



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR -ANNABA



جامعة بادجي مختار – عنابة

**FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère

**THEME**

**Electroréduction des ions nitrates en différents milieux –  
Application à la dépollution des eaux.**

**Option Catalyse**

**Par : GUETTARI Fatima**

**DEVANT LE JURY**

|                               |                        |             |                       |
|-------------------------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| <b>Président :</b>            | <b>Mr.A. MESSALHI</b>  | <b>Pr.</b>  | <b>U.B.M. Annaba</b>  |
| <b>Directeur de mémoire :</b> | <b>Mr.R. REHAMNIA</b>  | <b>Pr.</b>  | <b>U.B. M. Annaba</b> |
| <b>Examineurs :</b>           | <b>Mr.A. LOUHI</b>     | <b>Pr.</b>  | <b>U.B.M. Annaba</b>  |
|                               | <b>Mr.R. BEN SALEM</b> | <b>Pr.</b>  | <b>U.B.M. Annaba</b>  |
|                               | <b>Mr.A. MIZANE</b>    | <b>M.C.</b> | <b>U.B.M. Annaba</b>  |

**Année : 2012**

# Remerciements

Au terme de cette étude nous remercions avant tout Dieu le Tout Puissant, de nous avoir guidé durant les années d'études et nous avoir permis la réalisation de ce présent travail.

Les recherches qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire d'Electrochimie de l'université de Annaba.

Ce travail a été réalisé sous la direction de Mr.REHAMNIA Rabah , Maître de conférence à l'université de Annaba, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et pour sa méthode de travailler qui s'est avérée entièrement formatrice. Il restera pour moi un modèle de rigueur scientifique et un exemple d'intégrité.

Je tiens à remercier Mr MESSALHI Abdelrani Professeur à l'Université de Annaba pour sa disponibilité, sa bonne humeur et toute l'aide fournie, pour faire de notre cursus, une expérience enrichissante .Je le remercie également pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury

Je tiens à remercier vivement Mr LOUHI Achour professeur à l'Université de Annaba pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être examinateur de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Mr MISANE Abbas, maître de conférence à l'université de Annaba d'avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Je remercie Mr BEN SALEM Rachid professeur à l'Université de Annaba de voir accepté bien volontiers de juger ce mémoire et d'en être également examinateur

Je présente mes grands remerciements à, Mr HAMLAOUI Youcef maître de conférences à l'université de Souk-Ahras pour son aide précieuse et sa grande disponibilité.

Mes sincères remerciements vont également à: Fatima HAFADIA, Sameh ATHMANI, Nesma BEN ALI, Yasmine Kaïs, et tous mes amis.

# ***DEDICACES***

## **Je dédie cette thèse :**

### **➤ A mon père**

Vous avez fait d'énormes sacrifices pour vos enfants et vous n'avez jamais cessé de nous prodiguer des conseils pour le droit chemin. Que votre simplicité, votre disponibilité, et votre respect pour les autres me servent d'exemples. En cet instant ma pensée va vers vous. Que Dieu le tout puissant vous accueille dans sa Miséricorde.

### **➤ A ma mère**

Les mots me manquent pour vous qualifier, tout ce que j'aurais à dire ne saurait, exprimer à fond tout le sacrifice et l'endurance que vous avez du subir pour nous élever.

Je vous demande pardon et vos bénédictions nuits et jours. Je ne saurais jamais vous remercier assez. Seul Dieu peut vous gratifier de tout ce que vous avez fait pour nous.

Que Dieu le tout puissant vous accorde longue vie, bonne santé et bonheur à nos cotes et qu'il puisse me donner les moyens nécessaires pour affronter les épreuves de la vie ;

**AMEN !**

### **➤ A mes sœurs et frères**

Vous n'avez en aucun moment failli à votre devoir. Mon affection pour vous est sans limite.

# Sommaire

## Listes des tableaux

## Listes des figures

## Introduction

## Chapitre 1. Aperçue de littérature

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Pollution par les nitrates                                     |    |
| 1.1.1 Les nitrates .....                                           | 3  |
| 1.1.2 Origines de pollution.....                                   | 3  |
| 1.1.3 Cycle de l'azote dans le sol .....                           | 4  |
| 1.1.3.1 Les apports .....                                          | 6  |
| 1.1.3.1.1 Apports atmosphérique.....                               | 6  |
| 1.1.3.1.2 Fixation symbiotique et non symbiotique .....            | 6  |
| 1.1.3.1.3 Fertilisation.....                                       | 7  |
| 1.1.3.2 Transformations .....                                      | 7  |
| 1.1.3.2.1 Minéralisation.....                                      | 9  |
| 1.1.3.2.2 Immobilisation.....                                      | 11 |
| 1.1.3.3 Les pertes .....                                           | 12 |
| 1.1.3.3.1 Adsorption par les plantes.....                          | 12 |
| 1.1.3.3.2 Pertes par voie gazeuse.....                             | 13 |
| 1.1.3.3.3 Pertes par voie hydrique.....                            | 13 |
| 1.1.4 Contamination des ressources en eau par les nitrates.....    | 14 |
| 1.1.4.1 Facteurs intervenants dans la pollution des nappes.....    | 15 |
| 1.1.4.1.1 Facteurs météorologiques et variations saisonnières..... | 15 |
| 1.1.4.1.2 Facteur géomorphologiques et propriété du sol.....       | 16 |
| 1.1.4.1.3 Mode de mise en valeur du sol.....                       | 16 |
| 1.1.5 Impact des nitrates : .....                                  | 18 |
| 1.1.5.1 Sur la santé.....                                          | 18 |
| 1.1.5.2 Sur l'environnement : .....                                | 20 |
| <br>                                                               |    |
| 1.2. Moyens de lutte contre les nitrates                           |    |
| <br>                                                               |    |
| 1.2.1 Action préventives palliatives et curatives.....             | 22 |
| 1.2.1.1 Action préventives.....                                    | 22 |
| 1.2.1.2 Actions palliatives.....                                   | 25 |
| 1.2.1.3 Action curatives.....                                      | 25 |
| 1.2.2 Techniques d'élimination des nitrates.....                   | 26 |
| 1.2.2.1 Procédés biologiques.....                                  | 26 |
| 1.2.2.1.1 Dénitrification hétérotrophe.....                        | 27 |
| 1.2.2.1.1.1 Facteur influençant la dénitrification.....            | 29 |
| 1.2.2.1.1.1.1 température.....                                     | 29 |
| 1.2.2.1.1.1.2 pH.....                                              | 29 |
| 1.2.2.1.1.1.3 Oxygène dissous.....                                 | 29 |
| 1.2.2.1.1.1.4 Rapport carbone/nitrate.....                         | 30 |
| 1.2.2.1.2 Dénitrification autotrophe.....                          | 31 |
| 1.2.2.1.2.1 Dénitrification à l'hydrogène.....                     | 31 |
| 1.2.2.1.2.2 Dénitrification sur support soufré.....                | 32 |
| 1.2.2.1.2.3 Dénitrification par le fer métallique.....             | 33 |
| 1.2.2.2 Procédé physico-chimiques.....                             | 33 |
| 1.2.2.2.1 Echange d'ions .....                                     | 33 |

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 1.2.2.2.2 Procédés membranaires.....                              | 36 |
| 1.2.2.2.2.1 Osmose inverse.....                                   | 36 |
| 1.2.2.2.2.2 Electrodialyse.....                                   | 40 |
| <b>1.3 Processus électrochimiques</b>                             |    |
| 1.3.1 Cinétiques des réactions de réduction électrochimiques..... | 43 |
| 1.3.1.1 Phénomènes de réduction électrochimiques.....             | 43 |
| 1.3.1.2 Paramètres influençant la réduction électrochimique ..... | 44 |
| 1.3.1.2.1 Potentiel de cathode ou densité de courant.....         | 44 |
| 1.3.1.2.2 Nature de l'électrode.....                              | 46 |
| 1.3.1.2.3 Concentration du réactant.....                          | 47 |
| 1.3.1.2.4 Nature de l'électrolyte.....                            | 47 |
| 1.3.1.2.5 Température.....                                        | 47 |
| 1.3.1.3 Phénomène d'adsorption.....                               | 47 |
| 1.3.1.4 Ordres de réaction électrochimique.....                   | 48 |
| 1.3.2 Mécanisme de réduction de nitrate.....                      | 49 |
| 1.3.3 Voltamétrie cyclique.....                                   | 50 |
| 1.3.3.1 Systèmes limités par la cinétique électrochimique.....    | 52 |
| 1.3.3.1.1 Système réversible.....                                 | 53 |
| 1.3.3.1.2 Système irréversible.....                               | 54 |
| 1.3.3.1.3 Système quasi-réversible.....                           | 55 |

## **Chapitre 2 : procédures expérimentales**

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 Technique de voltamétrie cyclique.....                                              | 56 |
| 2.2 Matériaux.....                                                                      | 56 |
| 2.1.2 Utilisation.....                                                                  | 57 |
| 2.2.2 Préparation de l'échantillon .....                                                | 58 |
| 2.3 Cellule et montage.....                                                             | 58 |
| 2.3.1 Cellule.....                                                                      | 58 |
| 2.3.2 Montage.....                                                                      | 61 |
| 2.4 Milieu électrolytique.....                                                          | 62 |
| 2.5 Dispositif d'électrolyse.....                                                       | 62 |
| 2.5.1. Electrodes .....                                                                 | 63 |
| 2.5.2 Electrolyte.....                                                                  | 63 |
| 2.6 Spectrophotométrie UV.....                                                          | 65 |
| 2.6.1 Solutions étalons .....                                                           | 65 |
| 2.6.2 courbe d'étalonnage de $\text{NO}_3^-$ .....                                      | 66 |
| 2.6.3 Appareillage.....                                                                 | 69 |
| 2.7 Techniques électrochimiques.....                                                    | 69 |
| 2.7.1 Etudes stationnaires.....                                                         | 69 |
| 2.7.1.1 Chronoampérométrie .....                                                        | 69 |
| 2.7.1.2 Voltampérométrie.....                                                           | 69 |
| 2.7.2 Etudes dynamiques (non stationnaire) .....                                        | 70 |
| 2.7.2.1 Principe.....                                                                   | 70 |
| 2.7.2.2 Représentation des diagrammes.....                                              | 73 |
| 2.7.2.3 Caractéristiques générales de l'impédance de l'interface métal/électrolyte..... | 74 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Chapitre 3 : Résultats et discussions</b>                                                           | 76  |
|                                                                                                        | 76  |
| 3.1 Etude d'électroréduction des ions nitrates sur l'électrode de cuivre.....                          | 76  |
| 3.1.1 Voltamétrie cyclique en milieu acide.....                                                        | 77  |
| 3.1.1.1 Voltamogramme obtenu dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M + NaNO <sub>3</sub> 0.01 M..... | 81  |
| 3.1.1.2 Influence de la vitesse de balayage.....                                                       | 84  |
| 3.1.1.3 Influence de la concentration de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....                            | 84  |
| 3.1.2 Voltamétrie cuclique sur l'électrode de cuivre dans un milieu alcalin.....                       | 85  |
| 3.1.2.1 Voltamogramme obtenu dans NaOH 0.1 M+ NaNO <sub>3</sub> 0.01 M.....                            | 88  |
| 3.1.2.2 Influence de la vitesse de balayage.....                                                       | 91  |
| 3.1.2.3 Influence de la concentration de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....                            | 91  |
| 3.2 Méthode d'impédance électrochimique.....                                                           | 91  |
| 3.2.1 Introduction.....                                                                                | 97  |
| 3.2.2 Dans le milieu acide.....                                                                        | 99  |
| 3.2.3 Dans un milieu alcalin.....                                                                      | 101 |
| 3.3 Chronoampérométrie.....                                                                            | 101 |
| 3.4 Electrolyse :                                                                                      |     |
| 3.4.1 Electrolyse réalisée en milieu acide...                                                          | 103 |
|                                                                                                        | 105 |
| <b>Conclusion</b> .....                                                                                |     |
| <b>Bibliographie</b> .....                                                                             |     |

## Résumé

L'objet de ce travail est la réduction électrochimique d'ions nitrate à différentes concentrations : 0,001 M, 0,01 M, 0,1 M, 1 M sur l'électrode de cuivre dans différents milieux : Acide et basique.

Cette étude est réalisée en utilisant les techniques de mesures électrochimiques : la voltamétrie cyclique, les impédances électrochimiques et la chronoampérométrie. L'électrolyse en mode galvanostatique et la spectrophotométrie UV ont été utilisées pour suivre l'électroréduction des ions  $\text{NO}_3^-$  pour la concentration 62mg/L.

La voltamétrie cyclique nous a permis d'obtenir des données très utiles à la compréhension du phénomène d'électroréduction des ions nitrate. Elle a permis de déterminer les potentiels auxquels s'effectue la réduction de  $\text{NO}_3^-$  et du produit intermédiaire. Cette technique a montré la possibilité de l'électroréduction et son ampleur. L'impédance électrochimique a été appliquée afin d'aborder ce processus. La chronoampérométrie a été réalisée à des potentiels constants pour établir les courants cathodiques.

Des électrolyses en mode galvanostatique ont été effectuées dans une cellule à compartiment unique à des densités de courant entre 0,5 A/dcm<sup>2</sup> à 3 A/dcm<sup>2</sup>. Les expériences ont montré des bons résultats à l'égard de l'élimination d'ion nitrate, sont obtenus en utilisant le cuivre. Après deux heures d'électrolyse, le taux de conversion d'ion nitrate dépasse 74 %.

Mots clés : Nitrate, pollution, électroréduction, cuivre

## Abstract

This work studies the electrochemical reduction of ions nitrate at various concentrations 0.001 M, 0.01 M, 0.1M, 1 M on copper electrode in various media: acidic and basic .

This study is realized by using the techniques of electrochemical measures: cyclic voltametric, the electrochemical impedances and the chronoAmpérométrie. The experiences of electrolysis in galvanostatique mode and the UV spectrophotométrie were used to follow the électroréduction of the ions  $\text{NO}_3^-$  for the concentration 62mg / L.

Cyclic voltammetry is certainly one of the most powerful médium to extract experimental facts which have been useful to understand the electrochemical reduction of nitrate ions principles. It was employed to establish the potentials at which the reduction of  $\text{NO}_3^-$  and of one of intermédiaire reduction products occured at different materials. This technique showed a reduction process that take place during the cathodic scan.

The electrochemical impedance was applied to approach this process. The chronoampérométrie was realized in constant potential to establish the cathodic currents.

Galvanostatic were carried out in o single-cell in the range of current density between 0.5 to 3  $\text{A}/\text{dm}^2$ . The experiments showed that good results, in terms of nitrate removal, were obtained by using cooper. A nitrate conversion rate up to 74 % was noticed after two hours.

Keywords : Nitrate, pollution, electroreduction, copper.

## ملخص

لقد درسنا الارجاع الالكتروكيميائي لأيونات النترات بتراكيز مختلفة 1 M, 0.1M, 0.01M, 0.001M على الكترود النحاس في وسط حمضي و قاعدي باستعمال الفولط متر الدائري. تجارب التحليل الكهربائي و البيكتروفوتومتر UV استعملت لدراسة ارجاع  $\text{NO}_3^-$  62 مغ/ل

الفولط متر الدائري يمثل أحد المحاور الهامة في هذه الدراسة انه من دون شك وسيلة للدراسة مكنتنا من انجاز التجارب اللازمة لفهم ظاهرة ارجاع أيونات  $\text{NO}_3^-$ . لقد تم استعمال هذه التقنية لمعرفة الجهود التي يتم فيها ارجاع  $\text{NO}_3^-$ . و النوتج الوسيطة  $\text{NO}_2^-$  خلال الارجاع على هذا الالكترود. هته التقنية بينت ظاهرة ارجاع تتم خلال المسح الكاتودي. ان حركية تفاعل الإرجاع تختلف مع ارتفاع التركيز. تم تطبيق المقاومة الكهروكيميائية لتتمكن من معرفة الظاهرة و الكرونوأمبيرومترية طبقت في جهود الإرجاع لاستخراج التيارات الكاثودية.

التحليل الكهربائي تم انجازه في خلية أحادية بكثافة تيار كهربائي تكون في المجال 0.5 – 3 أ/دم<sup>2</sup> التجارب أظهرت نتائج جيدة في ما يخص الغاء أيونات النترات تحصلنا عليها باستعمال كاتود النحاس. فبعد ساعتين من التحليل الكهربائي كمية أيونات النترات المتحولة تفوق 74 و قد تبلغ 88 على كاتود النحاس.

كلمات مفتاح : نترات ، تلوث ، النحاس، إلكترود إرجاع

## LISTE DES TABLEAUX

| Tableau | Titre                                                                                                   | Page |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1.1     | Principales origines des $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NH}_4^+$ dans l'environnement.      | 05   |
| 1.2     | Classement des Engrais azotés.                                                                          | 08   |
| 1.3     | Espèces bactériennes impliquées dans la nitrification ainsi que leurs domaines de température et du pH. | 10   |
| 1.4     | Estimation des quantités fixées.                                                                        | 12   |
| 1.5     | Les résines anioniques autorisées pour dénitrification d'eau potable.                                   | 34   |
| 1.1     | Mode opératoire concernant la préparation des solutions étalons pour le dosage de $\text{NO}_3^-$ .     | 67   |
| 3.1     | Paramètres physiques correspondants à différents potentiels                                             | 95   |
| 3.2     | Paramètres relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre en milieu acide                   | 97   |
| 3.3     | Paramètre relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre en milieu alcalin                  | 99   |

## LISTE DES FIGURES

| Figure N°   | Titre                                                                                                                                                                                | Page |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figure 1.1  | Cycle de l'azote dans le sol.                                                                                                                                                        | 6    |
| Figure 1.2  | Simulation des variations mensuelles de la minéralisation de l'azote organique du sol et valorisation de l'azote organique du sol et valorisation possible par une culture annuelle. | 11   |
| Figure 1.3  | Relation entre niveau de fertilisation azotée, production de matière sèche et lessivage d'azote nitrique.                                                                            | 18   |
| Figure 1.4  | Devenir des nitrates, nitrites et composés N-nitroso dans l'organisme.                                                                                                               | 19   |
| Figure 1.5  | Filière de dénitrification hétérotrophe par le procédé NITRAZURD en France.                                                                                                          | 28   |
| Figure 1.6  | Effets de la concentration en O <sub>2</sub> sur les étapes de la dénitrification.                                                                                                   | 30   |
| Figure 1.7  | Schéma de l'installation industrielle de Mönchengladbach ; procédé de dénitrification autotrophe avec hydrogène.                                                                     | 32   |
| Figure 1.8  | Régénération à contre-courant (blocage à l'air).                                                                                                                                     | 36   |
| Figure 1.9  | Principe de l'osmose et l'osmose inverse.                                                                                                                                            | 38   |
| Figure 1.10 | Schéma du procédé d'osmose inverse.                                                                                                                                                  | 40   |
| Figure 1.11 | Principe de l'électrodialyse.                                                                                                                                                        | 42   |
| Figure 1.12 | Variation du courant avec le potentiel cathodique.                                                                                                                                   | 45   |
| Figure 1.13 | Signal triangulaire de tension et courbe de réponse du courant                                                                                                                       | 52   |
| Figure 2.1  | schéma d'une électrode auxiliaire en platine.                                                                                                                                        | 59   |
| Figure 2.2  | Schéma d'une électrode de travail en cuivre.                                                                                                                                         | 59   |
| Figure 2.3  | Schéma d'une électrode de référence Ag/AgCl donc KCl saturé                                                                                                                          | 60   |
| Figure 2.4  | schéma du montage utilisé pour les études électrochimiques.                                                                                                                          | 61   |
| Figure 2.5  | Schéma du montage utilisé lors d'électrolyse.                                                                                                                                        | 64   |
| Figure 2.6  | Courbe d'étalonnage du dosage de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .                                                                                                                      | 68   |
| Figure 2.7  | Principe d'analyse en petits signaux d'un système non linéaire                                                                                                                       | 71   |
| Figure 2.8  | Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la                                                                                                                   | 73   |

|             |                                                                                                                     |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|             | réponse en courant                                                                                                  |    |
| Figure 2.9  | Représentation du tracé des diagrammes dans les plans de Bode et Nyquist                                            | 74 |
| Figure 2.10 | Circuit équivalent d'une cellule électrochimique                                                                    | 75 |
| Figure 3.1  | voltamogramme de l'électrode de cuivre dans $H_2SO_4$ 0.5 M (1) et avec $NaNO_3$ 0.01 M (2), à $v=20$ $mVs^{-1}$    | 77 |
| Figure 3.2  | Voltamogramme de cuivre dans $NaNO_3$ 0.01M/ $H_2SO_4$ 0.5M à différentes vitesses de balayage.                     | 79 |
| Figure 3.3  | Variation de $E_p$ en fonction de $\ln v$                                                                           | 80 |
| Figure 3.4  | Variation de $i_p$ en fonction de $v$                                                                               | 81 |
| Figure 3.5  | Variation de $i_p$ en fonction de $v^{1/2}$                                                                         | 82 |
| Figure 3.6  | Voltamogramme de Cu dans $NaNO_3$ à différentes concentrations/ $H_2SO_4$ 0.5M ; $v=20$ mV/s.                       | 83 |
| Figure 3.7  | Variation de $i_p$ en fonction de la concentration en $NO_3^-$ .                                                    | 84 |
| Figure 3.8  | Voltamogramme de l'électrode de cuivre dans $NaOH$ 0.1 M (1) et avec $NaNO_3$ 0.01 M (2) ; à $v=20$ $mVs^{-1}$ .    | 85 |
| Figure 3.9  | Influence de la vitesse de balayage sur le voltamogramme de l'électrode de cuivre dans $NaOH$ 0.1M + $NaNO_3$ 0.01M | 87 |
| Figure 3.10 | Variation de $E_p$ en fonction de $\ln (V)$ : pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)                                         | 88 |
| Figure 3.11 | Variation de $i_p$ en fonction de $v$ : pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)                                               | 89 |
| Figure 3.12 | Voltamogrammes de Cu dans $NaNO_3$ à différentes concentrations/ $NaOH$ 0.1M ; $v=20$ mV/s.                         | 90 |
| Figure 3.13 | Variation de $i_p (V)$ en fonction de la concentration en $NO_3^- (M)$ , pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)              | 91 |
| Figure 3.14 | Diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5M + 0.01 M                                                           | 93 |

|             |                                                                                                                                                                                                                      |     |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|             | NaNO <sub>3</sub> à différents potentiels.                                                                                                                                                                           |     |
| Figure 3.15 | Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à -0.548V/Ag/AgCl.                                                                                                                                  | 94  |
| Figure 3.16 | Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à -0.620 V et -0.750 V/Ag/AgCl.                                                                                                                     | 94  |
| Figure 3.17 | Diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5M à différentes concentrations de NaNO <sub>3</sub>                                                                                                                   | 96  |
| Figure 3.18 | Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à différentes concentrations en nitrate                                                                                                             | 96  |
| Figure 3.19 | Diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5M à différentes concentrations de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                      | 98  |
| Figure 3.20 | Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu                                                                                                                                                     | 99  |
| Figure 3.21 | Variation e courant de réduction pendant 10 min de l'électrolyse de nitrate à différents potentiels dans 0.01 M NaNO <sub>3</sub> + 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                              | 100 |
| Figure 3.22 | Variation e courant de réduction pendant 10 min de l'électrolyse de nitrate à différents potentiels dans 0.01 M NaNO <sub>3</sub> + 0.1M NaOH                                                                        | 101 |
| Figure 3.23 | variation de la concentration de nitrate en fonction du temps d'électrolyse, pour différents densités de courant imposés, sur l'électrode de cuivre.[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]= 62 mg/l ; S= 50 cm <sup>2</sup> | 102 |

# **Introduction**

## **Introduction :**

Ces dernières décennies, les nitrates ont été observés à des concentrations croissantes dans les sols et les nappes d'eau, la contamination résulte principalement des activités humaines. L'agriculture suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et de lisier, est présentée comme la source la plus importante de nitrates lessivés vers les nappes souterraines et les eaux de surfaces, les rejets des collectivités et de certaines industries peuvent aussi concourir à l'enrichissement en nitrates des eaux superficielles.

Les directives du conseil des communautés européennes fixe la teneur en nitrate dans les eaux destinées à la consommation humaine avec un niveau guide de 25 mg/L et une concentration maximale admissible (CMA) de 50 mg/L, qui correspond à la valeur limite recommandée par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) [1], au-delà de cette norme l'eau est jugée dangereuse pour la santé, et peut causer la méthémoglobinémie, pouvant être mortelle pour les nourissants de moins de six mois et les fœtus des femmes enceintes, des risques potentiels de cancérogénicité seraient aussi associés à l'ingestion de nitrates.

La présence des nitrates à des concentrations élevées dans les eaux de surface est devenue un problème important de vue écologique, car ils contribuent à l'eutrophisation des eaux.

Aujourd'hui au plus que jamais la protection de la santé et le respect de l'environnement font parti des préoccupations de l'homme qui est confronté chaque jour à des nouveaux dangers. Des actions doivent alors être menées pour résoudre ces crises environnementales et revenir à un état décent du milieu propre à satisfaire à la fois les besoins environnementaux et humains.

Une large gamme de procédés physico-chimiques tels que l'échange d'ions, l'osmose inverse, l'électrodialyse et les procédés de dénitrification biologique est actuellement formulée pour l'élimination de nitrates. Bien que la dénitrification biologique permet l'élimination de nitrates par leur réduction en azote gazeux, cette technique est délicate à mettre en œuvre, car elle suppose le maintien en équilibre des conditions (température maintenue proche de 20°C ; pH entre 7 et 8 ; renouvellement constant d'une source de carbone organique). Les méthodes physico-chimiques sont largement utilisées pour la dénitrification des eaux contaminées par les nitrates, mais onéreuses en investissements et en exploitation, en plus elles génèrent des effluent dont l'évacuation pose un problème.

Récemment la réduction électrochimique de nitrates a attiré l'attention des chercheurs, du fait que ce processus peut offrir certains avantages notamment de point de vue environnementale et économique.

La réduction de nitrates dans la cellule électrochimique peut être effectuée en milieu acide, basique ou neutre. Cependant la réduction en milieu alcalin est plus favorable, du fait qu'elle produit plusieurs intermédiaires et pour le milieu acide elle requiert des potentiels plus positifs. Des études menées sur une grande diversité d'électrodes comme Zn, Pb, Ni, Ag et CuInSe<sub>2</sub>, ont montré que les nitrates sont réduits en nitrites puis en ammoniacque comme produit final [2, 3]. Le mécanisme d'électroréduction d'ions nitrate est très complexe et dépend fortement des conditions expérimentales comme la nature de matériau d'électrode, le pH de l'électrode et la présence d'additifs ioniques dans la solution [4].

Notre travail consiste à étudier la réduction électrochimique d'ions nitrate en milieu acide et alcalin sur les électrodes de cuivre. La voltamétrie cyclique, la chronoampérométrie, les impédances électrochimique, les électrolyses en mode galvanostatique et la technique d'analyse par spectrophotométrie UV ont été utilisées pour caractériser l'évolution de la réduction d'ions nitrate.

Le travail est axé autour de trois parties :

La première partie est consacrée à une revue bibliographique portant d'une part, sur l'origine des nitrates et leur impact sur l'organisme humain et l'environnement, les moyens de prévention et de traitement, et d'autre part sur les bases théoriques des techniques de réduction électrochimique.

La deuxième partie constitue la partie expérimentale : les dispositifs expérimentaux (matériaux et montages) et les techniques d'études adoptées dans ce travail sont exposés dans cette partie.

Dans la troisième partie les résultats expérimentaux sur la réduction d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par voie électrochimique sont présentés et discutés.

Enfin une conclusion ; résumant les résultats obtenus et les recommandations nécessaires.

# **Chapitre 1 :**

## **Aperçu de littérature**

# **Pollution par les nitrates**

### 1.1.1 Les nitrates :

Les nitrates sont des ions minéraux nutritifs qui sont directement assimilables par les plantes, ils figurent parmi les constituants majoritaires des engrais et fertilisants chimiques épandus sur les terres agricoles, de point de vue chimique les nitrates sont des sels minéraux de l'acide nitrique ( $H^+, NO_3^-$ ) sont des substances solides, très solubles dans l'eau, ne sont pas retenus par le sol et non volatiles. Ce qui explique leur pouvoir de diffuser facilement dans les nappes phréatiques et de migrer vers les eaux superficielles et se retrouver dans les eaux d'alimentation [5].

Dans une logique d'exploitation du milieu naturel, le recours à des normes guides est nécessaire pour trancher entre des objectifs différents, voire contradictoire. Ces normes sont relatives à ce que l'homme contemporain connaît, est capable d'établir et de doser [6]. Les directives du conseil des communautés européennes fixe la teneur en nitrates dans les eaux destinées à la consommation humaine avec un niveau guide de 25 mg/L et une concentration maximale admissible (CMA) de 50 mg/L, qui correspond à la valeur limite recommandée par l'Organisation Mondiale de la santé (OMS) [1].

D'après Vivattene [7], la concentration des nitrates dans les eaux est exprimée selon des unités qui peuvent varier d'un pays à l'autre. Aux Etats-Unis, cette concentration est exprimée en milligrammes d'azote N par litre (noté, mg N/L ou mg/L de N ; la notation mg/L N-NO<sub>3</sub> est réservée à l'azote provenant du total nitrite + nitrate ). En Europe l'unité est le milligramme d'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par litre (noté, mg NO<sub>3</sub>/L ou mg/L de NO<sub>3</sub>). La différence d'unité est importante car 1 mg/L de N=4.4 mg/L de NO<sub>3</sub>, ainsi la norme américaine de potabilité fixe un seuil maximum de 10 mg/L N (soit, 44 mg NO<sub>3</sub>/L) alors que la norme européenne qui lui correspond est de 50 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, soit une valeur tout à fait comparable. Toutes les concentrations citées dans la suite de cette partie seront exprimées en mg/L (mg/L de NO<sub>3</sub>).

### 1.1.2 Origines de pollution :

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède en général pas 3 mg/L à 5mg/L dans les eaux superficielles et 0.1 à 1 mg/L dans les eaux souterraines.

L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines et en particulier aux activités de surfaces voir tableau 1.1 [8]. Une proportion non négligeable de la pollution par les nitrates provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles. Plusieurs études ont montré que le type d'activités agricoles avait un impact sur la concentration de nitrates mesurée dans l'eau souterraine [9]. On trouve en tête de liste

l'utilisation d'engrais et les déjections d'élevage dans les 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.

La pollution par les nitrates d'origine agricole est à caractère diffus, c'est-à-dire que les auteurs ne sont pas facilement identifiables. En effet, il est souvent impossible d'imputer précisément les pollutions constatées à des exploitations agricoles bien définies parce qu'il y a des aléas et des facteurs interdépendants intervenant dans la connaissance des processus, spécialement pour les délais de transfert; une pollution observée aujourd'hui peut être la conséquence des actions datant de plusieurs années [11].

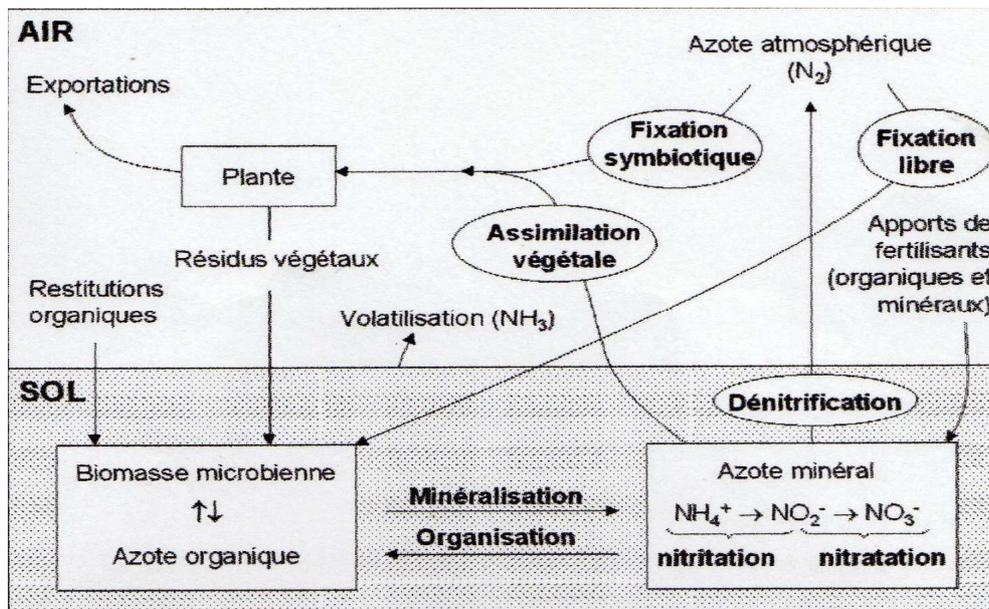
D'autres sources de pollution en nitrate existent pour les eaux superficielles, elles sont ponctuelles et bien définies, selon Vivatenne [7], elles sont localisées donc identifiables et quantifiables. Elles sont issues des réseaux urbains défectueux, des dépôts d'ordures mal contrôlés, des effluents fortement chargés au sortir de station d'épuration ne disposant d'unité de dénitrification et des rejets industriels. Certaines industries peuvent rejeter des eaux usées chargées en nitrates, par exemple dans l'agro-alimentaire [12].

### **1.1.3 Cycle de l'azote dans le sol :**

L'azote est essentiel à la vie car c'est un élément de base des protéines, composés indispensables aux êtres vivants. Il se trouve dans le sol sous forme inorganique, les ions nitrate et nitrite, le cation ammonium et sous forme organique, des acides aminés et non aminés et diverses autres espèces chimiques. Ce sont les molécules inorganiques qui constituent la base de la nutrition minérale des plantes. Les racines absorbent aussi bien l'anion  $\text{NO}_3^-$  que le cation  $\text{NH}_4^+$  mais dans des proportions qui dépendent souvent de la principale source d'azote étant donné qu'il n'est présent que dans la solution du sol et que le cation ammonium s'y trouve à des petites concentrations en raison de son adsorption [13] la figure 1.1 donne un schéma général du cycle de l'azote dans le sol.

**Tableau 1.1** Principale origine des  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  dans l'environnement [8]

| Eaux                                                   | Composés azotés concernés                            | Type de pollution                 | Source de pollution                                                                                   |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs | -Ammonium<br>-Ammoniaque dissous<br>-Azote organique | Ponctuelle                        | -rejets industriels et domestiques.<br>-Rejets d'effluents d'élevage                                  |
| Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs | -Nitrates<br>-Nitrites                               | Ponctuelle et diffuse             | -rejets industriels et domestiques.<br>-Alimentation des eaux superficielles par des nappes polluées. |
| Eaux souterraines                                      | - $\text{NO}_3^-$ presque uniquement                 | diffuse                           | -Fuites des zones industrielles et habitées.<br>-Activités agricoles intensives .                     |
| Eaux souterraines                                      | - $\text{NO}_3^-$ presque uniquement                 | Macro ponctuelle et macro diffuse | -Même source que ce dessus.<br>-rejets industriels et domestiques, de l'agriculture ou des élevages.  |



**Figure 1.1 :** Cycle de l'azote dans le sol. Les processus externe sont contenus dans le cadre blanc, les processus internes dans le sol le cadre gris [14]

### 1.1.3.1 Les apports :

Les apports d'azote sont de plusieurs origines : les apports atmosphériques par la pluie, la fixation symbiotique et non symbiotique et la fertilisation [15].

