électrodes) (Wang et al., 2006). Des échantillons de 10 mL sont prélevés toutes les 20 et/ou 30 min (selon l'expérience) pour les analyses de nitrates et d'alcalinité. La durée des expériences est établie entre 2 ou 3 heures (selon l'expérience). Le potentiel électrique est réglé en général à une valeur de 5 V, puisqu'à partir de cette valeur, l'enlèvement des nitrates devient plus important tout en conservant une dépense énergétique raisonnable (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Différents potentiels ont été testés dans le but d'étudier l'effet de ce paramètre

sur le rendement des expériences. Le pH de la solution a été mesuré au fur et à mesure que des échantillons sont prélevés, directement au sein de la solution. Toutes les expériences ont été réalisées au laboratoire à la température ambiante (21 à 23°C). Dans le but de maintenir la performance des électrodes, des lavages réguliers sont effectués pour enlever les couches d'oxydes de fer formés sur la surface. En effet, après chaque série d'expériences (en général une dizaine) le dispositif est démonté, les électrodes sont immergées dans un bain d'acide fort suivi d'un autre de base forte puis rincé à l'eau du robinet. Les électrodes sont ensuite séchées à l'étuve 105°C pendant 15 min. puis le dispositif est monté de nouveau.

Afin d'optimiser le rendement d'enlèvement des nitrates des accélérateurs (sels et acides) et des aluminosilicates (argiles et zéolites) ont été ajoutés aux réactions d'électroréduction. Quatre sels ont été utilisés pour étudier l'effet de la force ionique à savoir : NaCl (Merck, pureté à 99 %), KCl (Fisher Scientific, pureté à 99 %), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia, pureté à 99 %), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de (VWR, pureté à 98 %).

Trois types de matériaux argileux ont été utilisés comme catalyseurs, soit la bentonite brute ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.98 \text{ w/w}$), l'illite ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.17 \text{ w/w}$) et le kaolin ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28 \text{ w/w}$) (voir Tableau 2.3 et 2.4). Ces matériaux (de Aldrich) ont été utilisés sans purification ni modification en tant que catalyseurs pour les réactions de l'électroréduction des nitrates.

La clinoptilolite ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.40 \text{ w/w}$) a également été utilisée comme catalyseur de type zéolite. Tous les échantillons ont été broyés à une taille de particules de 0.1 à 0.3 mm et stockés sous air sec dans des boîtes scellées à la température ambiante. La caractérisation supplémentaire a été réalisée par diffraction des rayons X (XRD) en utilisant un équipement Siemens D5000 (Co-K α à 1.7890 Å). Les diagrammes XRD (voir article 1, Fig. S2-S5) ont permis d'identifier la structure hautement cristalline des aluminosilicates correspondants utilisés comme catalyseurs. La fluorescence X a été utilisée pour déterminer la composition chimique.

2.3 Électroconversion de l'azote ammoniacal

Cette section présente les détails méthodologiques relatifs aux expériences d'électroconversion de l'azote ammoniacal réalisées en mode statique.

2.3.1 *Description du montage et principe de fonctionnement du système d'enlèvement de NH_4^+ en régime statique*

Le système d'enlèvement de l'azote ammoniacal est composé d'un réacteur rectangulaire d'un volume de 1 L contenant de la zéolite naturelle (ou non selon les expériences réalisées) et munit de plaques métalliques parallèles (électrodes). Les électrodes sont au nombre de six (longueur : 15.24 cm; largeur : 7.62 cm; épaisseur : 0.32 cm), inter-espacées par la zéolite (150 g) et disposées en configuration monopolaire (chacune des électrodes est branchée directement au générateur en alternant les cathodes et les anodes) (Figure 2.3; Tableau 2.1). Le fonctionnement du système repose sur le principe d'échange d'ions en premier lieu, puis sur l'enlèvement électrochimique en deuxième lieu. En effet, l'eau contenant des NH_4^+ en contact avec la zéolite échange ses ions avec l'ion Na^+ initialement présent sur la zéolite (principe d'échange d'ions) (Hankins, Pliankarom et Hilal, 2005). Ainsi, la zéolite fixe la quasi-totalité du NH_4^+ et, par conséquent, l'eau se retrouve appauvrie en NH_4^+ . Par la suite, les électrodes parallèles incorporant de la zéolite transforment l'azote ammoniacal préalablement fixée par la zéolite pour ainsi l'éliminer et régénérer électrochimiquement la zéolite.

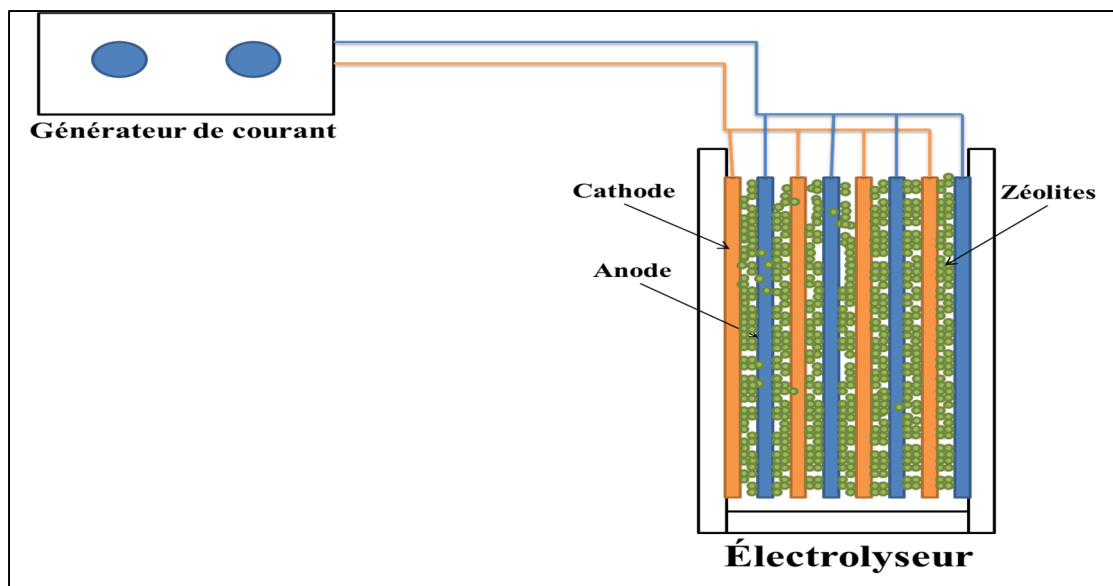


Figure 2.3 Électrolyseur à cellules multiples; distance entre les électrodes : 4 mm; dimensions des électrodes : 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm; masse de la zéolite : 150 g.

Dans ce système d'enlèvement de NH_4^+ , deux matériaux d'électrodes ont été étudiés, soit en alliage de cuivre (70 %) – nickel (30 %) et en acier AISI 1018. Le premier matériau des électrodes a été choisi en se basant sur des études réalisées par Reyter, Bélanger et Roué (2011) sur l'élimination électrochimique des nitrates. En effet, l'alliage (cuivre 70 % - nickel 30 %) avait été choisi comme cathode et le titane comme anode. De plus, l'alliage de cuivre-nickel (70 % - 30 %) a été retenu pour ses propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction des nitrates et l'azote ammoniacal, pour sa durabilité ainsi que sa résistance à la corrosion dans toutes les eaux naturelles, y compris l'eau de mer, que celle-ci soit traitée ou polluée (Matarozzi et al., 2013).

Tableau 2.1 Matériels utilisés lors des différentes expériences

Matériel	Utilisation	Caractéristiques	Modèle
Cuivre - Nickel	Anode / Cathode	Cu 70 %; Ni 30 %	----
Générateur électrique	Imposition d'un potentiel	$V_{\text{max}} = 30 \text{ V}$ $I_{\text{max}} = 5 \text{ A}$	LONGWEI DC Power supply PS-305D
Cellule	Réacteur électrochimique	Volume : 1 L	----

2.3.2 *Expériences d'enlèvement de l'azote ammoniacal en solution*

La préparation de la solution de l'azote ammoniacal ($\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+$) est réalisée par la dissolution de chlorure d'ammonium NH_4Cl dans un litre d'eau du robinet de la Ville de Montréal afin d'obtenir une concentration de $1000 \text{ mg} - \text{NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ ($776 \text{ mg} - \text{N} - \text{NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$). Cette solution est introduite dans la cellule électrochimique, tout en assurant que les électrodes soient émergées totalement et en maintenant un espace au-dessous permettant l'agitation du barreau magnétique et l'homogénéisation de la solution. Le générateur électrique est déclenché, tandis que le potentiel électrique est réglé au niveau désiré de potentiel (5 V en général). Un volume de 10 mL est prélevé par intervalle de temps de 30 minutes pendant une durée de trois heures, pour les fins d'analyse d'azote ammoniacal et d'alcalinité. Quant à la mesure du pH, elle a été réalisée directement dans la cellule électrochimique après chaque prélèvement.

2.3.3 *Expériences d'enlèvement de l'azote ammoniacal piégé dans la zéolite*

Une quantité de zéolite de masse connue (150 g) est introduite dans les inter-espaces des électrodes entourées d'une étoffe poreuse inerte (filet en plastique) qui maintien fixe la zéolite entre les électrodes tout en permettant les échanges ioniques avec la solution. Le réacteur (jeu d'électrodes + zéolites) est introduit dans un bécher contenant une solution d'azote ammoniacal (eau de la Ville de Montréal + NH_4^+) d'une concentration de $1000 \text{ mg} - \text{NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ ($776 \text{ mg} - \text{N} - \text{NH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$), puis laissée sous agitation jusqu'à saturation de la zéolite (durée de 24 h en générale). Un échantillon de la solution résiduelle contenant de l'azote ammoniacal (non fixée sur la zéolite) est filtrée sur un filtre en fibre de verre (Whatman 934-AH; $\varnothing = 4.7 \text{ cm}$) d'une porosité de $1.2 \mu\text{m}$, puis le filtrat recueilli est analysé. La zéolite modifiée (contenant l'azote ammoniacal fixée) est également dosée à son tour afin de confirmer les résultats obtenus avec le filtrat. Le dosage de l'azote ammoniacal fixé sur la zéolite est réalisé grâce à la mise en contact d'un échantillon de zéolite avec une solution saline de NaCl de $200 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. L'échantillon de zéolite de 5 g est alors introduit dans la solution saline,

puis laissée sous agitation pendant 24 h afin de libérer toute l'azote ammoniacal. La solution est ensuite filtrée (filtre en fibre de verre Whatman 934-AH), suivie d'un dosage du filtrat permettant de confirmer les résultats obtenus précédemment (dosage de la quantité d'azote ammoniacal dans la solution). Lorsque la capacité de la fixation de la zéolite est déterminée, le générateur de courant est déclenché pour appliquer une tension de 5 V sur les électrodes. Un prélèvement de 5 g de zéolite est ensuite effectué systématiquement toutes les 30 minutes, suivi d'un dosage de l'azote ammoniacal fixé sur la zéolite par désorption (suite à son immersion dans une solution de NaCl de 200 g·L⁻¹). La solution est ensuite filtrée, puis dosée. Dans le but d'améliorer la force ionique et, par conséquent, le rendement de l'électroconversion de l'azote ammoniacal, quatre sels ont été utilisés dans ce procédé, à savoir le NaCl (Merck, pureté à 99 %), KCl (Fisher scientific, pureté à 99 %), CaCl₂ · 2H₂O (Anachemia, pureté à 99 %) et MgCl₂ · 6H₂O (VWR, pureté à 98 %). Quatre types d'acides ont été ajoutés, aux réactions, à savoir HCl (Anachemia, pureté à 37 %), H₂SO₄ (Fisher Chemical, pureté à 98 %), CH₃COOH (VWR, pureté à 99 %) et H₃PO₄ (Anachemia, pureté à 98 %) (Voir tableau 2.3 et 2.4).

2.4 Électroréduction de NO₃⁻ en régime dynamique

Cette section présente les détails méthodologiques relatifs aux essais d'électroréduction des nitrates réalisés en régime dynamique au laboratoire.

2.4.1 *Description du montage et principe de fonctionnement du système d'enlèvement de NO₃⁻ en régime dynamique*

Le système expérimental d'enlèvement de NO₃⁻ en régime dynamique repose sur le même principe que le système en régime statique. Toutefois, il dispose d'une pompe péristaltique assurant la circulation de la solution dans le réacteur. L'eau circule alors à travers ce système à répétition jusqu'à l'enlèvement partielle ou complète du NO₃⁻ (Figure 2.4). Le réacteur fonctionne avec un volume liquide de 1 litre, et les dimensions des électrodes (plaques) en acier AISI 1018 sont de 5.0 cm x 5.0 cm x 0.20 cm (Figure 2.4).

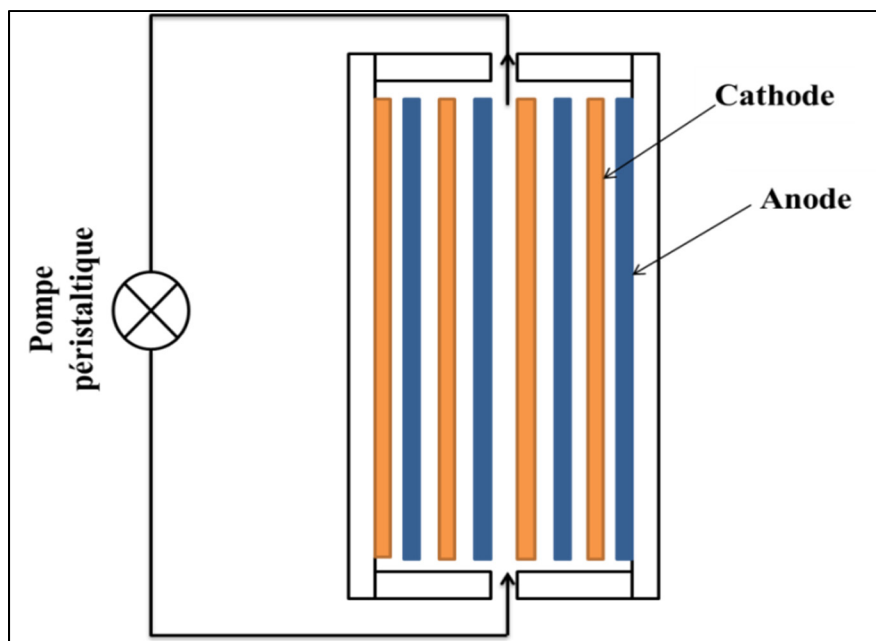


Figure 2.4 Électrolyseur à cellules multiples à flux liquide en boucle fermée; distance entre les électrodes : 4 mm; dimension d'électrode : 5.0 cm x 5.0 cm x 0.20 cm; pompe péristaltique.

2.4.2 *Mode opératoire*

Les essais électrochimiques d'enlèvement des NO_3^- sont réalisés à des concentrations initiales en nitrates de l'ordre de 1000 mg- NO_3^-/L (ou 226 mg – N – $\text{NO}_3^- \cdot \text{L}^{-1}$) préparées à partir de NaNO_3 dans 1 L d'eau de robinet de la Ville de Montréal. Le pH du mélange réactionnel varie entre 7 et 8. Toutes les expériences sont réalisées en laboratoire à la température ambiante variant entre (21 et 23°C).

La solution préalablement préparée est versée dans le réacteur contenant les jeux d'électrodes en acier branchés à un générateur de courant. Afin de maintenir un régime dynamique, le réacteur est relié de part et d'autre à une pompe péristaltique. Plusieurs vitesses de circulation du fluide au voisinage des électrodes, variant de 1.44 à 138 m/h (correspondant à des débits de 1 à 96 mL/s), ont été testés lors de chacune des séries d'expériences. Des prélèvements sont effectués avant le déclenchement de chaque réaction d'enlèvement des NO_3^- pour mesurer la

concentration initiale des solutions, suivi de plusieurs autres prélèvements de 10 mL à toutes les 20 min durant 2 h. Afin d'améliorer le rendement d'enlèvement des nitrates, plusieurs accélérateurs (sels : NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; acides : HCl, H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4) ont été testés, de même que des argiles et des aluminosilicates (illite + montmorillonite, kaolin, bentonite, zéolite) (voir tableau 2.3 et 2.4).

2.5 **Traitement du phosphore**

L'intérêt de l'utilisation des électrodes en acier est apparu avec l'avancement des travaux de recherche. Lors des réactions d'enlèvement électrochimique des polluants azotés, les électrodes en acier subissaient une dégradation engendrant un résidu de la corrosion. Bien que ce dernier soit considéré comme un résidu non désirable, il a été testé comme un sel métallique (coagulant) pour le traitement du phosphore par coagulation. Le traitement du phosphore avec la solution contenant le résidu de la corrosion sera détaillé au chapitre Discussion.

2.5.1 *Dégradation des électrodes*

Dans le but de quantifier la dégradation des électrodes, deux types d'analyses ont été réalisées. La première analyse consiste au prélèvement d'un échantillon à la fin de chaque réaction électrochimique d'enlèvement de NO_3^- ou de NH_4^+ . Deux échantillons de 50 mL représentatifs des résidus des électrodes présentes dans la solution sont prélevés après une homogénéisation de la solution. Ces échantillons sont ensuite soumis à une analyse de MES/MVES. La masse du résidu retenu sur le filtre fournit une estimation sur la quantité de fer précipité [sous forme d'hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$] durant la réaction électrochimique d'enlèvement des polluants azotés. La deuxième analyse vise à évaluer la perte en masse des électrodes afin de la comparer avec la quantité de fer précipité, mesurée avec la première analyse. En effet, après chaque expérience, le dispositif est démonté afin d'effectuer un rinçage des électrodes à l'eau du robinet (Ville de Montréal). Ces électrodes sont ensuite séchées à l'étuve 105°C. Après leur refroidissement au dessiccateur, elles sont pesées une à une afin de déterminer la perte de masse par plaque.

2.5.2 *Décapage des électrodes (détartrage)*

Le décapage chimique est utilisé après plusieurs séries d'expériences d'enlèvement de l'azote. C'est un procédé qui consiste à éliminer la couche d'oxyde formée sur la surface des électrodes. La méthode utilisée dans le laboratoire consiste à plonger les électrodes (rouillées) durant cinq minutes dans un bain d'eau avec l'acide sulfurique à une concentration variant de 5 à 10 %. L'opération est suivie par une immersion totale des électrodes dans un bain alcalin contenant l'hydroxyde de sodium avec une concentration de 1 à 10 % dans le but de neutraliser l'effet du bain de l'acide. L'immersion dure cinq minutes. La dernière étape consiste à rincer les électrodes avec de l'eau du robinet, de polir mécaniquement (frottement léger), puis de laisser sécher dans une étuve. Les électrodes sont alors prêtes pour une autre série d'expériences.

2.5.3 *Essais de coagulation-floculation*

Le banc d'essais de coagulation-floculation (VELP SCIENTIFICA JLT6) utilisé lors des expériences de coagulation floculation se compose de six béciers rectangulaires identiques d'une capacité supérieure à 2 litres, chacun équipé d'une pale d'agitation (7.62 cm x 2.54) (Figure 2.5). Les béciers sont remplis de 2 litres d'eau synthétique préparée à partir de phosphate de potassium KH_2PO_4 et d'eau du robinet (Ville de Montréal) à une concentration de $4 \text{ mg-P}\cdot\text{L}^{-1}$. Suite à l'agitation du contenu des béciers à 180 rpm, l'étape suivante consiste à ajouter différentes concentrations de coagulant commercial [sulfate ferrique : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] ou de fer issu de la dégradation des électrodes lors des essais d'électroréduction des nitrates avec des électrodes en acier doux. L'injection de coagulant est effectuée simultanément dans tous les béciers, suivi d'une agitation à 180 rpm pendant une minute. Le floculant commercial (polymère anionique PAM A-503, préparé à $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) est ensuite injecté (à une concentration de 0.15 mg/L) au même moment dans les béciers suivis d'une agitation à 180 rpm durant une minute. La vitesse d'agitation est diminuée à 50 rpm pendant 5 minutes, suivie d'une période de décantation durant 10 min. Après cette étape, 100 mL d'un échantillon du liquide sont prélevés systématiquement de chaque bécier, puis conservés pour la détermination

de la concentration en phosphore. Les essais ont été réalisés à la température ambiante de laboratoire, soit près de 22°C.



Figure 2.5 Banc de coagulation-floculation en b chers

2.6 Méthodes analytiques et matériels spécifiques

Durant la période des travaux de recherche, différentes méthodes analytiques ont été employées. La plupart des méthodes ont été tirées du manuel *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health et al., 2012) (tableau 2.2). Le tableau 2.3 présente par ailleurs les réactifs qui ont été utilisés au cours des présents travaux ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau 2.2 Méthodes d'analyses et matériels utilisés lors des différentes expériences

Paramètres	Méthodes analytiques	Gamme, précision ou propriété	Matériels
Concentration en nitrate	SMWW 4500-NO ₃ ⁻ B	0 - 30 mg-N-NO ₃ ⁻ /L	Spectrophotomètre 300 Bio UV-visible; $\lambda = 220$ nm
Concentration en NH ₄ ⁺	SMWW 4500-NH ₃ -B	---	Distillateur (<i>unit Kjeldahl Semi-Automatic 'Pro-Nitro S'</i>)
Concentration en phosphates P	SMWW 4500-P-B	---	Spectrophotomètre <i>UV-visible 300 Bio</i> ($\lambda = 880$ nm)
pH	SMWW 4500-H ⁺ B	Précision 0.1	pH-mètre <i>Instrument Oakton (pH/conductivity/TDS/°C/°F/Meter)</i>
Alcalinité	SMWW 2320 B	---	Acide sulfurique 0.02 N Indicateur coloré mixte
Poids des argiles, de la zéolite et des électrodes	Méthode gravimétrique	Précision 0.01 g	Balance analytique
MES	SMWW 2540 B	Porosité de 1.2 μ m	Filtre en fibre de verre, Whatman 934-AH; $\varnothing = 4.7$ cm
MVES	SMWW 2540 E	---	Étuve 550°C VWR 1305U
ST	SMWW 2540-E	---	Étuve 550°C VWR 1305U
Structure cristalline	Diffraction des rayons X	---	Diffractionnée par rayons X DRX
Composition chimique	Fluorescence des rayons X	---	Spectrométrie de fluorescence par rayons X

Tableau 2.3 Réactifs utilisés lors des différentes expériences

Composé	Réactif chimique	Source et pureté
Sources de nitrates	Nitrate de sodium NaNO_3	Fisher Scientific; 99.4 %
	Nitrate de potassium KNO_3	Fisher Scientific; 99 %
Sources d'azote ammoniacal	Nitrate de sodium NH_4Cl	VWR; 99 %
	Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Anachemia; 99 %
Sels	Chlorure de sodium NaCl	Merck; 99 %
	Chlorure de potassium KCl	Fisher Scientific; 99 %
	Chlorure de calcium dihydraté $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Anachemia; 99 %
	Chlorure de magnésium hexahydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VWR; 98 %
Acides	Acide chlorhydrique HCl	Anachemia; ≥ 99 %
	Acide sulfurique H_2SO_4	Fisher Chemical; 98 %
	Acide acétique CH_3COOH	VWR; 99 %
	Acide phosphorique H_3PO_4	Anachemia; 98 %

2.6.1.1 Argiles utilisées

Lors des différentes expériences d'électroréduction des nitrates, plusieurs types d'argiles ont été utilisés comme catalyseurs dont :

- l'argile verte (mélange d'illite et de montmorillonite);
- l'argile grise (bentonite);
- l'argile blanche (kaolin).

Ces argiles ont été ajoutées à la solution à différentes concentrations allant de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ jusqu'à $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 2.6). Le Tableau 2.4 regroupe les différentes caractéristiques et compositions chimiques de ces trois types d'argile.



Figure 2.6 Types d'argiles utilisées a) illite + montmorillonite ; b) kaolin; c) bentonite

Tableau 2.4 Caractéristiques des argiles utilisées lors des différentes expériences.

Nom du produit	Argile verte		Argile blanche (<i>Izane Surfine Kaolin</i>)	Argile grise (Bentonite) (<i>Jeddi et al.. 2016</i>)
	<i>Illite Bonneval Surfine</i>	Montmorillonite (<i>Osthaus. 2000</i>)		
Provenance	France	Arizona	France	France
Couleur	Verte claire	Verte	Blanche	Grise
Composition chimique (% ou ppm)	SiO ₂ (48.9 %) Al ₂ O ₃ (22.5 %) MgO (3.43 %) Fe ₂ O ₃ (8.91 %) TiO ₂ (0.75 %) Na ₂ O (0.21 %) CaO (7.46 %) K ₂ O (7.03 %)	SiO ₂ (61.2 %) Al ₂ O ₃ (20.4 %) CaO (0.14 %) Fe ₂ O ₃ (3.66 %) MgO (4.52 %) K ₂ O (0.04 %) Na ₂ O (3.7 %) TiO ₂ (0.37 %) P ₂ O ₅ (0.03 %) H ₂ O (6.40%) MnO (0.03%)	SiO ₂ (53.1 %) Al ₂ O ₃ (41.5 %) Fe ₂ O ₃ (1.45 %) Na ₂ O (0.14 %) K ₂ O (2.90 %) NiO (0.13 %)	SiO ₂ (66.4 %) Al ₂ O ₃ (22.3 %) CaO (1.34 %) Fe ₂ O ₃ (3.85 %) MgO (2.58 %) K ₂ O (0.38 %) Na ₂ O (1.85 %) Fe ₂ O ₃ (0.0785%) Ti (931 ppm) Sr (308 ppm) P (182 ppm) Zr (165 ppm)
Capacité d'échange cationique (meq/100 g)	≈ 32	100 à 150	≈ 26	-
Masse volumique (g/cm ³)	0.85	-	-	0.86

2.6.1.2 Zéolite utilisée

De la zéolite granulaire de type clinoptilolite a été utilisée lors des différentes expériences d'enlèvement de l'azote ammoniacal (Figure 2.7). Le choix de cette zéolite s'explique par son abondance, son affinité pour l'ion d'ammonium NH_4^+ et du fait qu'elle a fait l'objet de nombreux travaux de recherche précédemment. Les caractéristiques chimique et physique de la zéolite utilisée sont présentées au tableau 2.5.

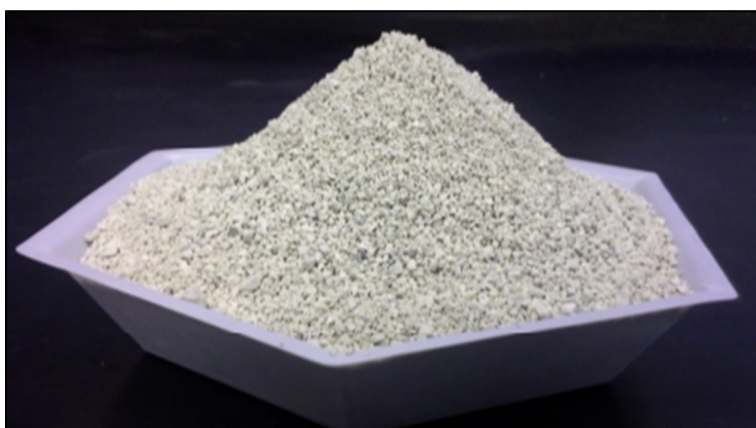


Figure 2.7 Échantillon de zéolite clinoptilolite utilisé dans différentes expériences

Tableau 2.5 Composantes principales de la zéolite analysés par spectrophotométrie de fluorescence des rayons X

Zéolite	
Composantes	% (M/M) ou ppm
Na ₂ O	4.43 %
MgO	0.60 %
Al ₂ O ₃	13.63 %
SiO ₂	74.28 %
S	233 ppm
Cl	533 ppm
K ₂ O	2.88 %
CaO	2.02 %
Ti	772 ppm
Cr	71 ppm
Mn	286 ppm

Tableau 2.5 : Composants principales de la zéolite analysés par spectrophotométrie de fluorescence des rayons X (suite)

Zéolite	
Composantes	% (M/M) ou ppm
Fe ₂ O ₃	1.23 %
NiO	0.14 %
Cu	26 ppm
Zn	47 ppm
Rb	110 ppm
SrO	0.35 %
Zr	109 ppm
Ba	776 ppm
Yb	187 ppm
Au	129 ppm
% totale (en masse)	99.56 %

CHAPITRE 3

ARTICLE 1: EFFECTS OF ADDITION OF SALTS AND CATALYSIS IN NITRATE ELECTROREDUCTION-APPROACH THROUGH ALKALINITY ANALYSIS

Ahmed Enmili^a, Frédéric Monette^a, Vasilica-Alisa Arus^b, Abdelkrim Azzouz^{c,*}

^a École de technologie supérieure, Montréal H3C 1K3, Canada

^b Catalysis and Microporous Materials Laboratory, Vasile-Alecsandri University of Bacau, 600115, Romania

^c Département de chimie Nanoqam, Université du Québec à Montréal, H3C 3P8, Canada

Article publié dans « *Electrochimica Acta* », Vol. 222, no 20, P. 1064-1071, 2016

3.1 Abstract

Aluminosilicate catalysts (bentonite, montmorillonite-illite mixture ([I + M]), kaolin and clinoptilolite) showed catalytic activity in the electroreduction of nitrates using stainless steel electrodes, in the presence of salts. Addition of NaCl and KCl resulted in process enhancement, affording nitrate removal yields of up to 95 % after 30-60 min. They were found to improve of the ionic strength of the aqueous media, without undergoing precipitation with increasing alkalinity in time. Their neutral intrinsic pH in seems to preserve the composition of the stainless steel electrodes, and to prevent salt electrolysis into metals as with magnesium. The process selectivity towards nitrogen was examined through a judicious approach involving deeper insights in alkalinity evolution. The lower alkalinity in the presence of catalyst was explained in terms of ammonia consumption via ion-exchange. The major part of alkalinity was found to arise from the continuous formation of ammonia, favored by chemical equilibrium shift for compensating the adsorbed amount of NH_4^+ cations until saturation. These results demonstrate unequivocally that low cation exchange capacity and/or previous saturation of the catalyst by NH_4^+ cations are essential requirements for hindering the formation of ammonia. This opens new prospects for silica-rich materials for effective nitrate removal without residual ammonia in waters.

Key words: Water eutrophication; Nitrate electroreduction; Clay minerals; Catalysis; Mild steel.

3.2 Introduction

Aquatic media pollution by N-compounds is a major environmental issue because of the negative impact on both surface and ground waters. The massive use of fertilizers has led to the dispersion of large amounts of untreated organic matter, nitrates, nitrites and ammonium ion (Erisman et al., 2007; Liu, Ming et Ankumah, 2005; Lord, Anthony et Goodlass, 2002; Schröder et al., 2004). High concentrations of these compounds produce not only an eutrophication of ponds, lakes, rivers and seas, but also a detrimental effect on biodiversity and human health.

High concentrations of nitrates in water (more than 50 ppm) may raise methemoglobinemia levels giving rise to the so-called blue baby syndrome. Severe methemoglobinemia can even result in brain damage and death (Levallois et al., 1998). For this reason, several biological methods (Siripong et Rittmann, 2007) were used to remove nitrate anion from contaminated waters, but low reaction rates, technical constraints in monitoring the process parameters and high investments costs turned out to be major shortcomings for large-scale implementation (Ghafari, Hasan et Aroua, 2008; Matějů et al., 1992). Physico-chemical methods such as the reverse osmosis, ion exchange by resins (Clifford, 1999), coagulation and flocculation (Aghapour et al., 2016) and chemical denitrification are more effective techniques, but they generally employ chemicals and produce undesirable sludge (Kapoor et Viraraghavan, 1997). Nitrate electrochemical reduction turned out to be a more interesting route with promising prospects, when the parameter effects and interaction are rigorously assessed (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). No post-treatment is needed, and the reactor configuration is simple and requires no start-up period (Dash et Chaudhari, 2005), thereby reducing the investment costs even for high nitrate removal yields.

Nitrate reduction mechanisms strongly depend on the pH of the electrolyte, the applied potential, the nature of the electrode material and catalyst material, if any (Hsieh et Gewirth, 2000). The main drawback of such a process resides in the fact that pronounced nitrate

electroreduction often results in the formation of harmful derivatives such as nitrites and ammonia. For instance, nitrate electrochemical reduction with modified rhodium electrodes (Brylev et al., 2007) was found to produce high conversion yield at room temperature but low selectivity as supported by the almost negligible amounts of nitrogen. Ammonia was the main product of such a reduction process. The wide variety of nitrogen compounds arising from nitrate reduction makes the study of this reaction very difficult. In this regard, many research studies have been conducted and others are still in progress to test and compare a large number of electrode materials aiming to combine high nitrate removal yield with high selectivity for the production of nitrogen (Dima, de Vooy et Koper, 2003). High selectivity towards nitrogen is an essential requirement for ecofriendly treatments of nitrate-rich waters without residual amounts of undesirable by-products such as nitrites and ammonium cation. The literature provides two distinctive types of studies, both targeting the comparison of the efficacy and selectivity of monometallic and/or polymetallic electrodes. In both cases, the high affinity of nitrates and nitrites towards metals through Lewis acid-base interactions involves the available electron pairs on the oxygen atoms. In most cases, such interactions favor adsorption of both the reagents and most products on the electrodes. Reportedly, copper electrodes showed high efficiency in reducing the adsorption of nitrate and nitrite anion on the electrodes (Reyter, Bélanger et Roué, 2008). Pt/Sn deposited on gold electrodes displayed high catalytic activity for the reduction of nitrates with a 97% selectivity for ammonia (Shimazu, Kawaguchi et Tada, 2002). Small amounts of nitrite ions were also detected. Other attempts using Pd/Cu electrodes with a 15 % Cu content (de Vooy, van Santen et van Veen, 2000) resulted in an important activity for the formation of ammonia as primary product of the reduction process. Nitrate reduction rate was found to depend on the applied potential (Katsounaros et al., 2006). Improvements can be achieved by using metal electrodes and additional agents, and an ample literature is now available in this regard. So far, many works have been devoted to combinations of metal electrodes with catalysts. However, the use of clay minerals, zeolites and silicates has scarcely been tackled. That is why the present research was undertaken. The main objective of this study is to investigate the effects of the addition of various salts and of different aluminosilicate-based catalysts. The first part of the present work was intended for determining the intrinsic role of the charge-compensating cation in nitrate electroreduction.

The obtained results will allow justifying the cationic form of the catalysts to be investigated further. For this purpose, a comparative study was achieved using two alkaline and two earth-alkaline salts and four aluminosilicates, namely three clay materials such as kaolin, bentonite and illite and a zeolite (clinoptilolite). These materials differ from their pH-dependent behavior, chemical compositions, structures and cation exchange capacity. The catalyst effectiveness in nitrate electroreduction using stainless steel electrodes was examined and discussed in terms of activity and selectivity in correlation with the alkalinity of the reaction mixture and structural properties of the catalysts.

3.3 Material and methods

3.3.1 *Materials and characterization*

Nitrate electroreduction was achieved using stainless steel electrodes (AISI-1018) having the following mass chemical composition: C: 0.14 %- 0.20 %, Fe: 98.81 % - 99.26 % Mn: 0.60 % - 0.90 %, P \leq 0.040 %, S \leq 0.050 %. The surface morphology of the AISI-1018 steel electrode was analyzed before and after electroreduction by scanning electron microscopy (SEM SU-70 instrument) at an accelerating voltage of 1 and 5 kV. The elemental analysis was carried by means of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (Brücker Quantax 400 EDS). NaNO_3 ($M = 84.9947 \pm 0.0011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Certified A.C.S. Crystal, CAS: 7631-99-4; 99.4 % purity) was provided by Fischer Scientific, and employed as nitrate source. Four salts, i.e. a. NaCl (from Merck, 99 % purity); b. KCl (from Fisher scientific, 99 % purity); c. $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Anachemia, 99 %); d. $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from (VWR, 98 %) were employed for investigating the effect the ionic strength.

Three types of clay materials were used as catalysts, namely crude bentonite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.98 \text{ w/w}$), illite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.17 \text{ w/w}$), and Kaolin ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28 \text{ w/w}$) (Table S1). These materials were purchased from Aldrich and were used without purification or modification as catalysts in nitrate electroreduction attempts. Preliminary experiments revealed almost similar catalytic performances for crude bentonite (84 % purity montmorillonite) and its purified counterpart (96 % purity montmorillonite). Consequently, for

both practical and ecological reasons, bentonite purification turned out to be unnecessary, and crude bentonite was employed in this study. Because illite is the main impurity in montmorillonite, a judicious approach consisted in comparing the catalytic performances of bentonite with a 1:1 wt/wt illite-montmorillonite mixture. Because Na^+ produced high nitrate removal yields, all aluminosilicates were previously ion-exchanged by impregnating 100 g in 2 L of a 4 M aqueous NaCl solution for 4 h at 60°C, under vigorous stirring. This was followed by repeated washings with distilled water and settlings, and dialysis to remove the excess NaCl.

For comparison, clinoptilolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.40$ w/w) was also employed as zeolite-type catalyst. All samples were grounded to 0.1-0.3 mm particle size and stored under dry air in sealed boxes at room temperature. Further characterized was achieved through X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 equipment (Co-K α at 1.7890 Å). The XRD patterns (**Fig. S2-S5**) allowed identifying highly crystalline structure of the corresponding aluminosilicates employed as catalysts. X-ray fluorescence was used for determining the chemical composition (**Table S1**). This was achieved by means of an S-4 Pioneer equipment using a Brüker Rh tube (Powder press 34 mm with 10 % boric acid Standarless method with 0.5 % error).

3.3.2 *Nitrate electrochemical reduction*

A cylindrical electrochemical cell (**Scheme S1**) with a volume of 1000 ml was designed with eight stainless steel electrodes (Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm). The electrodes (anodes and cathodes) were completely immersed in the treated solution, each having an area of 50 cm². The cell was provided with a magnetic stirrer for reducing the negative effect of the dead volume not comprised between the electrodes (Wang et al., 2006). The distance between the electrodes was set at 4 mm, according to preliminary experiments and previous works (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Attempts to electrochemical removal of nitrate were performed at a current range of 0-5 A provided by an ABRA DC power supply SPS-AB-D. Thus, a 1 L volume of nitrate solution with a given concentration was introduced into a cell, and the initial pH was measured prior to switch on

the electric generator at a voltage ranging from 2 to 5 V. The effect of the ionic strength was investigated by adding a 1 g of salt to 1 L of $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ aqueous solution of nitrate anion at intrinsic pH, prepared by dissolving 1.370 g of NaNO_3 in 1 L of deionized water. The influence of catalyst was studied using $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of dry aluminosilicate powder (clay or zeolite) to the same volume of the same nitrate solution at intrinsic pH.

3.3.3 *Analyses and measurements*

The electroreduction process was conducted during 3 h, and every 30 min, 10 mL samples were taken for the determination of nitrate and alkalinity. Each sample amount accounts for 1% of the quantity of the reaction mixture. The samples were analyzed in triplicate. The concentration of nitrate the reaction mixture was determined by UV–Vis spectroscopy at a 220 nm wavelength (Cary 300 Bio UV–visible spectrophotometer) according to the Standard Methods manual (American Public Health et al., 2012). The measurement accuracy ($\pm 0.1\text{ mg-N/L}$) was the main error source in the conversion yield calculation and did not exceed 1.5 % in all attempts. The nitrate conversion yield was assessed in terms of mg-N/L . The determination of the pH of the solution was carried out by an OAKTON pH/conductivity/TDSTDS/ $^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{F}$ meter, pH/CON 510 series instrument. Alkalinity measurements in time provide valuable data for assessing the selectivity for the main reaction of nitrate reduction into nitrogen ($2\text{NO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 12\text{OH}^-$). For this purpose, the instant pH of the reaction mixture was periodically measured according to standard methods N° 4500- H^+ B and N° 2320 B respectively (American Public Health et al., 2012). Maximum selectivity for the formation of nitrogen at the expense of nitrite and ammonia corresponds to an R ratio equal to unity, between the amount of OH^- produced and the six-fold quantity of nitrate converted [Eq. (3.1)].

$$R = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{Formed}}}{6 \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Converted}}} \quad (3.1)$$

3.4 Results and discussions

3.4.1 *Non-catalytic nitrate electroreduction*

Preliminary attempts without catalyst showed an almost linear decrease in time of the nitrate concentration within the entire electroreduction period of 180 min, slightly more pronounced at higher voltage (Figure 3.4). This suggests a predominant zero-order kinetic process. Because of diffusion phenomena, surface processes and near-surface reactions should not greatly depend on the reactant concentration, as long as this concentration is sufficiently high, i.e. when nitrate electroreduction is triggered. This dependence progressively increases with nitration anion depletion. The slight slope fluctuations during the first 60 min indicate changes in the process kinetics due to the appearance of side reactions. After 180 min, electroreduction produced 68% nitrate removal yield with a 2 V, 71 % with 3 V and 79 % with a 5 V potential. This beneficial effect of the voltage was somehow expected. Constraints due to energy consumption and selectivity against the undesirable formation of ammonia impose to operate at moderate to low voltage, more particularly at nearly neutral pH as in the present case (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Taking into account these considerations, this research was pursued using a 3 V potential.

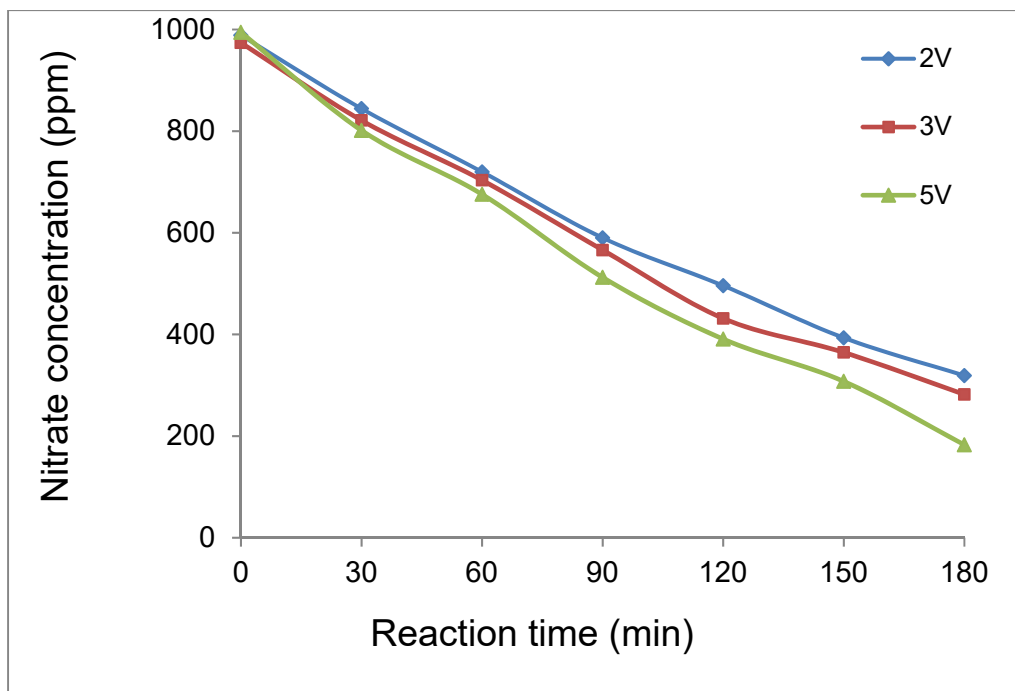


Figure 3.1 Effect of applied voltage on nitrate electroreduction without catalyst. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Initial pH = 6.8. Distance between electrodes: 4 mm; Stainless steel electrodes surface: 5 cm x 5 cm.

