



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Science de la Matière

Spécialité : Génie de l'environnement

Intitulé

APPLICATION DE LA PHOTOCATALYSE POUR LA DEGRADATION DE LA POLLUTION AZOTES

Présenté par :

M^{elle} : SELKA Khadija

Soutenu le ---/---/2020

Devant le jury :

Examineur : KALLOUM Slimane

Pr.

Univ, Adrar

Examineur : SLIMANI Saïd

M.C.A

Univ, Adrar

Promoteur : NASRI Bahous

Dr.

Univ, Adrar

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
شكراً لله على ما هدانا لهذا
ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie de l'université

Ahmed Draia Adrar

Il a été encadré par Monsieur **NASRI Bahous**

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur de mémoire, Monsieur NASRI Bahous. Je le remercie de m'avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs de l'université d'Adrar, le personnel du laboratoire de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH), les intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à mes questions durant mes recherches.



Dédicace

A mes chers parents
A mes chères sœurs
A mes chères amies
A tous ceux qui me sont chers
Je les adresse mes chaleureux
remerciements.
Leur soutien moral tout au long
De Mes études
Me permet de tenir bon dans
Les moments difficiles.

Oum Habiba

Table des matières

Table des matières	i
Liste des abréviations et Nomenclature	i
Listes des figures	ii
Liste des Tableaux	ii
Liste des annexes	ii
ملخص	iv
Abstract.....	v
Résumé	vi
Introduction générale	1
Chapitre I . Pollution des eaux et les techniques de traitement	3
I.1 Introduction	3
I.2 Pollution des eaux.....	3
I.3 Les différents types de pollution	3
I.3.1 Pollution physique	3
I.3.2 Pollution biologique.....	3
I.3.3 Pollution radioactive	4
I.4 Sources de pollution des eaux	4
I.5 Pollution des eaux par les composés azotés	5
I.5.1 L'Azote : Qu'est-ce que l'Azote.....	5
I.5.2 Cycle de l'azote.....	5
I.5.3 Définition : qu'est-ce que le nitrate	7
I.5.4 Sources de contamination des eaux	7
I.5.5 Mécanismes de pollution de l'eau.....	7
I.5.6 Dangers de la pollution par les nitrates.....	8
I.5.6.1 Problèmes sanitaires.....	8
I.5.6.2 Problèmes environnementales	8
I.5.7 Procédés d'élimination des nitrates.....	9
I.5.7.1 Les procédés physico-chimiques	9
I.6 Conclusion	10
Chapitre II . Généralités sur la photocatalyse hétérogène	12
II.1 Introduction	12
II.2 Les procédés d'oxydations avancées (POA)	12
II.3 Différents procédés d'oxydations avancées	13
II.3.1 POA en phase homogène	13
II.3.2 POA en phase hétérogène	14
II.3.2.1 Choix de la photocatalyse hétérogène	14

II.3.3	Le radical hydroxyle (HO^*).....	15
II.3.4	Procédés d'oxydation avancée non adaptés à la lumière solaire	15
II.3.5	Procédés photochimique	15
II.3.5.1	La photocatalyse simple	15
II.3.6	Les différents procédés d'oxydation avancée	16
II.3.7	Procédés d'oxydation avancée adaptés à la lumière solaire	17
II.3.7.1	La photocatalyse hétérogène	17
II.3.7.2	Principe de la photocatalyse	18
II.3.7.3	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	18
II.3.7.3.1	Influence de la concentration en catalyseur.....	18
II.3.7.3.2	Influence de la concentration du polluant.....	19
II.3.7.3.3	Influence de la structure cristalline.....	19
II.3.7.3.4	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	20
II.3.7.3.5	Influence du mélange hétérogène	20
II.3.8	Le phénomène d'adsorption.....	20
II.3.8.1	La physisorption	20
II.3.8.2	La chimisorption	21
II.3.9	Les avantages de la photocatalyse	21
II.4	Conclusion	21
Chapitre III . Matériel et Méthodes	22	
III.1	Introduction	22
III.2	Matériels et équipements	22
III.2.1	Lampe UV.....	22
III.2.2	pH mètre.....	22
III.2.3	Centrifugeuse	22
III.2.4	Les méthodes d'analyses.....	23
III.2.5	Spectrophotomètre UV-visible	23
III.2.6	Les produits.....	25
III.2.6.1	Le dioxyde de Titane.....	25
III.2.6.2	Les solutions utilisées.....	25
III.2.7	Établissement de la Courbe d'étalonnage pour les nitrates	25
III.3	Conclusion	26
Chapitre IV . Résultats et Discussions.....	27	
IV.1	Introduction	27
IV.2	Résultats et discussions	27
IV.2.1	Dégradation des nitrates et de l'azote par la photolyse.....	27
IV.2.2	Effet de masse du catalyseur	28

IV.2.3	Effet de la concentration du polluant sur la dégradation	29
IV.2.4	Influence du potentiel Hydrogène (pH)	29
IV.2.5	Effet du temps de contact sur la dégradation	30
IV.2.6	L'ordre cinétique de la réaction de dégradation	31
IV.2.7	Photoréduction des polluants azotes sous irradiation solaire.....	32
IV.3	Conclusion.....	33
	Conclusion générale	34
	Références Bibliographiques	35
	Annexes	38

Liste des abréviations et Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
POA	Procédés d'Oxydation Avancée	
UV	Ultraviolet	
pH	Potentiel d'Hydrogène	
TH	Titre hydrotimétrique	°F
TAC	Titre alcalimétrique complet	°F
TA	Titre alcalimétrique simple	°F
Ci	Concentration initiale	mg/L
Ce	Concentration à l'équilibre	mg/L
m	Masse de TiO ₂	mg

Listes des figures

Figure I.1, Cycle de l'Azote.....	5
Figure II.1 Principaux procédés de production les radicaux hydroxyles	13
Figure III.1 Centrifugeuse pour la séparation des solutions.....	23
Figure III.2 Spectrophotomètre UV-Visible	23
Figure III.3 Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.....	25
Figure III.4 Courbe d'étalonnage des nitrates.....	26
Figure IV.1 Effet de la masse sur l'élimination des polluants	28
Figure IV.2 Variation de la quantité adsorbée en fonction de	29
Figure IV.3 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH	30
Figure IV.4 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps	31
Figure IV.5 Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption	32

Liste des Tableaux

Tableau III-1 Etablissement de la courbe d'étalonnage des nitrates.....	26
Tableau IV-1 Résultats de l'application de la photocatalyse sous irradiation solaire	32

Liste des annexes

Annexe 1. Variation de la masse du catalyseur	38
Annexe 2. Variation de le concentration initiale des polluants.....	38
Annexe 3. Variation du pH du milieu	38
Annexe 4. Variation du temps de contact	38

ملخص

يوجد النيتروجين في الطبيعة إما بشكل طبيعي أو بسبب التدفق المتدفق للصناعة ويمكن أن يكون له تأثير مباشر على الكائنات الحية والبيئة. لذلك، يجب معالجة هذه النفايات قبل التخلص منها. من بين عمليات المعالجة لهذه النفايات السائلة، نستشهد بعمليات الأكسدة المتقدمة، والتي تعد عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة هي الأنسب لتطبيقها في مختبرنا. هذا العمل من الذاكرة هو موضوع دراسة حركية لتدهور هذا الملوث مع عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة. في هذه الدراسة، تمت دراسة العديد من المعلمات، وهي تركيز TiO_2 وكذلك تركيز النيتروجين، الرقم الهيدروجيني للوسط، إلخ. الرقم الهيدروجيني ليس له تأثير كبير على سرعة وإنتاجية رد فعل التحلل الضوئي. وقد أظهرت الدراسة الحركية أن رد فعل تحلل الملوثات هو من الدرجة الأولى الزائفة.

الكلمات المفتاحية: ادرار، نترات، مياه جوفية، مصادر.

Abstract

Nitrogen exists in nature either naturally or due to the flowing effluents of industry and can have a direct influence on living organisms and the environment. Therefore, these effluents must be treated before being discarded. Among the treatment processes for these effluents, we cite the Advanced Oxidation Processes, of which the heterogeneous photo catalysis process is the most suitable to apply in our laboratory.

This work of memory is the subject of a kinetic study of the degradation of this pollutant with the heterogeneous photo catalysis process. In this study, several parameters were studied, namely the concentration of TiO₂ as well as that of nitrogen, the pH of the medium, etc. the pH has no significant influence on the speed and the yield of the photo catalytic degradation reaction. The kinetic study has shown that the degradation reaction of the pollutant is pseudo-first order.

Key Words: Adrar; Nitrates; Groundwater; Source

Résumé

L'azote existe dans la nature soit naturellement soit à cause des effluents fluides des industries et peut avoir directement une influence sur les organismes vivants et l'environnement. Donc, ces effluents doivent être traités avant d'être jetés. Parmi les procédés de traitement de ces effluents, nous citons les procédés d'oxydation avancées, dont le procédé la photocatalyse hétérogène le plus approprié à appliquer dans notre laboratoire.

Ce travail de mémoire fait l'objet d'une étude cinétique de la dégradation de ce polluant avec le procédé photocatalyse hétérogène. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été étudiés, à savoir la concentration de TiO_2 ainsi que celle d'azote, le pH du milieu ...etc. le pH ne présente aucune influence significative sur la vitesse et le rendement de la réaction de dégradation photocatalytique. L'étude cinétique a montré que la réaction de dégradation du polluant est de pseudo-premier ordre.

