



Mémoire/Full paper

Dégradation photocatalytique des ions ammonium en présence de TiO₂ dopé

Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO₂

Mohamad Ali Al Sawah^a, Dominique Richard^{a,*}, Claude De Bellefon^a,
Jean-Marc Chovelon^b, Corinne Ferronato^b

^a CNRS-CPE, laboratoire de génie des procédés catalytiques, université de Lyon, institut de chimie de Lyon, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, BP 82077, 69616 Villeurbanne cedex, France

^b Université de Lyon, institut de chimie de Lyon, IRCELYON, CNRS-université Lyon-1, 2, avenue A.-Einstein, 69100 Villeurbanne, France

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 2 juin 2009

Accepté après révision le 7 décembre 2009

Disponible sur internet le 22 janvier 2010

Mots clés :

Ammonium

Oxydation photocatalytique

TiO₂ dopé

Nitrate

Keywords:

Ammonium

Photocatalytic oxidation

Doped TiO₂

Nitrate

RÉSUMÉ

Pour le traitement de l'eau contre les composés azotés nocifs (NH₄⁺, NO₂⁻ et NO₃⁻), une nouvelle approche est envisagée basée sur le couplage de deux réactions catalytiques ; l'hydrogénation de NO₃⁻ et NO₂⁻ et la photoxydation de NH₄⁺. Le présent travail est consacré à l'étude de la dégradation photocatalytique de NH₃/NH₄⁺. L'effet d'ajouts métalliques sur l'activité et la sélectivité du photocatalyseur à base de TiO₂ en suspension a été évalué. L'effet du pH, de la teneur en TiO₂, de la température et la concentration en ammoniac et en hydroxyde sur l'activité photocatalytique ont été mesurés.

© 2009 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

ABSTRACT

A new process is proposed for the treatment of the nitrogenous compounds (NH₄⁺, NO₂⁻ et NO₃⁻) in water, based upon the coupling of two catalytic reactions: the hydrogenation of NO₃⁻ and NO₂⁻ and the photooxidation of NH₄⁺. The present work is aimed at the study of the photooxidation part of the process. The effect of metals upon the activity and selectivity of TiO₂-based photocatalysts is investigated. The effect of pH, amount of TiO₂, temperature and concentration of ammonium and hydroxide ions on the photocatalytic activity and selectivity have been measured.

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

De nombreuses activités humaines (agricoles ou industrielles) conduisent à la pollution de l'eau par des composés azotés tels que NH₄⁺, NO₂⁻ et NO₃⁻. Les effets néfastes tant sur l'homme (méthémoglobinémie et carcinogénèse) que sur l'environnement (eutrophisation) de ces composés imposent de traiter l'eau ainsi polluée afin d'abaisser leur teneur en dessous des seuils autorisés.

L'hydrogénation catalytique des ions NO₃⁻ et NO₂⁻ a fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières années [1] et de nombreuses formulations catalytiques à base de catalyseur au Pd ont été proposées, la plus performante étant un système Pd-Cu. Toutefois, une sélectivité insuffisante en N₂ lors de la réduction des nitrates est le principal obstacle au développement d'un procédé d'élimination des nitrates basé sur cette technique. Pour résoudre ce problème, nous proposons un nouveau procédé catalytique, combinant deux étapes catalytiques (Fig. 1) :

- l'hydrogénation catalytique de NO₃⁻ avec formation de N₂ et de NH₄⁺ ;

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : dri@lgpc.cpe.fr (D. Richard).

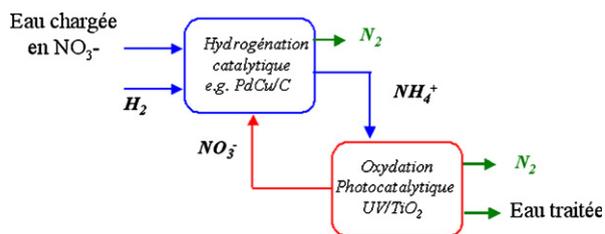


Fig. 1. Principe du procédé à recirculation combinant hydrogénation et photoxydation.