3.4.2 *Effect of salt addition*

The study of salt addition was undertaken for assessing the role of the cation, and to correlate the contribution of the charge compensating cation with the activity of the catalysts which will be investigated in a second step. A significant enhancement of the electroreduction of nitrate was observed after a mere addition of salts, leading to more than 90 % nitrate removal after 120 min in the presence of NaCl and 150 min for the three other salts (Figure 3.5). A linear depletion of the nitrate concentration took place during the first 30 min of electroreduction in the presence of KCl and MgCl_2 , and even 60 with NaCl and CaCl_2 . Loss in linearity occurred after longer electroreduction time, presumably due to change in the global process kinetics as a result of a progressive appearance of side-reactions. The more pronounced slope registered with NaCl and CaCl_2 suggests a slightly stronger effect of these salts on nitrate electroreduction, at least at this applied voltage of 3 V. This behavior similarity must be less

correlated to their electric charges than to their almost similar cation radii, i.e. 95 picometers for Na^+ and 99 picometers for Ca^{2+} . This still remains to be elucidated.

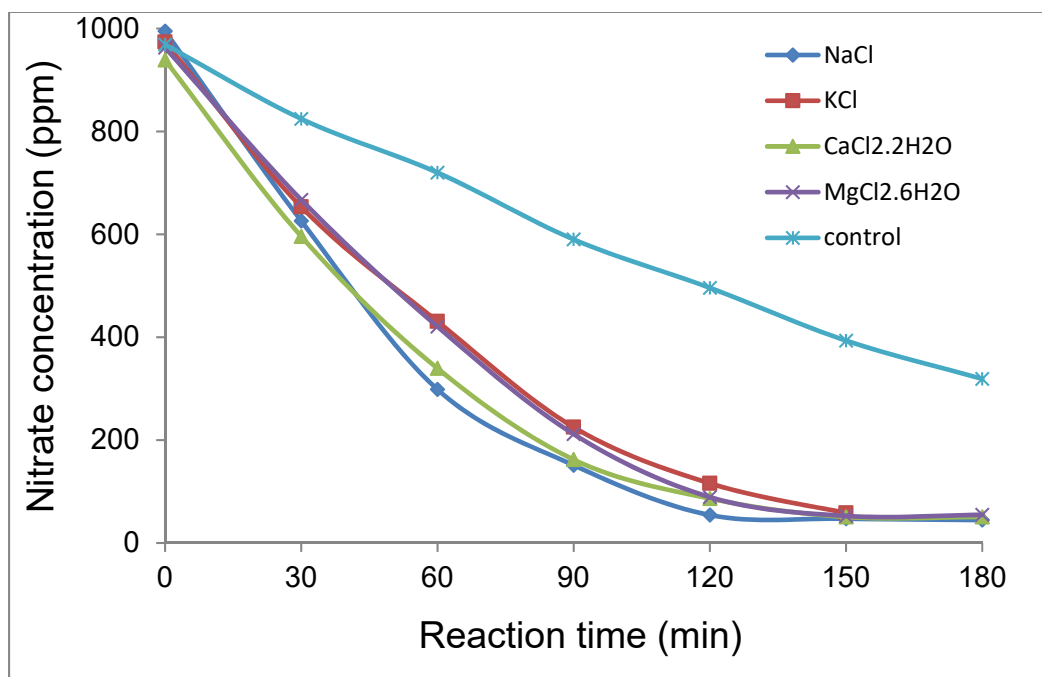


Figure 3.2 Effect of salt addition on the nitrate electroreduction without catalyst. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[NO_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode surface: 5 cm x 5 cm. Distance between electrodes: 4 mm; Voltage: 3V.

3.4.3 *Influence of the initial nitrate concentration*

Deeper insights in the role of salt addition were achieved by investigating the effect of the initial nitrate concentration. The influence of salts was investigated with different initial concentrations of nitrates in the presence of different types of salt. The general tendency is a progressive attenuation of the electroreduction process with decreasing initial concentration of nitrate (Figure 3.6). Salt addition induced a significant acceleration of the electroreduction process, inasmuch as almost total nitrate removal was observed after 180 min. For all initial concentrations of nitrate, almost thorough nitrate elimination was registered after almost similar electroreduction times of 120–150 min. Regardless to the salt added, a marked decay of the slope of the linear part of all curves, which accounts for the reaction rate, was noticed.

For a 3 V potential, the rate constant increased from $6.0 \text{ ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ (after 30 min of reaction) and $3.7 \text{ ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ (after 60 min) to 12.6 and $10.9 \text{ ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ after NaCl addition, respectively (Table 3.1). At diluted nitrate concentrations of $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, shorter times of only 30–60 min were registered for MgCl_2 and 90 min for CaCl_2 and 120 min for NaCl and KCl. This beneficial effect of MgCl_2 at low nitrate concentration must be due to its relatively higher ionic strength for similar salt concentration, as compared to alkali salts. For each salt added, increasing nitrate concentration appears to affect the process efficiency, inducing an increase in the time required for nearly complete electroreduction. In the presence of NaCl, the electroreduction yield after 90 min decreased from 95–98 % to 91 % with decreasing nitrate concentration from 1000 to 400–200 ppm. This apparently detrimental effect of increasing initial nitrate concentration contrasts with its favorable influence on the reaction kinetics, inasmuch as high nitrate concentrations appear to accelerate the electroreduction process. Slope attenuation was noticed after 60 min, presumably due to changes in the process kinetics as a result of nitration depletion and the appearance of side-reactions.

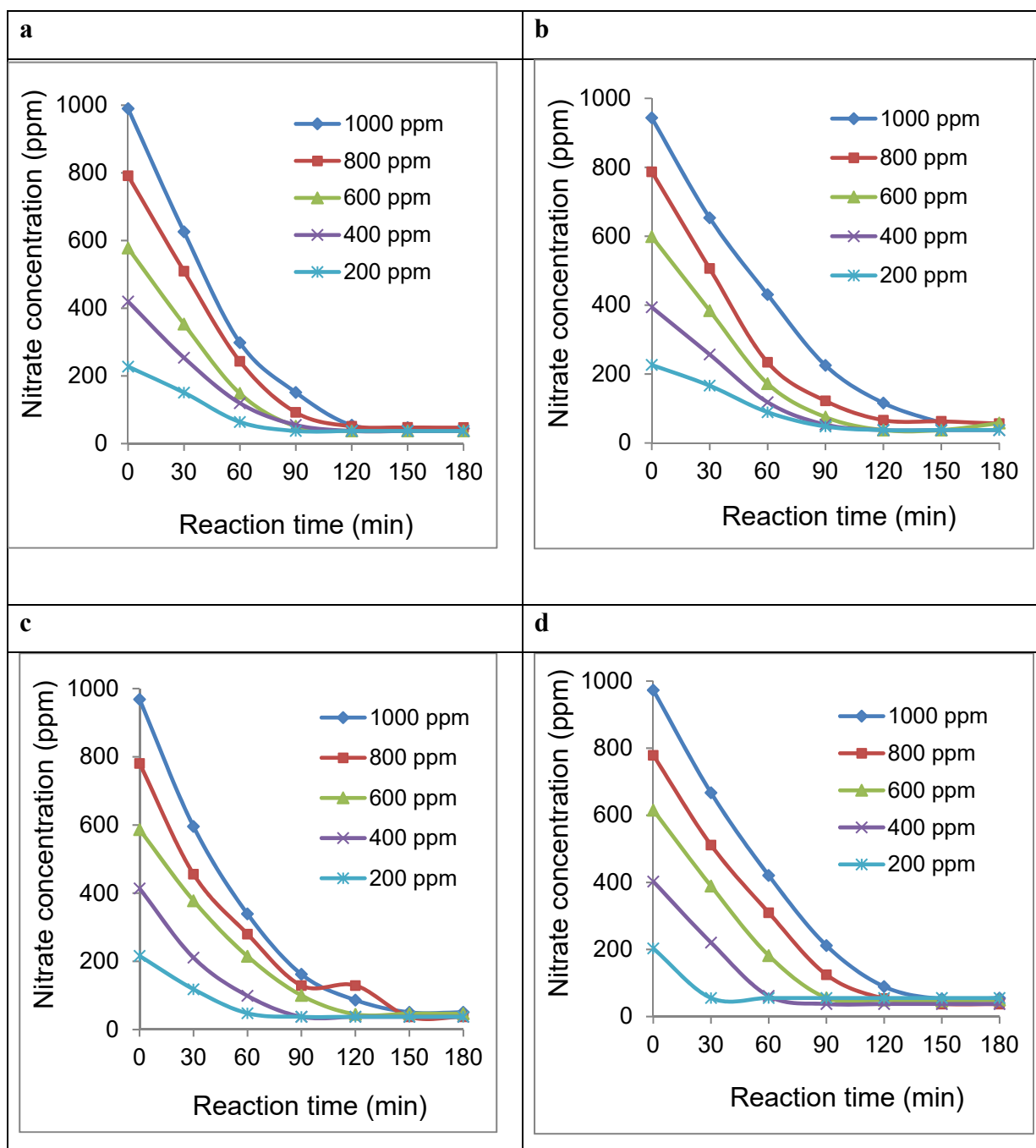


Figure 3.3 Effect of initial nitrate concentration on electroreduction without catalyst. Stainless steel electrodes in the presence of 1000 ppm of: a. NaCl; b. KCl; c. CaCl₂·2H₂O; d. MgCl₂·6H₂O. Reaction conditions: 200-1000 ppm NO₃⁻ at intrinsic pH; Applied voltage: 3V. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm.

3.4.4 *Non-catalytic electroreduction kinetics*

The almost linear decrease of the nitrate concentration during the first 60 min of electroreduction, in the presence of NaCl, KCl or MgCl_2 , suggests a zero-order reaction kinetics, at least for the first 30 min. This suggests that the electroreduction process depends on the initial concentration but not on the instant nitrate concentration during the first 30 min. However, the influence of the nitrate concentration increase induced in time, since longer reaction times induced changes in the shape of the evolution of nitrate concentration, suggesting a transition to 1st order kinetics with a significant attenuation of the reaction kinetics. This must be due to both nitrate depletion and the appearance of side as previously stated. This is well supported by the decreases of the rate constant for all salts at low nitrate concentration (Table 3.1).

The effect appears to be reversed at lower nitrate contents, inasmuch as increases in the rate constant from 1.7 to 2.9 $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ were noticed for NaCl and from 2.0 to 2.6 $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ for KCl. This indicates a slight process acceleration after 30 min of electroreduction, presumably due to changes in the reaction kinetics, as previously stated. This remains to be elucidated. Interestingly, the lowest effect of the initial nitrate concentration was noticed for MgCl_2 , since all curves displayed almost parallel slopes (Figure 3d). Almost similar reaction rate constants of 6.8–8.0 $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ up to 60 min of electroreduction at high nitrate concentration or of 6.3 $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$ up to 30 min electroreduction even at lower nitrate content.

Table 3.1 Reaction rate for nitrate electroreduction at different concentrations.

Salt	Reaction time (min)	Rate constant (ppm.min ⁻¹)	
		Nitrate concentration in (ppm)	
		1000	200
None	0 - 30	6.0	-
	30 - 60	3.7	-
NaCl	0 - 30	12.6	1.7
	30 - 60	10.9	2.9
KCl	0 - 30	10.7	2.0
	30 - 60	7.4	2.6
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0 - 30	10.5	1.8
	30 - 60	6.2	1.4
MgCl ₂ , 6H ₂ O	0 - 30	8.0	6.3
	30 - 60	6.8	2.1

Salt concentration = 1000 ppm: a. NaCl; b. KCl; c. CaCl₂.2H₂O; d. MgCl₂.6H₂O. Variable nitrate concentration: 200-1000 ppm NO₃⁻ at intrinsic pH; Applied voltage: 3V. Distance between electrodes: 4 mm; Stainless steel electrodes surface: 5 cm x 5 cm.

3.4.5 *Alkalinity change in non-catalytic electroreduction*

As the electroreduction proceeds in time, an unavoidable increase in time of the pH of the reaction mixture was registered (Figure 3.4). This is due to the formation of hydroxyl groups from nitrate electroreduction and all elementary reactions of this global process, including those generating undesired by-products (nitrite and ammonia). All these reactions are expected to contribute to alkalinity increase (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Therefore, increasing pH is expected to be a precise indicator of the occurrence of nitrate decomposition into nitrogen, nitrite and/or ammonia. As a consequence, it appears that addition of NaCl and KCl induces a significant improvement of nitrate removal in terms of both reduction velocity and yield. NaCl and KCl addition gave the highest pH levels of ca. 13.0 and 12.80, respectively after only 35–40 min. CaCl₂ addition did not seem to produce an effect of interest, resulting in almost similar pH around 11.2–11.75 as compared to the process without salt addition after

similar reaction time. Addition of MgCl_2 produced the lowest alkalinity with a pH level barely reaching 8.5–8.75 after more than 60 min of electroreduction. These results are of great interest, because they demonstrate unequivocally that both the effectiveness and selectivity of nitrate electroreduction are strongly dependent on the presence of certain types of salts.

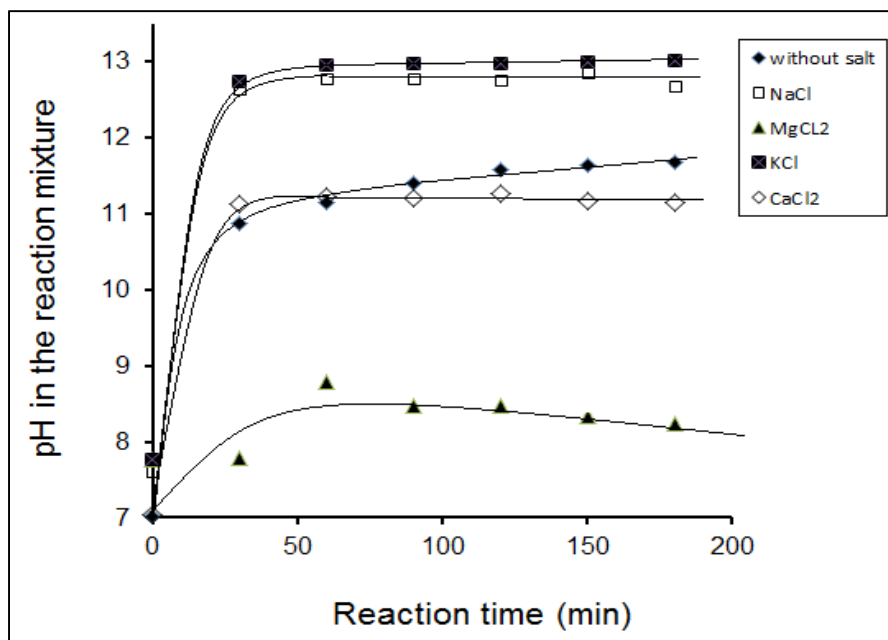
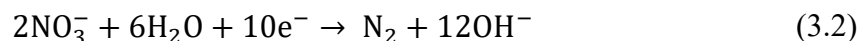


Figure 3.4 Evolution in time of the pH of the electroreduction mixture without catalyst. Nitrate solution: 1L containing 1000 ppm NO_3^- and 1000 ppm of salt at intrinsic pH; Stainless steel electrodes; Applied voltage: 3V; Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm.

3.4.6 *Selectivity towards nitrogen*

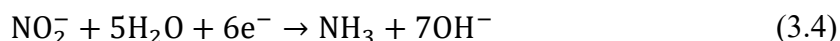
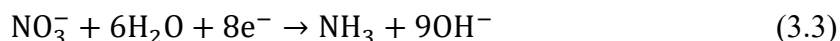
Deeper insights in the evolution in time of alkalinity indicate changes in the selectivity for the main reaction of nitrate reduction into nitrogen [Reaction (3.2)].



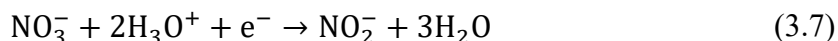
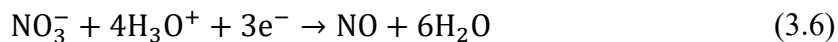
Highly selective nitrate conversion should generate only nitrogen and hydroxyl ions. In other words, for maximum selectivity, one mole of nitrate converted should generate 6 moles of hydroxyls. In this case, the ratio between the measured OH^- amount and the six-fold amount

of nitrate removed (R) should be equal to unity, assuming a complete electroreduction into pure nitrogen (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Even though simultaneous production of nitrite and ammonia may also result in R values close to unity, any fluctuation of this alkalinity ratio (R) from unity is regarded as being a precise indicator of the occurrence of undesirable side-reactions that generate nitrite, ammonia and/or others (Durivault et al., 2007). Addition of alkaline salts gave the highest R values, which decreased in time from 2.72 to 1.57 for KCl and from 2.02 to 0.78 for NaCl (Figure 3.5).

In both cases, it appears that these R values tend towards unity, indicating a progressive improvement of selectivity towards nitrogen. This must be due to an enhancement of reaction (3.2) at the expense of reactions (3.3) and (3.4), which are expected to generate more OH⁻ anions from both nitrate and nitrite.



In contrast, addition of CaCl₂ and MgCl₂ resulted in excessively low R values not exceeding 0.06-0.02 and 3.21x10⁻⁵-2.79x10⁻⁵, respectively. These values are even below those obtained without salt addition and suggest an almost negligible alkalinity as compared to the amount of nitrate removed. This can be explained by alkalinity consumption through Ca²⁺ and Mg²⁺ cations precipitation starting from pH 7.5 and pH 11, respectively. The even lower alkalinity produced in the presence of MgCl₂ can be explained by an additional contribution of partial salt electrolysis into Mg⁰ (Ralph H. Petrucci, 2010). This is supposed to reduce the amount of Mg²⁺ cations and induce changes in the electrode chemical composition. However, this low alkalinity contrasts with the higher reaction rate registered in the presence of MgCl₂ (8.0–6.8 ppm·min⁻¹) as compared with nitrate electroreduction without salt addition (6.0–3.7 ppm·min⁻¹) (Table 3.1). This accounts for low selectivity towards nitrogen, presumably due to the formation nitrite and nitrogen oxide, which should result in less or no hydroxyl anions [reactions (3.5) – (3.7)].



A predominance of these reactions corresponds to R value lower than unity. The contribution of reaction (3.5) and (3.7) to the global alkalinity is possible only after their formation, i.e. after nitrate decomposition is triggered. All these results clearly demonstrate the specific role of each cation, which must involve not only the ionic strength, cation radius and hydration capacity, but also a combination of binary or even ternary effects of these parameters. Research is still in progress in our laboratory. According to the data obtained herein, NaCl, and to a lesser extent CaCl_2 , gave more pronounced enhancement and acceleration of nitrate electroreduction as compared to two other salts. This has justified the use of aluminosilicate-based catalysts in their Na^+ form.

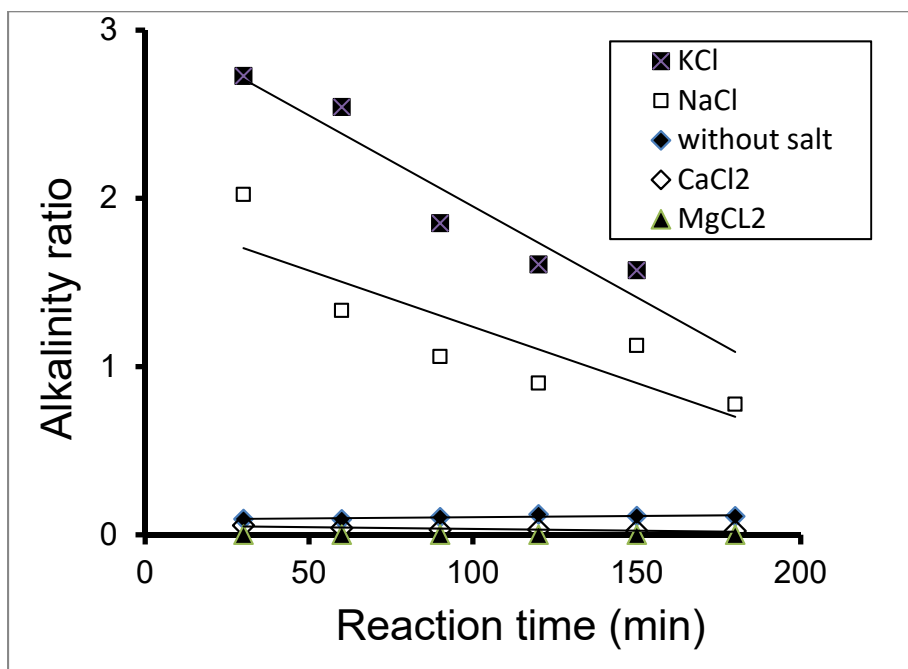


Figure 3.5 Evolution in time of the alkalinity ratio without catalyst. Stainless steel electrodes in the presence of 1000 ppm of salt and 1000 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Applied voltage: 3V. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm. The alkalinity ratio was defined as the amount ratio between the OH^- measured and calculated as being six-fold the amount of nitrate removed (R).

3.4.7 *Effects of catalyst on nitrate removal*

Preliminary experiments revealed that crude bentonite can be used without purification into enriched montmorillonite (NaMt). However, since illite is the main impurity in montmorillonite, a judicious approach for comparison involved the use 1:1 wt./wt. illite-montmorillonite mixture both in their Na^+ form (denoted as [I + M]). The effect of catalyst seems to be slightly dependent on the applied voltage. Under 3 V, catalyst addition produced only a weak enhancement in time of the decay in nitrate concentration. Indeed, the latter decreased from 1000 ppm down to ca. 318 ppm after 180 min of electroreduction without catalyst but dropped down to 63 ppm for [I+M], 145 ppm for bentonite, 134 ppm for kaolin and 103 ppm for clinoptilolite (zeolite) (Figure 3.6a). After 180 min, nitrate removal was found to decrease in the following sequence: [I + M] > Clinoptilolite > Kaolin ~ Bentonite > No catalyst. Since no direct correlation with decreasing $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for bentonite (2.98 w/w), Illite (2.17 w/w), clinoptilolite (1.40 w/w) and Kaolin (1.28 w/w) was noticed, it appears that the material structure, and more particularly the surface charge distribution play a much more significant role in the catalytic activity. This sequence did not change at higher voltage of 5 V. Nevertheless, a slightly stronger effect of catalyst was observed under a higher voltage of 5 V, inasmuch as nitrate concentration depleted faster to ca. to 41 ppm for illite-montmorillonite mixture, 96 ppm for bentonite and 91 ppm for kaolin (Figure 3.6b). The latter produced a nitrate removal of ca. 30 % after the first 30 minutes of electroreduction, which is approximately twice higher (14 %) than that registered without catalyst. After 60 minutes, nitrate removal reached 50 % versus 30 % without catalyst. Almost similar performance was noticed in the presence of bentonite. In both cases, the 1:1 wt./wt. illite-montmorillonite mixture ([I + M]) turned to be the most effect effective catalyst, resulting in the lowest residual nitrate amount of only 60 ppm after 180 min electroreduction. The most probable explanation resides in the role of an optimum density of charge surface, as previously stated. [I+M] mixture is expected to display an intermediate cation exchange capacity (CEC) comprised between those of bentonite and pure montmorillonite 70–100 meq/100 g and those of illite (25–40 meq/100 g) and kaolinite (3–15 meq/100 g). On aluminosilicates, increasing CEC is expected to improve the electrostatic forces that are strongly required for both adsorption and surface

catalysis. These electrostatic forces should be proportional to the extent of the contact surface available for surface processes. For this purpose, a particular interest was focused on [I + M] mixture, which showed the highest catalytic activity. Increasing montmorillonite (M) content from 35 wt. % to 50 wt. % of the $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [I + M] mixture produced a noticeable decrease of the residual nitrate amount (Figure 3.7). Because, excessive surface charges produce particle aggregation through coagulation flocculation (Assaad et al., 2007a; Azzouz, 2010; Azzouz, 2009), higher M amount are expected to favor clay clay interactions and slight M flocculation at the expense of interaction with the reactants. This effect is proportional to the surface charge, and thereby is more marked for montmorillonite as compared to illite, due its higher cation exchange capacity. This explains somehow the apparently lower initial reaction rate. Once nitrate electroreduction is triggered, the small amount of OH^- anions progressively attenuate montmorillonite flocculation, promoting clay dispersion and interaction with nitrate. This phenomenon was found to be enhanced by increasingly alkaline media resulting from nitrate electroreduction.

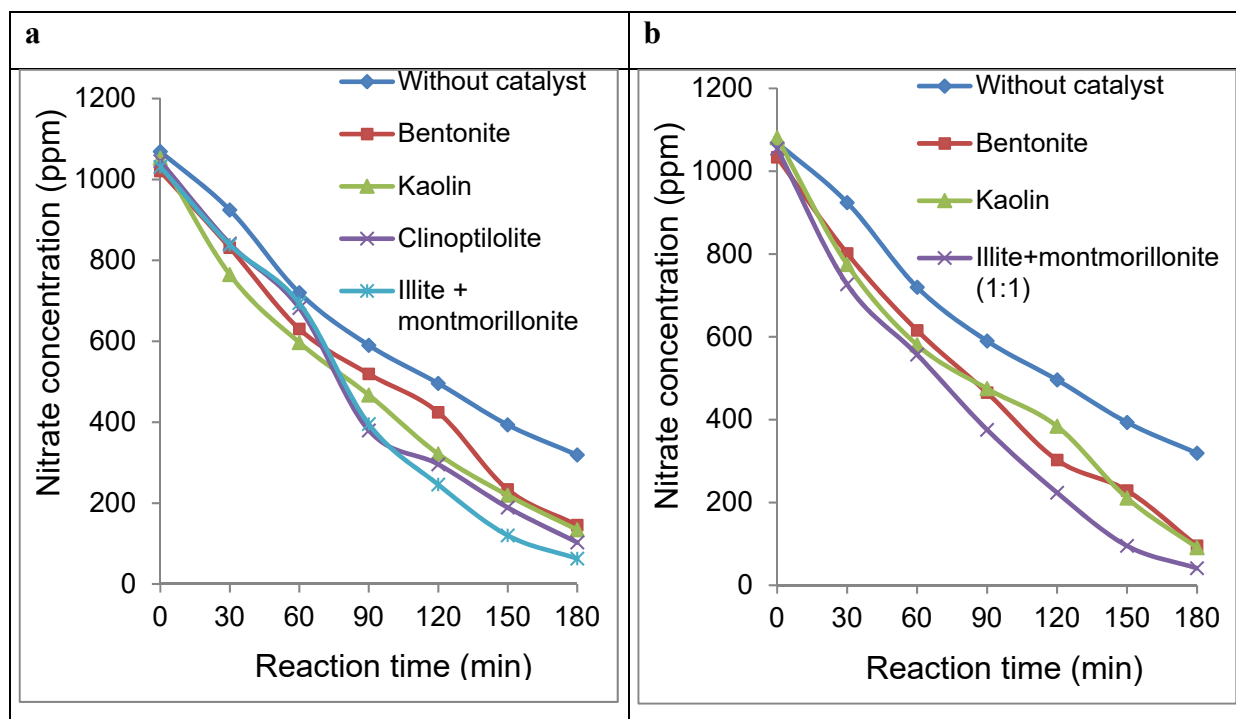


Figure 3.6 Evolution in time of nitrate concentration in catalytic electroreduction at 3 V (a) and 5 V (b). Stainless steel electrodes in the presence of $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of catalyst and 1370 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm. All catalysts have been fully ion-exchanged into their Na^+ form.

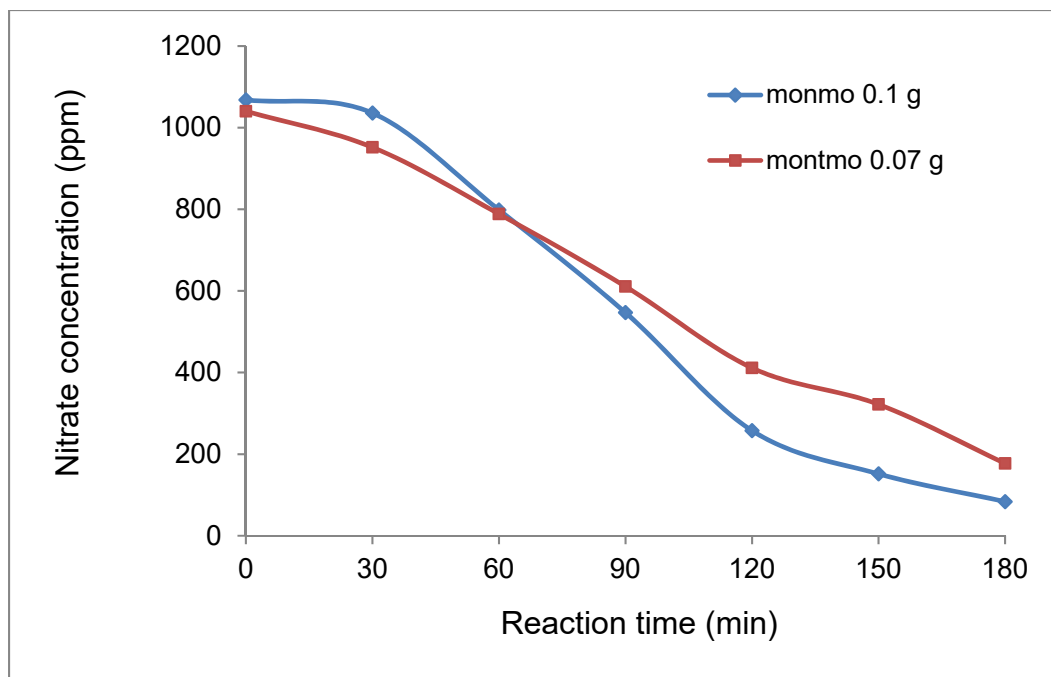


Figure 3.7 Effect of montmorillonite content in 1:1 [I + M] mixture on nitrate concentration at 3 V. Stainless steel electrodes in the presence of a total amount of $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of [I + M] mixture previously exchanged into Na^+ form and 1370 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$.

3.4.8 Alkalinity evolution and catalyst selectivity

Addition of bentonite, kaolin or [I + M] mixture produced slightly lower alkalinity during the first 90 min as compared to the non-catalytic nitrate electroreduction. However, this difference is totally suppressed for prolonged reaction time beyond 120 min, given that the evolution of their respective pH level tends towards a common value of ca. 11.2–11.3 (Figure 3.11). This can be explained by progressive NH_4^+ formation and capture by ion-exchange up to saturation, when all aluminosilicates should display similar behavior. This result suggests that bentonite purification or illite addition to montmorillonite do not play significant roles in the alkalinity evolution in time. For shorter reaction time, the lowest alkalinity was noticed with clinoptilolite, presumably as a result of its higher capacity to retain NH_4^+ generated by secondary electroreduction of nitrate into ammonia. Here, clinoptilolite is expected to display higher cation exchange capacity ($175 \text{ meq}/100 \text{ g}$) (Ming et Dixon, 1987) as compared to the

other catalysts studied herein (Carroll, 1959). Deeper insights in the alkalinity ratio (R) confirmed the previous tendency but revealed marked changes in selectivity between 60 and 100 min, more particularly in the presence of catalysts (Figure 3.9). The alkalinity ratio appears to decrease with increasing cation exchange capacity. Indeed, as a common feature, aluminosilicates produced lower R values barely reaching 0.071 as compared to the non-catalytic nitrate electroreduction. The lowest R value was registered with clinoptilolite. This can also be explained, at least partly, by ammonia consumption through ion-exchange. This result demonstrates unequivocally that a part of this alkalinity originates from the formation of ammonia. This process should be favored by chemical equilibrium shift as long as the aluminosilicate exchangeable sites are still available. After saturation, which seems to be reached after 60–90 min of electroreduction, the excess of NH_4^+ cations act as inhibitor against the formation of ammonia. This can be regarded as a threshold for the intrinsic activity of fully NH_4^+ -exchanged catalysts. Preliminary attempts with NH_4^+ -saturated [I+M] mixture gave much higher R values, presumably due to improvements of both the catalytic activity and selectivity towards nitrogen. Nevertheless, these R values still remain by far lower than unity (below 0.14–0.15) in spite of the high nitrate conversion yield. This provides clear evidence that ammonia formation, if any, should have a weak contribution on NH_4^+ -saturated samples. These results are of great importance, because they demonstrate that a judicious use of aluminosilicates in nitrate electroreduction should involve low CEC values or previous saturation by NH_4^+ cations as essential requirements for higher activity and selectivity. NH_4^+ -saturated aluminosilicates may even exhibit higher selectivity towards nitrogen, because the mobility of NH_4^+ cations on the catalyst surface can hinder ammonia formation. Investigations are still in progress in this direction.

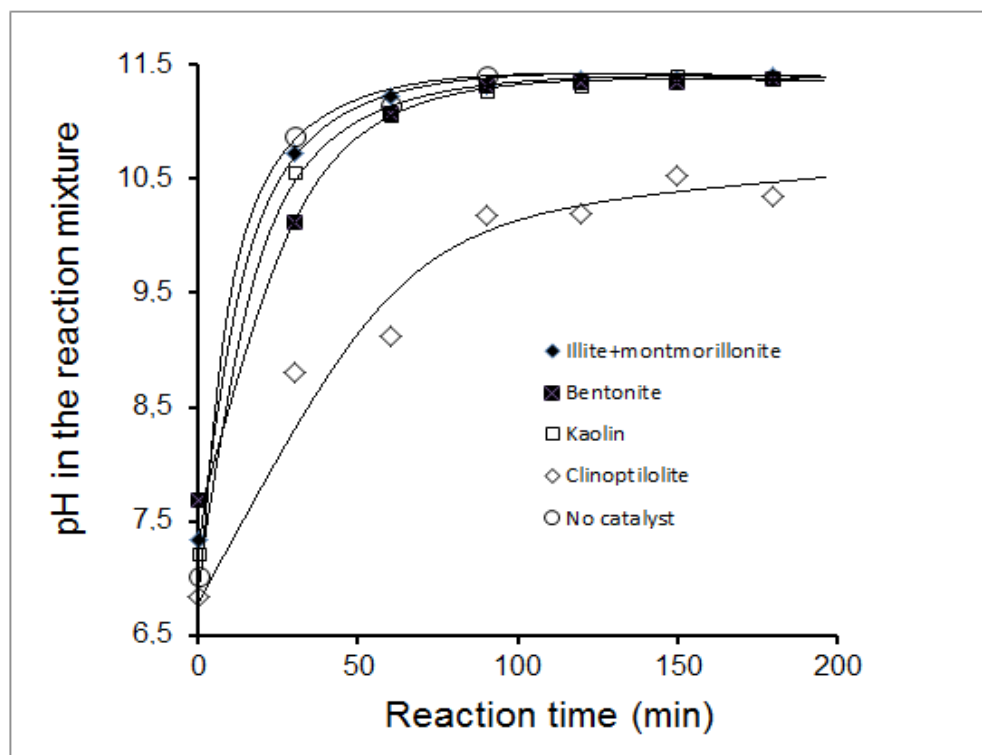


Figure 3.8 Evolution in time of the pH of the electroreduction mixture in the presence of catalysts. Nitrate solution: 1L containing 1000 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Stainless steel electrodes; Applied voltage: 3 V; Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm. All catalysts have been fully ion-exchanged into their Na^+ form.

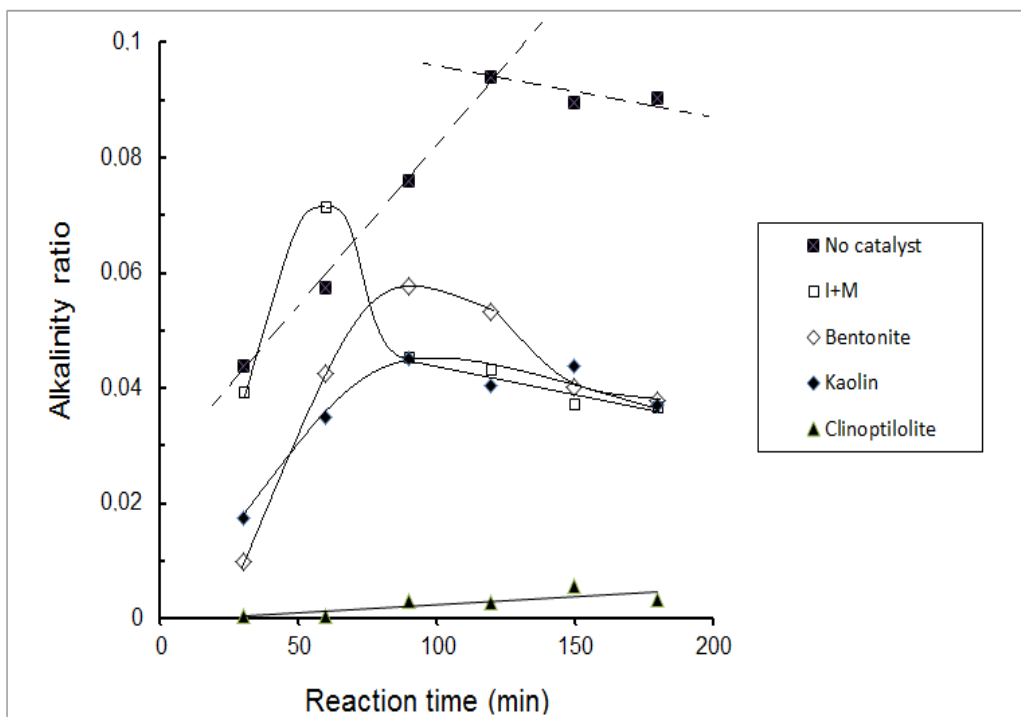


Figure 3.9 Evolution in time of the alkalinity ratio as compared to NH_4^+ -saturated [I + M] mixture. Stainless steel electrodes in the presence of 1000 ppm of salt and 1000 ppm NO_3^- at intrinsic pH; Applied voltage: 3 V. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm.

The alkalinity ratio (R) was defined by the following equation:

$$R = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{Formed}}}{6 \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Converted}}} \quad (3.8)$$

3.5 Conclusion

The results obtained herein allow concluding that effective nitrate electroreduction can be achieved in the presence of alkali metal salts, affording nitrate removal yields of up to 95 % after 30–60 min. These performances can still be improved through judicious process optimization. NaCl and KCl are supposed to improve the ionic strength of the aqueous media, without producing salt precipitation or electrolysis into metals as with magnesium. Nitrate electroreduction in the presence of fully ion-exchange of clinoptilolite, kaolinite, bentonite, illite and a 1:1 [illite + montmorillonite] mixture revealed that medium values of the cation

exchange capacity play a key role by providing Na^+ cations and by retaining sufficient amount of NH_4^+ for inhibiting the formation of ammonia. A judicious approach in investigating the process selectivity towards nitrogen was achieved by assessing the alkalinity ratio (R), i.e. the measured alkalinity as reported to the theoretical alkalinity resulting from nitrate decomposition into nitrogen. Even though simultaneous production of nitrite and ammonia may result in R values close to unity, any fluctuation of this alkalinity ratio (R) from unity is regarded as being a precise indicator of the occurrence of undesirable reactions. The use of aluminosilicates of different types induced an improvement of the electroreduction process but revealed detrimental role of their cation exchange capacity in capturing ammonium cations, favoring chemical equilibrium shift towards the formation of ammonia at least during the progressive saturation of the cation exchange capacity. Previous NH_4^+ saturation of aluminosilicates turned to be an essential requirement for high catalytic activity with possible improvement of the selectivity towards nitrogen. This opens new prospects for silica-rich materials with low CEC that imply low Al content such as sands, tuffs and other volcanic ashes. Ammonia saturated aluminosilicates may be even more selective towards nitrogen by providing the necessary amount of NH_4^+ cations that allows reversing the shift of the chemical equilibrium against the formation of ammonia.

Acknowledgement

This work was supported by grants from FODAR-UQ (QC, Canada) to A.A. and René Roy. The authors thank Naima Yahia for her experimental contribution to this work.

CHAPITRE 4

ARTICLE 2: ALUMINOSILICATE-CATALYSED ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF AMMONIUM CATION FROM WATER-KINETICS AND SELECTIVITY

Ahmed Enmili^{a,*}, Frédéric Monette^a, Chakib Yahiat^a, Makram Amor^a, Ali Hedli^b,
Abdelkrim Azzouz^{b,*}

^a École de technologie supérieure, Montréal (Québec), Canada, H3C 1K3

^b Université du Québec à Montréal, Montréal (Québec), Canada H3C 3P8

Article publié dans « *Environmental Research* », Vol. 185, June 2020, 109412

4.1 Abstract

Aluminosilicate-catalyzed electrochemical decomposition of ammonium cation (NH_4^+) in water was investigated using NH_4^+ -saturated clinoptilolite and copper-nickel electrodes in the presence of different salts and acidic species. The results showed beneficial roles of chloride anion and moderately acidic media. NH_4^+ adsorbed by the zeolites was converted with a 98 % selectivity into nitrogen. The process was found to obey zero-order kinetics in the presence of clinoptilolite and a first order process when NaCl is added. Beneficial buffering effects of the zeolite and acidic species were registered. Clinoptilolite turned out to act both as catalyst and NH_4^+ reservoir. These results allow envisaging effective and waste-free technology in treating NH_4^+ -rich aqueous effluents through total electroconversion into nitrogen using low cost aluminosilicates. Clay minerals, soils, sludges and natural water turbidity are potential catalysts for this purpose.

Keywords: Ammonium-rich wastewaters, Electrochemical treatment, Zeolites, Clinoptilolite, Electro-catalysis, Aluminosilicates.