Mots clés : Adrar ; Nitrate; Groundwater; Source

Introduction générale

L'eau est au cœur du développement durable de la population et est essentielle au développement socio-économique, à la production d'énergie et d'aliments, à la santé des écosystèmes et à la survie de l'humanité, L'eau est également au cœur de l'adaptation aux changements climatiques, elle représente un lien crucial entre la société et l'environnement, Environ 2,5% de l'eau présente sur terre est de l'eau douce, en bonne partie inaccessible [1].

Cet élément vitale dont la consommation mondiale par les activités anthropiques dans les domaines industriels, agricole et domestique ne cesse d'augmenter, Malheureusement, ces activités intensives et diversifiées sont responsables de la présence, dans les eaux de surface et souterraines, de micropolluants organiques et minérales excessifs et ayant des effets néfastes avérés sur la santé et l'environnement [2].

La forte utilisation des pesticides, engrais, herbicides, les rejets des effluents industriels et domestique, ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges publiques) sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des nappes souterraines par les composés azotés particulièrement les nitrates, Les concentrations en nitrate dans l'eau deviennent nuisibles pour les personnes lorsqu'elles dépassent certaines limites car elles sont la cause de méthémoglobinémie, de cancers et agissent comme perturbateurs endocriniens [3].

La grande solubilité et la bonne stabilité de lion nitrates dans l'eau, offrent à cet élément l'avantage de provoquer des effets à grande échelle sur la santé publique, Une eau dont la teneur en nitrates supérieure de 50 mg/l est considérée comme polluante et nocive notamment pour les bébés en provoquant la méthémoglobinémie infantile, connue sous le nom de « syndrome du bébé bleu », qui affecte principalement les nouveau-nés et réduit la circulation d'oxygène dans le sang, de plus, il pourrait provoquer un cancer ou être un perturbateur endocrinien [3].

De nouveaux techniques de traitement ont émergé au cours de ces dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques et inorganiques, Ces procédés sont complémentaires aux méthodes habituelles, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires, L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO₂ et autres composés minéraux.

Tout procédé d'oxydation avancé nécessite, outre les produits nécessaires au traitement, une source d'énergie, L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités

Introduction générale

variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement, En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre [4].

En face à ces problèmes de l'eau potable, il apparait donc urgent de procéder au traitement d'une manière efficace ces eaux contaminées et plus encore la rendre propre à la consommation pour venir en aide aux populations privées d'eau potable, Avec des techniques idéal et économique qui consiste à éliminer les substances toxiques ou indésirables, comme la photocatalyse hétérogène.

L'objectif de notre travail est de mettre au points l'utilisation et l'application de nouveau matériaux comme le TiO_2 , dans le domaine de réduction ou d'élimination des composés azotés dans l'eau et plus particulièrement les nitrates.

Ce travail est constitué principalement de quatre chapitre, précédé par une introduction générale.

Dans le premier chapitre, on a présenté des généralités sur la pollution des eaux, et les différentes techniques de traitement des eaux.

Dans le deuxième chapitre une présentation des différents principes de la photocatalyse, ainsi que les matériaux utilisés dans le domaine de photocatalyse.

Le troisième chapitre expose le matériel et la méthodologie adoptée durant notre expérimentation.

Le quatrième chapitre présente l'interprétation des résultats obtenus à l'issue des expériences.

Enfin une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail et dégage les perspectives ouvertes par nos résultats.

Chapitre I . Pollution des eaux et les techniques de traitement

I.1 Introduction

D'année en année, de grande quantité qui peut atteindre des tonnes d'azote s'infiltrent dans les eaux sous forme de nitrate ou d'ammonium, Une grande part provenant des transports, des ménages, de l'industrie et de l'artisanat est lessivée dans les plans et cours d'eau, Une autre part est lessivée avant tout sous forme de nitrate de l'agriculture dans les eaux souterraines.

Enfin, le reste provient des forêts, des jardins, des installations sportives etc, Aujourd'hui, la qualité de l'eau dont on dispose se dégrade, Dans certaines régions l'eau peut être injectée directement dans le réseau public d'alimentation en eau potable après une simple désinfection, Cependant ces régions se font de plus en plus rares avec notamment pour cause l'azote dans l'eau qui atteint parfois ses seuils inquiétants, Dans ce cas les traitements de l'eau sont beaucoup plus lourds, il nécessite donc des installations modernes et des capitaux importants.

I.2 Pollution des eaux

La pollution de l'eau représente toute introduction directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'eau, susceptibles de contribuer ou de causer : un danger pour la santé de l'homme, des détériorations aux ressources biologiques, aux écosystèmes ou aux biens matériels, une entrave à un usage de l'eau [5].

I.3 Les différents types de pollution

D'une manière générale on peut classer la pollution selon le type de polluant en quatre catégories : pollution physique, pollution chimique, pollution microbiologique et pollution radioactive.

I.3.1 Pollution physique

Est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, ou essentiellement industrielle, On peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive [6].

I.3.2 Pollution biologique

La pollution biologique est issue du milieu lui-même, C'est par la surdéveloppement de microorganisme ou de végétaux micro ou macroscopiques qu'un déséquilibre du milieu environnant peut entraîner une mortalité élevées cher les autres organismes présents, Ce surdéveloppement est généralement la conséquence d'une action humaine enrichissement en

nitrate du milieu, rejet urbain, développement des virus, de bactéries modification de la température du milieu, introduction des agents invasives, ...etc, [7].

I.3.3 Pollution radioactive

La radioactivité des eaux naturelles peut être d'origine naturelle (uranium, radium...) ou d'une contamination liée à des retombées atmosphériques (explosions nucléaires), des champs de rayonnements d'origine industriel ou des contaminations accidentelles de l'eau à partir des rejets des installations des centrales nucléaires [8].

I.4 Sources de pollution des eaux

On distingue trois catégories de pollutions suivant l'origine des substances polluantes qu'elle contient :

- Source agricole ;
- Source urbain ;
- Source industrielle.

Source agricole : La pollution d'origine agricole provient surtout des entrants agricoles comme les engrais et pesticides contenus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité des cours d'eau, Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancée, La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique,

L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [6].

Source urbain : Ces effluents urbains sont un mélange d'eaux usées contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et aussi les eaux ménagères, ils sont principalement domestiques, Mais aussi ils sont le résultat de la collecte des eaux usées des activités artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines qui sont ainsi diluées [9].

Source industrielle : La pollution industrielle est à l'origine des déchets solides et liquides engendrés lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels, Ces effluents industriels proviennent principalement de la consommation de l'eau dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide.

I.5 Pollution des eaux par les composés azotés

I.5.1 L'Azote : Qu'est-ce que l'Azote

L'Azote est un élément chimique très répandu dans la nature, L'ensemble des réactions biologiques de croissance requiert la présence de cet élément, La forme azotée la plus abondante et la plus stable N_2 représentant d'environ 78 % de l'atmosphère terrestre [10], En effet, il constitue entre 16 et 23 % de protéines cellulaires et environ 12 % des acides nucléiques [11].

Dans l'eau l'azote se trouve en solution sous forme combinée nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique, L'azote est présent à différents degrés d'oxydation dans la nature, et le va-et-vient entre les formes les plus oxydées et les plus réduites est appelé couramment le cycle de l'azote.

I.5.2 Cycle de l'azote

On appelle le cycle de l'azote les diverses transformations que subit l'azote dans la biosphère, La plupart entre elles sont d'origine microbienne et leur importance agronomique est considérable, car elles régissent le bilan de l'azote du sol et la mise en disposition de la plante des formes minérales [12], Seules utilisables pour une circulation effective des nutriments dans le cycle de l'azote, chaque composant du cycle doit servir comme récepteur et comme source figure1, [13].

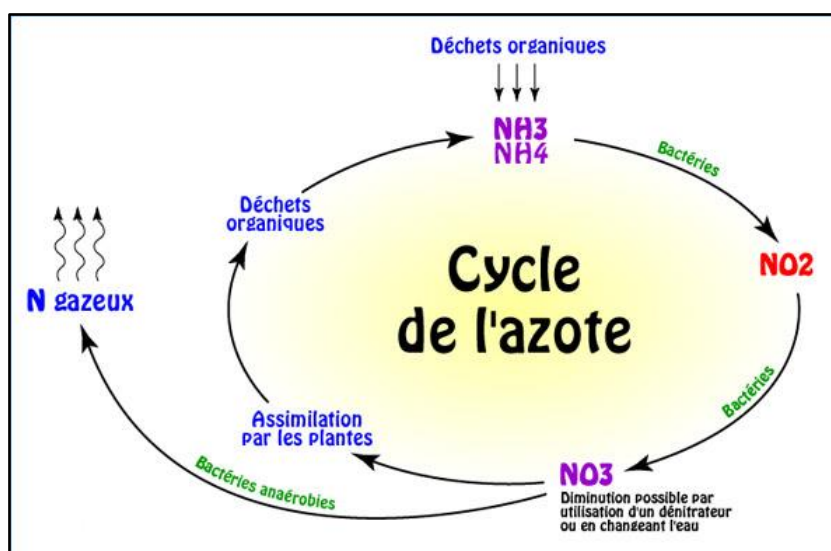
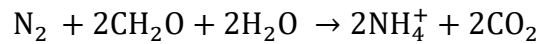


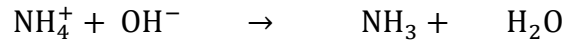
Figure I.1, Cycle de l'Azote

La fixation : Correspond au passage de l'azote atmosphérique (N_2) en azote combiné sous l'action de certains organismes qui consomment cet élément (N_2) par la réaction de réduction [14]:

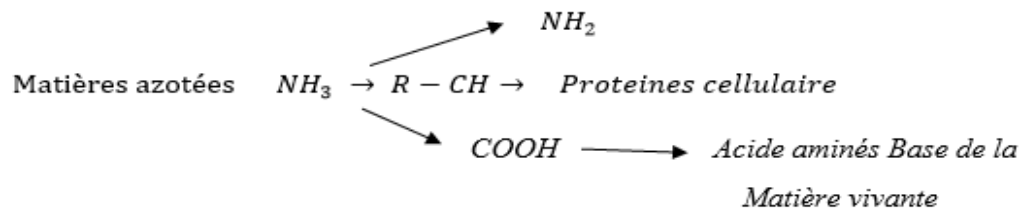


De plus, si le sol est basique, il y aura formation d'ammoniac :

,



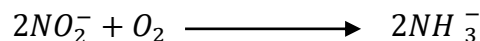
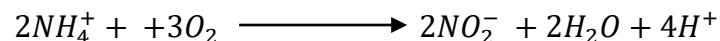
L'assimilation : C'est la transformation de la forme assimilable de l'azote ammoniacal (NH_3) ou organique inerte en matière vivante, Elle est simultanée à celle du carbone et conduit à la synthèse de protéines et d'acide nucléiques [11].