#### 1.1.3.1.1 Apports atmosphérique

La pollution de l'air par les oxydes d'azote est à l'origine de la formation d'acide nitrique, qui est apporté au sol par les pluies acides [13], qui enrichissent le sol à raison de 5 à 20 kg ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>. Ces apports sont d'autant importants que les sols se trouvent à proximité de sites industriels et de grandes villes où la pollution est importante [15].

#### 1.1.3.1.2 Fixation symbiotique et non symbiotique :

C'est une voie importante d'incorporation de l'azote au sol tant naturelle qu'artificielle. La voie naturelle concerne le sol par ensemble de transformations microbiennes faisant intervenir des micro-organismes libre et des micro-organismes symbiotiques.

La fixation symbiotique apporte au sol des grandes quantités d'azote, pouvant atteindre plusieurs centaines de kg d'azote ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup>. Elle est due à des bactéries du genre rhizobium surtout associées à des légumineuses [13]. Un hectare de légumineuses fixe de 100 à 400 kg d'azote an<sup>-1</sup>. Les conditions favorables symbiotique correspondent à des températures comprises entre 6 et 30<sup>0</sup> C, un pH de 3 à 9 et une humidité élevée. L'abondance relative d'un substrat carboné métabolisable dans le sol favorise la fixation, tandis que la disponibilité de l'azote minéral la défavorise.

La fixation non symbiotique correspond à la réduction de l'azote gazeux de l'atmosphère en ammoniac par les bactéries anaérobies (**Clostridium**) ou aérobies (Azotobacter) ou bien des photosynthétique (algues). L'oxygène est indispensable pour cette fixation donc une humidité élevée est défavorable [15]. Cette fixation apporte au sol des quantités d'azotes relativement petites, de l'ordre de 10 à 30 kg ha<sup>-1</sup> an<sup>-1</sup> [16].

#### **1.1.3.1.3 Fertilisation :**

Lorsque le niveau de fertilité naturelle établi par fixation de l'azote de l'air par les bactéries n'est pas suffisant pour assurer un rendement élevé, un apport important d'azote doit être réalisé afin de mettre à la disposition de la plante les éléments nécessaires à sa croissance et pour atteindre un rendement élevé [15] ; les apports azotés sont faits, soit directement sous forme de nitrates, soit directement sous forme d'ammoniac ou d'urée qui se transforment ensuite dans le sol en nitrates [12]. Quelle que soit la forme d'origine, l'azote se retrouve plus ou moins rapidement sous forme nitrique [17] :

**Urée (CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) → ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) → nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

Les nitrates sont très solubles dans l'eau de sorte que leur passage dans la solution du sol se produit immédiatement après leur application. Le tableau 1.2 présente les principales substances fertilisantes [13].

#### **1.1.3.2 Transformations :**

La minéralisation et la réorganisation sont deux phénomènes simultanés, qu'il est difficile de séparer lors des observations au champ. Ces phénomènes dépendent des conditions édaphiques des systèmes climat, sol, plante. C'est la biomasse microbienne qui permet la transformation des produits organiques et inorganiques [15].

**Tableau 1.2** : Classement des engrais azotés [13].

| Engrais                                  | Formule                                            | Teneur en azote (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------|
| <u>Produits solides</u>                  |                                                    |                     |
| Nitrate de sodium                        | $\text{NaNO}_3$                                    | 16                  |
| Nitrate de calcium                       | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$                         | 16                  |
| Sulfate d'ammonium                       | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                       | 21                  |
| Cyanamide calcique                       | $\text{CaCN}_2$                                    | 21                  |
| Nitrate d'ammonium                       | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                           | 34                  |
| Urée                                     | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$                         | 45                  |
| Phosphate monoammoniaque                 | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$                 | 11-12               |
| Phosphate diammoniaque                   | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$                      | 18-21               |
| <u>Produits liquide</u>                  |                                                    |                     |
| Ammoniaque aqueuse                       | $\text{NH}_3$ dans l'eau                           | 25                  |
| Solution d'urée et de nitrate d'ammonium | $(\text{NH}_2)_2\text{CO}, \text{NH}_4\text{NO}_3$ | 30                  |
| Ammoniac anhydre                         | Gaz $\text{NH}_3$ liquifié                         | 82                  |
| <u>Produit à libération lente</u>        |                                                    |                     |
| Shoddy                                   | Déchet de la laine                                 | 2-15                |
| Sang séché                               | Sous produits de l'industrie de la viande          | 13                  |
| Hof and horn meal                        | Sous produits de l'industrie de la viande          | 7-16                |
| Urea form                                | Polymère d'urée-formaldéhyde                       | 21-38               |
| IBDU                                     | Isobutylène diurée                                 | 32                  |
| SCU                                      | Urée enrobée avec du soufre                        | 37-40               |

**1.1.3.2.1 Minéralisation :**

La minéralisation de la matière organique morte conduit à la transformation de l'azote organique en azote minéral qui à son tour est transformé en nitrite puis en nitrate.

Ce processus a lieu principalement dans la couche arable du sol, où se trouve l'essentiel de l'humus et des résidus des précédentes cultures [18]. La minéralisation comporte deux étapes l'ammonification et la nitrification.

- **L'ammonification** : est le processus de dégradation des protéines, d'amino-sucre et d'acide nucléiques en ammoniac :  $\text{Norg} \rightarrow \text{NH}_3$   
Protonation de l'ammoniac :  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$
- **la nitrification** : transforme l'azote ammoniacal relativement immobile en nitrates plus facilement lessivés, dénitrifiés ou absorbés par les plantes. Selon Calvet [13], cette transformation se déroule en deux étapes d'oxydation faisant intervenir des bactéries spécifiques. Le tableau 1.3 donne les noms des espèces bactériennes impliquées ainsi que leurs domaines de température et du pH [19].
  - **La nitrosation** : oxydation de l'azote ammoniacal en azote nitreux :  
 $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$  par des bactéries aérobies en particulier les nitrosomonas.
  - **La nitratisation** : oxydation des nitrites en nitrates :  
 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  par les bactéries aérobies de type nitrobacter.

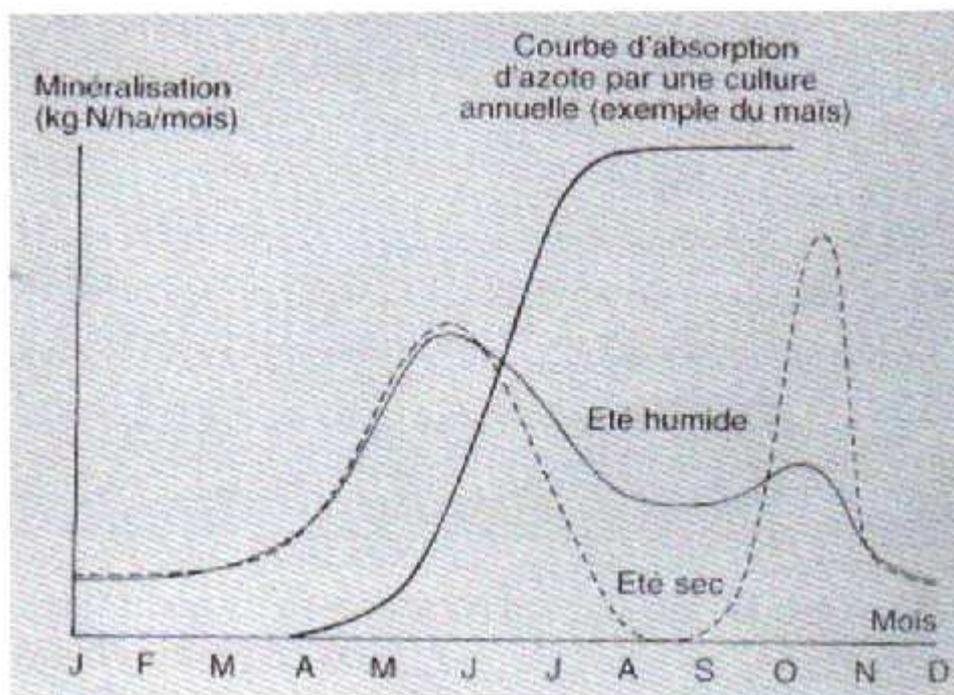
La minéralisation est un processus qui dépend de la température des nombreuses études relèvent l'effet de la température sur la minéralisation, son processus est réduit au-dessous de  $5^{\circ}\text{C}$  et au-dessus de  $40^{\circ}\text{C}$ , l'optimum se situant autour de  $25\text{-}35^{\circ}\text{C}$ .

La bonne diffusion de l'oxygène et l'aération, contrôlées par la teneur en eau et la structure de sol favorisent la minéralisation. La nitrification est plus ralentie que l'ammonification, en sol sec ; et disparaît, dans un sol imbibé d'eau, l'optimum d'humidité est de 2/3 jusqu'au voisinage de la capacité au champ [15]. On note ainsi généralement un pic de minéralisation au printemps avec l'augmentation des températures, les sols étant généralement humides en cette saison, et un pic en automne lors de la reprise des précipitations sur des sols chauds (figure 1.2). La quantité d'azote nitrique fournie ainsi annuellement est très variable : de quelques dizaines de kg/ha/an à plus de 100 [17].

La minéralisation en sols légers est plus rapide qu'en sols lourds. Le pH aussi joue un rôle important dans la minéralisation, l'ammonification est ralentit en milieu acide, tandis que la nitrification se fait difficilement dans les sols très acides ou très calcaires, sans être cependant interrompue, pour le processus de nitrification le pH optimal est entre 6.9 et 8 [15].

**Tableau 1.3 :** Espèces bactériennes impliquées dans la nitrification ainsi que leurs domaines de température et du pH [19].

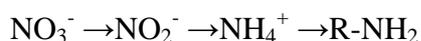
| Nom de l'espèce bactérienne | Température (C <sup>0</sup> ) | pH       | habitats                                |
|-----------------------------|-------------------------------|----------|-----------------------------------------|
| Oxydation de l'ammonium     |                               |          |                                         |
| Nitrosomonas                | 5-40                          | 5.8-9.5  | Sols, eaux douces, eaux milieux marins. |
| Nitrospira                  | 25-30                         | 7.5-8.0  | Sols                                    |
| Nitrosococcus               | 2-30                          | 6.0-8.0  | Sols, milieux marins.                   |
| Nitrosolobus                | 15-30                         | 6.0-8.2  | Sols                                    |
| Oxydation du nitrite        |                               |          |                                         |
| Nitrobacter                 | 5-40                          | 5.7-10.2 | Sols, eaux douces, milieux marins,      |
| Nitrospina                  | 20-30                         | 7.0-8.0  | Milieux marins .                        |
| Nitrococcus                 | 20-30                         | 7.0-8.0  | Milieux marins.                         |



**Figure 1.2 :** Simulation des variations mensuelles de la minéralisation de l'azote organique du sol et valorisation de l'azote organique du sol et valorisation possible par une culture annuelle (azote absorbé cumulé) [17]

### 1.1.3.2.2 Immobilisation :

Il s'agit d'une réduction de l'azote au cours d'un processus d'assimilation qui conduit à la formation de composés azotés organiques (acides aminés).



Cette transformation est une voie importante de l'immobilisation de l'azote dans le sol. Elle a lieu en conditions aérobies, et nécessite une activité microbienne suffisante [13].

L'immobilisation est favorisée dans un sol de pH neutre ou basique [15] et dans des sols hydratés mais non saturés en eau.

D'un point de vue physiologique, l'assimilation dépend beaucoup de l'abondance relative du carbone et de l'azote qui est quantifiée par le rapport C/N ; (une assimilation dominante pour C/N supérieure ou égale à 20 jusqu'à 25 et une minéralisation/nitrification dominante pour C/N inférieur ou égal 20-25. Ce qui montre l'importance de la composition élémentaire des résidus de récoltes et de leur incorporation au sol [13]. Comme dans les nombreux processus biologiques, les températures basses ralentissent l'immobilisation [20].

Le tableau 1.4 donne l'estimation des quantités fixées, d'après [21].

**Tableau 1.4 :** Estimation des quantités fixées [21].

| Organisation ou association                | N <sub>2</sub> fixé (kg/ha/an) |
|--------------------------------------------|--------------------------------|
| Algues bleues et vertes                    | 25                             |
| Bactérie libres                            |                                |
| Azobacter                                  | 0.3                            |
| Clostridium pasteurianum                   | 0.1-0.5                        |
| Lichens                                    | 39-84                          |
| Plantes légumineuses-rhizobium             |                                |
| Soja (glycine max 1.Merr)                  | 57-94                          |
| Trèfle (trifolium hybridum 1)              | 104-160                        |
| Luzerne (médicago sativa 1 )               | 128-600                        |
| Plantes non légumineuses nodulées<br>aulne | 400-300                        |

### 1.1.3.3 Les pertes :

Les pertes en azote minéral du sol sont liées à l'adsorption par les plantes, pertes par voie gazeuse (dénitrification et volatilisation) et les pertes par voie hydrique (entraînement par ruissellement ou lessivage).

#### **1.1.3.3.1 Adsorption par les plantes :**

L'anion nitrate est une des principales sources d'azotes pour les plantes qui en prélèvent des quantités variables, généralement plus petites pour les écosystèmes naturels que pour les écosystèmes cultivés. Les prélèvements d'azote varient dans un large domaine, de 50 à 500 kg d'azote élémentaire par hectare et par an selon les cultures et les modes de production végétale. Ils sont un terme particulièrement important du bilan azoté des sols et jouent un rôle considérable dans le déterminisme de la pollution azotée des eaux [13].

#### **1.1.3.3.2 Pertes par voie gazeuse :**

La dénitrification est le principal processus responsable de la perte d'azote dans le sol [22]. C'est un ensemble des réactions chimiques qui conduit à la réduction des oxydes d'azote. Certaines réactions sont abiotiques ; elles font intervenir des composés très réducteurs comme  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et des acides organiques phénoliques et aminés. Elles sont parfois à l'origine de pertes importantes, surtout en milieux acides pH inférieur à 5 [13].

D'autres réactions de dénitrification sont de nature biologique et sont dues à des bactéries aérobies-anaérobies facultatives qui réduisent les oxydes d'azote en condition de faibles pressions partielles en oxygène [23] et les transforment en diazote selon la succession suivante :  $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ .

Ces bactéries se localisent préférentiellement dans des microsites saturés en eau [24]. La vitesse de dénitrification est très variable dans l'espace et dans le temps car elle dépend des nombreux facteurs : la quantité de matière organique facilement décomposable, la température, le pH et l'aération. Selon les situations la proportion de nitrates perdue peut varier de 15 à 65% [13].

La volatilisation correspond au transfert de l'azote gazeux sous forme ammoniacale  $\text{NH}_3$  du sol vers l'atmosphère. Elle est favorisée par un pH > 7.5 et elle peut atteindre 20 à 30% de l'azote ammoniacal apporté sous forme d'engrais en sol basique.

Toute fois les pertes par volatilisation peuvent être beaucoup plus importantes dans le cas des apports organiques (fumiers, lisiers, etc.).

Pour que le processus de volatilisation s'entretienne, l'azote ammoniacal soluble ou gazeux doit diffuser vers la surface du sol [15].

#### **1.1.3.3.3 Pertes par voie hydrique :**

Les pertes par voie hydrique concernent essentiellement la forme nitrrique, étant la forme d'azote la plus mobile, et qui ne peut pas être adsorbé sur les surfaces des particules argileuses. Les pertes pendant la période de drainage dépendent du stock en nitrates du sol, qui correspond

généralement à la partie non absorbée par les cultures, provenant d'une fertilisation tardive ou d'une minéralisation après la récolte.

Le ruissellement et l'écoulement sous-superficiel peuvent être une voie de pertes importantes de l'azote dans certains sols. La perte la plus habituelle est le lessivage des nitrates vers les eaux souterraines. L'écoulement de l'eau à travers la matrice poreuse non saturée du sol joue un rôle essentiel [15], l'eau qui s'infiltré dans le sol agit comme vecteur de transport des nitrates, ces derniers se déplacent très facilement dans le sol presque au même rythme que l'eau. Les quantités transportées des nitrates vers les eaux souterraines et superficielles dépendent des nombreux facteurs, comme les précipitations, la nature des sols, les caractéristiques hydrauliques et hydrologiques des bassins versants, la nature des couverts végétaux et les modes d'utilisation des sols. Elles peuvent être nulles mis aussi dépasser la centaine de kilogramme d'azote par hectare et par an [13].

#### **1.1.4 Contamination des ressources en eau par les nitrates :**

Etant mal retenus par les sols, les nitrates susceptibles d'être entraînés par les eaux des drainages et de polluer les eaux de surface et les eaux souterraines. Le nitrate est le polluant azoté quasi exclusif des nappes souterraines. La pollution nitrique des nappes croît presque partout à l'exception de certaines nappes captives [6]. Les nitrates peuvent aussi contaminer les rivières, les apports indirects se font par l'intermédiaire des transferts de l'eau des nappes aquifères aux rivières qui y sont connectées, les apports directs résultent du lessivage des nitrates agricoles, particulièrement en hiver et à la suite d'orages importants peu après, les épandages d'engrais. Si le ruissellement est important, il apporte directement aux ruisseaux et rivières les eaux chargées en nitrates sans passer par l'intermédiaire des nappes [12,7].

Une étude réalisée entre 1990 et 1993 conjointement par l'agence nationale des ressources hydriques et l'université de Blida à constaté que des taux de concentration de nitrates élevés allant jusqu'à 270mg/L sont fréquemment relevés dans les eaux de surfaces [25].

La contamination des nappes d'eau souterraines est issue de la lixiviation des nitrates. L'eau chargée en nitrates s'infiltré dans la zone non saturée avant d'atteindre les aquifères. Le temps de réponse à cette pollution est très variable et souvent long ; de quelques années à quelques dizaines d'année [7]. D'après Zilliox [26], la pollution azotée retrouvée à de plus grandes profondeurs peut être la conséquence d'action datant de cinq, dix ou vingt ans. En effet les temps de transferts verticaux dépendent de l'épaisseur du milieu non saturé et des paramètres de perméabilité. La vitesse de transfert estimée varie entre 1m/an et 2m/an [12].

Une fois les nitrates passés dans les nappes, leur transfert horizontal d'amont en aval se fait en général de façon tout aussi lente. Les vitesses d'écoulement varient de quelques mètres à

plusieurs milliers de mètres par an si on excepte les cas d'aquifère karstiques où les vitesses sont de l'ordre du Km/jour. L'évolution de la teneur en nitrate dans les aquifères est ainsi très variable selon les capacités de transfert du milieu et selon la répartition et la nature des pressions polluantes en surface. Certains aquifères présentent parfois de fortes capacités dénitrifiant pouvant réduire considérablement leur concentrations en nitrates [7], la dénitrification peut intervenir à deux niveaux : soit dans un horizon profond, s'il est mal aéré et peu perméable, tel que l'horizon Bt de certain sols lessivés sur limon où précisément les nitrates ont tendance à s'accumuler; soit au sein de la nappe phréatique elle-même lorsqu'elle circule peu et qu'elle est suffisamment riche en sels de calcium : dans certains sols d'Allemagne une teneur de 200mg/L d'azote nitrique, à la surface de la nappe s'abaisse à 50 mg/L, ou deux mètres plus bas [27,28].

#### **1.1.4.1 Facteurs intervenants dans la pollution des nappes :**

D'après Duchaufour [28], trois facteurs intervenants dans la pollution des nappes par les nitrates doivent être pris en considération : facteurs météorologiques et variations saisonnières, facteurs géomorphologiques et variations du sol et le mode de mise en valeur du sol.

##### **1.1.4.1.1 Facteurs météorologiques et variations saisonnières :**

La température qui est un facteur limitant de l'activité microbienne impliquée dans le cycle de l'azote influence la concentration en nitrate [22]. Le climat influence l'entraînement des nitrates par la fréquence et la durée des précipitations, l'eau qui s'infiltre dans le sol agit comme vecteur de transport des nitrates. D'après Grosclaude [17], percolation d'eau à travers le sol est très variable au cours de l'année, les périodes favorables à l'entraînement des nitrates sont celles où les précipitations excèdent l'évaporation : hivers pluvieux et au début de printemps ; dans de nombreuses régions, 90% des nitrates polluants sont entraînés pendant cette période. Une autre période dangereuse correspond à la fin de l'été et au début de l'automne, lorsque le sol est à nu après l'enlèvement des récoltes. Les pluies d'orages survenant après les périodes de sécheresse, sont particulièrement dangereuses; l'absorption de nitrate par les plantes, en période sèche, diminue considérablement, de sorte qu'il s'immobilise dans le sol, et qu'il est entraîné à la première pluie [28].

##### **1.1.4.1.2 Facteur géomorphologiques et propriété du sol :**

Ces facteurs ont une grande importance, suivant qu'ils favorisent une infiltration lente ou rapide ou un écoulement latéral des eaux. L'infiltration des eaux, orientée verticalement, lorsqu'elle est progressive et que la nappe aquifère est située à une profondeur suffisante,

prévient toute pollution par les nitrates; c'est le cas par exemple, des sols bruns lessivés sur limons qui offrent une bonne structure en surface et une capacité au champ élevée; en général, la migration des nitrates s'arrête au niveau de l'horizon argillique Bt; ils sont repris par la végétation au cours de la période de culture suivante [28].

D'après Roux [29], les zones les plus affectées par les nitrates sont les plaines alluviales, les zones de sols calcaires, ou à socle primaire fracturé.

L'influence de propriété du sol réside dans sa capacité de rétention de l'eau liée à la matière organique aux particules argileuses (granulométrie teneur en eau, perméabilité et au développement du système racinaire des plantes). Cette capacité de rétention de l'eau varie beaucoup d'un sol argileux (20-30 kg/ha), à un sol sableux (5-20 kg/ha), ce dernier étant beaucoup plus susceptible au lessivage [22]. Dans une étude effectuée par Banton et al [30] sur l'évaluation des pertes azotées dans les eaux, les concentrations de nitrates mesurées dans le sol et dans le sol et dans l'eau diminuaient avec la profondeur où l'on situait dans le sol et que les sites argileux étaient moins perméables que les sites sablonneux.

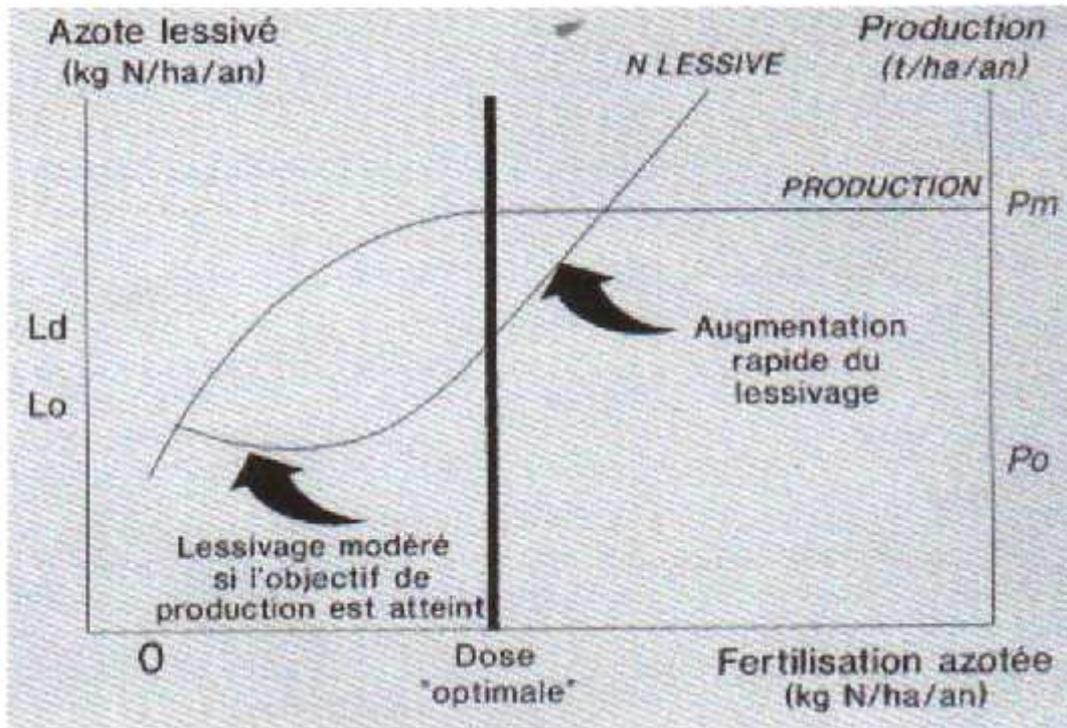
#### **1.1.4.1.3 Mode de mise en valeur du sol :**

Le danger d'entraînement des nitrates atteint son maximum dans les sols cultivés l'importance du système de culture a été soulignée par des nombreux auteurs [13]. Le taux d'entraînement de nitrates sera croissant si on est en présence d'un couvert forestier, de cultures herbagères (millet, luzernes) et enfin de cultures sarclées (céréales, maïs et culture horticole).

Lorsque des sols sableux sont cultivés en pommes de terre ou autres cultures exigeantes en azote, des quantités importantes de nitrate peuvent être lessivées vers les eaux souterraines [31,32]. Selon Asselin [33], environ deux fois plus d'azote est lessivé dans une rotation horticole (pomme de terre) comparativement à une rotation de grandes cultures (maïs). Dans une étude effectuée par Gangbazo et al [34], les résultats de concentration de nitrates dans l'eau indiquent que la culture du maïs présente plus de risque pour l'eau souterraine que la prairie et le pâturage. Les travaux de Lacroix et al, en Mars 2004 indiquent grâce à un modèle STICS [35] que sur leur zone d'étude la valeur moyenne prédite de concentration en nitrate dans l'eau drainée sous un maïs non irrigué est de 180mg/L [7].

La quantité et le type de fertilisant utilisé (organique et inorganique), le moment et la méthode d'application ont un rôle majeur à jouer. Une fertilisation organique amélioré la structure des sols avec une meilleure stabilité des agrégats de fertilisant inorganique seul est supérieur à celui suivant une fertilisation organique et inorganique [22]. La fertilisation azotée dépassant le besoin peut entraîner une augmentation d'azote dans le sol et la quantité d'azote

lessivée par drainage sera en fonction de la quantité d'azote résiduelle sous forme de nitrates présents dans le sol et de l'eau évacuée [36]. Donc pour une culture recevant une dose d'azote telle que la quantité d'azote fournie par le sol et par les engrais minéraux et/ou organique soit supérieur aux capacités d'absorption par la plante, les pertes d'azote par lessivage augmente rapidement (figure 1.3) [17]. Des pratiques culturales optimales doivent donc adapter l'apport en azote en fonction des besoins des plantes, améliorer les méthodes d'application et le type de fertilisant et optimiser les dates d'épandage [22].



**Figure 1.3 :** Relation entre niveau de fertilisation azotée, production de matière sèche et lessivage d'azote nitrique [17].

### 1.1.5 Impact des nitrates :

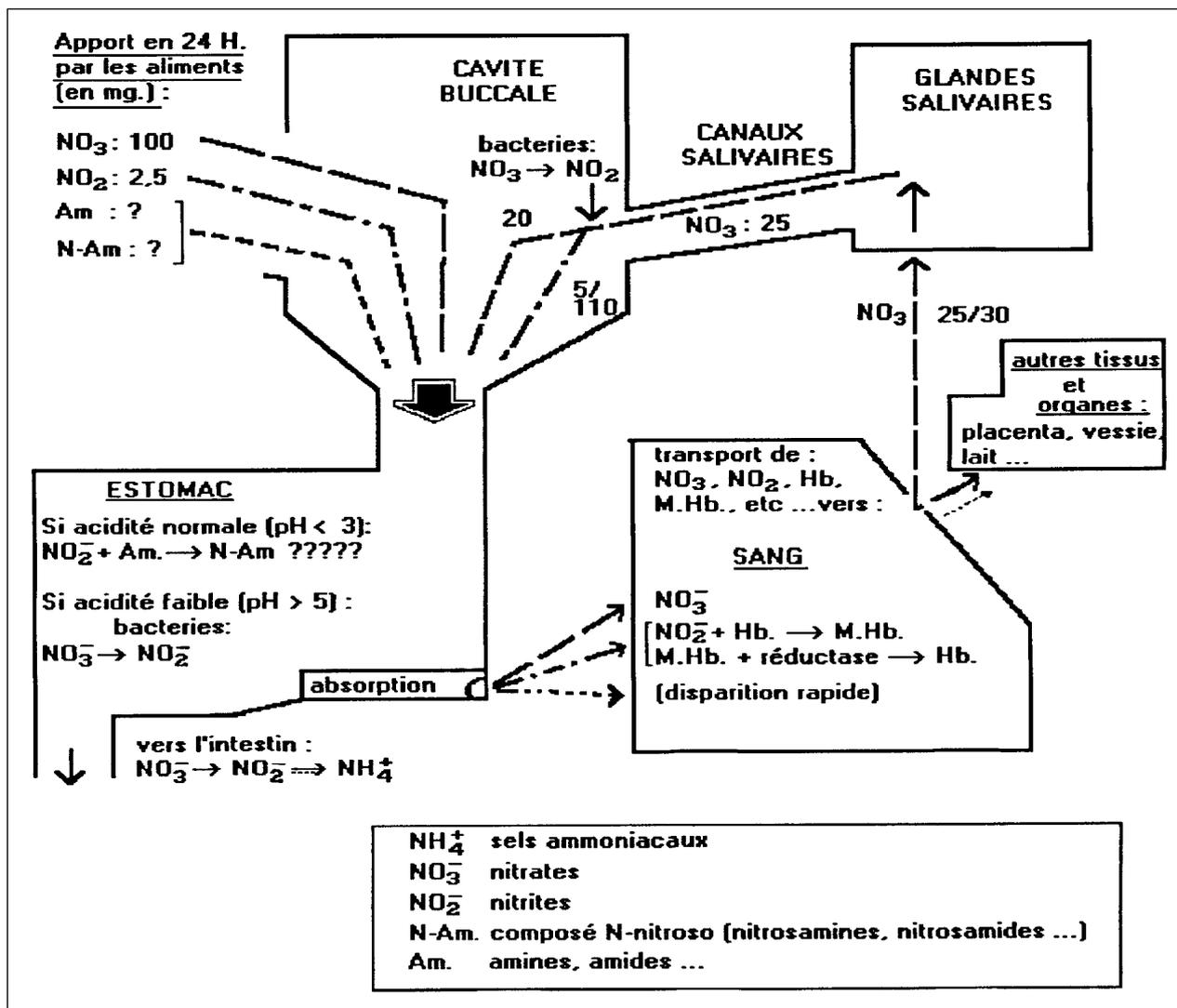
#### 1.1.5.1 Sur la santé :

L'exposition de la population aux nitrates se fait par les aliments et l'eau de consommation. Chez l'adulte la principale source de nitrates provient des légumes tels que la betterave, le céleri et l'épinard, l'eau de boisson, les additifs alimentaires pour une faible part et les viandes. Dans le cas des enfants nourris avec du lait maternisé, l'eau utilisée pour la préparation du lait est la seule source de nitrates.

Les nitrates ingérés sont soit excrétés par l'organisme, soit absorbés, soit transformés en nitrites dans l'estomac ou dans la salive [8], voir figure 1.4, ceci sous l'action bactérienne.

Les nitrites résultants de cette biotransformation seront ensuite impliqués dans le phénomène de méthémoglobinémie, principale cause connue de l'ingestion des nitrates.

La méthémoglobinémie correspond à l'accumulation anormale de méthémoglobine, ce dernier résulte de l'oxydation par les nitrites du fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ) de l'hémoglobine en fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ). La méthémoglobine est incapable de fixer l'oxygène, ce qui contribue à réduire le transport de l'oxygène des poumons vers les tissus [37].



**Figure 1.4 :** Devenir des nitrates, nitrites et composés N-nitroso dans l'organisme [ 8 ]

Lorsque l'accumulation de méthémoglobine est trop importante, le transport de l'oxygène ne se fait plus correctement avec des conséquences plus au moins graves, les symptômes de cette maladie apparaissent lorsque le taux de méthémoglobine dans le sang excède 10 % et consiste

principalement à en une cyanose. La méthémoglobinémie peut conduire à des problèmes respiratoires et neurologiques (55 % à 60 %) et même à la mort lorsque le niveau de méthémoglobine sanguin est supérieur à 70 % [38,39].

Plus de 2000 cas de méthémoglobinémie ont été rapportés dans la littérature et la plus part de ceux-ci concernaient les nourrissons de 3 mois ayant consommé de l'eau contaminé par plus de 25 mg/L de  $\text{NO}_3\text{-N}$  [40]. En 2000 ; au Canada, il y avait deux cas de méthémoglobinémie [41], le premier cas est un enfant âgé de six mois aurait été exposé par l'eau utilisée pour la préparation des biberons à une concentration en nitrates de 100.76 mg/l, le deuxième cas est un nourrisson âgé de trois semaines aurait été exposé par l'eau d'un puit domestique à une concentration en nitrates de 120.56 mg/L.

Quelques études russes [52] suggèrent que les niveaux croissants de méthémoglobinémie dus à l'ingestion de nitrates ne sont pas seulement le cas de nourrissons, les auteurs ont rapportés des augmentations de niveaux de méthémoglobinémie jusqu'à 7 % chez des enfants d'âge scolaire qui auraient consommé de l'eau contaminée par les nitrates à des concentrations atteignant 204 mg/L de  $\text{N-NO}_3$ .

La méthémoglobinémie n'est pas le seul risque associé à l'ingestion de nitrates. Des risques potentiels de cancérogénicité et de tératogénécité sont aussi associés à l'ingestion de nitrates via la formation de nitrosamines et de nitrosamides que l'on distingue sous le nom de composés N-nitroso. Ces derniers résultent de la réaction dans l'estomac des nitrites avec les amines secondaires et tertiaires. Environ 80% des nitrosamines et presque toutes les nitrosamides étudiées se sont montrées cancérogènes chez plusieurs espèces animales [43].

Une étude menée auprès de quatre groupes de femmes a montré que des niveaux élevés de nitrates dans l'eau potable entraînent un risque génotoxique et une augmentation de la formation endogène de composés N-nitroso [44]. Les travaux de Gulis et al [45] montrent, au travers d'une étude épidémiologique réalisée en Slovaquie, une corrélation entre certains types de cancer (cancer du colon et cancer lymphatique non-hodgkin) et la consommation d'eau chargée en nitrate avec des concentrations inférieures à la norme OMS.

#### **1.1.5.2 Sur l'environnement :**

Lorsque les nitrates sont présents en fortes concentrations dans les lacs et les eaux côtières, ils contribuent à l'eutrophisation. Selon Miquel [12], c'est dès 1 mg/l dans les eaux de rivière ou de lacs que le risque d'eutrophisation peut se déclencher, en commençant par les eaux stagnantes (lacs, réservoirs).

L'eutrophisation se traduit par un développement excessif d'algues microscopiques et de végétaux fixés dans les rivières et en bord de mer pouvant conduire au phénomène de « bloom

algal » lorsque les eaux sont trop chargées en nutriments (nitrate et phosphate) et que les conditions sont propices à ce développement, surtout au printemps et en été [7]. Ces végétaux peuvent provoquer, par l'importance des quantités d'oxygène qu'ils consomment une asphyxie du milieu ; si les quantités de nutriments sont importantes. A terme ces déséquilibres ont de nombreuses conséquences néfastes, telles que le développement de plantes ou de bactéries indésirables ou toxique (cyanobactéries, phytoplancton), le colmatage accéléré des retenues, l'asphyxie de poissons et la diminution de la richesse du milieu en espèces animales et végétales. En général, dans le phénomène de l'eutrophisation des eaux douces, le phosphore est le facteur limitant, dans les eaux côtières, le rôle majeur est tenu par les nitrates qui suivent naturellement l'écoulement de l'eau du bassin versant jusqu'à la mer.

Les apports excessifs d'azote en mer favorisent la prolifération d'algues vertes connue sous le nom de marée verte.

