AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Institut National Polytechnique
Félix HOUPHOUËT-BOIGNY

EDP
Ecole Doctorale Polytechnique

UNIVERSITÉ DE LORRAINE | LCP-A2MC

École Doctorale Chimie- Mécanique-Matériaux-Physique (C2MP)

C2MP

N° d'ordre : 038/2019

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE FELIX HOUPHOUET BOIGNY DE YAMOUSSOUKRO

Spécialité: *Chimie-Physique*

Ecole Doctorale : *Ecole Doctorale Polytechnique (EDP)*

&

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : *Chimie*

Ecole Doctorale : *École Doctorale Chimie Mécanique Matériaux Physique (C2MP)*

ELIMINATION DES ACIDES HUMIQUES PRESENTS DANS L'EAU PAR ADSORPTION ET/OU PHOTOCATALYSE

Présentée par

GUEU Soumahoro
(Maitre-Assistant)

Soutenue publiquement le ***26 Avril 2019***, devant le jury composé de :

M. ADOUBY Kopoin	Professeur, INP-HB (Côte d'Ivoire)	*Président du jury*
M. GONE Droh Lanciné	Professeur, UNA (Côte d'Ivoire)	*Rapporteur*
M. NIAMIEN Paulin Marius	Professeur, UFHB (Côte d'Ivoire)	*Rapporteur*
Mme. OCHO-ANIN ATCHIBRI Anin Louise	Professeur, UNA (Côte d'Ivoire)	*Examinateur*
M. YAO Kouassi Benjamin	Professeur, INP-HB (Côte d'Ivoire)	*Directeur de Thèse*
Mme. FINQUENEISEL Gisèle	Professeur, Université de Lorraine (France)	*Directeur de Thèse*
M. ZIMNY Thierry	Professeur, Université de Lorraine (France)	*Co-Encadrant de Thèse*

RESUME

Les ressources en eau sont menacées par diverses formes de pollution et les procédés de traitement proposés sont souvent complexes avec des résultats qui ne sont pas toujours satisfaisants. Cette étude vise à développer un traitement, simple et peu coûteux pour réduire au maximum la présence dans l'eau des acides humiques (AH), un polluant organique.

L'approche adoptée est la mise en place d'un procédé hybride combinant l'adsorption et la photocatalyse hétérogène réalisée avec le dioxyde de titane. La méthode d'adsorption a été réalisée d'une part avec du charbon actif et d'autre part avec trois argiles provenant de la Côte d'Ivoire. Le charbon actif a été préparé à partir des coques de coco selon une procédure assez simplifiée, sans additifs chimiques, dans le souci d'obtenir un adsorbant économique et écologique. Les trois argiles brutes (Dabou, Yamoussoukro et Katiola) ont chacune subi des opérations de purification pour obtenir des fractions pures. Des tests de caractérisation réalisés par diverses techniques (analyse élémentaire, DRX, adsorption d'azote, IR, etc.) ont été effectués sur les adsorbants obtenus. Les essais d'adsorption réalisés avec le charbon ont montré qu'aucune élimination des AH n'a été observé. La raison principale serait le manque de groupements fonctionnels sur la surface du charbon préparé. Les tests d'adsorption conduit avec les argiles ont montré que ces matériaux sont capables d'éliminer les AH. Les résultats ont révélé que l'argile la plus riche en kaolinite (celle de Yamoussoukro) a une capacité d'adsorption maximale largement supérieure (115 mg/g) par rapport aux autres (20 et 15 mg/g pour Dabou et Katiola respectivement). Cette différence trouve son explication dans la composition minéralogique et structurale de chacune des argiles. Les tests de photocatalyse menés ont montré une dégradation des macromolécules d'AH en des composés de plus petites tailles. La minéralisation de la matière organique a été observée avec une réduction du carbone organique total de l'ordre de 72 et 82 % respectivement aux pH 7 et 3. En mettant en série à pH 3, les deux procédés à savoir l'adsorption suivie de la photocatalyse, une réduction de 95% du carbone organique total des AH est obtenue. Le procédé hybride ainsi réalisé montre un avantage certain car il permet d'éliminer la quasi-totalité de la pollution organique initiale.

Mots clés: Acide humique, Charbon actif, Argile, Photocatalyse, Dioxyde de titane TiO_2.

ABSTRACT

Water resources are threatened by various forms of pollution and the proposed treatment processes are often complex with results that are not always satisfactory. This study aims to develop a simple and inexpensive treatment to minimize the presence of humic acids (HA), an organic pollutant, in water.

The approach adopted is the establishment of a hybrid process combining adsorption and heterogeneous photocatalysis performed with titanium dioxide. The adsorption method was carried out primary with activated carbon and secondary with three clays from Ivory Coast. Activated carbon was prepared from coconut shell by a simplified procedure, without chemical additives, in order to obtain an economic and ecological adsorbent. The three raw clays (Dabou, Yamoussoukro and Katiola) each underwent purification operations to obtain pure fractions.

Characterization tests including various techniques (elemental analysis, XRD, nitrogen adsorption, IR, etc.) were carried out on the adsorbents obtained. Adsorption tests carried out with the coal showed that no elimination of HA was observed. The main reason is the lack of functional groups on the surface of the prepared coal. The adsorption tests conducted with the clays have shown that these materials are capable of removing HA. The results revealed that the clay richest in kaolinite (Yamoussoukro) has a much higher maximum adsorption capacity (115 mg/g) compared to the others (20 and 15 mg/g for Dabou and Katiola respectively). This difference found its explanation in the mineralogical and structural composition of each of the clays. Photocatalysis tests showed a degradation of the macromolecules of HA into smaller sizes compounds. The mineralization of the organic matter was observed with total organic carbon reduction rate equal to 72 and 82% at pH 7 and 3 respectively. By placing in series the two processes namely adsorption followed by photocatalysis, the removal percentage of HA obtained at pH 3, is about 95%. This hybrid process shows an advantage since it makes it possible to eliminate almost all of the initial organic pollution.

Keywords: humic acid, activated carbon, clay, photocatalysis, titanium dioxide TiO_2.

DEDICACE

A mon père pour qui j'ai une pensée pieuse ; que son âme repose en Paix !

A ma mère qui a toujours cru en mes études, je lui souhaite longue vie,

A mes frères et sœurs pour leur soutien financier tout au long de mon cursus universitaire,

A ma merveilleuse épouse,

A mes adorables enfants.

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche ayant fait l'objet de ce manuscrit se situe dans le cadre d'une thèse en cotutelle, entre mon établissement d'origine l'Institut National Polytechnique Félix Houphouët Boigny (INP-HB) et l'Université de Lorraine. Les travaux ont été réalisés au Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) du Département de Recherche et de Formation Génie Chimique et Agroalimentaire (DFR GCAA) de l'INP-HB et au Laboratoire de Chimie et de Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes (LCP-A2MC) de l'Université de Lorraine, dans les locaux de l'IUT de Moselle-Est, Département Chimie à Saint-Avold. Je remercie sincèrement les responsables de ces deux entités de recherches pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et de m'avoir facilité la tâche afin de mener à bien mes travaux de thèse.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude au Professeur YAO Kouassi Benjamin, pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour l'intérêt constant qu'il a accordé à ce travail. Ses conseils, la qualité de son encadrement et sa clairvoyance scientifique ont été pour moi indispensable pour mener à bien cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à la Professeure FINQUENEISEL Gisèle, ma Directrice de thèse, pour m'avoir permis d'effectuer mes études de doctorat à l'Université de Lorraine. Je la remercie vivement pour sa rigueur pendant tout mon séjour, que ce soit pour mes présentations aux congrès et/ou à l'école doctorale, pour son immense contribution dans l'interprétation des résultats sans oublier la rédaction du manuscrit et de la publication.

Je remercie vivement le Professeur ZIMNY Thierry de l'Université de Lorraine, co-encadrant de cette thèse. Il a été une personne incontournable dans l'aboutissement de ce travail. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements pour les discussions scientifiques très enrichissantes, pour son appui inconditionnel dans les moments difficiles et pour sa compréhension dans tous les sens du terme pendant mes séjours en France.

Je tiens à remercier sincèrement le Professeur ADOUBY Kopoin de l'INP-HB qui a accepté de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur NIAMIEN Marius, de l'Université Félix Houphouët-Boigny d'Abidjan (Côte d'Ivoire) et au Professeur GONE Droh Lanciné de l'Université Nangui Abrogoua d'Abidjan (Côte d'Ivoire) qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être rapporteurs de ma thèse et ce malgré leurs nombreuses occupations.

Je tiens également à remercier sincèrement la Professeure OCHO-ANIN Atchibri Anin Louise de l'Université Nangui Abrogoua d'Abidjan (Côte d'Ivoire) pour sa participation à ce jury.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à Mme BARTIER Danièle, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine à UMR 7359 GeoRessources (Nancy), ainsi qu'au Professeur DROGUI Patrick de l'Université de Quebec à l'INRS-Eau, Terre et Environnement, pour leurs précieuses aides à la réalisation des différentes analyses et caractérisations de mes échantillons d'argile.

Merci à Messieurs ROBERT Didier et AZAMBRE Bruno, tous deux Maîtres de Conférences et HDR à l'Université de Lorraine, pour les différentes discussions scientifiques, les réponses toujours percutantes à mes questions.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur BADAWI Michael, Maitres de Conférences à l'Université de Lorraine, pour sa gentillesse et sa sympathie à mon égard.

Je n'oublie pas tout le personnel de l'IUT Saint-Avold (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaires) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe. Je pense particulièrement à Mouheb, Mohamed, Jean Paul, Fabrice, Henri, Prisca, Ignace, Fatima avec qui j'ai passé de très bons moments, souvent en dehors de l'IUT.

Je tiens à remercier mes amis et/ou collègues enseignants de l'INP-HB en particulier FANOU, BRITON, ADJOUMANI et DOUDJO pour leur soutien moral et pour les échanges scientifiques que nous avons eus.

Je tiens sincèrement à remercier mes parents, mes frères et sœurs pour leur constant soutien moral qui a été fort appréciable. J'espère que ce travail leur témoigne toute ma gratitude et mon estime à leurs égards.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma petite famille, mon épouse KOUADIO N'dri Emma, mes adorables enfants Ange Xavier, Marc Arthur et Alex Kiriane pour l'affection qu'ils m'ont toujours témoigné pendant ces longues et dures études.

Ce travail a été réalisé avec les soutiens financiers du SCAC (Service de Coopération et d'Action Culturel de l'ambassade de France en Côte d'Ivoire) et du gouvernement ivoirien que je remercie sincèrement.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 6

CHAPITRE I: SUBSTANCES HUMIQUES 7

I) ORIGINE DES SUBSTANCES HUMIQUES 7

II) STRUCTURES ET PROPRIETES DES SUBSTANCES HUMIQUES 8

III) DANGERS LIES A LA PRESENCE D'ACIDE HUMIQUE DANS LES EAUX 11

IV) CONCLUSION PARTIELLE 14

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES 15

I) ADSORPTION 16

II) ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE SUR DIFFERENTS ADSORBANTS 21

III) PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA) 27

IV) CONCLUSION PARTIELLE 32

CHAPITRE III: CHARBONS ACTIFS ET MINERAUX ARGILEUX 34

I) CHARBONS ACTIFS 34

II) ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX 36

III) CONCLUSION PARTIELLE 41

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES 42

INTRODUCTION 43

CHAPITRE I: PREPARATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES ADSORBANTS 44

I) PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS 44

II) MATERIAUX ARGILEUX 44

III) METHODES DE CARACTERISATION 48

CHAPITRE II : ETUDE D'ADSORPTION ET DE PHOTOCATALYSE DE L'ACIDE HUMIQUE 56

I) ADSORPTION 56

II) PHOTOCATALYSE 58

III) ADSORPTION SUIVIE DE PHOTOCATALYSE 59

CONCLUSION PARTIELLE 60

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION 61

CHAPITRE I: CARACTERISATION DES ADSORBANTS 62

I) CHARBON ACTIF 62

II) ARGILES 63

III) CONCLUSION PARTIELLE 75

CHAPITRE II: ETUDE DE L'ADSORPTION 77

I) ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF 77
II) ADSORPTION SUR ARGILE 78
III) CONCLUSION PARTIELLE..... 90
CHAPITRE III: ELIMINATION DE L'AH PAR PHOTOCATALYSE SUR TiO_2 ET PAR COMBINAISON ADSORPTION-PHOTOCATALYSE 91
I) ELIMINATION DE L'AH PAR PHOTOCATALYSE SUR TIO_2..... 91
II) ELIMINATION PAR COMBINAISON ADSORPTION-PHOTOCATALYSE..... 100
III) CONCLUSION PARTIELLE..... 101
CONCLUSION GENERALE 103
PUBLICATION ET COMMUNICATIONS 105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 106
ANNEXES 118

LISTE DES FIGURES

Figure 1: *Modèle d'un AH selon* **Stevenson, (1982)**..... 9

Figure 2: *Spectre UV-visible de l'acide humique (source:* **Valencia et al., (2013a)**)..... 11

Figure 3: *Réaction de formation des THM* **(Rook, 1977)**..... 13

Figure 4: *Les six principaux types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC* **(Rouquerol, 1999)**..... 17

Figure 5: *Classification des isothermes d'adsorption selon* **Giles et al., (1974)**..... 19

Figure 6: *Représentation schématique du mécanisme de photodégradation d'un polluant organique par TiO_2* **(Herrmann, 1999)**..... 28

Figure 7: *Particule d'argile avec la face basale (001) et les surfaces latérales (110) et (010)* **(Leroy and Revil, 2004)**..... 39

Figure 8: *Cartographie des sites de prélèvement des échantillons d'argile*..... 45

Figure 9: *Saturation par éthylène-glycol*..... 52

Figure 10: *Diffractogrammes en désorientée des argiles brutes (fraction < 50 µm)*..... 64

Figure 11: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée Y-Na^+*..... 66

Figure 12: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée D-Na^+*..... 67

Figure 13: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée K-Na^+*..... 67

Figure 14: *Spectres infrarouges des argiles purifiées*..... 69

Figure 15: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons Y et Y-Na^+*..... 73

Figure 16: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons D et D-Na^+*..... 73

Figure 17: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons K et K-Na^+*..... 73

Figure 18: *Comparaison de l'activité adsorbante entre chaque argile brute et sa fraction purifiée*..... 78

Figure 19: *Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AH par les argiles purifiées :*..... 81

Figure 20: *Influence du pH sur l'adsorption de l'AH par les argiles purifiées.*..... 82

Figure 21: *Courbes d'adsorption isotherme de l'AH sur les argiles.*..... 84

Figure 22: *Spectres infrarouge de l'AH, Y-Na^+ seuls et de Y-Na^+ après adsorption de l'AH*..... 88

Figure 23: *Evolution de la concentration de l'AH pendant l'irradiation UV en présence de TiO_2, en comparaison à la photolyse*..... 92

Figure 24: *Evolution de la concentration de l'AH pendant l'adsorption sur TiO_2 à l'obscurité*..... 93

Figure 25: *Evolution du COT de la solution d'AH lors de l'irradiation UV en présence de TiO_2, en comparaison à la photolyse*..... 94

Figure 26: *Evolution du ratio E_{254}/E_{365} de l'AH sous irradiation UV en présence de TiO_2*..... 97

Figure 27: *Réduction du COT de l'AH lors de la combinaison adsorption-photocatalyse*..... 101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: *Principaux procédés d'élimination de la matière organique* **(Bhatnagar and Sillanpää, 2017)**..... 15

Tableau II: *Equations des droites d'étalonnages selon les pH* 58

Tableau III: *Caractéristiques physique et chimique du charbon actif utilisé*..... 62

Tableau IV: *Composition chimique des argiles étudiées*..... 64

Tableau V: *Proportion (en %) des différents minéraux présents dans les argiles brutes*..... 65

Tableau VI: *Proportion (en %) des différents minéraux présents dans les argiles purifiées* 68

Tableau VII: *Valeurs des CEC des argiles brutes et des argiles purifiées* 71

Tableau VIII: *pH_{PCN} des argiles brutes et des argiles purifiées* 72

Tableau IX: *Surfaces spécifiques et volumes des pores des argiles utilisées* 74

Tableau X: Paramètres de Langmuir obtenus après adsorption de l'AH sur les argiles pures 85

Tableau XI: *Comparaison des capacités maximales d'adsorption d'AH de divers adsorbants*..... 86

Tableau XII: Paramètres thermodynamiques obtenus après adsorption de l'AH sur les argiles pures. 87

Tableau XIII: *Attribution des pics infrarouges de l'AH utilisé*..... 89

Tableau XIV: *Valeurs du COT, de l'absorbance UV_{254}, de la $SUVA_{254}$ pour les différents temps d'irradiation*..... 99

SIGLES & ABREVIATIONS

INP-HB : Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny

UNA : Université Nangui Abrogoua d'Abidjan

UFHB : Université Félix Houphouët-Boigny d'Abidjan

LAPISEN : Laboratoire des Procédés Industriels de Synthèse, de l'Environnement et des Energies Nouvelles

LCP-A2MC : Laboratoire de Chimie et de Physique – Approche Multi-échelles des Milieux Complexes

DFR : Département de Recherche et de Formation

GCAA : Génie Chimique et Agroalimentaire

UMR : Unité Mixte de Recherche

INRS : Institut National de la Recherche Scientifique

HDR : Habilitation à Diriger la Recherche

SCAC : Service de Coopération et d'Action Culturel

IUT : Institut Universitaire de Technologie

BET : Brunauer, Emmet et Teller

$\mathbf{S_{BET}}$: Surface spécifique selon la méthode de BET

ΔH : Variation d'enthalpie

ΔG : Variation d'enthalpie libre

ΔS : Variation d'entropie

COT : Carbone organique total

CT : Carbone total

CI : Carbone inorganique

SUVA : Specific UV Absorbance

AH : Acide humique

AF : Acide fulvique

POA : Procédé d'oxydation avancé

IR : Infrarouge

DRX : Diffractomètre à rayon X

ATR : Attenuated Total Reflectance

GC-MS : Gaz Chromatography-Mass Spectroscopy

RMN : Résonnance magnétique nucléaire

HPSEC : High Pressure Size Exclusion Chromatography

UV : Ultraviolet

THM : Trihalométhane

SPC : Sous-produits de la chloration

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

AIPEA : l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

CNRS : Centre National de Recherche Scientifique

CEC : Capacité d'échange cationique

pH_{PCN} : pH correspondant au point de charge nulle

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy

K : Kelvin

Å : Angström

m^2/g : Mètre carré par gramme

µm : Micromètre

$g.L^{-1}$: Gramme par Litre

$mg.L^{-1}$: Milligramme par litre

méq.g^{-1} : Milliéquivalent par gramme

L.mg^{-1} : Litre par milligramme

mg/L : Milligramme par litre

cm^3/g : Centimètre cube par gramme

mol/L : Mole par litre

mmol/g : Millimole par gramme

nm : Nanomètre

kJ/mol : Kilojoule par mole

J/mol.K : Joule par mole kelvin

INTRODUCTION GENERALE

L'importance de plus en plus grande qu'on accorde à la qualité des eaux ne cesse d'augmenter car une eau saine est primordiale pour garantir la santé de la population, socle du développement économique.