- l'oxydation photocatalytique de NH_4^+ conduisant à la reformation de NO_3^- afin d'abaisser, grâce à la transformation partielle lors de chaque cycle des ions azotés en N_2 , la concentration des nitrates en dessous de la norme sans dépasser le taux maximum permis pour l'ammonium et pour les nitrites.

Les données disponibles montrent qu'il existe des catalyseurs d'hydrogénation suffisamment performants, i.e., conduisant à un rendement supérieur à 50 % en azote. Par ailleurs, l'oxydation photocatalytique de l'ammonium NH_4^+ a également été étudiée [2–4]. Cependant, si les meilleurs résultats en hydrogénation sont obtenus en milieu acide, ceux pour la photocatalyse le sont en milieu basique. Il convient donc de trouver des conditions et/ou des catalyseurs efficaces à un pH proche de 7 qui ne nécessiterait pas d'addition d'agents régulateurs de pH (soude et/ou acide).

L'ion ammonium est un des polluants les plus nocifs dans les eaux, en raison de son seuil de toxicité bas (teneur maximale autorisée dans les rejets : 0,5 mg/L).

Il existe plusieurs méthodes pour enlever les NH_4^+ / NH_3 de l'eau, comme l'osmose inverse et l'échange d'ion. Ces deux procédés physicochimiques ont pour inconvénient que les ammoniums sont extraits de l'eau, mais non éliminés. La nitrification biologique est très utilisée pour le traitement d'eaux, mais nécessite des temps de contact importants. En effet, cette réaction est lente et pour cela il est nécessaire d'employer des installations grandes et coûteuses [5].

L'oxydation photocatalytique est une technique qui présente certains avantages pour le traitement d'eau du fait qu'elle utilise TiO_2 , un catalyseur bon marché, stable et non toxique [2]. En outre, comme il a été montré que le rayonnement solaire peut être utilisé pour la photocata-

lyse, le traitement de l'eau selon cette technique peut devenir économiquement compétitif [3].

La photocatalyse hétérogène pour le traitement de NH_3 gazeux ou de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dans l'eau fait l'objet de recherche. Ainsi Mozzanega et al. [6] ont rapporté la décomposition photocatalytique de NH_3 gazeux lors de l'utilisation de différents oxydes métalliques (y compris TiO_2). Harrison [7] a étudié la décomposition de NH_4NO_2 sous irradiation UV et proposé un mécanisme rendant compte de l'effet du pH sur la vitesse de dégradation. Wang [4] a constaté qu'une dégradation de NH_3 en présence du photocatalyseur ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) en milieu acide et une dégradation de NH_3 sans photocatalyseur en milieu basique avec rayonnement était possible. Il a remarqué que la vitesse d'oxydation photocatalytique de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ la plus élevée est atteinte à pH alcalin en raison de la dépendance du pH de la charge de surface de TiO_2 . Toutefois, les activités rapportées dans la littérature demeurent faibles et il est nécessaire d'obtenir des photocatalyseurs plus performants afin de réaliser la destruction des ions ammonium dans des temps plus courts.

Les objectifs du présent travail sont :

- comprendre l'influence de pH sur la réaction afin de vérifier l'existence d'un domaine de condition opératoire compatible avec le pH du milieu réactionnel issu de l'étape d'hydrogénation catalytique de NO_3^- ;
- étudier l'effet de l'ajout de métaux déposés sur TiO_2 sur l'activité et la sélectivité du photocatalyseur.