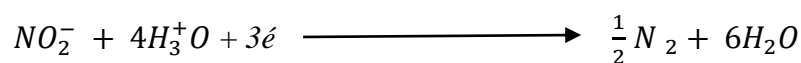
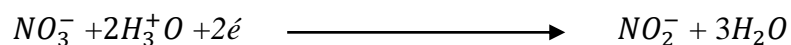
L'ammonification : C'est la libération d'ammoniac à partir de matière azotés organiques par des réactions enzymatiques [15].



La nitrification : Est définie comme étant la conversion de composés azotés (organique ou inorganique) réduits en éléments dont l'azote est dans un état plus oxydé [16], La nitrification est généralement réalisée par des micros_organismes autotrophes qui utilisent l'azote ammoniacal ou le nitrite comme source de carbone et l'oxygène comme accepteur final d'électron, Elle s'opère en deux étapes : la nitrification qui est l'oxydation de l'ammoniac en nitrite, et la nitrification correspondant à l'oxydation du nitrite en nitrate [17].



La dénitrification : Permet à l'azote de retourner à l'atmosphère sous sa forme peu réactive, Il s'agit d'une réaction de réduction des nitrates grâce à l'action des bactéries dénitrifiantes qui peuvent transformer la matière organique [18].



I.5.3 Définition : qu'est-ce que le nitrate

Les nitrates (NO_3^-) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène, Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale, Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies, L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme de nitrates, Ainsi toutes les sources d'azote sont potentiellement capables de se retrouver sous forme de nitrate, Dans d'autres conditions, notamment en milieu acides, des nitrites (NO_2^-) sont naturellement formés à partir des nitrates, A leur tour les nitrites, peuvent se combiner aux amines et aux amides pour former ce que l'on appelle des nitrosamines [19].

I.5.4 Sources de contamination des eaux

La présence de nitrates dans l'eau est principalement attribuable aux activités humaines, Les nitrates proviennent de l'oxydation complète de l'azote organique et les principales sources de pollution sont l'utilisation des engrais, la fabrication d'explosifs en nitrates [20].

Mais généralement les origines en sont diverses, D'une part, on constate qu'une proportion non négligeable soit 55% provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles, On trouve en tête de liste l'utilisation d'engrais dans les cultures mais également l'élevage et utilisation des lisiers.

Les plus fortes teneurs s'observent soit dans les zones de cultures céréalières et maraîchères, soit dans les zones d'élevage intensif où la production d'engrais de ferme épandue dépasse souvent les capacités d'épuration des sols et des cultures, Les rejets diffus d'origine agricole sur un bassin versant perméable sont majoritairement en cause, Par ailleurs, 35% concernent les activités domestiques avec pour principal acteur les déjections humaines et les fosses septiques, Enfin, 10% sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire [21].

I.5.5 Mécanismes de pollution de l'eau

Toutes les sources précédemment citées vont à plus ou moins long terme être au contact du sol, Deux voies peuvent alors être différenciées, L'eau de pluie arrivant au sol peut soit ruisseler en surface et rejoindre directement les cours d'eau et ainsi emporter avec elle les nitrates, Soit l'eau peut s'infiltrer en profondeur dans le sol et les substrats géologiques et y emporter les nitrates, Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité, Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et

s'infiltrant dans la nappe phréatique, Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières [22].

I.5.6 Dangers de la pollution par les nitrates

La présence d'ion nitrate dans les eaux engendre trois principaux impacts [15] :

- ✓ Sanitaire en étant qu'une cause potentielle de méthémoglobinémie et source de nitrosamines ;
- ✓ Ecologie en contribuant aux phénomènes d'eutrophisations ;
- ✓ Economique en augmentant le cout de production d'eau potable ;

I.5.6.1 Problèmes sanitaires

L'ingestion d'une forte teneur de nitrates peut entraîner des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants, Les nitrates interfèrent avec la capacité du sang à transporter l'oxygène (pouvoir oxyphorique), Cette condition est connue sous le nom de "méthémoglobinémie" ou de "maladie bleue", parce que les symptômes comprennent l'essoufflement et la cyanose (coloration bleue de la peau).

Dans la méthémoglobinémie, surtout grave chez le nourrisson, le nitrite se réduit en faisant passer l'hémoglobine de l'état Fe^{++} à l'état Fe^{+++} incapable de fixer l'oxygène, La méthémoglobinémie est le plus important effet nocif sur la santé provoquée par une exposition excessive au nitrate ou au nitrite, Les femmes enceintes peuvent être plus sensibles au déclenchement de la méthémoglobinémie clinique par les nitrites ou les nitrates autour de la trentième semaine de grossesse, Les nourrissons de moins de trois mois y sont particulièrement vulnérables, Certains composés N-nitrosés ou nitrosamines ont un pouvoir cancérigène chez les animaux et pourraient causer le cancer chez l'humain [19].

I.5.6.2 Problèmes environnementales

Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (développement d'algues dans les rivières, les lacs et en zone littorale,,,) et en perturbent l'utilisation, Les rejets ammoniacaux en s'oxydant en nitrates contribuent à faire baisser la teneur en oxygène, parfois jusqu'à une teneur létale, Le couple nitrates nitrites perturbent l'équilibre acido-basiques favorisant une espèce par rapport à une autres [23].

I.5.7 Procédés d'élimination des nitrates

Il existe plusieurs méthodes qui sont utilisées pour l'abatement des composés azotes dans les eaux potables, les plus connus sont :

Le traitement biologique : dénitrification soit par traitements physico-chimiques : échanges d'ions, procédés membranaires.

L'enlèvement des nitrates dans les eaux usées est principalement effectué ou par dénitrification : processus biologique qui s'avère habituellement plus économique que les traitements physico-chimiques.

I.5.7.1 Les procédés physico-chimiques

Différents procédés existent à actuellement pour l'abatement des nitrates de l'eau potable, Certains sont déjà utilisés industriellement pour le traitement de l'eau, ce sont essentiellement des procédés de filtration, D'autres techniques sont encore à l'échelle de laboratoire, comme la réduction par voie catalytique, électrochimique ou photocatalytique, Il existe plusieurs types de traitement peuvent être mis en œuvre :

Echange d'ions : le procédé d'échange ionique peut être défini comme étant un échange réversible d'ions entre un solide et un liquide, échange qui s'effectue sans modification substantielle de la structure de solide appelé résine.

Dans le cas d'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique (échangeur d'anions), Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre (0,4) et (0,8) mm, ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basique, Un autre inconvénient se pose pour cette technique c'est que les anions nitrates ne sont pas les seuls retenus, Il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique, des plus retenus aux moins retenus, ainsi, une eau riche en sulfates, Donc l'échange d'ions anionique doit être considéré comme une technique de traitement peu appropriée pour une eau qui contient trop de sulfate [24].

Procédé membranaires : dans ces procédés, on utilise les propriétés des membranes spécifiques afin de séparer une solution et un solvant sous l'effet d'une force extérieure,

L'osmose inverse : Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable.

Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration, La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique, Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique [24].

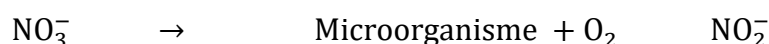
Cette technique est utilisée pour :

- ✓Le dessalement des eaux de mer
- ✓Le dessalement des eaux saumâtres
- ✓La production d'eau ultra pure
- ✓La production d'eau de procédés...

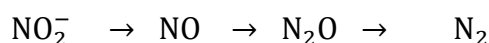
Les procédés biologiques : Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates.

La dénitrification biologique permet l'élimination des nitrates par leur réduction en azote gazeux, Lors de la dénitrification au sens directe (respiration des nitrates) le nitrate joue le rôle d'accepteur des électrons dans l'oxydation de composés oxydables sous des conditions anaérobies, Le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux, Les bactéries hétérotrophes utilisent comme source de carbone et d'énergie de carbone minérale en tirent leur énergie de l'oxydation d'un substrat inorganique, hydrogène ou soufre [25].