Malheureusement, les ressources en eau sont soumises à diverses formes de pollution. L'on distingue la pollution naturelle due à la présence des débris végétaux et animaux et la pollution causée par l'activité humaine. Cette dernière peut être accidentelle ou volontaire à travers les rejets industriels, les pesticides, les engrais, etc. Si l'on peut contrôler voire limiter la pollution due à l'activité humaine, il est difficile d'empêcher la présence de débris végétaux et animaux dont la dégradation conduit à la formation des substances humiques (un mélange d'acides humiques (AH) et fulviques).

La présence d'AH dans une eau de consommation est un souci majeur car il représente un sérieux problème de santé publique. En effet, l'AH est responsable de la dégradation des caractères organoleptiques des eaux (couleur, goût et odeurs). Aussi en raison de son affinité avec les métaux (**Kerndorff and Schnitzer, 1980)**, l'AH contribue à accroître la concentration dans l'eau de certains polluants métalliques (Cu, Pb, Al, etc.) dont la toxicité est reconnue. Et plus grave, lorsqu'une eau contenant l'AH subie la chloration, le chlore réagit avec les composés humiques pour former des organochlorés tels les trihalométhanes reconnus pour être cancérigènes et mutagènes **(DeMarini, 2011; Richardson et al., 2007)**.

Pour résoudre la pollution liée à la présence des AH dans l'eau, diverses méthodes de traitement ont été développées dans la littérature. Citons par exemple la coagulation-floculation, la séparation sur membrane, la biodégradation, l'adsorption, les résines échangeuses d'ions, les procédés d'oxydation avancés (POA), etc. De nombreux travaux entrepris sur ce sujet se sont focalisés sur l'emploi d'un procédé de traitement unique. Cependant, l'utilisation individuelle de ces méthodes ne permet pas généralement d'atteindre une élimination satisfaisante car il reste toujours quelques composés organiques résiduels. C'est pourquoi dans ce travail, nous envisageons combiner deux méthodes de traitement pour en faire un procédé hybride. Notre choix s'est porté sur la méthode d'adsorption couplée à un procédé d'oxydation avancée (POA), la photocatalyse hétérogène avec TiO_2 comme catalyseur.

L'adsorption est l'une des techniques en vogue pour la rétention des AH en raison de son efficacité et de sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, le choix de l'adsorbant est primordial et détermine la performance du traitement. Le charbon actif est un adsorbant historique exploité dans de nombreuses applications en phase gazeuse ou liquide. Ses propriétés d'adsorption sont

liées à sa porosité, à ses groupements fonctionnels de surface et à sa grande surface spécifique (**Wang et al., 2009)**. Malheureusement, les charbons actifs commerciaux ont des coûts de mise en œuvre généralement élevés ce qui rend inaccessible cet adsorbant.
L'argile est un adsorbant particulièrement attractif en raison des groupes fonctionnels naturellement présents à sa surface. Ainsi, ce matériau a gagné de plus en plus d'intérêt ces dernières années auprès des chercheurs, ce qui se justifie par de nombreux travaux rapportés dans la littérature **(Chen et al., 2017; Leodopoulos et al., 2012; Zhang et al., 2012)**. Il pourrait devenir l'adsorbant d'avenir à cause de sa grande disponibilité, de son coût pratiquement inexistant et surtout pour sa grande stabilité mécanique et chimique. Dans cette optique, trois argiles naturelles toutes provenant de la Côte d'Ivoire ont été identifiées et employées comme adsorbants pour l'enlèvement des AH. S'il existe plusieurs travaux scientifiques sur les argiles de Côte d'Ivoire **(Andji et al., 2009; Kpangni et al., 2008; Soro, 2003)** portant sur leur applicabilité comme matériaux de construction, ou dans le domaine de la céramique **(Coulibaly et al., 2008)**, il y en a moins qui étudient leur utilisation dans le domaine du traitement des eaux. Cette étude vise à combler ce déficit et apporter une valeur ajoutée à la valorisation de ces matériaux largement disponibles en Côte d'Ivoire.

Les POA sont devenus depuis un certain temps une technologie innovatrice dans le traitement des eaux (**Bui et al., 2011)**. En effet, par cette technologie, il est possible de minéraliser les polluants organiques récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O. Le principe de cette méthode repose sur la formation de radicaux hydroxyles. Ces derniers sont des oxydants plus puissants que les oxydants traditionnels tels que le chlore ou l'ozone et sont capables de dégrader les macromolécules d'AH. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène avec le TiO_2 comme catalyseur se distingue comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles et par conséquent la plus appropriée dans le domaine du traitement de la pollution organique des eaux. C'est justement ce procédé photocatalytique hétérogène que nous avons utilisé dans ce travail.

A la suite de l'introduction générale, est présenté un paragraphe intitulé positionnement de la thèse dans lequel nous détaillons les enjeux scientifiques, industriels et les objectifs de la thèse. Dans la suite, le manuscrit s'articule autour de trois parties subdivisées en différents chapitres:

- La partie I sera consacrée à la revue bibliographique. Le premier chapitre fera une description explicite des substances humiques en évoquant leur origine, leurs structures et leurs propriétés. Ce chapitre présentera également les dangers liés à la présence des

AH dans les eaux. Le deuxième chapitre présentera brièvement les différentes méthodes de traitement existant dans la littérature puis présentera dans les détails les deux techniques employées dans ce travail. Quant au troisième chapitre, il donnera quelques généralités sur les charbons actifs et les argiles.

- La partie II, intitulée matériaux et techniques expérimentales, est divisée en deux chapitres. Le premier chapitre détaillera les méthodes de préparation et de caractérisation des deux adsorbants, tandis que le second présentera la procédure adoptée pour réaliser les tests d'adsorption et de photocatalyse.

- La partie III sera consacrée à la présentation des différents résultats obtenus ainsi que la discussion menée. Le premier chapitre portera sur la présentation et la discussion des résultats obtenus lors des différentes caractérisations du charbon actif et des argiles. Le deuxième chapitre s'articulera autour des résultats et discussions relatifs à l'étude d'adsorption menée avec les deux adsorbants. Le troisième chapitre abordera d'abord, les résultats obtenus lors des activités photocatalytiques avant de présenter par la suite les résultats du procédé hybride mise en place.

Enfin, l'étude se termine par une conclusion qui met en évidence les principaux résultats du travail entrepris puis présente les perspectives.

Positionnement de la thèse

Enjeux industriels et scientifiques

Une grande proportion de la matière organique des cours d'eaux est constituée de substances humiques. Leur présence est source de prolifération de bactéries et d'accumulation de la concentration en métaux dont certains sont nocifs notamment les éléments traces métalliques. Ces composés doivent faire l'objet d'attention particulière lorsque l'eau doit subir un traitement au chlore. La chloration de l'eau ne concerne pas seulement les filières de distribution d'eau potable. En effet, il est très souvent demandé aux populations qui ne sont pas connectées au réseau public de faire un traitement au chlore pour la désinfection de leur source d'eau. Cette recommandation est efficace dans la lutte contre les microorganismes, bactéries et autres vecteurs de maladies dites liées à l'eau (diarrhée, dysenterie, choléra, ..). Cependant, elle expose la population à des risques sanitaires tels les cancers de la vessie (**Gan et al., 2013)** qui peuvent être encore plus graves. En effet, la chloration d'une eau contenant les substances humiques conduit inévitablement à la formation des sous-produits de la chloration dont les conséquences sur la santé humaine sont de plus en plus établies (**Pan et al., 2014; Villanueva et al., 2006)**. Il est donc impérieux d'accorder une importance particulière à l'élimination des substances humiques afin de fournir aux populations une eau saine. Pour cette élimination, nous avons adopté la méthode hybride combinant l'adsorption et la photocatalyse TiO_2.

Le procédé d'adsorption a été mené avec deux adsorbants: le charbon préparé dans notre laboratoire et l'argile naturelle. L'efficacité des charbons préparés dans notre laboratoire pourrait convaincre les industriels et guider leur choix dans l'adoption d'une technologie plus simplifiée afin de réduire le coût de leur production. Le choix de l'argile pour cette étude s'explique par le fait qu'il s'agit d'une ressource naturelle abondante et largement disponible. Son emploi comme adsorbant sera une opportunité à saisir pour les industriels. Ces derniers pourront par exemple concevoir des filtres à base d'argile. Une telle initiative sera dans ce domaine une innovation de taille.

La photocatalyse est un procédé prometteur dans le domaine du traitement des eaux. Cependant, un des freins à son utilisation massive est la source de lumière. Le soleil pourra être la solution durable, vu que nos pays africains sont abondamment ensoleillés. Les résultats attendus dans ce travail, pourront donc convaincre les industriels d'accompagner les recherches pour la mise en place d'une unité de photocatalyse solaire afin de vulgariser cette technologie.

Les charbons actifs commerciaux sont obtenus après une activation chimique ou physique par l'intermédiaire d'agent oxydant chimique. Les procédés d'obtention sont

complexes et rendent le prix de vente des charbons actifs exorbitants. L'un des enjeux scientifiques de cette thèse est de concevoir des charbons actifs par des techniques simplifiées afin d'obtenir des charbons moins chers et compétitifs.

Contrairement aux charbons, les argiles ont une structure cristalline qui diffère d'un type d'argile à l'autre. Dans cette thèse, trois argiles ont été étudiées pour l'adsorption des AH afin de trouver un lien entre la structure interne des argiles et leur capacité d'adsorption. Cette étude permettra d'obtenir des informations scientifiques notamment sur l'interaction argile-AH.

Le dernier aspect scientifique sera de valider un procédé hybride de traitement combinant la photocatalyse et l'adsorption.

Objectifs de la thèse

L'accès à une eau de bonne qualité reste au cœur de toutes les préoccupations des pouvoirs publics car cette question concerne directement la santé de la population, moteur du développement. C'est pour apporter notre contribution à la recherche de procédés de traitement utilisant des matériaux locaux que ce travail de thèse a été entrepris.

L'objectif général (OG) et les objectifs spécifiques (OS) de cette thèse sont les suivants:

- **OG :** Développer un traitement simple et peu coûteux capable d'éliminer les AH dans l'eau
  - OS 1 : Réaliser l'adsorption des AH sur des adsorbants locaux,
  - OS 2 : Réaliser la photocatalyse des AH
  - OS 3 : Proposer un mécanisme réactionnel de l'adsorption,
  - OS 4 : Améliorer le taux d'élimination des AH par la mise en place d'un procédé hybride.

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I: SUBSTANCES HUMIQUES

I) ORIGINE DES SUBSTANCES HUMIQUES

I-1) MATIERE ORGANIQUE

Le terme de matière organique est utilisé pour désigner l'ensemble des substances organiques d'un écosystème naturel autre que les organismes vivants et les composés d'origine humaine **(Filella, 2009)**. Par définition, une matière organique naturelle est un matériau constitué de composés organiques qui proviennent de la décomposition d'organismes qui étaient autrefois des êtres vivants tels que les plantes, les animaux et les micro-organismes et leurs déchets dans l'environnement naturel (**Chung et al., 2012)**. De grandes molécules de matières organiques sont formées par polymérisation de diverses chaînes courtes produites par la matière décomposée. La matière organique peut varier considérablement, en fonction de son origine, du mode de transformation, de l'âge et de l'environnement. Le terme organique fait ici référence aux composés carbonés et hydrocarbonés composés principalement d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et parfois azote. De manière générale, on distingue dans la matière organique naturelle deux grands groupes: les substances humiques et les substances non-humiques.

Les substances non-humiques regroupent des molécules appartenant à des familles chimiques identifiées: hydrate de carbone, protéines et acides aminés, lipides, tanins, lignines, terpénoïdes et acides organiques. Elles sont parfois qualifiées de biomolécules pour rappeler leur origine biologique parce qu'elles proviennent soit de la dégradation des constituants cellulaires, soit de synthèses microbiennes. Ces substances organiques, de faible masse moléculaire, sont généralement labiles et relativement faciles à métaboliser et/ou dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes (**Nasir et al., 2011)**.

Les substances humiques sont constituées d'un mélange complexe de composés organiques. Ce sont des macromolécules dont les masses moléculaires peuvent atteindre 100 000 g/mol. Elles sont subdivisées en trois fractions **(Stevenson and Cole, 1999).**

I-2) CLASSIFICATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

La classification des substances humiques repose sur les différents niveaux de solubilité de leurs constituants. Les substances humiques sont subdivisées en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ou dans différentes conditions acides/bases. Il s'agit des acides humiques (AH), des acides fulviques (AF) et des humines. Les AH constituent la fraction soluble dans un milieu basique et insoluble en milieu très acide (pH < 2). C'est la fraction la plus abondante

dans le sol. Par contre, les AF sont solubles dans l'eau à n'importe quelle valeur de pH. Enfin, les humines sont insolubles dans l'eau quel que soit le pH **(Stevenson, 1982)**.

Les substances humiques sont constituées de matières organiques hétérogènes de couleur allant du jaune au noir et de compositions variables. On retrouve fréquemment ces substances dans les sols, les eaux de surface, les eaux usées, le compost, les sédiments marins et des lacs, etc. Elles constituent les composés majoritaires du carbone organique dissout et représentent 60 à 90% du carbone organique total des eaux naturelles **(Tremblay and Gagné, 2009; Zularisam et al., 2007)**.

II) STRUCTURES ET PROPRIETES DES SUBSTANCES HUMIQUES

II-1) STRUCTURES

De nombreuses recherches ont été menées depuis des décennies pour identifier de façon précise la structure des substances humiques. Diverses techniques ont été alors appliquées (IR, analyse élémentaire, GC-MS, RMN, HPSEC, UV-visible). Cependant, la structure chimique exacte de ces composés reste encore mal connue due à la diversité de leur origine et des processus de leur formation **(Chung et al., 2012; Nasir et al., 2011)**.

Il existe deux points de vue sur la macrostructure des substances humiques dans la littérature. Le premier indique que ces substances présentent une macrostructure de type polymère et le second qu'elles sont formées par agrégation supramoléculaire de molécules humiques relativement petites maintenues ensemble par des forces dispersives faibles, telles que les liaisons hydrogène et les interactions Van der Waals **(Prado et al., 2011)**.

Selon le premier point de vu, plusieurs modèles ont été proposés. Le plus connu est celui proposé par **Stevenson, (1982),** représentant l'AH comme une macromolécule (**figure 1**). On peut alors identifier les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité.