2. Partie expérimentale

2.1. Dépôt de métal sur TiO_2

Les catalyseurs M/TiO_2 ont été préparés par imprégnation de TiO_2 (Degussa P25, $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en suspension dans de l'eau permutée ($50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) par la quantité de complexe métallique nécessaire pour obtenir une teneur en de métal imprégné de 3 % massique. La suspension est concentrée à sec en évaporateur rotatif à 80°C durant huit heures, puis le solide imprégné est séché dans un four à 120°C durant deux heures. Le solide est ensuite réduit sous hydrogène ($20 \text{ mL}/\text{min}$) à 300°C durant 15 heures, les montée et descente en température étant effectuées sous balayage de N_2 . Les sels métalliques précurseurs et les solides préparés figurent dans le Tableau 1. Les catalyseurs Au/TiO_2 sont préparés par réduction de HAuCl_4 par

Tableau 1
Précurseurs utilisés et catalyseurs préparés.

Catalyseur	Méthode	Précurseur	Fournisseur
Pt/ TiO_2 (3 %)	Imprégnation	$\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2$	Strem
Ni/ TiO_2 (3 %)	Imprégnation	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Zn/ TiO_2 (3 %)	Imprégnation	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros
Cr/ TiO_2 (3 %)	Imprégnation	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Fe/ TiO_2 (3 %)	Imprégnation	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros
Au/ TiO_2 (1 %)	Réduction/adsorption	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Au/ TiO_2 (3 %)	Réduction/adsorption	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Pd-Cu/ TiO_2 (5–1,5 %)	Coimprégnation	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Alfa Aesar-Aldrich

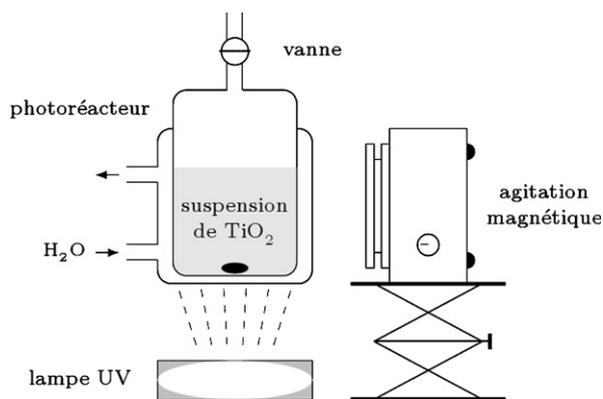


Fig. 2. Schéma du montage.

NaBH_4 en présence de PVA, suivi par adsorption sur TiO_2 , selon la méthode de Comotti et al. [8]. Le catalyseur Pd-Cu/ TiO_2 est préparé par co-imprégnation [9] de sels de ces métaux suivie d'évaporation sous vide et de réduction sous courant d'hydrogène.

Les solutions d'ammonium ont été préparées soit à partir de solutions concentrées de NH_4OH (Fluka, solution à 25 % massique), soit à partir de NH_4Cl (Janssen) dissous dans l'eau permutée.

2.2. Le photoréacteur

Toutes les irradiations ont été réalisées à l'aide d'un photoréacteur en pyrex (volume 60 cm^3), contenant 25 cm^3 de solution ammoniacale et TiO_2 en suspension et équipé :

- d'une agitation magnétique permettant l'homogénéisation de la solution et une bonne dispersion de TiO_2 ;
- d'un système de circulation d'eau permettant fixer la température de réaction.

La source lumineuse utilisée est une lampe HPK PHILIPS 125 W dont le spectre d'émission s'étend de 240 à 440 nm, qui est refroidie par circulation d'eau (Fig. 2).

2.3. Analyse par chromatographie ionique

L'analyse des ions présents en solution (NO_3^- , NO_2^- et NH_4^+) est réalisée par chromatographie ionique (IC 1000, Dionex) en utilisant une colonne AS23 pour le dosage des anions et une colonne CS12A pour le dosage des cations.