Dans les cellules algales, le rapport d'azote sur le phosphore est compris entre 7 et 10. par conséquent, une eau caractérisée par un rapport N/P 10 fait du phosphore le facteur limitant, alors que si N/P 7, c'est l'azote qui limite la croissance algale. Cependant, un rapport N/P 7 favorise le développement des cyanophycées, au détriment des diatomées et des chlorophycées, puisque ces algues sont capables de fixer l'azote atmosphérique. Le développement des cyanophycées représente la forme d'eutrophisation la plus inquiétante [46].

L'eutrophisation a des conséquences néfastes sur le tourisme et les activités de loisirs du fait de la dégradation des cours d'eau et du littoral (gêne visuelle et odorante) ; sur la gestion des réservoirs (eau potable) ; sur les activités de pêche en raison des phénomènes d'anoxie et sur la conchyliculture du fait du possible développement anormal d'algues toxiques [7].

# **Moyen de lutte contre les nitrates**

## **1.2.1 Action préventives, palliatives et curatives**

### **1.2.1.1 Action préventives**

Lorsque l'on veut protéger l'intégralité d'une ressource, la mise en œuvre des solutions préventives est toujours nécessaire, à défaut d'être suffisante, pour la fourniture d'eau potable [29]. Une action préventive consiste à éviter les risques de pollution ponctuelle ou diffuse, et résolvant le problème à sa source il s'agit en particulier de protéger les captages par la mise en place de périmètres dans lesquels les activités humaines potentielles sont réglementées [8].

Les périmètres autour des points de prélèvements d'eau destinée à l'alimentation des collectivités publiques [12]. En Algérie, l'institution des périmètres de protection est incluse, soit dans les codes des eaux, soit dans les lois de protection de l'environnement et parfois dans les codes de la santé publique. La législation dans le domaine est prise en charge par les articles 32 à 34 de la loi 85.05 du 16 février 1985 relative à la protection et promotion de la santé modifié et complété par l'ordonnance n°06-07 du 15 juillet 2006; l'article 43 de la loi 83.03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement; les articles 109 à 124 de la loi 83.17 du 16 juillet 1983 portant code des eaux, modifié et complété par l'ordonnance n° 96-13 du 15 juin 1996 et les articles 38 à 42, titre III, de la loi n° 05-12 du 4 août 2005 relative à l'eau qui devient le principal texte qui légifère la mise en place des périmètre de protection qualitative autour des captages d'eau [47].

Les critères à prendre en compte pour la définition des périmètres de protection sont principalement les temps de transfert; la dilution, les limites d'écoulement et la protection, ou pouvoir épurateur du recouvrement. A l'intérieur des périmètres de protection certaines activités peuvent être interdites ou réglementées. On distingue trois types de périmètres : tout d'abord un périmètre de protection immédiate de quelques centaines de mètres carrés entoure le captage et définit une zone où toute activité est proscrite. Celle-ci est ensuite entourée d'une auréole dite périmètre rapproché qui enferme de fait tout les éléments de surface du sol pour lesquels le temps de transfert d'une pollution vers le captage serait inférieur à 50 jours. Les terrains compris dans ces périmètres font l'objet de servitudes : certaines activités sont interdites, d'autres activités sont réglementées, soumises à des conditions d'exploitation ou des prescriptions destinées à la protection des eaux (techniques d'assainissement des eaux usées, stockage de produits dangereux, épandages...); la notion de Périmètre de protection éloignée bien que facultative, répond alors à la nécessité d'une action plus efficace contre les pollutions diffus, qui doivent être combattus sur une étendue beaucoup plus vaste que l'environnement immédiat du captage[7, 12].

Malgré l'existence de cet arsenal législatif depuis près de près d'une quinzaine d'années en Algérie, la mise en œuvre effective sur le terrain des périmètres de protection n'est pas

systématique. Elle reste exceptionnelle, limitée à certaines zones (sources thermo-minérales, zones touristiques, etc.). L'une des principales raisons est que l'institution des périmètres de protection est prise en charge par ces textes législatifs et parfois réglementaires qui ne définissent que des principes généraux qui rendent difficile leur applicabilité sur le terrain. Parallèlement, les activités à interdire ou à réglementer à l'intérieur des différents périmètres sont parfois définies mais indistinctement pour l'ensemble des périmètres [47].

Une action préventive s'agit aussi d'organiser une modification des pratiques par une gestion adaptée des rejets ou apports [8]. La prévention de la pollution nitrique des nappes phréatiques demande d'agir globalement sur les techniques agricoles appliquées aux agrosystèmes alimentant en eau un exutoire donné (captage ou forage). Les agriculteurs peuvent rechercher des moyens pour réduire de façon systématique les risques de pollution à l'échelle de leur exploitation et/ou pour améliorer la durabilité de leurs systèmes. Les solutions recherchées sont d'ordre stratégique, c'est-à-dire qu'elles remettent en cause le système de production; par exemple : la remise en prairie, la mise en jachère, la désintensification ou la conversion vers l'agriculture biologique [6].

Pour réduire les pollutions azotées diffuses d'origine agricole. Les actions sont essentiellement basées sur le volontariat [7]. Mais l'efficacité des actions volontaires de maîtrise de pollution est très améliorée lorsque le volontariat est encouragé et soutenu politiquement et financièrement par les collectivités locales [12], qui ont pour mission de débattre et de formuler des avis sur toutes les questions liées à l'eau à l'échelle du bassin hydrographique; la mise en valeur hydro – agricole [25]. Selon Hassani [47], l'inadéquation des moyens juridiques, le manque de précision et le flou dans la délimitation de des périmètres de protection en Algérie empêchent toute action volontariste dans ce domaine.

Les responsables des collectivités locales ne sont pas convaincus de l'intérêt de la protection et privilégient le traitement des eaux.

De même, la réglementation des eaux usées participé aux actions de prévention. La prévention et la protection contre les pollutions par les rejets d'eau usées sont prises en charges par les articles 48 à 51 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable et les articles 43 à 52 de la loi n° 05-12 du 4 août 2005 relative à l'eau. Ces articles définissent en particulier : que les rejets d'effluents qui ne présentent pas de risques de toxicité ou de nuisance dans le domaine public hydraulique sont soumis à une autorisation dont les conditions et les modalités d'octroi sont fixées par voie réglementaire.

Aussi les unités industrielles qui déversent des effluents reconnus polluants doivent prévoir des installations d'épuration appropriées et les mettre en conformité par rapport aux normes de rejets telles que fixées par voie réglementaire. En matière de traitement des eaux usées l'Algérie disposait en 2002 de 56 stations d'épuration d'une capacité de 4 millions d'équivalent - habitants. Mais le rendement épuratoire (rapport des matières polluantes éliminées par l'épuration sur les quantités de matières polluantes entrant dans la station d'épuration) est pratiquement nul dans la mesure où la presque totalité des stations réalisées n'est pas en bon état de fonctionnement [25]. Ce retard est expliqué par l'incapacité des collectivités locales, chargées institutionnellement de l'assainissement, à supporter les lourds investissements qui sont nécessaires, et à assurer convenablement l'exploitation des stations de traitement des eaux usées [48].

Les rejets délictueux doivent être poursuivis avec la plus extrême rigueur; lorsque la pollution des eaux met en péril la salubrité publique, l'administration chargée des ressources en eau doit prendre toutes mesures pour cesser les déversements d'effluents. Elle doit également arrêter le fonctionnement de l'établissement qui en est responsable, jusqu'à la disparition de la pollution.

#### **1.2.1.2 Actions palliatives**

Lorsqu'ils existent d'autres ressources non polluées disponibles en quantité suffisante à proximité du captage contaminé, les solutions palliatives peuvent être utilisées. D'une manière générale, elles consistent à diluer les eaux polluées du captage avec d'autres à faible teneur. Ces solutions ne permettent pas de traiter la pollution, mais de l'éviter temporairement [8]. Les solutions palliatives semblent généralement plus économiques et faciles à mettre en œuvre que la construction d'une unité de traitement risquant d'être rejetée par la population locale. Elles sont donc préférées si les ressources en eau locales et le réseau de distribution en place le permettent [7].

#### **1.2.1.3 Action curatives**

Lorsque les mesures palliatives ou préventives ne sont pas envisageables. Il est impératif de mettre en place des actions curatives (traitement, recherche en eau), afin de garantir dans les meilleurs délais la distribution aux populations d'une eau sans risque pour la santé.

Dans la plupart des cas, un traitement des eaux nécessaire avant distribution. De plus en plus souvent, il est cependant nécessaire de corriger la composition de l'eau pour diminuer les concentrations en éléments indésirables nocifs comme les nitrates.

Les traitements des nitrates par procédés de traitements biologiques (dénitrification) ou physico-chimiques (dénitratation) sont coûteux, tant à l'investissement qu'à l'entretien. Il est donc judicieux de n'installer un traitement que sur une unité ayant atteint une taille critique qui lui garantit un débit et une durée optimum de fonctionnement.

Le traitement de la ressource locale n'est pas toujours pertinent, soit que les besoins locaux soient trop faibles pour justifier l'investissement dans une unité de traitement locale, soit que la ressource ne soit pas pérenne en qualité ou en quantité. Il est alors possible de rechercher un autre point d'approvisionnement en réalisant une recherche d'une nouvelle ressource en exploitant une ressource plus profonde et mieux protégée; ou en réalisant un nouveau forage dans une nappe différente. Cette solution n'est cependant possible que dans des zones restreintes ou les ressources sont de qualité satisfaisante.

### **1.2.2 Techniques d'élimination des nitrates**

Quand la ressource est contaminée par les nitrates et qu'aucune autre ressource n'est disponible, un traitement spécifique est nécessaire. Ces techniques de traitement peuvent être classées en deux catégories : les procédés biologiques et les procédés physico-chimique (échange d'ions, osmose inverse, électrodialyse) [17].

#### **1.2.2.1 Procédés biologiques**

Selon Ratel et al [8] la dénitrification biologique des nitrates demande l'utilisation de micro-organismes particuliers qui peuvent réduire les nitrates en azote gazeux. Les bactéries dénitrifiantes sont présentes dans le milieu naturel. Lors de la dénitrification le nitrate joue le rôle d'accepteur d'électrons dans l'oxydation de composés oxydables sous des conditions anaérobies, le produit ultime de la réduction est l'azote gazeux.

L'enlèvement biologique des nitrates convient bien au traitement des eaux usées et son utilisation pour le traitement de l'eau potable s'est développée surtout en Europe. Si les stations d'épuration utilisent généralement des systèmes à bactéries libres, les stations de dénitrification en eau potable fonctionnent selon des systèmes à bactéries fixées. Ces dernières, comparativement, présentent l'avantage d'un très haut niveau de concentration de la biomasse, donc d'un rendement meilleur, et ne nécessitent pas de clarificateur. La fixation sur support minéral peut être établie dans un réacteur biologique soit sur lit granulaire mobile (lit fluidisé) dont la taille des particules minérales est inférieure à 1 mm et le flux d'eau à traiter est ascendant avec une vitesse telle que la fluidisation est obtenue, soit sur lit granulaire fixe (bio filtration) dont la taille des particules minérales est supérieure à 1 mm, le flux d'eau est ascendant à une

vitesse telle qu'il n'y a pas fluidisation ou à flux descendant. Cette technique présente une plus grande simplicité de mise en œuvre.

Le matériau support possède une grande surface spécifique, une macroporosité importante, une faible densité et une résistance élevée à l'abrasion. Les bactéries se fixent préférentiellement sur les argiles, leur structure en feuillet leur donne des propriétés de surface qui permettent l'accrochage bactérien. Le choix de la granulométrie est un compromis, sachant que des matériaux de petite taille permettront un meilleur rendement, mais conduiront à un colmatage plus rapide d'interstices libres. La quantité de nitrate éliminée dépend de temps de contact, qu'il est possible de faire varier en modifiant la charge hydraulique (vitesse de filtration pour un filtre donné) ou la hauteur de garnissage.

Le sens du passage de l'eau dans le réacteur peut être ascendant ou descendant. Avec un courant ascendant, l'azote gazeux libéré ne s'accumule pas au sein de la masse filtrante, les bulles d'azote sont entraînées vers le haut. Au contraire à courant descendant, des précautions sont à prendre quant à la granulométrie pour limiter les risques d'accumulation gazeuse, mais le courant descendant présente l'avantage d'un système plus simple à réaliser. Dans le réacteur, la dénitrification entraîne une production de boues, due à la croissance bactérienne.

La quantité de boues dépend de la teneur en nitrate à éliminer, de la nature du substrat carboné et de la concentration en oxygène dissous de l'eau brute. La biomasse bactérienne en excès doit être évacuée par lavage, tout en gardant suffisamment de sites d'ensemencement dans les microporosités pour le redémarrage.

Dans les procédés de dénitrification biologique on distingue : dénitrification hétérotrophe et dénitrification autotrophe.

#### **1.2.2.1.1 Dénitrification hétérotrophe :**

La dénitrification hétérotrophe est très efficace pour l'enlèvement des nitrates tant qu'il y a suffisamment de matière carbonée dans le système [49]. Elle est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle. Ce procédé fait appel aux bactéries strictement dénitrifiantes. Généralement non sporulées, à Gram négatif et anaérobies facultatives, elles appartiennent notamment aux genres *Bacillus*, *Paracoccus* et *Pseudomonas* (*P. dénitrificans*, *P. Stutzeri*, *B. Licheniformis*) [8]. Ces bactéries requièrent pour leur croissance des substances organiques à base de carbone. Le substrat carboné fournit l'énergie nécessaire à leur métabolisme et constitue l'élément de base de leurs synthèses cellulaires [50]. Les organismes qui n'utilisent pas la lumière comme source primaire d'énergie, tirent cette énergie d'une série de réactions chimiques d'oxydoréduction. L'oxydation du carbone fournit l'énergie et des électrons,

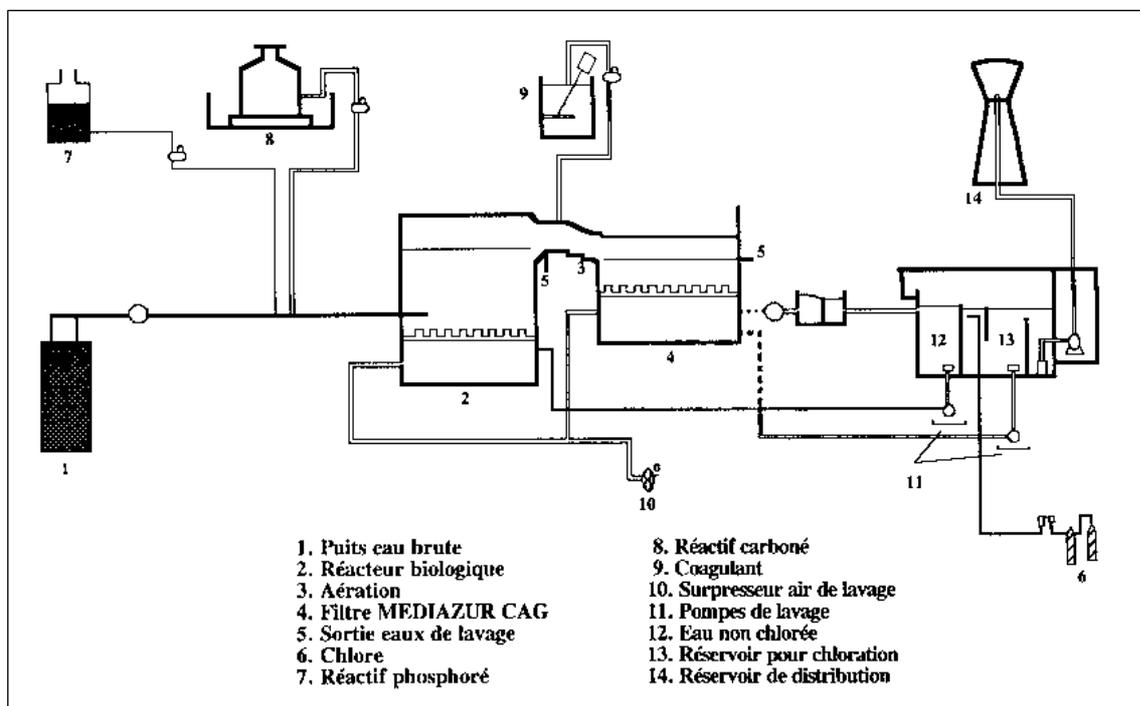
ces derniers sont transférés le long d'une chaîne du type respiratoire jusqu'à l'accepteur final qui est l'oxygène des nitrates.

En dénitrification des eaux potables, le substrat ne doit présenter aucune toxicité. L'utilisation de l'éthanol et de l'acide acétique est autorisée. La dose de substrat carboné à introduire est fonction de la quantité de nitrates à éliminer. L'apport de phosphore est nécessaire pour optimiser la croissance bactérienne [51]. Le phosphate injecté doit être de qualité alimentaire et à une teneur de l'ordre de 0.5 mg/L de PO<sub>4</sub>.

L'équation de la réaction de dénitrification avec l'éthanol est la suivante :



L'utilisation de l'éthanol ou l'acide acétique peut être effectuée par voie énergétique (dégradation du substrat – transfert d'électron) ou par voie synthétique (élaboration de synthèse bactérienne). Si on compare les rapports stœchiométriques théoriques, on constate une meilleure utilisation du substrat alcool (C/N= 0.86) que du substrat acide (C/N= 2.24). La consommation théorique du substrat serait de 3.2 mg de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> éliminé 8. Figure 1.5 schématise la mise en œuvre d'une installation industrielle de la dénitrification hétérotrophe.



**Figure 1.5**  
 Filière de dénitrification hétérotrophe par le procédé NITRAZUR

### **1.2.2.1.1.1 Facteur influençant la dénitrification :**

#### **1.2.2.1.1.1.1 Température**

La température a un effet important sur le taux de dénitrification [49]. D'après Benkiser [52], les températures élevées (supérieur à 10 °C) favorisant le processus. Les conditions optimales de température sont très variables [50]. En dénitrification des eaux potables la température se situe optimalement entre 15°C et 20°C [8].

#### **1.2.2.1.1.1.2 pH**

Le pH optimal pour le dénitrification est compris entre 7.5 et 8 [53]. Les variations de pH affectent les produits de la réaction, à pH acide, la réduction de nitrate est incomplète et il y a production d'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O voir nitrique NO [54], tandis qu'à des pH proche de la neutralité, la dénitrification tend à aller jusqu'au stade N<sub>2</sub> [55].

La réaction de dénitrification provoque une élévation du pH qui peut devenir inhibitrice aux alentours de pH 9. La dénitrification hétérotrophe est caractérisée par une augmentation de la basicité du milieu. Des considérations stœchiométriques indiquent qu'environ 3.78 grammes d'alcalinité sont produits au cours de la dénitrification d'un gramme de nitrate [56]. Il est donc nécessaire de réguler le pH par un acide au cours de tout procédé de dénitrification biologique [50].

#### **1.2.2.1.1.1.3 Oxygène dissous**

Les rendements de dénitrification sont affectés par la présence d'oxygène. En effet les bactéries dénitrifiantes n'utilisent le nitrate qu'en absence d'oxygène. Les étapes de la dénitrification sont graduellement inhibées lorsque la concentration en oxygène dissous augmente [50]. La valeur seuil, inhibant la dénitrification, est difficile à déterminer de façon précise [49,55].

La dénitrification a longtemps été considérée exclusivement anaérobie, en supposant que les enzymes de la dénitrification sont inhibées par les environnements oxygènes. Il semble maintenant qu'elle puisse apparaître aussi en aérobiose. Cette activité est attribuée à l'existence d'une NO<sub>3</sub><sup>-</sup> réductase distincte appelée Nap, localisée dans l'espace périplasmique situé dans le cytoplasme [57]. La figure I.6 présente les effets de la concentration en O<sub>2</sub> sur les étapes de la dénitrification, réalisée par [58].

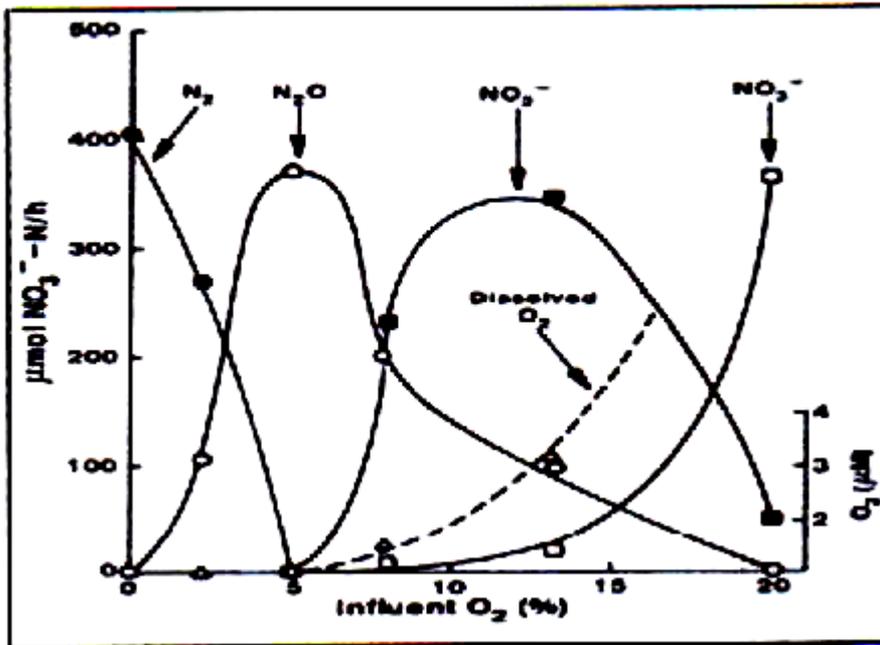


Figure 1.6 : Effets de la concentration en  $O_2$  sur les étapes de la dénitrification [58].

#### 1.2.2.1.1.4 Rapport carbone/nitrate :

Selon Beline [55], Le carbone organique est un élément indispensable à la dénitrification. De nombreuses études ont été faites sur l'effet de la quantité de carbone apportée, ainsi que sur la nature de ce carbone, plusieurs sources de carbone ont été testées, ces études ont permis de montrer que la source de carbone influence la vitesse de dénitrification et que la quantité optimale de carbone nécessaire pour la dénitrification varie suivant la nature du composé carbone utilisé.

Quelle que soit la source de carbone utilisée, la détermination d'une concentration en carbone à fournir par rapport à la concentration en nitrate à éliminer (rapport C/N) est une étape préliminaire obligatoire à toute optimisation de traitement biologique par dénitrification [50]. Le taux de dénitrification augmente avec la concentration en carbone jusqu'à une valeur maximale à partir de laquelle l'augmentation des concentrations en carbone n'affecte plus la dénitrification [8].

#### 1.2.2.1.2 Dénitrification autotrophe :

La dénitrification autotrophe fait appel à des micro-organismes autotrophes qui réduisent les nitrates en azote gazeux sans avoir recours à l'addition d'une source organique. Leur source d'énergie provient de réactions d'oxydoréduction avec des substrats inorganiques comme l'hydrogène, fer métallique ou de nombreux composés sulfurés qui agissent comme

donneurs d'électrons [49,8]. En effet, Le nombre de bactéries autotrophes dé nitrifiantes est limité à quelques espèces particulières [59]. Les bactéries impliquées ont une cinétique très lente.

Les temps de contact élevés et les vitesses de protections utilisables faibles (0.5 à 1m/h) rendent donc ces techniques plus difficilement à l'échelle industrielle [8].

#### **1.2.2.1.2.1 Dénitrification à l'hydrogène :**

Certaines bactéries autotrophes sont capables d'assurer leurs besoins énergétiques par une réaction entre le nitrate et l'hydrogène [55].



Le pH de l'eau augmente au cours de la réaction. En pratique, 9g d'H<sub>2</sub> sont nécessaires pour éliminer 100g de nitrate. Des expériences de Dénitrification autotrophe avec hydrogène sont menées sur lits fixes et également sur lits fluidisés. Le procédé de dénitrification autotrophe est utilisé par l'installation de Rasseln (Service des Eaux de Mönchengladbach) en RFA (figure 1.7) et par des installations de traitement en Suisse [8].

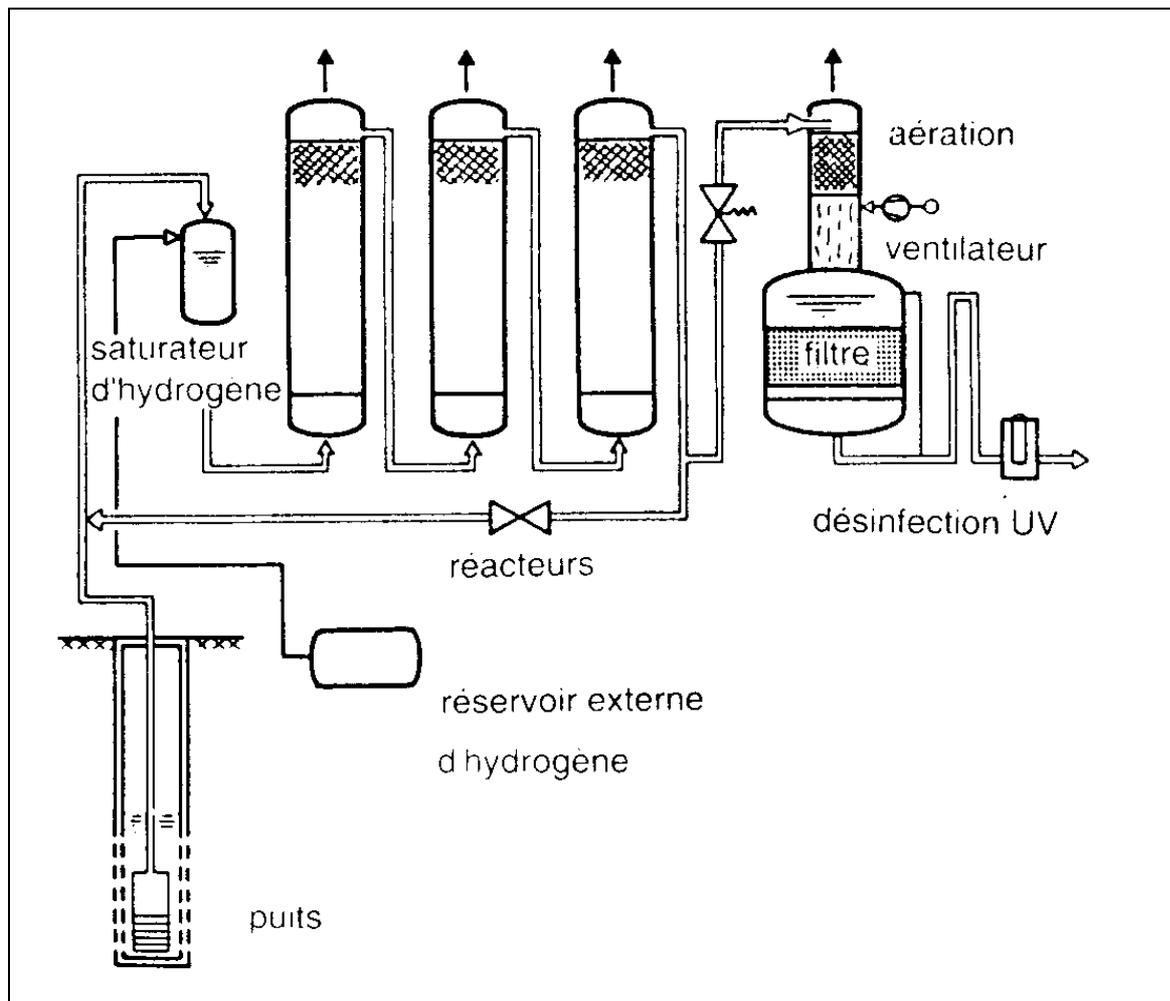
##### ➤ **Avantage :**

Les avantages de ce procédé sont :

- les nitrates sont complètement éliminés avec rejet d'azote gazeux,
- le substrat utilisé étant l'hydrogène gazeux, il n'y a pas à éliminer le substrat en excès dans les post-traitements.

##### ➤ **Inconvénients :**

Les inconvénients du procédé sont liés à l'utilisation de l'hydrogène (stockage et risque d'explosion) et à la nécessité d'un temps de contact élevé (donc dimensionnement). Pour des temps de contact faibles, la décomposition des nitrates est incomplète et s'accompagne à mesure de l'augmentation du pH d'une formation de nitrites.



**Figure 1.7 :** Schéma de l'installation de Mönchengladbach procédé de dénitrification autotrophe avec hydrogène [8].

#### 1.2.2.1.2.2 Dénitrification sur support soufré

Les bactéries impliquées sont du genre *Thiobacillus denitrificans*. Elles sont Gram-sporulées de forme bacillaire. Elles oxydent en sulfate diverses formes de soufre  $S^{2-}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_6^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  à un pH optimum de croissance qui se situe entre 6,2 et 7,4.

La réaction peut être schématisée ainsi :



Une étude menée par Darbi et al [60] a montré qu'avec le procédé soufre/chaux, qui est basée sur une dénitrification autotrophe par *Thiobacillus denitrificans*, en utilisant un rapport soufre : chaux de 3 :1 avec une concentration initiale de 34 mg/L sous forme d'azote dans l'échantillon, l'élimination du nitrate était proche de 100 %. La chaux est utilisée pour maintenir le pH.

Les inconvénients du procédé sont liés aux faibles vitesses nécessaires à un bon rendement et à une production de sulfate non négligeable.

#### **1.2.2.1.2.3 Dénitrification par le fer métallique :**

Selon Ratel et al [8], Les différents processus redox pouvant se produire en milieu naturel montrent que la dénitrification d'eaux pauvres en matières organique est également possible en présence de fer ferreux. Le principe de ce procédé se base sur la dénitrification autotrophe, avec pour accepteur d'électrons le fer métallique.

L'efficacité du système a été prouvée, mais les coûts énergétiques ne permettent pas une exploitation industrielle.

#### **1.2.2.2 Procédé physico-chimiques :**

##### **1.2.2.2.1 Echange d'ions :**

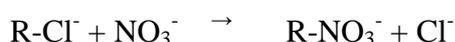
Le traitement des eaux par échange d'ions est un procédé ancien et largement répandu. Aux Etats-Unis, la première réalisation industrielle de dénitrification de l'eau potable par cette voie a été mise en route en 1974. En Grande-Bretagne, deux stations réalisées par l'Anglian Water Authority ont démarré en 1976 et 1978. En France, la première réalisation a été en 1985 [8]. La technique d'échange d'ions est considérée comme la technique la plus économique [17].

Les résines échangeuses d'ions sont des produits synthétiques possédant des fonctions chimiques actives capables, sous certaines conditions, d'échanger certains ions contre d'autres. On distingue les résines cationiques (échangeurs des cations) et les résines anioniques (échangeurs d'anions). Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anionique. 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. Les résines autorisées pour la dénitrification de l'eau potable sont des résines anioniques fortement basiques de type I, stable chimiquement, constituées d'une matrice en ammonium quaternaire issu de la triméthylamine [8] (tableau 2.1).

**Tableau 1 .5 :** Les résines anioniques autorisées pour dénitruration d'eau potable 8 .

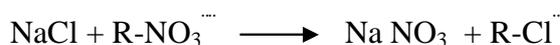
| société      | Nom Commercial de la résine               |
|--------------|-------------------------------------------|
| Rohm et Haas | IMAC HP 441<br>IMAC HP 555<br>IMAC HP 494 |
| Dow Chemical | DOWEX MSA 1<br>DOWEX SBRP                 |
| Purolite     | PUROLITE A 400 E<br>PUROLITE A 520 E      |

Le principe de ce procédé repose sur l'échange des ions nitrates présents dans l'eau avec les ions chlorure contenus dans la résines, selon l'équation suivante [17]:



Les anions nitrate ne sont pas les seuls retenus. Il existe même une sélectivité différente suivant l'espèce anionique. Des plus retenus aux moins retenus, l'ordre généralement cité est :  $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- > HCO_3^- > OH^-$ . Ainsi, une eau riche en sulfates pourra être gênante dans l'élimination des nitrates, la résine fixant préférentiellement les sulfates. Certaines résines macroporeuses (comme IMAC HP 555, Purolite A 520 E) inversent la sélectivité classique, entraînant une rétention préférentielle des nitrates sur la résine aux dépens des sulfates, sans toute fois permettre de gain de capacité des nitrates par rapport aux autres résines. Les causes seraient liées au taux de réticulation et à la nature du site échangeur de la résine. Ces résines présentent un pouvoir d'échange plus faible.

Les résines possède une capacité limite de stockage sur son support (capacité d'échange) et doit être régulièrement régénère. La régénération se fait au moyen d'une solution de chlorure de sodium NaCl à une concentration de 5 à 10 % à raison de 125 à 250 g de NaCl par litre de résine.



L'utilisation de l'échange d'ions sous cette forme doit donc tenir compte des caractéristiques de l'eau brute afin de ne pas dépasser la concentration limite des chlorures dans l'eau potable (200 mg /L). L'hydrogénocarbonate de sodium ( $HCO_3 Na$ ) pourrait être utilisé quand l'eau brute ne permet pas un fonctionnement en cycle chlorure : teneurs en chlorure trop fortes.

La régénération peut se faire :

- Soit à co-contre : le régénérant percolant dans le même sens que l'eau en cycle production, il rencontre des couches d'échangeurs d'ions en état de saturation décroissante. La régénération s'effectue dans des conditions de plus en difficiles.

- Soit à contre-courant (figure 1.8) : cette méthode permet surtout d'économiser du régénérant, et de réduire les fuites de nitrates à la reprise de la production. Elle nécessite le blocage de la résine. Ce blocage peut s'effectuer soit par courant d'eau introduit à la partie supérieure de l'appareil ; soit par l'air ; soit mécaniquement. Les deux premières méthodes ont été aujourd'hui pratiquement abandonnées, au profit du blocage mécanique, et en particulier de la technique qui consiste à bloquer le lit de résine par un plancher crépine placé en partie supérieure de l'appareil, à l'aide d'un fort courant d'eau ascendant. Le plancher supérieur étant très proche du niveau haut de la résine, le lavage périodique des résines ne peut s'effectuer dans l'appareil. Pour ce faire les résines sont transférées hydrauliquement dans une colonne de lavage.

La régénération à contre-courant se décompose en quatre phases :

- Un compactage du lit par un fort courant d'eau ascensionnel,
- Une régénération de la résine à contre-courant ; celle-ci s'effectue avec une saumure de NaCl diluée à 10%,
- Un rinçage lent à contre-courant, le lit étant toujours bloqué
- Un rinçage rapide à co-courant.

A la fin de la régénération, la résine doit être bien rincée à raison de 10 à 15 volumes d'eau par volume de résine.