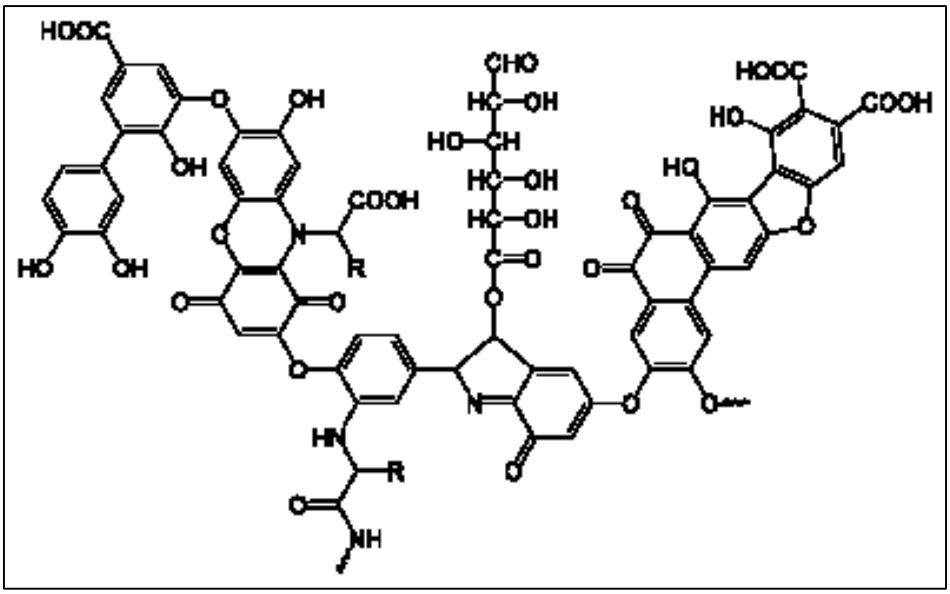


Figure 1: *Modèle d'un AH selon* **Stevenson, (1982)**

Le second point de vue, qui est de plus en plus admis suppose que les substances humiques sont une association de molécules de tailles relativement faibles et hétérogènes maintenues ensemble par des interactions de types van der Waals, π-π, ion-dipôle **(Piccolo, 2002; Shen et al., 2016)**. Selon **Trevisan et al., (2010)**, elles sont constituées de noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaines aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides carboxyliques et alcools.

Les AH et les AF ont certaines caractéristiques communes et quelques différences importantes. Les AH sont plus riches en carbone qu'en oxygène (O/C = 0,6), tandis que les AF possèdent un ratio oxygène-carbone proche de 1 (O/C = 1,1) **(Chen et al., 2003)**. Cette différence de ratio O/C explique la grande réactivité des AH vis-à-vis des halogènes (chlore, brome, iode, ..) et justifie l'abondance d'études portant sur l'élimination des AH comparés aux AF.

II-2) PROPRIETES

II-2-1) Ionisation

L'adsorption des substances humiques en solution est grandement liée aux propriétés acido-basiques de ses groupements majoritaires. Ces propriétés concernent la protonation et la déprotonation des groupes de surface qui génèrent des charges électriques **(Prado et al., 2011)**. Les groupes qui s'ionisent par protonation sont les porteurs de paires d'électrons non-liants tels les fonctions amines tertiaires, secondaires et primaires.

Une telle ionisation a pour conséquence l'apparition de charges positives et elle n'a pas lieu à des pH supérieur à 3.

Les groupes qui s'ionisent par déprotonisation, sont des groupements fonctionnels comportant un atome d'hydrogène labile. Il s'agit des fonctions acides carboxyliques, alcool et phénol. Ce sont les groupes les plus nombreux, leur ionisation engendre l'apparition de charges négatives. Cette situation confère aux substances humiques la possibilité d'être retenues sur des surfaces positivement chargées (oxydes, cations métalliques, etc..) par des interactions électrostatiques. La déprotonation prend place pour des valeurs de pH indiquées comme suit:

- -COOH $4 < pH < 8$, la plus grande partie étant ionisée à $pH < 7$ **(Calvet, 2003)**
- -OH phénolique, $pH > 7$, la plus grande partie étant ionisée à $pH > 8$ **(Calvet, 2003).**

II-2-2) Conformation selon le pH

Les groupements carboxyliques des substances humiques sont protonés et neutres (-COOH) en milieu acide, tandis qu'ils sont ionisés ($-COO^-$) en milieu basique. Leurs groupes phénoliques ont des comportements semblables. En milieu acide, les substances humiques sont peu chargées, ce qui engendre de faibles répulsions électrostatiques **(Alvarez-Puebla et al., 2006)**. Elles ont alors tendance à s'enrouler sur elles-mêmes, entrainant la formation de liaison hydrogène, d'interactions électrostatiques et des interactions de van der Waals **(Alvarez-Puebla et al., 2006)**. Cela engendre une forte agrégation des substances humiques.

Avec l'augmentation du pH, la charge de surface des substances humiques devient négative due à l'ionisation des groupements carboxyliques (-COOH) et hydroxyles (-OH) par perte de leur hydrogène. Ce qui conduit à une diminution du nombre de liaisons hydrogène. Par conséquent, l'agrégation des substances humiques diminue et elles commencent à avoir une forme étirée **(Alvarez-Puebla et al., 2006).** Ainsi, en fonction du pH du milieu, les substances humiques changent de conformation. Cette propriété joue un rôle important dans l'adsorption de ces substances sur des surfaces poreuses.

II-3) SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

Les substances humiques constituent un mélange de composés comprenant divers types de fragments structurels qui peuvent absorber les rayons UV et/ou visibles par des transitions électroniques. Leurs molécules contiennent une variété de chromophores (C=O, C=C, noyau aromatique fortement conjugué, etc.) de sorte que le spectre d'absorption UV-visible ne présente pas de pic spécifique. Le spectre se présente comme la somme des absorbances des divers types de chromophores présents. L'absorption est de faible intensité aux grandes longueurs d'onde et augmente de manière monotone en intensité à mesure que l'on tend vers les petites longueurs d'onde **(Trubetskaya et al., 2013)** comme le montre la **figure 2**.

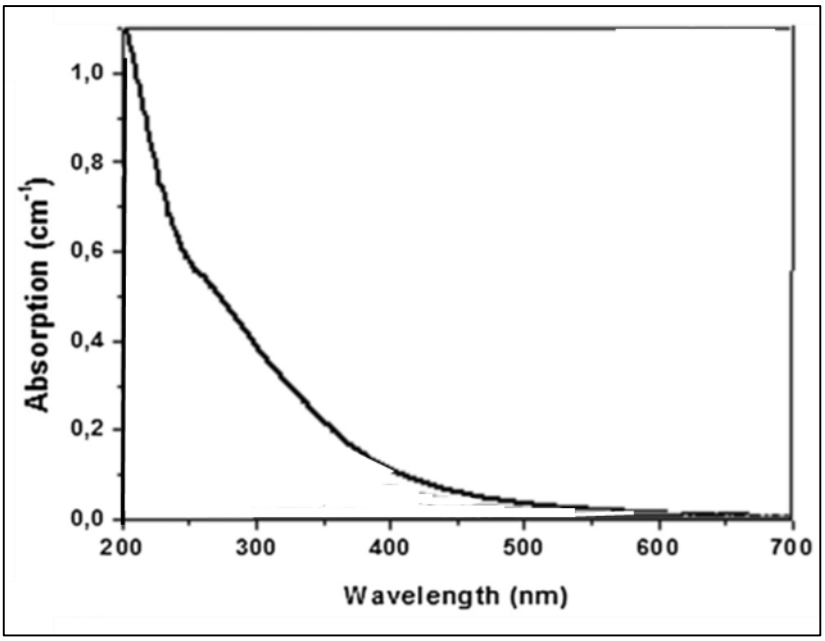


Figure 2: *Spectre UV-visible de l'acide humique (source:* **Valencia et al., (2013a)**)

II-4) DIAMETRE DE LA MOLECULE D'ACIDE HUMIQUE

L'étude du phénomène d'adsorption nécessite la connaissance de la porosité de l'adsorbant et aussi la connaissance de la taille de l'adsorbat. Il a été montré par de nombreux travaux que la conformation de l'AH et donc sa dimension a une influence sur son adsorption. La taille de la molécule d'AH est variable et peut partir de quelques nm à des centaines de nm en fonction des paramètres chimiques de l'eau tels le pH, la concentration en AH. Lorsque la concentration est relativement faible, la taille moyenne est comprise entre 1,6 et 2 nm **(Kilduff and Karanfil, 2002; Plaschke et al., 1999)** laquelle représente une seule macromolécule d'AH. L'AH peut former des agrégats de différentes tailles dont la dimension peut accroître de 2-8 nm à 15-28 nm lorsque le pH de la solution baisse de 8 à 4 **(Liu et al., 2000; Plaschke et al., 1999)**.

III) DANGERS LIES A LA PRESENCE D'ACIDE HUMIQUE DANS LES EAUX

Les eaux de pluie et de ruissellement transportent les molécules d'AH vers les cours d'eaux (rivières, lacs, fleuves) et autres réserves d'eaux. Ainsi, l'AH est naturellement ubiquitaire dans les eaux de surface et les eaux souterraines. Ces substances ont longtemps été un problème pour les industriels distributeurs d'eau de réseau. Elles affectent la qualité de l'eau de diverses manières.

III-1) ACCUMULATION DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

Les groupes fonctionnels des AH sont chimiquement réactifs et plusieurs travaux ont montré leurs capacités à interagir avec les cations métalliques **(Gezici et al., 2007; Liu and Gonzalez, 1999; Shaker, 2014)**. **Kerndorff and Schnitzer, (1980)** ont étudié la capacité de l'AH à complexer divers ions métalliques (Hg^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{3+} Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} et le Mn^{2+}) et ont montré que la rétention est plus importante en milieu alcalin (pH = 8). Les substances humiques, avec une forte capacité de liaison, jouent un rôle important dans le transport et l'accumulation des métaux dans l'environnement. Ainsi, leur présence dans les cours d'eau contribue à accroitre la concentration de ces polluants métalliques dont la toxicité est reconnue. Les réactions de complexation entra les métaux et les AH sont rapportées par **Degbe et al. (2013).**

III-2) FORMATION DES ORGANOCHLORES

Le procédé de production de l'eau potable requiert l'emploi de désinfectants chimiques. Cette désinfection est devenue incontournable car elle élimine les germes pathogènes, luttant ainsi contre l'incidence des maladies hydriques. La chloration est la technique la plus répandue. Pourtant en présence du chlore, les substances humiques conduisent à la formation des sous-produits de la désinfection **(Lavonen et al., 2013)**. A ce jour, plus de 700 sous-produits de la chloration (SPC) ont été identifiés dans l'eau de consommation dont les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques sont les groupes les plus abondants **(Richardson, 2003; Yang and Zhang, 2016; Zhai et al., 2014; Zhao et al., 2012)**.

La réaction entre les substances humiques et le chlore est une réaction totale qui commence dès ajout du désinfectant. En 1977, Rook proposa un mécanisme de formation des THM à partir d'un noyau aromatique (**figure 3**). L'acide hypochloreux (HOCl) agit par oxydation, ce qui conduit à une halogénation et une ouverture du noyau aromatique. Il s'ensuit une rupture de la molécule en (a) pour former les THM. Une autre rupture en (b) par l'insertion d'un hydroxyde permet la formation d'un acide haloacétique, tandis que la rupture en (c) conduit à la formation des halocétones **(Rook, 1977)**.

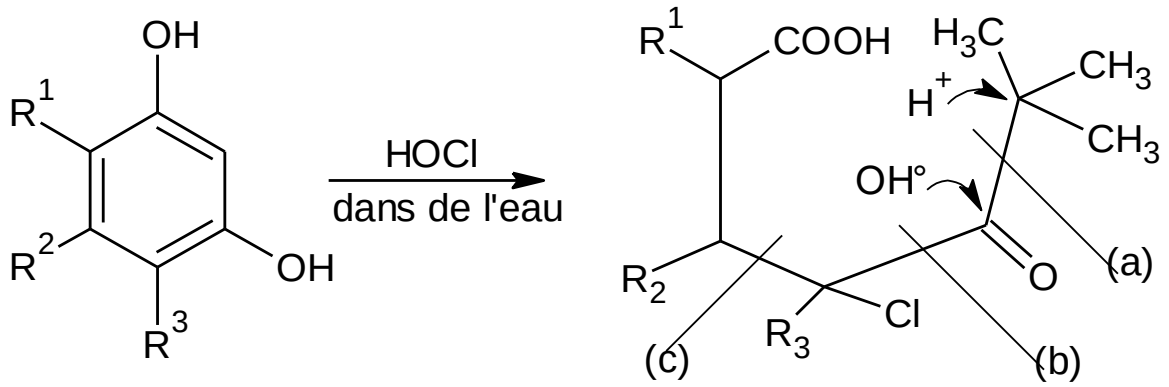


Figure 3: *Réaction de formation des THM* **(Rook, 1977)**

L'impact sanitaire de la présence des SPC dans les eaux de consommation a toujours été une préoccupation pour les chercheurs. De nombreuses études portant sur la formation de ces composés, sur leur risque toxicologique ont été menées aux Etats Unis, au Canada **(Rodriguez and Sérodes, 2001; Sadiq and Rodriguez, 2004)**, en Europe **(Mouly et al., 2009)** ainsi qu'en Asie **(Li and Zhao, 2006; Pan et al., 2014)**. Plusieurs de ces études épidémiologiques ont montré un lien entre les SPC et certains cancers chez l'homme notamment le cancer de la vessie **(Amjad et al., 2013; Gan et al., 2013; Hrudey, 2009; Villanueva et al., 2006)**.

Les investigations sur les effets des SPC sur la reproduction et le développement ont été également menées. Bien que de telles études soient relativement moins nombreuses comparées aux recherches sur l'effet cancérigènes de ces substances, les conclusions sont aussi alarmantes. Des études ont montré des malformations congénitales, la mort d'embryons, de faibles poids à la naissance chez les sujets après administration de fortes doses des différents SPC **(Richardson et al., 2007).**

Par ailleurs, l'AH affecte la qualité de l'eau par une coloration indésirable (aux concentrations supérieures à 5 mg/L), une odeur et un goût **(Koparal et al., 2008)**.

Lorsqu'il est présent dans l'eau, il sert de nutriment pour les microorganismes contribuant ainsi à la croissance bactérienne dans le milieu **(Escobar et al., 2001)**. Aussi, il se lie aux pesticides et herbicides selon un mécanisme décrit par **Helal et al. (2006)** pour augmenter les concentrations de ces substances et favoriser leur transport dans l'eau **(Kim et al., 2005)**. Il a été rapporté que la prise (consommation) d'une grande quantité d'AH pourrait être l'un des facteurs étiologique de la maladie de pied noirs **(Cheng et al., 1999; Zhou et al., 2014)**.

Par conséquent, la concentration en AH est une caractéristique essentielle à mesurer pour les études sur le traitement de l'eau.

IV)CONCLUSION PARTIELLE

Toutes les études portant sur l'identification des groupements fonctionnels des substances humiques ont montré qu'elles comportent principalement les fonctions carboxyliques, phénoliques, quinones, cétones, alcools, amines, etc. Elles sont amphiphiles et donc solubles dans l'eau. Durant le lessivage des sols, l'eau de pluie transporte dans son ruissellement les substances humiques et d'autres éléments présents dans le sol et sont déversés dans les cours d'eau (rivière, fleuve, océan, etc.). En milieu aquatique, les AH se comportent comme des composés chelatants à cause de l'abondance des fonctions carboxyliques et phénoliques. L'impact des AH sur le transport de nombreux contaminants environnementaux, y compris les éléments traces métalliques et les pesticides, a été largement rapporté. Par ailleurs, ces substances sont indexées comme étant les précurseurs des organochlorés, composés reconnus être cancérigènes et mutagènes. Puisque la désinfection est devenue une procédure inévitable dans le traitement de l'eau, l'élimination effective des AH reste souvent l'option principale pour éradiquer le potentiel risque sanitaire causé par la formation des sous-produits de désinfection. Ainsi, plusieurs études ont été menées dans la littérature pour l'élimination des AH en solution. Nous présentons dans le chapitre suivant une synthèse de ces différents travaux en prenant le soin de souligner les avantages et les inconvénients de chaque procédé employé.

CHAPITRE II : TECHNIQUES D'ELIMINATION DES SUBSTANCES HUMIQUES

De nombreuses méthodes de traitement de la pollution due aux substances humiques sont abordées dans la littérature. Ce sont entre autres, la biofiltration **(Fu et al., 2017)**, les technologies membranaires **(Shankar et al., 2017)**, la coagulation **(Ayekoe et al., 2017)**, l'échange ionique **(Arias-Paic et al., 2016)**, l'adsorption **(Zulfikar et al., 2016)**, les procédés d'oxydation avancées (POA) **(Oskoei et al., 2016)**. Dans le **tableau I** sont présentés ces principaux procédés avec les avantages et les inconvénients de chacun.