3. Résultats et discussion

3.1. Influence du pH sur les performances du catalyseur

Dans un premier temps, nous avons confirmé que la dégradation photocatalytique de NH_4^+ dans l'eau peut être réalisée en employant TiO_2 en suspension à pH initial élevé (pH ~ 10), qui est le pH de la solution de sortie du réacteur d'hydrogénation. On observe au fur et à mesure de l'avancement de la réaction une diminution du pH et de

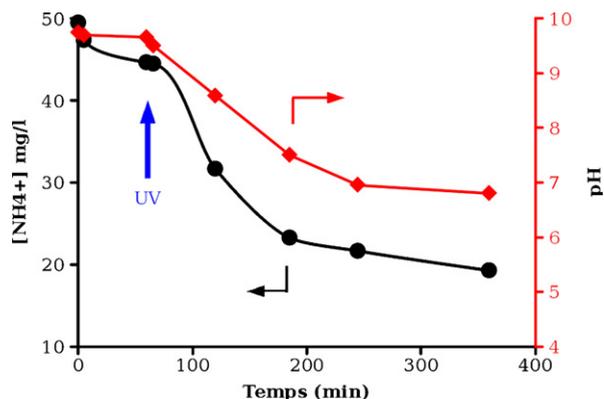


Fig. 3. Évolution de la teneur en NH_4^+ et du pH lors de l'irradiation en présence de TiO_2 (conditions de réaction : $\text{NH}_4^+ = 50\text{ mg/L}$; $m_{\text{cata}} = 40\text{ mg}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $P = 0,1\text{ MPa}$).

la vitesse de réaction (Fig. 3). La conversion ($X_{\text{NH}_4^+}$) atteinte après cinq heures est d'environ 60 %, et l'on observe qu'à pH inférieur à 7, la vitesse de disparition de NH_4^+ devient très faible.

Le pH est ainsi un paramètre ayant un effet important pour l'oxydation photocatalytique de NH_4^+ . Afin d'étudier son influence sur la vitesse de cette réaction, des essais ont été réalisés à quatre valeurs (3 ; 7,5 ; 10 ; 12,5) de $\text{pH}_{\text{initial}}$ fixé par ajout soit d'acide chlorhydrique, soit de soude. La Fig. 4 montre que la vitesse d'oxydation de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est très faible à pH 3. Pour un $\text{pH}_{\text{initial}}$ de 7,5, l'oxydation photocatalytique de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a lieu mais demeure lente. À pH supérieur la réaction est plus rapide et l'on obtient la même valeur de vitesse initiale à pH 10 et 12,5.

L'avancement de la réaction s'accompagne d'une diminution de pH (Tableau 2) qui conduit à une diminution de la vitesse de réaction. Ainsi, alors que les essais réalisés à pH 10 et 12,5 présentent la même vitesse initiale, la conversion après cinq heures d'irradiation est de 45 % à pH 10 et de 60 % à pH 12,5. En effet, plus le $\text{pH}_{\text{initial}}$ est élevé, plus l'avancement de la photoxydation de NH_4^+ sera élevé avant qu'elle ne s'arrête lorsque le pH devient trop bas. Le pH doit donc être maintenu au-dessus de 7,5 pour notre application.

3.2. Performance des catalyseurs Metal/ TiO_2

Les différents photocatalyseurs à base de TiO_2 dopé par des métaux de transition ont été évalués pour l'oxydation d'une solution d'ammoniacale à 50 mg/L, soit à un pH initial de 10,3.

3.2.1. Effet de l'ajout de métal sur la conversion

La Fig. 5 présente la conversion obtenue après cinq heures d'irradiation, ainsi que le pH final observé. On observe qu'un des photocatalyseurs (Au/TiO_2) présente une activité moindre que le photocatalyseur de référence (TiO_2 non dopé), d'autres présentant une activité supérieure ($\text{Zn}/\text{TiO}_2 > \text{Ni}/\text{TiO}_2 > \text{Fe}/\text{TiO}_2$), les autres présentant des activités très proches de celle de TiO_2 . La conversion obtenue varie entre 40 et 55 % selon les catalyseurs, il s'agit donc d'écartes faibles. En revanche, les écartes de pH après cinq heures d'irradiation sont plus importants, puisque le