La plupart des microorganismes dénitrifiant sont facultatifs et utilisent donc préférentiellement l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire, C'est pourquoi la dénitrification requiert des conditions anaérobies, ou plus exactement anoxie, La réduction des nitrates se fait en deux étapes, La première étape est la conversion des nitrates en nitrites [25]:



Les nitrites sont transformées en azote gazeux pour l'intermédiaire le monoxyde d'azote et l'oxyde nitreux :



I.6 Conclusion

Les effets des nitrates, ou plutôt des dérivés sur les êtres vivants, sont dans certains cas terrifiants cependant en même temps l'apport de nitrates par l'alimentation est vitale, Il est donc

important de se référer aux normes qui fixent le seuil à ne pas dépasser dans les eaux, Dans le cas de dépassement, les directives proposées par les autorités seraient de rigueur et pourraient tendre à diminuer la teneur en nitrate.

Chapitre II . Généralités sur la photocatalyse hétérogène

II.1 Introduction

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière, Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane, c'est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application, en particulier pour la dépollution des eaux, La plupart d'entre eux utilisent des matériaux à base de dioxyde de titane (TiO_2), Dans le présent chapitre de ce travail nous on s'intéresse aux applications environnementales de ces matériaux pour la purification de l'air ou de l'eau.

II.2 Les procédés d'oxydations avancées (POA)

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus résistantes à l'oxydation en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux finaux, Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière [26].

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyle HO^* , à température et pression ambiantes, Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I,1) car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non sélectivité [27].

Tous les (POAs) sont basé sur le même principe de générer des radicaux hydroxyles très réactifs et non sélectifs qui réagissent rapidement avec la plupart des composés organique, Le radical OH^* permet d'oxyder, de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures, Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure suivante (Figure,2) [28].

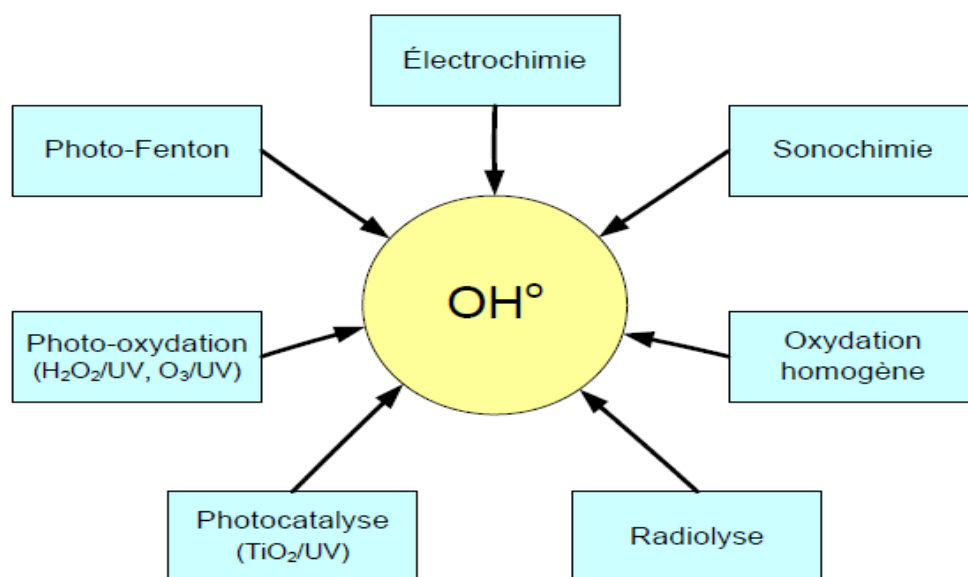


Figure II.1 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [26]

II.3 Différents procédés d'oxydations avancées

Selon les voies de production des radicaux hydroxyles on distingue deux grandes catégories que sont les procédés en phase homogène et ceux en phase hétérogène, Ces deux classes peuvent être également subdivisées en deux sous-catégories selon l'utilisation ou non d'énergie pour améliorer la production d'oxydants radicalaires et donc le traitement de l'eau [27].

II.3.1 POA en phase homogène

Les procédés d'oxydation en phase homogène se réfèrent aux différentes techniques impliquant l'utilisation de réactifs qui se mélangent à l'eau (mélange homogène), Les réactifs génèrent des radicaux oxydants tels que les radicaux hydroxyles qui oxyderont par la suite la matière organique ou le polluant, Ces oxydants comme l'ozone et l'eau oxygénée, tous deux sont des réactifs capables de produire des oxydants radicalaires, sont à la base de la majeure partie des traitements existants que cela soit sans ou avec utilisation d'énergie complémentaire,

Dans ce cas, l'apport d'énergie supplémentaire sous forme de rayonnement lumineux, aux traitements de base (O_3 , H_2O_2/O_3 , Fenton), amène un gain important dans l'efficacité de dégradation des polluants [29].

II.3.2 POA en phase hétérogène

Les procédés d'oxydation en phase hétérogène se distinguent par l'utilisation d'un catalyseur solide au sein de la phase fluide (deux phases non homogène), En comparaison avec les systèmes homogènes, de tels systèmes présentent l'avantage de pouvoir séparer le catalyseur de l'effluent traité pour être réutilisé.

On distingue trois classes de catalyseurs : les métaux, les oxydes métalliques, et les organométalliques, Dans le cas des oxydes métalliques, le catalyseur se présente couramment à l'état de poudre dont l'exploitation peut être directe, c'est-à-dire en suspension, ou supportée sur un substrat (billes, plaques, fibres, etc.) assurant un contact intime avec la phase à traiter [27].

Les réacteurs exploitant du catalyseur en suspension sont les réacteurs les plus couramment rencontrés, La suspension est maintenue par le biais d'une agitation (agitation magnétique, mécanique, etc.) ou l'introduction d'un flux gazeux,

Cette utilisation directe du catalyseur séduit pour plusieurs raisons, En effet, la mise en œuvre de la catalyse est simple puisque le catalyseur est tout simplement ajouté à l'eau traitée, De plus, les particules de catalyseur étant libres, ces dernières exposent une surface de contact bien plus importante que les supports catalytiques, ce qui se traduit par une activité et une efficacité supérieures [27].

II.3.2.1 Choix de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique débouchant sur de multiples applications telles que le traitement de l'air, de l'eau, La photocatalyse hétérogène et plus particulièrement l'oxydation photocatalytique a été investiguée comme une technique prometteuse dans le domaine du traitement de l'eau et de l'air [30].

A la différence des autres POAs (UV/O₃, UV/H₂O₂, etc.), la dégradation par photocatalyse hétérogène séduit par la non-nécessité de recourir à des réactifs (O₃ et H₂O₂) pour produire les radicaux oxydants, ce qui évite tous les problèmes liés à leurs coûts et à leur stockage , Egalement, sa facilité d'exploitation dans des conditions opératoires ambiantes est aussi un critère qui pourrait être grandement apprécié par les industries et stations de traitement de l'eau qui se tourneraient vers cette technologie [30].

II.3.3 Le radical hydroxyle (HO^*)

Le radical hydroxyle HO^* est formé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe, Cette caractéristique lui donne un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très fort et très peu sélectif, il attaque de nombreux composés organiques, inorganiques ainsi que des microorganismes, Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,70 V, ce qui le rend capable d'oxyder les composés organiques d'une façon non sélective [12].

II.3.4 Procédés d'oxydation avancée non adaptés à la lumière solaire

On distingue deux types de procédés d'oxydation avancée, des procédés photochimiques qui nécessitent une source lumineuse pour le déroulement de la réaction (Photocatalyse hétérogène) et des procédés non photocatalytiques (Fenton).

Certains procédés d'oxydation avancée photochimiques ne sont pas adaptés à la lumière solaire mais nécessitent une irradiation par les rayons ultraviolets, ces procédés ne peuvent avoir une compatibilité avec la lumière solaire en raison de la faible énergie des rayonnements solaires reçus sur la terre.

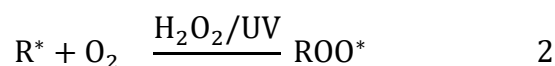
Les rayonnements ultraviolets sont d'une grande importance dans le domaine du traitement des eaux, soit seuls (UVC désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (peroxyde d'hydrogène et/ou ozone), ou avec des catalyseurs (dioxyde de titane et les oxydes de fer) [31].

II.3.5 Procédés photochimique

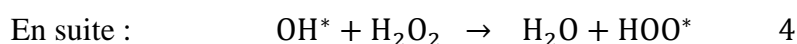
Les procédés photochimiques d'oxydation avancée permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe, ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou par l'excitation d'un semi-conducteur.

II.3.5.1 La photocatalyse simple

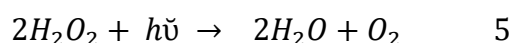
La photolyse simple consiste en l'irradiation de la solution par une intensité lumineuse de longueur d'onde définie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader, En effet, à cause de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons [32].



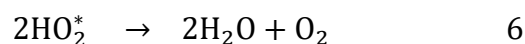
La photolyse du peroxyde d'hydrogène est effectuée en irradiant la solution de polluants contenant H_2O_2 par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, Cela provoque la rupture homolytique de H_2O_2 [33].



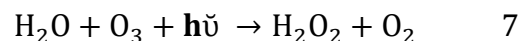
La réaction globale devient :



Le radical hydroperoxyde (HO_2^*) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle.



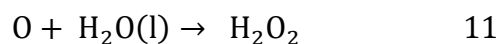
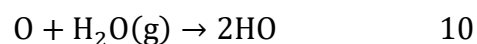
L'ozonolyse est un procédé plus complexe que les précédents, il produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles, Les réactions initiales généralement sont [12].