Tableau I: *Principaux procédés d'élimination de la matière organique* **(Bhatnagar and Sillanpää, 2017)**

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Adsorption	-Fort taux d'élimination atteint -Mise en place simple -Utilisation simple	-Efficacité trop dépendante de certains paramètres (exemple pH) -Saturation de l'adsorbant
Photocatalyse	-Efficacité et rapidité -Pas de produit chimique -Peut être incorporé à un système de traitement déjà existant	-Energétique, si source non solaire
Coagulation	-Taux d'élimination élevé -Faible coût	-Grande consommation de produits chimiques -Concentration élevée en aluminium dans l'eau traitée -Production de boue riche en aluminium
Procédés biologiques	-Fractions biodégradables de la matière organique éliminées	-Ajout de nutriment -Production de boue
Procédés membranaires	-Efficace pour enlever les fractions fines de la matière organique	-Saturation de la membrane -Cher et énergivore
Echange ionique	-Efficace dans le traitement de la fraction hydrophile de la matière organique	-Coût élevé

Le choix de l'utilisateur dépend d'une part de l'objectif (réduction partielle ou élimination totale de la charge polluante), d'autre part des équipements techniques dont il dispose. Cependant, l'adsorption et la photocatalyse sont les plus prometteurs pour la simplicité de leur mise en œuvre et retiennent l'attention de nombreux travaux dans le domaine du traitement de la matière organique. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse ces deux procédés sont utilisés et font l'objet d'une description détaillée dans les paragraphes qui suivent.

I) ADSORPTION

I-1) DEFINITION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide de manière plus ou moins réversible. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente le relargage dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées. L'adsorption s'explique par les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées. Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant on distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

I-1-1) Physisorption

La physisorption est une interaction physique dans laquelle les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 kJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals et hydrogène. Ce type d'adsorption est réversible. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne nécessite pas le franchissement d'une barrière énergétique.

I-1-2) Chimisorption

L'adsorption de type chimique ou chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. Des liaisons de type covalentes entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface ont lieu. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption, n'est pas réversible et nécessite une énergie d'activation.

I-2) MECANISME

L'adsorption se produit suivant quatre étapes élémentaires:

- diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;
- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

I-3) ISOTHERMES D'ADSORPTION

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a répertorié six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse **(Rouquerol, 1999)**, tandis que **Giles et al., (1974)** en ont répertorié 4 dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide.

I-3-1) Classification des isothermes d'adsorption

En phase gazeuse

L'étude des isothermes d'adsorption d'un gaz par un matériau permet de déterminer ses propriétés texturales (surface spécifique, porosité, etc.). Ces isothermes, mesurées sur une grande variété de systèmes solides-gaz, présentent une grande variété de formes. Néanmoins, la majorité de ces isothermes peuvent être regroupées en six types selon leur allure (**figure 4**).

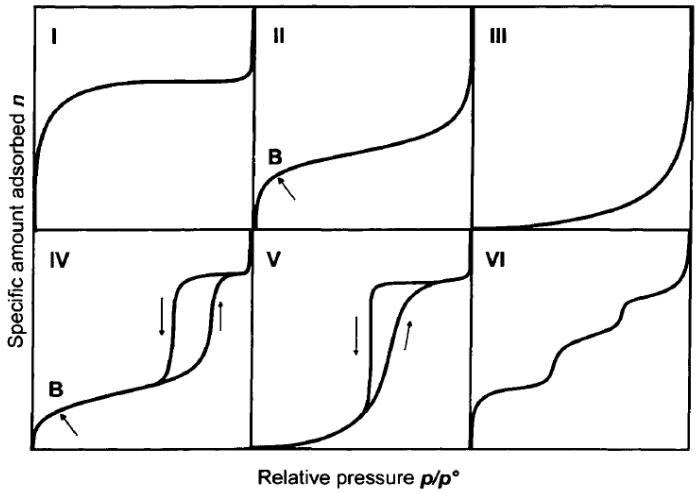


Figure 4: *Les six principaux types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC* **(Rouquerol, 1999)**

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie d'un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. Cette isotherme s'observe lors de l'adsorption sur une surface comportant des micropores (diamètre de pore < 2 nm). La faible largeur de la pression relative nécessaire pour atteindre le plateau est une indication de la faible taille des pores et l'apparition d'un plateau presque horizontal indique une très petite surface externe.
L'isotherme de type II est concave par rapport à l'axe p/p°, puis presque linéaire et finalement convexe par rapport à l'axe p/p°. Il indique la formation d'une couche adsorbée dont l'épaisseur augmente progressivement avec l'augmentation de la pression relative jusqu'à p/p° ≈ 1. Elle est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (diamètre de pore> 50 nm), ce qui permet à une adsorption monocouche-multicouche non restreinte de se produire à des pressions relatives élevées. Le coude de l'isotherme (point B de la **figure 4**) marque la fin de la formation de la couche monocouche et le début de la couche multicouche.

Une isotherme de type III est convexe sur l'axe p/p° sur toute la plage et n'a donc pas de point B. Cette caractéristique indique des interactions faibles adsorbant-adsorbat. Les véritables isothermes de type III ne sont pas courants.
L'isotherme de type IV présente une boucle d'hystérésis dont la branche inférieure représente les mesures obtenues par addition progressive de gaz sur l'adsorbant et la branche supérieure par soutirage progressif. La boucle d'hystérésis est généralement associée au remplissage et à la vidange des mésopores (2 nm < diamètre de pores < 50 nm) par condensation capillaire.
L'isotherme de type V est initialement convexe par rapport à l'axe p/p° et se stabilise également à des pressions relatives élevées. Une isotherme de type V présente une boucle d'hystérésis. De telles isothermes sont relativement rares.

L'isotherme de type VI, relativement rare comme la précédente, est associée à une adsorption couche par couche sur une surface très uniforme.
Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs types susmentionnés.

En phase liquide

Les isothermes d'adsorption en phase liquide décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température

constante. Elles ont été regroupées en quatre types (**figure 5**) nommés S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante).

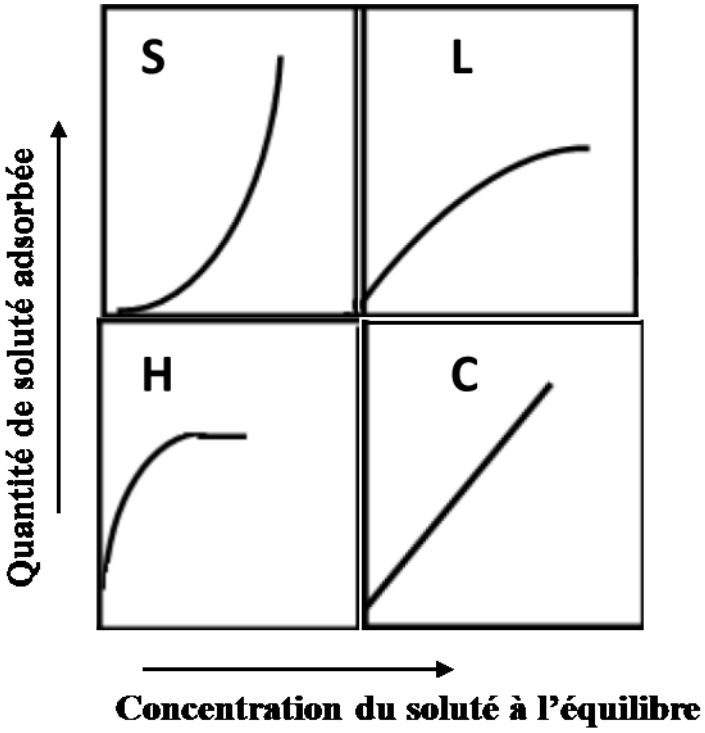


Figure 5: *Classification des isothermes d'adsorption selon* **Giles et al., (1974)**

Les isothermes de type S présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Elles indiquent une adsorption coopérative dans laquelle les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Le type L, la plus connue, présente à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

L'isotherme de type H ne commence pas à zéro mais à une valeur positive. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Le type C se distingue par une droite et caractérise une partition constante entre la solution et le substrat. Cette observation signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption, ce qui

implique que ces isothermes sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat.

I-3-2) Modélisation de l'adsorption

La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une équation linéaire permet d'accéder à des constantes thermodynamiques d'adsorption. Bien qu'il existe plusieurs modèles, celui de Langmuir reste le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. C'est pour cette raison que nous l'avons utilisé dans notre étude car ainsi, nous pourrons facilement comparer nos résultats à ceux de la littérature.

Isotherme de Langmuir

Le modèle de **Langmuir, (1918)**, issu de considérations thermodynamiques et cinétiques, est basé sur l'existence de sites libres à la surface du matériau adsorbant où l'adsorption du soluté se réalise. L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche. Cette théorie admet également que l'énergie d'adsorption est uniforme à la surface de l'adsorbant.

Si la fraction de surface couverte est Φ, l'adsorption par unité de surface est:

$$r_a = k_a C(1 - \phi) \qquad \textbf{(équation 1)}$$

La désorption à la surface est proportionnelle à la fraction de surface couverte:

$$r_d = k_d \phi \qquad \textbf{(équation 2)}$$

k_a et k_d sont les coefficients d'adsorption et de désorption, r_a est le taux d'adsorption, r_d est le taux de désorption, C est la concentration de la solution et Φ est la fraction de surface couverte.

A l'équilibre, les deux taux r_a et r_d sont égaux, alors:

$$\phi = \frac{k_a C_e}{k_d + k_a C_e} \qquad \textbf{(équation 3)}$$

et $b = \frac{k_a}{k_d}$ **(équation 4)**

Puisque q_e est proportionnel à Φ:

$$\phi = \frac{q_e}{q_m} \quad \textbf{(équation 5)}$$

q_m est obtenue lorsque Φ tend vers 1, soit $q_e = q_m$

Le modèle de Langmuir est donc représenté mathématiquement par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad \textbf{(équation 6)}$$

où

-q_e est la quantité d'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (en $mg.g^{-1}$),

-C_e est la concentration résiduelle à l'équilibre (en $mg.L^{-1}$),

-q_m est la capacité maximale pour recouvrir la surface d'une monocouche (en $mg.g^{-1}$),

-b est la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (en $L.mg^{-1}$).

II) ADSORPTION DE L'ACIDE HUMIQUE SUR DIFFERENTS ADSORBANTS

En dépit de la pluralité des techniques de traitement de la pollution organique, l'adsorption reste encore parmi les plus employées pour son efficacité et son faible coût **(Ahmed et al., 2014; Angin, 2014)**. De nombreux adsorbants ont été étudiés pour l'adsorption des AH en milieu aqueux. Il s'agit du charbon actif **(Bhatnagar and Sillanpää, 2017; Daifullah et al., 2004)**, de la zéolite **(Elsheikh et al., 2016)**, de la chitosane **(Ngah et al., 2008)**, des oxydes de fer **(Zhou et al., 2014)**, des oxydes d'aluminium **(Janot et al., 2012)**, des oxydes de silicium **(Liang et al., 2011)**, des argiles et minéraux argileux **(Chen et al., 2017; Zhang et al., 2012)**.

II-1) ZEOLITE

Les études d'adsorption des AH sur les zéolites naturelles ont montré qu'elles ont de très faibles rendements d'élimination. Par exemple, **Zhan et al., (2010)** ont entrepris l'élimination des AH par une zéolite naturelle provenant de la Chine dont les caractéristiques majeures étaient les suivantes: SiO_2 69,58% ; Al_2O_3 12,20% ; Fe_2O_3 0,87% ; CaO 2,59% (en pourcentage massique). Les auteurs ont conclu que la capacité de la zéolite était négligeable, sans fournir une valeur exacte. **Li et al., (2011)** ont obtenu des résultats similaires avec une zéolite ZFA (SiO_2 38,9% ; Al_2O_3 32,0%, Fe_2O_3 5,2% ; CaO 3,5% en pourcentage massique). Cela s'explique par le fait que le réseau structural de la zéolite porte en permanence une charge négative. Il en résulte une faible affinité vis-à-vis des anions et des molécules organiques. Pour

améliorer sa capacité d'épuration, la zéolite doit être modifiée à l'aide de produits chimiques notamment des surfactants **(Elsheikh et al., 2016)**. Ces traitements supplémentaires constituent un frein à l'utilisation de ce matériau.

II-2) CHITOSANE

Récemment de nombreuses approches ont été menées pour le développement de polymères naturels comme adsorbants. La chitosane est un polymère naturel dérivé de la chitine, un polysaccharide présent dans l'exosquelette (coquillage) des crustacés. **Zhang and Bai, (2003)** ont étudié l'adsorption des AH sur la chitosane à pH = 12 ; 8,5 et 6,5. Les résultats ont montré qu'à pH = 6,5, l'élimination était plus importante avec une capacité d'adsorption maximale de Langmuir trouvée égale à 0,4 mg/g. Ils ont conclu que la protonation des groupes fonctionnels amines de la chitosane à pH acide était le facteur favorisant l'adsorption des AH.

Cependant, la chitosane est soluble en milieu acide ce qui rend son application délicate. Pour éliminer les AH, certains auteurs ont contourné cette difficulté en transformant la chitosane en bille par l'intermédiaire de liant tel que l'épichlorhydrine. Ainsi, **Ngah et al., (2008)** et **Dong et al., (2014)** ont réussi à accroitre la capacité d'adsorption de la chitosane en l'utilisant sous forme de billes et ont obtenu 44,84 et 32,6 mg/g comme capacité maximale d'adsorption de Langmuir respectivement. Une telle option ajoute de la complexité dans la préparation de cet adsorbant et augmente son coût de mise en œuvre ce qui le rend moins attractif.

II-3) OXYDES METALLIQUES

Plusieurs travaux ont été conduits sur l'emploi d'oxydes de fer **(Zhou et al., 1994)**, d'aluminium **(Janot et al., 2012)**, de silicium, comme adsorbants vis-à-vis des substances humiques.

Zhou et al., (2015) ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption de l'AH par deux oxydes de fer (magnétite et hématite) et par du quartz. Les résultats, exprimés en densité de couverture, ont montré que la densité de charge sur les trois oxydes décroissait avec l'augmentation du pH. Les résultats ont également montré que la quantité d'AH adsorbée par gramme d'adsorbant était beaucoup plus élevée sur les oxydes de fer que sur le quartz. Selon ces auteurs, cette différence s'explique par le fait que la fixation est due à l'attraction électrostatique et à l'échange de ligands sur les oxydes de fer tandis que sur le quartz elle est imputable aux liaisons hydrogène.

Les travaux de **Janot et al., (2012)** ont également mis en exergue l'efficacité de l'oxyde d'aluminium, un composant majeur des argiles. La capacité d'adsorption maximale obtenue a été estimée à 38 et 18 mg/g à pH = 4 et 8,8 respectivement.
Le bon comportement des oxydes métalliques vis-à-vis des AH constitue un atout pour les minéraux argileux et justifie en partie pourquoi nous avons fait le choix des argiles.

II-4) CHARBON ACTIF

Chen and Wu, (2004) ont utilisé un charbon actif en grain de surface spécifique BET 934 m^2/g pour l'adsorption de l'AH Aldrich (capacité monocouche 2,51 mg/g). Selon eux, cette valeur assez faible par rapport à d'autres citées dans la littérature **(Bjelopavlic et al., 1999; Daifullah et al., 2004)** s'explique par le fait que leurs isothermes ont été réalisées à partir de faibles concentrations initiales d'AH. La distribution et la dimension des pores du charbon actif s'est avérée être un facteur très important qui affecte la quantité de polluant adsorbée. **Stárek et al., (1994)** ont comparé l'adsorption de l'AH sur des charbons actifs de différentes porosités et ont conclu que les mésopores et les macropores étaient efficaces, tandis que les micropores étaient inaccessibles. De même, **Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, (2005)** ont préparé deux types de charbons actifs mésoporeux se différenciant par le volume de mésopore, la distribution des pores et par les propriétés chimiques de surface pour l'adsorption de l'AH. Les résultats ont montré que l'adsorbant ayant le plus grand volume mésoporeux et dont le diamètre de pore est compris entre 10 et 50 nm, a obtenu la plus grande capacité d'adsorption. Par ailleurs, **Maghsoodloo et al., (2011)** ont observé une capacité d'adsorption plus grande (55,8 mg/g) sur le Filtasorb, un charbon actif commercial en grain, dont la distribution des diamètres de pore est comprise entre 4 et 800 Å. **Rauthula and Srivastava, (2011)** se sont intéressés à l'influence du pH. Pour ce faire ils ont utilisé du charbon actif commercial mésoporeux (diamètre de pore = 3,1 nm) à base de noix de coco pour l'adsorption d'AH commerciale dans la gamme de pH comprise entre 2 et 12. L'influence du pH initial a été étudiée sur une large plage comprise entre 2 et 12. La capacité d'adsorption maximale à pH = 2 a été estimée à 9 mg/g tandis qu'à pH = 4 et 7 par exemple, les capacités obtenues étaient 3 et 2,5 mg/g respectivement pour une concentration initiale en AH fixée à 100 mg/L.