4.2 Introduction

The presence of high amounts of nitrogen-containing compounds (N-compounds) in aqueous effluents is known to produce eutrophication of aquatic media. This leads to excessive growth of aquatic plants and decay in oxygen content with negative impacts on biodiversity. One of these N-compounds is by ammonium cation. The latter originates from wide variety of sources such as natural and artificial fertilizers, industrial and urban nitrogen-rich wastewaters (Erisman et al., 2007; Liu, Ming et Ankumah, 2005; Lord, Anthony et Goodlass, 2002; Schröder et al., 2004). This also causes a major environmental issue that resides in the pollution of aquatic media.

More or less satisfactory attempts to remove ammonia from domestic and industrial wastewaters have been made through biological processes and others (Langwaldt, 2008; Leyva-Ramos et al., 2010; Mook et al., 2012; Peng et Zhu, 2006). Almost total removal of ammonia can be achieved by materials exhibiting cation exchange capacity (CEC) (Widiastuti et al., 2011). The most commonly used are organic resins and aluminosilicates. On aluminosilicates (AS), the latter is strongly depending and the particle size and available specific surface area, pH, temperature, concentrations of ammonium cation and possible presence of competing cations (Widiastuti et al., 2011).

Zeolites are expanded AS structures displaying appreciable CEC, and the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio, framework type and pore size play key-roles in this regard (Ribeiro, Machado Júnior et Costa, 2013). These features are key criteria for using specific zeolite structure according to the targeted application (Maia, 2002). Among the wide variety of zeolites tested so far, chabazite and clinoptilolite have shown interesting performances for this purpose (Lahav et Green, 1998; Langwaldt, 2008; Leyva-Ramos et al., 2010; Malovanyy et al., 2013; Qiu et al., 2010; Rahmani et al., 2004; Wang et al., 2016; Widiastuti et al., 2011). However, clinoptilolite is the most abundant of more than 40 types of natural zeolites that turned out to be of great interest for environmental purposes (Ming et Boettinger, 2001; Ming et Dixon, 1987).

Ion exchange imposes a regeneration of the adsorbents, which are usually treated with aqueous NaCl or NaOH solutions (Lahav et Green, 1998; Langwaldt, 2008; Leyva-Ramos et al., 2010; Rahmani et al., 2004; Wang et al., 2016; Widiastuti et al., 2011). However, regeneration requires operating time, reagents, energy consumption and often leads to secondary pollution. Biological regeneration could be more an interesting alternative (Almutairi et Weatherley, 2015; He, Xue et Kong, 2007; Lahav et Green, 1998; Qiu et al., 2010; Wu et al., 2008), but this imposes continuous and rigorous monitoring of temperature, pH and removal of by-products such as nitrite and/or nitrate. These are unavoidable drawbacks that limit application to restricted geographical areas with less variable climatic conditions.

Electro-catalytic treatment of NH_4^+ -rich waters by zeolites is a new concept that has barely been tackled so far. This concept cannot be rigorously examined without elucidating the intrinsic behaviour of the zeolite surface in the presence of ammonium cation alone in pure

water. Therefore, the main objective of the present work resides in demonstrating the role of an aluminosilicate surface and that the mere presence of aluminosilicate in aqueous NH_4^+ solution can enhance markedly the selective electrochemical conversion of ammonium cation into nitrogen. The expected findings will be useful for addressing the general issue of NH_4^+ - rich waters in nature.

This approach is fairly original even if the use of zeolite is not by itself a novelty. In most works published so far, the role of the zeolite surface has barely been explained. So, the originality of this study resides in a rigorous kinetical study that demonstrates that NH_4^+ cations decompose into nitrogen in the vicinity of the aluminosilicate surface. This result is of great importance, because it provides the proof of concept that natural sludges are potential catalysts for treating ammonium-rich aqueous effluents, and that accidental release in nature can be addressed by in-situ treatment without previous settling.

Attempts in the presence of chloride ions using a $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Pt}$ anode and a Fe cathode gave 97 % conversion into nitrogen gas and only 3 % into nitrate (Huang et al., 2014), but the use of reagents such as NaOH and H_2SO_4 acid to control the pH fluctuation is major drawback. Our previous works in the electrochemical reduction of nitrates (Enmili et al., 2016; Talhi, Monette et Azzouz, 2011b) already revealed the unavoidable formation of ammonia as undesirable by-product, which can be significantly minimized through suitable operating conditions.

These valuable findings are regarded as the basis of the present work, which combines the advantages of zeolite CEC with the electrochemical conversion of NH_4^+ (Huang et al., 2014;

Lahav et al., 2013; Li et al., 2010). Here, ammonia will first be captured by ion-exchange on clinoptilolite (CLI), and then electrochemically converted into nitrogen. A major challenge to be addressed here resides in optimizing both steps, taking into account the double contribution of the aluminosilicate surface that acts as both catalyst and NH_4^+ reservoir, thereby skipping the regeneration step.

The electrochemical oxidation of ammonia is known to be favored by the presence of chlorine or chloride anion (Ikematsu et al., 2007; Lei et al., 2009; Li et al., 2010; Lin et Wu, 1997). The latter (Cl^-) is supposed to produce hypochlorous acid HOCl or hypochlorite anion ClO^- , which contribute to the oxidation of NH_4^+ into nitrogen (Ikematsu et al., 2007). Hence, addition of a chloride salt is expected to provide the required precursor for such a reaction pathway. A judicious approach resides in achieving the process in the presence of chloride anion using clinoptilolite grains sandwiched between the anode and cathode. The performance of this zeolite will be compared to those of other aluminosilicates such as bentonite and its purified derivative (montmorillonite) exchanged by different cations (Na^+ , Fe^{2+} and Co^{2+}). The key-contribution of cation-exchange will be examined by comparison with an anion-exchanger (hydrotalcite). The effect of the counter ion on the process effectiveness was studied through both the catalyst activity and selectivity expressed in terms of ammonium removal yield and pH level in the reaction mixture.

4.3 Material and methods

4.3.1 *Materials and characterization*

NH_4Cl ($M = 53.491 \pm 0.002 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Certified A.C.S. Crystal, CAS: 12125-02-9; 99 % purity) from VWR was employed as ammonium source, which was converted using Cu-Ni (70 % – 30 %) electrodes. This process was studied in the presence of four salts, namely NaCl (from Merck, 99 % purity), KCl (from Fisher scientific, 99 % purity), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (from Anachemia, 99 %) and $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (from VWR, 98 %) and/or four acids, i.e. HCl (from Anachemia, 37 %), H_2SO_4 (from Fisher chemical, 98 %), CH_3COOH (from VWR, 99 %) and H_3PO_4 (from Anachemia, 98 %).

4.3.2 *Preparation and characterization of NH_4^+ -saturated clinoptilolite*

Clinoptilolite (CLI) with a $2.16 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ specific density and a $0.34 \text{ cc}\cdot\text{g}^{-1}$ pore volume was employed. X-ray fluorescence analysis with a S-4 Pioneer equipment and a Brüker Rh tube (powder press 34 mm with 10 % boric acid standardless method with 0.5 % error) revealed an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ weight ratio of 5.45 (**Table S1**). This value is close to that corresponding to the chemical formula of clinoptilolite ($[(\text{Na},\text{K})_{6-2x}\text{Ca}_x]\cdot(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72})\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) (Ming et Boettinger, 2001; Ming et Dixon, 1987). The total Al content (13.63 wt. %) accounts for a theoretical cation exchange capacity (CEC) of $2.67 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$, which is in the same order or magnitude as other values provided by the literature (Ames, 1961). X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 equipment (Co- $\text{K}\alpha$ at 1.7890 \AA) allowed identifying highly crystalline HEU-like structure. The latter was characterized mainly by XRD reflections at $d = 9.94 \text{ \AA}$ (110 family plane), 8.94 \AA (020), 7.90 \AA (200), 5.22 \AA (-311), 5.11 \AA (111), 3.96 \AA (131), 3.91 \AA (330),

3.41 Å (-222), 316 Å (-422), 2.96 Å (151) and 2.79 Å (530) (**Fig. S1**). Slight intensity depletion for the main XRD reflections were noticed only after electrochemical reaction in the presence of H₂SO₄ (**Fig. S2**).

Thus, a nylon fabric net containing 150 g of clinoptilolite, with a 0.1-2 mm particle size, was introduced into 1 L of a 55.6 mmol·L⁻¹ aqueous solution of ammonium cation (1000 mg·L⁻¹) at intrinsic pH previously prepared by dissolving 2.974 g of NH₄Cl in 1 L of deionized water under vigorous stirring. Similar attempts were performed with bentonite, various montmorillonite samples exchanged by different cations (Na⁺, Fe²⁺ and Co²⁺) and hydrotalcite.

The material-containing bag was maintained for impregnation in the NH₄⁺ solution overnight at room temperature. After removing the porous bag containing the NH₄⁺-saturated clinoptilolite (NH₄⁺-CLI) from the solution, the resulting supernatant was mixed with a well determined excess of NaCl solution (200 g·L⁻¹) in order to achieve full release of NH₄⁺ cations into the solution. Further back titration of this supernatant according to ammonia Standard Methods N° 4500-NH₃ B and N° 4500-NH₃ C (American Public Health et al., 2012) using the Kjeldahl Semi-Automatic 'Pro-Nitro S' with previous blank tests with pure water and initial NH₄⁺ solution and triplicate measurements gave an amount of residual NH₄⁺ cation non-adsorbed of 16.7 mmol·L⁻¹ (300 mg·L⁻¹). This accounts for 38.85 mmol·L⁻¹ (700 mg·L⁻¹) of zeolite-retained NH₄⁺ and a 0.259 meq·g⁻¹ CEC. This value is ca. ten times lower than that calculated assuming that each Al atom is an exchangeable site. This can be explained in terms of competitive retention of original and bulkier Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ cations that inhibit NH₄⁺ diffusion into the internal porosity (Ames, 1961).

4.3.3 *Ammonium electrochemical conversion*

Non-catalytic ammonium electroconversion tests were performed in 1000 mL of a = 38.8 mmol·L⁻¹ solution of NH₄⁺ (700 mg·L⁻¹), previously outgassed under 3–4 mm Hg pressure at ambient temperature for 15 min, to avoid the possible contribution of dissolved oxygen. The reaction evolution in time was investigated through periodical samplings from the reaction and measurements of NH₄⁺ concentration by ammonia standard methods (American Public Health et al., 2012).

In catalytic attempts, 150 g of NH₄⁺-saturated clinoptilolite were sandwiched and immobilized between two Cu–Ni electrodes. The initial concentration of NH₄⁺ adsorbed on the clinoptilolite was of 0.259 mmol·g⁻¹ at an intrinsic initial pH of 7.28. During the electrochemical reaction, periodical sampling of the residual concentration of unconverted NH₄⁺ cations was achieved by removing the porous bag containing the NH₄⁺-saturated clinoptilolite (NH₄⁺–CLI) from the solution. The sandwich-like electrode system was dismantled and 1 gram of the sandwiched zeolite was removed and then fully ion-exchanged in an aqueous Na⁺ solution to completely release the residual unconverted NH₄⁺ cations. The latter was analysed according to ammonia standard methods (American Public Health et al., 2012). Preliminary experiments already demonstrated that no ammonia loss is detected in the gaseous phase at the concentration levels of the present work. For the sake of accuracy, suitable measures were previously taken in the present study to minimize ammonia loss by achieving the electrochemical process in a cell.

Both series of experiments were achieved using three 4 mm-spaced pairs of 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm electrodes completely immersed in a rectangular 17 x 10 x 6 cm³ cell (**Fig. S3**). The electrochemical process was triggered by applying 0-5 V voltages at a 0-5 A current provided by an ABRA DC power supply SPS-AB-D). Vigorous magnetic stirring of the impregnating reaction mixture allowed reducing the negative effect of the dead volume not comprised between the electrodes (Wang et al., 2006). Here also, for the sake of reproducibility, previous blank tests with pure water and initial NH_4^+ solution and triplicate electrochemical attempts were carried out.

During the process, the gas bubbles produced were collected and contacted with weakly acidic aqueous phenolphthalein solution. Only under a 5 V voltage, the solution turned purple indicating slight ammonia emanations. The residual odorless and colorless gas was identified as being nitrogen. For comparison, additional tests were performed with other ion-exchanged clay minerals and an Aldrich hydrotalcite material. These electrochemical tests were achieved with ground catalyst grains (0.1–0.5 mm) not sandwiched between electrodes but dispersed in the liquid media with a 5 mm electrode distance.

4.3.4 *Process kinetics*

Three series of additional triplicate experiments were carried out for investigating the kinetics of the studied process. This was achieved in four successive steps: *i.* in the presence of fresh NH_4^+ solution but absence of salt and zeolite; *ii.* In the presence of NH_4^+ -CLI, the latter acting as ammonium cation reservoir. Here, the surface process is assumed to occur under continuous

NH_4^+ release from the zeolite through ion-exchange with the protons continuously generated by the main reactions; *iii.* In the presence of NH_4^+ -CLI and NaCl; *iv.* In the presence of NH_4^+ -CLI and acetic acid under the same operating conditions as previously. The zero and first-order kinetics with respect to the instant NH_4^+ concentration were studied by plotting the linear evolution in time of the corresponding models, i.e. $C/\text{Co} = f(t)$ and $\text{Ln}(C/\text{Co}) = f(t)$, respectively.

4.3.5 *Analyses and measurements*

During the electrochemical process, wet samples of 5.0 g NH_4^+ -CLI⁻ were periodically withdrawn from the electrode sandwiched zeolite layer, and were further fully ion-exchanged into Na^+ -CLI⁻ in 50 mL of NaCl solution ($200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) in order to achieve total release of ammonium cation. After filtration, the 50 mL samples solution containing the released NH_4^+ cation were analysed according to ammonia standard methods (American Public Health et al., 2012). The repeatability was estimated in two different ways: 1. Triplicate measurements of NH_4^+ concentration through Kjeldahl method for a single experiment achieved after a given reaction time; 2. Similar but single measurement of NH_4^+ concentration for triplicate experiments achieved under the same operating conditions. Repeatability tests gave almost similar measurement accuracy that did not exceed $\pm 2\text{--}5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for NH_4^+ concentration ranging from 700 to 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The higher the NH_4^+ concentration the lower the relative standard deviation was, reaching 0.3–1 % in the concentration range 500–700 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. This was the main error source in the conversion yield calculation, and did not exceed 5 % in all attempts for lower NH_4^+ concentrations. The latter was found to be the highest error level throughout the entire work for the different experiment series performed under different operating

condition (voltages, catalysts, salts, acids), thus confirming the appreciable reproducibility of the data presented herein.

The ammonium conversion yield was calculated by the relationship $((1-C/C_0) \times 100 \%)$, where C is the instant average concentration measured by triplicate tests at a given time t and C_0 - the initial concentration of ammonium cation in the reaction mixture. The instant pH of the reaction mixture was periodically measured also through triplicate tests according to Standard Method N° 4500-H⁺ B (American Public Health et al., 2012), using an OAKTON pH/conductivity/TDS/°C/°F meter, pH/CON 510 series instrument. The total suspended solids (TSS), volatile suspended solids (VSS) and fixed suspended solids (FSS) were measured using standard methods N° 2540 D and N° 2540 E (American Public Health et al., 2012). At the end of each experiment, the electrochemical cell was disassembled and the electrodes were washed with water, dried at 105°C for 15 min and then weighed in order to determine the mass loss.

4.4 Results and discussion

4.4.1 *Effect of clinoptilolite*

Preliminary experiments without catalyst showed an almost linear decrease in time of the ammonium instant/initial concentration ratio (C/C_0) from 1 to ca. 0.54 in the absence of zeolite (clinoptilolite), i.e. a 46 % conversion yield (Figure 4.1). This linearity suggests a zero-order electrochemical decomposition of dissolved ammonium. The mere addition of clinoptilolite induced a more pronounced C/C_0 decrease in time and a marked improvement of ammonium conversion yield $[(1 - C/C_0) \cdot 100 \%]$ from ca. 20 % up to approximately 60 % after 90 min reaction.

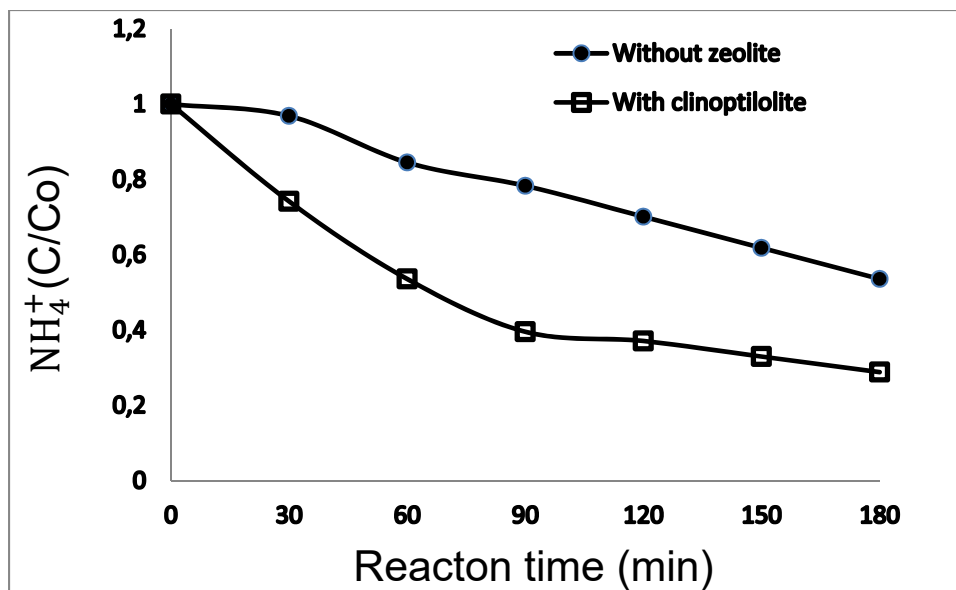


Figure 4.1 Evolution in time of ammonium electro-decomposition with or without clinoptilolite in the reaction mixture at intrinsic initial pH = 7.28) under a 5 V potential and a $17.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density.

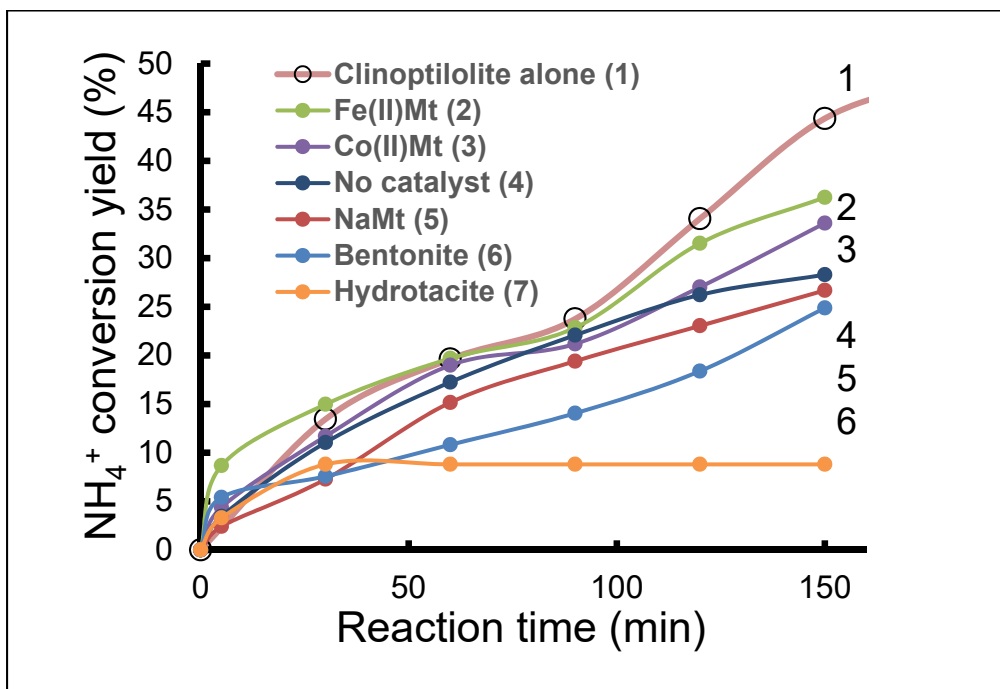


Figure 4.2 Evolution in time of ammonium electro-decomposition for clinoptilolite as compared to other catalysts. Intrinsic initial pH = 7.28) under a 1 V potential and a $17.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ current density. Catalyst amount $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; in dispersed form; Electrode distance: 5 mm.

This suggests that at least a part of the global electrochemical process occurs on the catalyst surface. The change in the evolution slope noticed after 90 min of zeolite-catalyzed electrochemical reaction indicates consecutive process attenuation as supported by a less pronounced increase in the conversion from 60 % to ca. 72 % up to 180 min reaction. This must be due to change in the reaction mechanisms.

Interestingly, additional electrochemical runs under similar operating conditions with ground grains of clay-based catalysts (0.1-0.5 mm) dispersed in the liquid media gave lower ammonium electroconversion yields (Figure 4.2). The latter barely reached 37 and 34 % for Fe(II) and Co (II) ion-exchange montmorillonites [Fe(II)Mt and Co(II)Mt] for reaction time of up to 180 min (**curves 2 and 3**).

This can be explained in terms of clay coagulation-flocculation (Assaad et al., 2007b) due to the unavoidable pH increase from 6.0 for the starting ammonium salt solution to ca. 10.6 after 180 min of electrochemical reaction. This is supposed to reduce the available specific surface area. As expected, the highest catalytic activity was registered for clinoptilolite (**curve 1**), which is a zeolite with a rigid 3D framework that cannot be affected by alkalinity increase.

Unlike all clay catalysts with showed continuously increasing electroconversion yield, hydrotalcite displayed a very low and constant catalytic activity, where ammonium conversion yield did not exceed 8-9 % (**curve 7**). Layered double hydroxides like conventional hydrotalcite are known to display weak hydrophilic character and low dispersion capacity in aqueous media.

Zeolites are known to display high hydrophilic character and constant textural properties, which make them to be suitable for NH_4^+ -rich water treatments. For these reasons, a special interest was devoted in this study to clinoptilolite. However, clay minerals may also be regarded as potential catalysts for this purpose when adequately modified.

4.4.2 *Effect of chloride addition*

Without catalyst, addition of NaCl or HCl induced noticeable decreases of the C/C_0 ratio and improvements of the conversion yield from 46 % up to approximately 65 % and 48 %, respectively. In the presence of clinoptilolite, more accentuated improvement of NH_4^+ conversion yield up to 96 % after 150 min and even to 98 % after 180 min were registered when adding NaCl (Figure 4.3-a) and to ca. 96 % after 180 min when using HCl (Figure 4.3-b). This suggests a possible synergy between clinoptilolite and chloride anion, presumably due to chloride oxidation into hypochlorite anion (Lei et al., 2009; Li et al., 2010) in the vicinity of the catalyst surface. Hypochlorite anion is an essential intermediate in ammonium ion conversion into nitrogen or nitrate (Ikematsu et al., 2007; Lei et al., 2009; Li et al., 2010; Lin et al., 1997).

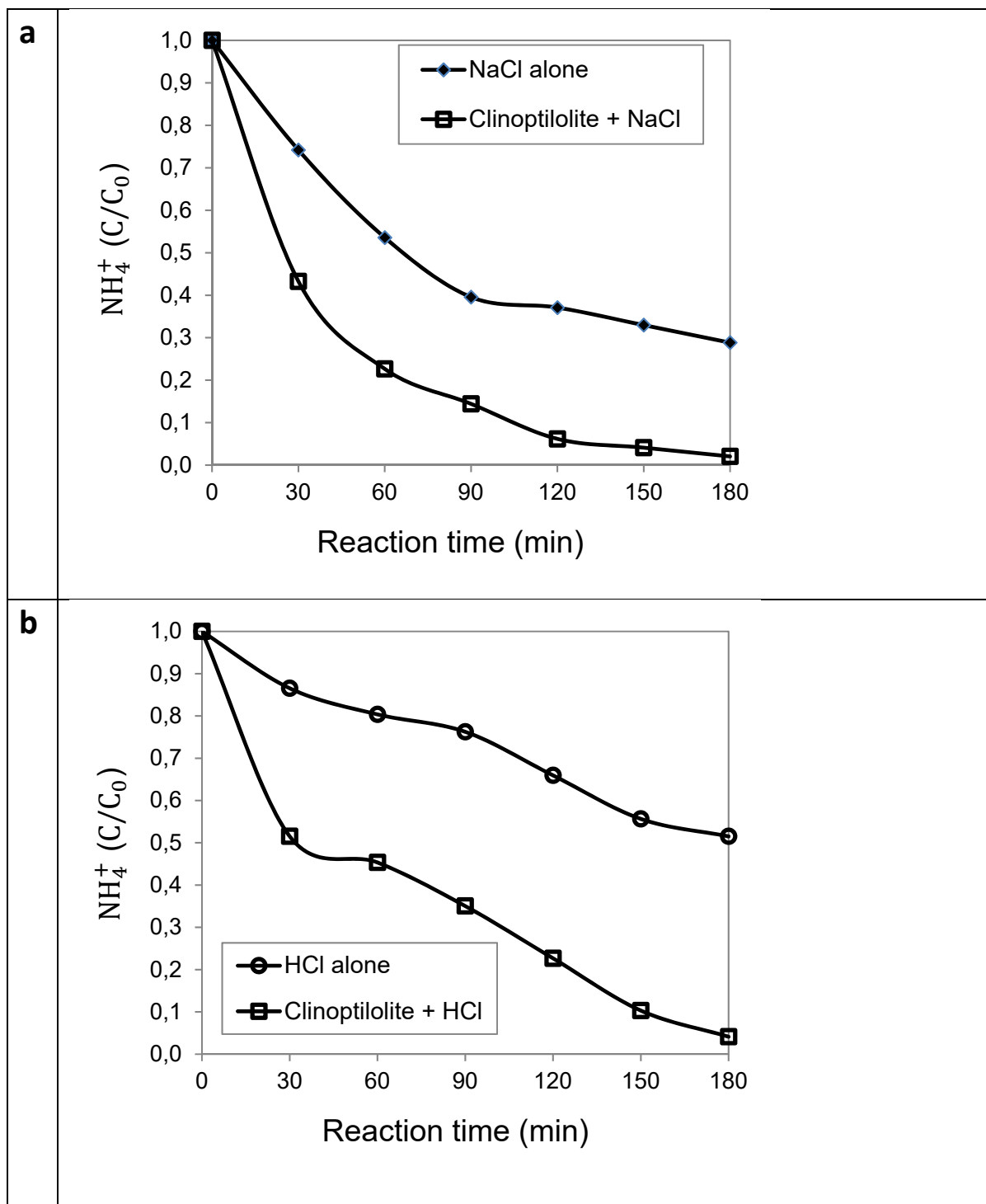


Figure 4.3 Evolution in time of ammonium electro-decomposition with or without clinoptilolite in the presence of: (a) $17.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (equivalent to $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 7.44; (b) $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl at pH 2.78. These experiments were performed under a 5 V potential and a $17.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current density.

Increasing NaCl amount by ca. ten times (from 0.06 to 0.67 mol L⁻¹ g⁻¹) produced C/C₀ decay from 0.24 to 0.07-0.05 after 60 min reaction and a corresponding improvement of the conversion yield from ca.76 % to 93-95 % (Figure 4.4). Similar HCl amount increase gave lower degradation yield of ca. 80 %. The fact that NaCl gave higher performance than HCl must be due to a detrimental effect of acid media, given that direct oxidation of free ammonium cation at the anode surface [**Reaction (4.1)**] is pH-dependent (Zöllig et al., 2015; Zöllig, Morgenroth et Udert, 2015).

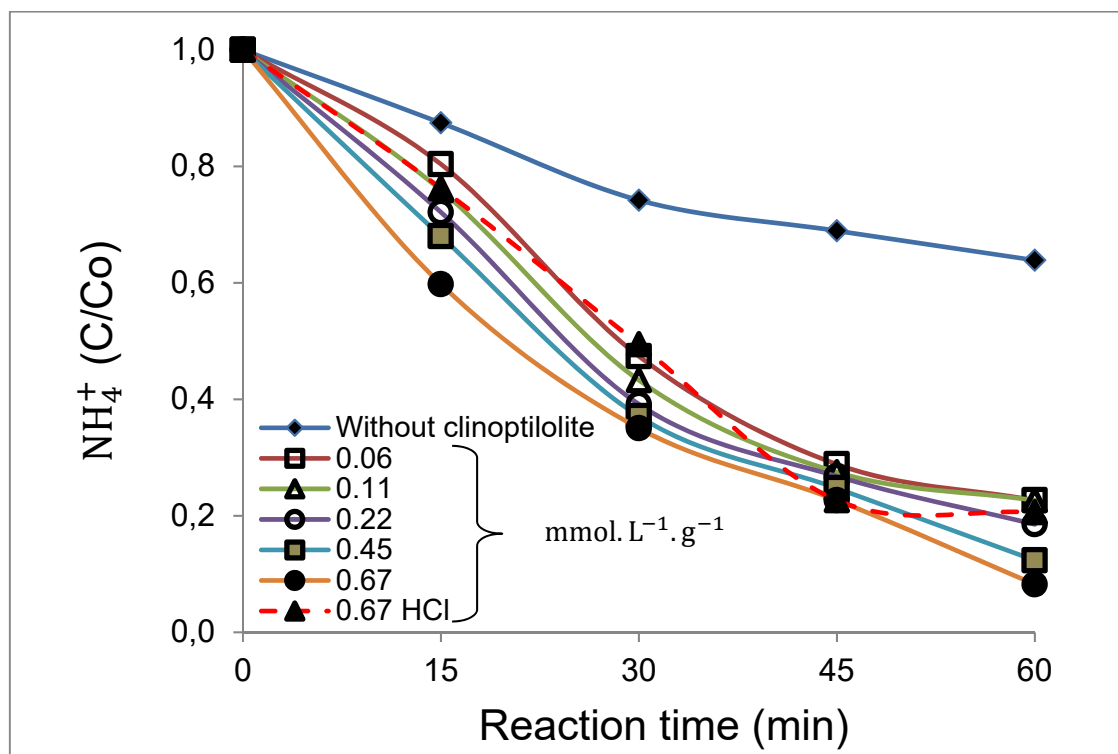
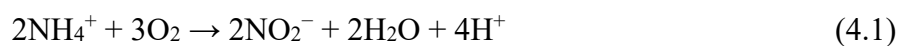


Figure 4.4 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition in the presence of different amounts of NaCl at pH 7.44 under a 5 V potential. These experiments were compared to an attempt achieved at in the presence of HCl at pH 2.78. A control test was conducted with neither zeolite nor salt.

This must also be due to possible electrode corrosion, but, except in excessively acidic media, zeolite dealumination cannot be involved because of the relatively high pH of the reaction mixture ($\text{pH} \geq 6$). HCl addition may also enhance zeolite protonation, but massive NH_4^+ release into the solution bulk upon excessive acidity should reduce considerably the catalyst contribution.

4.4.3 *Counter ion effect*

Deeper insights to explore the role of the counter cation revealed that Na^+ produces the most beneficial effect on the catalytic activity of clinoptilolite, expressed in terms of increase in time of the conversion yield (Figure 4.5). After 180 min, the conversion yield was found to vary in the following sequence: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ \geq \text{Ca}^{2+} > \text{No salt} > \text{Mg}^{2+}$. This sequence is similar to that of cation exchange equilibrium, which is governed by the polarizing capacity of the dehydrated cation in aqueous media and acidity of the hydrated counterpart. The lowest contribution of Mg^{2+} can be explained by its smaller atomic radius (86 pm) as compared to Na^+ (116 pm). This confers higher polarizing power of Mg^{2+} (3.9) and higher Bronsted acidity to the hydrated cation in water (Hribar et al., 2002) as compared to Ca^{2+} (2.0) and K^+ or Na^+ (0.5-1.0). The lowest polarizing capacity of Na^+ accounts for lowest Bronsted acidity, if any. Subsequently, unlike alkaline-earth cations, Na^+ should not enhance zeolite protonation and NH_4^+ release in the solution bulk at the expense of the surface process. In other words, alkali cations are expected to promote direct oxidation of adsorbed ammonium.

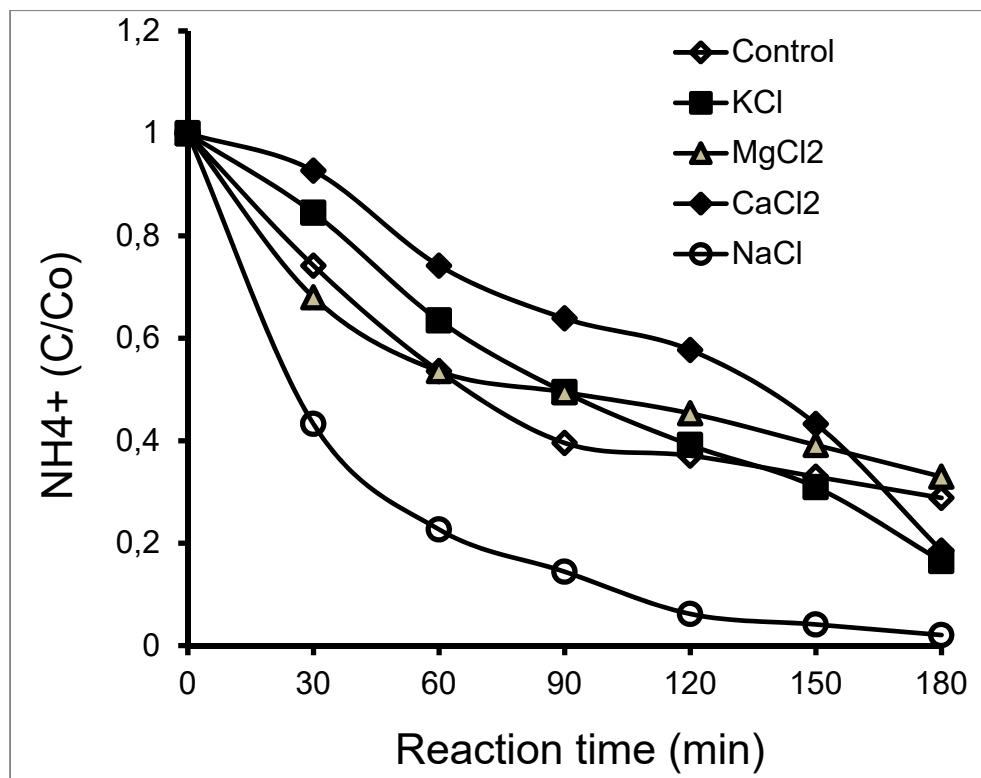


Figure 4.5 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition in the presence of different salts ($1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) under a 5 V potential. The control corresponds to an experiment achieved without salt.

Small cations such as Ca^{2+} should bind more closely to water molecules through highly ordered electrostatic interactions. Larger cations such as Na^+ promotes no cation-water interactions, thereby gathering optimum features of an effective promoting agent in the electrochemical NH_4^+ conversion. Replacing NaCl by a more acidic salt such as NH_4Cl produced no change during the first 30 minute. The detrimental effect of the cation acidity was confirmed a slight attenuation of NH_4^+ removal yield from 96 % down to ca. 93-95 % after 150 min of reaction (Figure 4.6).

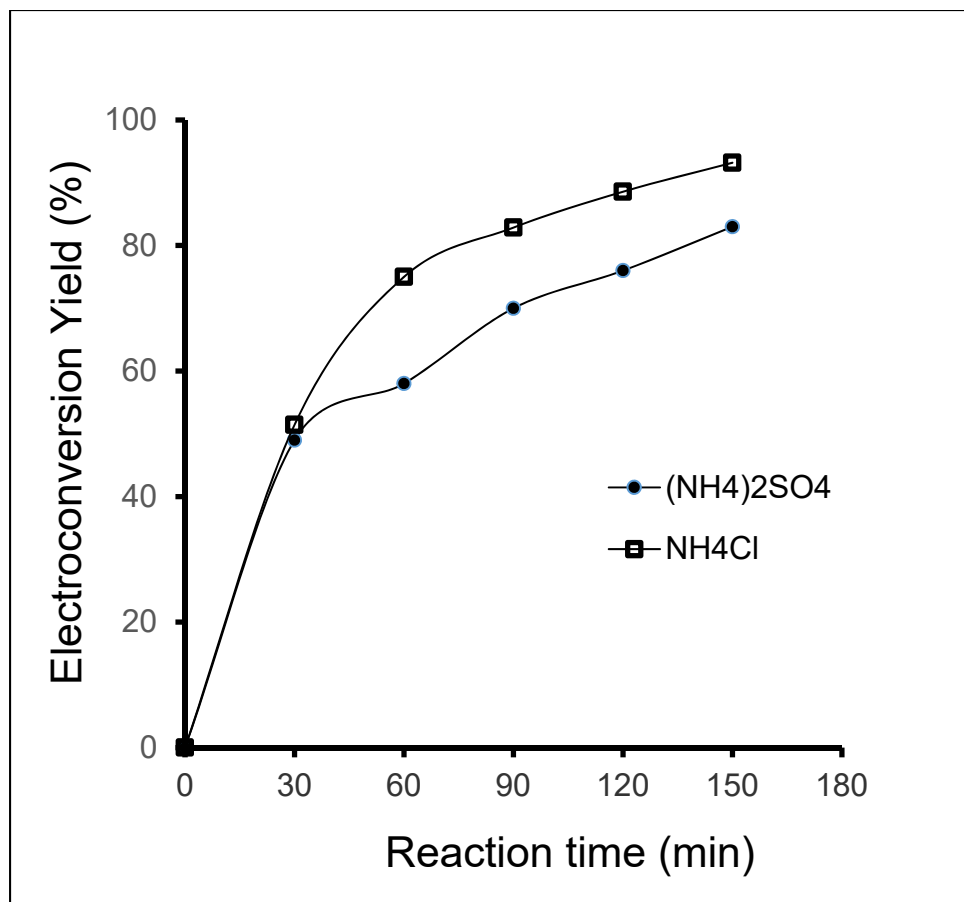


Figure 4.6 Evolution in time of catalytic ammonium electro-decomposition different sources: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4Cl under a 5 V potential.

This most likely due the higher acidity of NH_4^+ cation as compared to Na^+ . Further substitution of NH_4Cl by its sulfate counterpart, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, resulted in more pronounced decay of NH_4^+ degradation yield down to 82-83 % after 150 min, due to the total absence of chloride anion.

4.4.4 *Effect of different acids*

The mere addition of acids such as $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl and H_3PO_4 produced accentuated C/C_0 depletion as compared to many chloride salts, affording ammonium conversion yields of 98%, 96 % and 94 %, respectively after 180 min of electrochemical reaction (Figure 4.7). The most

plausible explanation resides in zeolite protonation followed by NH_4^+ release and quick electroconversion in the solution. Massive NH_4^+ release should result in a constant NH_4^+ concentration due to accumulation in the solution bulk. This is in agreement with the linear depletion of C/Co registered during the first 30 minutes suggesting a zero-order reaction. The consecutive loss in linearity for longer reaction times indicates changes in the kinetics of the overall process as a result of the progressive emergence of secondary reactions.

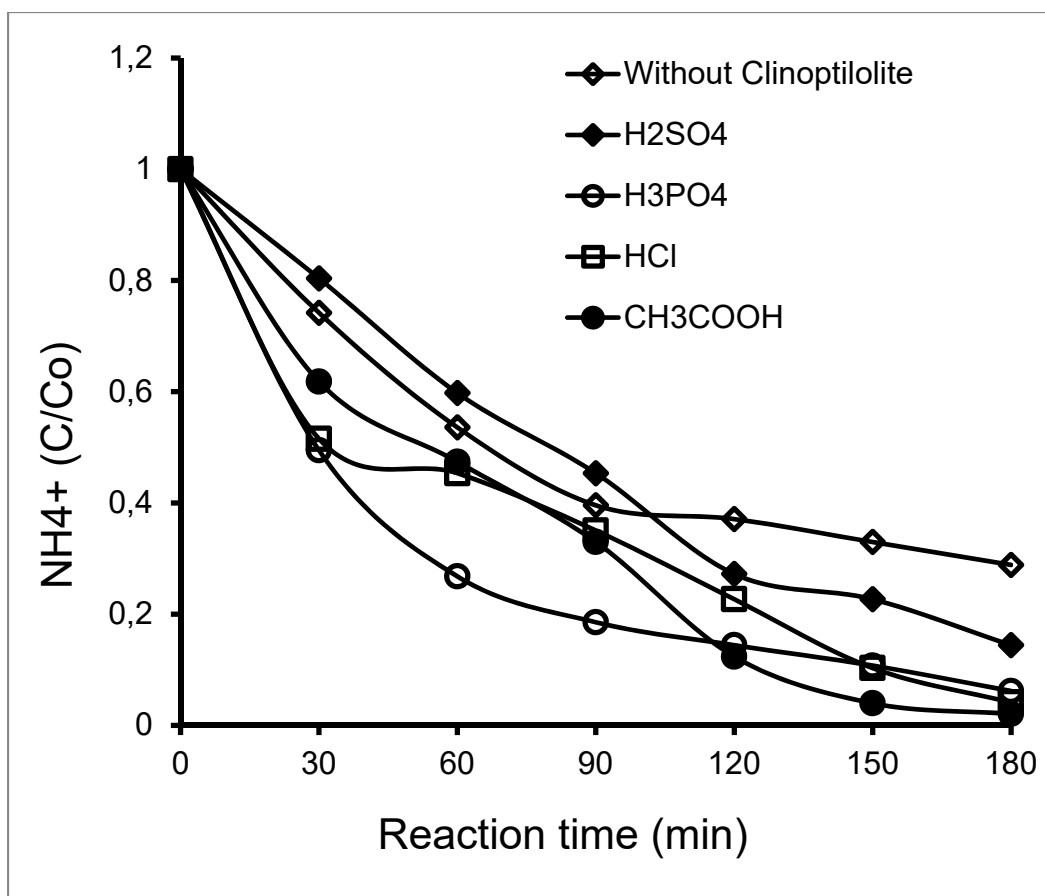


Figure 4.7 Evolution in time of CLI-catalyzed ammonium electro-decomposition under a 5 V potential in the presence of $[(1.33 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} (0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})]$ of different acids as reported to the catalyst amount. A control test was achieved with neither zeolite nor salt.