II.3.6 Les différents procédés d'oxydation avancée

II.3.6.1 Ozonation

L'ozone est un gaz instable à cause de ces trois atomes d'oxygène ; elle se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique, L'ozonation des composés organiques dissous dans l'eau fait partie des procédés d'oxydation avancée car les radicaux hydroxyles sont produits lors de la décomposition de l'ozone à partir des équations suivantes [24].



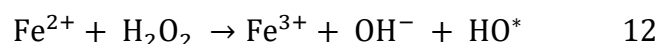
II.3.6.2 Peroxonation (H_2O_2/O_3)

La décomposition d'ozone en présence de l'eau oxygénée produit des radicaux réactifs selon l'équation globale. Pour cette raison, le couplage O_3/H_2O_2 , plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux [24].

Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 .

II.3.6.3 Procédé Fenton

En 1894, Fenton décrivit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide. La combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques. Quarante ans après, Haber et Weiss identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [33].



L'avantage de ce procédé est :

- Les radicaux HO^* produits réagissent très rapide ;
- Les produits finaux n'introduisent pas de pollution supplémentaire ;
- L'utilisation des réactifs simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.

II.3.7 Procédés d'oxydation avancée adaptés à la lumière solaire

II.3.7.1 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une méthode utilisée pour la décontamination des eaux polluées [34]. Elle est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [34].

Les principaux paramètres qui influent sur ce processus sont : masse de catalyseur, longueur d'onde, concentration initiale, température et flux rayonnant [31]. La faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation d'énergie, la variété de

polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants sont des avantages de la photocatalyse hétérogène [32].

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, celui le plus souvent utilisée étant le dioxyde de titane TiO_2 [12].

II.3.7.2 Principe de la photocatalyse

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400$ nm) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction [7],

Lors de réactions photocatalytiques hétérogènes, TiO_2 est utilisé comme photocatalyseur, L'étape importante de la réaction consiste à former des paires électron-trou en fournissant un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur.

II.3.7.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur ;
- La concentration initiale du polluant ;
- Le pH ;
- Influence de la concentration en catalyseur ;
- Le flux lumineux ;
- La structure cristalline ;
- La taille des particules ;
- La composition aqueuse ;
- L'oxygène dissous ;
- La température.

II.3.7.3.1 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur, La vitesse initiale de dégradation est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO_2], Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 [31].

II.3.7.3.2 Influence de la concentration du polluant

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique, Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations, Ce modèle a été développé à pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse, Il a été employé pour décrire des réactions liquide-solide, Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les :

- À l'équilibre, le nombre des sites d'adsorption est fixe ;
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche) ;
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution, Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent,

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [28].

II.3.7.3.3 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie remarquablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et brookite, La brookite n'est pas suffisamment stable pour être employée en photocatalyse, La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV, Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase [28].

Des travaux de comparaison de l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile il montre que :la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

Le rutile possède une faible activité photocatalytique, tandis que l'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase, la photo-adsorption de

l'oxygène sous forme O^{2-} et O^- , De la photo-désorption de l'oxygène et d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+).

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule, La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [35].

II.3.7.3.4 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance dans le rendement photocatalytique, La diminution de la taille des particules est suggérée pour diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+).

L'activité photocatalytique de deux nanostructures a été examinée par la dégradation du méthyle orange en utilisant la lumière UV ($\lambda = 253,7$ nm), et les résultats ont montré que nano feuillets ZnO sont plus efficaces sur la dégradation de la MO que les nanotubes, en raison de leur grande surface, Ces résultats indiquent que nano feuillets ZnO peuvent être un bon choix pour le traitement des eaux usées organiques dans l'avenir [36].

II.3.7.3.5 Influence du mélange hétérogène

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations liés aux particules du catalyseur ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants, Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives [35].

II.3.8 Le phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre des espèces adsorbées à la surface du catalyseur, selon deux modes.

II.3.8.1 La physisorption

La physisorption est une interaction physique, Les liaisons entre adsorbant et adsorbat sont de faible énergie, Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals, Les composés s'adsorbent alors en constituant des couches simples ou multiples [4].

II.3.8.2 La chimisorption

La chimisorption est une interaction chimique, Les énergies de liaison mises en jeu sont importantes, C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support, Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface, Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface, C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de Titane.

La chimisorption est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat, La chimisorption est essentiellement irréversible, avec formation d'une seule couche à la surface [4].

II.3.9 Les avantages de la photocatalyse

Plusieurs avantages ont été déterminés de la photocatalyse hétérogène les plus importants sont [4] :

- ✓ La facilité de récupérer le catalyseur pour le réutiliser ;
- ✓ C'est une technique destructive et non sélective ;
- ✓ Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces pour les composés organiques ;
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante ;
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché ;
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants ;
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

II.4 Conclusion

Les procédés de la photocatalyse hétérogène se présentent comme étant les plus efficaces pour la dégradation de la matière organique ou minérale polluantes, L'efficacité de cette technique dépend des différents paramètres comme la concentration des polluants, la concentration du catalyseur, le débit, l'intensité du flux lumineux.

Chapitre III . Matériel et Méthodes

III.1 Introduction

Les différentes analyses ont été effectués dans le cadre de cette étude au niveau du laboratoire de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH), Les tests expérimentaux de dégradations ont été réalisés à l'université d'Adrar.

III.2 Matériels et équipements

III.2.1 Lampe UV

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampes UV crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lampes group type 1115 (30W, 18mA), Les longueurs principales d'émission sont situées à 254 et 365 nm, La distance entre la lampe et la solution était de 8 cm.

III.2.2 pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre de type (HANNA 301) muni d'une électrode de verre combinée, Le pH mètre a été calibré par deux solutions, avec un pH égale à 2 et l'autre à pH égale à 10 et à température ambiante.

III.2.3 Centrifugeuse

La centrifugation est effectuée à 4000 tr/min pendant 20 min à chaque utilisation à l'aide d'une centrifugeuse de type modèle Hettich (figure III.1), afin d'assurer la séparation de la solution hétérogène nitrate ou ammonium/TiO₂ et cela avant de faire les analyses spectroscopique.



Figure III.1 Centrifugeuse pour la séparation des solutions

III.2.4 Les méthodes d'analyses

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est le spectrophotomètre UV-visible,

III.2.5 Spectrophotomètre UV-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode utilisée dans les laboratoires, Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée, mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de visible : (800 nm - 400 nm), proche-UV :(400 nm - 200 nm) et UV-lointain :(200 nm - 10 nm) (figure III.2).



Figure III.2 Spectrophotomètre UV-Visible

➤ Principe

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution.

Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Béer-Lambert, L'absorbance A mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs :

- La concentration C de la substance dissoute ;
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier,

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s), L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 , L'absorbance de la solution est définie comme suit :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$$A = -\log T \quad \text{avec } T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = \epsilon l C$$

Avec :

- L'absorbance (A) est une valeur positive, sans unité ;
- I_0 : est l'intensité de la lumière incidente ;
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;
- ϵ : coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde) en $L, \text{mol}^{-1}, \text{cm}^{-1}$;
- l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;
- C : est la concentration des espèces absorbantes en mole, L^{-1} .

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV est illustré dans la figure 1.

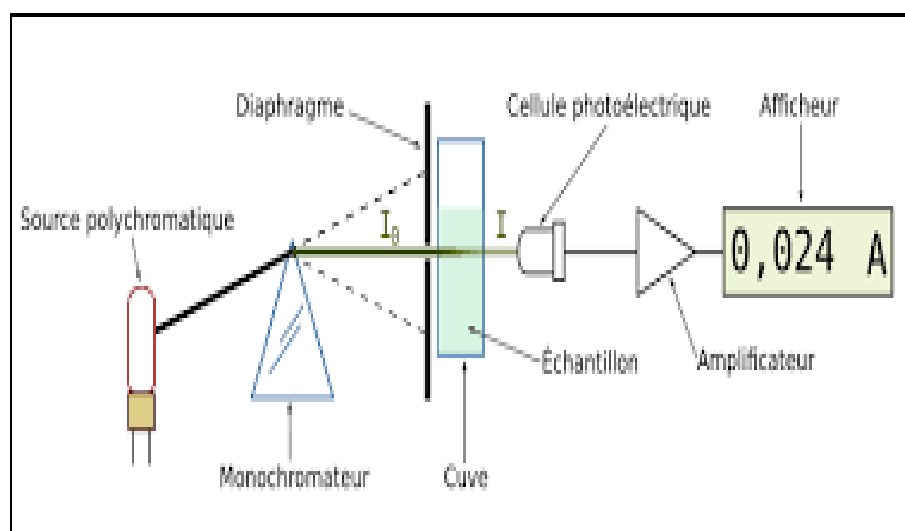


Figure III.3 Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible

III.2.6 Les produits

Les différents produits utilisés au cours de cette étude sont :

III.2.6.1 Le dioxyde de Titane

Le TiO_2 est un semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement de notre polluant, On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite.

III.2.6.2 Les solutions utilisées

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH de $C=0,1 \text{ N}$;
- Solution d'acide chlorure d'hydrogène HCl $C=0,1 \text{ N}$;
- L'eau distillée.

III.2.7 Établissement de la Courbe d'étalonnage pour les nitrates

En solution aqueuse, les nitrates absorbent dans le domaine visible ($\lambda_{\text{max}}=520 \text{ nm}$), La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions des nitrates à des concentrations connues (5 ; 10 ; 20 ; 40 ; 60 ; 80 et 100 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert, les résultats de la courbe d'étalonnage sont représentés dans le (Tableau III.2).