Certains auteurs ont recours à des agents d'oxydation, lorsque les taux d'adsorption obtenus sont faibles. Par exemple, **Daifullah et al., (2004)** ont préparé du charbon actif à base de gousse de riz activé avec l'acide phosphorique. Ces travaux ont montré que la proportion d'agent activant (H_3PO_4) a une influence sur la texture des adsorbants et une incidence sur les capacités

d'adsorption de l'AH. Ainsi, ils ont rapporté que l'augmentation de la teneur en H_3PO_4 de 50 à 70% pour la même température de carbonisation (500°C) engendrait l'accroissement de la surface spécifique, des micro et mésopores. Par conséquent la capacité d'adsorption de l'échantillon activé avec 70% de H_3PO_4 a montré une capacité d'élimination 20% plus grande que l'autre activé avec 50% de H_3PO_4.

D'une manière générale, les modifications (activation chimique ou physique) apportées permettent d'améliorer les capacités d'adsorption des matériaux adsorbants. En effet, ces traitements engendrent une augmentation des sites actifs par la formation de nouveaux groupements fonctionnels de surface, un accroissement de la porosité, l'amélioration des propriétés d'échange d'ions du charbon. Il est important de remarquer que les charbons non activés ont une faible capacité d'adsorption mais présentent un avantage considérable. Ils ne posent pas de problèmes de pollution secondaire. Cependant, avec les charbons dont la préparation nécessite les réactifs chimiques, il existe toujours un risque de lixivation de produits chimiques dans l'eau traitée et une attention particulière devrait être faite lors de l'utilisation de tels adsorbants.

II-5) ARGILES

Depuis plusieurs années, les argiles ont été testées comme adsorbants pour le traitement de la matière organique naturelle des eaux. De nombreux travaux rapportent l'emploi de la bentonite **(Bringle et al., 2005; Doulia et al., 2009; Peng et al., 2005)** et aussi de la kaolinite **(Ghabbour et al., 1998; Hur and Schlautman, 2004; Zhang et al., 2012)** pour l'élimination des AH en milieu aqueux. L'efficacité de l'adsorption est fonction des conditions expérimentales. Pour connaitre les conditions optimales, les auteurs étudient l'effet des paramètres d'influences majeures comme la concentration initiale du polluant, la masse d'adsorbant, l'effet de la température du milieu réactionnel, l'effet du pH, l'influence de la force ionique ainsi que l'effet de la présence d'autres cations dans la solution. Il est à remarquer que la composition des argiles utilisées (% des oxydes) n'est pas souvent prise en compte dans les études alors que cela pourrait influencer l'efficacité du traitement. Dans ce travail, nous essayerons de rapprocher la composition des argiles à leur capacité d'élimination des AH. La compréhension de l'impact des paramètres d'influences majeures est importante et pourra servir de boussole dans la réalisation des techniques de traitements des eaux. C'est pourquoi il convient de les examiner dans les paragraphes qui suivent.

II-5-1) Effet de la concentration initiale en acide humique

Les différents travaux rencontrés dans la littérature montrent de façon unanime une augmentation de la quantité de polluants adsorbés avec la concentration initiale dans la solution **(Anirudhan and Ramachandran, 2007; Leodopoulos et al., 2012)**. Cela est dû au déplacement de l'équilibre dans le sens de la fixation des molécules d'AH.

II-5-2) Effet de la masse d'argile

Selon de nombreux travaux **(Wang et al., 2012)**, l'augmentation de la masse d'argile engendre l'augmentation du nombre de sites actifs et par conséquence, l'accroissement du taux d'adsorption du polluant. Cependant, en général on remarque que cette augmentation d'adsorbant se traduit par une diminution de la quantité de polluant adsorbée par gramme d'adsorbant. Par exemple, **Doulia et al., (2009)** ont rapporté que le pourcentage d'adsorption des AH sur la bentonite a augmenté de 16,7 à 46 % lorsque la masse d'adsorbant varie de 0,4 à 12 g/L tandis que la capacité d'adsorption diminue de 8,35 à 0,766 mg/g.

Ces résultats montrent bien que le paramètre important à prendre en compte est le ratio quantité de polluant/ masse d'adsorbant et non le taux d'adsorption brut.

II-5-3) Effet de la température du milieu réactionnel

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption n'est pas aussi bien déterminé que ne le sont les autres paramètres. Suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, l'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption des AH par l'argile sont présentées dans la littérature et attestent de la variabilité des processus thermodynamiques **(Ramesh et al., 2005)**. **Bringle et al. (2005)** ont obtenu un processus exothermique au cours de leurs travaux portant sur l'adsorption de l'AH par la bentonite à pilier. Un même résultat a été noté par **(Wang et al., 2012)** pour l'adsorption des AH sur la palygorskite. Par contre, d'autres auteurs **(Anirudhan et al., 2008; Doulia et al., 2009)** dont les travaux ont porté sur l'adsorption de l'AH par les minéraux argileux ont obtenu des processus endothermiques.

II-5-4) Effet du pH

Plusieurs auteurs s'accordent pour confirmer que, dans la plage de pH acide, l'adsorption de l'AH sur les argiles augmente considérablement **(Abate and Masini, 2003; Salman et al., 2007)**. Récemment, **Chen et al., (2017)** ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption de l'AH

par la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont noté de meilleurs rendements à pH bas pour les deux adsorbants, mais ont remarqué que l'augmentation du pH était plus néfaste pour la kaolinite. Les capacités d'adsorption ont été estimées à 361; 209 et 171 mg/g pour la kaolinite tandis que pour la montmorillonite, il a été obtenu 342; 323 et 281 mg/g aux valeurs de pH = 4, 6 et 8 respectivement. Par ailleurs les travaux de **Tan et al., (2017)**, portant sur l'adsorption des AH par une argile appelée attapulgite, confirment cette amélioration de l'adsorption en milieu acide. En effet, ces auteurs ont obtenu les capacités d'adsorption de 12,5; 7,5 et 7 mg/g pour des pH = 3; 6 et 8 respectivement. Les changements de propriétés physico-chimiques de l'attapulgite et de la structure moléculaire de l'AH à différentes valeurs de pH ont été citées comme les principales raisons de la variation du rendement de l'adsorption.

II-5-5) Effet de la force ionique et de la présence d'un cation

De très nombreux travaux montrent qu'une augmentation de la force ionique conduit à un accroissement de l'élimination. **Abate and Masini, (2003)** ont étudié l'adsorption/précipitation de l'AH sur la vermicullite sous différentes conditions de pH et de force ionique. Les résultats ont montré une grande élimination à plus faible pH et à plus grande force ionique. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'adsorption de l'AH sur la kaolinite et la montmorillonite **(Feng et al., 2005)**. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec la force ionique est due à la neutralisation des charges de surface et de la compression de la double couche diffuse des particules d'argiles **(Liu and Gonzalez, 1999; Marshall et al., 1998)**. L'influence de la force ionique sur l'adsorption des AH peut s'expliquer de diverses manières **(Doulia et al., 2009; Wang et al., 2012)**. Ainsi :

(1) l'augmentation de la force ionique, conduit à la minimisation de la répulsion électrostatique entre les groupes oxygènes ionisés et les molécules d'AH de volume diminué, facilitant ainsi l'adsorption ;

(2) à forte force ionique, l'AH diffuse plus vite car il a une structure enroulée ;

(3) une augmentation de la force ionique entraine la compression de l'épaisseur de la double couche diffuse qui entoure les phases solides et liquides lorsqu'elles sont en contact. Une telle compression aide les particules d'argiles et les molécules d'AH de se rapprocher plus les unes des autres ;

(4) l'ionisation de Na^{+}, Mg^{2+} ; et Ca^{2+} en milieu aqueux entraine l'interaction entre les molécules d'eau et la compétition entre les molécules d'eau et celles d'AH pour les sites d'adsorption est réduite ;

(5) à forte force ionique, la solubilité de l'AH est très faible, un fait qui favorise le transfert de masse de l'AH de la phase liquide vers le solide.

Malgré l'efficacité relative de l'adsorption dans le traitement des AH, il importe de noter que l'élimination des substances polluantes n'est pas totale. La quantité résiduelle est toujours susceptible de former les sous-produits de désinfection. C'est pourquoi, l'on s'oriente de plus en plus vers les systèmes hybrides combinant plusieurs méthodes dont les procédés d'oxydation avancées POA **(Patsios et al., 2013; Wang et al., 2013)**. C'est ainsi que dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux POA que nous décrivons dans les paragraphes qui suivent.

III) PROCEDES D'OXYDATION AVANCES (POA)

III-1) GENERALITES SUR LES POA

Les POA font référence à un ensemble de procédés d'oxydation basés sur une utilisation commune du radical hydroxyle OH° pour dégrader les composés organiques non-biodégradables. Ces méthodes doivent leur efficacité aux radicaux OH° qui sont de puissants oxydants avec un pouvoir oxydant de 2,8 V (supérieur à celui des oxydants classiques tels que O_3, ClO^- ou Cl_2) et qui ont une nature non-sélective, capable de réagir avec divers types de polluants organiques **(Ibhadon and Fitzpatrick, 2013)**. L'un des intérêts de cette technologie est qu'elle peut conduire à une minéralisation totale. Les POA s'inscrivent alors comme une alternative viable pour l'élimination de macromolécules organiques tels que les AH.

Les POA peuvent être subdivisés en quatre groupes: les procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3), les procédés photocatalytiques en phase homogène (H_2O_2/UV, O_3/UV et Fe^{2+}/H_2O_2/UV), les procédés photocatalytiques en phase hétérogène; (catalyseur solide/UV), et les procédés d'oxydation électrochimique **(Zaviska et al., 2009)**. Parmi ces POA, celui qui s'est révélé le plus simple et le plus adapté à notre environnement est la photocatalyse avec TiO_2.

III-2) PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse hétérogène repose sur un échange électrochimique se produisant à la surface du catalyseur. Lorsque le photocatalyseur est irradié avec une lumière dont l'énergie hυ est supérieure à E_g (E_g est l'énergie de la bande interdite du photocatalyseur), un électron de sa bande de valence est éjecté vers la bande de conduction laissant un trou (noté h^+) dans la bande

de valence. Il vient de se créer ainsi ce que l'on appelle paire électron/trou (e^-/h^+) qui sera à l'origine des réactions d'oxydo-réduction (**figure 6**). L'électron dans la bande de conduction va réduire toute espèce oxydante notamment O_2, pour former le radical OH°.

D'autre part, le trou qui est un oxydant réagit avec les molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur pour former le radical OH°. Ce dernier est un oxydant très réactif vis-à-vis des molécules organiques conduisant à leur dégradation et finalement leur minéralisation complète par production de CO_2 et H_2O.

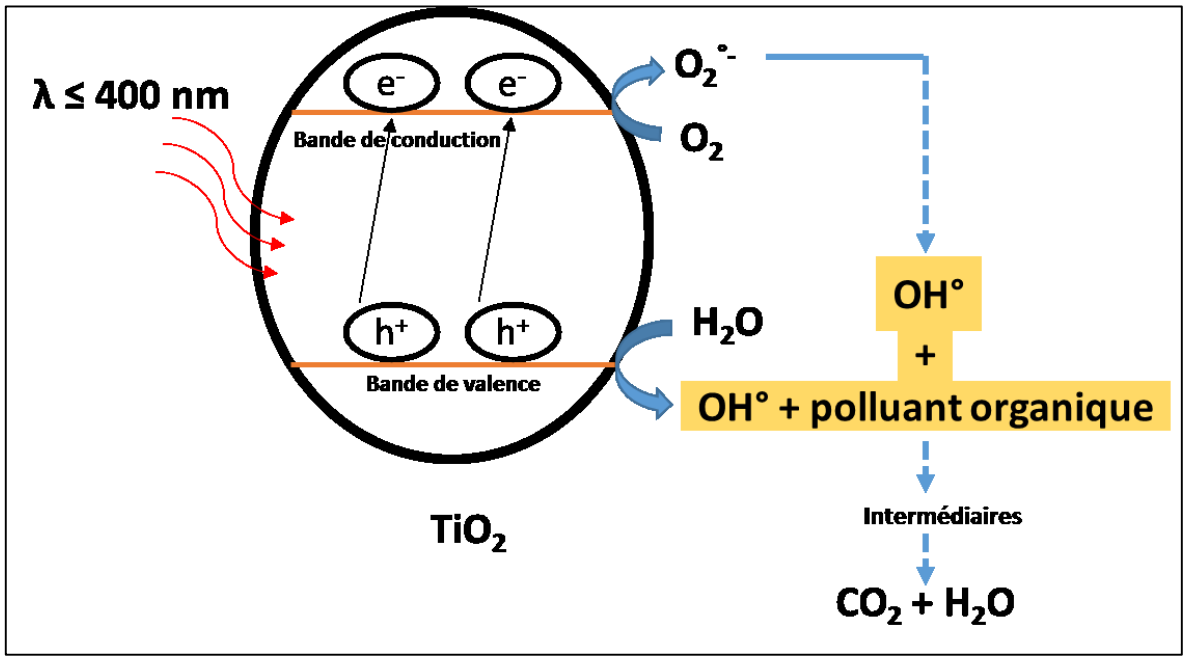


Figure 6: *Représentation schématique du mécanisme de photodégradation d'un polluant organique par TiO_2* **(Herrmann, 1999)**

III-3) TIO_2 COMME CATALYSEUR DE GROSSES MOLECULES ORGANIQUES

La photocatalyse (catalyseur TiO_2) s'est avérée efficace dans le traitement de nombreux composés difficilement dégradables tels que les composés aromatiques, phénoliques, etc**. Bui et al., (2011)** ont étudié la dégradation du benzène en milieu aqueux avec TiO_2 et ont obtenu un rendement allant jusqu'à 70%. L'oxydation photocatalytique des composés phénoliques en milieu aqueux avec TiO_2 a également été réalisée avec succès **(Teh and Mohamed, 2011)**. Par ailleurs, la photodégradation du biphénol A a été obtenue avec le catalyseur TiO_2 en suspension sous irradiation solaire **(Kaneco et al., 2004)**. Ces auteurs ont trouvé que près de 70% de dégradation sont réalisées après 60 minutes. Les performances de la photocatalyse TiO_2 ont très vite fait d'elle une technique de choix pour dégrader les macromolécules organiques tels que les AH dont l'élimination a souvent posé quelques difficultés.

De nombreux travaux menés sur la photodégradation par TiO_2 des AH n'ont cessé de montrer l'efficacité de ce procédé **(Ayekoe et al., 2017)**. Les travaux de **Bekbölet and Özkösemen, (1996)** ont permis d'obtenir après deux heures d'irradiation, à pH = 6 en présence de 1 g/L du catalyseur, une élimination de 88% du COT et 99% de couleur d'une solution d'AH de concentration initiale 50 mg/L. **Eggins et al., (1997)** ont trouvé qu'une suspension de TiO_2 P25 sous irradiation avec une lampe de mercure, permettait la réduction de près de 50% de la concentration initiale (100 mg/L) en AH après 12 minutes. **Bekbolet et al., (2002)**, ont rapporté une élimination de 90% de la concentration initiale d'AH (10 mg/L) après 90 minutes d'irradiation, à pH = 6,7 avec 0,25 g/L de TiO_2. **Valencia et al., (2013a)** ont obtenu 89 % de baisse du COT d'une solution d'AH (COT initial = 10 mg/L) à pH = 7, avec un catalyseur à 0,6 g/L après 240 minutes de photocatalyse.

Tous ces travaux attestent de la performance de la photocatalyse. Cependant, les rendements sont variables et dépendent des conditions d'expérimentation. Ainsi, nous présentons dans les paragraphes suivants une synthèse bibliographique traitant des paramètres majeurs affectant le rendement photocatalytique.

III-4) PRINCIPAUX PARAMETRES INFLUENÇANT LA PHOTOCATALYSE TIO_2

III-4-1) Concentration du catalyseur

La concentration en TiO_2 dans le réacteur photocatalytique est, selon de nombreux travaux **(Gaya and Abdullah, 2008)**, directement proportionnelle à la vitesse de dégradation. **Huang et al., (2008)** ont utilisé diverses concentrations de TiO_2 (0,1 ; 0,3 ; 0,5 et 1 g/L) afin d'étudier l'impact de la concentration du catalyseur sur la dégradation d'une solution de substances humiques (COT = 10 mg/L). Les résultats ont montré que le taux de dégradation augmentait avec la concentration dans le domaine de concentration investi.

Cependant, un accroissement de la concentration du catalyseur engendre une augmentation de la turbidité de la suspension et occasionne un effet d'écran entre les particules. Cela affecte négativement le taux de dégradation. Ainsi, certains auteurs ont fait remarquer qu'il existe une certaine limite au-delà de laquelle la vitesse de réaction devient constante ou est réduite. **Wiszniowski et al., (2002)** ont examiné l'influence de la concentration du catalyseur TiO_2 P25 variant de 0,1 à 2 g/L sur la cinétique de minéralisation de l'AH (COT ≈ 45 mg/L). Ils ont trouvé qu'au-dessus de la concentration optimale (0,5-1 g/L), l'efficacité d'élimination diminuait avec l'augmentation de TiO_2. **Rajca and Bodzek, (2013)** ont observé une tendance similaire. Ils ont trouvé que la vitesse de photodégradation d'une solution d'AH (COT = 9,6

mg/L) augmentait avec la concentration du catalyseur entre 0,025 et 0,1 g/L puis un ajout supplémentaire du catalyseur conduisait à une réduction de l'efficacité. Par conséquent, il est souhaitable d'opérer en dessous de la valeur de saturation du photocatalyseur.