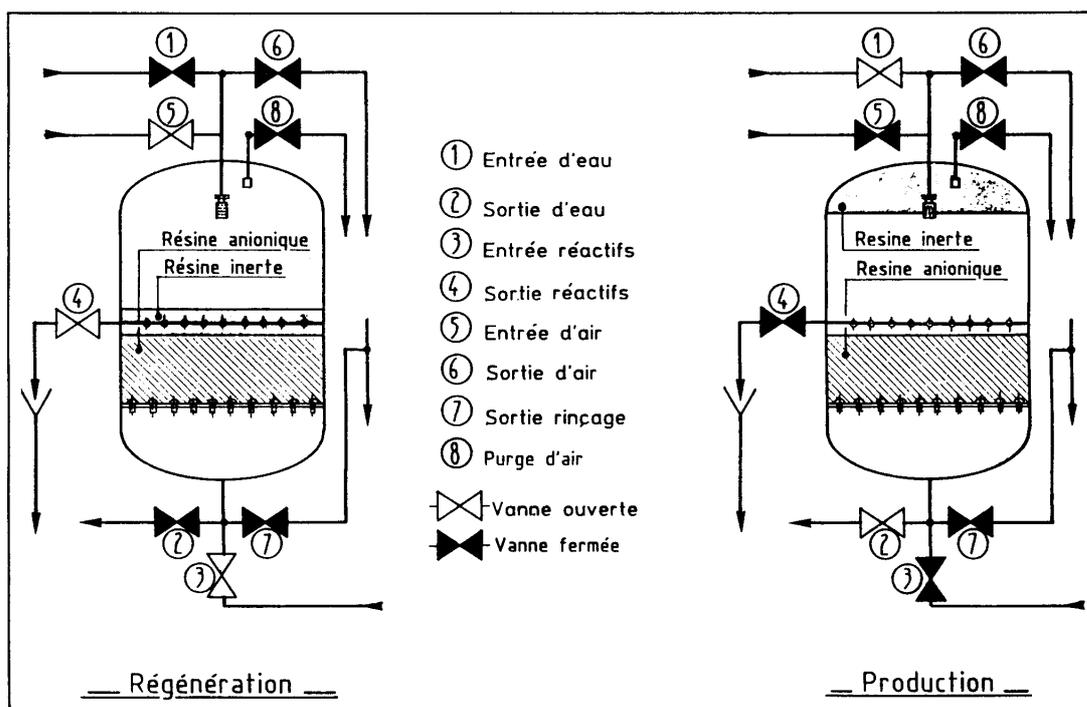


Figure 1.8 : régénération à contre-courant (blocage à l'air) [8].

Les éluats de régénération concentrés en nitrates posent le problème de leur devenir.

Plusieurs voies d'élimination sont envisageables :

- Rejet vers une station d'épuration dans les limites de ce qu'elle peut absorber en terme de charges polluante et hydraulique
- Envoi vers une lagune d'évaporation ; après évaporation (≈ 90 %), les résidus sont envoyés en CET
- Dispersion en rivière à débit pour bénéficier du phénomène de dilution, et donc limiter l'impact de la pollution [61].

### 1.2.2.2 Procédés membranaires :

#### 1.2.2.2.1 Osmose inverse :

L'osmose inverse est un procédé promoteur qu'on peut utiliser pour traiter les eaux polluées [62]. Cette technique révolutionnaire de purification a été mise au point par les scientifiques de la N.A.S.A. Pour recycler et purifier l'eau consommée et éliminer par les cosmonautes lors des vols spatiaux [63]. L'osmose inverse (OI) est née de la réversibilité de l'osmose naturelle [64]. La technique de traitement par osmose inverse utilise une membrane semi-perméable permettant de retirer un grand nombre d'ions inorganiques incluant les nitrates. Cette technique permet l'enlèvement de 95 % de nitrates à un cout raisonnable [65].

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. C'est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires [66].

Lorsqu'on sépare un réservoir en deux compartiments à l'aide d'une membrane semi-perméable, chaque compartiment étant ouvert à l'air libre. On remplit d'eau pure le premier compartiment, et on remplit d'eau concentrée en nitrate le deuxième compartiment. On constate que l'eau pure traverse la membrane, vers la solution concentrée, et la pression augmente du côté de cette dernière. Le passage de l'eau pure à travers la membrane cesse lorsque la différence de pression entre les deux solutions est égale à la pression osmotique notée  $\Pi$  [62], voir figure 1.9.

En première approximation, la pression osmotique d'une solution peut être calculée avec la loi de Van't Hoff. Elle n'exprime que la pression osmotique  $\Pi$  exercée par le soluté est égale à la pression que le corps aurait exercé à l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température.

$$\Pi V = N_j R T$$

Où  $N_j$  est le nombre de moles de soluté  $j$

R Constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T est la température absolue en Kelvin (K)

Si le soluté est dissocié en  $i$  ions, la pression est  $i$  fois supérieure.

En notant que  $C_j = N_j / V$ , on a :

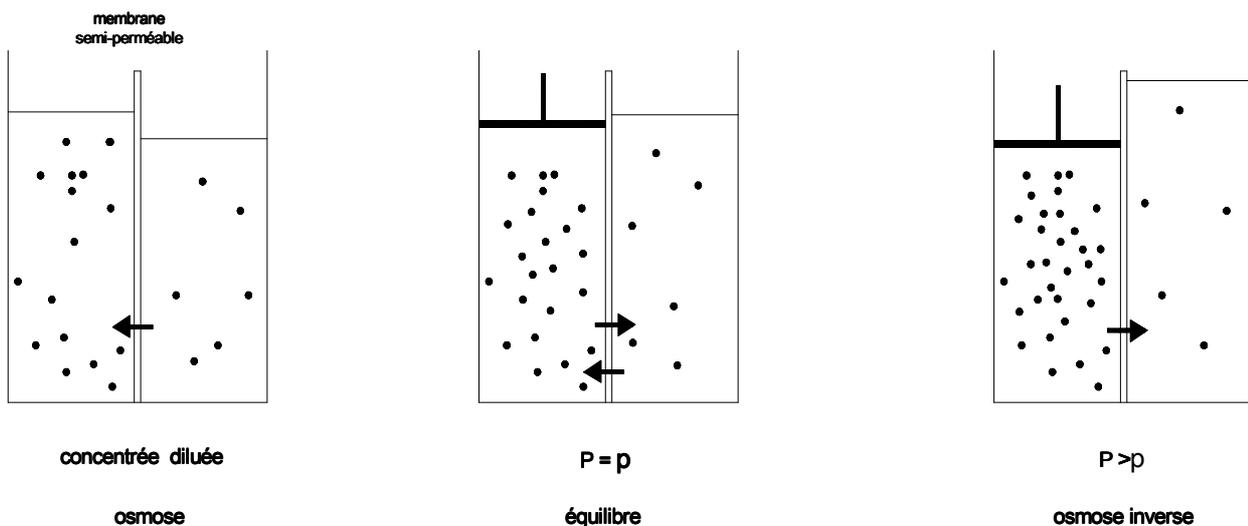
$$\Pi = i C_j R T$$

$C_j$  est la concentration molaire du soluté ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) et exprimée en Pascal (Pa).

Cette loi n'est valable que pour les solutions diluées et donc les pressions osmotiques faibles environ 60-70 bars maximum [64].

Si on exerce sur la solution concentrée une pression  $P > \Pi$ , de l'eau pure traverse en sens inverse la membrane semi-perméable qui permet seulement le passage de l'eau (figure 1.9)

L'osmose inverse est donc une sorte d'hyper filtration. La pureté de l'eau obtenue dépend de la qualité des membranes et de la quantité d'impuretés à éliminer [62].



**Figure 1.9** : Principe de l'osmose et l'osmose inverse.

Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose, de fibres creuses en polyamide aromatique ou d'un film mince composite où une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe est placée sur un support microporeux usuellement fait en poly sulfone. Les performances d'un module d'osmose inverse sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés à séparer qui déterminent en fonction de la pression osmotique la

pression à appliquer. De plus, il faut veiller à la température et au pH [64]. Le rendement dépend de la pression appliquée, de la concentration du soluté, du flux demandé en eau traitée. Pour l'élimination des nitrates, il peut varier de 85 à 95 % avec une pression de 30 à 60 bars. Les teneurs obtenues en nitrates sont inférieures à 10 mg /L [8]. La figure 1.10 schématise la mise en œuvre d'une installation d'osmose inverse.

▪ **Limites d'utilisation du procédé :**

Le traitement n'est pas spécifique ; il modifie la qualité initiale de l'eau et pourrait provoquer certains troubles intestinaux plus ou moins graves.

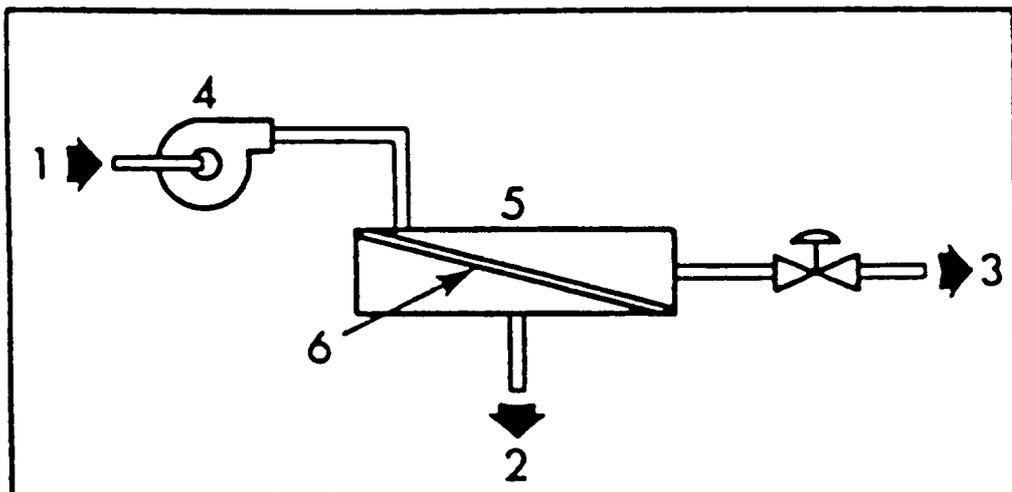
-Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes.

-Il y a présence de rejets concentrés.

➤ **Avantage :**

Les avantages sont liés à l'absence de régénération. Par ailleurs, ce procédé pourra peut-être se développer avec l'introduction de nouvelles membranes plus spécifiques.

Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation.



**Figure 1.10 :** Schéma du procédé d'osmose inverse [ 8 ].

- |                |                           |
|----------------|---------------------------|
| 1- Eau Brute   | 4-Pompe haute pression    |
| 2- Eau Traitée | 5-Module d'osmose inverse |
| 3- Concentrat  | 6-Membrane semi-perméable |

#### **I.2.2.2.2 Electrolyse :**

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane. La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire (MM) dans le sens concentration élevée vers concentration faible [64].

L'électrodialyse est une méthode électrochimique [63] , qui désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique. Elle repose sur la mise au point et l'utilisation de membranes imperméables à l'eau et sélectives pour les ions. Ainsi, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique [62].

Lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre les quelles on crée une différence de potentiel continue, les cations migrent vers les électrodes négatives et les anions migrent vers les électrodes positives. Si l'on place sur le trajet des ions une série des membranes sélectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, dans le même temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse.

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres [64] .Le fonctionnement d'un tel électro dialyseur est illustré à la figure 1.11.

Pour l'élimination des nitrates la mise en œuvre nécessite l'utilisation de membranes sélectives à base de benzyl-4-pyridium qui permettent de retenir les nitrates. Les rendements obtenus peuvent atteindre 40 à 60 %. Ils dépendent de la teneur en sulfate [8].

#### **➤ Avantages et inconvénients :**

L'électrodialyse est économe en énergie, et permet une économie d'apport de matière, tout en limitant les rejets d'effluents. En effet, les bains de traitement ne sont plus purgés, ce qui permet d'économiser la quantité de produits entrant dans les bains.

-Le rendement total de l'électrodialyse peut être abaissé par des fuites électriques se produisant au niveau de l'empilement des membranes ou des rampes d'alimentation des solutions.

-Au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions, des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire (baisse du rendement, accroissement de la résistance électrique) et provoquer une altération irréversible des membranes.

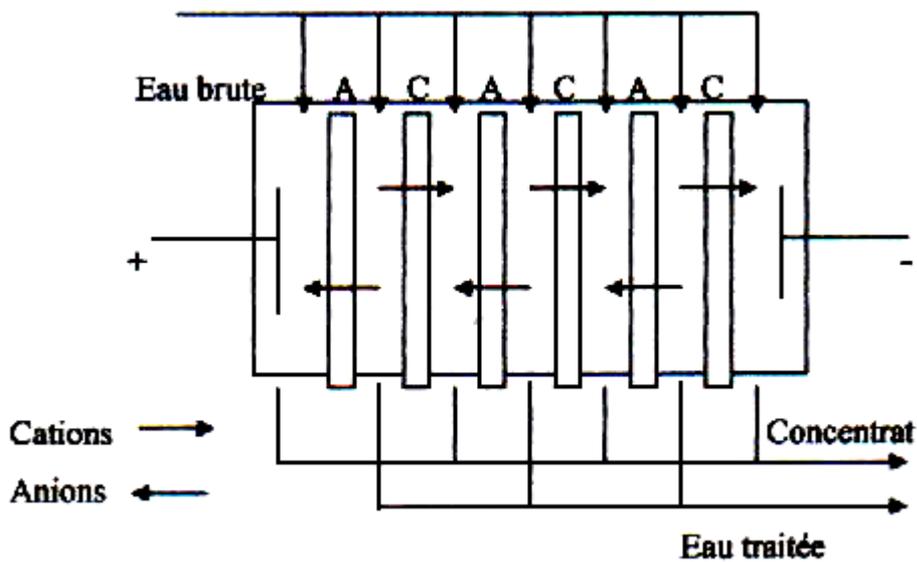


Figure 1.11 : Principe de l'électrodialyse.

# **Processus électrochimiques**

### 1.3.1 Cinétiques des réactions de réduction électrochimiques

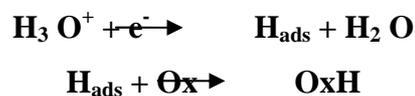
#### 1.3.1.1 Phénomènes de réduction électrochimiques

Selon Andropov [67] la réaction d'électro réduction comporte en général les étapes suivant :

- Transport des particules ré agissantes vers l'interface électrode/électrolyte.
- Adsorption des particules par la surface de l'électrode avec leur passage simultanément à l'état apte à la réaction.
- Acte de réduction.
- Désorption des particules formées qui quittent la surface de l'électrode avec leur transformation simultanée en produits finals de la réaction.
- Eloignement des produits de la réaction à partir de l'interface/électrolyte.

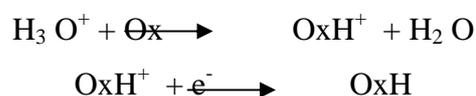
Selon l'auteur l'évolution des réactions d'électro réduction en milieu aqueux sont liée au mécanisme de dégagement d'hydrogène au contact d'une électrode donnée, et la vitesse d'électro réduction est déterminée par une des étapes suivantes :

- Le gain d'un ou deux électrons pendant l'acte de décharge, et cette étape est déterminant même dans le cas où la réduction s'effectue graduellement avec formation d'intermédiaires.
- Addition des atomes d'hydrogènes adsorbés. Dans ce cas la première étape est représentée par la décharge des ions hydrogène conduisant aux atomes d'hydrogène adsorbés et la deuxième étape, par leur interaction avec le corps à réduire.



La dernière étape détermine la vitesse de la réaction dans son ensemble.

- Additions des ions hydrogène activés, correspond au cas où la vitesse de la réaction dans son ensemble est déterminée par l'interaction entre les ions hydrogène présents dans la double couche électrique et les particules à réduire, alors que le gain d'électron ultérieur se fait son encombre.



- Les ions métaux présents en solution peuvent eux aussi faire office d'agents réducteurs. Dans ce cas, le phénomène à l'électrode se ramène à l'oxydation des ions métaux à valence variable qui ensuite réduisent le composé.

### 1.3.1.2 Paramètres influençant la réduction électrochimique

#### 1.3.1.2.1 Potentiel de cathode ou densité de courant

La variation du potentiel d'électrode au cours de l'électrolyse influe sur l'évolution de l'électro réduction. A mesure du déplacement du potentiel de la cathode dans le sens négatif, il atteint une valeur à laquelle la réaction de réduction devient possible. Toute nouvelle croissance de la valeur négative du potentiel fait augmenter la vitesse de la réaction de réduction. Aux potentiels suffisamment négatifs la vitesse de réduction décroît et la densité de courant qui lui correspond baisse. Cette relation se manifeste avec le plus de netteté dans le cas de la réduction des anions [67] .

Le potentiel de cathode  $E_{ca}$  est le potentiel auquel s'effectue une réduction électrochimique caractérisée par le passage d'un certain courant  $I \neq 0$ .

La surtension  $\eta$  est la différence entre le potentiel appliqué  $E_{ca}$  et le potentiel d'équilibre  $E_{eq}$ .

$$\eta = E_{ca} - E_{eq}$$

Si l'on fait varier le potentiel  $E_{ca}$  d'une cathode dans un milieu aqueux ne contenant pas de réactant on obtient la courbe A de la figure 1.12 le faible courant initial correspond un courant non faradique qui peut être comparé au courant de charge d'un condensateur. A partir du potentiel  $E_{H_2}$ , ou potentiel de décomposition, les premières bulles d'hydrogène apparaissent et le courant croît rapidement en fonction de la surtension  $\eta$ .

En présence d'une réaction on obtient la courbe B, le courant croît rapidement en fonction de la surtension  $\eta$  si la réaction est contrôlée par le transfert de charge.

La courbe C, représente une réaction contrôlée tout d'abord par le transfert de charge (segment MN) où le courant  $I$  est fonction de la surtension  $\eta$ , puis par le transfert de masse (segment NO) où le courant  $I$  est constant quelle que soit la variation de  $\eta$ . Pour une réaction électrochimique la vitesse de la réaction est fonction soit de la surtension  $\eta$  (réaction contrôlée par le transfert de charges), soit de la diffusion (réaction contrôlée par le transfert de masse).

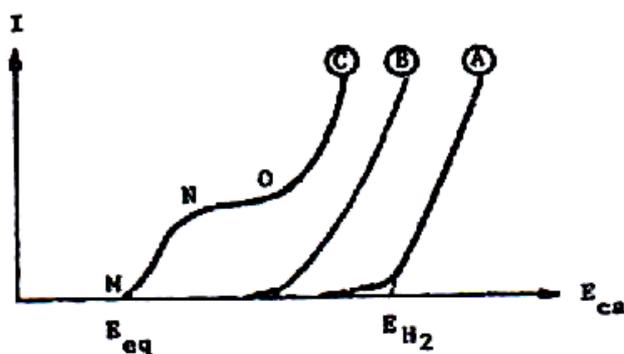


Figure 1.12 : Variation du courant avec le potentiel cathodique [68].

Soit la réduction :  $Ox + n e^- \rightarrow Red$

Si la réaction est contrôlée par le transfert de charges, la vitesse de réaction est fonction du potentiel de cathode ou plus précisément de la surtension  $\eta$  (segment MN) :

$$V = K C_{Ox(e)}l$$

$$K = K_0 e^{-\beta n F \eta / RT}$$

$$V = K_0 C_{Ox(e)}l e^{-\beta n F \eta / RT}$$

Où la densité de courant :

$$i = \frac{n F v}{S}$$

Si on remplace  $v$  par sa valeur on obtient :

$$i = \frac{n F k C_{Ox(e)}l e^{-\beta n F \eta / RT}}{S}$$

Si la réaction est contrôlée par le transfert de masse, la vitesse de la réaction n'est plus fonction de la surtension  $\eta$  (segment NO) mais de la diffusion.

La densité de courant est :

$$i = \frac{n F D [C_{Ox(sol)} - C_{Ox(e)}]}{\delta}$$

Lorsque  $C_{Ox(e)} = 0$ , on obtient la densité de courant limite :

$$i = \frac{n F D C_{Ox(sol)}}{\delta}$$

$C_{Ox(sol)}$  : la concentration de l'espèce Ox au sein de la solution.

$C_{Ox(e)}$  : la concentration de l'espèce Ox à l'interface de l'électrode.

$K$  : la constante de vitesse.

$S$  : la surface de l'électrode ( $cm^2$ ).

$\beta$  : le coefficient de transfert de charge cathodique.

$n$  : le nombre d'électrons intervenant dans la réaction.

$F$  : la constante de Faraday = 96500 coulombs par mole.

$R$  : la constante des gaz parfaits.

T : la température à laquelle se déroule la réaction en Kelvins.

$\delta$  : l'épaisseur de la couche de diffusion et elle dépend de la géométrie de l'électrode, de la viscosité, du coefficient de diffusion et de la vitesse d'écoulement de la solution provoqué par l'agitation [68].

#### **1.3.1.2.2 Nature de l'électrode**

Le potentiel E et la surtension d'hydrogène sont intimement liés à la nature de l'électrode, cette dernière joue un rôle important dans la cinétique des phénomènes de réduction électrochimique. D'autre part l'état de surface et le degré de pureté du métal sont d'une grande importance [68]. Il a été montré que la réduction de l'acide nitrique au contact du cuivre spongieux fournit presque exclusivement de l'ammoniac, alors qu'au contact du plomb amalgamé elle donne essentiellement d'hydroxylamine [67].

#### **1.3.1.2.3 Concentration du réactant**

D'après Antropov [67] la vitesse de réduction électrolytique, pour une valeur donnée du potentiel d'électrode croît normalement avec l'augmentation de concentration des particules soumises à la décharge, et selon les relations précédentes (reliant la densité de courant à la concentration), la densité de courant dépend de la concentration du réactant. Cette concentration est également importante lorsque le produit de réduction. Peut réagir chimiquement avec le produit de départ ou un produit intermédiaire [68].

Une étude faite par De Groot [69] a montré que la quantité de nitrate adsorbé sur la surface de l'électrode pendant la réduction est directement liée à la concentration de nitrate en solution.

#### **1.3.1.2.4 Nature de l'électrolyte :**

La nature de l'électrolyte influence la relation entre la vitesse d'une réaction de réduction électrochimique et le pH de la solution.

Le pH de l'électrolyte joue également un rôle important car il influence la surtension d'hydrogène et souvent le résultat de l'électrolyse.

#### **1.3.1.2.5 Température :**

La température a une influence sur différents paramètres de l'électrolyse. Les propriétés de la solution telles que résistivité, viscosité, sont modifiées par la température. En particulier une augmentation de température diminue la résistivité et par conséquent la chute ohmique. La température influence également la vitesse du transfert de charges.

### 1.3.1.3 Phénomène d'adsorption :

L'adsorption des particules réagissantes par la surface de l'électrode joue en général un rôle important, et la théorie des phénomènes d'oxydoréduction ne peut être complète si elle en fait abstraction [67]. Très souvent, les réactions électrochimiques nécessitent une adsorption préalable des réactifs ou des intermédiaires de réaction avant l'étape décisive de transfert de charge [70]. D'après Antropov [67] l'évolution des réactions d'électro réduction qui comporte l'adsorption comme stade intermédiaire est plus probablement plus avantageuse du point de vue énergétique même dans le cas où le recouvrement de la surface par les particules de dépolarisant est très faible.

Les degrés d'adsorption s'expriment généralement par le taux de recouvrement  $\Theta$  :

$\Theta$  = nombre des sites d'adsorption occupés / nombre des sites d'adsorption disponibles

On exprime souvent ce rapport en termes de volume d'adsorbat adsorbé, soit :

$$\Theta = \frac{V}{V_{\infty}}$$

Où  $V$  représente le volume d'adsorbat correspondant à la couverture total par une monocouche [71].

### 1.3.1.4 Ordres de réaction électrochimique :

La densité de courant d'échange  $i$  dépend en général de la concentration des espèces qui participent au transfert de charge, et dépend également très souvent des concentrations des autres espèces de l'électrolyte. Ainsi,  $i$  doit en général être exprimé en fonction des concentrations des différents réactifs et de leurs ordres de réaction respectifs  $n_j$ .

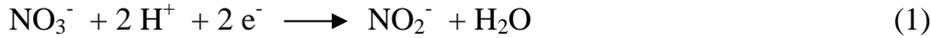
L'ordre de réaction  $n_j$  est défini expérimentalement par :

$$n_j = \frac{d \ln i}{d \ln c_j}$$

Si on choisit des modèles physiques simples qui tiennent compte des équilibres d'adsorption établis pour décrire les cinétiques électrochimiques, l'ordre de réaction  $n_j$  de l'espèce  $j$  n'est pas nécessairement un nombre entier ou rationnel. Il n'est pas sur non plus que les ordres de réactions restent constants sur une large échelle de concentrations de réactifs  $c_j$  et de potentiel d'électrode  $E$ . En particulier, si jamais l'espèce  $j$  qui contribue au transfert de charge ou à un équilibre pré-établi est électrosorbée alors  $n_j$  qui dépend du taux de recouvrement de surface  $\Theta_j$  peut varier de un à zéro [70].

### 1.3.2 Mécanisme de réduction de nitrate :

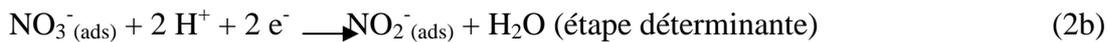
Basé sur une étude faite par Dima et al [4] sur la réduction électrochimique de nitrate à des concentrations inférieures ou égales à 0.1 M en milieu acide sur différents métaux, les auteurs suggèrent que l'étape déterminante dans la réduction de nitrate se produise pendant sa conversion en nitrite, et précisément dans le premier transfert d'électron de la réaction :



Selon les mêmes auteurs, l'ordre de réaction et l'effet des anions Co-adsorbés suggèrent que l'ion nitrate est d'abord adsorbé sur l'électrode avant qu'il soit réduit.

L'adsorption d'ion nitrate est lente car elle est fortement gênée par d'autres anions.

Ainsi, l'étape déterminante du mécanisme global est :



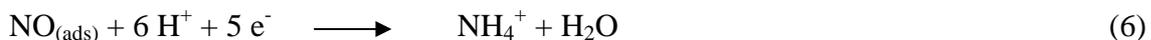
L'état de l'ion de nitrate n'est pas complètement clair, et les auteurs supposent que la réaction (2b) est rapidement suivie par :



La désorption de  $\text{NO} (\text{ads})$  dépend de l'énergie de chimisorption sur le métal : Si l'énergie de chimisorption est trop élevée comme par exemple sur les métaux de transition ( $200 \text{KJ mole}^{-1}$ ),  $\text{NO} (\text{ads})$  ne se désorbe pas, par contre si l'énergie de chimisorption est faible comme sur le cuivre ( $100 \text{KJ mole}^{-1}$ ), le  $\text{NO} (\text{ads})$  se désorbe, et se trouve en solution.



La réduction de  $\text{NO} (\text{ads})$  mène à la formation de  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .



La formation de  $\text{N}_2\text{O}$  ou  $\text{N}_2$  nécessite la présence d'une quantité suffisante de  $\text{NO}$  en solution. Selon De Groot et al [69],  $\text{NO} (\text{ads})$  ne peut pas réagir seul pour donner  $\text{N}_2\text{O}$ , un autre ion doit intervenir dans la réaction, ce dernier peut être  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{NO}_2^-$  et les réactions actuellement développées sont :



$\text{N}_2$  est directement formé à partir de la réduction de  $\text{N}_2\text{O}$ .



### 1.3.3 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est sans aucun doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pouvant servir à la fois comme méthode d'élucidation de mécanismes de réactions ou comme technique analytique. En fait une terminaison plus correcte devrait être voltampérométrie cyclique mais par traduction directe de l'anglais cyclic voltammetry ou de l'américain cyclic voltametry, l'expression usuelle en français devient voltammetry cyclique [72].

Dans la technique de la voltampérométrie cyclique, le potentiel est appliqué en dents de scie à l'électrode de travail et l'on suit le courant [71]. La variation de potentiel est définie par:

$$\mathbf{E(t)=E_0 \pm v t}$$

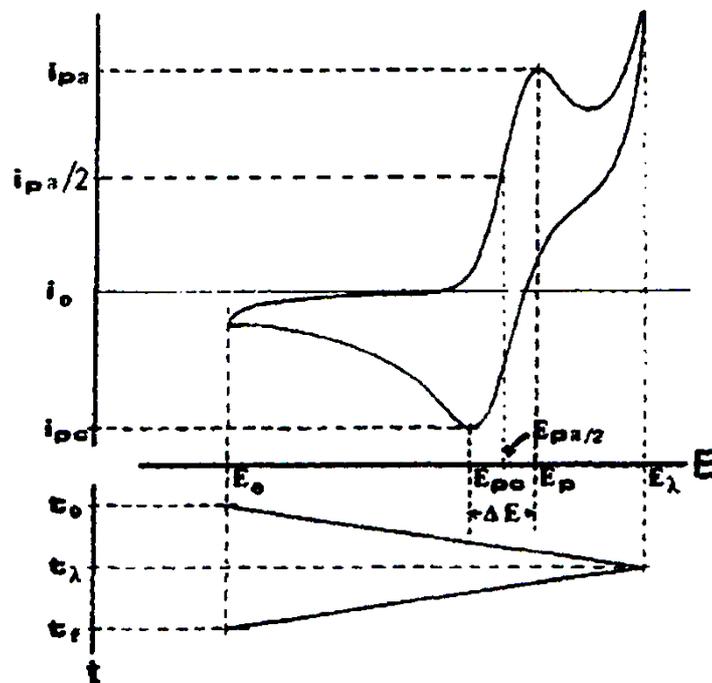
Où  $E_0$  est le potentiel initial,  $v$  la vitesse de balayage du potentiel ( $=dE/dt$ ),  $t$  le temps [73].

Le mot cyclique vient du fait que si la mesure  $A \rightarrow B$  est une réduction électrolytique, elle est immédiatement suivie par l'oxydation électrolytique  $B \rightarrow A$ , ou vice versa; cela permet en fait d'explorer le devenir de  $B$  juste après sa formation. La méthode fournit également des informations sur la réversibilité des processus de gain et de perte d'électrons, leur cinétique et sur les stratégies qui pourraient fonctionner pour la synthèse de produits qui existent d'après la voltamétrie cyclique [74].

Quand la réaction à l'électrode est réversible le voltamprégramme obtenu est pratiquement symétrique de part et d'autre de potentiel du couple Ox/Red. La forme globale de la courbe apporte des précisions quant à la cinétique de processus à l'électrode, et la modification de forme accompagnant la variation de la vitesse de changement de potentiel renseigne sur la vitesse de processus mis en jeu. Si par exemple, dans la phase de retour lors d'une variation de potentiel en dents de scie, le pic symétrique est absent, on peut en déduire que l'oxydation ou la réduction est

irréversible. L'aspect de la courbe peut aussi dépendre de la vitesse de balayage car, si le balayage trop rapide, certains processus n'ont pas le temps de se produire [71].

Les voltamogrammes sont obtenus à partir d'un potentiostat, dont le potentiel est contrôlé par un générateur permettant le balayage en potentiel. L'enregistrement de la densité de courant en fonction du potentiel de l'électrode se fait au moyen d'une table enregistreuse rapide de type x-y (figure 1.13) ou bien, dans le cas de vitesses de balayage extrêmement élevées (supérieur à  $1\text{Vs}^{-1}$ ), à l'aide d'un oscilloscope. Pour permettre d'évaluer les voltamogrammes, on relève les valeurs des potentiels de pic  $E_p$  et de densités de courant de pic  $i_p$  ainsi que leur variation en fonction de la vitesse de balayage [70] qui peut varier de quelques millivolts par seconde à quelques millions de volt par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode [72].



**Figure 1.13 :** Signal triangulaire de tension et courbe de réponse du courant [75].

Les paramètres variables de cette technique sont :

- $v$  : vitesse de balayage,
- $E_0$  : potentiel de départ,
- $E_\lambda$  : potentiel d'inversion.

Les valeurs caractéristiques sont :

- $E_{pa}$  : potentiel de pic anodique,
- $E_{pc}$  : potentiel de pic cathodique,
- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  : séparation des pics,

$i_{pa}$  : densité de courant de pic anodique,  
 $i_{pc}$  : densité de courant de pic cathodique,  
 $E_{1/2} = E_{pa} - 1/2 \Delta E_p$  : potentiel de demi-vague.

### 1.3.3.1 Systèmes limités par la cinétique électrochimique

La voltamétrie cyclique est une méthode assez commode pour déterminer si une réaction électrochimique simple est limitée par la diffusion (systèmes dits réversibles) ou limitée soit totalement (systèmes dits irréversibles) soit partiellement par la cinétique (systèmes quasi réversibles) [72].

#### 1.3.3.1.1 Système réversible

Un système appelé réversible est un système qui est toujours à l'équilibre, c'est-à-dire qu'il y a équilibre à l'interface où se produit le transfert de charge. On dit aussi que c'est un système Nernstien. En d'autres termes, le potentiel de l'électrode et les concentrations des formes oxydée (Ox) et réduite (Red) à sa surface sont liées quelque soit la valeur du courant :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

$E$  : potentiel de l'électrode.

$E^{\circ}$  : potentiel d'abandon.

$C_{ox}$  ;  $C_{red}$  : concentration de forme oxydée et la forme réduite respectivement.

Si l'on prend en considération une réaction réversible de type  $Ox + ne^{-} \leftrightarrow Red$ , le régime de diffusion plan est décrit par la relation de Randles-Sevcik. Cette relation relie la vitesse de balayage à l'intensité de pic comme suit :

$$I_p = 0.4463 (F^3/RT)^{1/2} n^{3/2} S D^{1/2} C v^{1/2}$$

$I_p$  : représente l'intensité du pic (mA).

$F$  : la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ )

$R$  : la constante des gaz parfaits ( $kH \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ )

$T$  : la température d'étude (K)

$n$  : le nombre d'électrons transféré au cours de la réaction

$S$  : la surface de l'électrode ( $cm^2$ )

$C$  : la concentration en espèce électro-active ( $mol \cdot cm^{-3}$ )

$v$  : la vitesse de balayage en potentiel ( $mV \cdot s^{-1}$ )

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce, ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ).

La constante multiplicatrice (0.4463) a été obtenue grâce à des simulations numériques. Elle correspond à la valeur maximale enregistrée lors de la résolution des équations théoriques qui ont conduit à cette relation.

Le tracé de l'intensité de pic  $i_p$  en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage conduit donc à une droite lorsque la transformation électrochimique est bien limitée par la diffusion [76].

Dans le cas d'un balayage cathodique et anodique, on obtient pour un système réversible un rapport :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$$

sauf si :

- Une réaction chimique est couplée à la réaction électrochimique.
- Des phénomènes complexes apparaissent à l'électrode.

L'écartement entre les pics anodique et cathodique  $\Delta E_p$  est un critère très important pour connaître la réversibilité de la réaction. Pour un système réversible,

$$\Delta E_p = \frac{59}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C}$$

Il est également possible de déterminer à partir d'un voltammogramme, la valeur du potentiel de demi-vague,

$$E_p - E_{1/2} = 1.109 \frac{RT}{nF} ; \text{ soit } = \frac{28.5}{n} \text{ mV à } 25^\circ\text{C} [75]$$

$\Delta E_p$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$  sont indépendants de  $v$  [77].

### 1.3.3.1.2 Système irréversible

Un système totalement irréversible est un système pour lequel la relation de Nernst n'est plus applicable; elle est alors remplacée par une équation plus complexe, où intervient la constante de vitesse électrochimique [72].

Pour l'intensité de pic est exprimée comme suit :

$\alpha$  : est le coefficient de transfert de charge de la réaction (adimensionnel) [73].

L'évolution du potentiel de pic avec la vitesse de balayage traduit un caractère irréversible et  $\Delta E_p$  augmente avec  $v$ .

Pour un système irréversible  $\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \neq 1$  ou bien pas de pic retour, et  $i_p$  varie avec la racine carrée de la vitesse de balayage [77].

### 1.3.3.1.3 Système quasi-réversible

Un système quasi-réversible est caractérisé par un transfert de charge lent, pour lequel la réaction inverse ne peut plus être négligée, ce qui est le cas pour le système totalement irréversible.