The C/C_0 decrease in time was found to vary in the following sequence: $H_3PO_4 > CH_3COOH \sim HCl > H_2SO_4$, suggesting a beneficial effect of weak acidity. The latter is supposed to induce strong buffering effects that maintain the surface reaction with adsorbed NH_4^+ by controlling zeolite protonation and NH_4^+ release. Too strong acids such as H_2SO_4 cause massive but detrimental NH_4^+ exchange and zeolite dealumination. Slight acid attack on the zeolite was supported by intensity depletion for the main XRD reflections (Fig. S2) and by slight decrease in the alumina content from 13.63 down to 11.8 % and increase in SiO_2 content from 74.3 up to 76.2 % after clinoptilolite use in the presence of H_2SO_4 (**Table S1**).

This is in agreement with the visible decay of the initial C/C_0 value from unity even in the total absence of acidic species (Figure 4.8). This indicates a noticeable depletion of the amount of retained NH_4^+ due to that of the cation exchange capacity. This phenomenon was much more pronounced in the presence of HCl and H_2SO_4 , but was not detected in the absence of acidic species and for lower electric potential below 3 V.

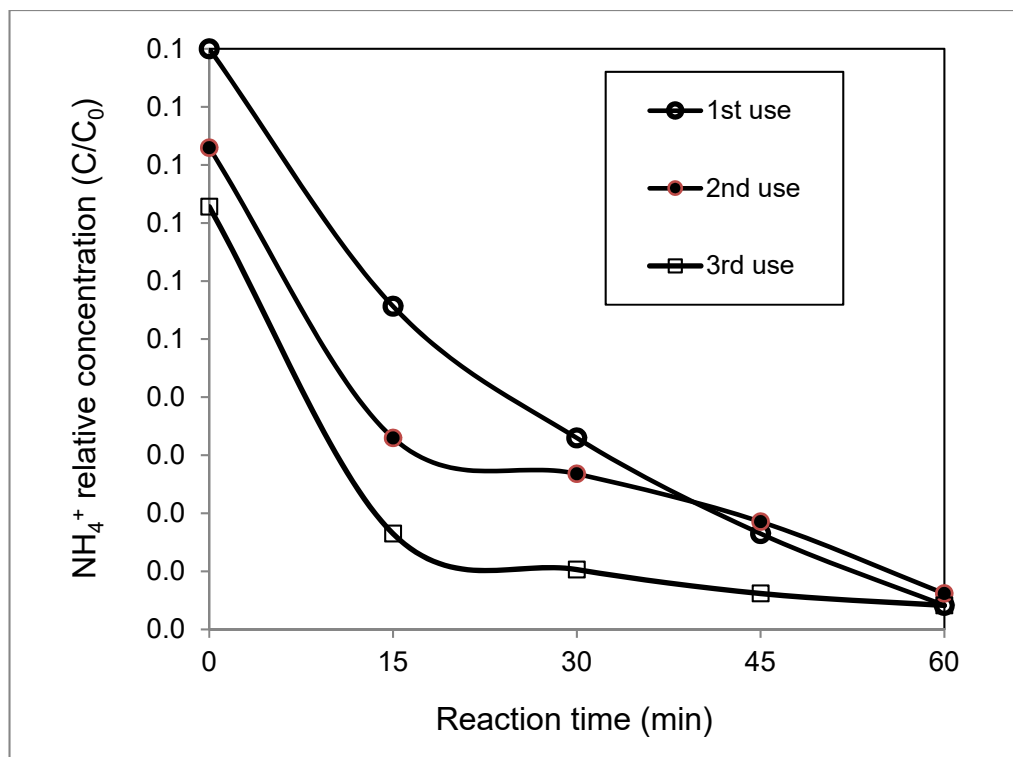


Figure 4.8 Repeated catalytic ammonium electro-decomposition under a 5 V potential in the presence of NaCl (1 g·L⁻¹). The zeolite was repeatedly refreshed by saturation in NH₄⁺ solution after each use.

Evidence of the anode alteration was provided by triplicate analysis of the sludge produced during the electrochemical tests. Under a 5 V voltage, the reaction mixture turned brown and gravimetric measurements of the electrode weight before and triplicate electrochemical tests in the presence of NaCl revealed an average mass loss of 0.41 wt. % entirely concentrated at the cathode (**Table S2**). This includes amounts of the total suspended solids (TSS) and fixed suspended solids (FSS) of 0.22 wt. % and 0.06 wt. %, respectively (**Table S3**). The TSS accounts for ca. 50 % of the cathode mass loss that was supported by X-Ray fluorescence analysis of the supernatant. Excessively acidic pH is also supposed to inhibit the direct oxidation of ammonia on the anode surface (Li et Liu, 2009; Lin et Wu, 1996; Zöllig,

Morgenroth et Udert, 2015). However, unlike for H_2SO_4 , this detrimental effect must be compensated by the beneficial contribution of its chloride anion.

4.4.5 *pH evolution in time*

The general tendency ammonium electroconversion produced a pH increase, more accentuated during the first 30 minutes, but markedly attenuated after 60 min of electrochemical reaction (Figure 4.9). This phenomenon was even totally suppressed after 30 min in the presence of clinoptilolite alone (A') or with NaCl (B').

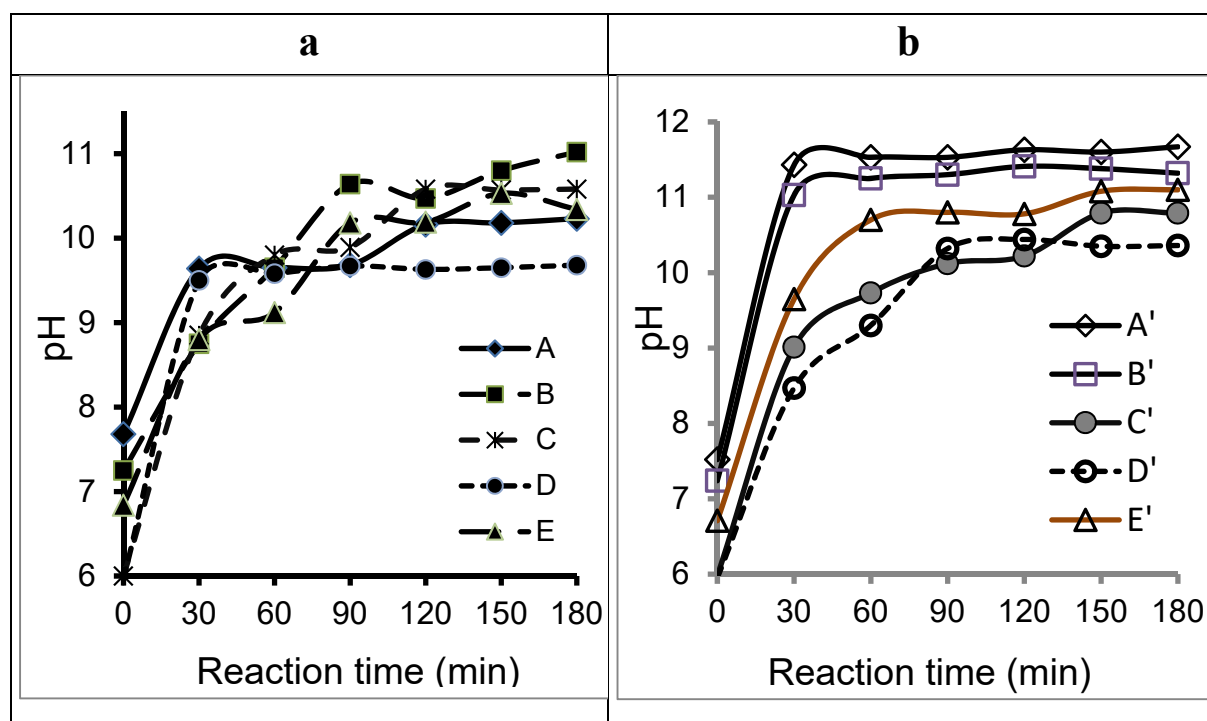
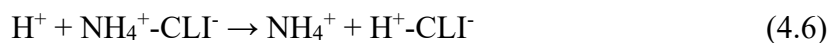
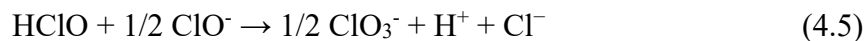
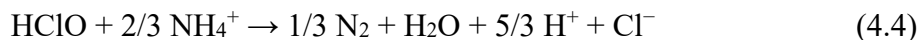
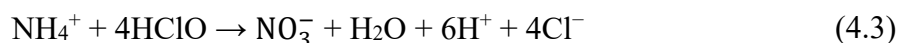
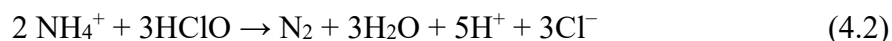


Figure 4.9 Evolution in time of the pH of the reaction mixture during the electrochemical process under a 5 V potential: (a) in without catalyst; (b) with catalyst. A: NH_4^+ alone; A': NH_4^+ -CLI; B: $\text{NaCl} + \text{NH}_4^+$ -alone; B': $\text{NaCl} + \text{NH}_4^+$ -CLI; C: $\text{HCl} + \text{NH}_4^+$ alone; C': $\text{HCl} + \text{NH}_4^+$ -CLI; D: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4^+$ alone; D': $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4^+$ -CLI; E: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4^+$ alone; E': $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4^+$ -CLI.

This alkalinity enhancement contrasts with the unavoidable formation of protons by the main reactions involved (4.1-4.5). Slightly lower pHs increase up to 9.5-11.0 were registered with free NH_4^+ cation (curve A) and in the presence of NaCl (B) (Figure 4.9.a) than in the presence of clinoptilolite (10.3-11.8) alone (curve A') or with NaCl (B') (Figure 4.9.b). This suggests a contribution of the zeolite surface, presumably involving proton consumption in ion-exchange (**Reaction 4.6**).



Additional proton consumption may also be involved in consecutive hydrogen production via electrolysis in the absence of chloride and formation of HClO or OCl^- in the presence of chloride. Reportedly, these pH-dependent reactions attenuate anode surface alteration (Zöllig, Morgenroth et al., 2015), and are in equilibrium with NH_4^+ conversion into nitrogen (Bunce et al., 2011; Kearney et al., 2013). Increase in pH is supposed to shift equilibrium towards the formation of NH_3 at the expense of NH_4^+ , thus enhancing the direct ammonia oxidation at the anode into nitrogen (Katsounaros et al., 2016). Slight ammonia emanations were also

detected in contact with weakly acidic aqueous solution of phenolphthalein but only at a 5 V voltage. Deeper insights in the electrochemical process kinetics may allow elucidating the role of pH evolution time.

The highest pH levels (ca. 10.5-11.0) were registered in the presence of NaCl and HCl after 150-180 min of electrochemical treatment, confirming the favorable role of chloride anion, specifically by the formation of OCl^- at high pH. The lowest values of the final pH of the reaction mixture were obtained when using acetic acid. The multiple bumps observed in the pH evolution in the presence of free NH_4^+ indicate successive buffering steps due to different ammonium cation derivatives (Katsounaros et al., 2016; Zöllig, Morgenroth et Udert, 2015). In the presence of NH_4^+ -CLI, pH increased up to a plateau at ca. 10.60-10.80 when NaCl was added.

4.4.6 *Nitrate evolution and selectivity*

The formation of nitrate, which supposes previous oxidation of ammonium cation into nitrite, was found to be unavoidable, but appears to be only favored by intermediate voltages (2-3 V) (Figure 4.10). After 60 min of reaction, the highest nitrate amount were of 3.82 to 4.04 at 3 V and 3.88 to 4.18 for 2 V. Nitrate concentration barely reached $4.62 \text{ mg}\cdot\text{N}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.075 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) with Cu-Ni electrodes and 5.10 ($0.082 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) with stainless steel electrodes regardless to the applied voltage (1-5 V) (Figure 4.11).

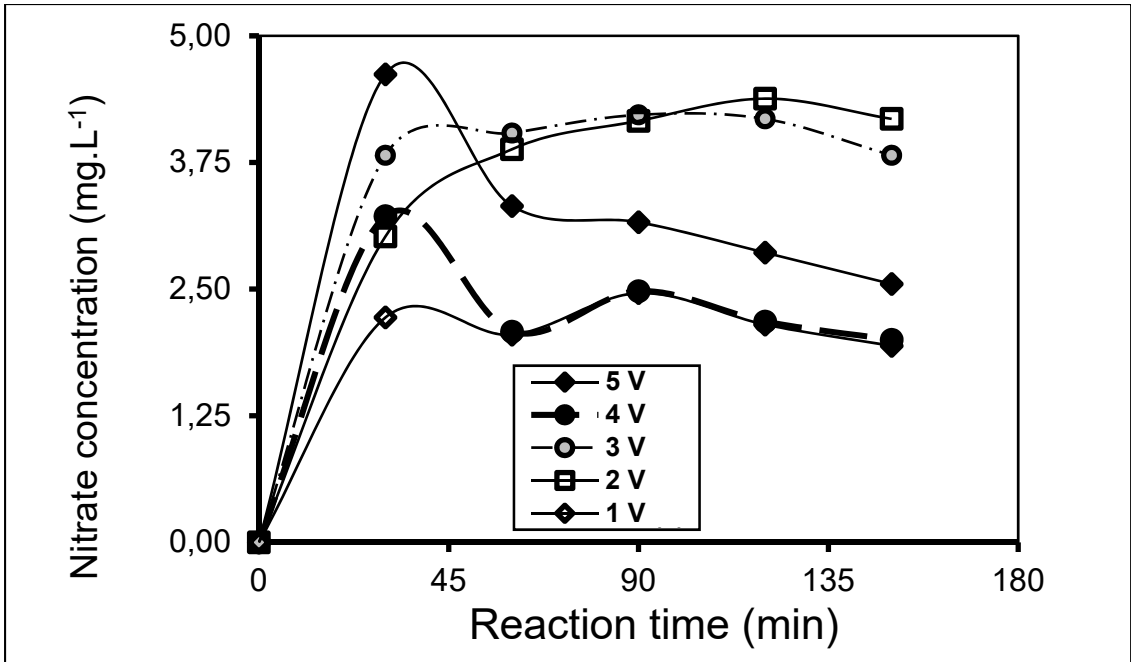


Figure 4.10 Evolution in time of nitrate concentration at different voltages (1-5 V)

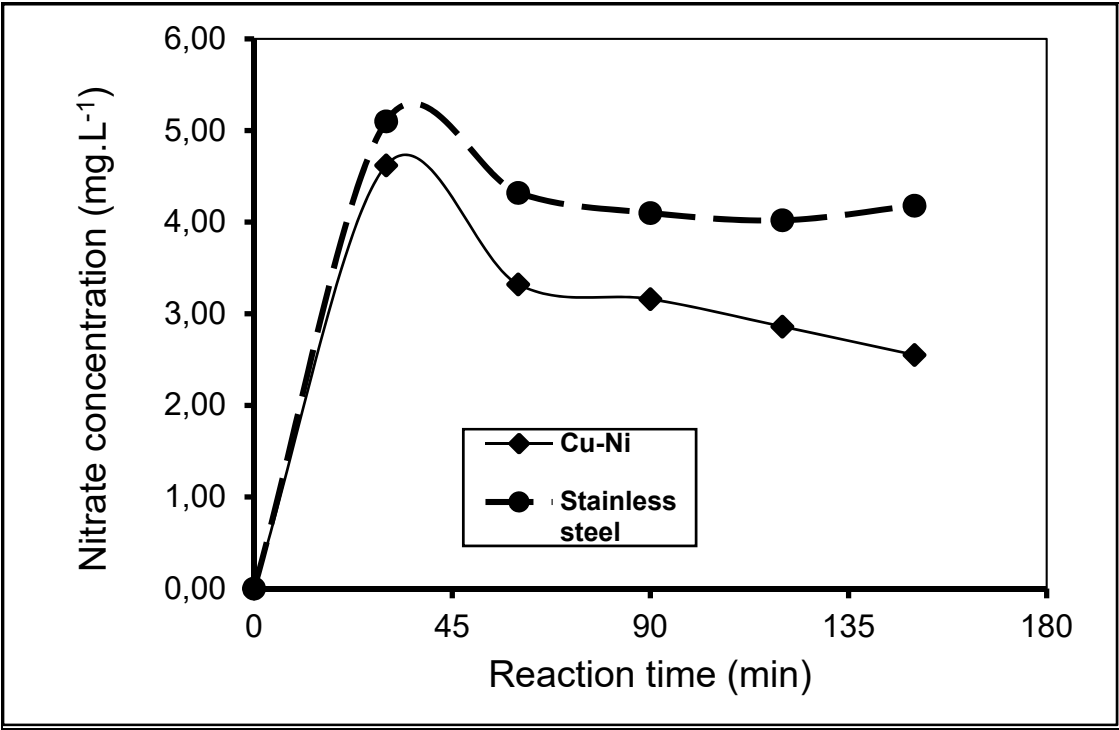


Figure 4.11 Evolution in time of nitrate concentration with different electrode materials under a 5 V potential.

This accounts for at most 0.2 mol % of the initial concentration of $38.85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) of zeolite-retained NH_4^+ , providing clear evidence of the high selectivity of the process towards nitrogen. The slight discrepancy in the selectivity of both electrode materials must arise mainly from specific redox properties of copper and nickel as compared to iron. These finding is of great importance, because it clearly demonstrates that ammonium electroconversion into nitrogen can be conveniently achieved with stainless steel electrodes, which do not cause water contamination by harmful metal cations.

4.4.7 *Kinetics of NH_4^+ decomposition*

The linear increase in time of the conversion yield in the absence of salt and zeolite already allowed stating the occurrence of zero-order process kinetics in agreement with previous data (Li et Liu, 2009). This suggests a surface process on the electrode–liquid interface, where the solution acts as a NH_4^+ reservoir in equilibrium with a constant surface concentration of ammonium cations. The process mitigation in time must be due to a depletion of ammonium concentration in the vicinity of the zeolite surface. Continuous feed in fresh ammonium solution can allow overcoming this shortcoming, which opens promising prospects for convenient and profitable continuous flow processes for this purpose. The low electrode surface, explains somehow the low rate constant of $2.7\cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ with NH_4^+ removal yield barely reaching 46 % even after 180 min of electrochemical treatment (Figure 4.1).

In the presence of NH_4^+ -CLI, the rate constant rose significantly up to $13.8\cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ and to $21.0\cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ when adding NaCl (Figure 4.1, Figure 4.12). The linear evolution of C/C_0

during the first 60 min still suggests a zero-order reaction in the presence of clinoptilolite, as supported by an R^2 value almost equal to unity (0.9958) (Figure 4.12-a). This is a special feature of surface process on a reactant-saturated catalyst (**Scheme 1**). Here, the surface process should take place at a constant reaction rate due to either a small fraction of ammonium that reacts, being continuously fed from the zeolite surface that acts as NH_4^+ reservoir, or a process involving two or more reactants where the concentration of one of them is in excess as compared to those of the others, as this usually occurs in heterogeneous catalysis.

In chloride-free and nearly neutral media, small to trace amounts of released NH_4^+ are supposed to undergo direct oxidation into nitrite at the anode–liquid interface (**Reaction 4.1**), as already reported (de Vooys et al., 2001; Gootzen et al., 1998; Li et Liu, 2009; Wasmus et al., 1994). The resulting protons are expected to enhance cation exchange and NH_4^+ release into the solution bulk (**Reaction 4.5**). Advanced depletion of adsorbed ammonium cation explains, at least partly, the change in the reaction kinetics noticed for longer time. This is expected to be accentuated by an enhancement of side-reactions such as the consecutive reaction between NH_4^+ and NO_2^- ions (**Reaction 4.7**), whose kinetics must be dependent on at least the concentration of one reactant.



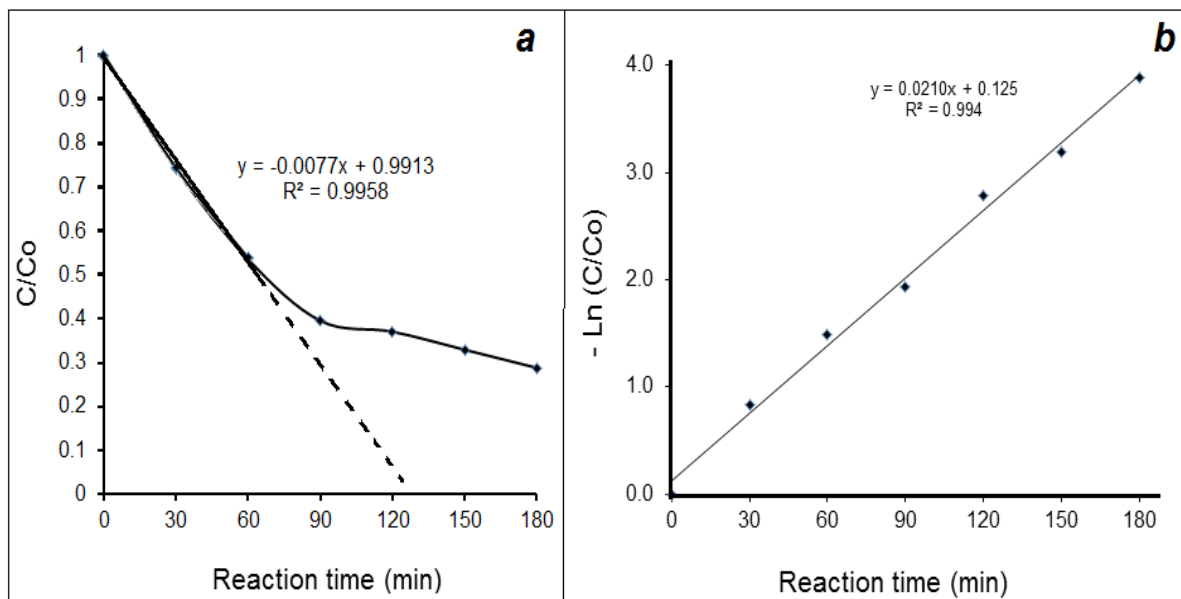
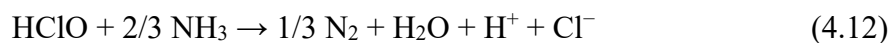
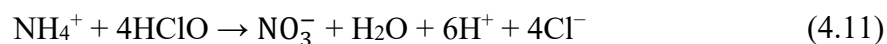


Figure 4.12: Kinetic plots for the catalytic ammonium-saturated clinoptilolite electro-decomposition under a 5 V potential: (a) without NaCl; (b) with NaCl.

In the presence of NaCl, the linear evolution in time of $\ln(C/C_0)$ accounts for a 1st order reaction (Figure 4.12-b). Here, the unavoidable formation of ClO^- anion (**Reactions 4.8-4.10**) (Pressley, Bishop et Roan, 1972) is expected to control the consecutive formation of nitrate (**Reaction 4.11**) and nitrogen (**Reaction 4.12**).



This 1st order suggests a constant ammonium concentration, and that the reaction rate is a surface oxidation of NH_4^+ adsorbed or in the vicinity of the surface, which depends only on the concentration of ClO^- anion (**Figure 4.13**).

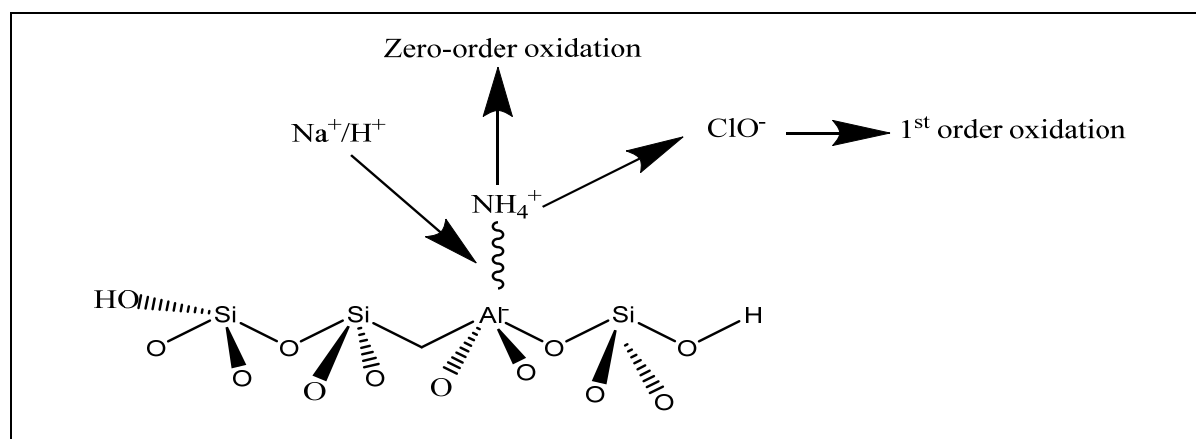


Figure 4.13 Possible reaction pathways for the oxidation of adsorbed ammonium through a zero-order oxidation or through a 1st order reaction with ClO^- anion.

The strong dependence of these reactions on H^+ concentration was confirmed by their 1st order kinetics by addition of acidic species and rate constant increase from 0.012 min^{-1} for the first 90 min to an almost three-fold higher value (0.0314 min^{-1}) for the next other 90 minutes (Figure 4.14).

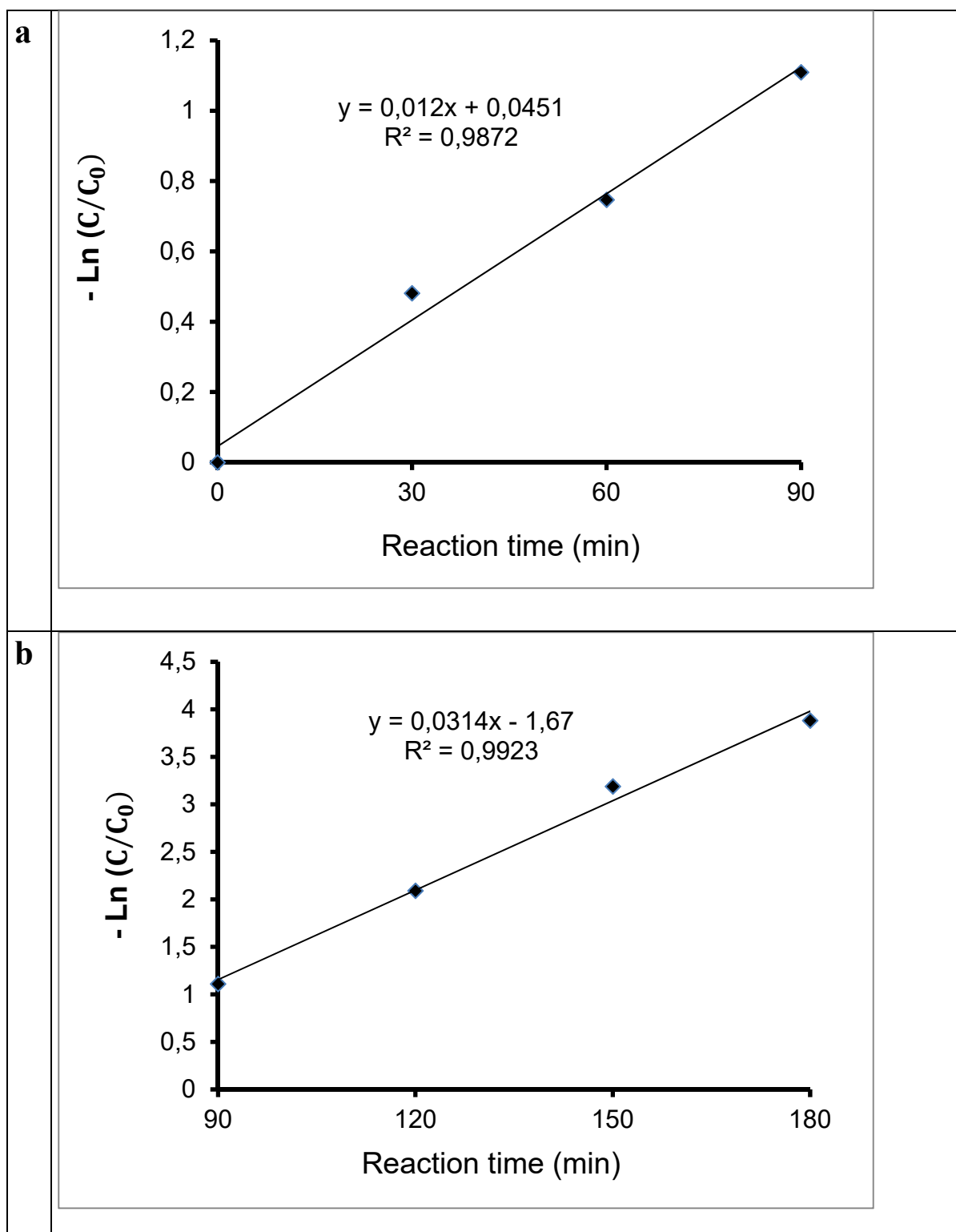


Figure 4.14 Kinetic plots for the catalytic ammonium-saturated clinoptilolite electro-decomposition under a 5V potential in the presence of acetic acid (0.2 N): (a) before 90 min; (b) after 90 min.

This change in kinetics accounts for a process enhancement in time and coincides exactly with the plateau onset already noticed in the pH evolution in time. Buffering effect of clinoptilolite and acetic acid must induce acidity attenuation and reduce anode deactivation (Zöllig, Morgenroth et Udert, 2015), improving the process effectiveness. The amount of HOCl (or ClO^-) in the solution must be in excess and can be regarded as being constant as compared with that of ammonium cation. The latter should vary considerably due to proton formation and zeolite exchange, and should govern the electrochemical process, thereby explaining the 1st order kinetics. Deeper insights are still in progress in this direction.

4.5 Conclusion

This work allowed demonstrating that the mere presence of an aluminosilicate surface in aqueous NH_4^+ solution can enhance markedly the selective electrochemical conversion of ammonium cation into nitrogen. This finding is of great interest that in adequate operating conditions any natural aluminosilicate such clay minerals can act as effective catalysts for the electrochemical treatment of NH_4^+ -rich aqueous effluents. A rigorous kinetic study revealed that NH_4^+ cations decompose into nitrogen in the vicinity of the aluminosilicate surface.

The process mitigation in time due to a depletion of ammonium concentration in the vicinity of the zeolite surface can be addressed through continuous feed in fresh ammonium solution. This allows envisaging convenient and profitable continuous flow processes for this purpose. Almost total NH_4^+ conversion is possible in moderately acidic media. Buffering effects of the aluminosilicate surface and acidic species appear to be responsible of the process effectiveness.

Nitrite reaction with NH_4^+ cation explains the negligible amount of nitrate and high process selectivity. Na^+ and Cl^- ions seem to favor hydrochlorite formation and reaction with adsorbed ammonium. This result is of great importance, because it provides the proof of concept that natural sludges, soils, clays and even turbidity in natural waters are also potential catalysts for treating ammonium-rich aqueous effluents. Accidental release in nature can also be addressed by in-situ treatment using mobile electrochemical devices without chemical regeneration of the adsorbent or previous settling steps.

Acknowledgments

This work was supported by grants from FODAR-UQ-2015 (QC, Canada) to A.A. and R.R.

CHAPITRE 5

ARTICLE 3 : EFFECTIVE NITRATE REMOVAL VIA ALUMINOSILICATE-CATALYSED ELECTROREDUCTION IN RECIRCULATION MODE

Ahmed Enmili^{a*}, Frédéric Monette^a, Nasreddine Bendib^a, Abdelkrim Azzouz^{a,b*}

^a École de technologie supérieure, Montréal (Québec) H3C 1K3, Canada

^b Université du Québec à Montréal, Montréal (Québec) H3C 3P8, Canada

Article soumis pour publication dans « *Water Science and Engineering* », Mai 2020

5.1 Abstract

Monovalent and divalent salts (NaCl, KCl, NaCl₂ and MgCl₂) induced a significant improvement of montmorillonite-catalyzed electroreduction of nitrates using stainless steel electrodes in dynamic regime (recirculation mode). The recirculation speed was found to enhance the reaction, affording 88 % nitrate in the presence of MgCl₂ for a 53 m·h⁻¹ recirculation speed without precipitation with increasing alkalinity in time. The ionic strength and current density induced by chlorinated salts appear to promote the nitrate electrochemical reduction at recirculation speed. This effect was stronger as compared to that produced by acid addition. The beneficial effect of acid addition in non-catalytic nitrate electroreduction appears to mainly involves a much more significant improvement of the ionic force as compared to salt addition. The recirculation speed exerted a great influence on nitrate removal efficiency when adding clay materials. Appreciable nitrate removal yield was achieved under a 82 m·h⁻¹ recirculation speed. These results open promising prospects for silica-rich materials for effective electro-catalytic nitrate removal in dynamic conditions.

Keywords: Electroreduction, Nitrates, Wastewater, Electrochemical treatment, Electro-catalysis, Aluminosilicates.

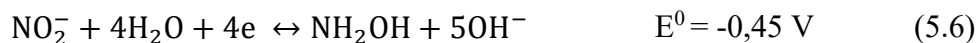
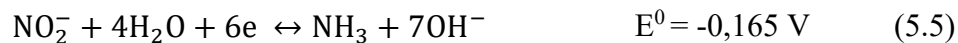
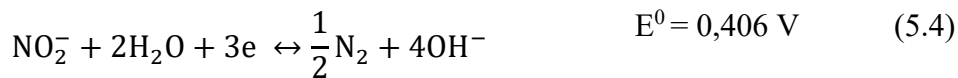
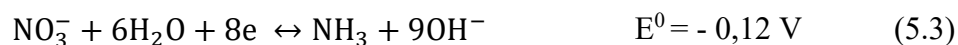
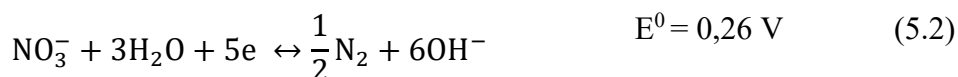
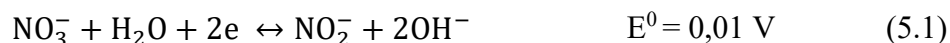
5.2 Introduction

Nitrates are essential plant growth, but their excessive occurrence in nature causes water eutrophication. This has become a major environmental issue that often results in uncontrolled algae spread with negative impact in aquatic biodiversity (Ferreira, Bricker et Simas, 2007; Liu, Ming et Ankumah, 2005). Anthropogenic activities have accelerated the eutrophication process of many lakes, rivers and even seas. Nitrates mainly originate from urban, industrial or agricultural (Ferreira, Bricker et Simas, 2007), but agriculture still remains the major source because nitrate use as fertilizers (Lord, Anthony et Goodlass, 2002; Schröder et al., 2004). Nitrates can also have adverse effects on human health, since excessive concentrations in waters may cause methemoglobinemia in infants (Fewtrell, 2004), stomach cancer, colorectal cancer and non-Hodgkin's Lymphoma in adults (Esmacili, Moore et Keshavarzi, 2014).

More or less successful attempts targeting nitrate elimination or reduction in waters have been performed so far, and there exist an ample literature in this regard. Many biological methods (Siripong et Rittmann, 2007) have been tested, revealing major shortcomings (Wang et Chu, 2016). Physico-chemical techniques such as reverse osmosis and resin ion exchange (Banu et Meenakshi, 2017) turned out to be more effective in most cases, but their use of chemicals are significant drawbacks that limit their large-scale implementation (Kapoor et Viraraghavan, 1997).

These limitations have reoriented the interest towards other much more eco-friendly approach with relatively low investment costs that can process high nitrate concentrations (Enmili et al.,

2016; Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Among these, nitrate electro-reduction is undoubtedly the most interesting alternative when efficiently optimized, more particularly in the presence of non polluting and recyclable clay-based catalysts. This process involve mainly cathodic reactions (**Reactions 5.1-5.6**) that convert nitrate anion into undesirable by-products such as nitrite and ammonia, but ultimately into harmless nitrogen gas (Paidar, Roušar et Bouzek, 1999) when efficiently optimized.



Nitrate reduction mechanisms are strongly dependent on the medium pH, applied potential, electrode material, catalyst and design of the electrode-catalyst system (Ding et al., 2015a; Hsieh et Gewirth, 2000). Many research approaches have been tackled in order to investigate the influence of these parameters, targeting highly selective nitrate electroreduction into nitrogen (Dima, de Vooys et Koper, 2003). Various metals such as Cu (Reyter, Bélanger et Roué, 2008), Sn (Katsounaros et Kyriacou, 2008), Ni (Bouzek et al., 2001), Ti (Dash et Chaudhari, 2005), Fe (Govindan, Noel et Mohan, 2015), and Pb (Lacasa et al., 2012) have already been tested as electrode materials. The general tendency is that combined metals such as Cu-Sn (Máková, Bouzek et Šerák, 2007), Cu-Ni (Reyter, Bélanger et Roué, 2011), Pt-Ir (Polatides et Kyriacou, 2005), Pd-Co-Cu alloy (Szpyrkowicz et al., 2006) and stainless steel

(Enmili et al., 2016; Talhi, Monette et Azzouz, 2011a) showed higher activity and selectivity as compared to monometallic electrodes.

Among metals, Cu cathode showed high effectiveness in nitrate electroreduction (Reyter, Bélanger et Roué, 2008), while stainless steel electrodes allowed achieving nitrate removal yield exceeding 90 % (Talhi, Monette et Azzouz, 2011a). Pd/Cu electrodes with 15 % Cu showed significant activity in the formation of ammonia as the main product, where the catalytic activity was found to increase with the Cu layer thickness at the expense of the selectivity (de Voofs, van Santen et van Veen, 2000).

So far, many studies have been devoted to metal electrode combination with catalysts in nitrate electroreduction attempts in the presence of acids in different reactor configurations. The use of clay minerals, zeolites and silicates more particularly in a dynamic conditions has barely been tackled. This is why the present research was undertaken. The main objective of this study is to study the effects of the addition of various salts, acids and different aluminosilicate catalysts in a dynamic system on nitrate removal. The intrinsic role of the charge compensating cation in the electroreduction of nitrates was also investigated. For this purpose, a comparative study was carried out using two monovalent and two bivalent salts and four aluminosilicates, namely three clay materials such as kaolin, bentonite, illite + montmorillonite and a zeolite (clinoptilolite). These materials differ through their pH-dependent behavior, chemical compositions, structures, and cation exchange capacity. To reduce the negative effect of the cell dead volume, the process was performed in recirculation (dynamic) mode. The catalysts effectiveness in nitrate electroreduction using stainless steel electrodes has been examined and

discussed in terms of efficiency in correlation with the effects of the recirculation speed of the reaction mixture, ionic strengths and structural properties of the catalysts.

5.3 Materials and methods

5.3.1 *Materials characterization*

Nitrate electroreduction was carried out using stainless steel electrodes (AISI-1018) with the following chemical mass composition: C: 0.14 % - 0.20 %, Fe: 98.81 % - 99.26 % Mn: 0.60 % - 0.90 %, $P \leq 0.040$ %, $S \leq 0.050$ %. Elemental analysis was performed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) (Brücker Quantax 400 EDS).

The NaNO_3 salt ($M = 84.9947 \pm 0.0011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Certified A.C.S. Crystal, CAS: 7631-99-4; 99.4 % purity) was provided by Fischer Scientific, and employed as nitrate source. Four salts, i.e. a. NaCl (from Merck, 99 % purity); b. KCl (from Fisher scientific, 99 % purity); c. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (from Anachemia, 99 %); d. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (from VWR, 98 %) were used to study the effect of ionic strength. Four acids, i.e. a. HCl (from Anachemia, 37 %); b. H_2SO_4 (from Fisher chemical, 98 %); c. CH_3COOH (from VWR, 99 %); d. H_3PO_4 (from Anachemia, 98 %) were also employed in the present study.

Three types of clay materials were used as catalysts, namely kaolin ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.28 \text{ w/w}$), illite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.17 \text{ w/w}$), and bentonite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.98 \text{ w/w}$) (**Table S1**). These materials were purchased from Aldrich, and were used without purification or modification as catalysts in nitrate electroreduction attempts. Preliminary experiments revealed almost similar

catalytic performances for crude bentonite (84 % purity montmorillonite) and its purified counterpart (96 % purity montmorillonite). Consequently, for both practical and ecological reasons, bentonite purification turned out to be unnecessary, and crude bentonite was employed in this study. Because illite is the main impurity in montmorillonite, a judicious approach consisted in comparing the catalytic performances of bentonite with a 1:1 wt/wt illite-montmorillonite mixture.

For comparison, clinoptilolite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.45$ w/w) has also been used as a zeolite catalyst. All samples were grounded to a particle size of 0.1 to 0.3 mm and stored under dry air in sealed boxes at room temperature. Further characterization was obtained by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 equipment ($\text{Co-K}\alpha$ at 1.7890 Å). The XRD patterns (**Fig. S2-S5**) made it possible to identify the highly crystalline structure of the corresponding aluminosilicates used as catalysts. X-ray fluorescence was used for determining the chemical composition (**Table S1**). This was achieved by means of an S-4 Pioneer equipment using a Brüker Rh tube (Powder press 34 mm with 10 % boric acid Standarless method with 0.5 % error).

5.3.2 *Nitrate electrochemical reduction*

A cylindrical electrochemical cell (**Fig. S1**) with a volume of 1000 mL was designed with eight stainless steel electrodes (distance between electrodes: 4 mm; electrodes dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm). The electrodes (anodes and cathodes) were completely immersed in the treated solution, each having an area of 50 cm². The distance between the electrodes was set at 4 mm,

according to preliminary experiments and previous works (Enmili et al., 2016; Talhi, Monette et Azzouz, 2011a).

The influence of the recirculation speed on the electrochemical reduction of nitrates was assessed through a series of experiments under static operating conditions and in recirculation mode (supporting information) at various recirculation speed 1.44 to 138 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, equivalent to flow rates from 1 to 96 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$. The recirculation mode was intended for reducing the negative effect of the dead volume outside the inter-electrode space and for assessing the evolution in time of nitrate concentration after each cycle at different starting nitrate feeds. To obtain the recirculation mode, the reactor was connected on both sides to a peristaltic pump with controlled throughputs by two 50 cm length pipes with 1 cm diameter. The overall volume in the recirculation circuit was estimated as being of ca. 80 mL, based on an additional 2 cm length pump hose.

Attempts to electrochemical removal of nitrate were performed at a current range of 0-5 A provided by an ABRA DC power supply SPS-AB-D. Thus, a 1 L volume of nitrate solution with a given concentration was introduced into a cell, and the initial pH was measured prior to switch on the electric generator at a voltage ranging from 2 to 5 V.