III-4-2) Concentration initiale du polluant

Comme précédemment, la concentration de la solution à traiter impacte la vitesse de la réaction photocatalytique. En général dans les mêmes conditions de travail, une augmentation de la concentration initiale du polluant conduit à une baisse de l'efficacité de la dégradation. **Rajca and Bodzek, (2013)** ont examiné l'effet de la concentration initiale en AH (6,4 ; 9,6 et 14,2 mg/L) sur la photodégradation. Les résultats obtenus, en termes de constante de vitesse 2,24 ; 1,21 et 0,7 10^{-2} min^{-1} pour les concentrations initiales 6,4 ; 9,6 et 14,2 mg/L respectivement, ont montré que la performance de l'élimination baissait avec l'augmentation de la concentration initiale. La dégradation photocatalytique des AH réalisée par **Bekbölet and Özkösemen, (1996)** pour différentes concentrations initiales avait également donné un résultat similaire. Ces auteurs ont observé que le taux de réduction du COT baissait de 52 à 43% lorsque la concentration initiale passait de 5 à 50 mg/L.

Il est rapporté dans la littérature **(Chong et al., 2010)** que lorsque la concentration du polluant augmente, de plus en plus de molécules du polluant sont adsorbées à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, les espèces réactives (radicaux OH) nécessaires pour la dégradation du polluant augmentent également. Cependant, la formation des radicaux OH reste constante pour une intensité lumineuse, une quantité de catalyseur et une durée d'irradiation donnée. Par suite, les radicaux OH disponibles sont insuffisants pour la dégradation des polluants à des concentrations plus élevées. Par conséquent, le taux de dégradation des polluants diminue à mesure que la concentration augmente. Il est donc souhaitable de précéder à la photocatalyse un autre procédé capable de réduire la charge polluante.

III-4-3) Oxygène

La présence d'oxygène est très importante pour l'efficacité du procédé photocatalytique. Il joue le rôle de collecteur d'électrons pour piéger ces derniers dans la bande de conduction et éviter ainsi la recombinaison électron-trou **(Chong et al., 2010)**. La recombinaison des charges (h^+/e^-) est un facteur limitant l'efficacité photocatalytique. Plusieurs auteurs ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans le milieu améliore significativement l'efficacité photocatalytique **(Gerischer, 1993)**. L'oxygène peut être apporté au système sous forme

d'oxygène pur mais cela revient très cher. Il est préférable de le remplacer par de l'air. En général, une agitation convenable suffit pour assurer la présence d'oxygène dans le milieu, ce qui a l'avantage de réduire le coût du procédé.

III-4-4) Longueur d'onde

Les effets photochimiques des sources lumineuses avec différentes gammes d'émission de longueur d'onde auront une conséquence profonde sur le taux de réaction photocatalytique. La source lumineuse doit transporter l'énergie suffisante capable d'éjecter l'électron. La valeur de longueur d'onde dépend du catalyseur, de la composition ou de tout autre état de modification. Pour un catalyseur Degussa TiO_2 P-25, une source lumineuse de longueur d'onde $\lambda \leq 400$ nm est suffisante pour déclencher les réactions photochimiques **(Bahnemann et al., 2007; Herrmann, 1999)**.

III-4-5) Intensité du rayonnement UV

L'intensité du rayonnement de la source lumineuse a une incidence sur la vitesse de la réaction photocatalytique. Pour initier la photocatalyse avec TiO_2, une faible intensité lumineuse suffit, tandis que pour atteindre une grande vitesse de réaction particulièrement dans le traitement des eaux, il faudra une forte intensité lumineuse (> 25 mW/cm^2) afin de fournir à chaque particule de catalyseur suffisamment de photon d'énergie requise **(Fujishima et al., 2000; Mozia, 2010)**. Pour d'importantes intensités lumineuses, la vitesse de dégradation atteint son maximum et devient indépendante du flux de photons.

III-4-6) Température

Le procédé de dégradation photocatalytique ne nécessite pas une élévation de température et dans plusieurs cas **(Rajca and Bodzek, 2013; Wiszniowski et al., 2002)**, il est réalisé à la température de la salle. En général, il est recommandé de travailler en dessous de 80°C. En effet, au-delà d'une certaine valeur (> 80°C), l'élévation de la température dans le réacteur entraine la recombinaison des charges (h^+/e^-), défavorable à l'efficacité du processus **(Gaya and Abdullah, 2008)**.

III-4-7) pH

Parmi les paramètres influençant la photocatalyse TiO_2, le pH est le plus important. Il est largement rapporté dans la littérature que la photocatalyse des AH avec TiO_2 est réalisée avec

un grand rendement lorsque le milieu est acide **(Bekbölet and Özkösemen, 1996 ; Wiszniowski et al., 2003)**.

Le pH agit sur la distribution de charges à la surface du catalyseur selon les équilibres ci-dessous **(Rincon and Pulgarin, 2004)**.

A pH < pH_{PCN}: $TiOH + H^+ \rightleftharpoons TiOH_2^+$ (**équation 7**)

A pH > pH_{PCN}: $TiOH + OH^- \rightleftharpoons TiO^- + H_2O$ (**équation 8**)

A pH < pH_{PCN}, la surface du catalyseur est chargée positivement et exerce une attraction électrostatique envers les composés chargés négativement comme les AH. De telles attractions intensifient l'adsorption des AH sur TiO_2 et conséquemment, l'activité photocatalytique **(Li et al., 2002; Wang et al., 2013)**.

A pH > pH_{PCN} (TiO_2), la surface du catalyseur est chargée négativement et il existe une répulsion électrostatique entre le catalyseur et les AH, ce qui est défavorable à l'efficacité du procédé photocatalytique.

Le pH du point de charge nulle du TiO_2 P25 est situé entre 6 et 7 selon de nombreux auteurs **(Rajca and Bodzek, 2013; Wang et al., 2016)**. On s'attend alors à ce que le rendement de la photodégradation des AH par TiO_2 soit plus élevé à pH inférieur à 6.

III-4-8) Sources lumineuses

Le photocatalyseur TiO_2 peut être excité par la présence d'une source lumineuse artificielle ou naturelle. La source artificielle utilisée dans de nombreux laboratoires est obtenue à partir des photons UV provenant de lampes. Ce procédé a montré son efficacité dans l'activation du catalyseur, mais il s'avère être très coûteux en énergie surtout si l'on doit mettre en place ce type de traitement à l'échelle réelle. C'est pourquoi plusieurs investigations sont faites pour que la photocatalyse avec TiO_2 bénéficie de l'utilisation de la lumière du soleil bien que c'est seulement 3 à 5% du rayonnement UV du soleil qui atteint la terre. Pour des expérimentations au laboratoire, il existe des réacteurs simulant le rayonnement solaire. Les résultats obtenus avec de tels réacteurs peuvent facilement être transposables à grande échelle.

IV)CONCLUSION PARTIELLE

Vu l'enjeu sanitaire, il a été développé plusieurs méthodes pour l'élimination des AH en solution. Toutefois, l'adsorption et la photocatalyse avec le TiO_2 comme catalyseur se distinguent pour leur simplicité et leur faible coût.

L'adsorption est un procédé de surface dont la clé de sa performance se trouve dans la recherche d'adsorbant efficace. Le choix des adsorbants est important car il conditionne la faisabilité et la rentabilité du procédé. Le charbon actif commercial a depuis longtemps montré son efficacité, cependant son coût élevé limite son utilisation. La recherche de nouveaux matériaux adsorbants issus de la biomasse locale peut résoudre ce problème de coût et de disponibilité. C'est d'ailleurs depuis quelques années l'un des objectifs de notre laboratoire. Ainsi dans ce travail, notre choix s'est porté sur du charbon à base de coque de noix de coco préparé dans notre laboratoire. Le deuxième adsorbant qui a retenu notre attention est l'argile, choisi pour sa disponibilité dans notre pays et surtout pour ses propriétés d'adsorption avérée des AH.

La connaissance des propriétés de l'adsorbant aide considérablement à optimiser les conditions d'adsorption. Nous consacrons alors, le chapitre suivant à la présentation des deux types d'adsorbant utilisé (charbons actifs et argiles) en donnant leurs caractéristiques générales et leurs propriétés physico-chimiques.

CHAPITRE III: CHARBONS ACTIFS ET MINERAUX ARGILEUX

I) CHARBONS ACTIFS

I-1) GENERALITES

Le charbon actif est l'un des adsorbants le plus utilisé dans le monde. **Sayğılı and Güzel, (2016)** rapportent que la demande mondiale du charbon actif en 2012 a été estimée à 4,28 millions de tonnes et que ce chiffre est appelé à croître d'environ 10% par an pour les cinq prochaines années. Les remarquables propriétés d'adsorption du charbon actif justifient son exploitation dans diverses applications, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. En phase liquide, on compte le traitement de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la décoloration, le dessalement, etc. Les applications en phase gazeuse sont tout aussi diverses. On y trouve la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux, le stockage de gaz, etc.

Toute matière première contenant principalement du carbone est à priori susceptible d'être convertie en adsorbant carboné. Le choix de celle-ci peut notamment reposer sur une question d'opportunité locale et d'approvisionnement permettant des prix de revient compétitifs. Ainsi, nous nous sommes intéressés à des matériaux largement disponibles en Côte d'Ivoire tels que les coques de noix de coco qui constituent des déchets pour la filière cocoteraie. De plus, en raison de sa haute teneur en carbone 48%, ces coques sont connues comme étant de bons précurseurs dans la production de charbons actifs **(Daud and Ali, 2004)**. La transformation de cette biomasse en charbon actif représentera d'une part une valorisation de ces déchets et d'autre part permettra de résoudre le problème du charbon actif commercial.

Un des objectif poursuivi dans ce travail est la préparation de charbon actif à partir de cette biomasse afin d'en permettre la valorisation à des coûts de production bien inférieurs à ceux des charbons actifs commerciaux généralement utilisés.

I-2) TECHNIQUES DE PREPARATION

Le charbon actif est généralement obtenu à partir de deux processus d'activation, physique ou chimique, présentés succinctement ci-dessous.

Activation chimique

L'activation chimique est le procédé d'obtention du charbon actif en une étape. Elle consiste à imprégner le matériau de départ par une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou

déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, etc.). Le matériau est ensuite pyrolysé à une température comprise entre 450 et 600°C **(Molina-Sabio and Rodrıguez-Reinoso, 2004)**.

Activation physique

L'activation physique est le mécanisme d'obtention à deux étapes. Elle comprend le processus de carbonisation (pyrolyse) sous atmosphère inerte, généralement le diazote N_2, suivi d'une activation avec un gaz oxydant comme la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO_2), un mélange de CO_2 et de N_2 ou de l'air **(Yahya et al., 2015)**. Les températures de carbonisation et d'activation sont généralement comprises entre 400-850°C et 600-900°C respectivement **(Ioannidou and Zabaniotou, 2007)**. Au cours de la première étape, le charbon s'enrichie en carbone. A ce stade, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire et sa surface spécifique est assez faible et insuffisante pour qu'il soit utilisé comme adsorbant. Il sera alors soumis au cours de la seconde étape au processus d'activation afin d'améliorer les caractéristiques texturales du charbon **(Pietrzak et al., 2014)**. Cette deuxième phase permet grâce à l'action des gaz oxydants de développer la porosité en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores.

Bien que l'approche classique de l'activation physique se réfère à un processus à deux ou plusieurs étapes, **Herawan et al., (2013)** ont montré que l'activation physique peut être effectuée en une seule étape. Dans ce cas, les précurseurs sont chauffés sous N_2 et une fois que la température spécifiée est atteinte, le gaz oxydant est injecté dans le four. La technique d'activation physique en une seule étape est avantageuse car elle réduit le temps de fonctionnement, la consommation d'énergie et les efforts physiques. Cette méthode est considérée comme peu coûteuse et est une approche verte en raison de l'absence de produits chimiques susceptibles de créer une pollution secondaire lors de son utilisation. C'est cette approche que nous avons adopté dans cette étude.

I-3) CHIMIE DE SURFACE, POROSITE DES CHARBONS ACTIFS ET PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption d'un soluté sur le charbon actif est influencée par les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant.

Wang et al., (2009) ont montré, en comparant la capacité d'adsorption de deux charbons actifs que le charbon qui présentait la meilleure capacité était celui dont la surface spécifique BET et la surface mésoporeuse étaient les plus élevées. Dans la même étude, ces auteurs ont trouvé que

la réduction des groupes fonctionnels de surface (C-O et O-C=O) engendrait la baisse des capacités d'adsorption. Généralement pour le charbon actif, une surface spécifique plus grande et la présence accrue des fonctions de surface impliquent une plus grande capacité d'adsorption des polluants organiques. Dans notre étude, nous avons déterminé les groupes fonctionnels de surface par la méthode de **Boehm, (1994)**.

L'adsorption de l'AH sur les charbons actifs, est également influencée par la taille des pores. De nombreux travaux de recherches **(Lorenc-Grabowska and Gryglewicz, 2005; Stárek et al., 1994)** ont en effet mis en évidence l'importance de la porosité des charbons actifs dans l'adsorption des AH particulièrement les pores dont la taille est supérieure à 10 nm. Selon eux, les mésopores servent d'artère de transport des AH pour permettre leur accès aux sites actifs situés plus en profondeur. Les caractéristiques texturales (distribution des pores, surface spécifique) du charbon actif utilisé au cours de cette étude ont été déterminées, en vue de confirmer ou d'infirmer les propositions issues de la littérature.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les généralités concernant le second adsorbant utilisé au cours de ce travail.

II) ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX

II-1) DEFINITIONS

L'argile provient de la dégradation des minéraux des roches sous l'action de l'environnement. La définition du mot argile est mieux perçue lorsqu'on fait une distinction entre les termes argiles et minéraux argileux. Selon l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA), le terme «minéraux argileux» s'utilise principalement pour les composants minéraux qui confèrent une plasticité à l'argile et qui durcissent lorsqu'ils sont séchés ou cuits. Le terme «argile» fait référence au matériau naturel constitué certes de minéraux argileux mais aussi d'autres éléments associés. Ces derniers n'ont pas la propriété de plasticité et ne durcissent pas toujours lors du séchage ou lors de la cuisson. Ce sont généralement le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, le feldspath, les oxydes, les hydroxydes, sulfures, etc.

La propriété de plasticité des argiles est liée à la présence de particules fines de tailles inférieures à 2 µm. Les minéraux argileux sont alors identifiés comme étant la fraction d'argile de taille inférieure à 2 µm. Le présent travail a été conduit avec les fractions fines, obtenues après une série d'opérations qui sera détaillée au paragraphe II-2 du chapitre 1 de la troisième partie.

II-2) STRUCTURES CRISTALLINES

Les minéraux argileux ont généralement une structure cristalline. Ce sont des aluminosilicates structurés en feuillets, d'où leur nom de phyllosilicates. Ces feuillets sont bidimensionnels et sont constitués de deux types de couches: la couche tétraédrique et la couche octaédrique.

La couche Tétraédrique (T) d'environ 3 Å d'épaisseur, de formule générale SiO_4, est une association de quatre atomes d'oxygènes formant les sommets d'un tétraèdre au centre duquel se trouve un atome de silicium. De récentes études **(Chen et al., 2017)** indiquent que la face tétraédrique peut être impliquée dans le processus d'adsorption des AH par l'intermédiaire de liaisons dites hydrophobes. Selon ces auteurs, il s'agit d'interaction entre les faces tétraédriques des argiles (faces hydrophobes) et les chaines aliphatiques (groupes hydrophobes) des AH.

La couche Octaédrique (O), de formule générale $Al_2(OH)_6$ ou $Mg_3(OH)_6$ et d'épaisseur d'environ 4 Å, est formée par deux plans d'anions oxygène O^{2-} ou d'anions (OH^-), disposés en assemblage hexagonal compact. Les six anions O^{2-} ou (OH^-), aux sommets de chaque octaèdre, enserrent au centre un cation tel que Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}ou Fe^{2+}. La présence d'anions dans les sites octaédriques fait de ces faces des sites d'adsorption des AH, en milieu acide **(Chen et al., 2017; Feng et al., 2005)**.

Il existe des substitutions dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique des argiles. Ces substitutions sont qualifiées d'isomorphe car s'effectuent sans modification de la morphologie du minéral et les dimensions du feuillet restent inchangées. Dans les couches tétraédriques, Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} ou par Fe^{3+} tandis que dans la couche octaédrique, Al^{3+} peut être remplacé par Fe^{2+}, Mg^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+. Ces changements engendrent un déficit de charges positives qui est compensé par des cations compensateurs. Ces derniers représentent des sites idéaux pour l'adsorption des AH à travers les interactions électrostatiques.