Tableau III-1 Etablissement de la courbe d'étalonnage des nitrates

C(mg/l)	5	10	20	40	60	80	100
Abs	0,0185	0,0411	0,1104	0,2511	0,3357	0,3606	0,4924

Ensuite ces données ont été utilisées pour le traçage de la courbe et par la suite la détermination du résultat de solution inconnue (figure III.2).

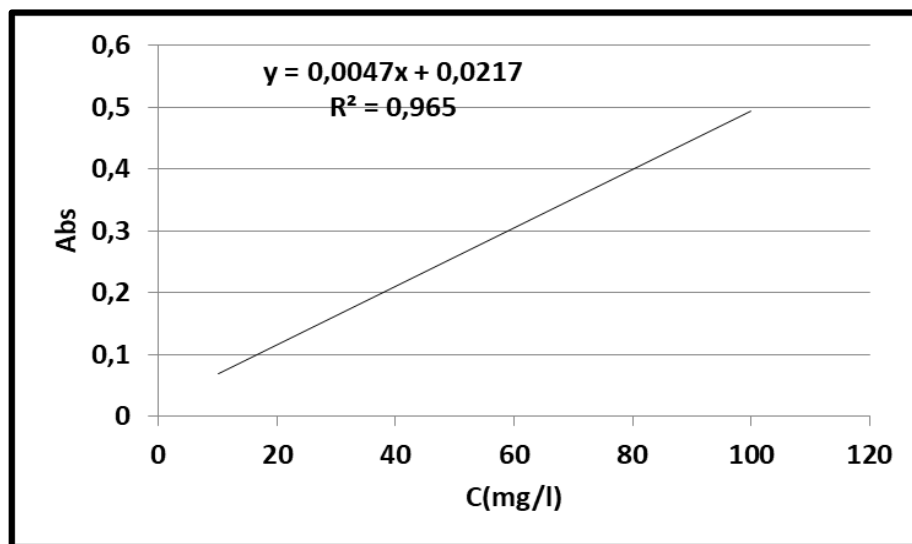


Figure III.4 Courbe d'étalonnage des nitrates

L'équation de la droite est : $A = 0,004 C$.

C : Concentration (mg/l) ; A : absorbance

Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,965, ce qui nous permet de l'exploiter en minimisant les erreurs de la lecture et de la manipulation.

III.3 Conclusion

Dans le présent chapitre de notre travail nous avons exposé les différents matériel et méthodes utilisées, pour la réalisation des tests de dégradation et les techniques d'analyses après chaque essai.

Chapitre IV . Résultats et Discussions

IV.1 Introduction

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

Dans cette partie on présente les différents résultats obtenus au cours de cette étude sur l'effet de la photocatalyse pour la dégradation de la pollution azotée dans l'eau. Ensuite, l'optimisation des paramètres de fonctionnement tel que : le temps de contact, le pH, la masse d'adsorption et la concentration du catalyseur et celle du polluant sur la dégradation par un support TiO_2 .

IV.2 Résultats et discussions

La dégradation des composés azotés par un procédé d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse en milieu hétérogène a été réalisée au niveau du laboratoire de l'université d'Adrar en utilisant une lampe UV. Le travail est réalisé en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO_2 sous rayonnement artificiel en ultraviolet (UV).

La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance des nitrates et de l'azote ammoniacal après chaque essai, en utilisant une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration, selon la loi de LAMBER-BEER.

IV.2.1 Dégradation des nitrates et de l'azote par la photolyse

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier la dégradation des nitrates et de l'ammonium sous irradiation directe et présence et en absence de matériau. Cette étude a été réalisée en introduisant dans un cristalliseur 50 ml de solution de nitrates et d'ammonium avec une concentration de 10 mg/L et sans TiO_2 à pH ordinaire, pendant un temps de contact d'une heure. Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 520 nm.

Les résultats obtenus montrent que les nitrates sont éliminés de 100 mg/l à 92 mg/l avec un taux de 8%, et pour l'ammonium une dégradation de 100 mg/l à 2.31 mg/l avec un taux de 98% a été enregistré.

IV.2.2 Effet de masse du catalyseur

Dans ce paragraphe, l'influence de la concentration du TiO_2 sur l'efficacité de la dégradation par la photolyse a été étudiée pour des concentration du catalyseur allant de 5 mg/l jusqu'à 500 mg/l.

Nous avons préparé neuf échantillons de 50 ml de solution de nitrates et d'ammonium pour chacun avec des concentrations initiales de $C_i = 100$ mg/L, dans lesquelles nous avons introduit des différentes masses de TiO_2 , (5, 10, 15, 20, 25, 50, 100, 250 et 500 mg). L'adsorption a été menée à l'ombre et sous agitation magnétique pendant un temps de contact d'une heure. Après une application une centrifugation a été réalisée et le surnageant est analysé par un spectrophotomètre UV-vis à 520 nm et les résultats obtenus sont données aux annexe dans le tableau suivant (Annexe 1).

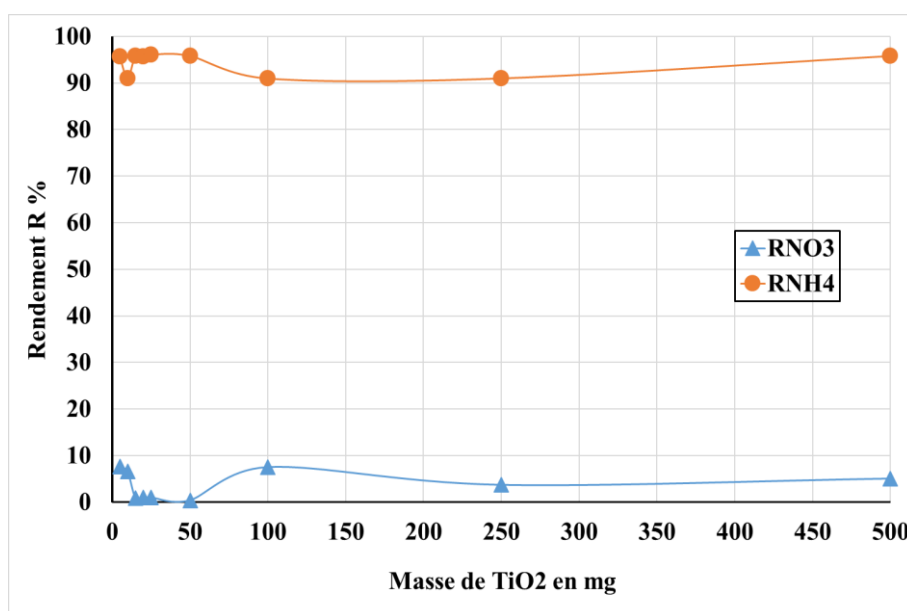


Figure IV.1 Effet de la masse sur l'élimination des polluants (NO_3^- et NH_4^+), ($V=50$ mL, $C_i=100$ mg/l)

La figure IV.1 présente la variation des rendements de dégradation des nitrates et de l'ammonium en fonction le masse du (TiO_2). On constate de celle-ci que la dégradation de l'ammonium atteint son maximum (95 %) à partir de 5 mg de TiO_2 , et reste stable durant tout le processus. Tandis que les nitrates présentent des faibles rendements et le maximum est atteint avec une masse de 100 mg de TiO_2 , cela peut être dû à la résistance des nitrates aux oxydants et représentent la forme la plus oxydée de l'azote.

IV.2.3 Effet de la concentration du polluant sur la dégradation

Pour l'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant nous avons préparé six concentrations pour chacun, des nitrates et de l'azote ammoniacale (10, 20, 50, 100, 250, 500), ensuite on ajoute 25 mg de TiO_2 dans chacune des solutions, et on met ces solutions sous une lampe UV et pendant une heure à l'obscurité, les résultats obtenus sont données dans le (Annexe 2) en annexe.

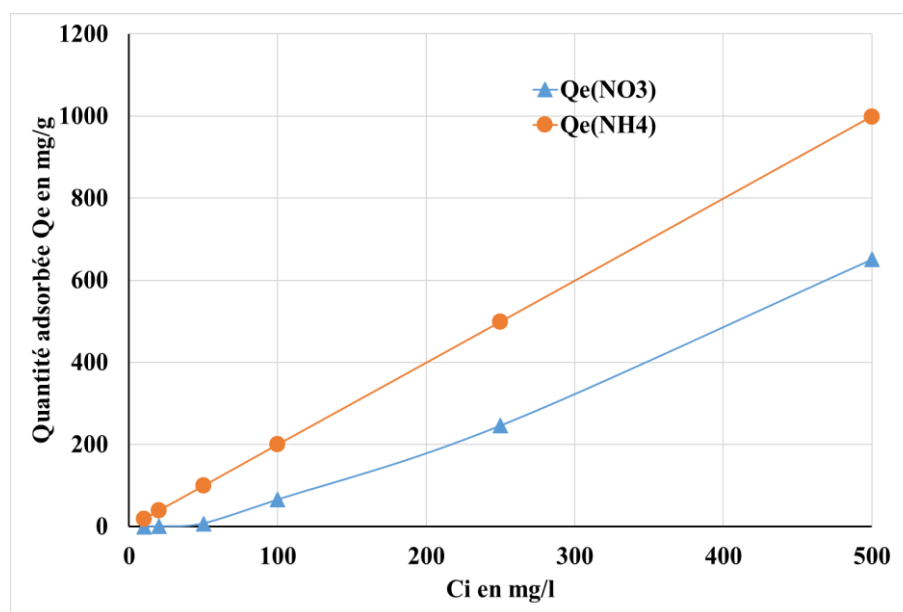


Figure IV.2 Variation de la quantité adsorbée en fonction de C_i ($V=50$ ml, $m=25$ mg)

La figure IV.2, montre l'évolution de la quantité adsorbée sur matériaux TiO_2 , comme photocatalyseur en fonction de la concentration initiale du polluant. On remarque de cette figure que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des nitrates et d'ammonium, ce qui traduit la bonne capacité d'adsorption et la grande surface spécifique du matériau utilisé.