The effect of the ionic strength was investigated by adding a 1 g of salt to 1 L of aqueous solution of nitrate anion at intrinsic pH, prepared by dissolving 1.37 g of NaNO_3 in 1 L of tap water (from Montreal city). For this purpose, chlorides of sodium (NaCl), potassium (KCl), calcium dihydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesium hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were tested.

The influence of catalyst was studied using $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of dry aluminosilicate powder (clay or zeolite) to the same volume of the same nitrate solution at intrinsic pH.

5.3.3 *Analyses and measurements*

The electroreduction process was carried out for 2 hours and every 20 minutes, 10 mL samples were taken for the determination of nitrate and alkalinity. Each quantity of sample represents 1 % of the quantity of the reaction mixture. The samples were then diluted fifty times in order to obtain sufficient amounts for nitrate titration triplicate. The concentration of nitrate the reaction mixture was determined by UV–Vis spectroscopy at a 220 nm wavelength (Cary 300 Bio UV-visible spectrophotometer) using a standard method (American Public Health et al., 2012). The accuracy of the measurement ($\pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{N}\cdot\text{L}^{-1}$) was the main source of error in the calculation of the conversion yield and did not exceed 1.5 % in all attempts. The nitrates conversion yield was evaluated in terms of $\text{mg}\cdot\text{N}\cdot\text{L}^{-1}$ (ppm). The pH of the solution was determined by an OAKTON pH/conductivity/TDS/ $^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{F}$ meter, pH/CON 510 series instrument.

Alkalinity measurements in time produces valuable data to assess the selectivity of the main nitrates to nitrogen reduction reaction ($2 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ e}^- \rightarrow \text{N}_2 + 12 \text{ OH}^-$). The instant pH of the reaction mixture was periodically measured using the method N° 2320 Part B and Part B N° 2310 Section 4b (American Public Health et al., 2012).

5.4 Results and discussions

5.4.1 *Recirculation speed effect on non-catalytic nitrate electroreduction*

In recirculation mode, nitrate concentration was found to decrease from ca. 960 ppm down to ca. 595 ppm for 1.44 m·h⁻¹ and 610 ppm for 138 m·h⁻¹ throughput after 120 min reaction time (Figure 5.1). On the other hand, a too high recirculation speed certainly leads to surface turbulence, a less orderly renewal of the fluid and, consequently, to a decrease in yields signifying the achievement of an optimum at an intermediate speed.

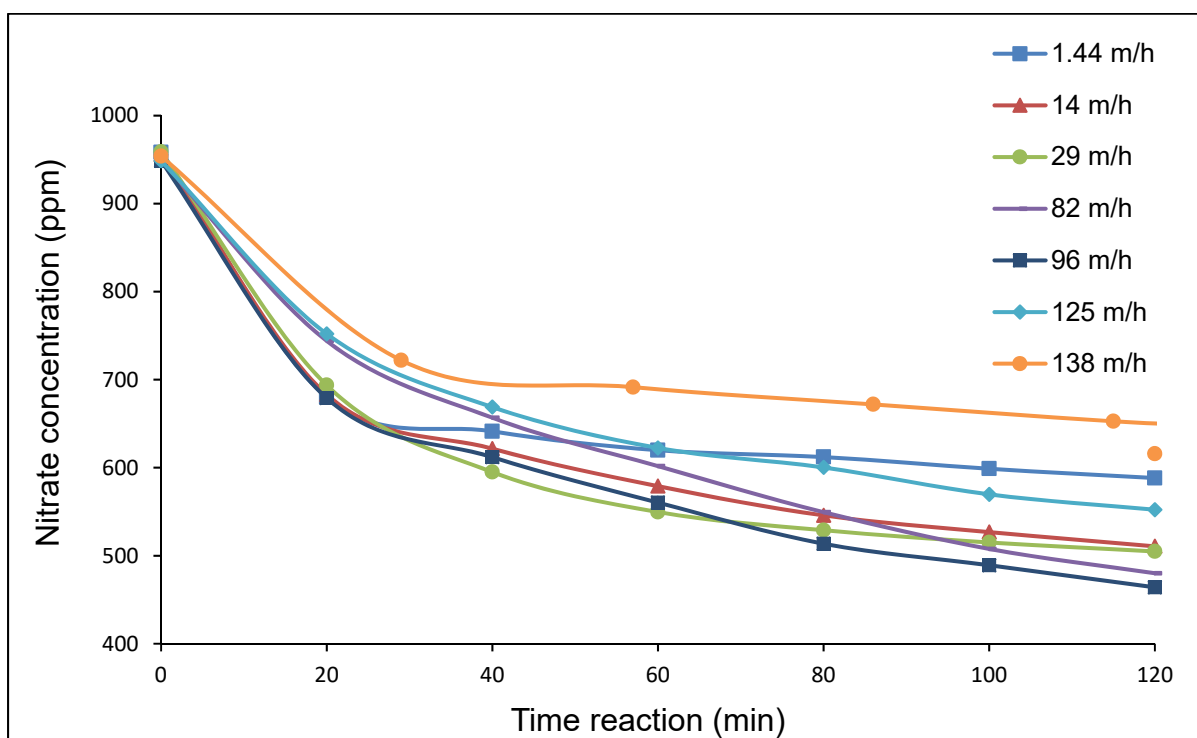


Figure 5.1 Effect of recirculation speed on nitrate electroreduction without catalyst in recirculation mode at various throughputs. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Initial pH= 6.8; Stainless steel electrodes dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm; Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V

The most pronounced decrease in nitrate concentration reached approximately 455 ppm was noticed for moderate throughput of $96 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ after 120 min in recycle mode, i.e. after ca. 6030 cycles. This accounts for only a slight improvement of the electrochemical process, as compared to the experiment achieved in static mode. The latter gave a final nitrate concentration of approximately 480 ppm in almost the same magnitude order as that of obtained with a $82 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ throughput. This result is of great importance, because it demonstrates at least the occurrence of a negative impact of a dead volume outside the inter-electrode space, justifying thereby the approach tackled in the present work. It is worth noticing that for three-fold short reaction time, a $29 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ speed gave the most pronounced nitrate concentration decay (down to 490 ppm), suggesting that the dead volume is not the only detrimental factor the investigated process. Optimization turns out to be an essential requirements for high process efficiency, but only after identifying the other detrimental parameters.

5.4.2 *Effect of different salts addition*

Salt addition produced a significant improvement of nitrate electro-reduction, inasmuch as a much more marked concentration decay as compared to the control experiment achieved at the same throughput but without salt addition (Figure 5.2). Nitrate concentration dramatically dropped down to below 400 ppm was noticed in the presence of MgCl_2 after only 40 min reaction and even below 200 ppm after 120 min under $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (**a**) and $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ throughputs (**b**) respectively. Similar effect was registered for higher recirculation speed of $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ (**Fig. S2**).

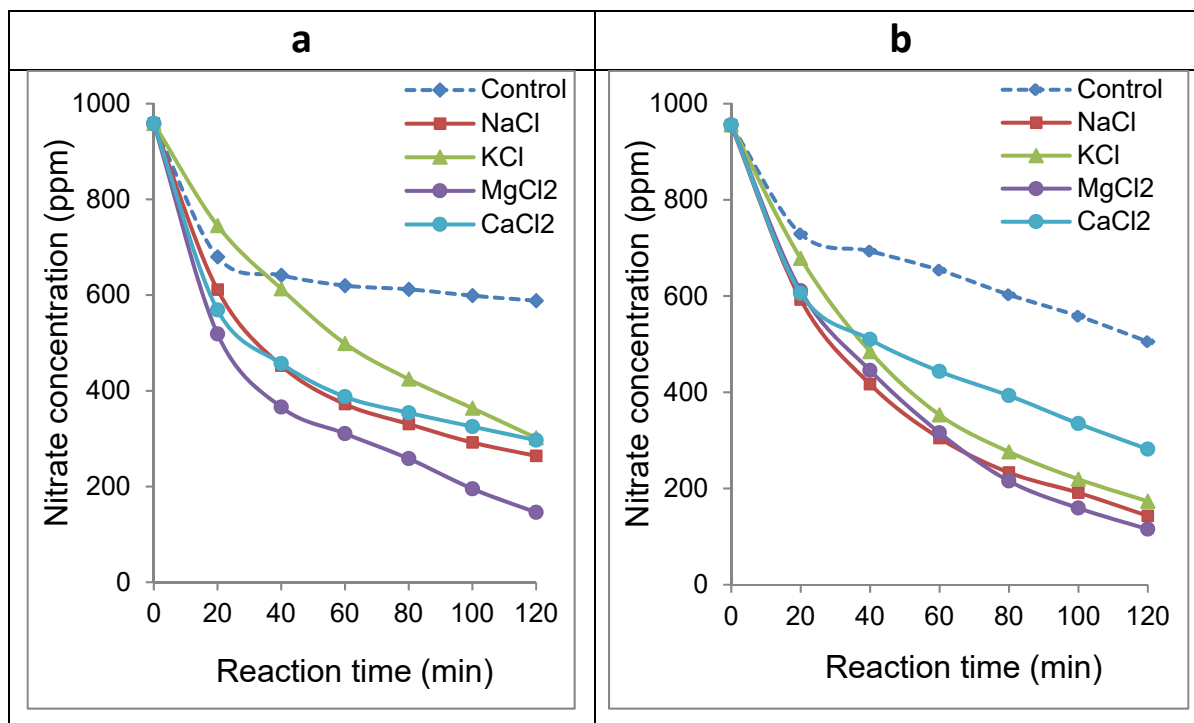


Figure 5.2 Effect of salt addition on nitrate electroreduction at different recirculation speed: a) $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, b) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm; Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment achieved at the same throughput in the absence of salt. Addition of NaCl and MgCl_2 produced the most pronounced effect, affording nitration reduction yields of 65-74 % and 85-88 %, respectively (Table 5.1). Highest process enhancement by all salt addition was registered at moderate $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ recirculation speed, indicating the occurrence of optimum throughput for maximum nitrate electro-reduction according to our previous statement.

Deeper insights in salt effect were achieved through calculations of the ionic strength (IS). As expected, aqueous MgCl_2 and NaCl solutions displayed the highest ionic strength ($9.2\cdot 10^{-3}$ and $8.5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), in contrast with those of CaCl_2 , which exhibited the lowest value ($6.6\cdot 10^{-3}$ and $3.5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). This sequence was maintained after salt addition in the reaction mixture but with ca. 3 to 5 times higher IS values.

Tableau 5.1 Effect of salt addition on current density and ionic strength under different recirculation speed.

Salt	Final Yield (%)			Current density (mA·cm ⁻²)			Salt ionic strength (10 ⁻³ mol·L ⁻¹)	
	1.44 m·h ⁻¹	53 m·h ⁻¹	138 m·h ⁻¹	1.44 m·h ⁻¹	53 m·h ⁻¹	138 m·h ⁻¹	Alone	In reaction mixture*
MgCl ₂ · 6H ₂ O	85	88	85	57.6	50.9	44.9	9.2	25
NaCl	74	86	65	57.1	53.6	48.1	8.5	24
KCl	70	83	78	41.5	50.6	58.5	6.6	22
CaCl ₂ · 2H ₂ O	70	72	54	34.8	34.7	27.0	3.5	19
None	41	43	38	33.4	23.9	17.6	-	16

* The reaction mixture displays a total ionic strength (IS) after salt addition in tap water.

Volume of the reaction mixture = 1 L; [NO₃⁻] = 1 g·L⁻¹ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5V.

The highest beneficial effect of MgCl₂ must be due to its highest IS of 25·10⁻³ mol·L⁻¹. There is no clear correlation between the IS and current density value, but except for some values, there exists a global tendency. Indeed, at least for 1.44 m·h⁻¹ and 53 m·h⁻¹ recirculation speed, the highest nitrate conversions were obtained for the highest current density, which were registered for the highest IS values (Figure 5.3).

This result was somehow expected because increasing amount of ions should result in higher current density (Enmili et al., 2016). Subsequently, strong recirculation speed are expected to reduce the contact time of ions in the inter-electrode space, thereby affecting the electrochemical process.

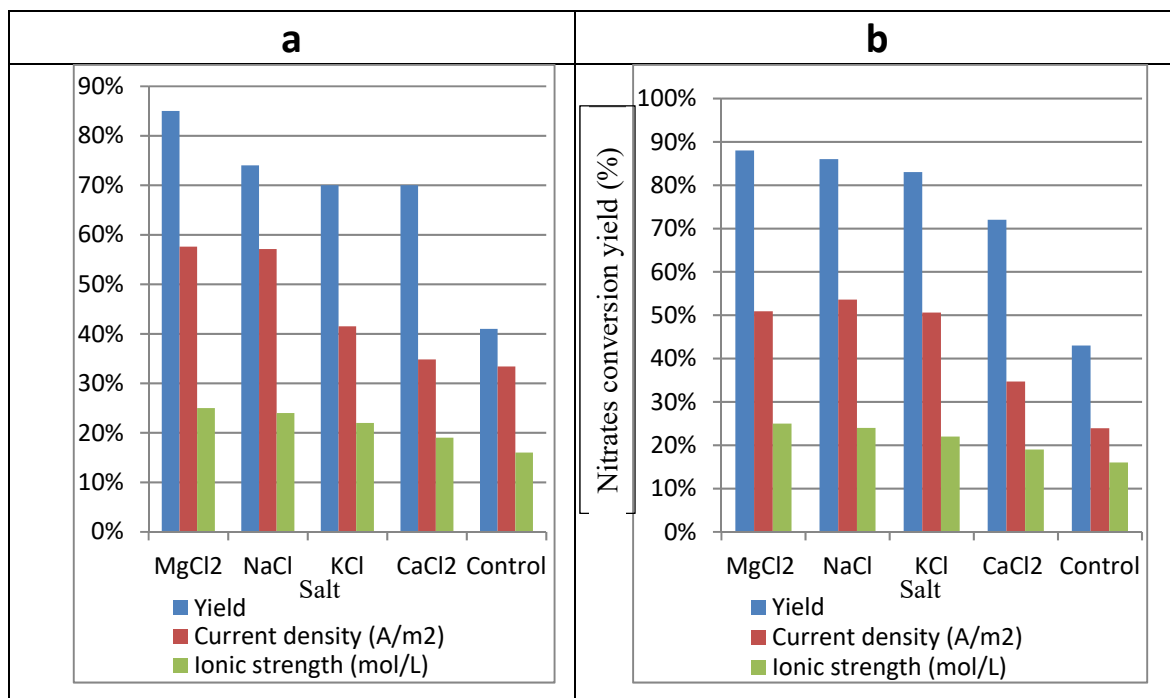


Figure 5.3 Effect of salt addition on nitrate electroreduction yield, current density and ionic strength under 1.44 m·h⁻¹ (a) 53 m·h⁻¹ (b) recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; [NO₃⁻] = 1 g·L⁻¹ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of salt.

Thus, it clearly appears that for moderate recirculation speed, the IS is a key-factor that determine nitrate conversion efficiency. Under a flow rate of 138 m·h⁻¹, surprisingly KCl displayed higher current density than MgCl₂ but lower IS value and nitrate conversion yield (**Fig. S3**). The fact that, as a common feature, MgCl₂ and NaCl produced the nitrate conversion yield under moderate recirculation speed can be explained by their highest performances in terms of IS and current density.

5.4.3 *Effect of catalyst addition*

Almost similar evolution in time of nitrate conversion was noticed with all catalyst under all investigated recirculation speed value by with more pronounced decay of nitrate concentration

1.44 m·h⁻¹ (a) and 53 m·h⁻¹ (b) recirculation speed (Figure 5.4). Interestingly, [I+M] catalyst mixture gave the fastest nitrate depletion in time, while all pure catalysts showed low performances than the very control test achieved without catalyst.

This tendency was reversed under stronger recirculation speed of 138 m·h⁻¹ (**Fig. S4**), since all the investigated catalysts produced faster and more pronounced nitrate depletion after 60-70 min reaction.

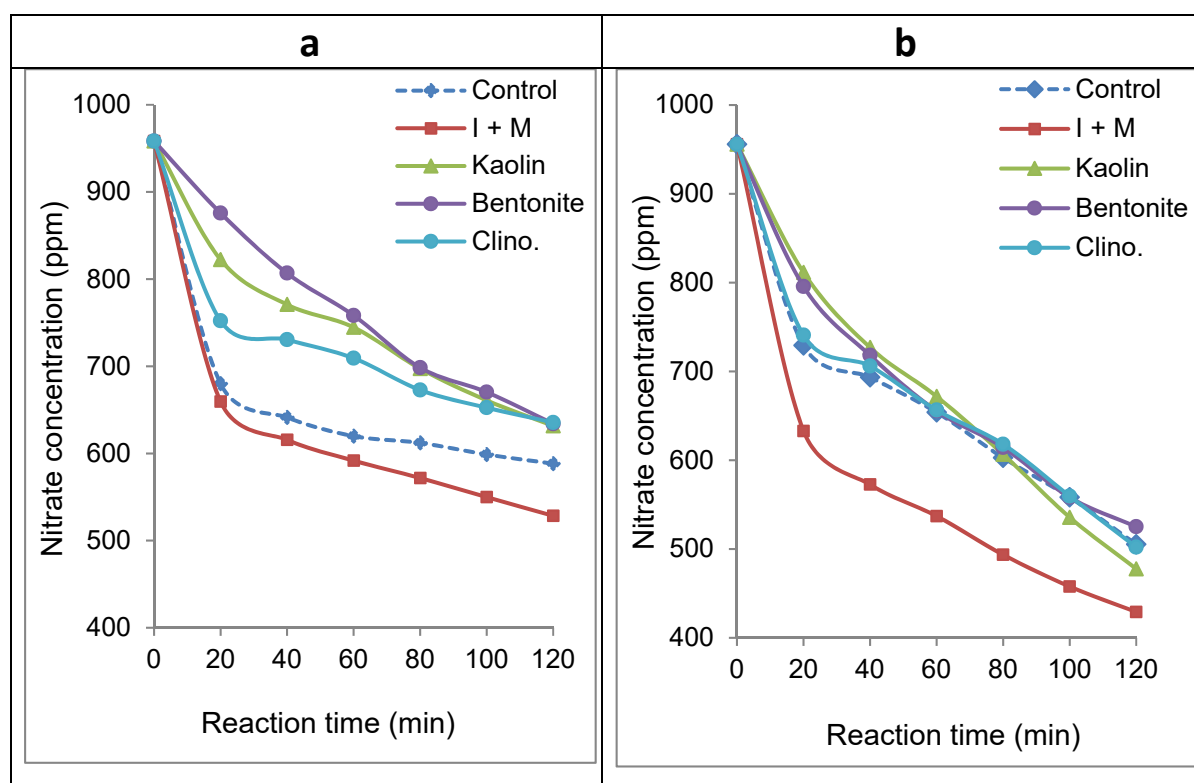


Figure 5.4 Effect of catalyst addition on the evolution in time of nitrate concentration under 1.44 m·h⁻¹ (a) and 53 m·h⁻¹ (b) recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; [NO₃⁻] = 1 g·L⁻¹ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of catalyst.

Kaolin and to a lesser extent clinoptilolite and [I+M] mixture exhibited the highest nitrate conversion level at high recirculation speed, but still remain lower than the performances obtained with [I+M] mixture at medium recirculation speed of $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. The most convenient catalyst should be crude bentonite, which can be used in its native form without purification. Nonetheless, this material turned out to be moderately effective affording nitrate conversion yield barely reaching 47 % after 120 minutes of reaction.

The occurrence of an optimum value of the recirculation speed is a common feature of all catalysts, but the value of this optimum seems to vary according each of these (Figure 5.5).

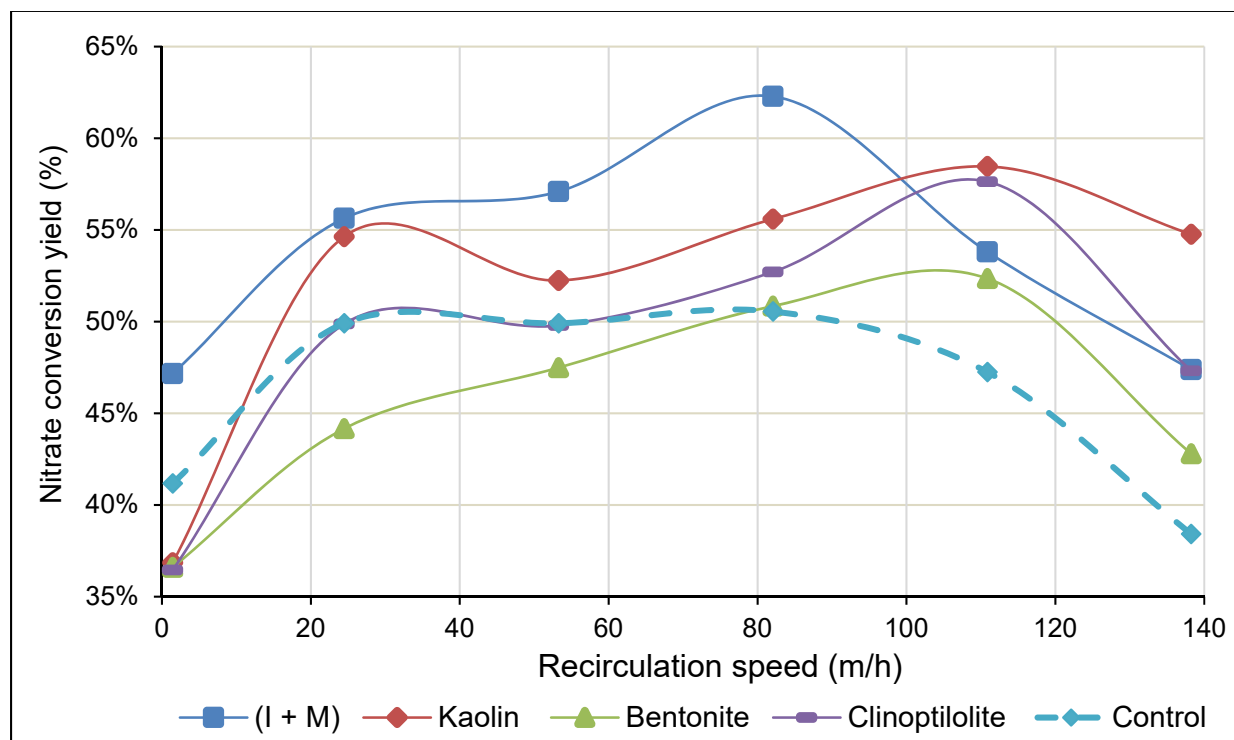


Figure 5.5 Nitrate conversion yield after 120 minutes of catalytic electroreduction versus recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5V. The control experiment was achieved at the same throughput in the absence of catalyst.

Bentonite, clinoptilolite and kaolin gave maximum nitrate conversion yield of ca. 55, 58 and 59 % around $108\text{-}112 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. [I+M] mixture showed higher maximum nitrate conversion yield

of ca. 62-63 % at lower recirculation speed of 79-82 m·h⁻¹. The higher effectiveness of 1:1 wt./wt. illite-montmorillonite mixture can be explained by the role of an optimum density of charge surface. [I+M] mixture is expected to display an intermediate cation exchange capacity (CEC) comprised between, on one hand, those of bentonite and pure montmorillonite (70–100 meq/100 g) and, on the other hand, those of illite (25–40 meq/100 g) and kaolinite (3–15 meq/100 g).

On clay mineral surfaces, increasing CEC should improve the electrostatic forces that are strongly required for both nitrate adsorption and surface catalytic reaction. These forces are expected to be proportional to the catalyst surface and subsequently to the dispersion grade of the clay particles. Optimum surface charges induce optimum surface electrostatic force, because excessive surface charges induce particle aggregation through coagulation-flocculation (Assaad et al., 2007a; Azzouz, 2010; Azzouz, 2009). This is supposed to hinder nitrate adsorption and surface reaction.

5.4.4 *Effects of acid addition*

Three series of experiments achieved in the absence of catalyst at different recirculation speeds allowed investigating the effect of acid addition (**Figure 5.6**). A first overview of the results obtained revealed the beneficial effect of HCl addition, affording the fastest and most pronounced nitrate depletion under weak recirculation speed of only 1.44 m·h⁻¹.

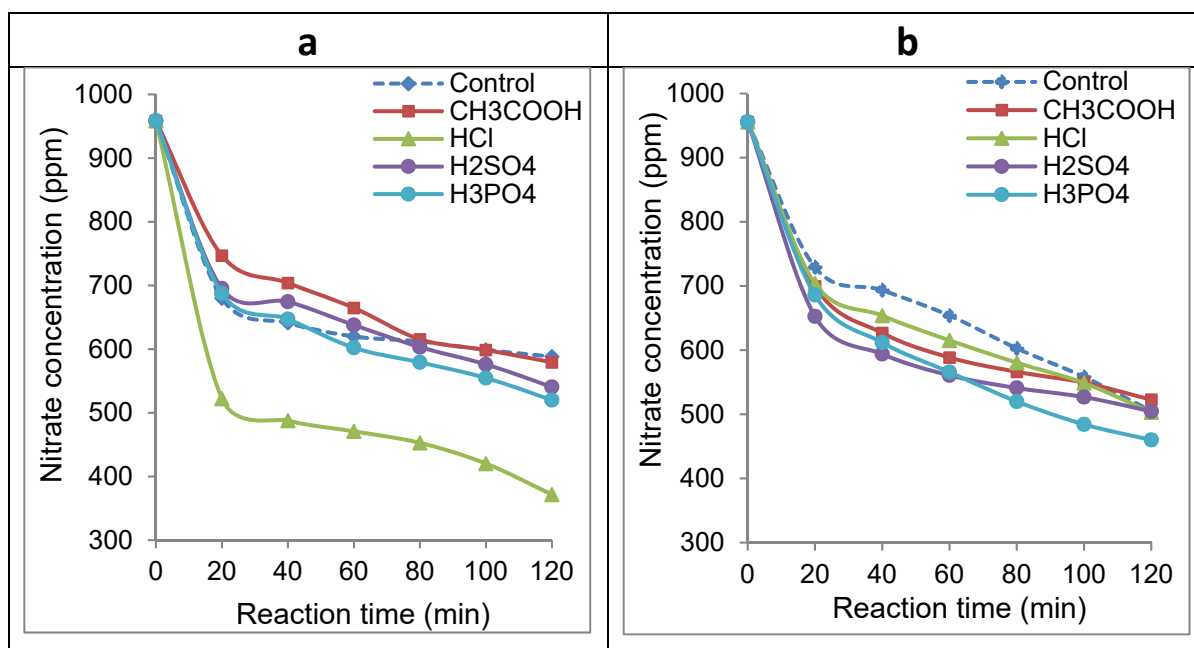


Figure 5.6 Effect of acid addition on non-catalytic nitrate electroreduction at different recirculation speeds: a) 1.44 m·h⁻¹, b) 53 m·h⁻¹. Volume of the reaction mixture = 1 L; [NO₃⁻] = 1 g·L⁻¹ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. The control experiment was achieved at the same throughput without adding acids.

Under these conditions, no relevant process improvement was noticed in the presence of other acids. Raising the recirculation speed up to 53 and even 138 m·h⁻¹ induced significant change in this tendency, inasmuch as a marked attenuation of the electrochemical process was observed for most acids added, to a lesser extent for H₃PO₄ (Figure 5.6 and S5). Deeper insights with additional measurements of the throughput revealed different optimum values depending on the added acid. Acetic and phosphoric acids gave maximum nitrate conversion yields of ca. 62 % and to a lesser extent 53-54 % for sulphuric under a recirculation speed of approximately 108-110 m·h⁻¹ (Figure 5.7).

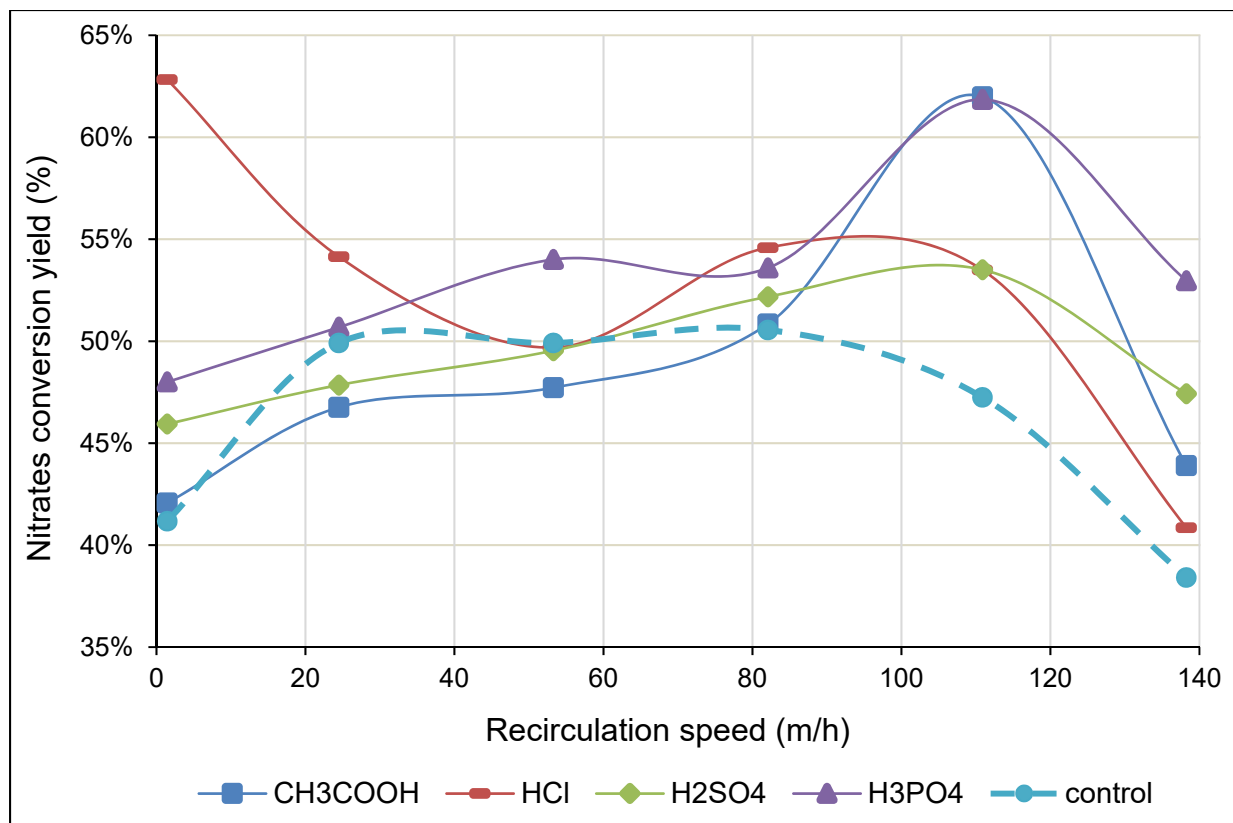


Figure 5.7 Effect of the recirculation speed on non-catalytic nitrate electro-reduction yield after 120 minutes: a) $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, b) $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ and c) $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V.

Lower maximum conversion yield of 55 % were obtained with HCl under $86\text{--}101 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ recirculation speed after 120 min of non-catalytic nitrate electro-reduction, of up to 63 % under a flow rate of $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. As a general feature, acid addition induced an increase of the IS level of up to five folds higher but lower current density as compared to that registered upon salt addition (Table 5.2). Acid addition turned out to be beneficial but mostly for recirculation speeds exceeding $86 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, providing evidence that H^+ ion play a key-role in the electrochemical process. This effect of proton was somehow expected, because these species

is supposed to reduce the detrimental effect of the formation of hydroxyl anion by most reactions.

Table 5.2 Effect of acid addition on current density and ionic strength under various recirculation speeds.

Acids	Final Yield (%)			Current density (mA·cm ⁻²)			Acid ionic strength (10 ⁻³ mol·L ⁻¹)	
	1.44 m·h ⁻¹	53 m·h ⁻¹	138 m·h ⁻¹	1.44 m·h ⁻¹	53 m·h ⁻¹	138 m·h ⁻¹	Alone	In reaction mixture*
H ₃ PO ₄	42	48	44	32.1	31.7	30.8	45	61
H ₂ SO ₄	46	50	47	18.9	19.8	18.8	20	36
HCl	63	50	41	18.1	19.1	21.3	14	30
CH ₃ COOH	48	54	53	29.9	31.4	30.2	8	24
None	41	43	38	33.4	23.9	17.6	-	16

* The reaction mixture displays a total ionic strength (IS) after acid addition.

Volume of the reaction mixture = 1 L; [NO₃⁻] = 1 g·L⁻¹ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V.

Seemingly, there exists a reverse proportionality between the efficiency of nitrate electro-reduction and acid strength. The most plausible explanation should consists in that excessive acidity strength must alter the electrodes. Here, moderately acidic species are supposed to improve nitrate electroreduction by increasing the ion current density (de Vooy, van Santen et van Veen, 2000), and to favor the ionic mobility in the solution without electrode alteration by acid attack (de Vooy, van Santen et van Veen, 2000; Safonova et Petrii, 1998). Research are still in progress in this direction.

5.5 Conclusion

The results obtained herein allow concluding that recirculation speed variation improves nitrate electro-reduction but only up to a certain level. Nitrate conversion of up to 88 % were achieved when adding MgCl_2 for a $53 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ throughput without precipitation upon alkalinity increase in time. Chlorinated salts appear to promote the electrochemical denitrification rate through enhancements of the ionic strength and current density. Illite-Montmorillonite gave highest nitrate conversion due to their optimum CEC, in agreement with previous data. The beneficial effect of acid addition in non-catalytic nitrate electroreduction appears to rather be due to much higher ionic force as compared to salt addition. An almost reverse proportionality was noticed between the process efficiency and acid strength, since weak acid gave highest nitrate conversion yields and ionic force. This is explained in terms of electrode alteration by acid attack. Deeper insights in the combined effects of the investigated factors will certainly provide valuable data for prospective clay-catalyzed water treatment technology. These results already open promising prospects for silica-rich materials for effective electro-catalytic nitrate removal in dynamic conditions.

CHAPITRE 6

DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre discute des principaux résultats découlant des différents articles en mettant en évidence leurs perspectives d'application. D'autres aspects sont abordés dans ce chapitre en complément aux trois articles, soit l'énergie, le coût et la longévité des électrodes. Des résultats non cités dans les trois articles, et qui sont complémentaires aux expériences d'enlèvement des polluants azotés sont également présentés. Finalement, des perspectives de travaux de recherche et d'éventuelles retombées complètent le chapitre.

Synthèse des articles

Chaque article fera l'objet d'une synthèse expliquant l'objectif, les résultats et la conclusion permettant de répondre ainsi aux hypothèses de recherche formulées en lien avec les objectifs. La nature scientifique et technique des journaux dans lesquels les articles ont été soumis ou publiés impose une certaine adaptation du contenu rédactionnel. En effet, les effets chimiques et physiques ainsi que les explications des mécanismes de transformation des polluants azotés (nitrates, azote ammoniacal) dans les expériences ont été mis de l'avant. Cependant, les aspects relatifs à l'efficacité énergétique, au coût et à la longévité des électrodes utilisées dans les systèmes étudiés n'avaient pas été pris en compte dans les articles. Tous ces résultats sont donc présentés dans le présent chapitre.

6.1 Synthèse de l'article 1: Aluminosilicate-catalyzed electroreduction of nitrate anion - An approach through alkalinity analysis

Le processus d'électroréduction des nitrates NO_3^- dans un milieu aqueux (eau) a été étudié en utilisant des électrodes en acier inoxydable. Les travaux réalisés visaient à valider l'hypothèse selon laquelle le processus d'électroréduction des nitrates dans un milieu aqueux (eau), lorsqu'il est combiné à des accélérateurs (sels : NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; acides : CH_3COOH , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl ; catalyseurs aluminosilicates : kaolin, bentonite, illite + montmorillonite, zéolite clinoptilolite) permet d'atteindre des performances élevées au

niveau du rendement et des économies énergétiques comparativement aux processus n'utilisant pas d'additifs.

Un système (réacteur) d'enlèvement du NO_3^- a été élaboré sur la base d'un processus d'électroréduction d'ions NO_3^- par voie électrochimique en un gaz inoffensif N_2 . Le système d'enlèvement de NO_3^- est composé de huit plaques d'acier inoxydable, séparées entre elles par une distance de 4 mm, servant d'électrodes lors des expériences d'électroréduction. Le jeu d'électrodes élaboré est alors connecté au générateur du courant, puis immergé dans la solution des nitrates à traiter. Des expériences ont ainsi été effectuées avec des concentrations données de NO_3^- dans un milieu liquide (l'eau), avec suivi périodiques de la teneur en NO_3^- dans la solution. Afin d'améliorer le rendement d'enlèvement des nitrates, des accélérateurs (sels et acides) et des aluminosilicates (argiles et zéolites) ont été ajoutés lors des essais d'électroréduction.

Les essais expérimentaux réalisés ont permis de conclure que :

- une électroréduction efficace des nitrates peut être obtenue en présence de sels de métaux-alcalins. En effet, l'ajout de 1000 mg/L de NaCl a permis d'obtenir des rendements d'élimination des nitrates allant jusqu'à 95 % après 30 à 60 minutes comparativement à 37 % de rendement pour les mêmes conditions de réaction, mais sans ajout de sel. Les NaCl et KCl ont significativement augmenté la force ionique du milieu réactionnel par rapport au témoin, ce qui explique les meilleurs rendements obtenus. Ce résultat a été produit sans précipitation de sel;
- l'électroréduction des nitrates en présence des aluminosilicates clinoptilolite, kaolinite, bentonite, illite et d'un mélange 1: 1 [illite + montmorillonite] a montré que leur capacité d'échange de cations jouent un rôle clé en fournissant des cations Na^+ et en conservant une quantité suffisante de NH_4^+ pour inhiber la formation d'ammonium;
- une approche judicieuse pour étudier la sélectivité du processus vis-à-vis de l'azote a été obtenue en évaluant le rapport d'alcalinité (R) ($\mathbf{R} = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{Formé}}}{6 \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Converti}}}$), c'est-à-dire l'alcalinité mesurée rapportée à l'alcalinité théorique résultant de la décomposition du

nitrate en azote gazeux. En d'autres termes, pour une sélectivité maximale, 1 mole de nitrate convertie devrait générer 6 moles d'hydroxyles, en supposant une électroréduction complète en azote moléculaire N_2 . Même si la production simultanée de nitrite et d'ammonium peut également entraîner des valeurs de R proches de l'unité, tout écart de ce rapport d'alcalinité (R) par rapport à l'unité est considérée comme un indicateur précis de l'apparition de réactions secondaires indésirables générant du nitrite, de l'ammonium ou d'autres produits;

- l'utilisation d'aluminosilicates a induit une amélioration du processus d'électroréduction, mais a révélé le rôle néfaste de leur capacité d'échange de cations pour la capture des cations d'ammonium, favorisant le transfert de l'équilibre chimique vers la formation d'ammonium. La saturation préalable des aluminosilicates en NH_4^+ est essentielle afin d'obtenir une activité catalytique élevée (meilleures performances d'enlèvement des NO_3^-) avec une amélioration possible de la sélectivité pour produire de l'azote N_2 . Cela ouvre de nouvelles perspectives pour les matériaux riches en silice à faible CEC impliquant une faible teneur en Al comme les sables, les tufs et autres cendres volcaniques. Les aluminosilicates saturés en ammonium peuvent être encore plus sélectifs vis-à-vis de l'azote en fournissant la quantité nécessaire de cations NH_4^+ qui permet d'inverser le décalage de l'équilibre chimique contre la formation d'ammonium.

6.2 Synthèse de l'article 2: Electrochemical treatment of ammonium-rich wastewaters - Catalytic activity of natural clays and zeolites

La transformation électrochimique de l'ammonium (NH_4^+) a été étudiée en utilisant la zéolite (clinoptilolite) saturée par du NH_4^+ (NH_4^+ --CLI) et des électrodes en cuivre-nickel (Cu-Ni). Les travaux réalisés visaient à valider l'hypothèse selon laquelle l'accumulation à haute concentration de NH_4^+ fixé sur un milieu solide (zéolite) immergé permet de rendre son processus d'enlèvement par voie électrochimique plus efficace en comparaison avec la même concentration d'azote ammoniacal diffus en milieu liquide.

Un système (réacteur) d'enlèvement du NH_4^+ a été élaboré sur la base d'un processus d'échange d'ions sur zéolite (clinoptilolite) pour fixer le NH_4^+ et d'une conversion par voie électrochimique du NH_4^+ fixé en un gaz inoffensif N_2 . L'aspect innovant de cette approche réside dans l'incorporation de la zéolite directement au sein du jeu d'électrodes (entre les électrodes) composé d'un alliage Cu-Ni (anode et cathode). L'élimination de NH_4^+ et la régénération de la zéolite peut ainsi se produire au même moment sans recourir à d'autres traitements tertiaires. Des expériences ont ainsi été effectuées avec une concentration donnée de NH_4^+ dans un milieu liquide (l'eau) et d'autres dans un milieu solide (clinoptilolite saturée en NH_4^+), avec suivi périodique de la teneur en NH_4^+ de la clinoptilolite ou de la solution.

Les résultats obtenus montrent une diminution quasi linéaire de la concentration de NH_4^+ en l'absence de zéolite (clinoptilolite), ce qui suggère une décomposition électrochimique d'ordre zéro du NH_4^+ en solution. L'incorporation de clinoptilolite saturée en NH_4^+ dans le mélange réactionnel a induit une augmentation marquée de la diminution de la concentration en NH_4^+ par rapport à la réaction où le NH_4^+ est libre en solution. En effet, à quantité égale de NH_4^+ impliqué (700 mg- NH_4^+), le rendement de conversion électrochimique du NH_4^+ fixé sur la zéolite a été de l'ordre de 72 % après 180 min de réaction contre seulement 46 % lorsque NH_4^+ est libre en solution. Ces résultats confirment ainsi l'hypothèse énoncée auparavant.

D'autres additifs ont été testés en complémentarité des essais réalisés. En effet, des sels monovalent (NaCl , KCl) et bivalent ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés au sein du réacteur (avec et sans clinoptilolite) dans le but d'évaluer l'effet des produits sur le processus d'enlèvement du NH_4^+ . D'autres produits ont également été ajoutés, en l'occurrence des acides faibles tels que le CH_3COOH et le H_3PO_4 , ou encore des acides forts tels que H_2SO_4 et HCl .