II-3) CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux se distinguent par la succession des couches tétraédriques et octaédriques constituant le feuillet. Deux feuillets successifs sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations compensateurs. Les feuillets sont maintenus entre eux par l'intermédiaire des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyle de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structurale » et l'épaisseur de celle-

ci, nommée « distance basale », constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. Nous présentons dans les paragraphes suivants une classification simplifiée des minéraux argileux, basée sur la disposition de leurs couches.

II-3-1) Minéraux argileux simples

II-3-1-1) Minéraux de type 1:1

Les minéraux argileux de type 1:1 ou T-O sont constitués d'un rangement alterné d'un site octaédrique et d'un site tétraédrique. Il y a très peu de (voir aucune) substitutions isomorphiques dans la structure de tels minéraux **(Jepson and Rowse, 1975)**. Par conséquent, la charge par maille est pratiquement nulle et il n'y a pas de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire. La distance basale des minéraux de cette classe est environ 7 Å. Les minéraux argileux que regroupe cette famille sont: la kaolinite, la dickite et la nacrite.
L'adsorption des AH sur de tels minéraux est principalement due au développement de charges de surface dont on parlera au paragraphe II-4 ci-dessous.

II-3-1-2) Minéraux de type 2:1

Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) sont constitués d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques. Leurs feuillets présentent une charge structurale négative due aux substitutions isomorphiques. Dans ces conditions, l'espace interfoliaire est occupé par des cations éventuellement hydratés qui peuvent servir de sites d'adsorption de polluants anioniques. Au type 2:1 correspondent les groupes des smectites, des vermiculites et celui des micas qui se différencient par la valeur de leur charge structurale.

II-3-1-3) Minéraux de type 2:1:1

Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) sont constitués d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Cette dernière est en fait un feuillet d'hydroxydes chargé positivement. Ce groupe de minéraux argileux présente une distance basale d'environ 14 Å. L'espèce la plus connue est le chlorite.

II-3-2) Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés alternent des feuillets avec des espaces interfoliaires de largeurs différentes. Ce sont les étapes de transformation d'un minéral argileux à l'autre. Ils sont

fréquents dans le milieu naturel mais négligés car ils sont difficiles à détecter et à quantifiée. Leurs feuillets peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement, ce qui permet de distinguer les interstratifiés réguliers et les interstratifiés irréguliers.
Les premiers sont constitués par un empilement régulier de feuillets (structure A et B) qui se répètent de façon périodique, et les seconds sont constitués par un empilement aléatoire de feuillets ne présentant aucune périodicité.

La structure interne des argiles influence le développement de charges de surface qui elles même ont un rôle déterminant dans le phénomène d'adsorption des AH **(Tombácz and Szekeres, 2006; Zhu et al., 2016)**. Nous décrivons dans ce qui suit l'origine de ces charges puis donnons une brève description du phénomène d'adsorption selon la littérature.

II-4) CHARGES ELECTRIQUES DE SURFACE ET PHENOMENE D'ADSORPTION

D'une façon générale, la particule d'argile est considérée comme une plaquette possédant deux types de faces (**figure 7**): les faces basales (plans (001)) et les surfaces latérales (plan (hk0)). Chacune des faces développe une charge de surface distincte. La charge électrique développée par la surface basale est appelée charge permanente ou intrinsèque du feuillet. Elle est due aux substitutions isomorphiques et aux lacunes à l'intérieur du réseau cristallin. Celle développée sur les faces latérales est appelée charge de bordure du feuillet.

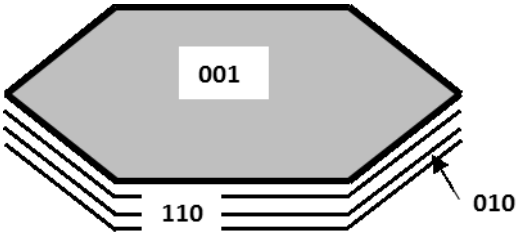


Figure 7: *Particule d'argile avec la face basale (001) et les surfaces latérales (110) et (010)* **(Leroy and Revil, 2004)**

II-4-1) Charge permanente et charge de bordure du feuillet

La charge permanente du feuillet d'argile est causée par un déficit de charge positive dans la structure de la particule d'argile. Elle est de ce fait négative.
La charge de bordure est due à la présence de groupements aluminols (Al-OH) et silanols (Si-OH) situés sur les faces latérales lesquels sont le résultat de liaisons covalentes brisées **(Johnston and Tombacz, 2002)**. Ces groupements ont un comportement acido-basique, par

conséquent selon le pH du milieu ils peuvent capter ou libérer un proton. Certains auteurs ont montré que la charge de bordure était dépendant du pH **(Tombacz et al., 2004)**. Les groupes aluminols se protonisent en milieu acide (**équation 9**) et déprotonisent en milieu basique (**équation 10**). Par contre selon plusieurs travaux, la protonation des silanols n'a pas lieu en milieu acide car, ces groupes ont un caractère acide. Cependant ils se déprotonisent en milieu basique **(Zhu et al., 2016)** selon l'**équation 11**.

$Al\text{-}OH + H^+ \rightleftharpoons Al\text{-}OH_2^+$ (**équation 9**)

$Al\text{-}OH + OH^- \rightleftharpoons Al\text{-}O^- + H_2O$ (**équation 10**)

$Si\text{-}OH + OH^- \rightleftharpoons Si\text{-}O^- + H_2O$ (**équation 11**)

Le développement de charges à la surface des argiles est un atout pour ces matériaux et les rend capables d'adsorber des macromolécules tels les AH dont l'élimination est souvent contraignante par manque de porosité suffisante de l'adsorbant.

II-4-2) Description de l'adsorption de l'AH sur la surface des argiles

Plusieurs auteurs ont montré que les réactions d'adsorption se déroulent principalement sur les sites de bordure des argiles. En ajoutant une petite quantité d'AH à une suspension de montmorillonite **(Tarchitzky et al., 1993; Tombácz et al., 1984)** et de kaolinite **(Kretzschmar et al., 1998)**, ces auteurs ont constaté que le signe de la charge de bordure passe du positif au négatif et que la suspension colloïdale devient relativement stable. Ils en ont conclu que l'échange de ligands était le mécanisme majeur. Selon d'autres travaux, l'échange de ligands et l'attraction électrostatique sont les mécanismes les plus dominants dans l'adsorption des AH sur les sites de bordure et sur les faces basales (site octaédrique), à pH acide **(Chen et al., 2017; Feng et al., 2005)**.

Les liaisons hydrophobes **(Zhu et al., 2016)** et les liaisons hydrogène **(Yeasmin et al., 2014)** sont également des mécanismes d'interaction très souvent cités dans la littérature. La liaison hydrogène peut s'établir entre les groupes fonctionnels (carboxyles ou hydroxyles) de l'AH et les cations partiellement hydratés et spécifiquement adsorbés qui compensent le déficit de charges **(Chen et al., 2017)**.

III) CONCLUSION PARTIELLE

L'étude bibliographique réalisée a permis de montrer que les charbons actifs et les minéraux argileux peuvent présenter un intérêt dans l'élimination des AH.

En effet, l'existence de groupements fonctionnels à la surface des charbons, le développement de la porosité et la présence d'une surface spécifique suffisante prédisposent les charbons actifs comme des potentiels adsorbants des AH.

Au niveau des argiles, la présence naturelle de groupements fonctionnels aluminols et silanols à leur surface fait que ces matériaux développent des charges électriques favorisant alors les mécanismes d'échange de ligands et d'attraction électrostatique envers les polluants organiques. Les minéraux argileux peuvent ainsi être employés comme adsorbants pour la protection de l'environnement notamment dans le traitement des eaux contenant les AH.

La Côte d'Ivoire regorge de nombreux gisements argileux, leur exploitation dans l'adsorption des AH pourrait être une option viable.

Les différentes procédures adoptées au cours de ce travail sont décrites dans la deuxième partie ci-après découpée en deux chapitres.

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

INTRODUCTION

Dans la littérature, de nombreuses techniques sont testées pour l'enlèvement des AH dans les eaux. Nous avons retenu parmi celles-ci deux méthodes à savoir l'adsorption sur un support et la photocatalyse hétérogène. Pour la première méthode (adsorption), le choix des adsorbants est important car il conditionne la faisabilité et la rentabilité du procédé. Nous avons sélectionné deux types d'adsorbants présents en grande quantité en Côte d'Ivoire:

(i) Les coques de noix de coco qui constituent un déchet important dans la filière cocoteraie. Leur utilisation permettra une valorisation de ces déchets et une source financière additive pour les acteurs de la filière.

(ii) l'argile, dont l'efficacité dans l'adsorption des AH est montrée par plusieurs travaux **(Tan et al., 2017; Zhang et al., 2012)**, est une ressource naturelle rencontrée dans plusieurs localités de la Côte d'Ivoire.

La seconde méthode, la photocatalyse hétérogène, a été réalisée avec le TiO_2 comme catalyseur. Ce dernier présente l'avantage d'être non-toxique et moins coûteux **(Orha et al., 2017)**. Mieux, il peut être excité par la lumière solaire **(Wiszniowski et al., 2004)**, réduisant ainsi les coûts de mise en place de ce procédé particulièrement innovant. Pour nos expérimentations au laboratoire, nous avons utilisés un réacteur simulant la radiation du soleil.

Cette partie du manuscrit est consacrée à la description des techniques expérimentales employées. Le premier chapitre sera consacré à la préparation des adsorbants et à la description des techniques de leur caractérisation. Dans le second chapitre, nous donnerons les conditions opératoires utilisées pour la réalisation des tests d'adsorption et de photocatalyse.

CHAPITRE I: PREPARATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES ADSORBANTS

I) PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé à partir des coques sèches de noix de coco issues de la cocoteraie municipale de Yamoussoukro. Une fois au laboratoire, les noix ont été soigneusement nettoyées à l'aide d'un couteau pour mettre à nu la coque. Celle-ci est lavée, séchée et concassée en petits morceaux (environ 1 cm). Une masse de 200 g de ces petits morceaux est carbonisée dans un four à moufle à 800°C, pendant 5 heures. Le charbon obtenu est lavé abondamment avec de l'eau distillée pour se débarrasser de la cendre, puis séché à l'étuve à 105°C pendant environ 16 heures.

II) MATERIAUX ARGILEUX

Les échantillons d'argiles utilisées dans cette étude proviennent des gisements de Dabou, de Yamoussoukro et de Katiola en Côte d'Ivoire.

II-1) Echantillons d'argile

La **figure 8** présente la localisation des différents gisements.

Le gisement de Dabou référencé D est situé à 49 km à l'ouest d'Abidjan aux coordonnées 5,32 Nord et 4,37 Ouest. Cette argile est de couleur grise.

Le second échantillon est du kaolin, une argile blanchâtre récoltée près de la ville de Yamoussoukro dans le centre de la Côte d'Ivoire, située à 240 Km au nord d'Abidjan aux coordonnées 6,82 Nord et 5,27 Ouest. Cet échantillon est désigné Y.

Le troisième échantillon indexé K provient de Katiola, une ville située à 400 Km au nord d'Abidjan, aux coordonnées 8,13 Nord et 5,1 Ouest. Cette localité est reconnue pour ses importants gisements d'argile généralement utilisée dans la filière de la poterie traditionnelle. Cette argile est de couleur rouge orangée.



Figure 8: *Cartographie des sites de prélèvement des échantillons d'argile*
(Source: Division géographique de la direction des archives du ministère des affaires étrangères de la Côte d'Ivoire, 2004)

II-2) METHODES DE PURIFICATION DES ARGILES

Les échantillons provenant de sites naturels renferment des impuretés de diverses natures. Ils subissent alors des traitements de purification visant à éliminer les débris végétaux, les minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, …) et à extraire ainsi leurs fractions fines (taille des particules inférieure à 2 µm) riches en minéraux argileux. La procédure de purification utilisée est celle déjà employée par **Bouna, (2012)**. Elle met en jeu les opérations décrites par la suite.

II-2-1) Tamisage

Les échantillons bruts des trois argiles ont été tamisés selon la méthode par courant d'eau. Les argiles brutes sont mélangées à de l'eau distillée dans des bassines puis malaxées à la main pour permettre une meilleure suspension des particules. La solution est passée à travers une série de

quatre tamis placés les uns sur les autres (400, 250, 100 et 50 µm). La solution contenant la fraction inférieure à 50 µm est recueillie dans un autre récipient placé en dessous, puis déposée à l'étuve à 105°C jusqu'au séchage atteint après 48 heures. Cette méthode par courant d'eau a l'avantage de séparer les fines particules sans avoir à détruire la composition initiale de l'échantillon brut. Aussi, cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate…) en éliminant les grosses particules correspondantes, ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.

II-2-2) Destruction de la matière organique et décarbonatation

Les argiles brutes ont été prélevées dans le sol à des profondeurs d'environ 2 mètres de la surface. Elles renferment de la matière organique (débris végétaux, etc.) et de la matière d'origine minérale (quartz, carbonate…) provenant de la destruction des roches. De ce fait, les échantillons ont subi les deux traitements décrits ci-après.

- **Action de l'eau oxygénée**

Ce traitement à l'eau oxygénée permet de détruire la matière organique **(Chen et al., 2017)**. A 20 g d'argile brute (fraction inférieure à 50 µm) est ajouté 50 mL d'eau oxygénée à 50%. La réaction est accompagnée d'effervescence. A la fin de l'effervescence, l'échantillon est mis à l'étuve pendant 14 heures environs à 60°C jusqu'à son séchage.

- **Décarbonatation**

Ce traitement vise à éliminer toutes les phases carbonatées (calcite, dolomite et ankérite) susceptibles d'exister et permettre la mise en suspension ultérieure des particules argileuses. La décarbonatation a été réalisée en attaquant les échantillons par une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 N, dont l'action sur la décomposition des carbonates s'accompagne d'un dégagement de CO_2 **(Bouna, 2012)**.

20 g d'argile traitée à l'eau oxygénée, a été placée dans un erlenmeyer de 500 mL contenant 100 mL de solution HCl 0,5 N. Le mélange est agité pendant 1 heure, puis la suspension est immédiatement diluée avec de l'eau distillée (≈300 mL). On laisse ensuite la suspension décanter dans l'erlenmeyer, ce qui est généralement rapide, car les argiles floculent facilement en milieu acide. Il est procédé aussitôt au lavage du solide récupéré afin d'éviter que l'acide excédentaire ne provoque l'attaque locale des particules des minéraux argileux fragiles.

II-2-3) Homoionisation

20 g d'argiles décarbonatées ont été dispersées dans 200 mL d'une solution de chlorure de sodium 1 mol/L, et ce dans le but d'échanger les cations interfoliaires uniquement par des ions Na^+. La saturation des espaces interfoliaires des minéraux argileux par des cations monovalents, en particulier les ions Na^+, permet en fait d'améliorer la dispersion aqueuse de l'argile après l'élimination de l'excès de sel. En effet, selon la règle de Hardy, les contre-ions Na^+ forment, autour des surfaces chargées négativement des feuillets des minéraux argileux, une couche diffuse si épaisse que les forces de répulsion sont prédominantes entre les particules argileuses. Ce qui conduit, selon la théorie de DLVO, à la stabilisation de la dispersion des particules d'argiles **(Jolivet et al., 1994)**. Cet effet est d'une importance capitale dans la mesure où il facilite la séparation par sédimentation de la fraction fine (< 2 µm) riche en minéraux argileux.

Pour s'assurer que la saturation ait été effective, la dispersion d'argile dans la solution de chlorure de sodium a été maintenue sous agitation pendant 24 heures. A l'issue de la décantation, le surnageant est éliminé et le solide récupéré est remis en dispersion dans la solution renouvelée de sel. Cette opération a été reproduite deux fois en vue d'atteindre un échange cationique complet avec Na^+. Ensuite pour éliminer l'excès de sel, à la pâte d'argile est ajoutée de l'eau distillée puis centrifugée à 6000 tours/min pendant 5 min. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que le surnageant dans le pilulier de centrifugation apparaisse trouble et exempt de traces de sel (confirmé par le test $AgNO_3$).

II-2-4) Sédimentation

La suspension aqueuse d'argile a été transvasée dans une éprouvette graduée de deux litres. La fraction fine argileuse (taille des particules < 2 µm) a été obtenue par sédimentation dont le principe est basé sur la loi simplifiée de Stokes **(Holtzapffel, 1985)**:

$$t = \frac{190\,x}{d^2}$$

Où:

t = temps de sédimentation (en min)

d = diamètre des particules (en µm)

x = profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)

Pratiquement, nous avons procédé au prélèvement de la fraction de particules d'argiles de (diamètre d < 2 µm) en siphonnant afin d'éviter des turbulences susceptibles de provoquer le prélèvement des particules supérieures à 2 µm, un volume de la suspension à une profondeur

de 20 cm après l'avoir laissée au repos pendant 20 heures. Cette opération est répétée plusieurs fois, après avoir réajusté le volume de la suspension à deux litres puis homogénéisée par agitation. Les opérations de prélèvement sont arrêtées lorsque le surnageant apparait presque transparent. Les suspensions prélevées sont transvasées dans des creusets en porcelaine puis mis à l'étuve à 105°C jusqu'au séchage (pendant 24 heures).