Pour un système quasi-réversible on obtient pour le courant l'expression suivante :

$$I = (F^3/RT)^{1/2} \psi(E) n^{3/2} S C D^{1/2} V^{1/2}$$

Où  $\psi(E)$  est une fonction dépendant de  $\alpha$  et  $\Lambda$ , avec  $\Lambda$  est défini par :

$$\Lambda = K^{\circ} (D \cdot (nF / RT) \cdot V)^{1/2}$$

si  $D_{red} = D_{ox}$

Pour un système quasi-réversible,  $i_p$  n'est pas proportionnel à  $v^{1/2}$  [75],

$\frac{i_{pE}}{i_{pE}} = 1$  pour  $\alpha = 0.5$ , et le potentiel du pic cathodique se déplace vers les valeurs négatives

lorsque  $v$  augmente [77].

#### Remarque

En pratique, la pente de la droite  $\log(I_p) = f(\log v)$  qui correspond à la pente /2 de la droite de  $\log(i_p) = f(\log v^{1/2})$ , permet de déterminer si une réaction électrochimique est contrôlée par une étape d'adsorption (pente = 1) ou bien s'il s'agit d'un processus diffusionnel (pente = 0,5). Une valeur de pente différente de 0,5 ou 1 indique que le système observé est plus complexe (présence d'une réaction chimique couplée, par exemple) [73].

# **Chapitre 2 :**

## **Procédures expérimentales**

## 2.1 Technique de la voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est un des axes majeurs de ce travail. C'est sans aucun doute un des moyens d'investigation qui nous a permis de dégager le plus de faits expérimentaux utiles à la compréhension du phénomène de réduction électrochimique d'ions nitrates.

Cette technique a de nombreux avantages. Bien que d'une extrême simplicité expérimentale, elle permet en particulier d'observer in situ le comportement de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Les diverses expériences de voltamétrie cyclique sont réalisées dans les liquides ioniques purs tels que :

-Milieu acide: 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M+NaNO<sub>3</sub> 0.001 M; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M+NaNO<sub>3</sub> 0.01 M;  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M + NaNO<sub>3</sub> 0.1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M + NaNO<sub>3</sub> 1 M.

-Milieu alcalin: NaOH 0.1 M; NaOH 0.1 M+NaNO<sub>3</sub> 0.001 M; NaOH 0.1 M+NaNO<sub>3</sub> 0.01 M ;  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M + NaNO<sub>3</sub> 0.1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M + NaNO<sub>3</sub> 1 M.

Des nombreuses expériences nous ont conduit à mener les mesures de voltamétrie cyclique dans un domaine restreint de potentiel, soit entre 20 mV et -900 mV pour l'électrode de cuivre dans un milieu acide et entre -180 mV et -1800 mV pour le milieu alcalin (par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé). Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante.

La voltamétrie cyclique est une technique dans laquelle le transport des espèces électroactives s'effectue par diffusion uniquement (sans convection). Pour répondre à cette condition, il est nécessaire de stopper l'agitation pendant 10 secondes avant chaque balayage, et il est indispensable également, de rendre l'électrolyte homogène avant chaque mesure.

Les voltamogrammes sont enregistrés sur un oscilloscope à mémoire X-Y pour des vitesses de balayage qui varient entre 10 mVs<sup>-1</sup>, 20 mVs<sup>-1</sup>, 50 mVs<sup>-1</sup>, 80 mVs<sup>-1</sup>, 100 mVs<sup>-1</sup>.

## 2.2. Matériaux

Le cuivre et ces alliages [Laiton (Cu-Zn)] ;Bronze(Cu-Sn) ;Cuivre-Nickel(Cu-Ni)] sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie, leurs applications s'étendent de la tuyauterie, aux récipients et conteneurs, à la robinetteries aux toitures, aux pompes et canalisation d'eau de mer, à bord des navires, dans les centrales électriques du bord de la mer, ...etc.

Le matériau utilisé dans notre étude et le cuivre pur, de :

### 2.2.1 Utilisation

|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| Numéro atomique              | 29                          |
| Masse volumique              | 63,0456 g.mol <sup>-1</sup> |
| Electronégativité de Pauling | 1,9                         |
| Masse volumique              | 8,9 g.cm <sup>-3</sup>      |
| Température de fusion        | 1083 °C                     |

|                                 |                                                            |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Température d'ébullition        | 2595 °C                                                    |
| Rayon atomique (Van Der Waals ) | 0,128 nm                                                   |
| rayon ionique                   | 0,096nm (+1); 0,069 nm (+3)                                |
| Isotopes 2                      | 2 :Cu <sup>63</sup> (6902 %); Cu <sup>65</sup> (30,8%)     |
| Configuration électronique      | [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>                      |
| Energie de première ionisation  | 743,5 KJ,mol <sup>-1</sup>                                 |
| Energie de deuxième ionisation  | 1946 KJ,mol <sup>-1</sup>                                  |
| Potentiel standard              | +0.522(Cu <sup>+</sup> /Cu);+ 0,345 (Cu <sup>2+</sup> /Cu) |
| Découverte                      | Connu dès la préhistoire.                                  |
| Conductivité électrique         | Excellente                                                 |
| Résistance à la corrosion       | Bonne                                                      |

### 2.2.2 Préparation de l'échantillon

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, le matériau d'étude (électrode de travail) subit, avant chaque essai, un prétraitement , qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines (#400 jusqu'au #1500), suivi d'un nettoyage et dégraissage à l'acétone, puis rincée à l'eau de robinet puis à l'eau distillée ; et en fin d'un séchage sous un flux d'air .Aucune activation électrochimique particulière de la surface de l'électrode n'a été réalisée : une bonne reproductibilité des expériences , en effet, a été observée.

L'échantillon est cylindrique enrobé dans une résine afin d'avoir une surface uniforme de travail  $A = 0.5 \text{ cm}^2$  .

## 2.3 Cellule et montage

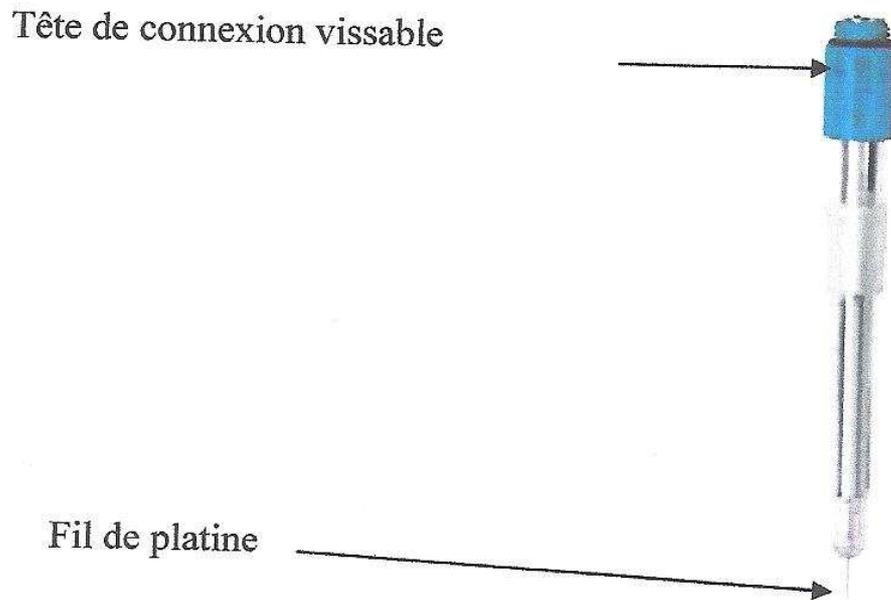
### 2.3.1 Cellule

La cellule de travail en verre pyrex, de capacité 100 ml, surmonté d'un couvercle en Téflon qui permet d'adapter les trois électrodes.

- D'une électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé. L'utilisation de ce type d'électrode à titre d'électrode de référence est justifiée par sa stabilité tout au long des expérimentations.

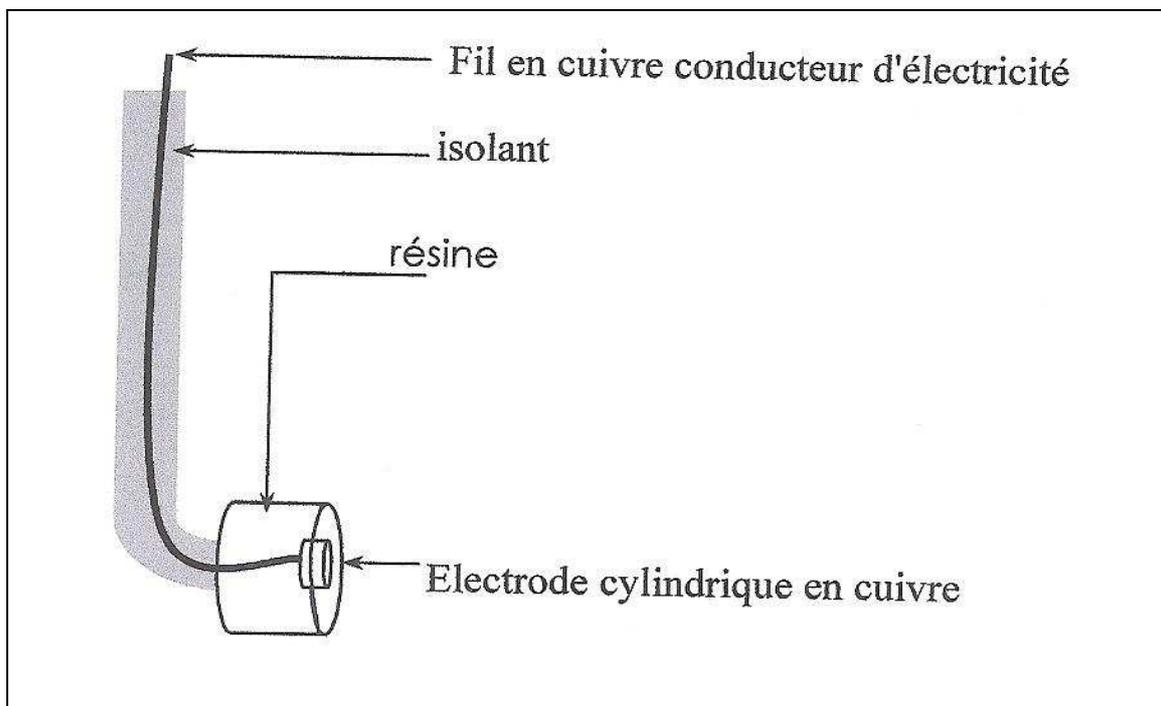
Le potentiel d'électrode de Ag/AgCl dans KCl saturé par rapport à l'électrode standard d'hydrogène à 25 °C est :  $E_{\text{Ag/AgCl/KCl sat}} = 195 \text{ mV}$ .

- D'une électrode auxiliaire en platine



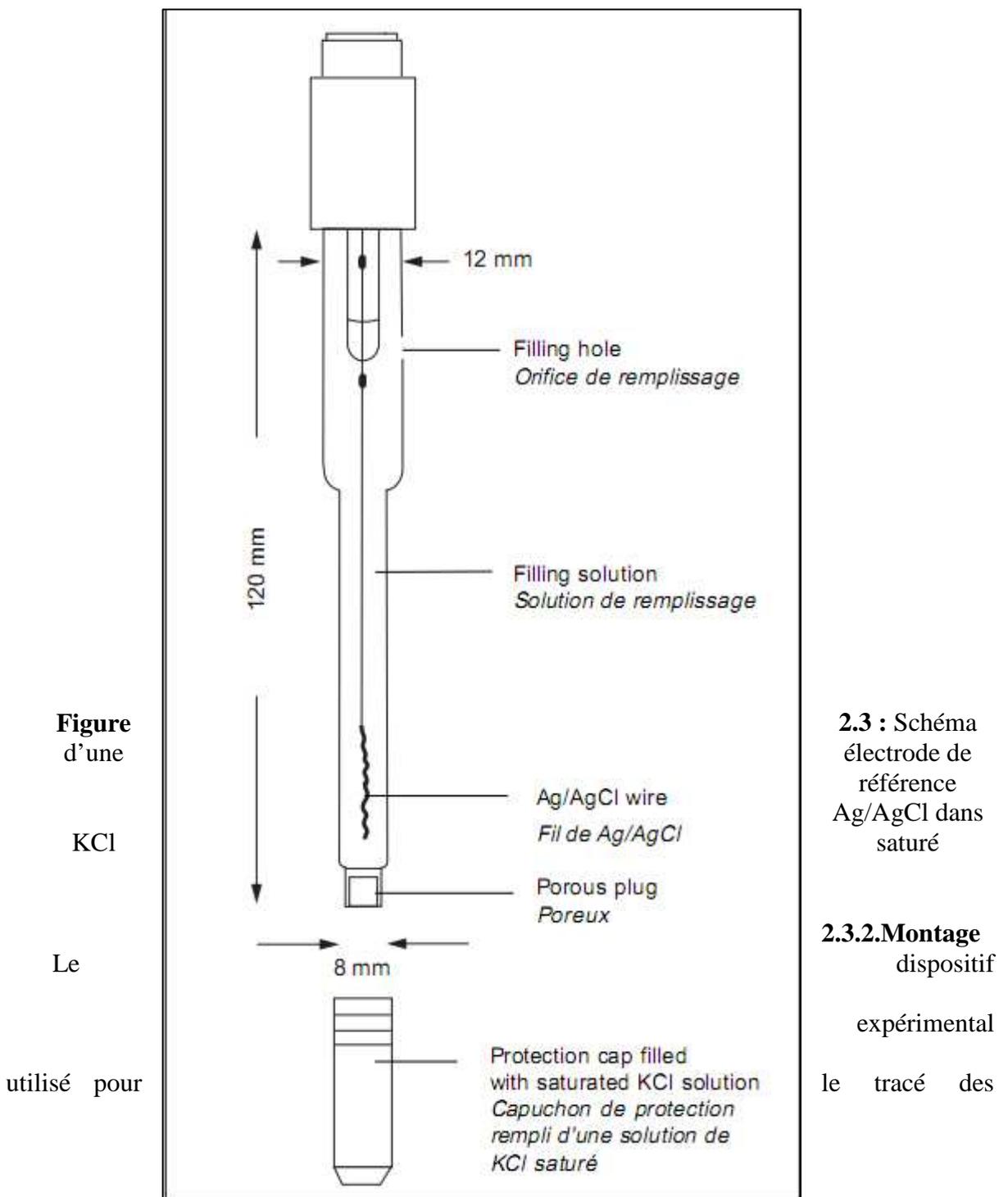
**Figure 2.1 :** Schéma d'une électrode auxiliaire en platine

- D'une électrode de travail en cuivre



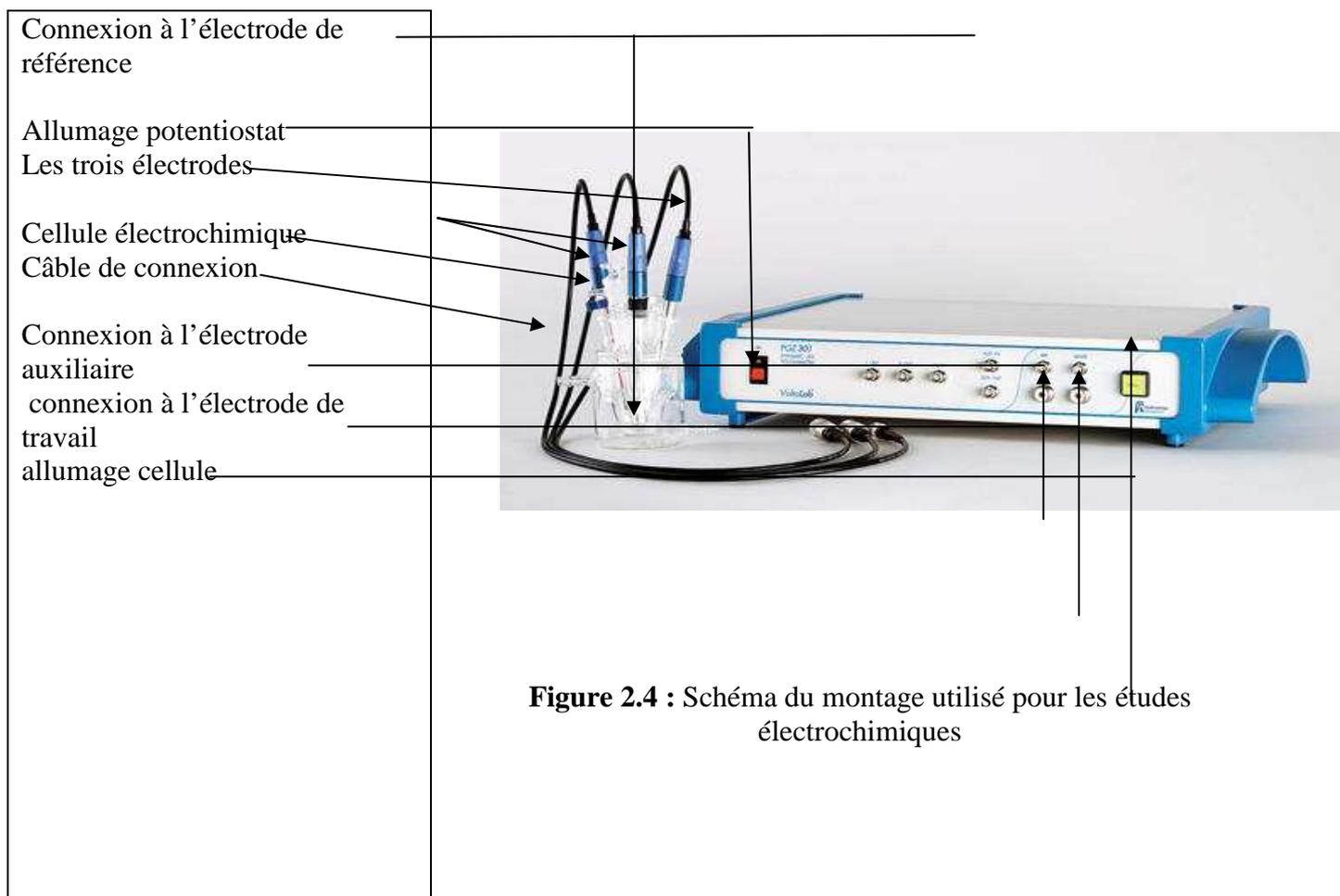
**Figure 2.2 :** Schéma d'une électrode de travail en cuivre.

- D'une électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé



voltammogrammes de voltamétrie cyclique et d'impédance et de la chronoAmpérométrie est un système constitué de :

- Potentiostat : Voltalabe 40 PGZ 301
- Logiciel : VOLTAMASTER 4.
- Ordinateur personnel



**Figure 2.4 :** Schéma du montage utilisé pour les études électrochimiques

## 2.4 Milieu électrolytique

L'électrolyte utilisé pour la réduction de nitrate est une solution de 0.5 M+  $\text{NaNO}_3 \times \text{M}$ , x varie entre 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M, 1 M, obtenue à partir des réctifs suivants :

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% 27.74 mL pour préparer 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- NaOH 4 g pour préparer 0.1 M NaOH.
- $\text{NaNO}_3$  0.0850 g pour préparer 0.001 M  $\text{NaNO}_3$ .
- $\text{NaNO}_3$  0.850g pour préparer 0.01 M  $\text{NaNO}_3$ .
- $\text{NaNO}_3$  8.50 g pour préparer 0.1 M  $\text{NaNO}_3$ .
- $\text{NaNO}_3$  85 g pour préparer 1 M  $\text{NaNO}_3$ .

-Eau distillée.

Les solutions sont préparées dans des fioles d'un litre, par dissolution de nitrate de sodium à la concentration choisie dans l'eau distillée contenant la quantité prélevée de l'acide sulfurique ou la soude. Les fioles sont ajustées jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Les solutions étudiées sont toutes préparées juste avant l'étude, leur pH est de l'ordre 2 dans un milieu acide et de l'ordre 12 dans un milieu alcalin.

Il faut aussi qu'avant la préparation toute la verrerie est nettoyée soigneusement à l'acide sulfurique 1M, ou la soude 1 M, ensuite rincé abondamment à l'eau distillée.

## 2.5 Dispositif d'électrolyse

Les résultats développés dans cette partie sont obtenus avec cellule d'électrolyse à compartiment unique le montage utilisé pour l'électrolyse est présenté par la figure 2.4.

L'anode est un fil de platine et la cathode une tôle métallique dont la surface géométrique est égale à 50 cm<sup>2</sup>. En effet, les électrolyses sont réalisées pour des conditions expérimentales différentes (densité de courant, nature des électrodes). Les temps d'électrolyse est de deux heure.

Les électrolyses sont effectuées sous température ambiante et des densité de courant de 1 A/dm<sup>2</sup>, 2 A/dm<sup>2</sup>, et 3 A/dm<sup>2</sup>.

L'agitation de la solution est assurée par un agitateur magnétique.

### 2.5.1 Electrodes

- Cuivre pur de pureté industrielle 99.9 % utilisé par l'entreprise CYGMA / SONACOM-GUELMA.

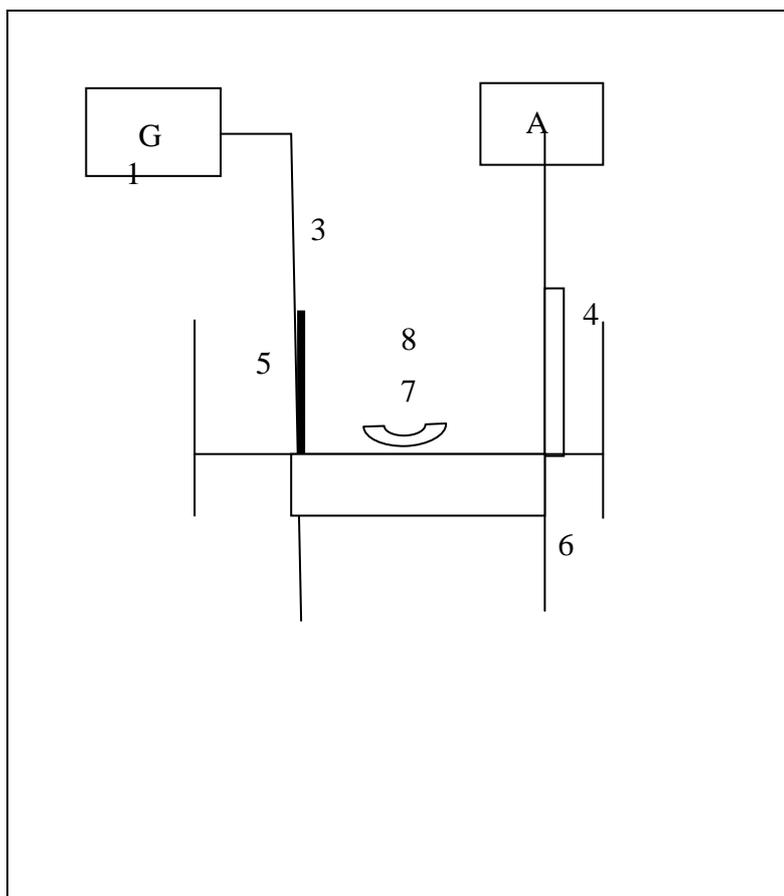
Les études électroanalytique ont montré l'importance de l'état de surface quant à certains mécanismes mis en jeu.

En conséquence, avant chaque électrolyse, un protocole de préparation d'électrolyse cité dans le paragraphe (2.2.2) a été défini pour éliminer de la surface tous les corps étrangers (solides ou liquides).

### 2.5.2 Electrolyte

L'electrolyse utilisé, 62 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05 M+ NaNO<sub>3</sub> 0.001 M), a été préparé à partir des réctifs suivants :

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96% 2.77 mL pour préparer 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .
- NaNO<sub>3</sub> 0.085 pour préparer 0.001 M NaNO<sub>3</sub>.
- Eau distillée.
- Le volume de l'électrolyse est environ 300 mL.
- Le pH de la solution fraîchement préparée est de l'ordre 1.6.



**Figure 2.5 :** Schéma du montage utilisé lors d'électrolyse.

- 1-Générateur de courant
- 2-Ampèremètre
- 3-Fil de connexion
- 4-Cathode
- 5-Anode
- 6-Agitateur magnétique
- 7-Barreau magnétique
- 8-Electrolyte

## 2.6 Spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie permet d'identifier directement les espèces présentes en solution et de suivre leur évolution en fonction des paramètres du milieu réactionnel sans perturber les équilibres chimiques

Dans notre étude la solution est analysée par spectrophotométrie d'absorption dans l'UV afin de suivre la variation de concentration de  $\text{NO}_3^-$

Les ions  $\text{NO}_3^-$  en solution aqueuse présentent un spectre d'adsorption dans l'UV avec un maximum entre 200 et 250 nm. La mesure de l'absorbance en UV à la longueur d'onde de 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates d'une eau. Or cette méthode

peut être utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques [78]

Durant l'électrolyse, des prélèvements sont effectués régulièrement chaque quart d'heure. Pour chaque prélèvement, l'échantillon est placé dans une cuve en quartz l'absorbance est mesurée à 220nm le plus rapidement possible afin de limiter l'évolution de la solution entre le prélèvement et l'analyse. Les absorbances obtenues nous permettent d'estimer les concentrations relatives des  $\text{NO}_3^-$ . Une fois l'absorbance mesurée, le prélèvement est réinjecté dans la cellule d'électrolyse afin d'éviter des variations volumiques de l'électrolyte trop importantes.

### 2.6.1 Solutions étalons

Pour les composés étudiés, nous avons utilisé une méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration 62 mg/L de  $\text{NO}_3^-$ , à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celle-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant A en fonction de la concentration C qui obéit à la relation de Beer – Lambert.

$$A = \varepsilon L C \text{ loi de Beer – Lambert}$$

Afin de respecter la loi de Beer- Lambert, la densité optique ne doit pas dépasser 1. Il faut noter qu'avant de remplir la cuve de quartz avec l'échantillon à l'analyser, elle doit être rincée avec de l'eau distillée puis avec l'échantillon

#### ➤ Réactifs

- Solution mère étalon de nitrate à 62 mg/L      85 mg de  $\text{Na NO}_3^-$
- Acide sulfurique concentré (d = 1.84)      6.9 mL
- Eau distillée

#### ➤ Mode opératoire

Dans une série de fioles jaugées de 250 mL, numérotées, nous préparons les dilutions présentées par le tableau 2.1 :

### 2.6.2 Courbe d'étalonnage de $\text{NO}_3^-$ :

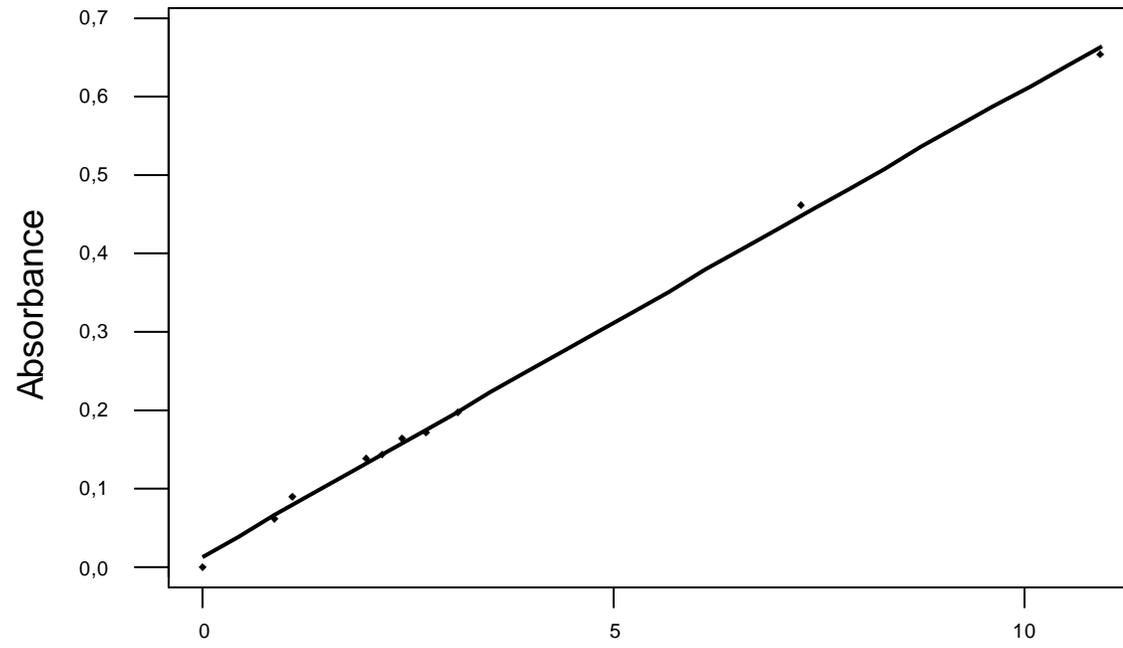
Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, nous effectuons les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 220 nm, nous soustrairons l'absorbance de l'essai à blanc des absorbances de chaque étalon, nous construisons ainsi la courbe d'étalonnage. La courbe doit être linéaire et passe par l'origine.

**Tableau 2.1** : Mode opératoire concernant la préparation des solutions étalons pour le dosage de  $\text{NO}_3^-$

| Numéro des fioles                            | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7       | 8      | 9      | 10     |
|----------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Solution étalon de $\text{NO}_3^-$ à 62 mg/L | 0      | 3.5    | 4.4    | 8      | 8.8    | 9.8    | 11      | 12.6   | 29.4   | 44.1   |
| Acide sulfurique(mL)                         | 0.69   | 0.69   | 0.69   | 0.69   | 0.69   | 0.69   | 0.69    | 0.69   | 0.69   | 0.69   |
| Eau distillée(mL)                            | 249.31 | 245.81 | 244.91 | 241.31 | 240.51 | 239.51 | 238.312 | 236.71 | 219.91 | 205.21 |
| Correspondance en mg/L de $\text{NO}_3^-$    | 0      | 0.87   | 1.09   | 1.98   | 2.18   | 2.43   | 2.73    | 3.12   | 7.29   | 10.93  |

$$y = 0,0136261 + 0,0595567 x$$

R-carré = 99,8 % R-carré(ajust) = 99,8 %



### **2.6.3 Appareillage**

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un spectrophotomètre modèle 6405 UV /Vis, marque JENWAY à un seul faisceau. Les cuves sont en quartz Helma et leur parcours optique L est égal à 1 cm. Une pipette graduée pour effectuer le prélèvement.

## **2.7 Techniques électrochimiques**

### **2.7.1 Etudes stationnaires**

Cette étude permet de suivre la cinétique des phénomènes électrochimiques notamment les transferts de charge, la diffusion des espèces impliquées dans la réaction, etc. Lors de cette étude on peut tracer différentes courbes (chronoampérométrie et voltampérométrie)

#### **2.7.1.1 Chronoampérométrie**

La chronoampérométrie consiste à imposer un saut de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse du courant traversant l'électrode est mesurée en fonction du temps. Cette méthode permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long.

#### **2.7.1.2 Voltampérométrie**

La voltampérométrie consiste à imposer à l'électrode de travail, un potentiel variant linéairement avec le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant du système étudié.

La courbe obtenue est un voltamogramme. L'allure de ce tracé et l'amplitude des courants relevés renseignent sur les processus électrochimiques mis en jeu. En effet, les pics de courant observés sur ces courbes courant-tension traduisent la cinétique d'une réaction électrochimique dont la vitesse dépend essentiellement de la concentration en espèces électroactives en solution. Cette méthode permet donc de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur rapidité.

La mesure automatique du courant est effectuée et portée en fonction du potentiel, point par point. L'automatisation complète du tracé permet l'enregistrement du voltampérogramme qui nous donne la courbe courant-potentiel.

Lorsque la vitesse de balayage en potentiel est de l'ordre de  $1\text{mVs}^{-1}$ , la courbe tracée est quasi stationnaire on obtient une courbe courant-potentiel stationnaire.

### **2.7.2 Etudes dynamiques (non stationnaire)**

Les techniques non stationnaires sont nécessaires pour étudier des systèmes électrochimiques complexes que les techniques stationnaires seules ne permettent pas d'interpréter. Elles font intervenir une analyse fréquentielle plus efficace qui est la spectroscopie

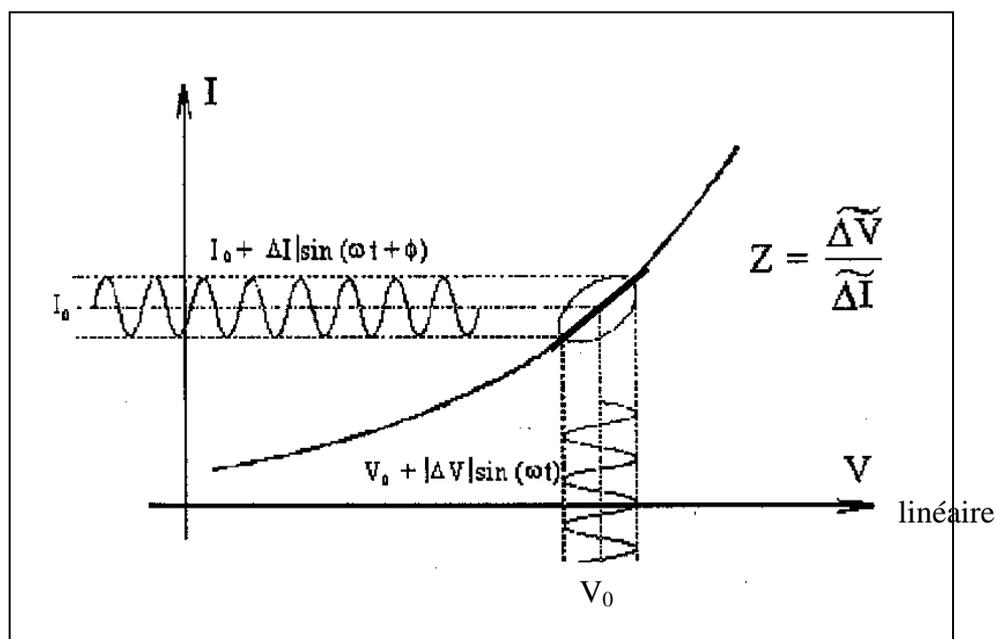
d'impédance électrochimique qui permet de distinguer les uns des autres les différents processus électrochimiques tels que le transfert de charge à l'interface électrode/solution, la diffusion d'une ou plusieurs espèces en solutions, la diffusion superficielle à l'électrode, l'adsorption ou la désorption d'intermédiaires intervenant dans le processus électrochimique global.

### 2.7.2.1 Principe

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à effectuer en superposant à un potentiel constant de polarisation  $E_0$ , un potentiel  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement  $\Delta I(t)$  peut être imposé au courant  $I_0$  et le potentiel enregistré (Figure 2.4).

L'impédance électrochimique  $Z(\omega)$  est le rapport de la tension sur le courant dans le domaine des fréquences de perturbation variables ( $f = \omega / 2\pi$ ). La mesure de  $Z$  tout au long de la courbe courant-tension conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potential. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel (potentiostat).



L'électrode de travail est polarisée en un point  $M(I_0, E_0)$  de la courbe stationnaire  $I(E)$ . Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. La réponse en courant est alors proportionnelle à la perturbation en potentiel.

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad (2.1)$$

Où 
$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad (2.2)$$

$E_0$  : représente la polarisation continue en tension.

$\Delta E$  : représente l'amplitude de la tension alternative.

$\omega$  : la pulsation (rad/s) avec  $\omega = 2 \pi f$  où  $f$  est la fréquence en Hz.

L'amplitude  $|\Delta E|$  (indépendante de  $\omega$ ) doit rester suffisamment petite pour permettre une réponse linéaire de l'électrode. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal  $\Delta I$  superposé au courant  $I_0$  et déphasé d'un angle  $\phi$  par rapport au potentiel.

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \quad (2.3)$$

Où 
$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin (\omega t - \phi) \quad (2.4)$$

$I_0$  : la polarisation continue en courant.

$|\Delta I|$  : l'amplitude du courant.