De manière générale, les résultats ont montré le rôle bénéfique de l'anion chlorure (Cl^-) et des milieux faiblement acides en utilisant différents sels et acides comme additifs. En effet, plus de 98 % du NH_4^+ fixé par la clinoptilolite (sur une durée de 180 min) a pu être converti en N_2 , avec une conversion en parallèle en nitrates de moins de 2 %. La décomposition du NH_4^+ suit une cinétique de second ordre en présence de clinoptilolite seule et de premier ordre lorsque

du NaCl est ajouté. En présence de CH_3COOH (acide faible), l'abattement du NH_4^+ a été de l'ordre de 98 % après 180 min de réaction électrochimique. La transformation du NH_4^+ en présence de CH_3COOH correspond à une cinétique de second ordre dans toute la plage de temps de réaction, mais avec des changements dans la constante de vitesse.

Les travaux réalisés ont également permis de conclure que :

- les milieux sans chlorure et faiblement acides, en plus d'être bénéfiques à la réaction d'électro-conversion du NH_4^+ , n'impliquent pas de polluant de chlore et ne produisent pas d'attaque acide sur la zéolite;
- les effets tampons de la zéolite et des espèces acides (qui maintiennent la réaction de surface avec NH_4^+ adsorbé en contrôlant la protonation de la zéolite et la libération de NH_4^+) pourraient être aussi à l'origine de l'efficacité de ce nouveau processus d'électro-conversion du NH_4^+ avec la clinoptilolite.

En résumé, l'utilisation d'une zéolite peu coûteuse telle que la clinoptilolite comme réservoir de NH_4^+ apparaît comme une voie intéressante qui permet d'éviter l'étape de régénération chimique de la zéolite tout en favorisant la transformation simultanée du NH_4^+ en N_2 et en minimisant la production de nitrates.

6.3 Synthèse de l'article 3 : Effective nitrate removal via aluminosilicate-catalysed electroreduction in recirculation mode

Le processus d'électroréduction des nitrates NO_3^- en régime dynamique a été étudié en utilisant des électrodes en acier inoxydable. Les travaux réalisés visaient à valider l'hypothèse selon laquelle le processus d'électroréduction des nitrates en régime continu (système dynamique) améliore l'efficacité du système en augmentant le rendement et en réduisant la consommation énergétique. Les travaux visaient également à déterminer le rôle intrinsèque des accélérateurs (sels) et des catalyseurs aluminosilicates dans l'électroréduction des nitrates. À cette fin, une étude comparative a été réalisée en utilisant deux sels monovalents (NaCl, KCl)

et deux sels bivalents ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et quatre aluminosilicates, à savoir trois matériaux argileux (kaolin, bentonite, l'illite + montmorillonite) et une zéolite (clinoptilolite).

Un système (réacteur) d'enlèvement des nitrates en régime dynamique a été élaboré sur la base d'un processus d'électroréduction des ions NO_3^- par voie électrochimique en un gaz inoffensif N_2 . Le système d'enlèvement de NO_3^- est composé de huit plaques d'acier inoxydable (chacune séparées de 4 mm) servant d'électrodes lors des expériences d'électroréduction, ainsi que d'une pompe péristaltique assurant la circulation de la solution. Le jeu d'électrodes élaboré est alors connecté au générateur du courant, puis immergé dans la solution de nitrates à traiter. Des expériences ont ainsi été effectuées à des vitesses de recirculation différentes, avec suivi périodique de la teneur en nitrates dans la solution. Des accélérateurs (sels et acides) et des aluminosilicates (argiles et zéolite) ont ensuite été testés lors des essais d'électroréduction afin d'évaluer leur contribution potentielle au processus d'enlèvement des nitrates.

La variation de la vitesse de recirculation de la solution de nitrates influence significativement l'efficacité de la réduction électrochimique des nitrates. En effet, l'imposition d'une vitesse de recirculation augmente le rendement de la dénitrification électrochimique des nitrates comparé à une dénitrification en régime statique. Ceci pourrait s'expliquer par le renouvellement rapide de la couche de fluide à proximité des électrodes. Dès qu'une couche de fluide contenant des nitrates entre en contact avec l'électrode, les réactions d'enlèvement se déclenchent diminuant ainsi la concentration des nitrates dans cette couche et, par conséquent, le rendement du procédé. Toutefois, le renouvellement de fluide achemine une nouvelle couche de fluide concentrée en nitrates, ce qui augmente alors le rendement des réactions d'élimination des nitrates. Les réactions d'enlèvement des nitrates sont ainsi maintenues au maximum au fur et à mesure que la couche de fluide se renouvelle, rendant le processus d'élimination des nitrates optimal. À l'opposé, une vitesse de recirculation trop élevée conduit certainement à de la turbulence de surface, un renouvellement du fluide moins ordonné et, conséquemment, à une diminution des rendements signifiant l'atteinte d'un optimum à une vitesse intermédiaire.

Comme attendu, les accélérateurs chimiques (sels monovalents et bivalents) (NaCl , KCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont montré une activité catalytique dans l'électroréduction des nitrates à différentes vitesses de recirculation en régime dynamique. En effet, l'ajout de sels augmente l'efficacité d'enlèvement électrochimique des nitrates, ce qui a permis d'obtenir des abattements des nitrates atteignant 88 % sur une durée de 180 min en présence de MgCl_2 pour une vitesse de recirculation de $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ et une concentration de $1000 \text{ mg} \cdot \text{NO}_3^-/\text{L}$ ($225 \text{ mg-N-NO}_3^-/\text{L}$), comparativement au rendement du témoin qui ne dépasse pas 47 % sur la même durée. Les résultats ont montré que l'ajout de sels améliore la force ionique du milieu aqueux avec une alcalinité croissante au fil du temps, et ce, sans conduire à une précipitation. La force ionique et la densité de courant influencent directement l'enlèvement électrochimique des nitrates, et ce, peu importe la vitesse de recirculation étudiée. En effet, plus la force ionique et la densité du courant sont élevées, plus l'enlèvement des nitrates est élevé. L'ajout d'acide influence légèrement la réduction électrochimique quel que soit la vitesse de recirculation. En effet, les rendements d'électroréduction obtenus lors de l'ajout des différents acides dans ce système dynamique n'ont pas été particulièrement concluants comparé à la réduction électrochimique des nitrates sans ajout d'acide.

L'ajout d'argile a eu une influence positive sur l'abattement des NO_3^- en système dynamique. En effet, en raison de la capacité d'échange cationique élevée de la montmorillonite, les catalyseurs illite + montmorillonite (I + M) ont offert des performances de réduction plus élevées atteignant les 62 % sur une durée de 180 min par rapport aux autres catalyseurs (bentonite, kaolin, clinoptilolite) qui ne dépassent pas les 56 % sur la même durée. Ce rendement est obtenu pour une vitesse de recirculation d'environ $82 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Cependant, le renouvellement de la couche de fluide (près des électrodes) à cette vitesse de recirculation n'a pas eu le même impact lorsque le kaolin, la bentonite ou la clinoptilolite ont été utilisés. Une vitesse plus élevée (fournissant un renouvellement de couche de fluide plus important) est requis pour de meilleures performances. Par conséquent, la vitesse de $111 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ est celle qui a offert les meilleurs rendements pour les argiles et la zéolite.

6.4 Dégradation des électrodes

Comme indiqué au Chapitre 2 *Approche méthodologique*, l'intérêt lié à l'utilisation des électrodes en acier est apparu avec l'avancement du projet. Lors des réactions d'élimination électrochimique des polluants azotés, les électrodes en acier subissent une dégradation engendrant des résidus de la corrosion considérés comme indésirables. Cependant, ceux-ci peuvent être valorisés pour leur contenu en fer pour l'élimination d'un autre nutriment aussi nocif pour l'environnement que l'ammonium lorsque rejeté en quantité excessive dans le milieu aquatique, soit le phosphore. Les résidus de la corrosion des électrodes en acier ont ainsi été testés pour leurs propriétés coagulantes en vue de traiter le phosphore. De même, la dégradation des électrodes a également été évaluée afin, d'une part, d'estimer leur durée de vie et, d'autre part, de déterminer le potentiel d'apport en produit coagulant.

6.5 Essais de coagulation-floculation

Des essais de coagulation-floculation (jars-tests) ont été effectués dans le but de tester l'efficacité du résidu issu de la corrosion des électrodes en acier durant les réactions d'élimination des polluants azotés. Afin de vérifier cette efficacité, le résidu (contenant le fer) découlant de la corrosion des cathodes et des réactions qui s'en suivent a été comparé avec un coagulant commercial et ce, sur la base de l'enlèvement du phosphore (phosphates) de l'eau. La concentration initiale du phosphore lors des essais était de 4 mg-P/L. La Figure 6.1 présente la variation des concentrations résiduelles de phosphore suite à l'ajout des différentes concentrations de résidu de corrosion (et de floculant) issus des expériences d'électroréduction en comparaison avec un coagulant commercial (sulfate ferrique). Trois types de résidus ont été ajoutés (résidu de fer, résidu de fer + NaCl et résidu de fer + H₂SO₄). Ces résidus ont été ajoutés sur la base d'équivalent de concentration en fer.

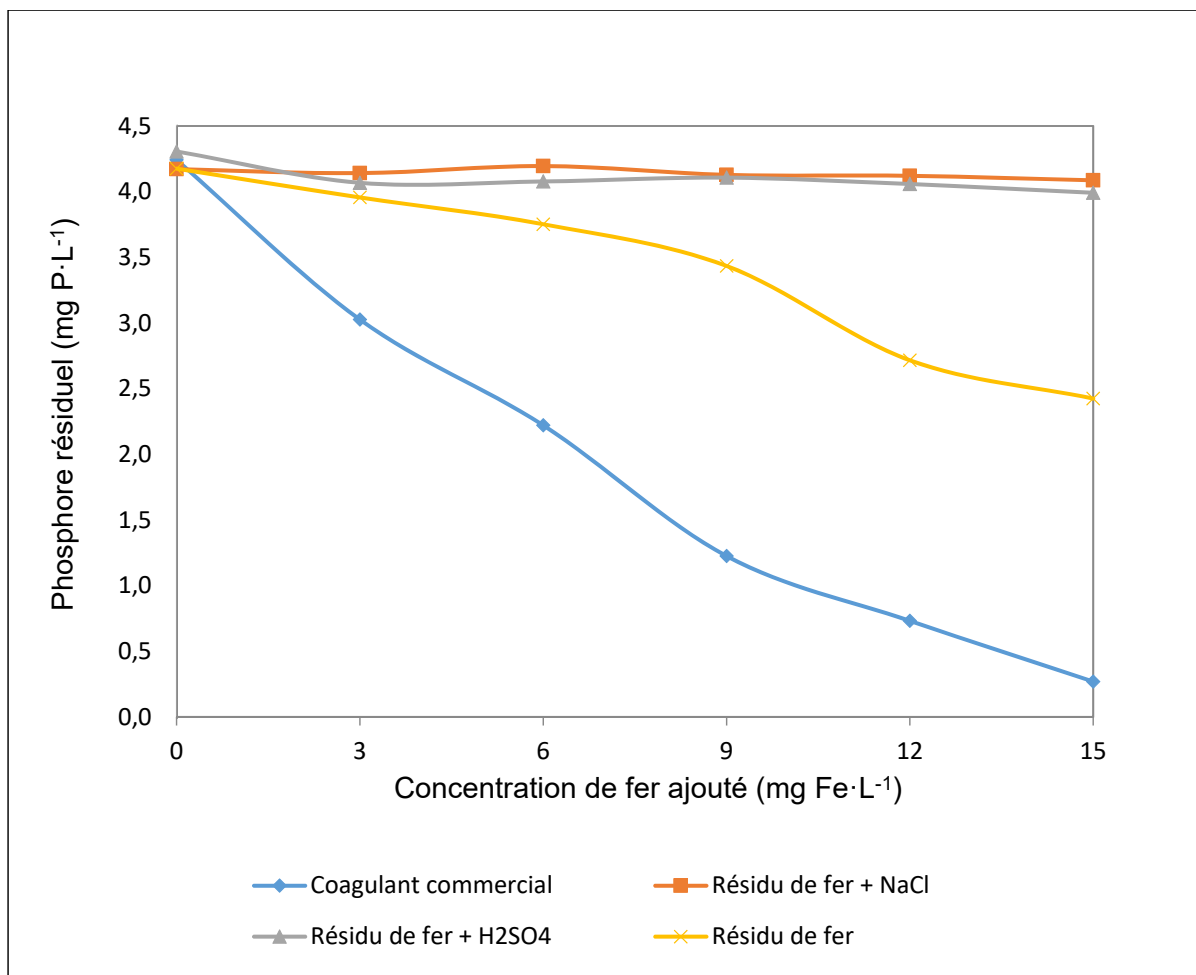


Figure 6.1 Concentration du phosphore précipité en fonction de la concentration du fer
($C_{\text{Phosphore initiale}} = 4 \text{ mg-P/L}$)

L'ajout du coagulant commercial (sulfate ferrique) à une concentration de 15 mg-Fe/L, réduit la concentration en phosphore à 0.26 mg-P/L. Ce coagulant permet alors d'obtenir un rendement de 94 %. La courbe étant assez linéaire, la quantité requise de coagulant s'établit à près de 4.0 mg Fe/mg P, ou encore 2.22 mol Fe/mol P. La solution provenant de la réaction électrochimique sans ajout de sel ni d'acide permet la réduction du phosphore à une valeur de 2.4 mg-P/L lorsque la concentration en fer est fixée à 15 mg-Fe/L, soit un rendement de 41 %. Cela équivaut à près de 9.5 mg Fe/mg P, ou encore 5.3 mol Fe/mol P. Les quantités requises pour atteindre une cible typique de 1 mg P/L dans l'eau résiduelle (souvent exigé dans les stations d'épuration québécoises) peut être respectivement établies à 12 mg Fe/L et 29 mg P/L

pour le coagulant commercial et le coagulant à base de résidus. Les solutions coagulantes issues des réactions en présence de sel et d'acide sulfurique n'arrivent pas à agir comme un coagulant commercial. Ils n'abattent au mieux que 3 % de la concentration en phosphore pour toute la gamme de concentration en fer ajoutée, valeur qui correspond davantage aux fluctuations des expériences et aux erreurs des mesures qu'à un effet réel. La présence de trace d'acide ou de sel dans la solution d'hydroxyde de fer ne peut expliquer à eux seuls le blocage du pouvoir coagulant des composées ferriques en solution. En effet, toutes les solutions (avec ou sans additif) ont un pH assez similaire, soit un pH de près de 13.0 à la fin des réactions électrochimiques. L'acide est complètement neutralisé à la fin de la réaction et les sels facilitent normalement la coagulation puisqu'ils augmentent la force ionique et compriment la double couche des colloïdes (Rossini et al., 1999). La forme chimique du fer présente dans ces solutions (hydroxydes de fer), peu encline au processus de coagulation, expliquerait cette inefficacité. La seule explication probable provient du fait que les hydroxydes de fer produits lors des réactions d'électroréduction réagissent avec les additifs (sels et acides), donnant naissance à d'autres formes de complexe chimique de fer [FeCl_3 , FeS , Fe_2S_3 , $(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ etc.] (Weber et al., 2011) dépourvu de tout pouvoir de coagulation. Les résultats obtenus pour la solution coagulante sans ajout de sel ni d'acide à 15 mg-Fe/L révèlent un certain abattement du phosphore (41 % de l'efficacité du coagulant commercial) et montrent ainsi une alternative aux coagulants commerciaux, bien que la quantité requise s'avère plus importante pour atteindre une cible de phosphore résiduelle dans l'eau traitée (ex. : 1 mg P/L).

6.6 Coûts engendrés

Dans le but d'évaluer l'énergie consommée durant les essais d'enlèvement de nitrates menée dans ce projet, le paramètre énergétique E a été calculé. L'énergie consommée a ainsi été rapportée à 1 g de nitrates éliminés (en kWh/g-N_{éliminé}) selon l'équation suivante :

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \cdot 0.278 \cdot 10^{-6} \quad (6.1)$$

où :

E : énergie consommée (kWh/g-N_{éliminé});

U : potentiel ou voltage (V);

m : masse éliminé des nitrates en (g-N_{éliminé});

I : intensité du courant (A);

t : temps (s).

Cette équation d'énergie est fonction du potentiel appliqué, de l'intensité du courant ainsi que la durée de l'expérience. En lien avec la durée de l'expérience, elle permet d'associer un coût à la réaction électrochimique ramenée à la quantité d'azote N transformée (en g). De plus, un autre paramètre a été pris en compte dans l'évaluation économique, soit la perte de masse des électrodes (en g) qui constitue un consommable des réactions électrochimiques. Finalement, l'exploitation des résidus de fer issue des réactions électrochimiques peut également être utilisé comme coagulant, en remplacement d'un coagulant commercial, permettant de réaliser des économies sur le coût total de traitement des polluants azotés et du phosphoré.

Les résultats du tableau 6.1 démontrent que les expériences d'élimination (de nitrate et de phosphate) sans additifs (sel ou acide) permettent l'obtention des plus faibles coûts. Puisque l'eau potable de la Ville de Montréal a été utilisée pour effectuer ces expériences de traitement, les réactions chimiques dans la cellule ont créé des dépôts de calcaire (tartre) sur les plaques (anode-cathode) de la cellule diminuant ainsi la densité des réactions électrochimiques d'enlèvement de l'azote. Ce phénomène exige un lavage régulier (détartrage) après une dizaine d'expériences. On constate que le détartrage des plaques (à l'acide et à la base) après une série d'essai diminue légèrement le coût de l'énergie consommée et le coût de la perte en poids des électrodes. Cependant, du point de vue industriel, la fréquence du détartrage des électrodes peut mener à une augmentation des coûts de main-d'œuvre et des réactifs.

Tableau 6.1 Estimation du coût total du traitement combiné (enlèvement de nitrates et du phosphore) en dollar canadien

Essais	Énergie consommée·10 ⁻⁵ (kWh/g-N)	Coût de l'énergie·10 ⁻³ (CAD)	Coût de la perte en poids (CAD)	Coût récupéré en coagulation (CAD)	Coût total de l'essai (CAD)	Rendement d'enlèvement de nitrates (%)	Rendement d'enlèvement du phosphore (%)
Témoin	5.61	0.39	0.01	0.0053	0.40	48	42
Témoin (après décapage des électrodes)	5.20	0.36	0.004	0.0011	0.37	49	-
NaCl	7.66	0.55	0.26	-	0.81	92	2
CH ₃ COOH	8.34	0.60	0.09	-	0.69	75	4
H ₂ SO ₄	7.71	0.55	0.22	-	0.77	73	6

N.B. Le calcul de coûts est basé sur les valeurs suivantes : énergie : 0.07 \$/kWh; acier : 30 \$/kg; fer (sulfate ferrique) : 2 \$/kg. Par ailleurs, les coûts générés par l'utilisation des acides ou des sels n'ont pas été pris en compte, et ce, en raison des faibles quantités utilisées.

L'utilisation des sels et d'acides dans ce traitement de l'azote et du phosphore augmentent de 38 % les quantités d'énergie consommée par rapport au témoin en raison du haut ampérage atteint (mobilité ionique élevée) et de l'importante masse des nitrates réduites, et d'environ 200 % le coût de l'essai en raison de la perte accentuée de poids des plaques. Cette perte intensive du poids des plaques n'est pas compensable en coagulation du phosphore. En effet, les solutions coagulantes contiennent des hydroxydes de fer apparemment peu disponible à la coagulation (faible pouvoir coagulant). Concernant la réaction d'enlèvement de l'azote, l'ajout des sels ou d'acides permettent l'atteinte d'un rendement de près de 75 % sur une durée de deux heures de réaction seulement, mais leurs coûts à l'échelle industrielle sont plus élevés. Les expériences de traitement de l'azote et du phosphore avec des sels ou acides sont plus coûteux en consommation d'énergie que ceux sans additifs. Ceci est dû à l'intensité du courant qui est plus élevée. Le coût du traitement en présence d'acide acétique est particulièrement supérieur à ceux en présence de sels ou d'acide sulfurique puisqu'il ne permet d'enlever que 35 % des nitrates présents dans l'eau, en plus de son pouvoir coagulant quasi-nul dans l'expérience de traitement du phosphore.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la valorisation du précipité de fer issue des électrodes est variable selon les conditions. L'utilisation de la technique d'électroréduction pour le traitement des eaux sous certaines conditions (p. ex. : potentiel appliqué : 5 V; distance entre électrodes : 4 mm; type de métal des électrodes : acier inoxydable) permet d'atteindre un rendement aux alentours de 50 % sans l'utilisation d'un additif (catalyseurs) ou d'accélérateurs. L'inconvénient de ce procédé est la dégradation des électrodes lors des réactions d'électroréduction des nitrates. Cette dégradation occasionne la perte en poids des électrodes et par conséquent un précipité de fer contenant plusieurs complexes d'hydroxydes de fer [Fe(OH), Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, etc.]. Ces masses ferriques, comme démontré précédemment, peuvent servir de coagulant pour l'enlèvement du phosphore présent dans les eaux usées.

Les résultats montrent que l'utilisation des sels et des acides mènent à des rendements significatifs, mais accentuent la corrosion des électrodes libérant des formes de fer non fonctionnelles en coagulation. Outre cela, les performances des plaques sont souvent altérées par l'action de sel et d'acide. La réutilisation en coagulation du fer précipité des cathodes lors des réactions électrochimiques (sans ajout d'additif) est une solution valorisante bien que partiellement performante, venant diminuer des coûts de traitement par la substitution des coagulants commerciaux. S'ajoute à cela la durée de vie théorique des plaques qui, selon les résultats, est estimée à environ 2000 h (83 jours). Ceci constitue un avantage puisqu'il garantit également une réutilisation du fer précipité pour une coagulation sur une longue durée.

6.7 Énergie consommée (régime dynamique NO₃⁻)

Cette section permet de mettre en évidence la consommation d'énergie de chaque expérience d'électroréduction des nitrates menée en régime dynamique. En effet, les expériences ont été effectuées en rapport avec plusieurs variables dont la vitesse de recirculation, les sels et les argiles. Chaque paramètre a son effet sur la consommation d'énergie durant l'élimination des nitrates. Afin de cibler les valeurs influentes des vitesses de recirculation utilisées, seulement trois ont été pris en compte dans ce calcul d'énergie consommée, soit 1.44, 53 et 138 m·h⁻¹.

Semblablement au paragraphe précédent, l'énergie consommée est fonction du potentiel, de l'intensité, de la durée d'alimentation et de la quantité en gramme de nitrates réduits lors du processus de traitement.

D'après le Tableau 6.2, de manière générale, les énergies consommées lors des expériences réalisées sur les témoins (sans ajout) aux différents vitesses (1.44, 53, 138 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) sont moins importantes que celles incluant les différents réactifs. D'un autre côté, une légère diminution de l'énergie consommée avec l'augmentation de la vitesse est constatée. Les consommations d'énergies varient de 19.3 à $21.9\cdot 10^{-5} \text{ kWh/g-NO}_3^-$, ce qui s'avère peu significatif compte tenu des incertitudes.

Tableau 6.2 Tableau regroupant les énergies consommées par g-NO_3^- réduit pour les différents réactifs utilisés et pour les vitesses 1.44, 53 et 138 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$

Énergie consommée $\cdot 10^{-5}$ (kWh/g- NO_3^-)												
1.44 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$												
Sans ajout (témoin)	Sels				Argiles et zéolites				Acides			
	MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl ₂	I+M	Kaolin	Bento.	Clino.	CH ₃ COOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
21.9	26.4	27.6	23.5	19.5	28	36.6	34.6	32.6	29.3	11.5	16.9	27.2
53 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$												
Sans ajout (témoin)	Sels				Argiles et zéolites				Acides			
	MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl ₂	I+M	Kaolin	Bento.	Clino.	CH ₃ COOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
19.7	22.5	24.5	24.1	19.2	23.9	24.6	26.8	21.4	28.7	15.7	16.3	23.8
138 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$												
Sans ajout (témoin)	Sels				Argiles et zéolites				Acides			
	MgCl ₂	NaCl	KCl	CaCl ₂	I+M	Kaolin	Bento.	Clino.	CH ₃ COOH	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
19.3	20.8	25.4	26.6	20.1	29.8	26.7	29.6	26.7	28.4	21.6	16.2	23.5

Les résultats montrent que les essais réalisés avec l'ajout des argiles ou des acides en particulier (CH₃COOH et H₃PO₄) sont plus coûteux en termes de consommation d'énergie que ceux sans ajout. En effet, pour l'acide acétique et l'acide phosphorique, la consommation d'énergie varie de 27.2 à $29.3\cdot 10^{-5} \text{ kWh/g-NO}_3^-$ alors que celle concernant les argiles ou la zéolite l'énergie varie de 28 à $36.6\cdot 10^{-5} \text{ kWh/g-NO}_3^-$. Cette consommation d'énergie avec des

réactifs qui atteint parfois le double de l'énergie consommée pour les témoins entraîne un coût élevé pour une application industrielle, auquel s'ajoute le coût des réactifs.

En ce qui concerne les sels, les essais indiquent une consommation en énergie nettement inférieure comparés aux autres réactifs dont les argiles et les acides (à l'exception du HCl et du H₂SO₄) avec une énergie consommée variant de 19.2 à $27.6 \cdot 10^{-5}$ kWh/g-NO₃⁻. Ceci est dû à un fort courant induit par les ions provenant des sels. Afin d'expliquer la différence nette entre l'effet des sels et celui des acides ou argiles sur les essais d'électroréduction des nitrates, l'équation (6.2) de l'énergie consommée utilisée peut apporter des explications. En effet, selon cette équation, plus le traitement est efficace, moins l'énergie consommée est importante pour un potentiel électrique équivalent (V); le potentiel appliqué dans la réaction conditionne alors directement l'enlèvement des nitrates. Cependant, une forte mobilité ionique peut aussi bloquer l'augmentation du courant et par conséquent influencer la consommation de l'énergie de la réaction tout autant que le potentiel appliqué. L'explication la plus probable du phénomène vient de la présence d'une forte énergie électrochimique provenant des différentes réactions (réactions d'électroréduction des nitrates et réactions parasites) qui augmente l'intensité du courant. La réduction des nitrates n'est pas la seule réaction produite; plusieurs autres réactions se produisent au contact de ces électrodes, principalement la réaction d'électrolyse de l'eau (équations 1.29 et 1.30). En tenant compte du principe de l'oxydo-réduction, un réducteur est oxydé sur l'anode et libère des électrons. Ces électrons sont attirés par cette anode puis envoyés dans le circuit extérieur. Un oxydant est réduit au même moment sur la cathode par le biais des électrons présents dans l'électrode. Ce mouvement intense crée un courant électrique. Cependant, en y imposant une tension grâce à un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées. En d'autres termes, il s'agit de réactions non désirées (parasites) qui se produisent et qui consomment une partie de l'énergie. Il est donc logique d'avancer que, malgré un faible rendement de réduction, la forte énergie produite en présence d'argile, de zéolite ou d'acide pourrait être simplement due à la présence d'un grand nombre de réactions. Ces réactions dépendent du potentiel imposé, de la vitesse de recirculation ainsi que du réactif présent dans la solution.

6.8 Énergie consommée et coût total (électroconversion du NH_4^+)

L'enlèvement de l'azote ammoniacal par voie électrochimique et en utilisant la zéolite comme réservoir d'accumulation des NH_4^+ a été exploré d'un point de vue analytique et énergétique. Le volet analytique développant les mécanismes des réactions d'électro-conversion des NH_4^+ en N_2 (et supporté par l'interprétation des résultats) a été détaillé dans le deuxième article scientifique. Cependant, la partie explorant l'énergie et le coût n'a pas été abordée dans cet article. La présente section sera consacrée à l'analyse des variations de l'énergie consommée durant les réactions d'électroconversion des NH_4^+ par rapport aux paramètres de ces réactions. L'étude de l'énergie consommée est limitée aux réactions des essais témoins (sans réactifs) avec l'azote fixé au niveau de la zéolite ou libre dans la solution, ainsi qu'aux réactions avec des additifs tels que le sel NaCl et l'acide HCl. Le NaCl et le HCl ont été choisi parmi les autres sels et acides testés lors des essais d'électroconversion de l'azote ammoniacal, car ils sont représentatifs des autres réactifs testés que ce soit au niveau du rendement que de la vitesse des réactions. En plus de ces ajouts d'additifs, la force ionique a été intégrée comme deuxième paramètre à l'étude dans le but d'observer son influence sur l'énergie consommée. Le reste des paramètres ont été fixes (potentiel appliqué : 5 V; courant : 1.2 A; durée : 60 min).

Le Tableau 6.3 montre une légère augmentation de l'énergie consommée lorsque la force ionique résultante est plus faible, que ce soit dans le cas du NaCl ou du HCl. Cette augmentation légère de l'énergie peut s'expliquer par l'accélération des réactions d'élimination de l'azote ammoniacal occasionné par l'augmentation de la mobilité ionique causée par la dissociation des ions du sel et de l'acide. Il en est de même pour l'efficacité de réduction d'azote ammoniacal où une consommation d'énergie plus importante est remarquée pour les plus faibles taux de réduction de l'azote. Les expériences témoins présentent les plus faibles taux de réduction avec une consommation d'énergie largement supérieure aux autres essais, particulièrement dans le cas du témoin où l'azote est libre dans la solution. Ceci peut s'expliquer par la résistance élevée de la solution aux courant électrique vu que cette solution contient moins de transporteur de charge (ions) comparés aux réactions contenant des additifs (sel et acide).

Tableau 6.3 Énergies consommées lors du traitement électrochimique

Réactif	Force ionique (mol·L ⁻¹)	Potentiel appliqué (V)	Intensité moyenne (A)	Temps (min)	Azote ammoniacal éliminé (g-N)	Énergie·10 ⁻⁵ (KWh/g-N)
Témoin (azote fixé)	---	5	1.2	60	0.324	0.30
Témoin (azote libre)	0.005	5	1.2	60	0.108	0.90
NaCl (azote fixé)	0.099	5	1.2	60	0.642	0.15
	0.066				0.613	0.16
	0.033				0.570	0.17
	0.0085				0.541	0.18
HCl (azote fixé)	2.0	5	1.2	60	0.657	0.15
	1.0				0.628	0.15
	0.6				0.613	0.16
	0.1				0.556	0.17

Dans le but d'évaluer les coûts totaux engendrés par l'utilisation des réactifs ou non dans la réaction d'élimination du NH_4^+ , les différents coûts spécifiques ont été pris en compte, dont l'électricité, les réactifs et la zéolite (Tableau 6.4). La réaction contenant le HCl comme additifs représente un rendement d'élimination des NH_4^+ de près de 94 %, représentant un coût total de 0.059 \$ en dollars canadien. Un rendement de l'ordre de 92 % est assuré par l'ajout de NaCl, mais avec un coût moins élevé de celui de HCl. Concernant les traitements sans réactifs, le rendement engendré par la réaction avec le NH_4^+ fixé sur la zéolite est de l'ordre de 54 % avec un coût de 0.009 \$. La réaction de traitement du NH_4^+ sans réactifs avec le NH_4^+ libre en solution représente un coût total faible de 0.0086 \$, mais avec un rendement faible (de l'ordre de 15 %). D'après les résultats du Tableau 6.4, le meilleur paramètre combinant le rendement (aux alentours de 54 %) et le coût (0.009 \$) est le traitement sans ajout de réactif (témoin fixé). Le traitement avec l'ajout du HCl représente un rendement élevé mais avec un prix plus élevé que celui du témoin fixé. Ces calculs n'ont pas pris en considération l'influence de HCl sur la dégradation des électrodes et, par conséquent, leur durée de vie. La dégradation des électrodes

a été brièvement étudiée vers la fin du projet dans le but d'estimer leur durée de vie, ceci en tenant compte des réactifs ajoutés et de leur influence sur cette dégradation.

Tableau 6.4 Coûts engendrés pour l'électro-conversion de 1 g d'azote durant un traitement électrochimique

Traitement	Réactifs	Rendement (%)	Coût du réactif (CAD)	Coût de l'électricité $\cdot 10^{-3}$ (CAD)	Coût de la zéolite $\cdot 10^{-3}$ (CAD)	Coût total (CAD)
Azote fixé	NaCl	91.8	0.041	8.6	0.43	0.0500
	HCl	93.8	0.050	8.6	0.43	0.0590
	Aucun (témoin fixé)	53.6	0	8.6	0.43	$9.03 \cdot 10^{-3}$
Azote libre	Aucun (témoin libre)	15.5	0	8.6	0	$8.60 \cdot 10^{-3}$

N.B. Le calcul de coûts est basé sur les valeurs suivantes : NaCl : 4 \$/kg; HCl concentré : 60 \$/kg; énergie : 0.07 \$/kWh; zéolite : 0,43 \$/kg.

6.9 Dégradation des électrodes cuivre-nickel (électroconversion du NH_4^+)

Le traitement d'électroconversion de NH_4^+ en N_2 provoque la dégradation des électrodes utilisées. En effet, les réactions électrochimiques qui s'amorcent au niveau des électrodes provoquent leur dégradation et, conséquemment, l'apparition d'autres formes complexes d'hydroxydes de cuivre ou de nickel dans la solution (puisque les électrodes étaient en cuivre-nickel). Sachant que l'ajout des acides ou des sels dans les expériences accélèrent la dégradation des électrodes (Enmili et al., 2020), le choix des conditions expérimentales de suivi a été considéré pour l'ajout de l'acide HCl. Les résultats de suivi des pertes en masse des électrodes sont présentés au Tableau 6.5. L'analyse des résultats montre une diminution du poids total des électrodes utilisées en fonction des cycles de traitement réalisés. Cette diminution est de l'ordre, en moyenne, de 1.59 g de métal perdu en 60 minutes de traitement d'élimination de NH_4^+ . À partir de ces résultats, la durée de vie des électrodes employées lors

de ce type de traitement peut être estimée à une valeur approximative de 1250 h d'électroconversion, soit près de 52 jours (en fonction continu).

Par ailleurs, les résultats du Tableau 6.5 montrent que, lors des différents essais, la partie anodique subit les plus grandes pertes en masse durant le traitement électrochimique comparativement à la partie cathodique où la perte en masse est minime voire nul. Cela peut s'expliquer par le fait que la majorité des réactions d'électroconversion de l'azote ammoniacal se font spécifiquement sur les électrodes anodiques d'où la perte de masse conséquente engendrée (Zhou et al., 2018).

Tableau 6.5 Pertes de masse des électrodes anodiques et cathodiques lors des essais électrochimiques.

Électrodes	Plaque	Perte en masse (g)		
		Essai 1	Essai 2	Essai 3
Cathode	1	0.06	0.09	0.03
Anode	2	0.86	0.96	0.77
Cathode	3	0.07	0.05	0
Anode	4	0.20	1.87	0.80
Cathode	5	0.01	0.07	0.01
Anode	6	0.51	0.48	0.51

6.10 Retombées industrielles et environnementales

En plus de contribuer à l'avancement des connaissances relativement au système de l'électroréduction des nitrates (régime statique, régime dynamique) et d'électroconversion de l'azote ammoniacal, les résultats de la présente recherche pourraient éventuellement avoir des retombées pour les secteur industriel ou municipal impliqué dans l'assainissement des eaux usées (ex. : industries alimentaires, stations d'épurations des eaux usées).

Retombées industrielles

L'évolution des connaissances liées à la protection de l'environnement et le développement des technologies propres ont permis des avancées environnementales et des gains économiques importants. Dans le secteur industriel, un nombre croissant d'entreprises se préoccupent de leur empreinte environnementale auxquelles ils sont liés. En effet, les industries investissant dans la gestion de leurs rejets de matières résiduelles, et en particulier la gestion des eaux usées, et ils peuvent bénéficier d'atouts pour se démarquer dans une économie où l'avenir passe par le respect de l'environnement. Dans la politique du gouvernement québécois de la protection de l'environnement (Programme Stratégie 2018-2030), les secteurs industriel et agricole sont appelés à réduire leurs rejets en polluants et en fertilisants (tels que le phosphore et l'azote), selon la capacité du milieu récepteur. Ainsi, le *Programme de réduction des rejets industriels* vise la réduction graduelle des rejets de contaminants de la grande industrie, notamment les rejets d'azote et de phosphore.

Ce projet de thèse répond à la problématique d'enlèvement des polluants azotés, principalement l'azote ammoniacal présent dans les eaux usées d'origine industrielles. Il permettra, par exemple, aux industries agroalimentaires et de papier de traiter leurs propres rejets fortement chargés en polluants azotés (principalement l'azote ammoniacal) avant qu'ils n'atteignent les réseaux urbains des eaux usées ou les milieux récepteurs. Le procédé présenté dans cette thèse permettrait aux industriels de répondre aux préoccupations gouvernementales et à celles des citoyens visant à protéger la richesse aquatique du pays. Sachant que les industries paient des taxes comme pollueur-payeur liées à la qualité de leurs effluents, ce système permettrait d'épurer les effluents dès la sortie de l'usine, ce qui signifie, pour les industries, une baisse substantielle des taxes à payer.

Retombées environnementales

La présente recherche a mis en lumière plusieurs éléments d'intérêt. Premièrement, des cibles opérationnelles ont été déterminées pour le développement des points clés du processus

d'enlèvement des nitrates et de l'azote ammoniacal par voie électrochimique, tels que ceux entourant l'effet de la concentration du polluant (nitrates) et l'influence des additifs sur le rendement et la vitesse des réactions d'éliminations de nitrates (article 1). Ce projet de recherche a permis de préciser l'influence du type de matériaux des électrodes et de la zéolite sur le rendement du système (article 2) ainsi que de l'influence l'influence de la vitesse de l'écoulement (recirculation) de la solution polluée sur le rendement du système (article 3). Ainsi, la thèse a établi la relation entre le rendement des processus et les aspects énergétiques/économiques, ce qui contribue à guider des priorités d'action.

Pour les retombées environnementales, ce projet de recherche jette les bases d'un système à faible empreinte écologique du fait qu'il utilise peu de réactifs chimiques comparativement aux méthodes physico-chimiques classiques. De plus, ce système ne produit pas ou peu de boues, contrairement aux méthodes biologiques. En plus, il s'intègre dans la stratégie canadienne pour la gestion des eaux usées en minimisant les risques de toxicité chronique et aigue résultant de la présence des composés azotés dans les cours d'eaux canadiens. La réduction à la source (avant le rejet des eaux usées au niveau de l'industrie) fait partie de la stratégie canadienne pour la gestion des effluents d'eaux usées. Aux fins de la stratégie fédérale, la réduction de la charge en azote ammoniacal à la source, c'est-à-dire à la sortie de l'usine, vise à éliminer ou à réduire les polluants de sources domestiques, industrielles, commerciales et institutionnelles qui sont rejetés dans le réseau d'égouts. Le système développé dans ce projet contribue aux objectifs environnementaux et, par conséquent, aux objectifs de cette stratégie canadienne de la gestion des eaux usées.

CONCLUSION

Les activités anthropiques conduisent à l'émission de sources importantes de polluants azotés dans l'environnement, dont les nitrates (NO_3^-), l'ammoniac (NH_3) et sa forme ionisée l'ammonium (NH_4^+). Une présence excessive des polluants azotés (mais aussi phosphorés) dans l'eau peut conduire à la prolifération d'algues qui provoquent un appauvrissement du milieu aquatique en oxygène dissous et ultimement à la mort des espèces qui y vivent (phénomène d'eutrophisation). Ce phénomène implique, ultimement, la « mort » du plan d'eau et même à sa disparition. Les polluants azotés, notamment les nitrates, présentent également un risque non négligeable pour la santé humaine avec une sensibilité plus élevée pour les nourrissons et peut mener à la méthémoglobinémie (syndrome du bébé bleu).

Plusieurs méthodes de traitement ont été développées afin de réduire l'impact des polluants azotés (NO_3^- et NH_4^+) sur l'environnement, à savoir, les méthodes biologiques, physicochimiques ou électrochimiques. Cette dernière technique montre un potentiel intéressant d'un point de vue énergétique, écologique et économique.

L'objectif principal de cette thèse consistait à développer un procédé d'enlèvement intensif des polluants azotés (NO_3^- et NH_4^+) en régime statique et continu, pour répondre aux besoins en matière d'épuration des eaux usées et d'enlèvement de l'azote ammoniacal. Le travail a été partagé en deux grands volets. Le premier volet portait sur l'évaluation des performances de l'élimination électrochimique des nitrates en régime statique et continu. Le deuxième volet cherchait à développer un procédé d'enlèvement intensif de l'azote ammoniacal (NH_4^+). Dans les deux cas de figure, la présente étude visait à tester la capacité de la méthode électrochimique à transformer de manière sélective les nitrates et l'azote ammoniacal en azote inoffensif gazeux (N_2), et ce, aussi bien en solution que sous la forme fixée sur un solide immergé (la zéolite). Un objectif secondaire a été pris en charge dans cette thèse. Il consistait à étudier les problèmes générés par la méthode électrochimique qui est la corrosion des électrodes. Cet aspect de perte de poids des électrodes a été étudié sous différentes conditions opératoires afin de mieux cerner la problématique, et d'y proposer une solution appropriée. Le volet

énergétique a été étudié dans toutes les étapes de la recherche, et pour toutes les expériences effectuées. Le but de l'évaluation énergétique de ces expériences consistait à déterminer son applicabilité dans le secteur industriel.

La méthodologie expérimentale employée consistait à effectuer une élimination électrochimique des deux principaux polluants azotés (NO_3^- et NH_4^+). Les différents essais ont été réalisés grâce à des jeux d'électrodes reliés à un générateur de courant exerçant un potentiel électrique de 5 V (dans la majorité des expériences), sur une durée d'expérience variant de 120 à 180 minutes selon l'expérience, le régime, et le type de polluant traité. Concernant les nitrates, un bloc de huit électrodes en acier doux installés en parallèle a été immergé dans une solution contenant des nitrates. La phase préliminaire des essais a été effectuée en mode statique. La deuxième phase a été effectuée en mode dynamique en recirculant la solution en système fermé selon une vitesse de recirculation au sein du réacteur variant de 1.44 à 138 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Pour le traitement de l'azote ammoniacal, un jeu de six électrodes en Cu-Ni installée en parallèle et inter-espacées par une résine échangeuse d'ions (zéolite naturelle) a été placé dans une solution contenant l'azote ammoniacal dissout (en mode statique).