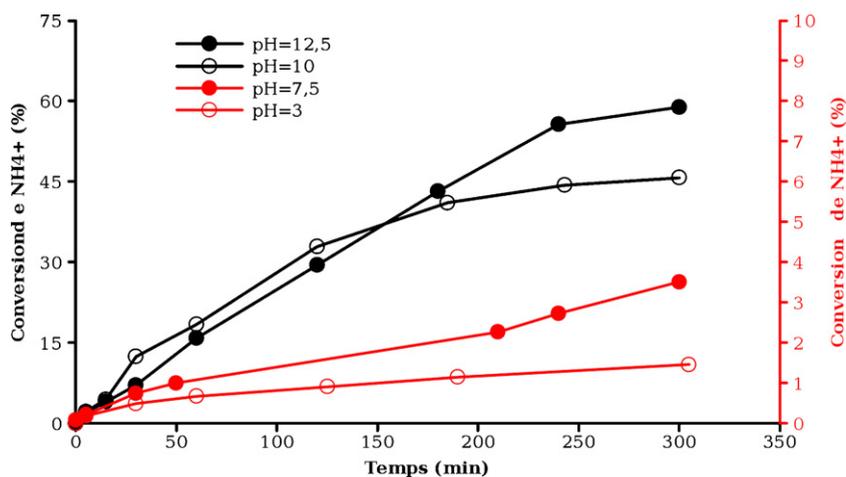


Fig. 4. Effet du pH sur la destruction de NH_4^+ en présence de TiO_2 (axe de gauche $\text{pH} = 10$ et $12,5$; axe de droite $\text{pH} = 3$ et $7,5$).

Tableau 2

Vitesse initiale et pH_{final} après cinq heures de photooxydation de NH_4^+ en présence de TiO_2 .

$\text{pH}_{\text{initial}}$	V_{initiale} (mol/L.min $g_{\text{catalyseur}}$)	pH_{final}
3	$2,3 \times 10^{-5}$	2,6
7,5	$5,2 \times 10^{-5}$	5,9
10	$3,3 \times 10^{-4}$	6,9
12,5	$3,7 \times 10^{-4}$	8,9

pH_{final} observé varie selon les photocatalyseurs entre 6,4 et 8,5, sans que l'on puisse établir de relation simple entre l'activité et le pH_{final} comme le montre la Fig. 5. L'évolution du point isoélectrique en fonction de la teneur en dopant pourrait éventuellement expliquer ces observations car celui-ci peut baisser lors de traitements thermiques [10] de TiO_2 lors de la réduction du précurseur métallique.

La diminution de la vitesse de photooxydation observée dans le cas des deux catalyseurs dopés à l'or peut s'expliquer par un effet d'écran dû au masquage de la surface de TiO_2 par les particules métalliques [11,12],

puisque pour ce métal l'activité diminue sensiblement lorsque la teneur en métal augmente de 1 à 3 %.

Par ailleurs, les catalyseurs TiO_2 dopé par Zn, Ni et Fe semblent présenter une activité légèrement supérieure, ce qui peut s'expliquer par la capacité du métal à récupérer des électrons ou des trous sur la surface de BC ou BV réduisant, de cette façon, la recombinaison non désirée électron/trou dans TiO_2 [4,11,12]. Dans le cas de TiO_2 dopé au Zn, Li et al. [13] attribuent l'effet favorable du dopant sur l'activité à la position respective des BV de ZnO et de TiO_2 .

3.2.2. Effet de l'ajout de métal sur la sélectivité

La Fig. 6 montre que la sélectivité peut varier de façon importante en fonction de la nature de métal déposé sur TiO_2 . Les teneurs en NO_3^- et NO_2^- sont obtenues par chromatographie ionique et celle en N_2 par différence. En se basant sur la sélectivité en N_2 (sous réserve d'une mesure directe de N_2 formé), on observe que les catalyseurs Ni/ TiO_2 et Fe/ TiO_2 sont ceux qui produisent