$\phi$  : représente le déphasage entre la réponse en courant  $\Delta I(t)$  et la perturbation en potentiel  $\Delta E(t)$ .

Il est à noter que  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation. Les signaux  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  sont illustrés sur la figure 2.5.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation  $\omega$  par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \frac{\exp(j\omega t)}{\exp[j(\omega t - \phi)]} = |Z| \exp(j\phi) \quad (2.5)$$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$ , appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, *i.e.*  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  respectivement.

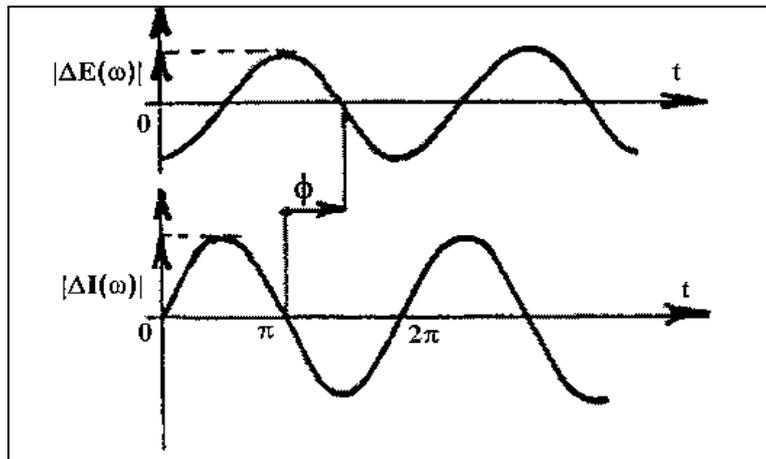
$|Z|$  représente le module et  $\phi$  l'argument de l'impédance.

Comme  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$ ,  $|Z|$  est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$  peut aussi être exprimée en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j\text{Im}(Z(\omega)) \quad (2.6)$$

$\text{Re}(Z)$  et  $\text{Im}(Z)$  ont pour unité l'ohm ( $\Omega$ ).



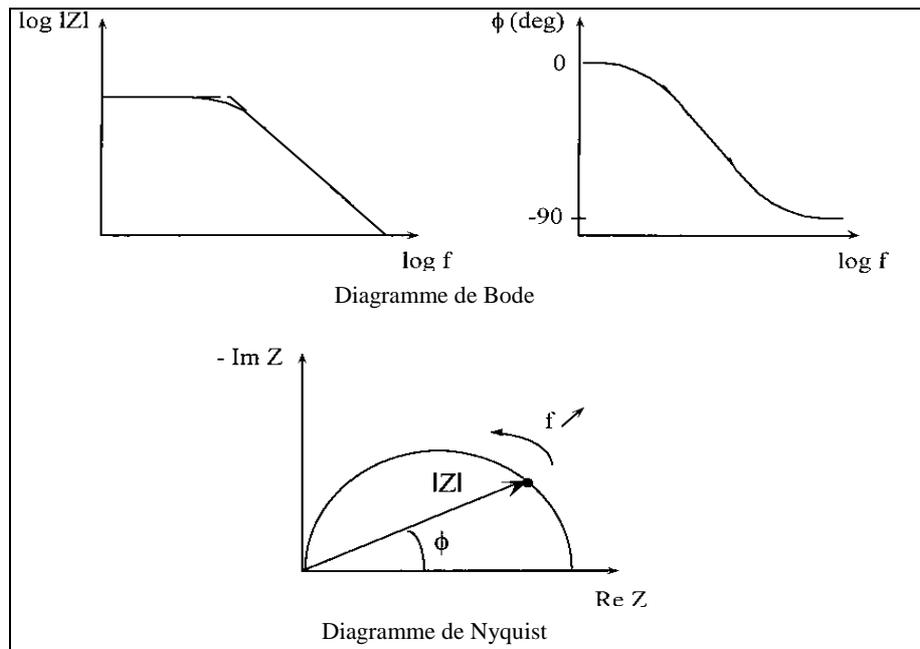
**Figure 2.8 :** Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant

### 2.7.2.2 Représentation des diagrammes

Excepté le cas d'un comportement purement résistif,  $Z$  est fonction de  $\omega$ . Deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique.

Les diagrammes de Bode consistent à tracer le module de  $|Z|$  et l'angle de phase en fonction du logarithme décimal de la fréquence (Figure 2.6).

L'impédance peut encore être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes  $x$  et  $y$  sont respectivement  $\text{Re}(Z)$  et  $\text{Im}(Z)$ . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Il est à noter qu'en électrochimie, les ordonnées positives correspondent aux valeurs négatives de la partie imaginaire (inversion par rapport à la convention utilisée par les électriciens).



**Figure 2.9 :** Représentation du tracé des diagrammes dans les plans de Bode et Nyquist

### 2.7.2.3 Caractéristiques générales de l'impédance de l'interface métal/électrolyte

A l'interface métal-électrolyte, il existe deux origines du courant :

- ✓ Le courant faradique  $I_f$ , lié au transfert d'électrons à travers l'interface (réaction électrochimique),
- ✓ Le courant capacitif  $I_c$ , issu de la charge de la double couche électrique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte).

Au courant  $I_f$  correspond une impédance faradique  $Z_f$  et au courant  $I_c$  correspond une impédance  $Z_c$  définie ainsi :

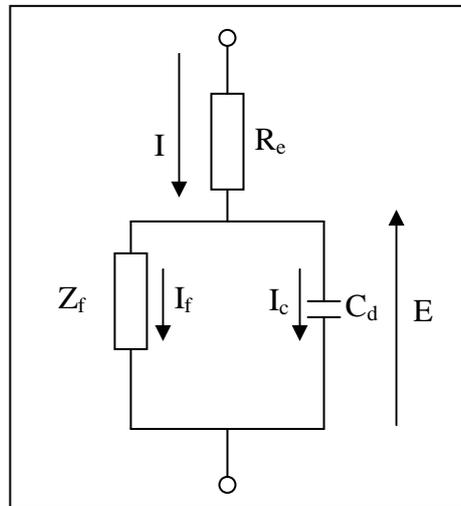
$$Z_c = -\frac{j}{\omega C_d} \quad (2.7)$$

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité  $C_d$ , capacité de la double couche électrique qui est de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour les électrodes métalliques en solutions aqueuses.

Si les processus de double couche et faradique sont considérés comme indépendants, l'impédance totale mesurée  $Z$  est le résultat de la mise en parallèle de  $I_f$  et  $I_c$  et de la mise en série de la résistance de l'électrolyte  $R_e$  (Figure 2.7)

Dans ce cas, l'impédance  $Z$  s'exprime ainsi:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{Z_f(\omega)} + j\omega C_d} \quad (2.8)$$



**Figure 2.10** : Circuit équivalent d'une cellule électrochimique

La capacité  $C_d$  est parfois remplacée par un élément qui représente davantage la réalité des phénomènes interfaciaux. Noté CPE (courant phase élément) et symbolisé par  $\varphi$  il traduit le fait que les phénomènes de double couche ne sont pas parfaitement indépendants de la pulsation  $\omega$ .

# **Chapitre 3 :**

## **Résultats et discussions**

### 3.1 Etude d'Electroréduction des ions nitrates sur électrode de cuivre :

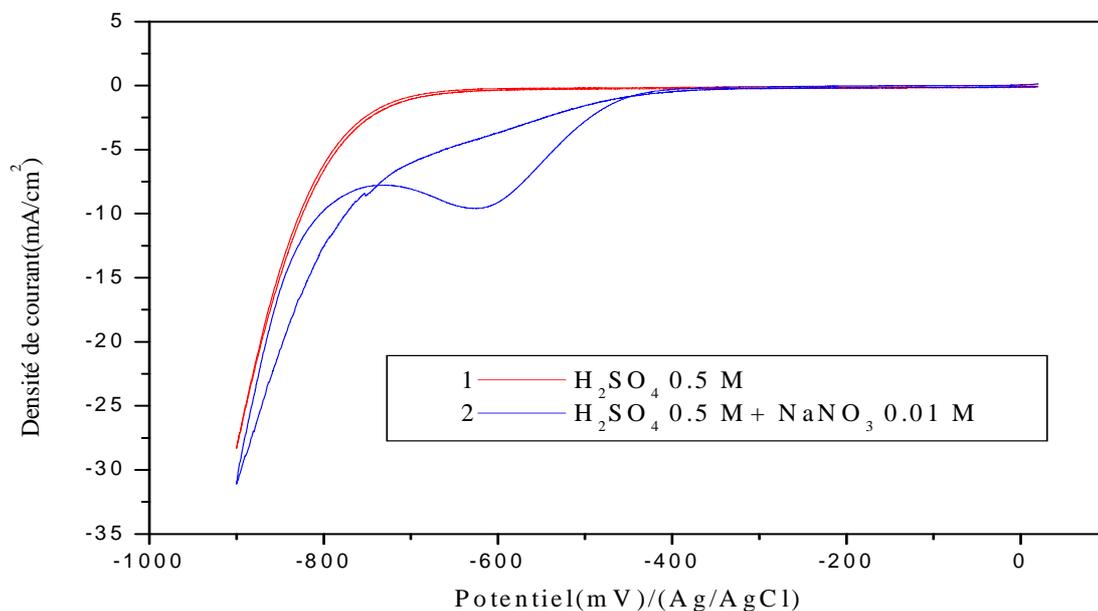
Cette partie est consacrée à l'étude par la Voltamétrie cyclique de la réaction de réduction électrochimique en milieu acide et alcalin. Nous verrons que ces deux milieux permettent d'apporter des informations très utiles. Dans un premier temps les voltamogrammes obtenus sont décrits de manière qualitative. Ensuite, l'influence de la vitesse de balayage et des concentrations des ions nitrates sur les voltamogrammes sont étudiées.

#### 3.1.1 Voltamétrie cyclique en milieu Acide :

##### 3.1.1.1 Voltamogramme obtenu dans $H_2SO_4$ 0.5 M + $NaNO_3$ 0.01 M :

En milieu sulfate, le domaine idéalement polarisable d'une électrode de Cu est limité aux potentiels supérieurs à 0,0 V par la dissolution de Cu et aux potentiels négatifs par la réduction de  $H^+$ .

La figure 3.1 montre le voltamogramme sur l'électrode de cuivre des ions  $NO_3^-$  en milieu acide 0.5 M  $H_2SO_4$ . Le balayage en potentiel est effectué dans la direction cathodique à partir du potentiel d'abandon jusqu'à -900 mV, où la réduction des protons devient prédominante.

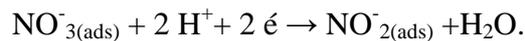


**Figure 3.1:** voltamogramme de l'électrode de cuivre dans  $H_2SO_4$  0.5 M (1) et avec  $NaNO_3$  0.01 M (2), à  $v=20$  mVs<sup>-1</sup>

En absence de  $NO_3^-$ , seule la réaction d'évolution de l'hydrogène, débutant peu après -0,7V, génère un courant de réduction dont l'intensité ne fait qu'augmenter avec l'augmentation du potentiel. Par contre en présence de  $NO_3^-$ , une vague de réduction apparaît avant la réduction des

protons  $H^+$  : le courant s'accroît, en valeur absolue, à partir de -0,63 V pour atteindre un maximum à -0,62 V puis chute légèrement et enfin se confond avec l'évolution d'hydrogène. Le pic observé prouve sans aucun doute, la possibilité de réduire les ions  $NO_3^-$  sur l'électrode de cuivre en milieu 0.5 M  $H_2SO_4$ , et nous montrons plus tard qu'il dépend de la concentration des ions nitrates.

D'après [4,69] l'électroréduction de nitrate en milieu acide commence par la formation d'ion  $NO_2^-$  selon la réaction :

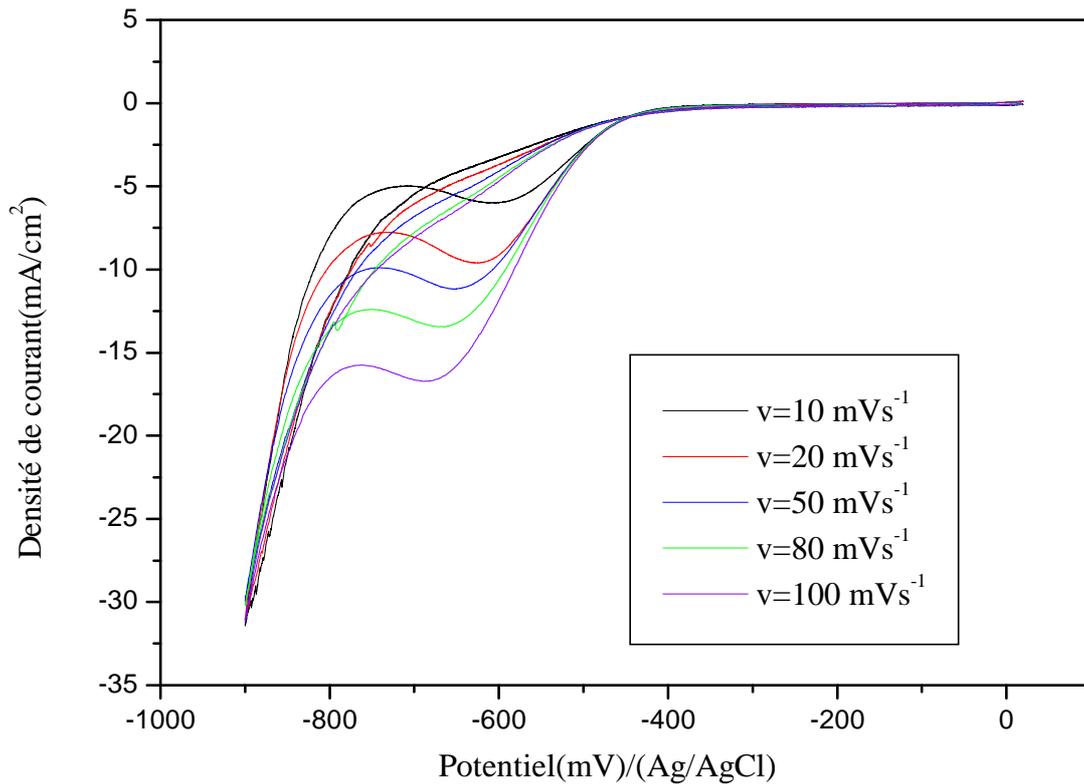


Donc l'augmentation du courant cathodique entre -400 et -545 mV suggère que le transfert de deux électrons de réduction de  $NO_3^-$  en  $NO_2^-$  commence dans cet intervalle et la réduction de  $NO_2^-$  prend place à des potentiels plus négatifs que -545 mV pour former l'ammoniaque selon le mécanisme à 6 électrons [4.69].

Lors du balayage retour, aucun pic d'oxydation n'est observé, signe que la réaction de réduction considérée est irréversible. Au contraire, le courant mesuré est encore négatif, indiquant la persistance de la réaction de réduction des ions nitrates.

### **3.1.1.2 Influence de la vitesse de balayage :**

Au cours des expériences suivantes, nous avons fait varier la vitesse de balayage et analysé l'effet de cette variation sur le voltamogramme de la réduction de  $NO_3^-$  sur Cu, les autres paramètres restant inchangés (Figure 3-2). Nous observons deux effets d'une augmentation de la vitesse de balayage, d'une part le pic se déplace vers des potentiels plus négatifs et d'autre part le courant du pic devient plus important.



**Figure 3.2 :** Voltamogramme de cuivre dans  $\text{NaNO}_3$  0.01M/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M à différentes vitesses de balayage.

Le potentiel du pic  $E_p$ , d'une réaction irréversible  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$  varie avec la vitesse de balayage  $v$ , selon la relation :

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{1}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

Avec :  $E_p$  le potentiel correspondant au maximum du pic (V)

$E^0$ , le potentiel formel de la réaction.

$R$  la constante des gaz ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  la température(K).

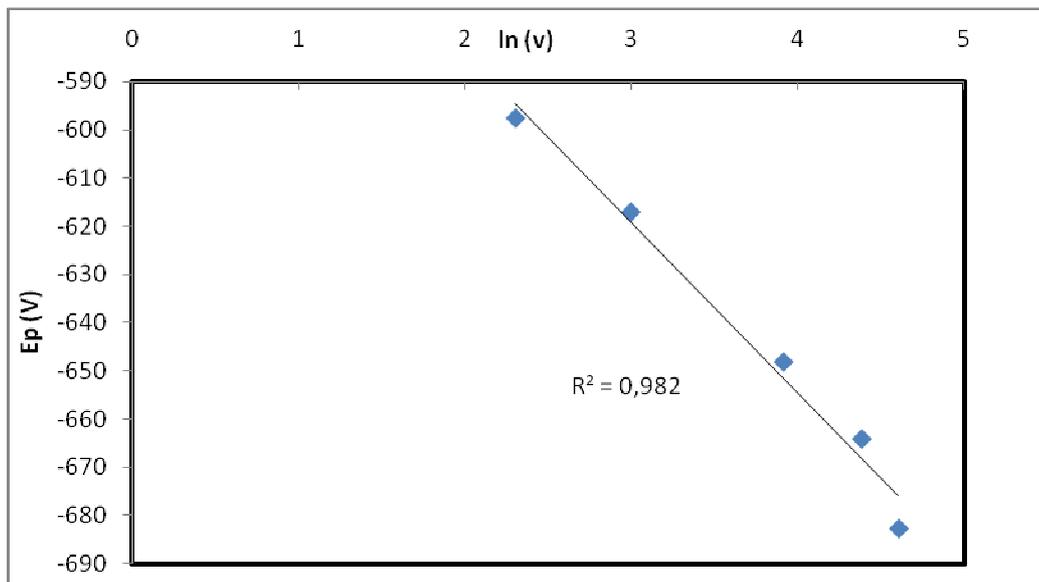
$\alpha$  le coefficient de transfert de charge

$F$  la constante de Faraday ( $96485 \text{ C}$  par mole d'électrons).

$D$  le coefficient de diffusion de l'espèce O ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

$K^0$  la constante de vitesse du transfert d'électron ( $\text{cm s}^{-1}$ ).

Dans notre cas de la réduction de  $\text{NO}_3^-$  sur Cu, nous obtenons une relation linéaire entre  $E_p$  et  $\ln v$  (figure 4-3).



**Figure 3-3 : Variation de  $E_p$  en fonction de  $\ln v$ .**

La pente de la droite valant :

$$-\frac{RT}{2\alpha F}$$

Il est possible d'en déduire que  $\alpha$  est égal à 0,35.

En ce qui concerne la relation qui lie le courant du pic et la vitesse de balayage, celle-ci dépend de la forme sous laquelle se trouvent les espèces électroactives et les produits. Pour une réaction irréversible à plusieurs étapes **Ox+né→Red**:

Si Ox et Red sont en solution, le processus est contrôlé par la diffusion et  $i_p$  varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A C_0^* D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Si Ox est adsorbé sur la surface,  $i_p$  est directement proportionnel à  $v$  :

$$i_p = \frac{\alpha F^2 A \Gamma_0 v}{2.718 RT}$$

avec :

$i_p$  le courant maximum du pic (A)

$A$  l'aire de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ).

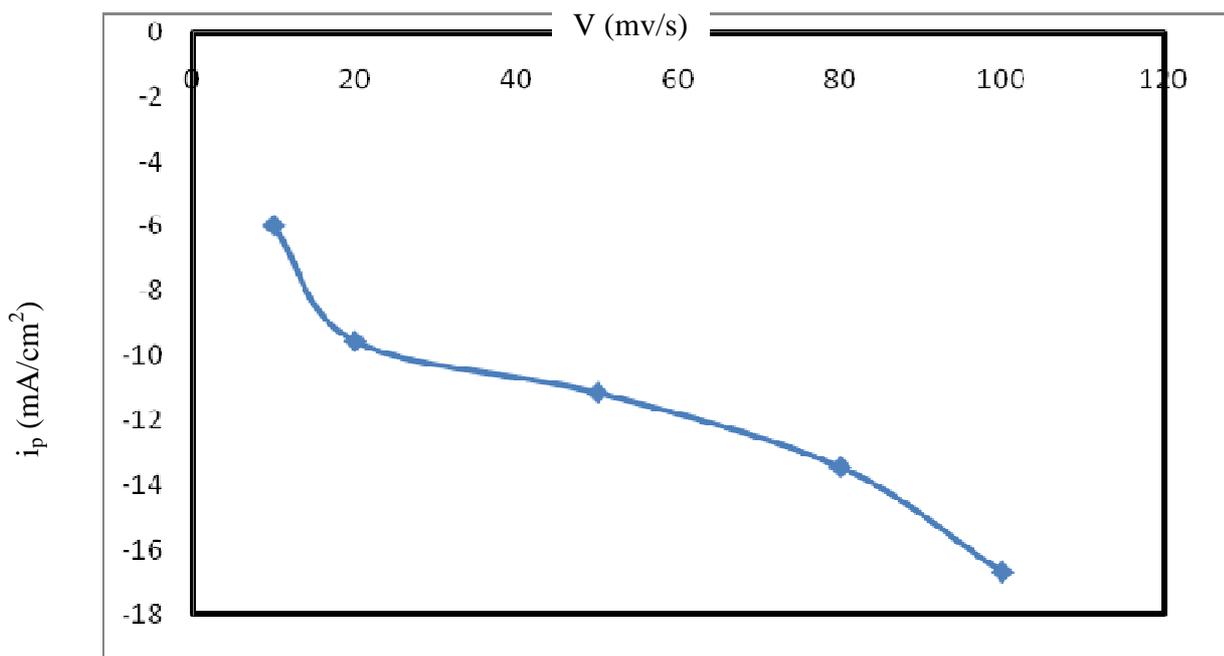
$C_0^*$  la concentration en coeur de phase de l'espèce électroactive O ( $\text{mol cm}^{-3}$ )

$\nu$  la vitesse de balayage en potentiel ( $\text{V s}^{-1}$ )

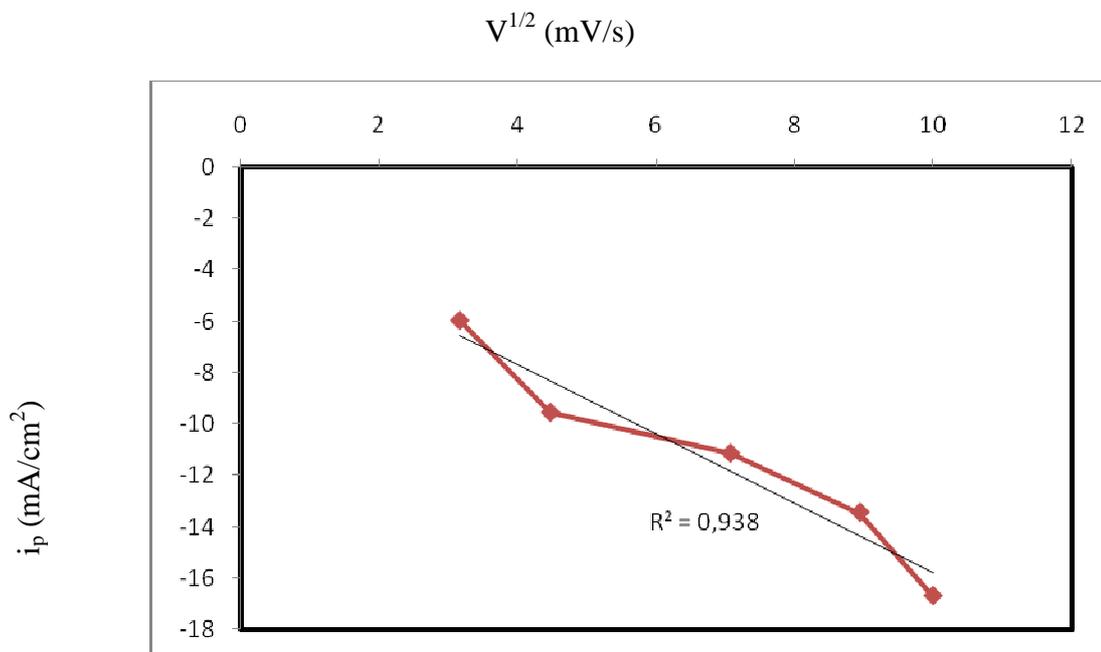
$\Gamma^0$  la quantité de O adsorbé sur la surface de l'électrode ( $\text{mol cm}^{-2}$ ).

Cependant, lorsque la réaction globale est plus complexe qu'un unique transfert d'électron, l'expression du courant du pic est difficilement accessible.

La variation de  $i_p$  en fonction de  $\nu$  est représentée sur la figure 3-4. Le courant du pic observé lors de l'électroréduction de  $\text{NO}_3^-$  sur Cu ne présente aucune relation linéaire avec la vitesse de balayage, ni directement ni en fonction de la racine carrée. La première étape du mécanisme global, la réduction de  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$  est elle-même une réaction complexe qui peut encore être décomposée en plusieurs réactions élémentaires, dont le transfert d'électron déterminant.



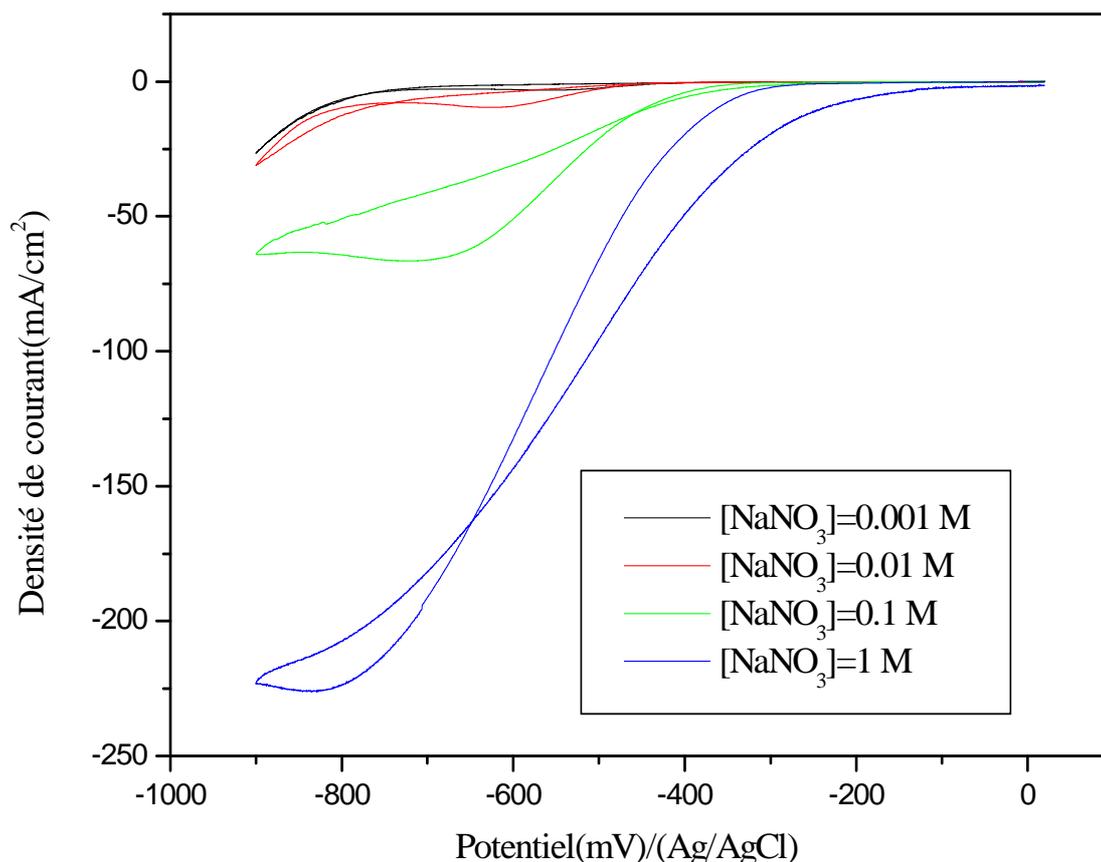
**Figure 3-4 :** Variation de  $i_p$  en fonction de  $\nu$



**Figure 3-5** : Variation de  $i_p$  en fonction de  $v^{1/2}$

### III.1.1.3 Influence de la concentration de $\text{NO}_3^-$ :

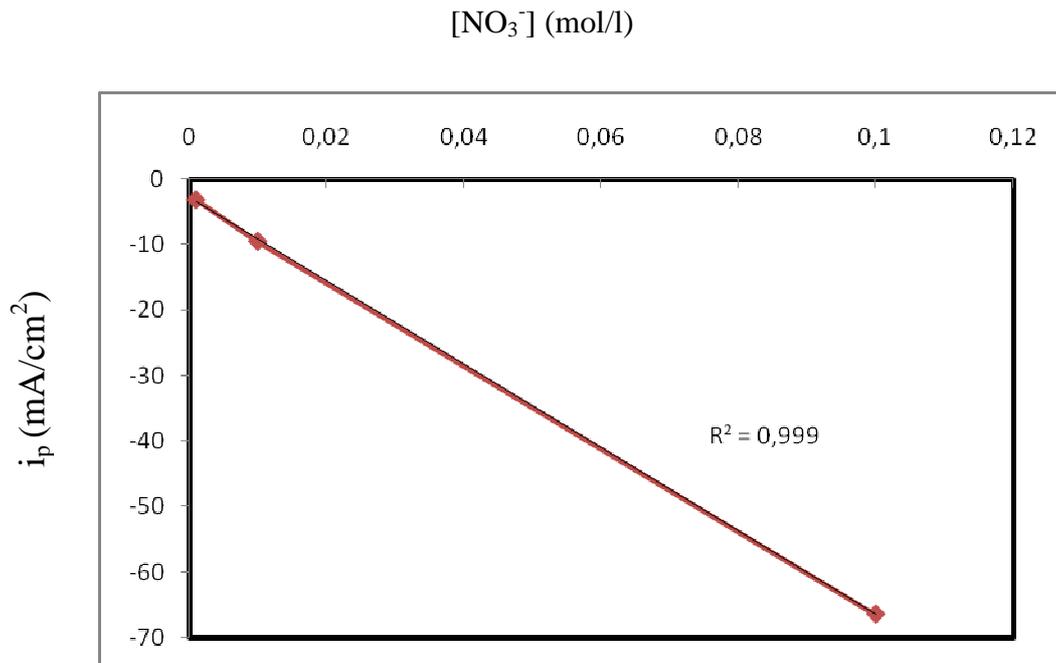
Comme la concentration de toute espèce électroactive est un paramètre important, sur la figure 3-6 nous présentons le voltamogramme d'électroréduction des ions nitrates, pour les concentrations inférieurs à  $10^{-2}$ , l'intensité du pic est faible et sa position est mal définie. En augmentant les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  jusqu'à 1M, le pic se dessine mieux et sa hauteur devient plus importante. Nous remarquons aussi que les potentiels des pics se déplacent vers les valeurs les plus électro-négatives.



**Figure 3.6 :** Voltammogramme de Cu dans NaNO<sub>3</sub> à différentes concentrations/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M ;  
 $v=20$  mV/s.

La différence dans les voltammogrammes des quatre concentrations pourrait être expliquée par le fait qu'à des concentrations faibles de nitrate, les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  occupent des grandes parties de la surface d'électrode, et seulement un nombre limité de sites libres est disponible pour que les ions nitrates soient adsorbés ; mais à des concentrations élevées les nitrates peuvent concurrencer les sulfates pour les sites disponibles, et la quantité de sulfates adsorbés sur l'électrode de cuivre devient faible [69]. Il ressort que la quantité de  $\text{NO}_3^-$  adsorbée sur la surface de l'électrode est directement liée à la concentration des nitrates en solution.

D'après l'équation (1), le courant du pic augmente avec la concentration en  $\text{NO}_3^-$  et présente une dépendance linéaire en cette concentration (figure 3-7).



**Figure 3-7 :** Variation de  $i_p$  en fonction de la concentration en  $\text{NO}_3^-$ .

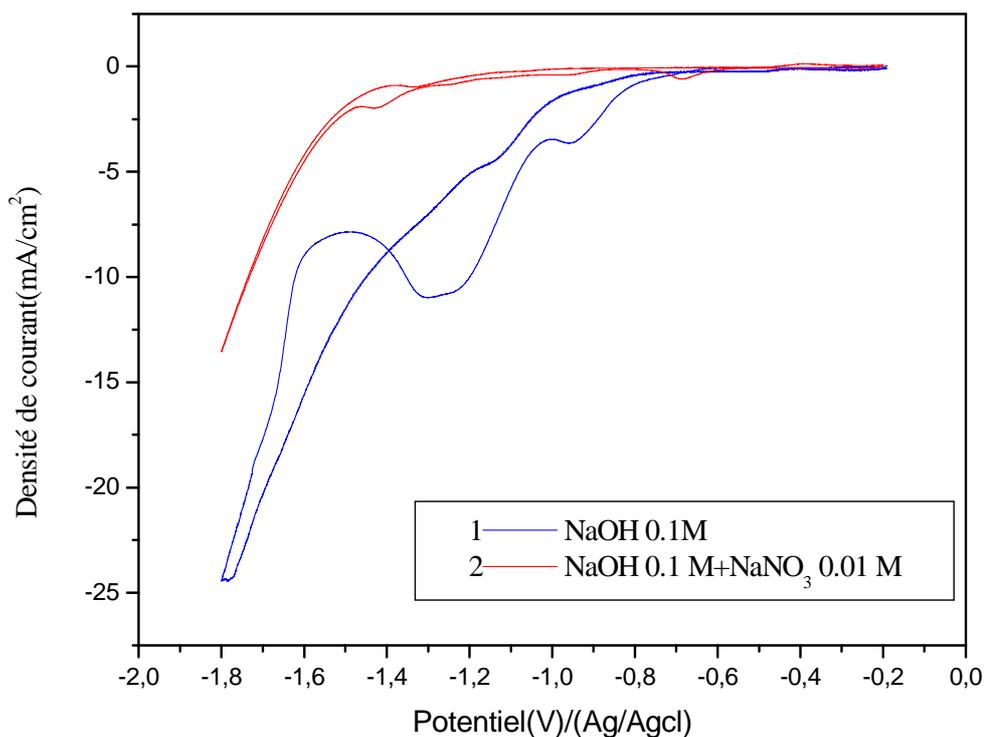
Pour une concentration en  $\text{NO}_3^-$  de 1 M, le pic de réduction est déplacé vers des potentiels plus négatifs. Ceci suggère que le mécanisme de la réduction de  $\text{NO}_3^-$  est différent. Si l'on se réfère à la littérature [85,86-89], un processus autocatalytique de réduction intervient pour des concentrations élevées en  $\text{NO}_3^-$  sur Pt. Dans ces conditions, l'espèce électroactive n'est plus  $\text{NO}_3^-$  mais  $\text{NO}_2$  [86,87] ou  $\text{NO}^+$  [88-89]. L'existence de ce mécanisme sur l'électrode de cuivre pourrait expliquer le déplacement du pic vers des surtensions plus importantes.

### 3.1.2 Voltamétrie cyclique sur l'électrode de cuivre dans un milieu alcalin :

#### 3.1.2.1 Voltamogramme obtenu dans NaOH 0.1 M + NaNO<sub>3</sub> 0.1 M :

Beaucoup de travaux sont réalisés en milieu acide [4], mais le milieu alcalin reste peu exploré. Ainsi l'étude du comportement de l'électrode de Cu en présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> serait d'une grande importance, dans ce cas, la réaction d'évolution d'hydrogène qui est en compétition avec l'électroréduction de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieu acide se produira aux potentiels plus négatifs, ce qui nous permettrait de voir plus de vague correspondant aux multiples étapes du processus d'électroréduction des nitrates.

La courbe de voltamétrie cyclique de l'électrode de Cu dans ce milieu est reprise sur la (figure 3.8).