Principaux résultats

Concernant l'électroréduction des nitrates, les premiers essais ont eu lieu sans ajout d'additifs avec un potentiel de 5 V. Le meilleur abattement issu de ces expériences a été aux alentours de 47 % pour une durée de 180 minutes. En deuxième lieu, des accélérateurs (sels et acides) ont été ajoutés dans le but d'améliorer la mobilité ionique de la solution et en même temps le rendement d'élimination des nitrates. Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'une électroréduction des nitrates efficace peut être obtenue en présence de sels de métaux alcalins, donnant des rendements d'élimination de nitrate allant jusqu'à 95 % après 30-60 min. Ces performances peuvent être améliorées davantage grâce à une optimisation judicieuse des processus. L'électroréduction des nitrates en présence des aluminosilicates tels que : la clinoptilolite, la kaolinite, la bentonite, l'illite et le mélange 1: 1 [illite + montmorillonite] a révélé que les valeurs moyennes de la capacité d'échange cationique jouent un rôle clé en fournissant des cations Na^+ et en conservant une quantité suffisante de NH_4^+ pour inhiber la

formation d'ammonium. Une approche judicieuse pour étudier la sélectivité du procédé vis-à-vis de l'azote a été obtenue en évaluant le rapport d'alcalinité (R), c'est-à-dire l'alcalinité mesurée rapportée à l'alcalinité théorique résultant de la décomposition des nitrates en azote. Même si la production simultanée de nitrites et d'ammonium peut aboutir à des valeurs de R proches de l'unité, toute fluctuation de ce rapport d'alcalinité (R) par rapport à l'unité est considérée comme un indicateur précis de l'apparition de réactions indésirables. L'utilisation d'aluminosilicates de types différents a induit une amélioration du processus d'électroréduction. Cette utilisation a par ailleurs révélé le rôle préjudiciable de leur capacité d'échange cationique dans la capture des cations ammonium, favorisant le déplacement de l'équilibre chimique vers la formation d'ammonium. La saturation antérieure en NH_4^+ des aluminosilicates est devenue une exigence essentielle pour une activité catalytique élevée avec une amélioration possible de la sélectivité vis-à-vis de l'azote.

Les principaux résultats issus des travaux de traitement électrochimique de l'azote ammoniacal ont permis de démontrer que la zéolite saturée peut favoriser la conversion électrochimique du cation ammonium en azote, et régénérer simultanément la zéolite sans avoir recours à l'utilisation d'additifs chimiques (NaCl). La zéolite (clinoptilolite) s'est révélée à la fois comme un réservoir et comme un catalyseur peu coûteux et efficace, donnant un rendement de conversion de l'azote ammoniacal supérieur à 98 %. L'addition d'espèces faiblement acides et d'acides acétique ou phosphorique a montré des effets bénéfiques sur la conversion de l'ammonium, favorisant la libération de ce dernier par échange ionique. Les milieux sans chlorures et modérément acides sont aussi bénéfiques, car ils n'impliquent aucun dérivé de chlore polluant et ne produisent aucune attaque acide sur l'électrode et la zéolite. La dégradation électrochimique en présence uniquement de la zéolite s'est révélée en concordance avec la cinétique du second ordre et du premier ordre lorsque le NaCl est ajouté. L'addition d'acide acétique a imposé une cinétique de second ordre sur toute la durée de la réaction, mais avec des changements dans la constante de vitesse. L'effet tampon de la zéolite et de l'acide acétique serait responsable de l'efficacité du processus.

En système dynamique fermé, l'électroréduction des nitrates par l'ajout des accélérateurs [sels (monovalents et bivalents); acides; aluminosilicates] c'est avéré concluant. Cependant, cette efficacité varie selon la vitesse de recirculation de la solution à traiter. En effet, les plus forts rendements enregistrés ont été obtenus lors de l'ajout des différents sels de chlorure pour une vitesse intermédiaire de $53 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Pour cette vitesse et après 120 minutes de traitement des nitrates, le sel $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est celui qui a offert le rendement le plus important avec 88 %, suivi par le NaCl avec un rendement de 86 %, puis le KCl et le $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec des rendements respectifs de 83 % et 72 %.

Les rendements obtenus lors des ajouts des aluminosilicates (argiles et zéolites) sont moins significatifs que ceux obtenus avec les sels, le gain d'efficacité obtenu fluctuant de 1 à 16 % par rapport aux expériences témoins. Par ailleurs, certainement grâce à la grande capacité d'échange cationique de la montmorillonite, l'illite + montmorillonite (I+M) offre le plus grand rendement de réduction. Ce rendement est d'ailleurs obtenu pour une vitesse avoisinante les $82 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. Le renouvellement de la couche de fluide (à proximité des électrodes) à cette vitesse n'a pas eu le même impact lorsque le kaolin, la bentonite ou la clinoptilolite ont été employés. En effet, une vitesse plus importante (procurant un plus grand renouvellement) est requis pour obtenir un meilleur rendement. C'est donc la vitesse de recirculation de $111 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ qui a fourni les meilleurs rendements de réduction pour ces deux types d'argiles et la zéolite (clinoptilolite).

Concernant les acides, le HCl est celui qui offre le meilleur rendement final de réduction de nitrates. Cependant, l'utilisation de HCl demande un temps de séjour plus important pour assurer son efficacité, son rendement atteignant près de 63 % après 120 minutes de traitement pour une vitesse de recirculation de $1.44 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ alors que l'efficacité diminue avec l'augmentation de la vitesse. Les taux d'abattement maximaux des autres acides ont été observés pour une vitesse de recirculation de $111 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$, avec 62 % de réduction pour le CH_3COOH , 53 % pour le H_3PO_4 et 47 % pour le H_2SO_4 . En conclusion, les acides procurent des rendements plus importants que les expériences témoins avec des différences de pourcentage variant de 1 à 22 % selon la vitesse de recirculation.

Finalement, les différentes expériences réalisées dans le cadre des présents travaux de recherche ont permis, d'une part, d'étudier l'influence de la vitesse de recirculation sur la réduction électrochimique des nitrates et, d'autre part, d'améliorer ce rendement avec l'ajout des différents réactifs.

Travaux de recherches futurs et perspectives

La présente thèse a permis de faire avancer les connaissances relatives aux traitements électrochimiques des nitrates et de l'azote ammoniacal. Dans le but de mieux comprendre les facteurs déterminant les performances de l'électroréduction des nitrates en régime dynamique, des travaux de recherche futurs doivent être menés dans un système dynamique ouvert. D'autres paramètres, dont l'influence est connue dans les réactions électrochimiques, méritent d'être étudiés, soit la surface des électrodes et les différentes configurations des électrodes (ex : cylindriques, en grilles etc.).

Étant donné la rareté des travaux de recherche concernant le traitement électrochimique de l'azote ammoniacal, les présents travaux ouvrent des perspectives prometteuses pour l'utilisation d'aluminosilicates moins coûteux tels que les sols ainsi que pour l'oxydation simultanée de l'azote ammoniacal avec la réduction des nitrates en azote gazeux inoffensifs sans avoir recours à une étape de régénération chimique. Des travaux approfondis sur le potentiel de réutilisation de la zéolite afin de bien déterminer la durée de vie du système de traitement de l'azote ammoniacal (pour une éventuelle application industrielle) doivent également être poursuivis. De plus, des études complémentaires sur le traitement de l'azote ammoniacal avec d'autre type d'électrodes, composées des matériaux autres que le Cu-Ni employé (ex : acier), méritent d'être réalisées. De même, des travaux de traitement de l'azote ammoniacal en système dynamique fermé (circulation de la solution contaminée contenu dans un volume et le réacteur électrochimique), et en système ouvert (circulation de la solution comprise entre un volume contenant la solution contaminée et un autre volume contenant la solution traitée en passant à travers le réacteur) méritent d'être entrepris.

ANNEXE I

SUPPORTING INFORMATION : 1ST ARTICLE**Material and methods*****1 Materials and apparatus***

A cylindrical electrochemical cell (**Fig. S1**) with a volume of 1000 ml was designed with eight stainless steel electrodes having the following mass chemical composition: C: 0.14 %- 0.20 %, Fe: 98.81 % - 99.26 % Mn: 0.60 % - 0.90 %, $P \leq 0.040$ %, $S \leq 0.050$ %. The electrodes (anodes and cathodes) are completely immersed in the treated solution, each having an area of 50 cm². Attempts to electrochemical removal of nitrate were performed within a voltage range of 0-30 V and a current range of 0-5 A provided by an ABRA DC power supply SPS-AB-D.

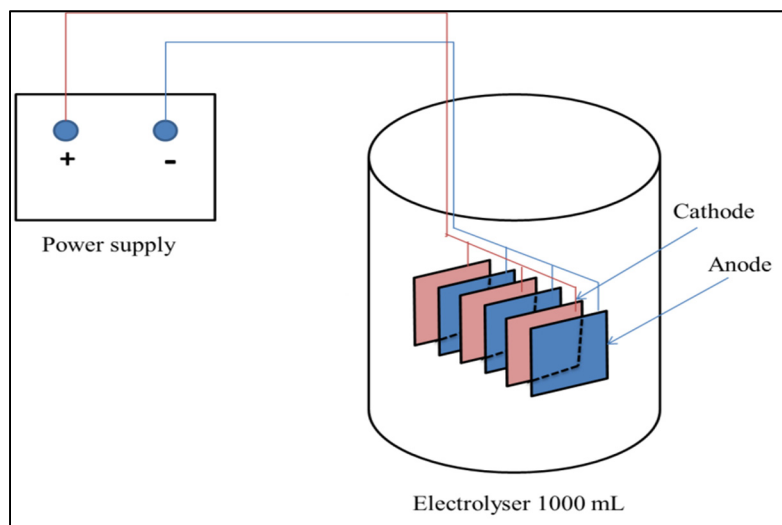


Fig. S1: Schematic representation of the multi-cell Electrolyser. Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: 5 cm x 5 cm

2. X-ray diffraction patterns of the catalysts studied

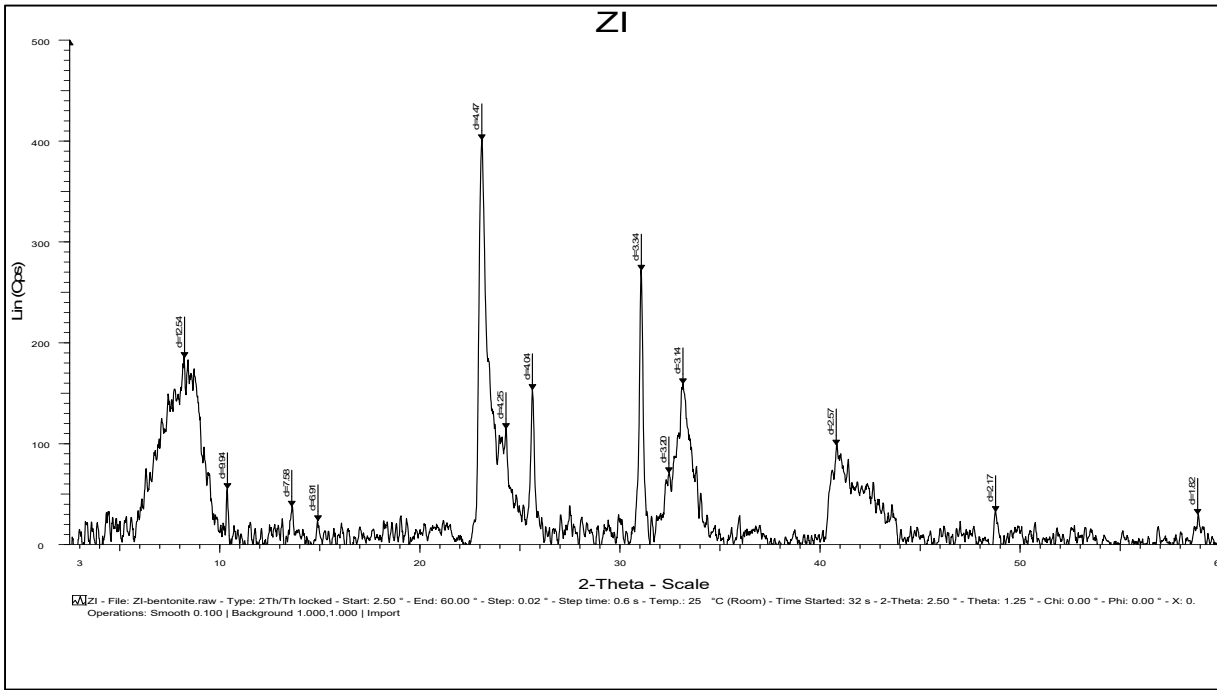


Fig. S2: X-ray diffraction pattern of bentonite

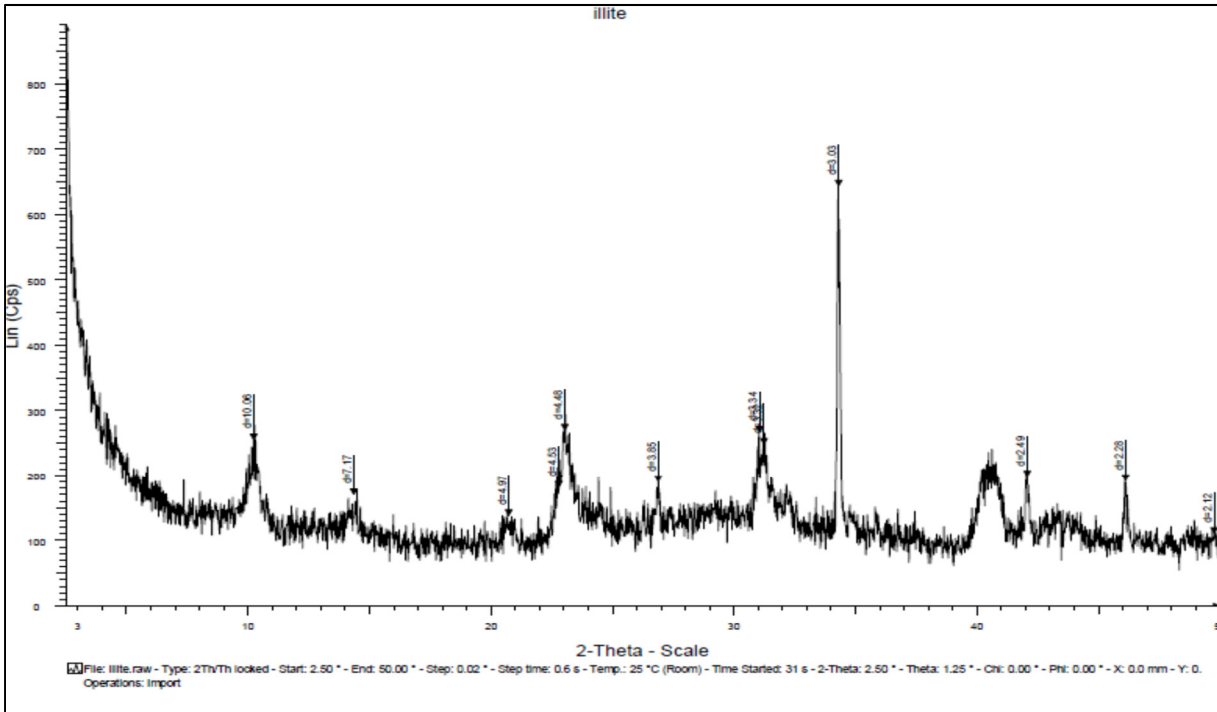


Fig. S3 : X-ray diffraction pattern of illite

Lin (cps)

2-Theta - Scale

File: zeolite.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.50 ° - End: 50.00 ° - Step: 0.02 ° - Step time: 0.6 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s - 2-Theta: 2.50 ° - Theta: 1.25 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - X: 0.0 mm - Y: Operations: Import

Peak Label	d-spacing (Å)
d=9.94	9.94
d=8.94	8.94
d=7.00	7.00
d=7.13	7.13
d=6.77	6.77
d=6.64	6.64
d=5.22	5.22
d=5.11	5.11
d=4.64	4.64
d=4.34	4.34
d=4.20	4.20
d=3.95	3.95
d=3.91	3.91
d=3.70	3.70
d=3.55	3.55
d=3.46	3.46
d=3.41	3.41
d=3.34	3.34
d=3.24	3.24
d=3.16	3.16
d=3.11	3.11
d=3.07	3.07
d=3.01	3.01
d=2.90	2.90
d=2.79	2.79
d=2.72	2.72
d=2.67	2.67
d=2.42	2.42

Fig. S5 : X-ray diffraction pattern of clinoptilolite

3. Chemical compositions of the catalysts as determined by X-ray fluorescence

Table S1. Main components of the aluminosilicates analyzed by X-ray fluorescence

Bentonite		Illite		Kaolin		Zeolite	
Components	wt. %	Components	wt. %	Components	wt. %	Component s	wt. %
Na ₂ O	2.33	Na ₂ O	0.21 %	Na ₂ O	0.14 %	Na ₂ O	4.43 %
MgO	2.58	MgO	3.43 %	MgO	0.24 %	MgO	0.60 %
Al ₂ O ₃	22.3	Al ₂ O ₃	22.5 %	Al ₂ O ₃	41.5 %	Al ₂ O ₃	13.6 %
SiO ₂	66.4	SiO ₂	48.9 %	SiO ₂	53.1 %	SiO ₂	74.3 %
SO ₃	0.52	P ₂ O ₅	0.30 %	P	669 ppm	S	233 ppm
K ₂ O	0.38	S	135 ppm	S	272 ppm	Cl	533 ppm
CaO	1.34	K ₂ O	7.03 %	K ₂ O	2.90 %	K ₂ O	2.88%
Fe ₂ O ₃	3.85	CaO	7.46 %	Ca	365 ppm	CaO	2.02%
Ti	931	TiO ₂	0.75 %	Ti	378 ppm	Ti	772 ppm
Sr	308	Cr	178 ppm	Cr	90 ppm	Cr	71 ppm
Zr	165	Mn	570 ppm	Mn	106 ppm	Mn	286 ppm
P	182	Fe ₂ O ₃	8.91 %	Fe ₂ O ₃	1.45 %	Fe ₂ O ₃	1.23 %
		NiO	0.14 %	NiO	0.13 %	NiO	0.14 %
		Cu	39 ppm	Cu	34 ppm	Cu	26 ppm
		Zn	158 ppm	Zn	35 ppm	Zn	47 ppm
		Rb	583 ppm	Ga	56 ppm	Rb	110 ppm
		Sr	207 ppm	Rb	395 ppm	SrO	0.35 %
		Zr	36 ppm	Sr	133 ppm	Zr	109 ppm
		Pd	79 ppm	Zr	94 ppm	Ba	776 ppm
		Ba	283 ppm	Ba	209 ppm	Yb	187 ppm
		Yb	211 ppm	Yb	183 ppm	Au	129 ppm
Total (wt. %)	99.7 %		99.7 %		99.5 %		99.6 %

ANNEXE II

SUPPORTING INFORMATION : 2nd ARTICLE

1. X-Ray diffraction spectrum of clinoptilolite

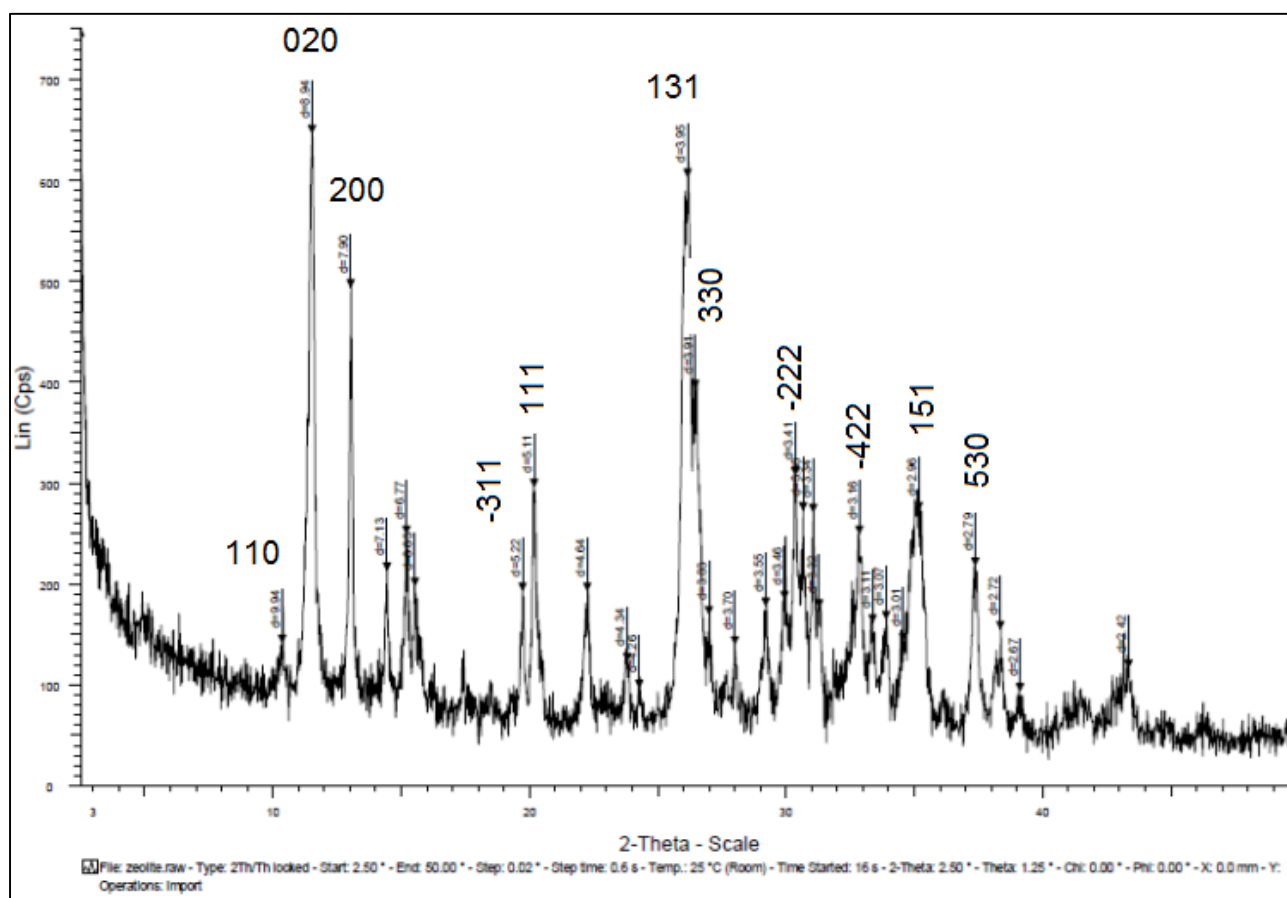


Fig. S1. X-ray diffraction pattern of fresh clinoptilolite

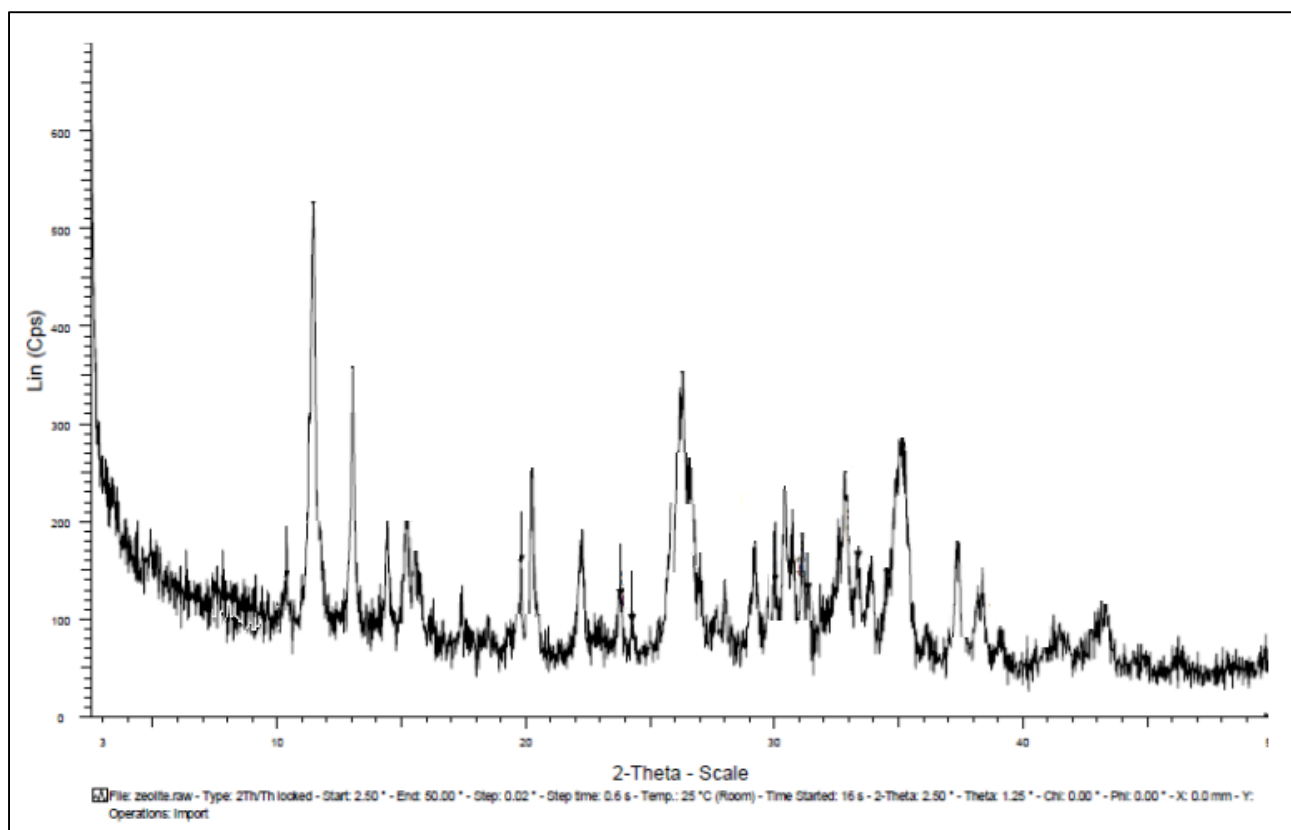


Fig. S2. X-ray diffraction pattern of clinoptilolite used in the presence of H_2SO_4

2. X-Ray fluorescence analysis of clinoptilolite

Table S1. Main components of the clinoptilolite analyzed by X-ray fluorescence

Components	Concentration	
	Wt. %	ppm
Na ₂ O	4.43	-
MgO	0.60	-
Al ₂ O ₃ ^a	13.6	-
SiO ₂ ^b	74.3	-
S	-	233
Cl	-	533
K ₂ O	2.88	-
CaO	2.02	-
Ti	-	772
Cr	-	71
Mn	-	286
Fe ₂ O ₃	1.23	-
NiO	0.14	-
Cu	-	26
Zn	-	47
Rb	-	110
SrO	0.35	-
Zr	-	109
Ba	-	776
Yb	-	187
Au	-	129
Total wt. %	99.6	-
Weight ratio (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	5.45	

^a The aluminum content slightly decreased down to 11.8 % after use in the presence of H₂SO₄.

^b The silica content slightly increased up to 76.4 % after use in the presence of H₂SO₄.

3. Electrochemical cell

A cylindrical electrochemical cell (Fig. S2) with a volume of 1000 mL was designed with a six electrodes of Cu-Ni (70 %-30 %). The distance between the electrodes is of the order of 4 mm. The void space between the electrodes is filled with 150 g of the clinoptilolite zeolite. The electrodes (anodes and cathodes) are completely immersed in the treated solution.

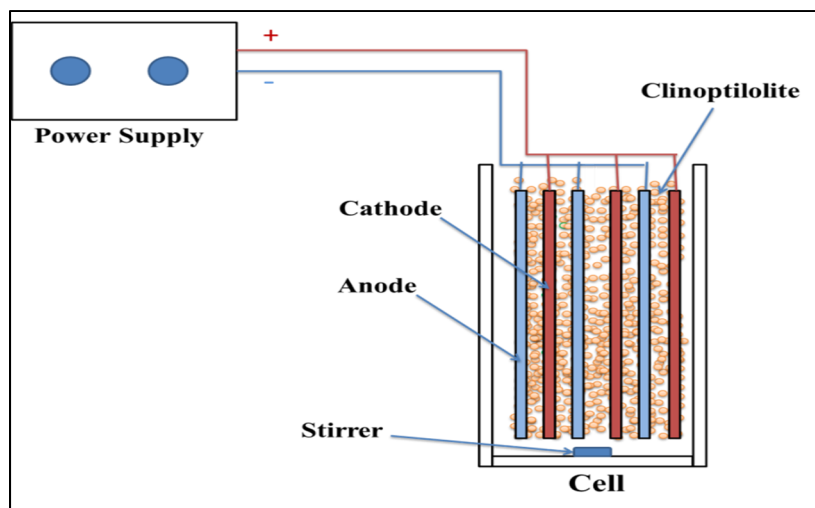


Fig. S3. Schematic representation of the multi-cell electrolyser equipped with three 4 mm-spaced pairs of 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm electrodes completely immersed in a rectangular 17 x 10 x 6 cm³ cell

4. Electrode mass loss and in correlation with produced sludge amount

Table S2. Mass loss assessment after triplicate electrochemical treatment of NH₄⁺ solution in the presence of NaCl

Electrode	Initial mass (g)	After test 1	Δm1 (g)	After test 2	Δm2 (g)	After test 3	Δm3 (g)	Average mass loss (%)
Anode	338.18	338.12	0.06	338.21	0.03	338.24	0.06	
	323.17	323.24	0.07	323.29	0.12	323.29	0.12	
	329.84	329.85	0.01	329.92	0.08	329.93	0.09	
	991.19	991.21	0.02	991.42	0.23	991.46	0.27	
	330.40	330.40	0.01	330.47	0.08	330.49	0.09	
Mass loss (%)			0.00		0.02		0.03	0.02
Cathode	334.24	333.38	0.86	332.42	1.82	331.65	2.59	
	333.12	333.32	0.20	331.45	1.67	330.65	2.47	
	337.89	337.38	0.51	336.90	0.99	336.39	1.50	
	1005.3	1004.1	1.17	1000.8	4.48	998.69	6.56	
	335.08	334.69	0.39	333.59	1.49	332.90	2.19	
Mass loss (%)			0.12		0.45		0.66	0.41

Catalytic ammonium electro-decomposition in the presence of NaCl (1 g·L⁻¹). The zeolite was repeatedly refreshed by saturation in NH₄⁺ solution after each use. Solution volume = 1 L; amount of NH₄⁺-saturated clinoptilolite = 150 g; initial concentration of NH₄⁺ adsorbed on the zeolite = 0.259 mmol·g⁻¹ at intrinsic initial pH = 7.28; distance between electrodes: 4 mm; Cu-Ni electrodes dimensions: 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm; applied potential: 5 V.

Table S3. Gravimetric measurements of sludges after triplicate electrochemical treatment of NH_4^+ solution in the presence of NaCl

Electrochemical experiment	Electrode initial mass (g)	TSS ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mass loss in TSS (wt. %)	FSS ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mass loss in FSS (wt. %)	FSS/TSS
Test 1	335.08	0.75	0.22	0.18	0.05	0.24
Test 2	335.08	0.88	0.26	0.24	0.07	0.27
Test 3	335.08	0.59	0.18	0.16	0.05	0.27
Average value	335.08	0.74	0.22	0.19	0.06	0.26

Catalytic ammonium electro-decomposition in the presence of NaCl ($1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). The zeolite was repeatedly refreshed by saturation in NH_4^+ solution after each use. Solution volume = 1 L; amount of NH_4^+ -saturated clinoptilolite = 150 g; initial concentration of NH_4^+ adsorbed on the zeolite = $0.259\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ at intrinsic initial pH = 7.28; distance between electrodes: 4 mm; Cu-Ni electrodes dimensions: 15.24 cm x 7.62 cm x 0.32 cm; applied potential: 5 V. Legend: TSS = Total Suspended Solids; FSS: Fixed Suspended Solids.

2540 B. Total Solids Dried at 103–105°C

Principle and procedure in brief: A well-homogenized sample is evaporated in a weighed plane porcelain support and dried to constant weight at 103–105°C. The weight difference between the support before and after dry sample deposition accounts for the total solids. Water with a high amounts of calcium, magnesium, chloride, and/or sulfate requires special care.

2540 D. Total Suspended Solids Dried at 103–105°C

Principle and procedure in brief: A well-homogenized sample is filtered through a weighed standard glass-fiber filter and the residue retained by the filter is dried to a constant weight at 103–105°C. The weight difference between the filter before and after dry sample retained accounts for the total suspended solids. Specific samples containing floating particles or submerged agglomerates of nonhomogeneous materials, obstruction due to excessive residue on the filter may require special procedures.

2540 E. Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C

Principle and procedure in brief: The residue from the previous method is ignited to constant weight at 550°C. The mass of the remaining solids corresponds to the amount of the fixed total, dissolved, or suspended solids while the weight lost on ignition is the volatile solids. The method accuracy may be affected by loss of volatile matter during drying.

ANNEXE III

SUPPORTING INFORMATION : 3rd ARTICLE

Supporting information

1 Materials and apparatus

A cylindrical electrochemical cell with a volume of 1000 ml was designed with eight stainless steel electrodes having the following mass chemical composition: C: 0.14 %- 0.20 %, Fe: 98.81 % - 99.26 % Mn: 0.60 % - 0.90 %, $P \leq 0.040$ %, $S \leq 0.050$ %. The electrodes (anodes and cathodes) are completely immersed in the treated solution, each having an area of 50 cm^2 . Attempts to electrochemical removal of nitrate were performed within a voltage range of 0-30 V and a current range of 0-5 A provided by an ABRA DC power supply SPS-AB-D. To obtain a dynamic regime, the reactor was connected on both sides to a peristaltic pump whose recirculation speed is controlled. Several recirculation speeds varying from 1.44 to $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ were therefore tested in each of the series of experiments

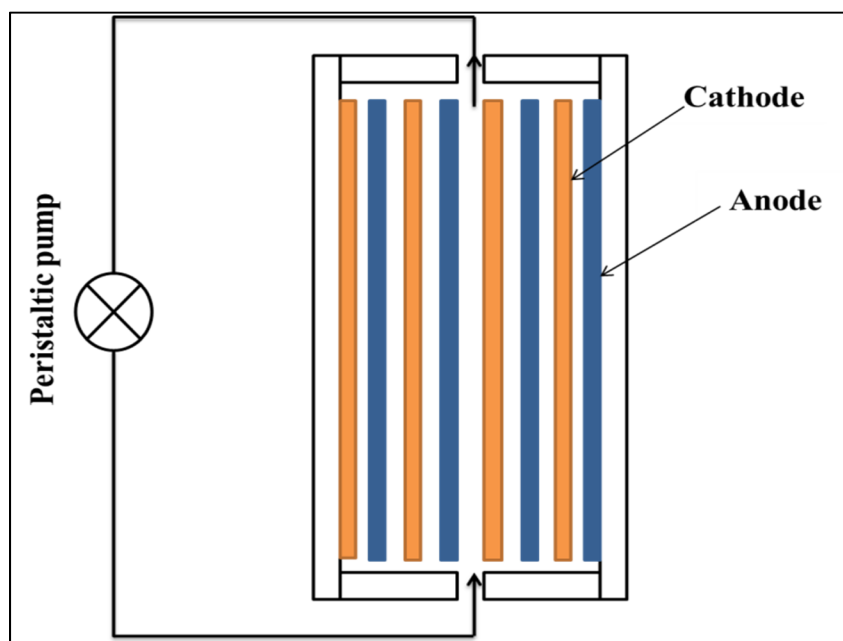


Fig. S6.2. Schematic representation of the multi-cell Electrolyser.
Distance between electrodes: 4 mm; Electrodes surface: $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$.

2. Effect of salt and acid addition

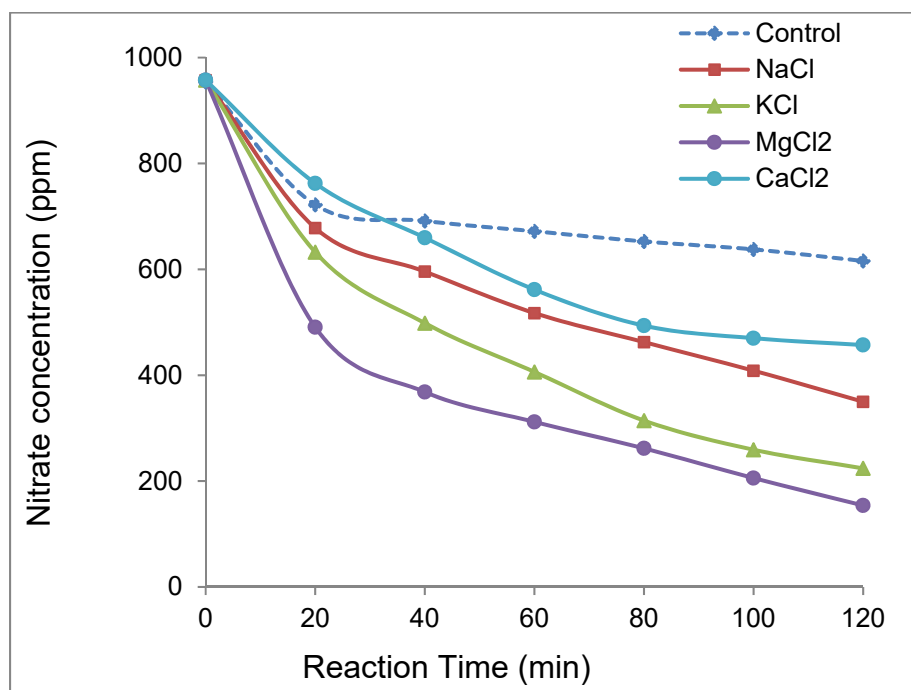


Fig. S6.3. Effect of salt addition on nitrate electroreduction at $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Distance between electrodes: 4 mm; Voltage: 5 V.

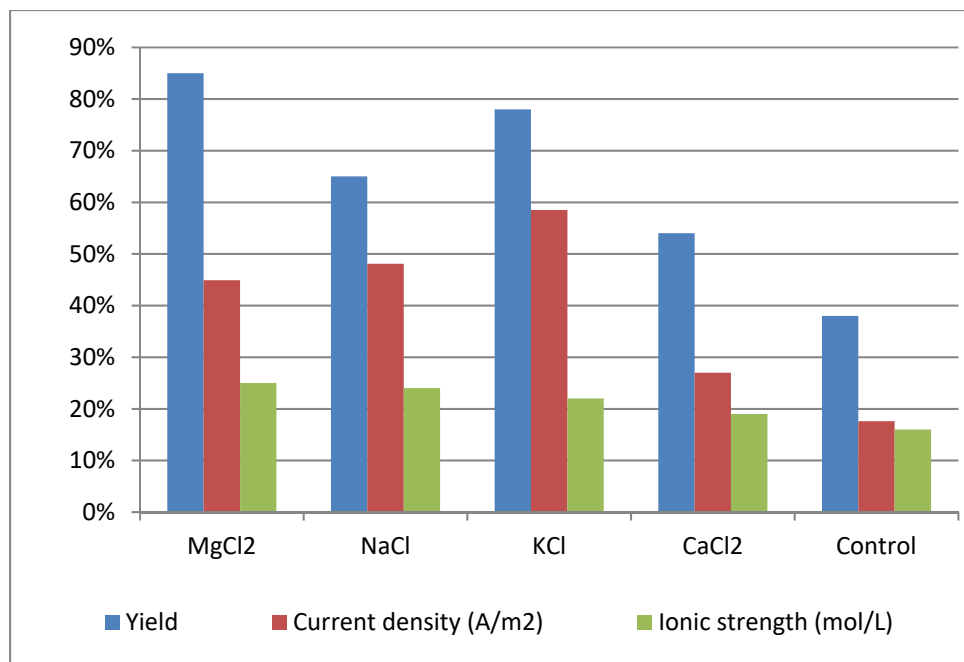


Fig. S3. Effect of salt addition on nitrate electroreduction yield, current density and ionic strength under $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V.

3. Effect of catalyst addition

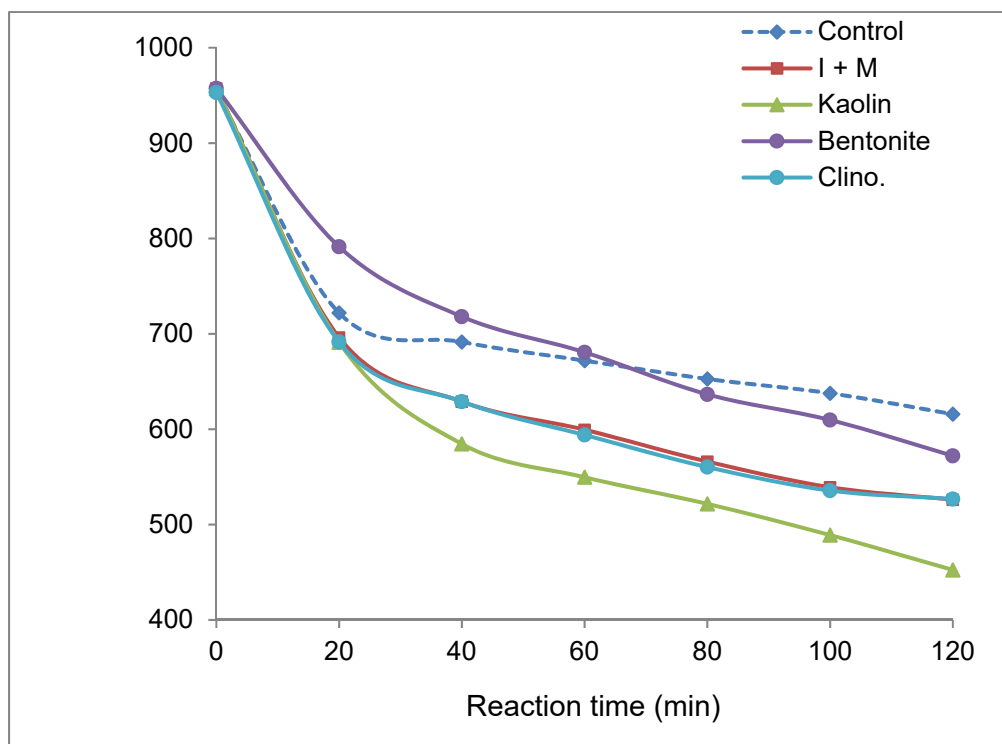


Fig. S6.4. Effect of catalyst addition on the evolution in time of nitrate concentration under $138 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$ recirculation speed. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Inter-electrode distance: 4 mm; Voltage: 5 V. Catalyst concentration: The control experiment achieved at the same throughput in the absence of catalyst.