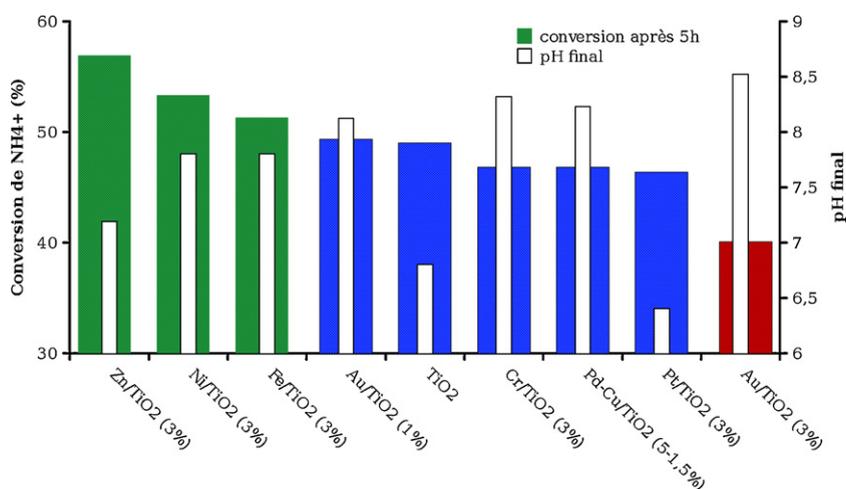


Fig. 5. Comparaison des différents photocatalyseurs pour l'oxydation de l'ammoniaque ($[\text{NH}_4^+] = 50 \text{ mg/L}$ ($2,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), $m_{\text{cat}} = 60 \text{ mg}$, température et pression normale).

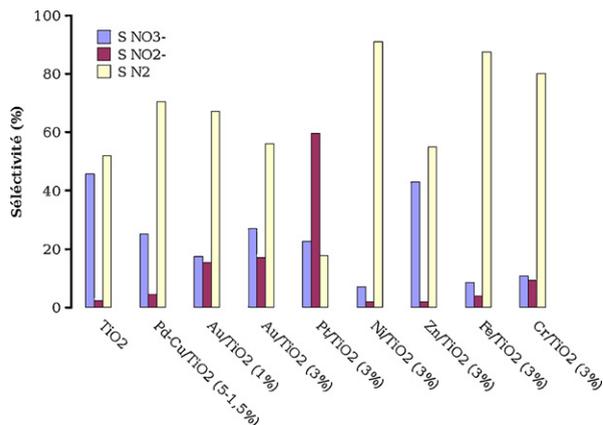


Fig. 6. Sélectivité de la photooxydation de NH_4^+ en présence de différents photocatalyseurs à avancement similaire (40 à 55 %).

le moins d'anions oxydés qu'il faudra ensuite réduire par hydrogénation catalytique. Ces photocatalyseurs permettant de transformer préférentiellement les ions NH_4^+ en azote moléculaire sont les plus performants pour le procédé envisagé.

3.3. Conditions de réaction

Après avoir étudié les effets du milieu réactionnel et de la nature du photocatalyseur, l'influence des conditions de réaction sur la dégradation des ions ammonium a été mesurée.

3.3.1. Effet de la masse de catalyseur

La Fig. 7 présente le résultat de l'étude menée pour déterminer l'effet de la masse de catalyseur sur la conversion de NH_4^+ . On observe dans les conditions de réaction utilisées, qu'il existe une masse optimale (proche de 40 mg) conduisant à une destruction de 60 % des ions ammonium en cinq heures. S'agissant d'une réaction mettant en jeu un catalyseur hétérogène en suspension,

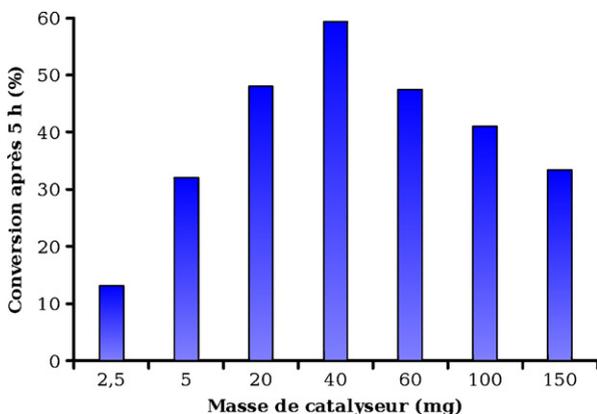


Fig. 7. Effet de la masse de catalyseur sur la conversion après 6 h d'irradiation pour le catalyseur Zn/TiO₂ (conditions de réaction : $[\text{NH}_4^+] = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 10,3$).