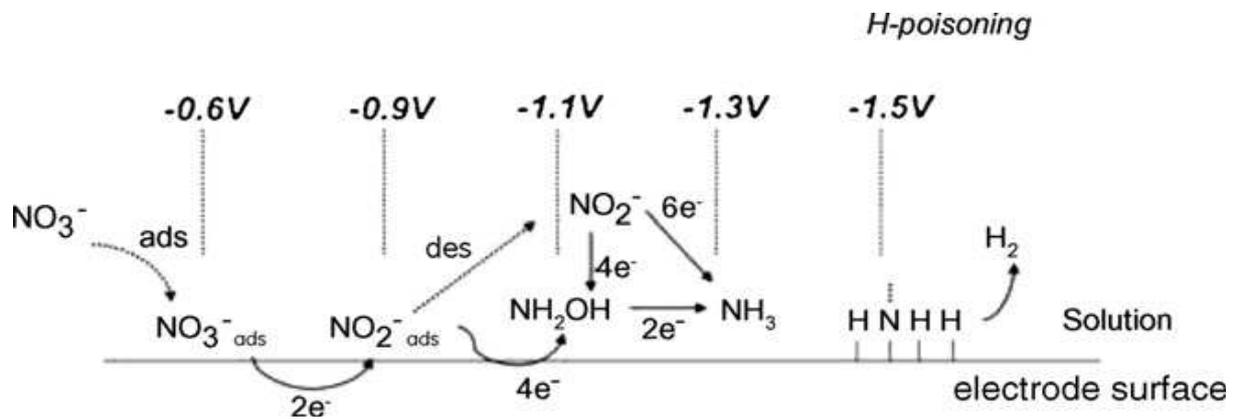
**Figure 3.8:** Voltamogramme de l'électrode de cuivre dans NaOH 0.1 M (1) et avec NaNO<sub>3</sub> 0.01 M (2) ; à  $v=20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Le balayage est initié dans le sens de réduction à partir du potentiel d'abandon de l'électrode de cuivre, il est limité à -1800 mV. Comme attendu, nous observons que le dégagement d'H<sub>2</sub> en milieu alcalin est décalé de plus de 700 mV par rapport au milieu acide. Nous observons aussi

que l'électrode de cuivre conserve sa réactivité au milieu alcalin. En plus, nous observons, l'apparition d'une vague à -950 mV/Ag/AgCl et un pic à -1300 mV/Ag/AgCl.

Le balayage retour est caractérisé par l'apparition d'une seule vague à -1200 mV/Ag/AgCl.

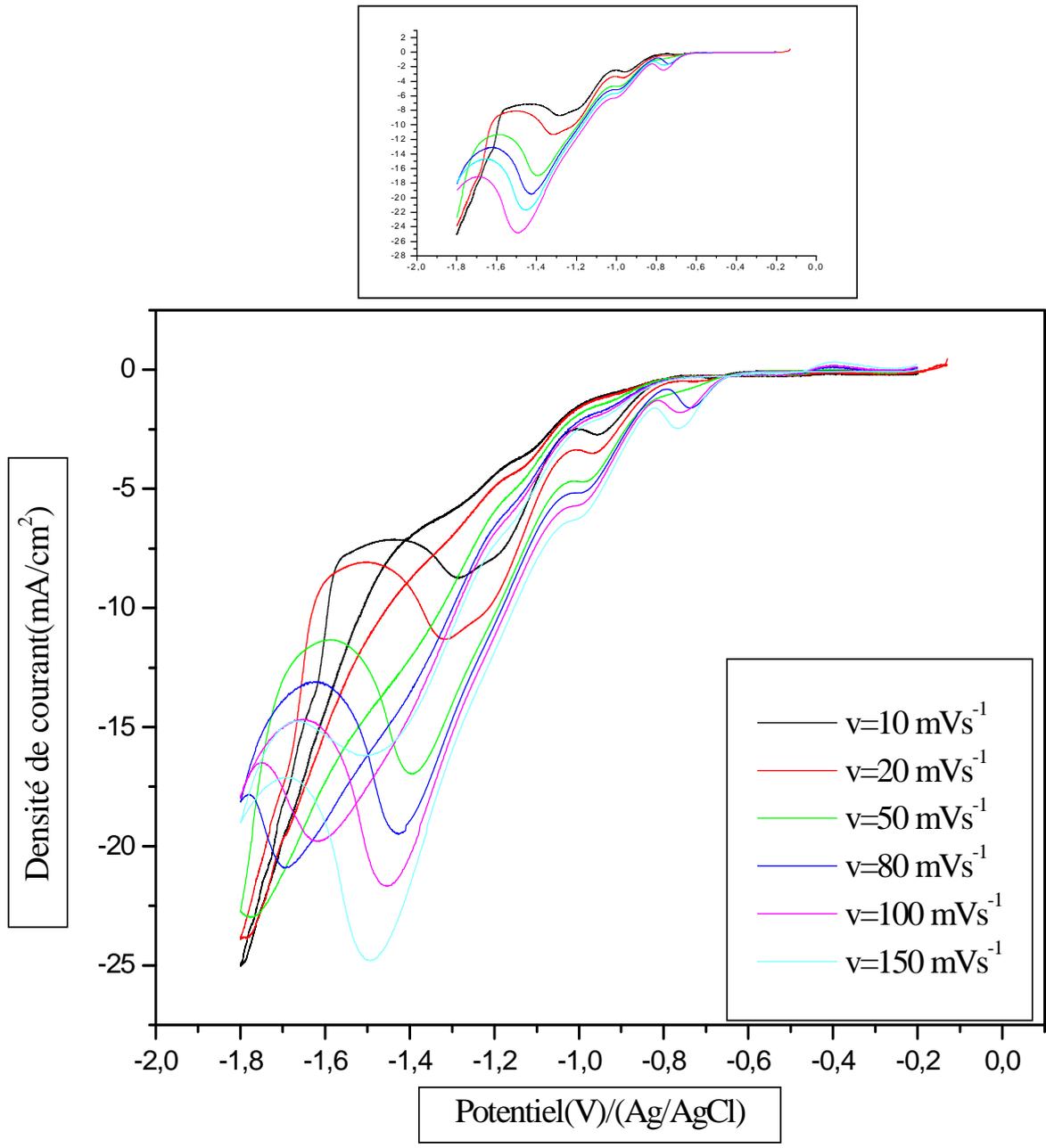
L'électroréduction des ions nitrates peut être schématisée comme suit [90]:



### 3.1.2.2 Influence de la vitesse de balayage :

Nous avons étudié l'effet de la vitesse de balayage à  $10\text{ mVs}^{-1}$ ,  $20\text{ mVs}^{-1}$ ,  $50\text{ mVs}^{-1}$ ,  $80\text{ mVs}^{-1}$ ,  $100\text{ mVs}^{-1}$ ,  $150\text{ mVs}^{-1}$ , en présence de  $\text{NaNO}_3\text{ }0.01\text{ M}$ .

D'après (Figure 3.9), nous observons deux conséquences d'une augmentation de la vitesse de balayage : d'une part les deux pics se déplacent vers des potentiels plus négatifs et d'autre part le courant des pics devient plus important, ce qui implique que la réduction d'ions nitrates est un processus lent.



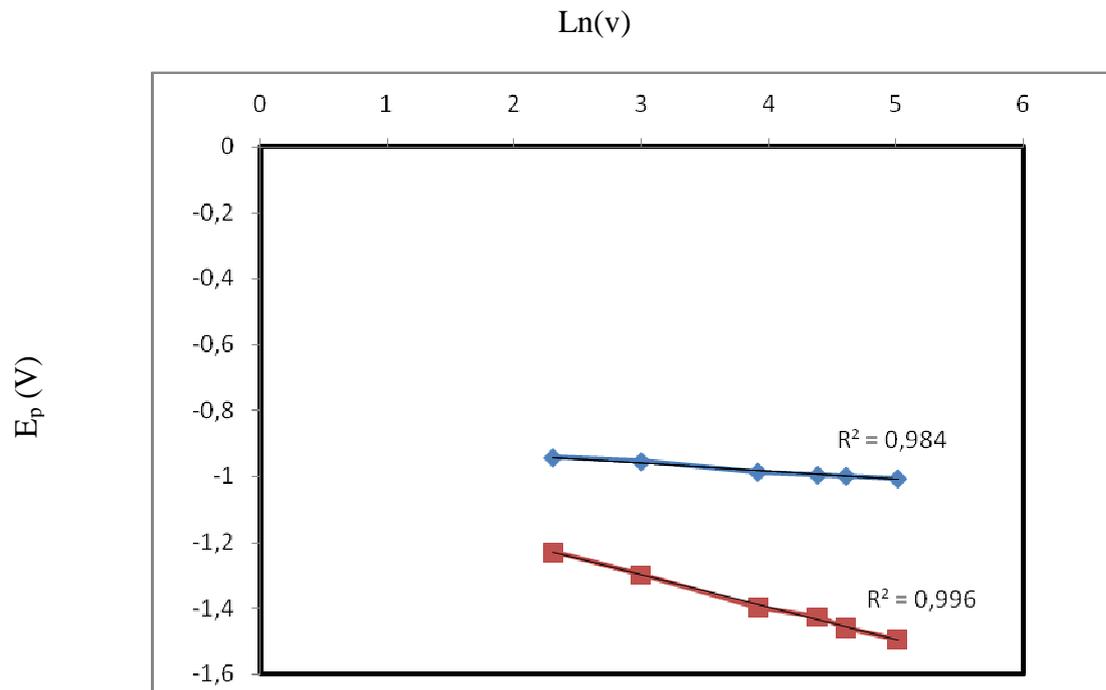
**Figure 3.9 :** Influence de la vitesse de balayage sur le voltamogramme de l'électrode de cuivre dans NaOH 0.1M + NaNO<sub>3</sub> 0.01M

L'analyse est similaire à celle réalisée en milieu acide : la position en potentiel et l'intensité en courant des pics dépendent de la vitesse de balayage.

Les réactions de réduction que reflètent ces deux pics sont irréversibles.

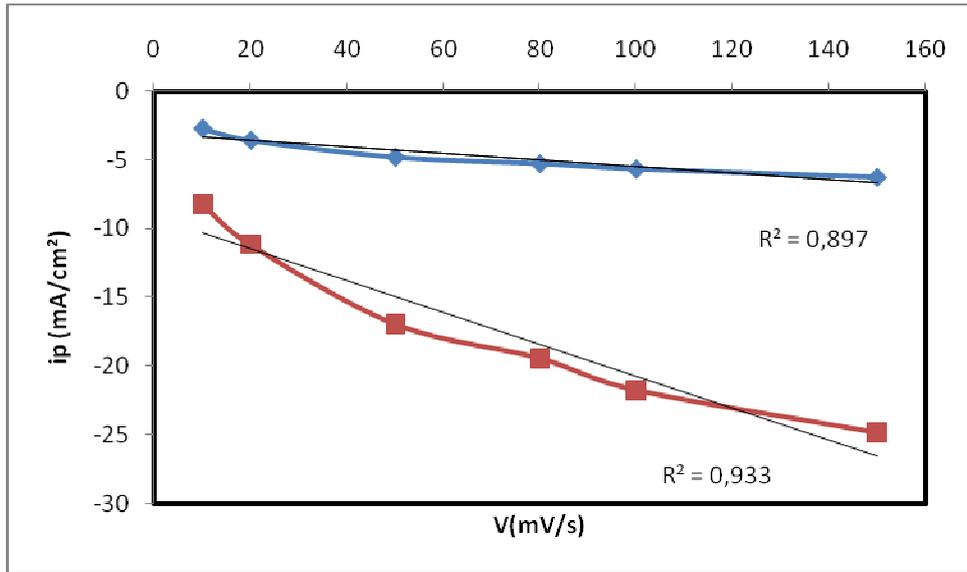
Nous avons porté en graphique la variation du potentiel des pics en fonction du logarithme de la vitesse de balayage et nous obtenons dans les deux cas une droite (Figure 3.10). Nous avons

calculé les valeurs de  $\alpha$  pour chacune des droites :  $\alpha$  vaut 0.53 pour le premier pic et 0.13 pour le deuxième pic, indiquant des processus plus irréversibles qu'en milieu acide.



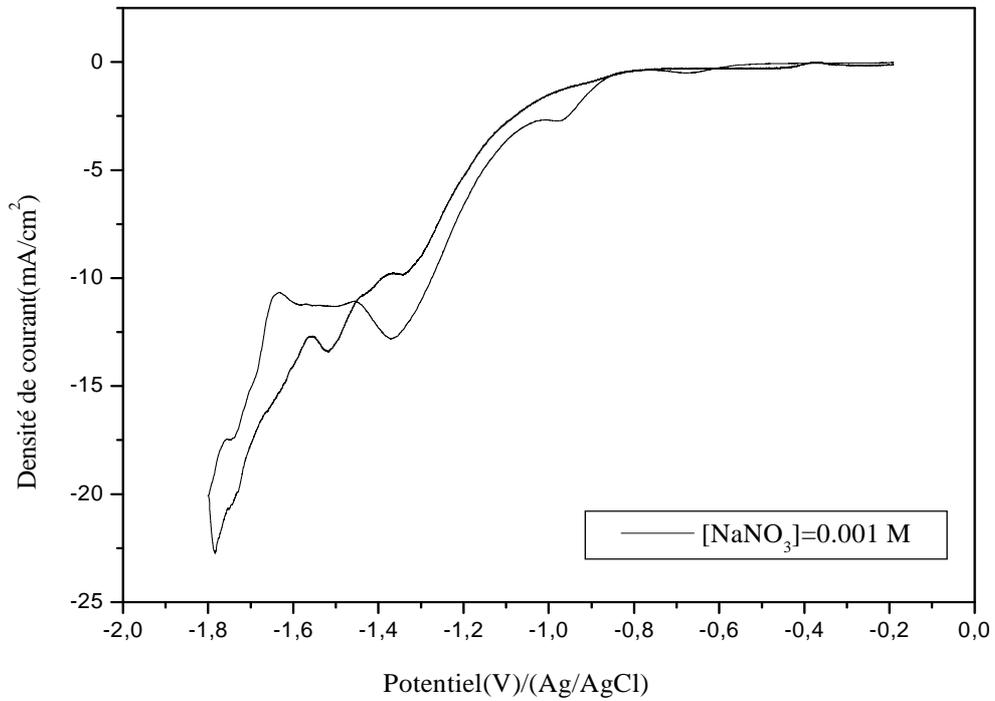
**Figure 3.10 :** Variation de  $E_p$  en fonction de  $\ln(V)$  : pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)

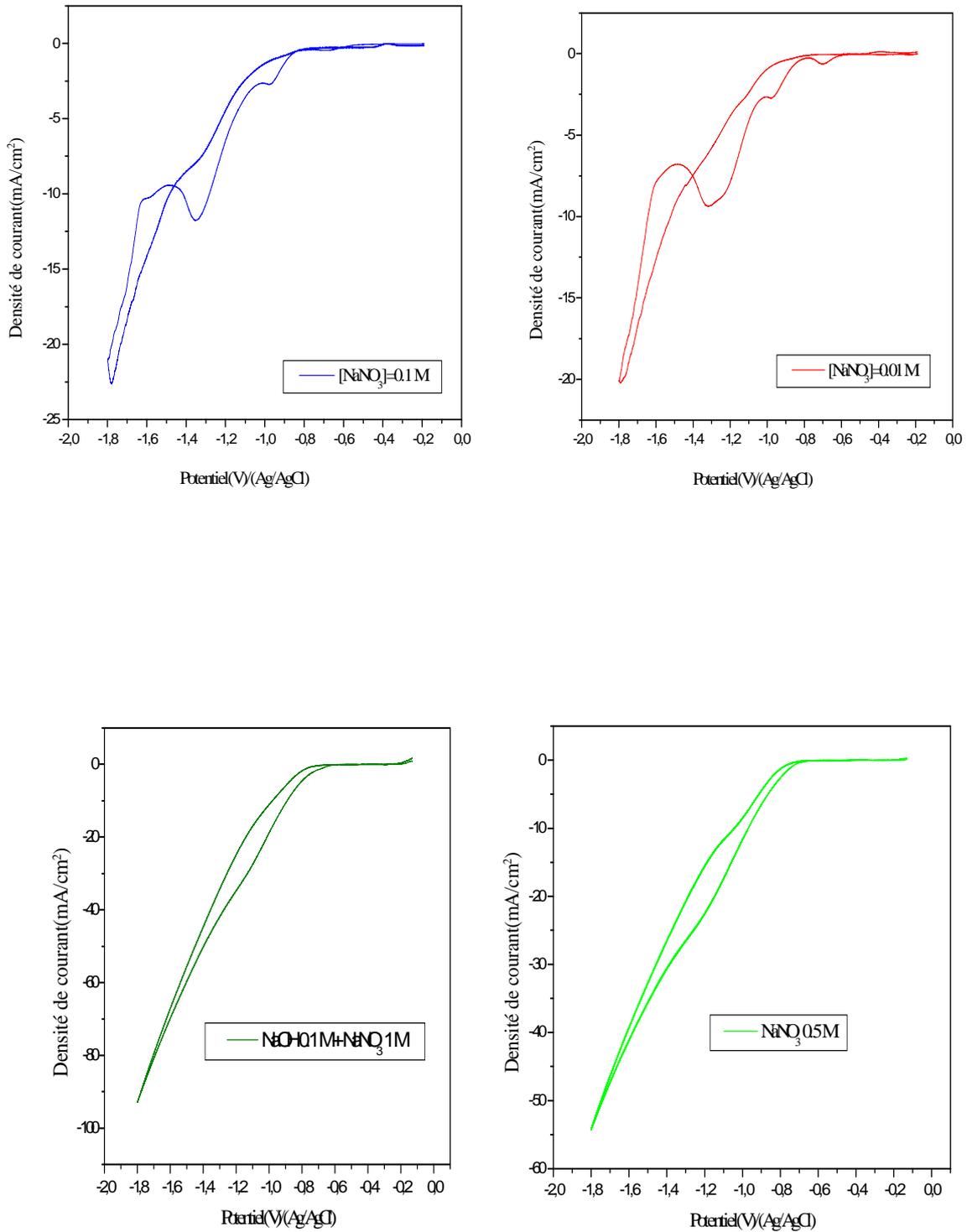
Pour l'effet de la vitesse de balayage sur l'intensité du courant du pic, aucune fonction de  $V$  ne donne de relation linéaire avec  $i_p$ , que se soit pour le pic 1 ou le pic 2. Par ailleurs, ils ne varient pas de la même façon avec  $V$ , comme le montre la figure 3.11. Cette divergence laisse supposer des mécanismes différents pour les réactions représentées par ces pics.



**Figure 3.11** :Variation de  $i_p$  en fonction de  $v$  : pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)

### 3.1.2.3 Influence de la concentration de $\text{NO}_3^-$ :

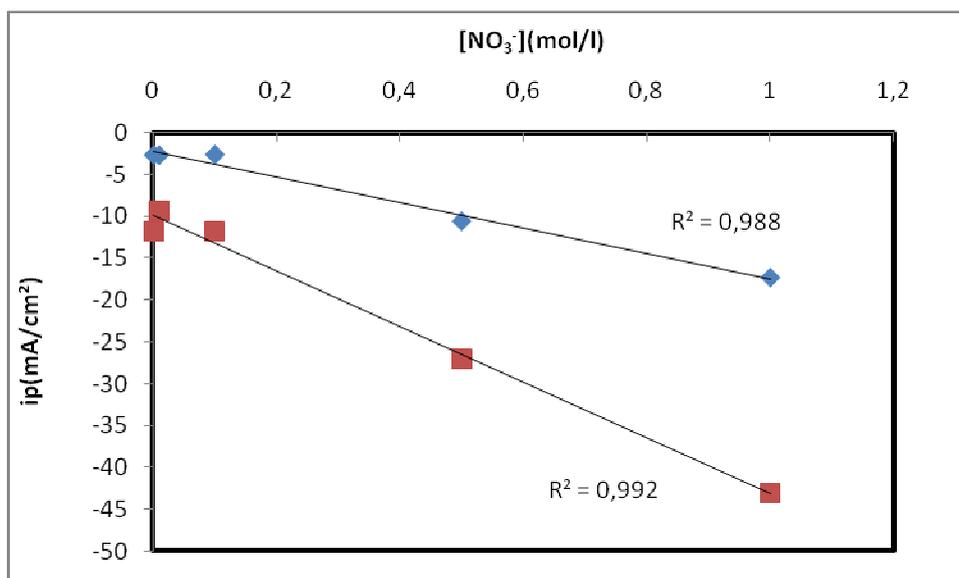




**Figure 3.12 :** Voltammogrammes de Cu dans NaNO<sub>3</sub> à différentes concentrations/NaOH 0.1M ; v=20 mV/s.

L'intensité du courant du premier pic de réduction croît linéairement avec la concentration en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la solution (figure 3.13). Par contre, le second pic de réduction s'écarte de la relation linéaire aux concentrations élevées. La première réaction de réduction est donc directement

proportionnelle à la concentration en ion nitrate, quelle que soit la concentration. L'étape de réduction suivante n'est plus directement proportionnelle à la concentration en  $\text{NO}_3^-$  lorsque celle-ci devient plus importante. Ce comportement se comprend facilement si l'on accepte l'idée que le premier pic est lié à la réduction de nitrate en nitrite et le second principalement à la réduction de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NH}_4^+$ . La formation de  $\text{NO}_2^-$  est alors directement proportionnelle à la concentration en  $\text{NO}_3^-$ , ce qui se traduit par une relation linéaire entre le courant du pic 1 et la concentration en nitrate. Pour la seconde étape, il faut tenir compte du fait que  $\text{H}^+$  est consommé non seulement pour la réduction de  $\text{NO}_2^-$  mais également pour la formation de  $\text{H}_2$ . Ceci a pour conséquence que la réduction de  $\text{NO}_3^-$  n'est pas quantitative, ce que nous confirmerons ultérieurement dans ce chapitre, et le courant du pic 2 n'est dès lors plus directement proportionnel à la concentration en nitrate. Cet effet s'accroît quand la concentration en nitrate est plus élevée, la réduction de  $\text{NO}_2^-$ , qui est produit en plus grande quantité, nécessitant davantage de  $\text{H}^+$ . Notons également que plus la concentration en  $\text{NO}_3^-$  augmente, plus la réaction d'évolution de l'hydrogène est inhibée, indiquant clairement que les réactions de réduction de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{H}^+$  sont en compétition.



**Figure 3.13 :** Variation de  $i_p$  (V) en fonction de la concentration en  $\text{NO}_3^-$  (M), pic 1 (bleu) et pic 2 (rouge)

## 3.2 Méthode d'impédance électrochimique

### 3.2.1 Introduction

La spectroscopie d'impédance fournit d'importantes informations sur les mécanismes et les cinétiques réactionnels pour un système électrochimique métal/électrolyte [91].

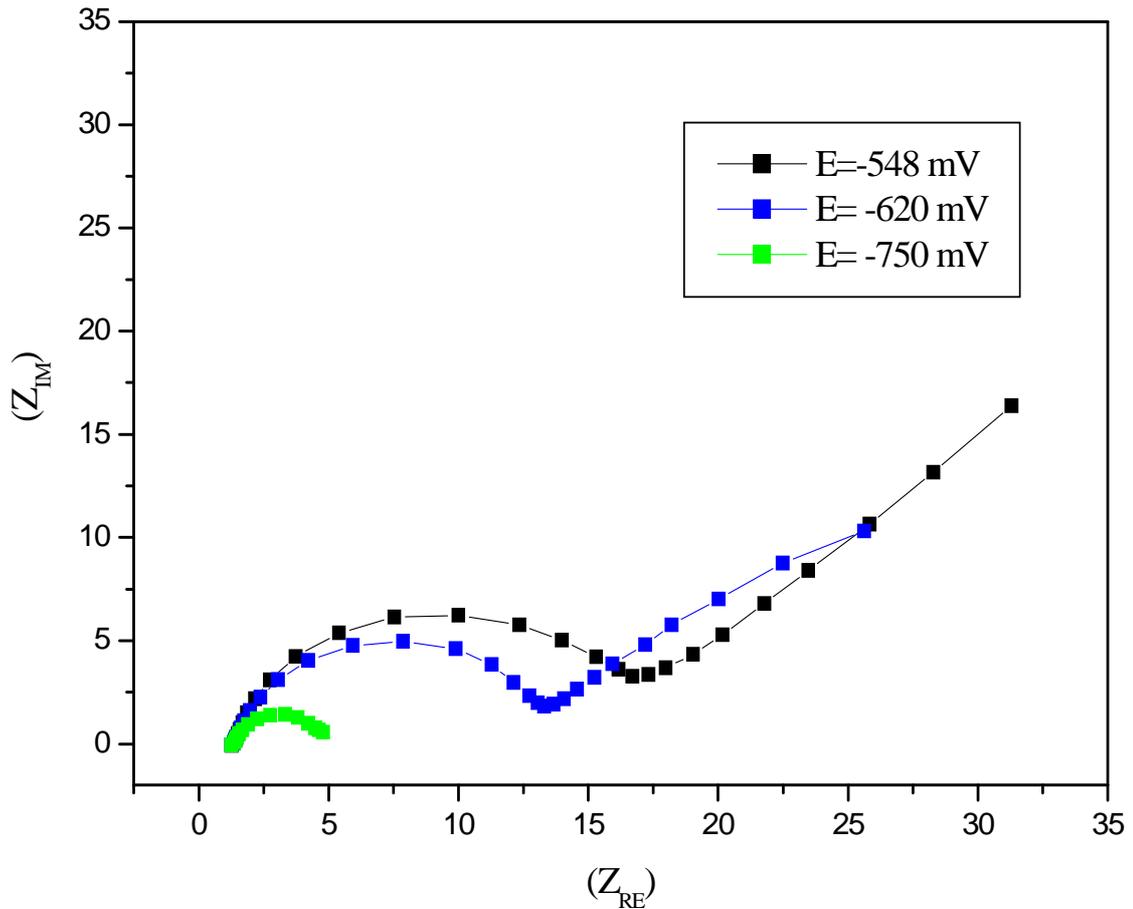
Elle permet d'identifier par leur temps de relaxation les différents processus se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Les processus rapides se manifestent généralement à hautes fréquences. Lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaissent la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [92].

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 4 mV crête à crête, avec des fréquences comprises entre 100 KHz et 10 mHz, avec 5 points par décade. Les résultats de mesure obtenus sont traduits en représentation de Nyquist, indiquant  $(-Z_{im})=f(Z_{re})$ .

L'étude des diagrammes d'impédance nous a permis d'observer une dispersion en fréquence (non idéalité) qui ne peut être ajusté à l'aide d'élément simple comme les résistances (R), les capacités (C), les inductances (L) ou les impédances de diffusion élément de Warburg ou W). Cette dispersion en fréquence est souvent décrite comme étant une variation de capacité et elle est exprimée en terme de CPE « constant phase element », que l'on rend compte des inhomogénéités de surface.

### 3.2.2 Dans le milieu acide

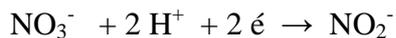
La figure représente les diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 0.01 M NaNO<sub>3</sub> à différents potentiels.



**Figure 3.14 :** Diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5M + 0.01 M NaNO<sub>3</sub> à différents potentiels.

Dans le plan de Nyquist, les diagrammes sont tous constitués de deux semi-cercles. La première boucle à haute fréquence est centrée sous l'axe des réels. Cette allure est caractéristique des électrodes solides de surfaces hétérogène et irrégulière [93,94,95]. Cette boucle est attribuée à la relaxation de la double couche après sa charge-décharge qui est un processus très rapide .

Le diamètre de la boucle capacitive à haute fréquence représente la résistance de transfert de charge correspondant à la réaction

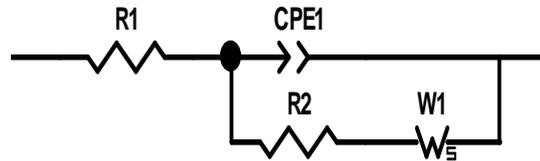


A basse fréquence, le deuxième demi-cercle est attribué au transport de masse de NO<sub>2</sub><sup>-</sup> de la surface du cuivre vers la solution par diffusion.

Dans le diagramme obtenu à -548 mV/AgCl, la deuxième constante du temps observée à basse fréquence BF est plutôt caractérisée par une droite de pente = 0.5 caractéristique d'une impédance de diffusion de Warburg.

La figure suivante représente les schémas du circuit électriques équivalents donnant la même réponse. La simulation des diagrammes a été faite à l'aide du logiciel ZView:

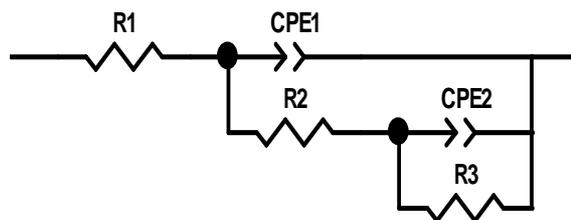
a)  $E=-548 \text{ mV}$



**Figure 3.15 :** Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à  $-0.548\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte ( $R_1$ ), d'un élément à phase constante (CPE1), résistance de transfert de charge ( $R_2$ ) et l'impédance de diffusion  $W_1$ . La valeur de la capacité de double couche est obtenue par l'équation :  $C_{dc} = \text{CPE1} (\omega_{\max})^{\alpha-1}$ . Avec  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

a)  $E=-620 \text{ mV}, E=-750 \text{ mV}$



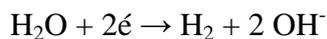
**Figure 3.16 :** Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à  $-0.620 \text{ V}$  et  $-0.750 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Cependant le deuxième temps est lié à la réponse de la couche formée sur la surface de l'électrode (CPE2, R3). Ces paramètres sont regroupés sur le tableau suivant.

**Tableau 3.1:** Paramètres physiques correspondants correspondant à différents potentiels.

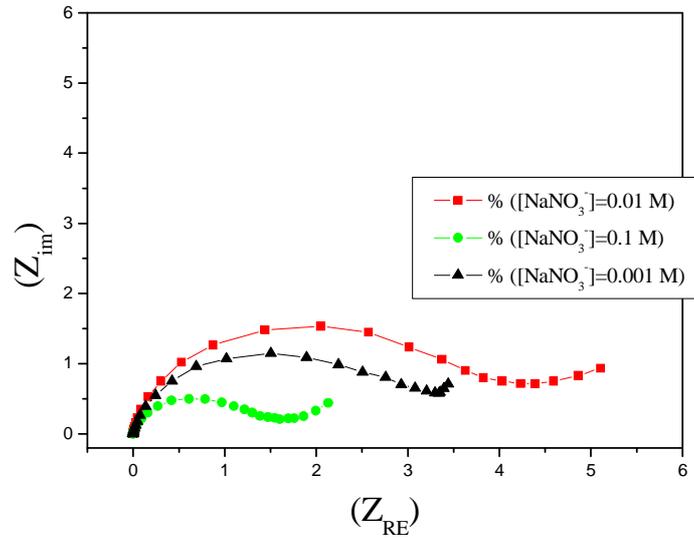
| Potentiel<br>(mV) | R <sub>1</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | CPE <sub>1</sub><br>(F cm <sup>-2</sup> s <sup>(1-α)</sup> ) | α <sub>1</sub> | R <sub>2</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | CPE <sub>2</sub>       | α <sub>2</sub> | R <sub>3</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------|------------------------|----------------|----------------------------------------|
| -548              | 1.39                                   | 1.71 10 <sup>-4</sup>                                        | 0.889          | 14.21                                  | W <sub>1</sub> =81.82  |                |                                        |
| -620              | 1.38                                   | 1.726 10 <sup>-4</sup>                                       | 0.878          | 11.82                                  | 6.83 10 <sup>-2</sup>  | 0.628          | 43.44                                  |
| -720              | 1.435                                  | 1.0713 10 <sup>-4</sup>                                      | 0.93           | 3.15                                   | 8.389 10 <sup>-3</sup> | 0.8667         | 0.826                                  |

A -548 mV/Ag/AgCl, le diagramme obtenu est composé de deux temps de relaxation dont le deuxième est clairement attribué à la diffusion d'une espèce électro-active qui est à priori les nitrates vers la surface de l'électrode. Cependant, en se déplaçant vers des potentiels plus cathodiques, le deuxième temps tend à disparaître. En effet, le diagramme obtenu à un potentiel -720 mV/Ag/AgCl est constitué d'une seule boucle capacitive. Ceci nous laisse croire que qu'à des potentiels moins cathodiques, la concentration des nitrates près de l'interface est faible pour que sa réduction soit observée, ainsi avec l'augmentation du potentiel en valeur absolue la concentration devient plus importante pour que leur réduction sur la surface de l'électrode soit réalisable. Ceci est confirmé par la diminution progressive de la résistance de polarisation. Notons aussi qu'on se déplaçant vers des potentiel très cathodique, la réaction de réduction de l'eau sera favorisé et par conséquent un blocage de la surface de l'électrode (diminution de la résistance de polarisation) est normalement observé due au dégagement et à l'adsorption de l'hydrogène gazeux.



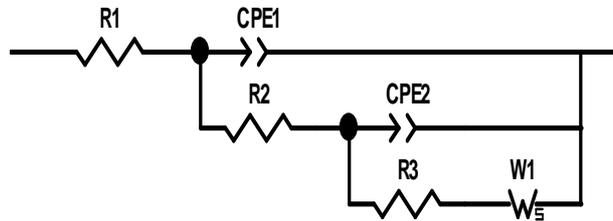
Ceci peut défavoriser la diffusion des nitrates vers la surface.

D'un autre coté les diagrammes SIE obtenus dans un milieu acide 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes concentration de NaNO<sub>3</sub> (Figure 3.16 ) montre clairement que quelque soit la concentration en nitrate le temps de relaxation lié à la diffusion est observé. En revanche et d'après les valeurs des résistances de polarisation, il semble qu'à des concentrations modérées en nitrate la réduction est favorisé et tend à être freinée à des concentrations plus élevées.



**Figure 3.17 :** Diagrammes d'impédance dans un milieu acide 0.5M à différentes concentrations de  $\text{NaNO}_3$

L'extraction des paramètres physiques liés au trois diagrammes a été réalisée à l'aide du circuit équivalent représenté sur la figure suivante.