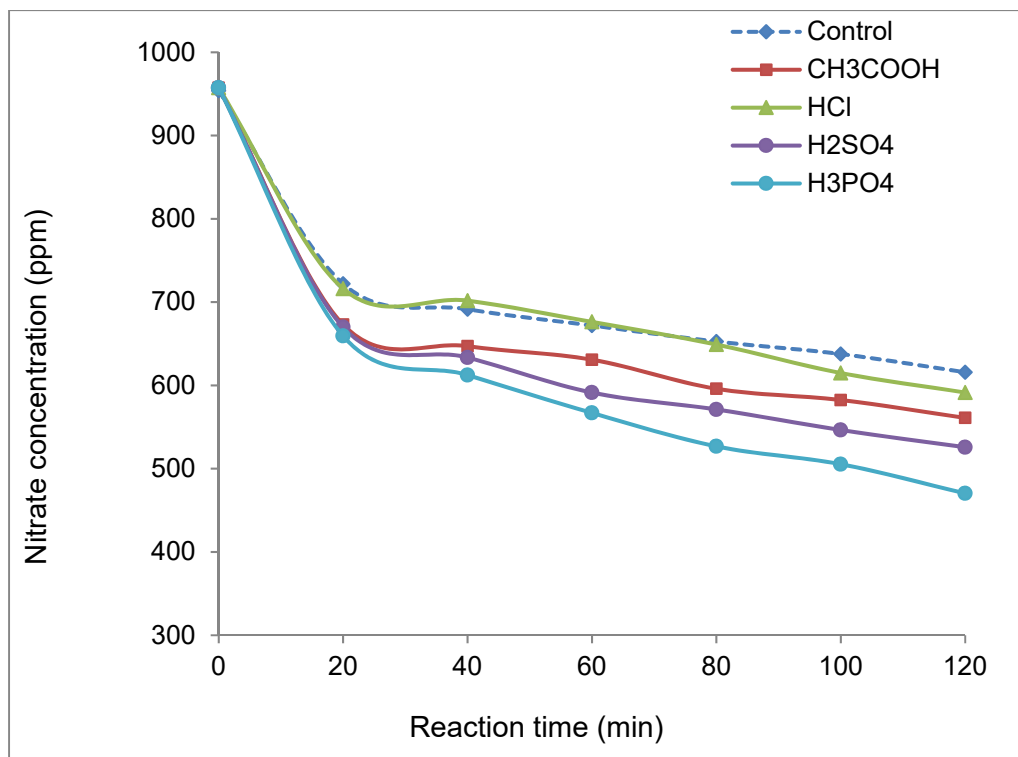


Fig. S5. Effect of acid addition on non-catalytic nitrate electroreduction at a $96 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ throughput. Volume of the reaction mixture = 1 L; $[\text{NO}_3^-] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (1000 ppm) at intrinsic pH; Salt concentration: 1000 ppm at intrinsic pH; Stainless steel electrode dimensions: 5 cm x 5 cm x 0.2 cm. Distance between electrodes: 4 mm; Voltage: 5 V.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aghapour, Ali Ahmad, Sepideh Nemati, Amir Mohammadi, Heshmatollah Nourmoradi et Sima Karimzadeh. 2016. « Nitrate removal from water using alum and ferric chloride: a comparative study of alum and ferric chloride efficiency ». *Environmental Health Engineering and Management Journal*, vol. 3, n° 2, p. 69-73.
- Almutairi, Azel, et Laurence R. Weatherley. 2015. « Intensification of ammonia removal from waste water in biologically active zeolitic ion exchange columns ». *Journal of Environmental Management*, vol. 160, p. 128-138.
- American Public Health, Association, Andrew D. Eaton, Association American Water Works et Federation Water Environment. 2012. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, D.C.: APHA-AWWA-WEF.
- Ames, L. L. Jr. 1961. « Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite ». In.
- Ames, L.L. Jr. 1960. « the cation sieve properties of clinoptilolite ». *Am. Mineralogist*, p. Medium: X; Size: Pages: 689-700.
- Anderson, D.M., Kaoru, Y., White, A.W. 2000. « Estimated annual economic impacts from harmful algal blooms (HABs) in United States ».
- Assaad, E., A. Azzouz, D. Nistor, A. V. Ursu, T. Sajin, D. N. Miron, F. Monette, P. Niquette et R. Hausler. 2007a. « Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system ». *Applied Clay Science*, vol. 37, n° 3–4, p. 258-274.
- Assaad, E., A. Azzouz, D. Nistor, A. V. Ursu, T. Sajin, D. N. Miron, F. Monette, P. Niquette et R. Hausler. 2007b. « Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system ». *Applied Clay Science*, vol. 37, n° 3–4, p. 258-274.
- Azzouz, A. 2010. *Chitosan and derivatives– behavior in dispersed state and applications*, Nova-Publishers, New-York, USA, 2010, 4th quarter. Coll. « Chitosan: Manufacture, Properties, and Usage ». 51-84 p.
- Azzouz, Abdelkrim. 2009. « Interactions chitosane-particules colloïdales. Synergie avec les argiles ». In *Chitine et chitosane Du biopolymère à l'application*, sous la dir. de Pierre-Marie Badot, Grégorio Crini, Éric Guibal Presses Universitaire de Franche-Comté. p. 231-254.

- Baerlocher, Christian, Lynne B. McCusker et David H. Olson. 2007. « SFO - C2/m ». In *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*. p. 308-309. Amsterdam: Elsevier Science B.V. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444530646503352> >.
- Bagchi, Samik, Rima Biswas et Tapas Nandy. 2010. « Start-up and stabilization of an Anammox process from a non-acclimatized sludge in CSTR ». *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol. 37, n° 9, p. 943-952.
- Baltanas, Miguel A, Kristiaan K Van Raemdonck, Gilbert F Froment et Sergio R Mohedas. 1989. « Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on noble-metal-loaded faujasites. I: Rate parameters for hydroisomerization ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 28, n° 7, p. 899-910.
- Banu, H. Thagira, et Sankaran Meenakshi. 2017. « Synthesis of a novel quaternized form of melamine–formaldehyde resin for the removal of nitrate from water ». *Journal of Water Process Engineering*, vol. 16, n° Supplement C, p. 81-89.
- Bergaya, F., et G. Lagaly. 2006. « Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science ». In *Developments in Clay Science*, sous la dir. de Faïza Bergaya, Benny K. G. Theng, et Lagaly Gerhard. Vol. Volume 1, p. 1-18. Elsevier. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010019> >.
- Bergaya, F., G. Lagaly et M. Vayer. 2013. « Chapter 2.11 - Cation and Anion Exchange ». In *Developments in Clay Science*, sous la dir. de Bergaya, Faïza, et Gerhard Lagaly. Vol. 5, p. 333-359. Elsevier. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080982595000135> >.
- Block, G. A., T. E. Hulbert-Shearon, N. W. Levin et F. K. Port. « Association of serum phosphorus and calcium x phosphate product with mortality risk in chronic hemodialysis patients: A national study ». *American Journal of Kidney Diseases*, vol. 31, n° 4, p. 607-617.
- Bódalo, Antonio, José-Luis Gómez, Elisa Gómez, Gerardo León et María Tejera. 2005. « Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes ». *Desalination*, vol. 184, n° 1, p. 149-155.
- Boroznovskaya, Nina N., Luiza A. Zyryanova, Alexandra P. Korneva, Tatyana S. Nebera et Maria O. Ivanova. 2017. « Crystallochemical aspect of clay and clayish matter minerals luminescence ». *Applied Clay Science*, vol. 145, p. 11-16.
- Boumediene, M., et D. Achour. 2004. « Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion ». *Desalination*, vol. 168, n° Supplement C, p. 187-194.
- Bourque, Pierre-André. 2014. « Le cycle de l'azote ». < <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.azote.html> >.

- Bouzek, K., M. Paidar, A. Sadílková et H. Bergmann. 2001. « Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions ». *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 31, n° 11, p. 1185-1193.
- Braden, J. B., et J. S. Shortle. 2013. « Agricultural Sources of Water Pollution ». In *Encyclopedia of Energy, Natural Resource, and Environmental Economics*, sous la dir. de Shogren, Jason F., p. 81-85. Waltham: Elsevier. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012375067900111X> >.
- Breitburg, Denise. 2002. « Effects of hypoxia, and the balance between hypoxia and enrichment, on coastal fishes and fisheries ». *Estuaries*, vol. 25, n° 4, p. 767-781.
- Brimblecombe, Peter. 1996. *Air composition and chemistry*. Cambridge University Press.
- Brylev, Oleg, Mathieu Sarrazin, Lionel Roué et Daniel Bélanger. 2007. « Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 21, p. 6237-6247.
- Bunce, Nigel J., et Dorin Bejan. 2011. « Mechanism of electrochemical oxidation of ammonia ». *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 24, p. 8085-8093.
- Burkart, M. R., et J. D. Stoner. 2008. « Chapter 7 - Nitrogen in Groundwater Associated with Agricultural Systems ». In *Nitrogen in the Environment (Second Edition)*, sous la dir. de Hatfield, J. L., et R. F. Follett. p. 177-202. San Diego: Academic Press. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012374347300007X> >.
- Campos, Juacyara Carbonelli, Denise Moura, Ana Paula Costa, Lidia Yokoyama, Fabiana Valeria da Fonseca Araujo, Magali Christe Cammarota et Luigi Cardillo. 2013. « Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate ». *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 48, n° 9, p. 1105-1113.
- Canatário Duarte, António. 2011. « Water pollution induced by rainfed and irrigated agriculture in Mediterranean environment at basin scale ». *Ecohydrology & Hydrobiology*, vol. 11, n° 1, p. 35-46.
- Carroll, Dorothy. 1959. « Ion exchange in clays and other minerals ». *GSA Bulletin*, vol. 70, n° 6, p. 749-779.
- Chen, Wenjing, Xiaohu Dai, Dawen Cao, Xiaona Hu, Wenru Liu et Dianhai Yang. 2017. « Characterization of a Microbial Community in an Anammox Process Using Stored Anammox Sludge ». *Water*, vol. 9, n° 11, p. 829.

- Chiang, Li-Choung, Juu-En Chang et Ten-Chin Wen. 1995. « Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate ». *Water Research*, vol. 29, n° 2, p. 671-678.
- Clifford, Dennis A. 1999. « Ion exchange and inorganic adsorption ». *Water quality and treatment*, vol. 4, p. 561-564.
- Comninellis, Christos. 1994. « Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment ». *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 11, p. 1857-1862.
- Dash, Barada Prasanna, et Sanjeev Chaudhari. 2005. « Electrochemical denitrification of simulated ground water ». *Water Research*, vol. 39, n° 17, p. 4065-4072.
- de Vooy, A. C. A., M. T. M. Koper, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen. 2001. « The role of adsorbates in the electrochemical oxidation of ammonia on noble and transition metal electrodes ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 506, n° 2, p. 127-137.
- de Vooy, A. C. A., R. A. van Santen et J. A. R. van Veen. 2000. « Electrocatalytic reduction of NO₃⁻ on palladium/copper electrodes ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 154, n° 1-2, p. 203-215.
- Desjardins, Raymond. 1997. *Le Traitement des eaux 2e éd.* technologies / ingénierie.
- Dima, G. E., A. C. A. de Vooy et M. T. M. Koper. 2003. « Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 554-555, n° 0, p. 15-23.
- Ding, Jing, Wei Li, Qing-Liang Zhao, Kun Wang, Zhen Zheng et Yun-Zhi Gao. 2015a. « Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 271, p. 252-259.
- Ding, Jing, Wei Li, Qing-Liang Zhao, Kun Wang, Zhen Zheng et Yun-Zhi Gao. 2015b. « Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 271, n° Supplement C, p. 252-259.
- Donini, J. C., J. Kan, J. Szykarczuk, T. A. Hassan et K. L. Kar. 1994. « The operating cost of electrocoagulation ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 72, n° 6, p. 1007-1012.
- Dontsova, Katerina M., L. Darrell Norton, Cliff T. Johnston et Jerry M. Bigham. 2004. « Influence of Exchangeable Cations on Water Adsorption by Soil Clays ». *Soil Science Society of America Journal*, vol. 68, n° 4, p. 1218-1227.

- Duncan, Hugues, et Andrzej Lasia. 2007. « Mechanism of hydrogen adsorption/absorption at thin Pd layers on Au(111) ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 21, p. 6195-6205.
- Durivault, Laurence, Oleg Brylev, David Reyter, Mathieu Sarrazin, Daniel Bélanger et Lionel Roué. 2007. « Cu–Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium ». *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 432, n° 1–2, p. 323-332.
- El-Deab, Mohamed S. 2004. « Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes ». *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 9, p. 1639-1645.
- El Samrani, A. G., B. S. Lartiges, E. Montargès-Pelletier, V. Kazpard, O. Barrès et J. Ghanbaja. 2004. « Clarification of municipal sewage with ferric chloride: the nature of coagulant species ». *Water Research*, vol. 38, n° 3, p. 756-768.
- Enmili, Ahmed, Abdelkrim Azzouz, Vasilica-Alisa Arus et Frédéric Monette. 2016. « Aluminosilicate-catalyzed electroreduction of nitrate anion—An approach through alkalinity analysis ». *Electrochimica Acta*, vol. 222, p. 1064-1071.
- Enmili, Ahmed, Frédéric Monette, Chakib Yahiat, Makram Amor, Ali Hedhli et Abdelkrim Azzouz. 2020. « Aluminosilicate-catalyzed electrochemical removal of ammonium cation from water –kinetics and selectivity ». *Environmental Research*, vol. 185, p. 109412.
- Environment Canada. 2003. « Treatment processes for the removal of ammonia from municipal wastewater ». [Ottawa] : Environment Canada, c2003., xvii, 266p. p.
- Erisman, J. W., A. Bleeker, J. Galloway et M. S. Sutton. 2007. « Reduced nitrogen in ecology and the environment ». *Environmental Pollution*, vol. 150, n° 1, p. 140-149.
- Esmacili, Ali, Farid Moore et Behnam Keshavarzi. 2014. « Nitrate contamination in irrigation groundwater, Isfahan, Iran ». *Environmental Earth Sciences*, vol. 72, n° 7, p. 2511-2522.
- Feng, Chuanping, Norio Sugiura, Satoru Shimada et Takaaki Maekawa. 2003. « Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 103, n° 1–2, p. 65-78.
- Ferreira, João Gomes, Suzanne B. Bricker et Teresa Castro Simas. 2007. « Application and sensitivity testing of a eutrophication assessment method on coastal systems in the United States and European Union ». *Journal of Environmental Management*, vol. 82, n° 4, p. 433-445.

- Fewtrell, Lorna. 2004. « Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia, and Global Burden of Disease: A Discussion ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 112, n° 14, p. 1371-1374.
- Flanigen, Edith M. 2001. « Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: An historical perspective ». In *Studies in Surface Science and Catalysis*, sous la dir. de van Bekkum, H., E. M. Flanigen, P. A. Jacobs et J. C. Jansen. Vol. 137, p. 11-35. Elsevier. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299101802433> >.
- Foy, R. H. 2007. « Variation in the reactive phosphorus concentrations in rivers of northwest Europe with respect to their potential to cause eutrophication ». *Soil Use and Management*, vol. 23, p. 195-204.
- Ge, Changzi, Yanchao Chai, Haiqing Wang et Manman Kan. 2017. « Ocean acidification: One potential driver of phosphorus eutrophication ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 115, n° 1, p. 149-153.
- Gerischer, H., et A. Mauerer. 1970. « Untersuchungen Zur anodischen Oxidation von Ammoniak an Platin-Elektroden ». *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 25, n° 3, p. 421-433.
- Ghafari, Shahin, Masitah Hasan et Mohamed Kheireddine Aroua. 2008. « Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review ». *Bioresource Technology*, vol. 99, n° 10, p. 3965-3974.
- Giannetto Pace, Giuseppe. 2000. *Zeolitas : características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV.
- Gootzen, J. F. E., A. H. Wonders, W. Visscher, R. A. van Santen et J. A. R. van Veen. 1998. « A DEMS and cyclic voltammetry study of NH₃ oxidation on platinized platinum ». *Electrochimica Acta*, vol. 43, n° 12-13, p. 1851-1861.
- Govindan, Kadarkarai, Michael Noel et Raja Mohan. 2015. « Removal of nitrate ion from water by electrochemical approaches ». *Journal of Water Process Engineering*, vol. 6, p. 58-63.
- Guggenheim, Stephen, et R. T. Martin. 1995. « Definition of clay and clay mineral; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 43, n° 2, p. 255-256.
- Halbleib, Cale M., et Paul W. Ludden. 2000. « Regulation of Biological Nitrogen Fixation ». *The Journal of Nutrition*, vol. 130, n° 5, p. 1081-1084.
- Hallberg, G.R. and Keeney, D.R. 1993. *Regional Ground-Water Quality*, 348. William M. Alley, 291 p.

- Halling-Sorensen, S.E. Jorgensen. 1993. « 8. Breakpoint-Chlorination ». In *Studies in Environmental Science*, sous la dir. de Halling-Sorensen, B., et S. E. Jorgensen. Vol. 54, p. 295-303. Elsevier. <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608705302>>.
- Hankins, N. P., S. Pliankarom et N. Hilal. 2005. « An Equilibrium Ion-Exchange Study on the Removal of NH_4^+ Ion from Aqueous Effluent Using Clinoptilolite ». *Separation Science and Technology*, vol. 39, n° 15, p. 3639-3663.
- He, Sheng-Bing, Gang Xue et Hai-Nan Kong. 2007. « The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 143, n° 1-2, p. 291-295.
- Hribar, Barbara, Noel T. Southall, Vojko Vlachy et Ken A. Dill. 2002. « How Ions Affect the Structure of Water ». *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 41, p. 12302-12311.
- Hsieh, Show-Jon, et Andrew A. Gewirth. 2000. « Nitrate Reduction Catalyzed by Underpotentially Deposited Cd on Au(111): Identification of the Electroactive Surface Structure ». *Langmuir*, vol. 16, n° 24, p. 9501-9512.
- Huang, Yuanxing, Cuihong Song, Liang Li et Yuemei Zhou. 2014. « The Mechanism and Performance of Zeolites for Ammonia Removal in the Zeolite Packed Electrolysis Reactor ». *Electrochemistry*, vol. 82, n° 7, p. 557-560.
- Ikematsu, M., K. Kaneda, D. Takaoka et M. Yasuda. 2007. « Laboratory Studies on Nitrogen and Phosphorus Removal from Swine Wastewater by Iron Electrolysis ». *Environmental Technology*, vol. 28, n° 5, p. 521-528.
- Jacobs, PA, Edith M Flanigen, JC Jansen et Herman van Bekkum. 2001. *Introduction to zeolite science and practice*, 137. Elsevier.
- Jeans, Christopher. 2010. « B. Velde & A. Meunier 2008. The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks. xii + 406 pp. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag. Price Euros 129.95, SFr 216.00, US \$199.00, £103.00 (hard covers). ISBN 9783 540 75633 0 ». *Geological Magazine*, vol. 147, n° 3, p. 478-479.
- Jermakka, Johannes, Laura Wendling, Elina Sohlberg, Hanna Heinonen et Minna Vikman. 2015. « Potential Technologies for the Removal and Recovery of Nitrogen Compounds From Mine and Quarry Waters in Subarctic Conditions ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, n° 7, p. 703-748.
- Joss, Adriano, David Salzgeber, Jack Eugster, Roger König, Karin Rottermann, Sabine Burger, Peter Fabijan, Susanne Leumann, Joachim Mohn et Hansruedi Siegrist. 2009. « Full-

- Scale Nitrogen Removal from Digester Liquid with Partial Nitritation and Anammox in One SBR ». *Environmental Science & Technology*, vol. 43, n° 14, p. 5301-5306.
- Kapoor, A., et T. Viraraghavan. 1997. « Nitrate Removal From Drinking Water—Review ». *Journal of Environmental Engineering*, vol. 123, n° 4, p. 371-380.
- Katsounaros, I., D. Ipsakis, C. Polatides et G. Kyriacou. 2006. « Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 3, p. 1329-1338.
- Katsounaros, I., et G. Kyriacou. 2007. « Influence of the concentration and the nature of the supporting electrolyte on the electrochemical reduction of nitrate on tin cathode ». *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 23, p. 6412-6420.
- Katsounaros, I., et G. Kyriacou. 2008. « Influence of nitrate concentration on its electrochemical reduction on tin cathode: Identification of reaction intermediates ». *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 17, p. 5477-5484.
- Katsounaros, Ioannis, Ting Chen, Andrew A. Gewirth, Nenad M. Markovic et Marc T. M. Koper. 2016. « Evidence for Decoupled Electron and Proton Transfer in the Electrochemical Oxidation of Ammonia on Pt(100) ». *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, n° 3, p. 387-392.
- Kearney, David, Olivier Dugauguez, Dorin Bejan et Nigel J. Bunce. 2013. « Electrochemical Oxidation for Denitrification of Ammonia: A Conceptual Approach for Remediation of Ammonia in Poultry Barns ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, n° 1, p. 190-197.
- Kim, Won Kyong, Yun Kyong Sung, Hung Sung Yoo et Ji Tae Kim. 2015. « Optimization of coagulation/flocculation for phosphorus removal from activated sludge effluent discharge using an online charge analyzing system titrator (CAST) ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, p. 269-277.
- Kobayashi, Takaomi, Masaru Ohshiro, Kohtaroh Nakamoto et Syuji Uchida. 2016. « Decontamination of Extra-Diluted Radioactive Cesium in Fukushima Water Using Zeolite-Polymer Composite Fibers ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n° 25, p. 6996-7002.
- Koneshan, S., Jayendran C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell et S. H. Lee. 1998. « Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25 °C ». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n° 21, p. 4193-4204.
- Koparal, A. Sava, et Ülker Bakir Ögütveren. 2002. « Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 89, n° 1, p. 83-94.

- Kuokkanen, Ville, Toivo Kuokkanen, Jaakko R?m? et Ulla Lassi. 2013. « Recent Applications of Electrocoagulation in Treatment of Water and Wastewater;ªA Review ». *Green and Sustainable Chemistry*, vol. Vol.03No.02, p. 33.
- Kutzer, Stephan, Hans Wintrich et Alfons Mersmann. 1995. « Air stripping – a method for treatment of wastewater ». *Chemical Engineering & Technology*, vol. 18, n° 3, p. 149-155.
- L'Haridon, J., M. Fernandez, V. Ferrier et J. Bellan. 1993. « Evaluation of the genotoxicity of n-nitrosoatrazine, n-nitrosodiethanolamine and their precursors in vivo using the newt micronucleus test ». *Water Research*, vol. 27, n° 5, p. 855-862.
- Lacasa, Engracia, Pablo Cañizares, Javier Llanos et Manuel A. Rodrigo. 2012. « Effect of the cathode material on the removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 213, n° Supplement C, p. 478-484.
- Lahav, Ori, et Michal Green. 1998. « Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration ». *Water Research*, vol. 32, n° 7, p. 2019-2028.
- Lahav, Ori, Yuval Schwartz, Paz Nativ et Youri Gendel. 2013. « Sustainable removal of ammonia from anaerobic-lagoon swine waste effluents using an electrochemically-regenerated ion exchange process ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 218, n° 0, p. 214-222.
- Langwaldt, Jörg. 2008. « Ammonium Removal From Water by Eight Natural Zeolites: A Comparative Study ». *Separation Science and Technology*, vol. 43, n° 8, p. 2166-2182.
- Lei, Xiaohui, Miao Li, Zhenya Zhang, Chuanping Feng, Wei Bai et Norio Sugiura. 2009. « Electrochemical regeneration of zeolites and the removal of ammonia ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, n° 1–3, p. 746-750.
- Levallois, P., M. Thériault, J. Rouffignat, S. Tessier, R. Landry, P. Ayotte, M. Girard, S. Gingras, D. Gauvin et C. Chiasson. 1998. « Groundwater contamination by nitrates associated with intensive potato culture in Québec ». *Science of The Total Environment*, vol. 217, n° 1–2, p. 91-101.
- Leyva-Ramos, R., J. E. Monsivais-Rocha, A. Aragon-Piña, M. S. Berber-Mendoza, R. M. Guerrero-Coronado, P. Alonso-Davila et J. Mendoza-Barron. 2010. « Removal of ammonium from aqueous solution by ion exchange on natural and modified chabazite ». *Journal of Environmental Management*, vol. 91, n° 12, p. 2662-2668.
- Li, Hu-lin, Daniel H. Robertson, James Q. Chambers et David T. Hobbs. 1988. « Electrochemical Reduction of Nitrate and Nitrite in Concentrated Sodium Hydroxide

- at Platinum and Nickel Electrodes ». *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, n° 5, p. 1154-1158.
- Li, Liang, et Yan Liu. 2009. « Ammonia removal in electrochemical oxidation: Mechanism and pseudo-kinetics ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, n° 2–3, p. 1010-1016.
- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Xiaohui Lei, Nan Chen et Norio Sugiura. 2010. « Simultaneous regeneration of zeolites and removal of ammonia using an electrochemical method ». *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 127, n° 3, p. 161-166.
- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Zhaoli Shen et Norio Sugiura. 2009a. « Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode ». *Electrochemistry Communications*, vol. 11, n° 10, p. 1853-1856.
- Li, Miao, Chuanping Feng, Zhenya Zhang, Rui Zhao, Xiaohui Lei, Rongzhi Chen et Norio Sugiura. 2009b. « Application of an electrochemical-ion exchange reactor for ammonia removal ». *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 1, p. 159-164.
- Li, Na, Guo-Ping Sheng, Yong-Ze Lu, Raymond J. Zeng et Han-Qing Yu. 2017. « Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation ». *Water Research*, vol. 111, p. 204-212.
- Lin, S. H., et C. L. Wu. 1996. « Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture ». *Water Research*, vol. 30, n° 3, p. 715-721.
- Lin, S. H., et C. L. Wu. 1997. « Electrochemical nitrite and ammonia oxidation in sea water ». *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, vol. 32, n° 8, p. 2125-2138.
- Liu, Aiguo, Jinghua Ming et Ramble O. Ankumah. 2005. « Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States ». *Science of The Total Environment*, vol. 346, n° 1–3, p. 112-120.
- Lobo, Raúl F. 2003. « Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites ». In *Handbook of Zeolite Science and Technology*. CRC Press. < <http://dx.doi.org/10.1201/9780203911167.ch3> >. Consulté le 2017/04/04.
- Lord, E. I., S. G. Anthony et G. Goodlass. 2002. « Agricultural nitrogen balance and water quality in the UK ». *Soil Use and Management*, vol. 18, n° 4, p. 363-369.
- Lotti, T., R. Kleerebezem, Z. Hu, B. Kartal, M. S. M. Jetten et M. C. M. van Loosdrecht. 2014a. « Simultaneous partial nitrification and anammox at low temperature with granular sludge ». *Water Research*, vol. 66, p. 111-121.

- Lotti, T., R. Kleerebezem, C. Lubello et M. C. M. van Loosdrecht. 2014b. « Physiological and kinetic characterization of a suspended cell anammox culture ». *Water Research*, vol. 60, p. 1-14.
- Máková, Z., K. Bouzek et J. Šerák. 2007. « Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃ – reduction in a weakly alkaline solution ». *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, n° 5, p. 557-566.
- Mahvi, Amir Hossein, Seyed Jamal Al-din Ebrahimi, Alireza Mesdaghinia, Hamed Gharibi et Mohammad Hossein Sowlat. 2011. « Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, n° 3, p. 1267-1274.
- Maia, J.E.P.S. 2002. *Craqueamento de cargas combinadas de óleo vegetal e gasóleo para produção de frações combustíveis sobre catalisadores de FCC*. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
- Mainstone, Chris P., et William Parr. 2002. « Phosphorus in rivers — ecology and management ». *Science of The Total Environment*, vol. 282, n° Supplement C, p. 25-47.
- Malovanyy, Andriy, Halyna Sakalova, Yosyp Yatchyshyn, Elzbieta Plaza et Myroslav Malovanyy. 2013. « Concentration of ammonium from municipal wastewater using ion exchange process ». *Desalination*, vol. 329, p. 93-102.
- Matějů, Vít, Simona Čížinská, Jakub Krejčí et Tomáš Janoch. 1992. « Biological water denitrification—A review ». *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 14, n° 3, p. 170-183.
- Mattarozzi, Luca, Sandro Cattarin, Nicola Comisso, Paolo Guerriero, Marco Musiani, Lourdes Vázquez-Gómez et Enrico Verlato. 2013. « Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes ». *Electrochimica Acta*, vol. 89, n° 0, p. 488-496.
- Ming, Douglas W., et Janis L. Boettinger. 2001. « Zeolites in Soil Environments ». *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, n° 1, p. 323.
- Ming, Douglas W., et Joe B. Dixon. 1987. « Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 35, n° 6, p. 463-468.
- Mollah, M. Yousuf A., Robert Schennach, Jose R. Parga et David L. Cocke. 2001. « Electrocoagulation (EC) — science and applications ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 84, n° 1, p. 29-41.

- Mollah, Mohammad Y. A., Saurabh R. Pathak, Prashanth K. Patil, Madhavi Vayuvegula, Tejas S. Agrawal, Jewel A. G. Gomes, Mehmet Kesmez et David L. Cocke. 2004. « Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 109, n° 1, p. 165-171.
- Mook, W. T., M. H. Chakrabarti, M. K. Aroua, G. M. A. Khan, B. S. Ali, M. S. Islam et M. A. Abu Hassan. 2012. « Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review ». *Desalination*, vol. 285, p. 1-13.
- Mulder, A., A. A. van de Graaf, L. A. Robertson et J. G. Kuenen. 1995. « Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor ». *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 16, n° 3, p. 177-183.
- Nakano, Takehito, et Yasuo Nozue. 2007. « Orbital degeneracy and magnetic properties of potassium clusters incorporated into nanoporous crystals of zeolite A ». *J. Comp. Methods in Sci. and Eng.*, vol. 7, n° 5,6, p. 443-462.
- Nunan, Naoise, Julie Leloup, Léo S. Ruamps, Valérie Pouteau et Claire Chenu. 2017. « Effects of habitat constraints on soil microbial community function ». *Scientific reports*, vol. 7, n° 1, p. 4280-4280.
- Ohmori, Tadayoshi, Mohamed S. El-Deab et Masatoshi Osawa. 1999. « Electroreduction of nitrate ion to nitrite and ammonia on a gold electrode in acidic and basic sodium and cesium nitrate solutions ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 470, n° 1, p. 46-52.
- Ozturk, Izzet, Mahmut Altinbas, Ismail Koyuncu, Osman Arikan et Cigdem Gomec-Yangin. 2003. « Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates ». *Waste Management*, vol. 23, n° 5, p. 441-446.
- Paidar, M., I. Roušar et K. Bouzek. 1999. « Electrochemical removal of nitrate ions in waste solutions after regeneration of ion exchange columns ». *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, n° 5, p. 611-617.
- Peng, Lihong, Hongliang Dai, Yifeng Wu, Yonghong Peng et Xiwu Lu. 2018. « A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes ». *Chemosphere*, vol. 197, p. 768-781.
- Peng, Yongzhen, et Guibing Zhu. 2006. « Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway ». *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 73, n° 1, p. 15-26.

- Polatides, C., et G. Kyriacou. 2005. « Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes – reaction kinetics on bronze cathode ». *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 35, n° 5, p. 421-427.
- Pressley, Thomas A., Dolloff F. Bishop et Stephanie G. Roan. 1972. « Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination ». *Environmental Science & Technology*, vol. 6, n° 7, p. 622-628.
- Qiu, Liping, Shoubin Zhang, Guangwei Wang et Mao'an Du. 2010. « Performances and nitrification properties of biological aerated filters with zeolite, ceramic particle and carbonate media ». *Bioresource Technology*, vol. 101, n° 19, p. 7245-7251.
- Rahmani, A. R., A. H. Mahvi, A. R. Mesdaghinia et S. Nasser. 2004. « Investigation of ammonia removal from polluted waters by Clinoptilolite zeolite ». *International Journal of Environmental Science & Technology*, vol. 1, n° 2, p. 125-133.
- Ralph H. Petrucci, F. Geoffrey Herring, Jeffry D. Madura, Carey Bissonnette. 2010. *General Chemistry : Principles and Modern Applications with Mastering Chemistry*
- Reyter, David, Daniel Bélanger et Lionel Roué. 2008. « Study of the electroreduction of nitrate on copper in alkaline solution ». *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 20, p. 5977-5984.
- Reyter, David, Daniel Bélanger et Lionel Roué. 2011. « Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, n° 2, p. 507-513.
- Ribeiro, A. M., H. F. Machado Júnior et D. A. Costa. 2013. « Kaolin and commercial fcc catalysts in the cracking of loads of polypropylene under refinery conditions ». *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 30, p. 825-834.
- Safonova, T. Ya, et O. A. Petrii. 1998. « Effect of inorganic cations on the electroreduction of nitrate anions on Pt|Pt electrodes in sulfuric acid solutions1This paper is dedicated to Professor A. Despic in honour of his 70th birthday.1 ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 448, n° 2, p. 211-216.
- Samatya, Saba, Nalan Kabay, Ümran Yüksel, Müşerref Arda et Mithat Yüksel. 2006. « Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins ». *Reactive and Functional Polymers*, vol. 66, n° 11, p. 1206-1214.
- Sarioglu, M. 2005. « Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite ». *Separation and Purification Technology*, vol. 41, n° 1, p. 1-11.

- Schnell, A., J. Stephenson, G. Bélanger, M-A. Desjardins, Y. Comeau. 2003. *NH₃ : Procédés de traitement pour l'enlèvement de l'ammoniac des eaux usées municipales*. Environnement Canada. Service de la protection de l'environnement., 281 p.
- Schröder, J. J., D. Scholefield, F. Cabral et G. Hofman. 2004. « The effects of nutrient losses from agriculture on ground and surface water quality: the position of science in developing indicators for regulation ». *Environmental Science & Policy*, vol. 7, n° 1, p. 15-23.
- Sengupta, Sukalyan, Sarina J. Ergas, Erika Lopez-Luna, Asish K. Sahu et Kumaravel Palaniswamy. 2006. « Autotrophic Biological Denitrification for Complete Removal of Nitrogen from Septic System Wastewater ». *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, vol. 6, n° 1, p. 111-126.
- Shah, Tavseef Mairaj, Sreenivasan Ramaswami, Joachim Behrendt et Ralf Otterpohl. 2017. « Simultaneous removal of organics and ammonium-nitrogen from reverse osmosis concentrate of mature landfill leachate ». *Journal of Water Process Engineering*, vol. 19, p. 126-132.
- Shimazu, K., T. Kawaguchi et K. Tada. 2002. « Preparation of binary metal electrocatalysts by self-assembly of precursor ionic species on gold and reduction of nitrate ions ». *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 529, n° 1, p. 20-27.
- Siripong, Slil, et Bruce E. Rittmann. 2007. « Diversity study of nitrifying bacteria in full-scale municipal wastewater treatment plants ». *Water Research*, vol. 41, n° 5, p. 1110-1120.
- Song, Peipei, Zhaohui Yang, Guangming Zeng, Xia Yang, Haiyin Xu, Like Wang, Rui Xu, Weiping Xiong et Kito Ahmad. 2017. « Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 317, n° Supplement C, p. 707-725.
- Spellman, Frank R . (Ed). 2013. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations, Third Edition*. Coll. « CRC Press ».
- Stefanakis, Alexandros I., Christos S. Akratos, Georgios D. Gikas et Vassilios A. Tsihrintzis. 2009. « Effluent quality improvement of two pilot-scale, horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (clinoptilolite) ». *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 124, n° 1, p. 131-143.
- Strous, M., J. J. Heijnen, J. G. Kuenen et M. S. M. Jetten. 1998. « The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms ». *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 50, n° 5, p. 589-596.

- Su, Liuhua, Kan Li, Hongbo Zhang, Maohong Fan, Diwen Ying, Tonghua Sun, Yalin Wang et Jinping Jia. 2017. « Electrochemical nitrate reduction by using a novel $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ cathode ». *Water Research*, vol. 120, p. 1-11.
- Sun, Yimin, et Mehdi Nemati. 2012. « Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification and denitritation for biological removal of nitrate and nitrite from contaminated waters ». *Bioresource Technology*, vol. 114, p. 207-216.
- Szpyrkowicz, L., S. Daniele, M. Radaelli et S. Specchia. 2006. « Removal of NO_3^- from water by electrochemical reduction in different reactor configurations ». *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, n° 1, p. 40-50.
- Szpyrkowicz, Lidia, Jeremi Naumczyk et Francesco Zilio-Grandi. 1995. « Electrochemical treatment of tannery wastewater using TiPt and Ti/Pt/Ir electrodes ». *Water Research*, vol. 29, n° 2, p. 517-524.
- Talhi, Bachagha, Frédéric Monette et Abdelkrim Azzouz. 2011a. « Effective and selective nitrate electroreduction into nitrogen through synergistic parameter interactions ». *Electrochimica Acta*, vol. 58, n° 0, p. 276-284.
- Talhi, Bachagha, Frédéric Monette et Abdelkrim Azzouz. 2011b. « Effective and selective nitrate electroreduction into nitrogen through synergistic parameter interactions ». *Electrochimica Acta*, vol. 58, p. 276-284.
- Ulrich, Andrea E., Diane F. Malley et Paul D. Watts. 2016. « Lake Winnipeg Basin: Advocacy, challenges and progress for sustainable phosphorus and eutrophication control ». *Science of The Total Environment*, vol. 542, Part B, p. 1030-1039.
- Valipour, Mahdi, Farhad Pargar, Mohammad Shekarchi et Sara Khani. 2013. « Comparing a natural pozzolan, zeolite, to metakaolin and silica fume in terms of their effect on the durability characteristics of concrete: A laboratory study ». *Construction and Building Materials*, vol. 41, p. 879-888.
- van der Star, Wouter R. L., Wiebe R. Abma, Dennis Blommers, Jan-Willem Mulder, Takaaki Tokutomi, Marc Strous, Cristian Picioreanu et Mark C. M. van Loosdrecht. 2007. « Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: Experiences from the first full-scale anammox reactor in Rotterdam ». *Water Research*, vol. 41, n° 18, p. 4149-4163.
- Vanlangendonck, Yves, Dominique Corbisier et André Van Lierde. 2005. « Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA™ technique) ». *Water Research*, vol. 39, n° 13, p. 3028-3034.
- Vasudevan, Subramanyan, Jothinathan Lakshmi et Ganapathy Sozhan. 2011. « Effects of alternating and direct current in electrocoagulation process on the removal of cadmium from water ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, n° 1, p. 26-34.

- Velde, Bruce. 2000. *Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence*, 40. Elsevier.
- Vocciante, Marco, Alessandra De Folly D'Auris, Antonio Finocchi, Marco Tagliabue, Michela Bellettato, Aurelio Ferrucci, Andrea P. Reverberi et Sergio Ferro. 2018. « Adsorption of ammonium on clinoptilolite in presence of competing cations: Investigation on groundwater remediation ». *Journal of Cleaner Production*, vol. 198, p. 480-487.
- Vomocil, JA. 1987. « Fertilizers; Best Management Practices to control nutrients in processing of the Northwest Non-Point Source Pollution ». 88-97 p.
- Wang, Jianlong, et Libing Chu. 2016. « Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process ». *Biotechnology Advances*, vol. 34, n° 6, p. 1103-1112.
- Wang, Shaobin, et Yuelian Peng. 2010. « Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment ». *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, n° 1, p. 11-24.
- Wang, Xiao-ling, Bin Qiao, Song-min Li et Jian-sheng Li. 2016. « Using natural Chinese zeolite to remove ammonium from rainfall runoff following urea fertilization of a paddy rice field ». *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, n° 6, p. 5342-5351.
- Wang, Ying, Jiu-hui Qu, Rong-cheng Wu et Peng-jun Lei. 2006. « The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode ». *Water Research*, vol. 40, n° 6, p. 1224-1232.
- Wasmus, S., E. J. Vasini, M. Krausa, H. T. Mishima et W. Vielstich. 1994. « DEMS-cyclic voltammetry investigation of the electrochemistry of nitrogen compounds in 0.5 M potassium hydroxide ». *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 1, p. 23-31.
- Weber, Birgit, Richard Betz, Wolfgang Bauer et Stephan Schlamp. 2011. « Crystal Structure of Iron(II) Acetate ». *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, n° 1, p. 102-107.
- Widiastuti, Nurul, Hongwei Wu, Ha Ming Ang et Dongke Zhang. 2011. « Removal of ammonium from greywater using natural zeolite ». *Desalination*, vol. 277, n° 1-3, p. 15-23.
- Winger, Ray J., Jaime Uribarri et Lyn Lloyd. 2012. « Phosphorus-containing food additives: An insidious danger for people with chronic kidney disease ». *Trends in Food Science & Technology*, vol. 24, n° 2, p. 92-102.

- Wu, Zhichao, Ying An, Zhiwei Wang, Shuang Yang, Heqian Chen, Zhen Zhou et Suihai Mai. 2008. « Study on zeolite enhanced contact-adsorption regeneration-stabilization process for nitrogen removal ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 156, n° 1-3, p. 317-326.
- Xiao, Zhixing, Takanori Awata, Dongdong Zhang et Arata Katayama. 2016. « Denitrification by *Pseudomonas stutzeri* coupled with CO₂ reduction by *Sporomusa ovata* with hydrogen as an electron donor assisted by solid-phase humin ». *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 122, n° 3, p. 307-313.
- Yang, Jian, Paula Sebastian, Matteo Duca, Thijs Hoogenboom et Marc TM Koper. 2014. « pH dependence of the electroreduction of nitrate on Rh and Pt polycrystalline electrodes ». *Chemical Communications*, vol. 50, n° 17, p. 2148-2151.
- Zhou, Weili, Yejue Sun, Bingtao Wu, Yue Zhang, Min Huang, Toshiaki Miyanaga et Zhenjia Zhang. 2011. « Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone ». *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23, n° 11, p. 1761-1769.
- Zhou, Yi, Kai Zhao, Chengzhi Hu, Huijuan Liu, Ying Wang et Jiuhui Qu. 2018. « Electrochemical oxidation of ammonia accompanied with electricity generation based on reverse electrodialysis ». *Electrochimica Acta*, vol. 269, p. 128-135.
- Zöllig, Hanspeter, Cristina Fritzsche, Eberhard Morgenroth et Kai M. Udert. 2015. « Direct electrochemical oxidation of ammonia on graphite as a treatment option for stored source-separated urine ». *Water Research*, vol. 69, p. 284-294.
- Zöllig, Hanspeter, Eberhard Morgenroth et Kai M. Udert. 2015. « Inhibition of Direct Electrolytic Ammonia Oxidation Due to a Change in Local pH ». *Electrochimica Acta*, vol. 165, p. 348-355.