l'existence d'une masse optimale de catalyseur assurant la conversion la plus élevée dans un temps fixé, s'explique simplement car :

- pour les faibles quantités de catalyseur, la conversion augmente avec la masse de photocatalyseur ;
- pour les quantités élevées de catalyseur, le masquage d'une partie du photocatalyseur par les particules en suspension empêche l'absorption des photons par le photocatalyseur et conduit à une décroissance de la conversion avec l'augmentation de la masse de photocatalyseur.

3.3.2. Effet de la température

L'effet de la température sur les photocatalyseurs les plus performants a été étudié dans entre 15 et 60 °C. Pour le photocatalyseur TiO₂ non dopé, une très faible dépendance de la température sur l'efficacité de dégradation est observée. Dans le cas des photocatalyseurs dopés par les métaux comme Ni/TiO₂ et Zn/TiO₂, l'augmentation de la conversion lorsque la température augmente est plus importante. La Fig. 8 portant le logarithme de la vitesse initiale en fonction de l'inverse de la température permet de définir une énergie d'activation apparente E_a de 5,4 kJ/mol pour TiO₂, de 8,0 kJ/mol pour Ni/TiO₂ et de 8,2 kJ/mol pour Zn/TiO₂.

Cette observation suggère un changement de mécanisme pour les photocatalyseurs dopés en métal. Si l'on décrit le mécanisme de la photooxydation en utilisant un formalisme de type Langmuir-Hinshelwood, le terme d'adsorption présent au dénominateur va peu dépendre de la température et la vitesse de dégradation de NH_4^+ sera peu sensible à la température [3] dans le cas de TiO₂ non dopé. La présence de particules métallique dans le cas de Ni/TiO₂ ou Zn/TiO₂ peut faciliter l'adsorption des réactifs et des produits et conduire à un terme d'adsorption plus fortement dépendant de la température selon le mécanisme décrit par Herrmann [12] pour la photocatalyse en présence de catalyseurs bifonctionnels comme Pt/TiO₂. Des travaux visant à déterminer les chaleurs d'adsorption des espèces NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- et O_2 sur les catalyseurs TiO₂ et TiO₂ dopés sont nécessaires pour confirmer cette analyse.

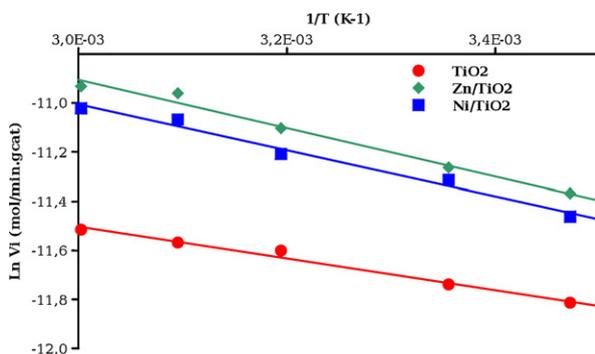


Fig. 8. Effet de la température sur la dégradation de NH_4^+ en présence de catalyseurs TiO₂, Ni/TiO₂ et Zn/TiO₂ (conditions de réaction : $[\text{NH}_4^+] = 50 \text{ mg/L}$, $m_{\text{cata}} = 60 \text{ mg}$, $\text{pH}_i = 10,3$, $P_{\text{atm}} = 0,1 \text{ MPa}$).