IV.2.4 Influence du potentiel Hydrogène (pH)

Afin d'étudier l'effet du pH sur la photodégradation d'ammonium et des nitrates par le procédé photocatalytique hétérogène en utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur, des solutions de (NH_4^+) et des nitrates (NO_3^-) ont été irradiées par une lampe UV, le pH acide ou basique a été ajusté à l'aide d'une solution concentrée de HCL ou NaOH. Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans le (Annexe 3) en annexe.

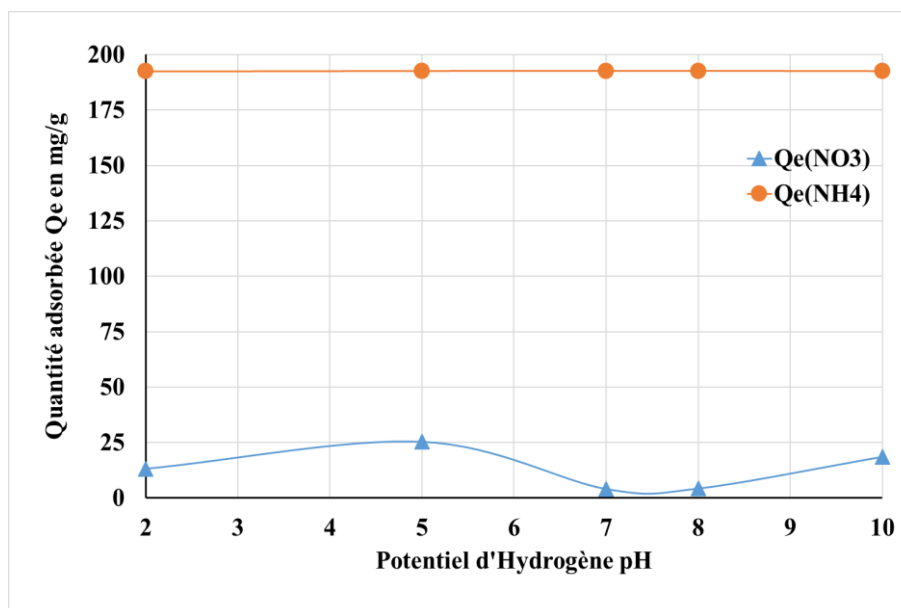


Figure IV.3 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH ($V=50$ mL, $m=25$ mg)

La figure IV.3 montre la variation de la quantité adsorbée en fonction du pH de la solution, on constate de celle-ci que le pH ne présente aucune influence significative sur la vitesse et le rendement de la réaction de dégradation photocatalytique. Les deux éléments ne possèdent qu'une seule forme à différents pH quel que soit la nature de la solution.

IV.2.5 Effet du temps de contact sur la dégradation

L'influence du temps de contact sur les phénomènes de dégradation des composés azotés a été réalisée en utilisant des solutions de nitrates et d'ammonium de concentration initiale de 100 mg/l, et une prise d'essai de 50 ml de chacune de ces solutions en ajoutant une masse de 25 mg de TiO_2 . Le pH des essais a été fixé à 7 et l'agitation s'effectuée pendant des temps variables allant de (10, 15, 30, 45 et 60 min). Les résultats obtenus sont donnés dans le (Tableau 4) en annexe.

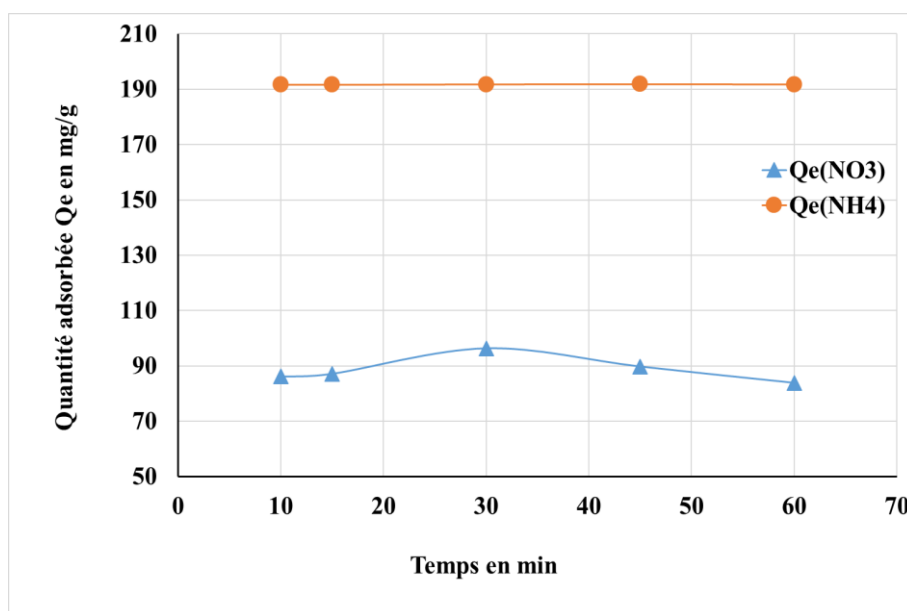


Figure IV.4 Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps ($v=50$ mL, $m=25$ mg, $pH=7$)

La variation de la quantité éliminée par le photocatalyseur en fonction du temps est illustrée par la figure IV.4. Il découle de celle-ci que l'adsorption de ces polluants par TiO_2 a été détectée dès les premières minutes et se stabilise au bout de 10 min. On constate que la cinétique d'adsorption de ces polluants par TiO_2 est rapide. En effet, l'équilibre est atteint après 10 minutes de temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides.

IV.2.6 L'ordre cinétique de la réaction de dégradation

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz à une phase solide. La cinétique d'adsorption est en général du premier ou second ordre. Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren est de la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} * t$$

Avec

k_{app} : constante de vitesse de réaction (min^{-1}) ;

C : concentration du colorant à un instant t (mg L^{-1}) ;

C_0 : concentration du colorant à $t = 0$ min (mg L^{-1}).

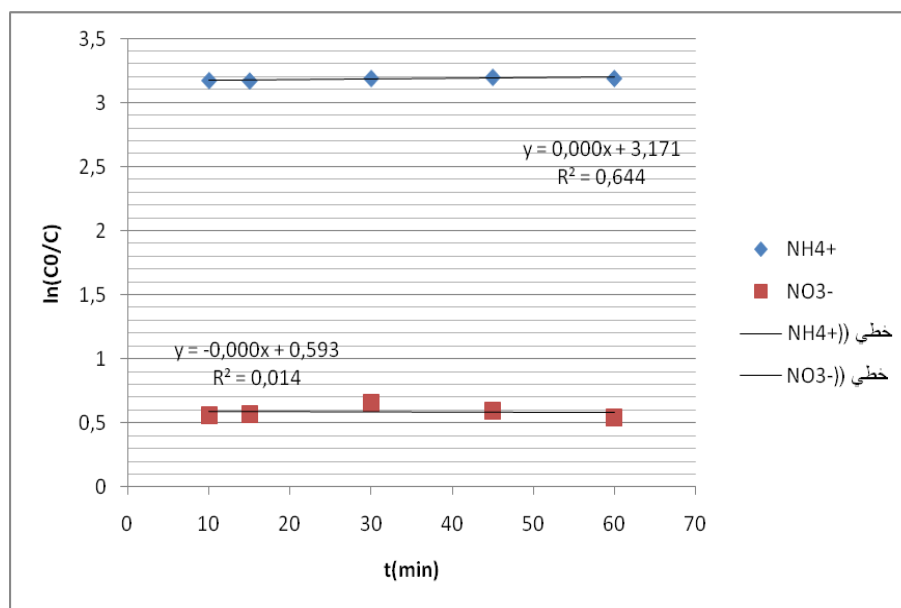


Figure IV.5 Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption

La figure IV.5, montre la variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, elle donne une droite de très bonne linéarité car le coefficient de corrélation est égal à 0,644 pour NH_4^+ et 0.014 pour NO_3^- . Ce qui conduit à dire que la photolyse directe de ces polluants suit une cinétique pseudo premier ordre selon l'équation de la vitesse citée précédemment.

IV.2.7 Photoréduction des polluants azotes sous irradiation solaire

L'intérêt de cette partie est de dégrader les composés azotés (nitrates et ammonium) en utilisant le photocatalyseur (TiO_2) sous irradiation solaire. De ce fait nous avons utilisé deux solutions de 50 ml de nitrates et d'ammonium d'une concentration $C_i = 100 \text{ mg/l}$, avec une quantité du photocatalyseur de 25 mg pour chacune. Ensuite ces deux solutions sont soumises au rayonnement solaire avec agitation pendant une heure, les résultats obtenus sont donnés dans le (Tableau IV.1).