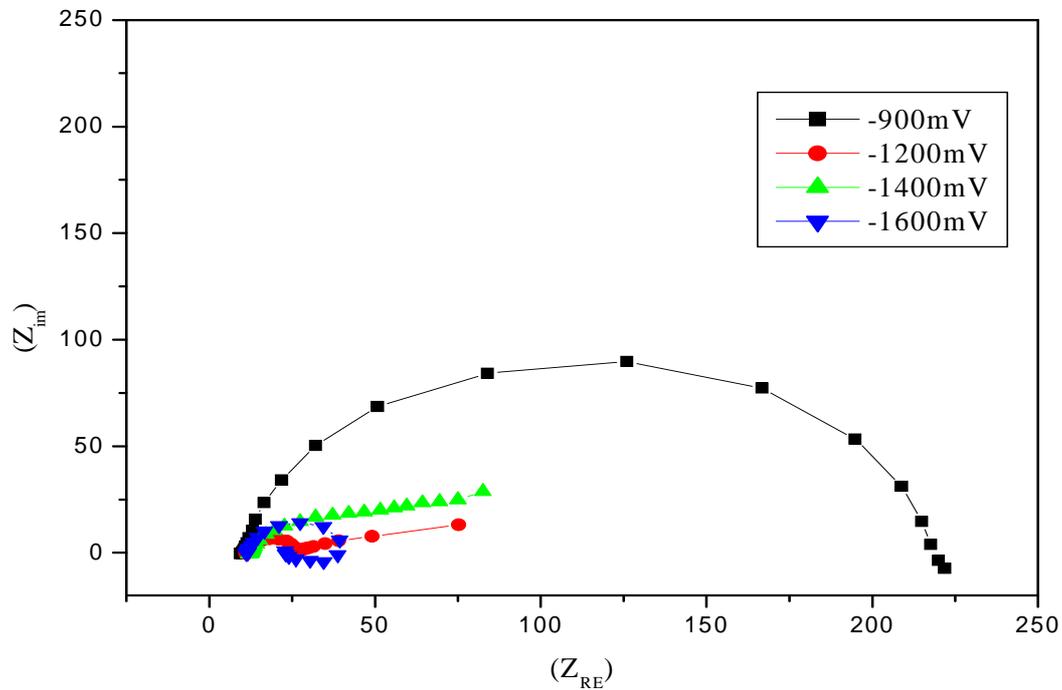


**Figure 3.18 :** Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu à différentes concentrations en nitrate

**Tableau3.2** : paramètre relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre en milieu acide

| [NaNO <sub>3</sub> ]<br>M | R <sub>1</sub><br>(Ω.cm <sup>2</sup> ) | CPE <sub>1</sub>          | α <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> =(Ω.cm <sup>2</sup> ) | CPE <sub>2</sub>          | α <sub>2</sub> | R <sub>3</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> ) | W <sub>1</sub> |
|---------------------------|----------------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|
| <b>0.001</b>              | 0.985                                  | 2.283<br>10 <sup>-5</sup> | 0.9107         | 1984                                 | 7.898<br>10 <sup>-4</sup> | 0.929          | 1000                                | 6774           |
| <b>0.01</b>               | 0.936                                  | 2.525<br>10 <sup>-5</sup> | 0.926          | 2245                                 | 5.72<br>10 <sup>-4</sup>  | 0.1790         | 2.901 10 <sup>6</sup>               | 2000           |
| <b>0.1</b>                | 1.01                                   | 2.766<br>10 <sup>-5</sup> | 0.894          | 834.4                                | 1.221<br>10 <sup>-3</sup> | 0.205          | 500                                 | 6801           |

### 3.2.3 Dans un milieu alcalin :

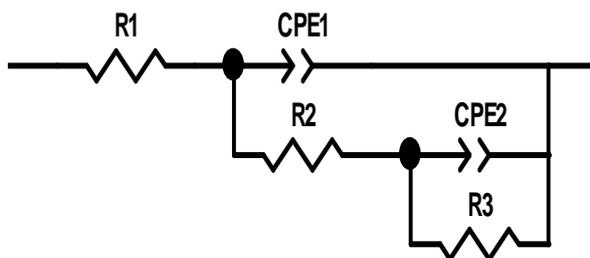


**Figure 3.19 :** Diagrammes d'impédance dans un milieu alcalin 0.5M à différentes concentrations de NaOH

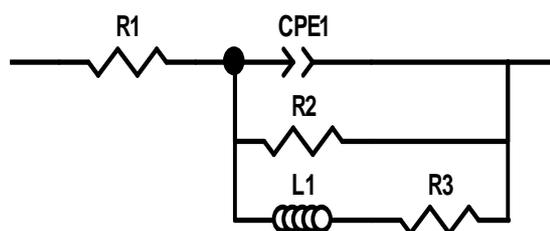
Les diagrammes obtenus en milieu alcalin sont similaires à ceux obtenus en milieu acide, sauf qu'à -1600 mV/AgCl l'adsorption des nitrates et peut-être aussi de l'hydrogène gazeux sur la surface de l'électrode est très importante. En effet, cette dernière est caractérisée par une boucle inductive caractéristique d'une modification importante de la surface de l'électrode en matière d'état ou de dimension.

La figure suivante représente les circuits équivalents :

- a) à  $E = -900$  mV,  $-1200$  mV,  $-1400$  mV.



a) à  $E = -1600 \text{ mV}$



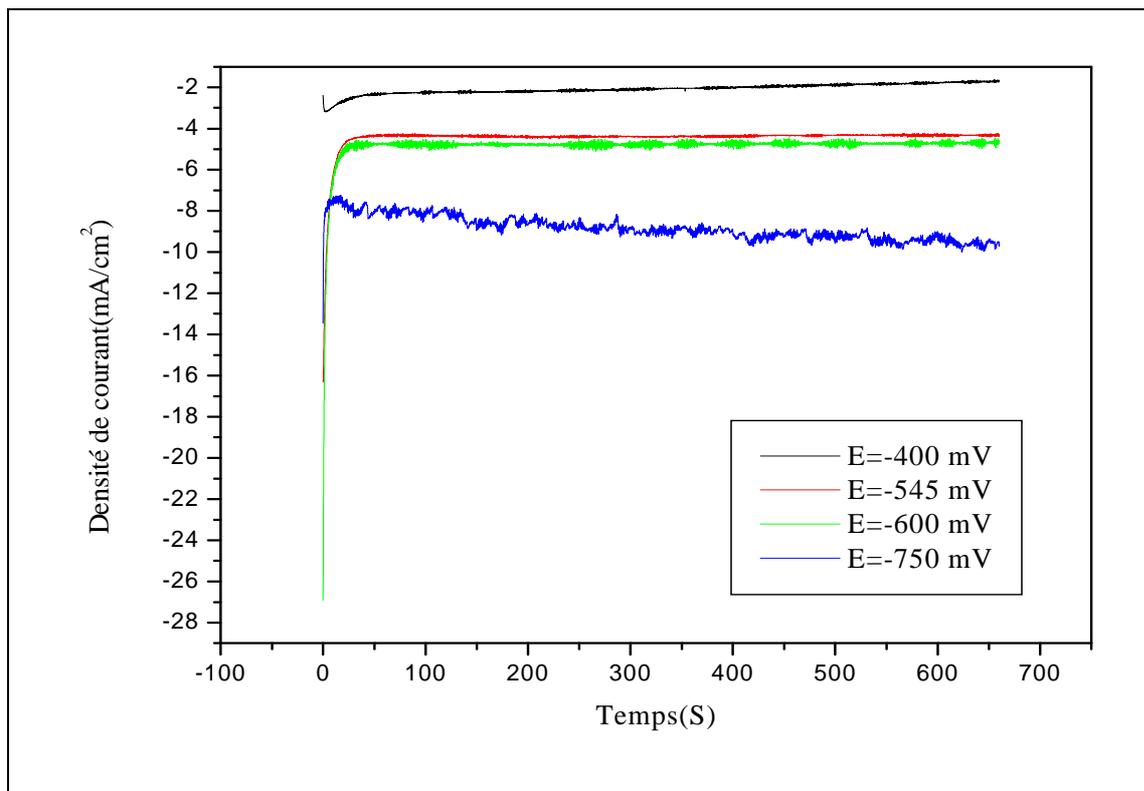
**Figure 3.20** : Circuit équivalent correspondant au diagramme d'impédance obtenu

**Tableau 3.3** : Paramètre relatifs aux mesures d'impédance électrochimique du cuivre en milieu alcalin

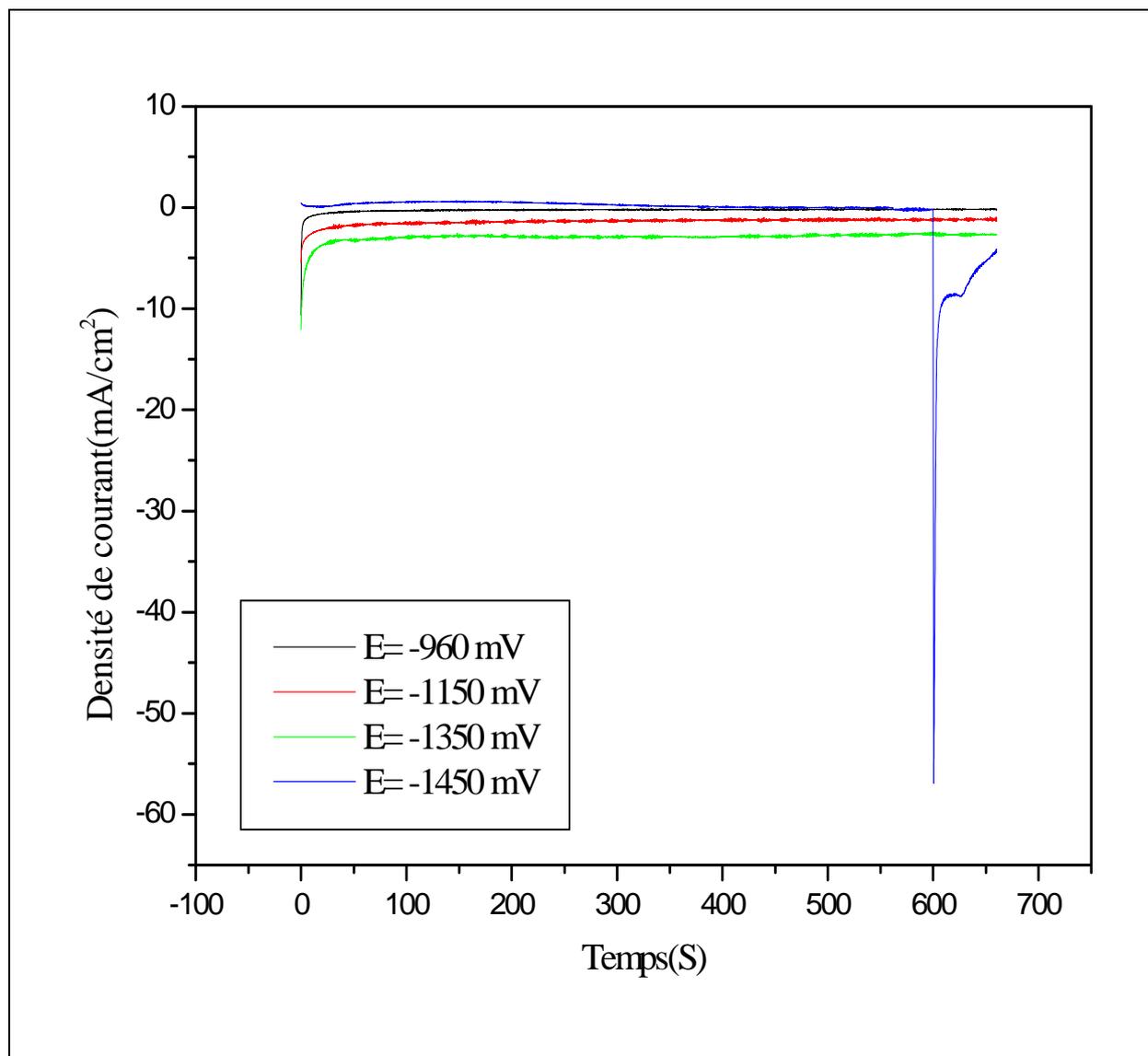
| Potentiel (mV) | $R_1(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $CPE_1$               | $\alpha_1$ | $R_2(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $CPE_2$               | $\alpha_2$ | $R_3(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|----------------|---------------------------------|-----------------------|------------|---------------------------------|-----------------------|------------|---------------------------------|
| <b>-900</b>    | 10.5                            | $1.51 \cdot 10^{-4}$  | 0.92       | 200                             | $3.93 \cdot 10^{-5}$  | 0.8        | 8                               |
| <b>-1200</b>   | 11.56                           | $11.86 \cdot 10^{-4}$ | 0.93       | 14.09                           | 0.1166                | 0.492      | 45                              |
| <b>-1400</b>   | 11.55                           | $2.84 \cdot 10^{-4}$  | 0.8309     | 30.52                           | $9.837 \cdot 10^{-3}$ | 0.47       | 141.5                           |
| <b>-1600</b>   | 11.48                           | $1.21 \cdot 10^{-4}$  | 0.884      | 32.78                           | /<br>$L_1=0.45$       |            | 22.34                           |

### 3.3 Chronoampérométrie :

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps, les figures (3.21 et 3.22) montre que le courant d'électrolyse augmente en valeur absolue lorsque le potentiel appliqué est plus négatif, mais en remarque que dans tous les potentiels, l'activité de l'électrode pour la réduction des ions nitrates diminue durant les premiers minutes de l'électrolyse, ce qui est expliqué par l'adsorption des produits de la réduction de nitrate.



**Figure 3.21 :** Variation e courant de réduction pendant 10 min de l'électrolyse de nitrate à différents potentiels dans 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Figure 3.22 :** Variation e courant de réduction pendant 10 min de l'électrolyse de nitrate à différents potentiels dans 0.01 M NaNO<sub>3</sub> + 0.1M NaOH

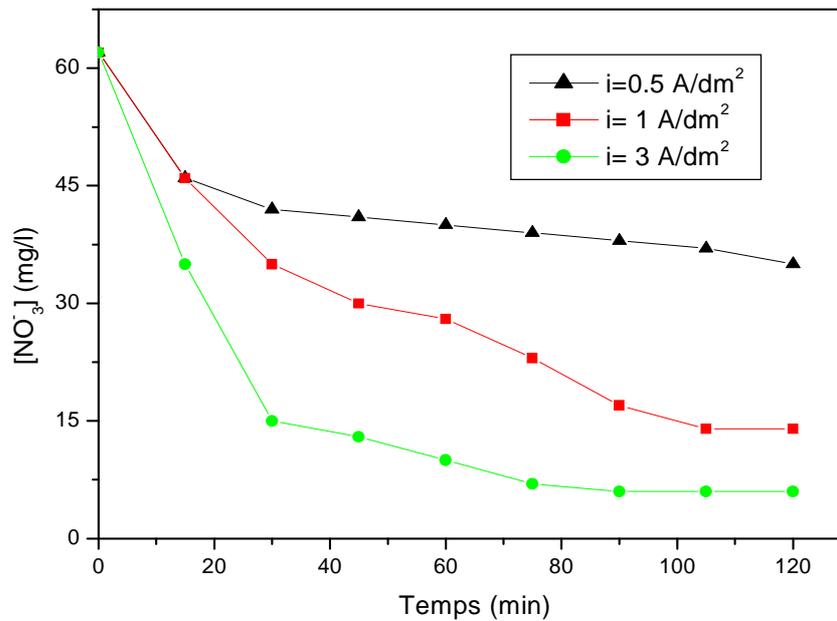
### 3.4 Electrolyse :

L'objet principal de cette étude est de vérifier à l'échelle macroscopique, lors de la réalisation des électrolyses à intensité imposée, la performance d'électrode de cuivre à réduire l'ion nitrate.

Toutes les expériences ont été effectuées dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M+  $\text{NaNO}_3$  0.001 m, sur des solutions fraîchement préparées.

Le suivi analytique réalisé par spectrophotomètre UV nous a permis de calculer le taux de conversion de nitrate (%) qui est défini par la relation suivante :  $(C_0 - C_t) * 100 / C_0$  où  $C_0$  et  $C_t$  sont la concentration de nitrate au début et au temps de l'électrolyse respectivement [79].

#### 3.4.1 Electrolyse réalisée en milieu acide :



**Figure 3.23 :** variation de la concentration de nitrate en fonction du temps d'électrolyse, pour différents densités de courant imposés, sur l'électrode de cuivre.  
 $[\text{NO}_3^-] = 62 \text{ mg/l}$  ;  $S = 50 \text{ cm}^2$

La figure 3.23 représente la variation de la concentration d'ions nitrates en fonction du temps réalisée au cours d'électrolyses de solution contenant 62 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  sur le cuivre, aux densités de courant de  $0.5 \text{ A/dm}^2$ ,  $1 \text{ A/dm}^2$  et  $3 \text{ A/dm}^2$ .

Lors d'électrolyse à  $0.5 \text{ A/dm}^2$ , il apparait que la réduction de nitrate est faible, après 2 heures d'électrolyse la quantité de  $\text{NO}_3^-$  convertie est de 43,64 %. Tandis que pour les densités de courant de  $1 \text{ A/dm}^2$  et  $3 \text{ A/dm}^2$  la réduction est importante et le taux de conversion d'ion nitrate est de 77,41% et 90,32 % respectivement.

Pour une densité de courant imposée de  $3 \text{ A/dm}^2$  nous avons observé une accélération de la destruction de l'ion nitrate durant les premières 30 minutes pour devenir très lente pour le reste d'électrolyse, et la quantité éliminée après 2 heures de temps est 90,82 %.

L'électrolyse réalisée à  $3 \text{ A/dm}^2$  montre qu'un temps d'électrolyse de 30 minutes permet d'obtenir un taux de conversion de 75,80%. On remarque que ce dernier est supérieur au taux de conversion obtenu après 2 heures d'électrolyse à densité de courant de  $1 \text{ A/dm}^2$ . Il ressort que le temps de séjour d'ion nitrate dans la cellule d'électrolyse dépend de la densité de courant nécessaire à sa réduction.

Lors des électrolyses, pour des densités de courant cathodique variant de  $1 \text{ A/dm}^2$  à  $3 \text{ A/dm}^2$ , nous avons observé une augmentation de la température. En effet, l'élévation de la température observée est favorable au déroulement des réactions de réduction.

Par ailleurs, s'il est connu que lors des électrolyses, une élévation de la température favorise la cinétique des réactions électrochimiques et chimiques, elle favorise également la corrosion du métal et l'évaporation de la solution. Ce qui est observé à  $3 \text{ A/dm}^2$  après une heure d'électrolyse. Donc les fortes densités de courant exigeront le refroidissement de la cellule.

Il faut noter que les bulles de gaz observées sur la surface de l'électrode au cours des électrolyses deviennent de plus en plus intensives avec l'augmentation de la densité de courant.

# **Conclusion**

## Conclusion :

L'étude par voltamétrie cyclique de la réduction électrochimique d'ions nitrate à différentes concentrations 0.001M, 0.01 M 0.1 M, et 1 M dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M et NaOH 0.1 M sur l'électrode de cuivre, nous a permis de conclure que la réaction d'électroréduction d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est possible dans les deux milieux .

Dans le milieu acide, l'électroréduction d'ion nitrate se traduit par la présence d'un pic cathodique vers -600 mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl dans KCl saturé. Son observation est claire aux faibles concentrations d'ions nitrate. La réaction d'électroréduction est irréversible et limitée par le transport de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans la solution.

L'électroréduction de nitrate sur l'électrode de cuivre dans un milieu alcalin est certainement à lieu et se traduit par la présence de deux pics cathodiques vers -900 mV et -1200 mV. Cette observation souligne donc la réduction du produit intermédiaire qui est limité par le dégagement d'hydrogène.

La comparaison des voltamogrammes obtenus aux différents milieux indique que la nature du milieu a une influence majeure sur leur allure, ainsi la nature de l'électrode qui a un effet électrocatalytique sur la réaction de l'électroréduction d'ions nitrate. La chronoampérométrie nous a permis de contrôler les courants de réduction de nitrate dans le milieu acide et alcalin. La spectroscopie d'impédances électrochimiques nous a fournie d'importante information sur les mécanismes et les cinétiques réactionnels de l'électroréduction d'ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Les résultats d'électrolyse en mode galvanostatique à différentes densités de courant ; dans l'intervalle 0.5-3 A/dm<sup>2</sup> sont conformes aux résultats de la voltamétrie cyclique qui établit que les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se réduisent sur les électrodes de cuivre. Le taux de conversion d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sur l'électrode peut atteindre 90 % après deux heures d'électrolyse.

Sur l'électrode de cuivre à la densité de courant de 0.5 A/dm<sup>2</sup> le taux n'est que de 40 %. L'intervalle des densités de courant recommandé est de 1 à 3 A/dm<sup>2</sup> la solution se réchauffe et s'évapore.

Ainsi, nous pouvons conclure que l'électroréduction d'ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieu acide et alcalin non seulement possible sur l'électrode de cuivre, mais aussi avec des grands taux de conversion allons jusqu'à 90 %.

Le traitement par électrolyse d'une solution contenant 62 mg/L de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nous a permis d'atteindre des concentrations inférieures au niveau guide en nitrate (25 mg/L) fixé par les directives du conseil des communautés européenne [1].

# **Bibliographie**

## Bibliographie

- [1] **Rodier J., Bazin C., Broutin J-P., Champsaur H., Rodi L.**, 2005. L'analyse de l'eau ; eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Edition Dunod. Paris. 1383p.
- [2] **Fanning J.C.**, 2000. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coordination Chemistry Reviews*. 199, 159-179.
- [3] **Paidar M., Bouzek K., Bergmann H.**, 2002. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate. *Chemical Engineering Journal*. 85, 99-109.
- [4] **Dima G.E., De Vooy A.C.A., Koper M.T.M.**, 2003. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on carbon and transition-metal electrodes in acid solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 554-555. 15-23.
- [5] **Testud F.**, 2006. Les nitrates. Observatoire régional de la santé Rhône-alpes. 16p.
- [6] **Beaudoin N.**, 2006. Caractérisation expérimentale et modélisation des effets des pratiques culturales sur la pollution nitrique d'un aquifère en zone de grande culture – Application au site de Beuyères (02). thèse. Agronomie et environnement. INAPG-INRA. Laon. 211p.
- [7] **Viavattene C.**, 2006. Exploitation socio-économique de la modélisation souterraine du transfert des nitrates à l'échelle du bassin de la Seine. Thèse. Hydrologie et hydrogéologie Quantitatives. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 309p.
- [8] **Ratel M.O., Dbrieu C.**, 2002. Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique FNDAE, hors série N°4-Office International de l'eau. 71p.
- [9] **Gaudreau D., Mercier M.**, 1998. La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural. Direction de la santé publique de la Montérégie. 38p.
- [10] **Mhjoubi R.**, 2002. Intérêt de l'imposition des écotaxes sur la pollution azotée en France : analyse sur un modèle agro-économique dans la région du Tarn-et-Garonne. Mémoire de recherche pour le DEA « Economie du développement agricole, agro-alimentaire et rural ». Université Montpellier I. ENSAM.
- [11] **Carmona G.**, 2005. Modèles de simulation de l'agriculture d'un versant : Application au bassin Aveyron-Lère. Série "Master of Science" N°77.
- [12] **Miquel G.**, 2003. Rapport sur la qualité de l'eau de l'assainissement en France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. 193p.
- [13] **Calvet R.**, 2003. Le sol propriétés et fonctions. Tome 2 : phénomènes physiques et chimiques applications agronomiques et environnementales. Edition France agricole. Dunod. Paris. 511p.
- [14] **Recours S., Nicolardot B., Simon J-C.**, 1997. Le cycle de l'azote dans les sols et la qualité des eaux souterraines. Edition INRA.
- [15] **Nemeth I.**, 2001. Devenir de l'azote sous irrigation gravitaire – Application au cas d'un périmètre irrigué au Mexique. Sciences et techniques du Languedoc. Université de Montpellier II. 260p.
- [16] **Martin C.**, 2003. Mécanismes hydrologiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants agricoles ; Approche expérimentale, Thèse. Sciences de la Terre de l'université de Rennes I, 267p.
- [17] **Grosclaude G. (coord.)**, 1999. L'eau, Tome 2. Usage et polluants. Édition INRA. 210p.
- [18] **Stafford G., Smith S.J.**, 1972. Nitrogen mineralisation potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36, 465-472.
- [19] **Coyne M.**, 1999. Soil microbiology, an exploratory approach. Delmar publishers. An International Thompson Publishing Company.
- [20] **Andersen M.K., Jensen L.S.**, 2001. Low soil temperature effects on short-term gross N mineralisation-immobilisation turnover after incorporation of a green manure. *Soil Biology & Biochemistry*. 33, 511-521.
- [21] **Stevenson F.J., Cole M.A.**, 1999. Cycles of soils, Carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. John Wiley & Sons. Inc. New York.
- [22] **Chapdelaine M-C.**, 1992. Contamination des eaux souterraines par les nitrates. Mémoire de maîtrise. Université du Québec.

- [23] **Girard M-C., Walter C., Rémy J-C., Berthelin J., Morel J-L.,** 2005. Sols et Environnement. Édition Dunod. France. 816p.
- [24] **Robert M., Chenu C.,** 1992. Soil biochemistry. Stotzky and Bollag Edition Dekker publ. 7, 307-404.
- [25] **Sommet de JOHANNESBURG.,** 2002. Profil de L'Algérie. Nations Unies. 79p.
- [26] **Zilliox L., Schenck C., Kobus H., Huwe B.,** 1990. Pollution par les nitrates : quels remèdes ? Supplément la Recherche. 227, 18-21.
- [27] **Mariotti A.,** 1998. Nitrate : un polluant de longue durée. Pour la Science. 249p.
- [28] **Duchaufour P.,** 2001. Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement. Édition Dunod. Paris. 331p.
- [29] **Roux J.C.,** 1995. The evolution of groundwater quality in France : perspectives for enduring use for human consumption. The Science of the Total Environment. 171. 3-16.
- [30] **Banton O., Chapdelaine M.C., Larocque M., Trépanier L.,** 1992. Évaluation des pertes de composés azotés dans mes eaux souterraines lors de l'épandage de fumiers et lisiers. Développement d'un outil d'évaluation. Rapport d'étape n° 2 (No-R-349). Institut National de la Recherche Scientifique, INRS-eau. 75p.
- [31] **Prunty L. et Greenland R.,** 1997. Nitrate leaching using two potato-corn N-fertilizer plans on sandy soil. Agric. Ecosys. Envir. 65, 1-13.
- [32] **webb J., Sylvester-Bradley R., Seeney F.M.,** 1997. The effect of site and season on the fate of nitrogen residues from root crops grown on sandy soils. J. Agric. Sci. (Camb). 128, 445-460.
- [33] **Asselin R.,** 1990. Combien avez-vous perdu de nitrates l'an dernier ? Terre de Chez-nous. 10(5), 42-52.
- [34] **Gangbazo G., Piché I., Mc-Cormack R., Dion J.,** 1995. Contamination des eaux souterraines par les nitrates à St-Bernard de Beauce. MEF. 16p.
- [35] **Brusson N., Mary B.,** 1999. STICS version 4.0 : notice des concepts formalismes. INRA. 60p.
- [36] **Asselin R.,** 1993. Le lessivage des nitrates : brève revue de littérature. MAPAQ-Région des Bois-France. 23p.
- [37] **fan A.M., Willhite., Book S. A.,** 1987. Evaluation of the nitrate drinking water standard with reference to infant methemoglobinemia and potential reproductive toxicity. Regul Toxicol Phamacol. 7(2), 135-148.
- [38] **Bryson P.D.,** 1996. Drugs and toxins causing methemoglobinemia, In Comprehensive review in toxicology for emergency clinicians Taylor & Francis. Washington.
- [39] **Curry S.,** 1982. Metemoglobinemia, Ann Emerg Med. 11 (4), 214-221.
- [40] **Levallois P., Phaneuf D.,** 1992. Risques associés à la contamination de l'eau potable par les nitrates. Bulletin d'information en santé environnementale. 3 (3), 1-3.
- [41] **Knobeloch L., Salna B., Hogan A., Postle J., Anderson. H.,** 2000. Blue babies and nitrate-contaminated well water. Environ Health L'erspect. 108 (7), 675-678.
- [42] **Johnson C.J., Kross C.B.,** 1990. Continuing importance of nitrate contamination of groundwater and wells in rural areas. American Journal of Industrial Medecine. 18, 449-456.
- [43] **Casarett and Doull's.,** 1986. Toxicology : The Basic Science of Poisons. Edition. Macmillan Publishing Company. 974p.
- [44] **Van Maanen J.M.S., Welle I.J., Hageman G., Dallinga J.W., Mertens P.L.J.M., Kleinjans J.C.S.,** 1996. Nitrate contamination of Drinking water : Relationship with HPRT Variant frequency in Iymphocyte DNA and urinary excretion of N-nitrosamines. Environmental Health Perspectives. 105 (5), 522-528.
- [45] **Gulis G., Czompolyova M., Cerhan J.R.,** 2002. An ecologic study of nitrate in municipal drinking water and cancer incidence in Trnava district. Slovakia. Environmental. Research. 88 (3), 182-187.

- [46] **Renou S.**, 2006. Analyse de cycle de vie appliquée aux systèmes de traitement des eaux usées. Thèse. École Nationale supérieure des Industries Chimiques. Polytechnique de Lorraine. Lorraine 259p.
- [47] **Hassani M.I.**, 2006. Rules concerning the protection of the water catchments designed for the human consumption in the Maghreb countries ; mediterranean document on groundwater. 8p.
- [48] **De Marsily G.**, 2006. Les eaux continentales. Rapport sur la Science et la Technologie N°25. Académie des sciences. EDP. Sciences. France. 256p.
- [49] **Henry Y.**, 1999. Démonstration de faisabilité de la Nitrification et de la Dénitrification d'un lixiviat de lieu d'enfouissement sanitaire avec de la tourbe granulaire. Mémoire. École Polytechnique. Université de Montréal. 258p.
- [50] **Bougard D.**, 2004. Traitement biologique d'effluents azotés avec arrêt de la nitrification au stade nitrite. Thèse. École Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier. 236p.
- [51] **La planche A., Patris T., Bourbigot M.M., Jacq E.**, 1994. La dénitrification biologique des eaux de surface. Congrès journées information eau. 25p.
- [52] **Benckiser G., Goswami N., Ottow J-C., Thauer R-K., Trolldenier G.**, 1990. Mitteilungen DBG. 60, 1-420.
- [53] **Mahne I., Princic A., Megusar F.**, 1996. Nitrification / Denitrification in Nitrogen Hia-Strength Liquid Wastes. Water Research. 30 (9), 2107-2111.
- [54] **Kniwles R.**, 1982. Denitrification Microbiological Reviews. 46 (1), 43-70.
- [55] **Beline F.**, 2001. Le traitement biologique aérobie du lisier de porc Les transformations de l'azote et les émissions gazeuses polluantes. Études équipements pour l'eau et l'environnement-26. Édition Cemagref. 133p.
- [56] **Liu J., Wang B.**, 1996. Removal of Nitrogen from Coal Gasification and Coke Plant Wastewaters in A\*/ O Submerged Biofilm-Activated sludge (SBF-AS) Hybrid System Water Science and Technology. 34(11), 253-260.
- [57] **Khalil K.**, 2003. Émissions de N<sub>2</sub>O par nitrification et dénitrification à l'échelle de la motte de sol : effet de la structure du sol, de l'aération et des activités microbiennes. Thèse Science de la Terre. Université Paris 6. 226p.
- [58] **Tiedje J. M.**, 1988. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. In : Zehnder AJB (ed) Biology of anaerobie microorganisms. Jhon Wiley and Sons. New York.
- [59] **Dommergues Y., Mangenot F.**, 1970. Écologie Microbienne du sol. Édition Masson et Cie.Paris.
- [60] **Darbi A., Viraraghavan T., Corkal D., Butler R.**, 2000. Élimination des nitrates de l'eau potable. 9° Conférence national sur l'eau potable. Saskatchewan. Canada.
- [61] **Memotec N°7.**, 2006. L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable.
- [62] **Desjardins R.**, 1997. Le traitement des eaux. Édition de l'école polytechnique de Montréal. Canada. 304p.
- [63] **Belkahia A., Renard F.**, 1999. Dessalement de l'eau de mer par congélation. Université. La Rochelle. 12p.
- [64] **Jacquet Violleau V.**, 1999. Déminéralisation par Électrodialyse en présence d'un complexant. Application au Lactoserum. Thèse. Institut National Polytechnique de Toulouse. 130p.
- [65] **Groupe scientifique sur l'eau .**, 2003. Nitrates/ Nitrites. Dans Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine. Institut national de santé publique du Québec. 12p.
- [66] **Berland J-M., Juery C.**, 2002. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. Document technique FNDAE. Hors série N°14- Office International de l'Eau. 71p.
- [67] **Antropov L.**, 1997. Électrochimie théorique. Édition Mir. Moscou. 644p.
- [68] **Kursner J-D.**, 1975. Étude de la réduction électrochimique des composés NITRO-2. AZOBENZENE pour une application industrielle. Thèse. École Polytechnique Fédérale de Lausanne ;

- [69] **De Groot M.T., Koper M.T.M.**, 2004. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 562, 81-94.
- [70] **Windet. H., Kreysa. G.**, 2001. Génie électrochimique principes et procédés. Édition Dunod. Paris. 386p.
- [71] **Atkins P.W.**, 2000. Chimie Physique. Édition De Boeck Université. Paris. 1015p.
- [72] **Hubert H. Girault.**, 2001. Électrochimie physique et analytique. Édition Presse Polytechniques et Universitaires Romandes. 449p.
- [73] **Carron V.**, 2000. Édition du mécanisme d'oxydation des formes dissoutes du ruthénium dans les solutions d'acide nitrique. Thèse. Matériaux et Génie des Procédés. Université. Grenoble I. 258p.
- [74] **Sidney F.A. Kettel.**, 1999. Physico-Chimie Inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination. Édition De Boeck Université. Paris.
- [75] **Griessen C.**, 1985. Contribution à l'étude de l'oxydation électrochimique du Mn (II) en Mn (III) en milieu sulfurique concentré ; influences de Ag (I) comme catalyseur et de substances organiques en faible quantité. Thèse. École Polytechnique Fédérale de Lausanne. 194p.
- [76] **Chanfreau M.S.**, 2005. Mise au point d'un procédé de carboxylation par électrosynthèse en milieu CO<sub>2</sub> sous pression et application en chimie fine. Thèse. Science des Procédés. Institut national polytechnique de toulouse. 251p.
- [77] **Chatrousse A.P., Coutry A., Deniau I., Gaillon L., Huche M., Lair V., Lelievre J., Turmine M., Tzinmann M., Varenne A.**, 2005. Chimie en solution, électrochimie et thermodynamique. École Nationale Supérieure de Chimie de Paris. 91p.
- [78] **Franck R.**, 2002. Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques. Édition CRDP d'Aquitaine. France.
- [79] **Reyter D., Chamoulaud G., Bélanger D., Roue L.**, 2006. Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high- energy ball milling. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 596, 13-24.
- [80] **Choe S., Liljestrands H.M., Khima J.**, 2004. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes. *Applied Geochemistry*. 19, 335-342.
- [81] **Gordon C.C., Yang., Lee H.M.**, 2005. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron : Kinetics and pathways. *Water Research*. 39, 884-894.
- [82] **Cheng I.F., Muftikian R., Fernando Q., Korte N.**, 1997. Reduction of nitrate to ammonia by zero- valent iron. *Chemosphere*. 35, 2689- 2695.
- [83] **Dash B.P., Chaudhari S.**, 2005. Electrochemical denitrification of simulated ground water. *Water Research*. 39, 4065- 4072.
- [84] **Hung C.P., Wang H.W. et Chiu P.C.**, 1997. Nitrate reduction by metallic iron. *Water. Res.* 32, 2257- 2264.
- [85] **M.T. de Groot , M.T.M Koper**, *J ELETROANAL.chem.*562(2004)81
- [86] **K.J.Vetter**, *Z.Physick. Chem.*192(1950)199
- [87] **K.J.Vetter**, *Elektrochem.*63(1959)1189
- [88] **G.Schmid,Z**, *Elektrochem.*63(1959)1183
- [89] **G.Schmid,Z**, *Elektrochem.*65(1961)531
- [88] **G.Schmid,Z**, *Elektrochem.*63(1959)1183
- [90] **David, Daniel B, lionel R**, 2008. Study of electroduction of nitrate on copper in alkaline solution
- [91] **S.M.Park,J. –S.Yoo**. *Anal.chem.*75(2003)455A
- [92] **LANDOLT.D.** Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Lausanne; Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993, 533p. ISBN2-88074-245-5.
- [93] **W.Sheider**, *j phys.*, 1974, 79, 127
- [94] **K.Juttner**, *electrochim.Acta*, 1990, 35, 1501
- [95] **M.Schweickert, W.J.Lorenz and .H. Friedburg.J.** *Elektrochem.Soc.*, 1982, 127, 169363(1959)1183