4. Conclusion

Au cours de ce travail, il a été montré que :

- la dégradation photocatalytique de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dans l'eau en présence de TiO_2 comme photocatalyseur est possible en milieu alcalin ;
- l'ajout d'un métal peut augmenter l'activité du photocatalyseur, en particulier l'ajout de Zn, Fe ou Ni ;
- les différents photocatalyseurs Métal/ TiO_2 présentent des sélectivités très différentes : Ni/ TiO_2 et Fe/ TiO_2 sont ceux qui produisent le plus d'azote moléculaire.

Nous avons pu obtenir des photocatalyseurs :

- actifs avec des temps caractéristiques comparables à ceux de la réaction d'hydrogénation ;
- sélectifs puisque transformant une partie des ions NH_4^+ en N_2 ;
- fonctionnant dans des conditions de pH compatibles avec celles de la réaction d'hydrogénation et le respect des normes de rejet ($6,5 < \text{pH} < 9$).

Ainsi, à un pH de 10 et avec des suspensions de Zn (3 %) / TiO_2 , un rendement de dégradation de 60 % est obtenu après cinq heures et moins de 34 % de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ converti est transformé en NO_3^- le reste étant attribué à la formation d'azote moléculaire. Ces résultats montrent que le procédé d'élimination des ions azotés envisagé est parfaitement viable.

L'interprétation des observations réalisées au cours de ce travail nécessite :

- une caractérisation plus approfondie des photocatalyseurs (potentiel zéta et dispersion métallique) ;
- une étude mécanistique plus détaillée incluant l'étude de l'adsorption des diverses espèces sur les photocatalyseurs, afin de choisir le solide photocatalytique le plus performant pour le procédé proposé.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier J.-P. Deloume qui a fourni les catalyseurs Au/ TiO_2 et N. Wehbe qui a fourni le catalyseur Pd-Cu/ TiO_2 .

Références

- [1] A. Pintar, Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents, *Catal. Today* 77 (4) (2003) 451–465.
- [2] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis. transition metal ions in photocatalytic systems (review), *Appl. Catal. B* 23 (1999) 89–114.
- [3] E.-M. Bensen, S. Schroeter, H. Jacobs, J.A.C. Broekaert, Photocatalytic degradation of ammonia with TiO_2 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation, *Chemosphere* 35 (7) (1997) 1431–1445.
- [4] A. Wang, J.G. Edwards, J.A. Davies, Photooxidation of aqueous ammonia with titania-based heterogeneous catalysts, *Solar Energy* 52 (6) (1994) 459–466.
- [5] X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and catalyst concentration on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite in titanium dioxide suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3784–3791.
- [6] H. Mozzanega, J.-M. Herrmann, P. Pchat, NH_3 oxidation over UV-irradiated TiO_2 at room temperature, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 2251–2255.
- [7] C.C. Harrison, M.A. Malati, N.B. Smetham, The uv-enhanced decomposition of aqueous ammonium nitrite, *J. Photochem. Photobiol. A89* (1995) 215–219.
- [8] M. Comotti, W. Li, B. Spliethoff, F. Schuth, Support effect in high activity gold catalysts for CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (3) (2006) 917–924, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja0561441>.
- [9] N. Wehbe, Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique, Ph.D. thesis, Université Claude Bernard, Lyon I (2008).
- [10] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio, Direct modification with tungstophosphoric acid of mesoporous titania synthesized by urea-templated sol-gel reactions, *J. Colloid Interface Sci.* 327 (2008) 403–411.
- [11] T. Kudo, Y. Kudo, A. Hasegawa, M. Anpo, Enhancement of the photocatalytic reactivity of unique rectangular column-structured TiO_2 photocatalysts by incorporating nanosized metal particles, *Chem. Lett.* 35 (12) (2006) 1390–1391.
- [12] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Top. Catal.* 34 (1–4) (2005) 49–65.
- [13] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, H. Du, L. Shi, Zn-doped TiO_2 nanoparticles with high photocatalytic activity synthesized by hydrogen-oxygen diffusion flame, *Appl. Catal. B* 79 (2008) 208–215.