Tableau IV-1 Résultats de l'application de la photocatalyse sous irradiation solaire ($V=50 \text{ mL}$, $m=25\text{mg}$)

Eléments	Concentration C_i (mg/l)	Concentration C_e (mg/l)
NO_3^-	100	58,59
NH_4^+	100	1,1009

On constate de ces résultats une réduction de l'ammonium à plus de 98%, et pour les nitrates une dégradation de 47% a été enregistrée ce qui permet de dire que la photocatalyse

des composés azotés est très favorable dans les conditions ordinaires et sous l'effet des irradiations solaires.

IV.3 Conclusion

Cette partie de notre travail est consacrée à l'interprétation des données et résultats obtenus au cours des différents essais.

On peut conclure de l'ensemble des résultats que la dégradation de l'azote ammoniacale est très favorables et présentent des meilleurs rendements dans les conditions des essais. Par contre l'élimination des nitrates qui constitue la forme la plus stable et oxydée de l'azote nécessite des condition adéquats et la possibilité de réduire les nitrates en azote et par suite la dégradation photocatalytique.

Conclusion générale

Les pesticides, engrais, herbicides, les rejets des effluents industriels et domestique, ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges publiques) constituent un risque potentiel pour la santé de la population. Elles forment les principales sources de contamination des eaux de nappes souterraines par les composés azotés particulièrement les nitrates.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dégradation des composés azotés contenus dans les eaux souterraines, par l'utilisation de la photocatalyse hétérogène à base de TiO_2 .

Le travail est réalisé en suspension aqueuse en présence de dioxyde de titane TiO_2 sous rayonnement artificiel en ultraviolet (UV) et naturel.

Nos résultats ont montré une élimination totale de l'ammonium et leur oxydation, un rendement de plus de 99% a été enregistré car, l'ammonium représente la forme la plus réduite des composés azotés. On ce qui concerne les nitrates le rendement a été très faible environ 9% dans les conditions ordinaires, car les nitrates représentent la forme la plus oxydée et la plus stable des dérivés de l'azote.

L'optimisation des conditions opératoires a montré que la quantité du photocatalyseur n'influe pas sur la dégradation de l'ammonium, et l'équilibre atteint son maximum à partir de 5 mg de (TiO_2). Quant aux nitrates des faibles rendements ont été enregistrés et le maximum est atteint avec une masse de 100 mg de TiO_2 , cela peut être dû à la résistance des nitrates aux oxydants.

On remarque aussi que l'augmentation de la concentration initiale des polluants dans le mélange augmente la dégradation de ces éléments. On constate également que la nature du milieu ne présente aucune influence sur le phénomène de dégradation. On ce qui concerne l'influence du temps de contact on remarque que 10 min suffit pour atteindre l'équilibre et le maximum de dégradation pour les deux composés.

En fin, l'exposition des mélanges au rayonnement solaire pour voir l'efficacité de la photodégradation sous l'effet des irradiations solaire a donné un bon rendement pour les deux composés.

Références Bibliographiques

- [1] OMS, Changement climatique et santé humaine-Risques et mesures à prendre, World Health Organization (WHO) and the United Nations Children's Fund (UNICEF), Geneva, 2004.
- [2] N. Bacha, Etude des possibilités d'optimisation du dosage du coagulant en présence de quelques acides organiques réfractaires et de sels minéraux des eaux naturelles, Thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [3] J. Gervasi, Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, Thèse doctorat, Université de Mons, 2018.
- [4] W. Azzouza, I. Benayad, Etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industriels par les procédés photocatalytiques en présence de (UV/ZnO), Memoire de Magister, université Abderahmane Mira, 2016.
- [5] B. Lemièrre, Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes : applications dans un contexte d'évaluation détaillée des risques pour les ressources en eau, BRGM, 2001.
- [6] A.H. Meniai, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels, These de doctorat, Université Mentouri Constantine, 2017.
- [7] S. Kalloum, B. Nasri, M. Guerbouz, S. Haida, Étude d'élimination d'une pollution colorante par la photocatalyse hétérogène, Memoire de Master, Université Ahmed Draia-Adrar, 2018.
- [8] M. Bouziani, L'eau de la pénurie aux maladies, Ed. Ibn-Khaldoun, Ed. Ibn Khaldoun, Tlemcen, 2000.
- [9] Y. Zidane, Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables, Memoire de Master, Universite Mouloud Mammeri, 2014.
- [10] G. MARTIN, Le problème de l'azote dans les eaux. Technique et documentation., 1979.
- [11] G. Martin, C. Leblanc, Le problème de l'azote dans les eaux, Technique et documentation, France, 1979.
- [12] H. Gaffour, Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée, Memoire de Magister, Universite Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2011.

Références Bibliographiques

- [13] S. Hénin, Le cycle de l'azote, les problèmes de fertilisation et de pollution, *Pascal-Francis* 67 (1981) 846–858.
- [14] A. Van Diest, Agricultural sustainability and soil nutrient cycling, with emphasis on tropical soils, *Terra Mex.* (1997).
- [15] B. Hammou Ali, Y. Belkhamza, B. Nasri, Evaluation de la pollution azotée des eaux de consommation dans la région d'Adrar, *Memoire de Master, Université Ahmed Draia-ADRAR*, 2014.
- [16] A. Mariotti, Apport de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote, *These de doctorat, Université Paris VI*, 1982.
- [17] M. Alexander, K.C. Marshall, P. Hirsch, Autotrophy and heterotrophy in nitrification., *Trans. 7th Int Congr Soil Sci.* 2 (1960) 586–591.
- [18] D. Bougard, Traitement biologique d'effluents azotés avec arrêt de la nitrification au stade nitrite, *These de doctorat, École nationale supérieure agronomique (Montpellier)*, 2004.
- [19] SANTE CANADA, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – le nitrate et le nitrite, aem. (1997). <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications> (accessed February 20, 2019).
- [20] H. Shoun, D.-H. Kim, H. Uchiyama, J. Sugiyama, Denitrification by fungi, *FEMS Microbiol. Lett.* 94 (1992) 277–281.
- [21] S. Goudot, J. Tap, *Les nitrates*, IUP SIAL, 2009.
- [22] S. Peña-Haro, M. Pulido-Velazquez, A. Sahuquillo, A hydro-economic modelling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture, *J. Hydrol.* 373 (2009) 193–203.
- [23] J. Capblancq, H. Décamps, L'eutrophisation des eaux continentales : questions à propos d'un processus complexe, *Nat. Sci. Sociétés.* 10 (2002) 6–17.
- [24] Julien Gervasi, Conception d'un procédé photocatalytique d'élimination de micropolluants organiques persistants (MOPs) en vue de l'application de potabilisation des eaux naturelles, *These de doctorat, Université de Mons*, 2018.
- [25] G. Deronzier, S. Schérite, Y. Racault, J.-P. Canler, A. Liénard, A. Héduit, P. Duchène, Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités, *Doc. Tech. FNDAE.* 25 (2001) 79.

Références Bibliographiques

- [26] G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, These de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2009.
- [27] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, These de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [28] S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), These de doctorat, Lyon, 2012.
- [29] T. Garoma, M.D. Gurol, Degradation of tert-butyl alcohol in dilute aqueous solution by an O₃/UV process, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5246–5252.
- [30] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [31] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [32] C. Sarantopoulos, photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, These de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [33] S. Chergui–Bouafia, R. Alloune, Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Rev Energ Renouvelables ICRES-07 Tlemcen.* 07 (2007) 163–170.
- [34] D.-A. Cazor, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales, These de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon, 2011.
- [35] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 264–273.
- [36] N. Elamin, A. Elsanousi, Synthesis of ZnO nanostructures and their photocatalytic activity, *J. Appl. Ind. Sci.* 1 (2013) 32–35.

Annexes

Annexes

Annexe 1. Variation de la masse du catalyseur (V=25 mL, Ci=100 mg/L)

TiO ₂	0	5	10	15	20	25	50	100	250	500
C _{NO3} (mg/l)	100	92,42	93,41	99,09	99	99	99,61	92,48	96,3	94,96
R _{NO3}	0	7,58	6,59	0,91	1	1	0,39	7,52	3,7	5,04
C _{NH4} (mg/l)	100	4,304	9,027	4,219	4,278	3,959	4,203	9,027	9	4,23
R _{NH4}	0	95,696	90,973	95,781	95,722	96,041	95,797	90,973	91	95,77

Annexe 2. Variation de la concentration initiale des polluants

Ci (NO ₃) (mg/l)	10	20	50	100	250	500
Ce (NO ₃) (mg/l)	9,99	19,8	46,34	67,41	127,12	174,58
Q _{eNO3} mg	0,02	0,4	7,32	65,18	245,76	650,84
Ci (NH ₄) (mg/l)	10	20	50	100	250	500
Ce (NH ₄) (mg/l)	0,811	0,341	0,273	0,003	0,471	0,5
Q _e (NH ₄) mg	18,378	39,318	99,454	199,994	499,058	999

Annexe 3. Variation du pH du milieu

pH	2	5	7	8	10
C _{e(NO3)} (mg/l)	93,395	87,304	97,962	97,867	90,714
Q _{e(NO3)} (mg)	13,21	25,392	4,076	4,266	18,572
C _{e(NH4)} (mg/l)	3,718	3,666	3,658	3,647	3,681
Q _{e(NH4)} mg	192,564	192,668	192,684	192,706	192,638

Annexe 4. Variation du temps de contact

T (min)	10	15	30	45	60
Q _{e(NO3)} mg	86,08	87,12	96,34	89,78	83,88
Q _{e(NH4)} mg	191,648	191,624	191,778	191,852	191,774