A la fin de ce processus, on obtient des argiles sodiques désignées par D-Na^+, Y-Na^+ et K-Na^+.

III) METHODES DE CARACTERISATION

III-1) PROPRIETES TEXTURALES

La mesure de la porosité a été faite par adsorption d'azote à 77K. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) selon l'**équation 12**:

$$\frac{1}{W\left[\frac{P_0}{P}-1\right]}=\frac{1}{W_m C}+\frac{C-1}{W_m C}\left(\frac{P}{P_0}\right) \qquad \textbf{(équation 12)}$$

Avec :

- P/P_0: Pression relative
- W : Masse de gaz adsorbée à la pression relative P/P_0
- W_m : Volume d'azote adsorbé par gramme de solide
- C : Constante caractéristique de l'interaction entre la molécule d'azote et la surface.

La constante C est fonction de la chaleur d'adsorption de l'azote sur la surface par **l'équation 13**:

$$\mathrm{C}=\exp\left[\frac{\left(\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{A}}-\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{L}}\right)}{RT}\right] \qquad \textbf{(équation 13)}$$

Avec:

- $\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{A}}$: la chaleur d'adsorption de l'azote

- ΔH_L : la chaleur de liquéfaction de l'azote (719,3 J/mol).
- R: constante égale à 8,314 en $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- T: température en K

La mesure de la porosité à l'azote est basée sur l'adsorption multicouche sur une surface solide, grâce à des forces intermoléculaires de type Van der Waals. La surface mesurée (S_{BET}) correspond à l'étendue de la surface interne accessible au gaz ainsi qu'à la surface externe et mésoporeuse. Les isothermes BET ont été obtenues à l'aide d'un sorptiomètre Autosorb IQ de Quantachrome. Les échantillons sont dégazés à 150°C sous vide pendant 12 heures. La détermination des volumes microporeux et des surfaces microporeuses sont effectuées par la méthode du t-plot. Il est ainsi possible de tracer le volume adsorbé en fonction de t, l'épaisseur statistique du film adsorbé. L'expression de cette épaisseur t peut être déterminée par l'**équation 14** dite équation de "Halsey" **(Halsey, 1948)**.

$$t = a\left[\frac{1}{\ln(P_0/P)}\right]^{1/b} \qquad \textbf{(équation 14)}$$

Où :

- t : épaisseur du film adsorbé en Å
- a et b représentent des termes pré exponentiels (respectivement 6,0533 et 3,0 pour l'azote à 77K)
- P : la pression dans la cellule en Pa
- P_0 : la pression à l'équilibre dans la cellule en Pa

A partir de l'épaisseur statistique du film, il est alors possible de calculer la surface totale occupée par les molécules d'azote adsorbées selon l'**équation 15**:

$$S_t = \frac{V_{ads}^{STP} \times (15{,}47)}{t} \qquad \textbf{(équation 15)}$$

Où : - V_{ads}^{STP} est le volume adsorbé rapporté dans les conditions standard de pression et de température déterminé par l'intersection de la courbe du t-plot et de l'axe des ordonnées

- 15,47 est une constante représentant la conversion du volume gazeux au liquide dans les conditions standard de pression et température.

L'équation 15 ci-dessous permet de calculer le volume microporeux selon l'**équation 16**:

$$V_{micro} = i \times 0{,}001547 \qquad \textbf{(équation 16)}$$

Où : - V_{micro} représente le volume microporeux (cm^3/g)

- i représente l'intersection de la courbe du t-plot avec l'ordonnée

De ce fait pour connaitre la surface externe (S_{ext}), il suffit de faire la différence entre la surface BET (S_{BET}) et la surface microporeuse (S_{micro}) selon l'**équation 17**.

$$S_{ext} = S_{BET} - S_{micro} \qquad \textbf{(équation 17)}$$

III-2) DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles, etc.) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident. Ceci se traduit par l'observation de pics sur le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

Dans les laboratoires d'analyse des argiles, la détermination qualitative et semi-quantitative des argiles par DRX est réalisée par application de deux méthodes d'investigations.
La première méthode, dite méthode des poudres, consiste à l'analyse d'une poudre totale sèche et désorientée. Elle permet l'identification qualitative des minéraux présents.

La deuxième méthode consiste à l'analyse de la fraction argileuse (fraction < 2µm) extraite du matériau brut et préparée sous forme d'agrégats orientés. Cette analyse permet une bonne estimation qualitative et semi-quantitative des divers composants argileux en petites quantités, dont les raies seraient masquées, par les autres composants abondants.

La détermination qualitative et semi-quantitative de nos échantillons a été réalisée sur un diffractomètre D2 Phaser Bruker diffractometer. Le rayonnement incident est engendré par la raie Kα du cuivre (λ= 1,5406 Å) à 30 KV et 10 mA.

Les analyses sur poudre désorientée ont été réalisées dans l'intervalle angulaire [2,5-70°] en 2θ avec un pas de 0,02° (2θ) et un temps de comptage de 0,6 s. Ces analyses ont été menées sur les échantillons d'argile brute (fraction inférieure à 50 µm).

L'analyse de la préparation orientée a été réalisée dans l'intervalle angulaire [2,5-30°] en 2θ avec un pas de 0,01° (2θ) et un temps de comptage de 0,6 s. Les préparations orientées ont été obtenues en étalant la pâte de la fraction argileuse (< 2 µm) sur une lame de verre rainurée en son milieu et ce afin de favoriser l'orientation des phyllosilicates sur leurs surfaces basales. Un spectre DRX est enregistré à partir de la lame séchée à l'air, appelé diffractogramme naturel. C'est le diagramme de référence auquel on se reporte pour juger des déplacements de raies occasionnés par les autres traitements. L'orientation permet d'améliorer ainsi la résolution des raies de diffraction correspondantes, en l'occurrence la réflexion basale (001) pour les smectites et (101) pour les argiles fibreuses et éventuellement leurs harmoniques qui sont toutes des caractéristiques des minéraux argileux **(Holtzapffel, 1985)**.

L'analyse diffractométrique des préparations orientées est, dans les conditions naturelles, insuffisante pour distinguer entre elles certaines fractions argileuses, dont les espacements interfoliaires sont voisins ou variables. On soumet donc ces préparations à des traitements qui modifient l'espacement interfoliaire de manière spécifique. Certains traitements, indispensables, sont appliqués en routine à tous les échantillons: la saturation par un polyalcool (éthylène-glycol) et le traitement thermique **(Holtzapffel, 1985)**.

Traitement à l'éthylène-Glycol (G)

Ce traitement a pour effet de faire "gonfler" les smectites. Le principe est de maintenir les préparations durant plusieurs heures (minimum deux) dans des vapeurs d'éthylène-glycol. Pour cela on place les lames non jointives dans un évaporateur en verre contenant le produit (**figure 9**). Nos échantillons ont été placés en atmosphère d'éthylène-glycol durant une nuit (environ 14 heures) pour assurer une bonne saturation.

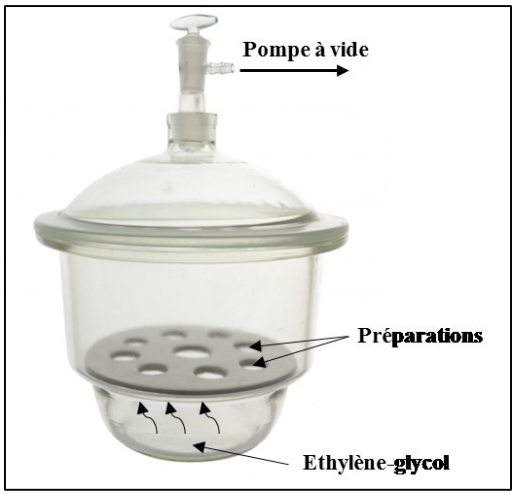


Figure 9: *Saturation par éthylène-glycol*

Traitement thermique à 490°C (C)

Ce traitement permet de caractériser les minéraux particulièrement sensible à la température (minéraux hydratés, kaolinite). L'opération se fait dans un four à moufle assurant une température homogène et précise.

Les échantillons ont été chauffés à 490°C pendant 2 heures avec une vitesse de montée en température de 5°C/min. La limite de 490°C a été choisie pour détruire la kaolinite (déhydroxylation) mais être sans effet sur les chlorites. Les minéraux de la famille des smectites sont déshydratés de façon irréversible à cette température. Cette fermeture des minéraux est une caractéristique pour leur identification. La température et la durée de l'essai ont été choisies sur la base des travaux de **Lucas and Jehl, (1961)**.

Les spectres DRX de nos argiles ont été réalisés au Laboratoire GeoRessources, Nancy (UMR CNRS 7359), Université de Lorraine.

Une analyse semi-quantitative de l'argile brute a été estimée, à l'aide d'un logiciel approprié EVA© couplé avec les données PDF2 de ICDD afin de déterminer les pourcentages de chaque minéral argileux. Pour les argiles purifiées, la quantification des espèces minérales a été faite selon la méthode décrite par **Holtzapffel, (1985)** dont le principe est basé sur la hauteur des intensités des réflexions principales (001) de la préparation saturée au glycol où les réflexions sont les plus espacées. Dans cette méthode, la hauteur verticale (mm) entre l'apex de chaque pic de référence (réflexion 001) et la ligne de base est mesurée et multipliée par un facteur correctif correspondant. Les résultats de chaque multiplication sont ensuite totalisés pour les différents minéraux identifiés, puis leurs pourcentages respectifs dans le matériau sont établis

suivant une simple règle de trois. La valeur totale est alors ramenée à 100%. On arrondie enfin à la classe de 5% la plus proche afin de demeurer dans un domaine de précision compatible avec la méthode.

III-3) SPECTROMETRIE INFRAROUGE

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire à la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique. La diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode. La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Plusieurs méthodes infrarouges existent pour la caractérisation d'échantillons. Il s'agit de la méthode par transmission et de la méthode par réflexion qui comprend la réflexion spéculaire, la réflexion diffuse et la réflexion totale atténuée. Les analyses infrarouges menées dans ce travail ont été effectuées selon la méthode par réflexion totale atténuée ou ATR en anglais (Attenuated Total Reflectance) avec un spectromètre à Transformée de Fourier Bruker Alpha équipé d'un cristal diamant (indice de réfraction du diamant : 2,451). L'acquisition des spectres s'est faite par accumulation de 64 scans, avec une résolution nominale de 4 cm^{-1} sur une plage de nombre d'onde de 400 à 4000 cm^{-1}.

III-4) MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE

Parmi les nombreuses méthodes proposées **(Mantin and Glaeser, 1960)** pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de **Ciesielski et al., (1997)** utilisant le cobaltihexamine. Cette méthode, basée sur une mesure colorimétrique présente l'avantage de corriger l'interférence due à la présence de la matière organique contenue dans l'échantillon.

Il s'agit de déterminer dans le surnageant, au moyen d'un spectromètre UV-visible, la concentration en cobaltihexamine non retenue par l'argile. Le dosage se fait à deux longueurs d'onde (475 et 380 nm). Lors de la lecture à 475 nm, la matière organique dissoute peut absorber la lumière, ce qui risque de fausser les résultats. **Ciesielski et al., (1997)** ont montré que le rapport de la densité optique de la matière organique soluble à 475 nm divisé par celle à 380 nm peut être considéré constant et égal à 0,2. Pour l'ion de la cobaltihexamine pur, ce rapport est de 8,13. Par conséquent, l'absorbance réelle du surnageant est calculée en tenant compte des

rapports de densité optique de la cobaltihexamine et de la matière organique dissoute (**équation 18**).

$$ABSORBANCE = \frac{(Absorbance\ 475) - 0{,}2.(Absorbance\ 380)}{8{,}13 - 0{,}2} \quad \textbf{(équation 18)}$$

A 2,5 g d'argile, il est ajouté 50 mL de solution de cobaltihexamine 0,05 N puis l'ensemble est agité pendant 2 heures, puis centrifugé à 6000 tours/minutes pendant 15 minutes. La concentration en ion cobaltihexamine dans le surnageant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-530. Une droite d'étalonnage a été obtenue préalablement à partir de trois solutions étalons (concentration = 0,0125; 0,025; 0,05 N) de cobaltihexamine.

La formule reliant les concentrations initiale et résiduelle du cobaltihexamine et la CEC est la suivante:

$$CEC = \left(N_i - N_f\right).\frac{V}{m}.100 \quad \textbf{(équation 19)}$$

Avec CEC en méq/100 g d'échantillon

N_i = normalité initiale exprimée = 0,05 N

N_f = normalité résiduelle

V = volume de solution en mL (50 mL dans notre cas)

m = masse d'échantillon en gramme (2,5 g dans notre cas).

III-5) pH_{PCN}

Le point de charge nulle des argiles a été mesuré selon la méthode d'addition solide **(Balistrieri and Murray, 1981)**. A une série de dix erlenmeyers de 100 mL chacun, est transféré 50 mL d'eau distillée. Le pH initial de chacune des solutions pH_i est fixé à une valeur précise comprise entre pH = 2 et pH = 11, à l'aide de solutions d'HCl et de NaOH 0,5 N. Il est ensuite ajouté 50 mg d'argile dans chaque récipient, puis l'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre. Le pH final (pH_f) est alors mesuré pour chaque erlenmeyer. On trace la courbe $\Delta pH = pH_f - pH_i$ en fonction de pH_i et l'interception de cette courbe avec l'axe des abscisses constitue le pH point de charge nulle (pH_{PCN}).

III-6) COMPOSITION CHIMIQUE DES ARGILES

L'analyse chimique des échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil Varian modèle 725 équipé d'un plasma ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon.

III-7) DOSAGE DE BOEHM

L'acidité et la basicité totale à la surface des charbons a été déterminée selon la méthode Boehm **(Boehm, 1994)** par dosage avec NaOH et HCl. Elle permet de quantifier les principaux groupements acides et basiques à la surface du charbon actif.

Une masse de 2 g de charbon est déposée dans des erlenmeyers de 250 mL auquel on ajoute 50 mL de NaOH ou HCl à 0,025 N. Les essais à blanc sont réalisés en procédant de la même manière, à la différence que les erlenmeyers ne contiennent pas de charbons. Les échantillons et les blancs sont mis sous agitation pendant 24 heures à température ambiante puis laissés reposer pendant 2 heures pour décantation. Le surnageant est filtré à l'aide d'un papier filtre. Un volume de 10 mL du filtrat est dosé soit avec HCl 0,025N soit avec NaOH 0,025N. La différence de consommation de HCl ou NaOH par le blanc et les échantillons est calculée et traduit en équivalent acidité ou basicité par gramme de charbon selon les équations ci-dessous.

$$\text{Acidité (méq/g)} = V(\text{mL})\ \text{NaOH versé lors de l'essai} - V(\text{mL})\ \text{NaOH versé lors du blanc} \quad (\textbf{équation 20})$$

$$\text{Basicité (méq/g)} = V(\text{mL})\ \text{HCl versé lors de l'essai} - V(\text{mL})\ \text{HCl versé lors du blanc} \quad (\textbf{équation 21})$$

CHAPITRE II : ETUDE D'ADSORPTION ET DE PHOTOCATALYSE DE L'ACIDE HUMIQUE

Dans ce travail, l'AH utilisé comme modèle de matière organique naturelle est un produit commercial provenant de Sigma-Aldrich. Fabriqué en Allemagne sous le code 101596827 avec un numéro de lot STBF3718V. Il est livré sous forme de poudre. Dans un premier temps, une solution concentrée d'AH a été préparé en dissolvant une masse connue d'AH dans un volume connu d'eau distillée. La préparation est laissée en agitation pendant au moins 14 heures pour assurer une dissolution complète puis la solution est filtrée sur un filtre de nylon de diamètre 0,45 µm afin d'enlever les particules d'AH éventuellement non dissoutes. La solution d'AH ainsi obtenue est gardée à l'abri de la lumière pour les expériences à venir. Cette solution synthétique d'AH représente mieux la pollution organique dissoute.

Nous détaillons dans les paragraphes suivants les conditions opératoires des tests de l'étude d'adsorption et de la photocatalyse et enfin celles du procédé hybride (l'adsorption suivie de la photocatalyse).

I) ADSORPTION

I-1) DETERMINATION DES CAPACITES D'ADSORPTION

La concentration de l'AH en solution a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Bien que le spectre UV-visible de l'AH ne présente pas de pic spécifique (**cf. figure 2**), l'absorbance à 254 nm est considérée comme étant l'absorbance typique des groupes aromatiques et utilisée par de nombreux auteurs pour identifier les AH **(Ayekoe et al., 2017; Liu et al., 2015; Zhang et al., 2012)**. C'est d'ailleurs, cette longueur d'onde que nous avons choisie pour déterminer la quantité d'AH adsorbé.

Concrètement, les tests d'adsorption ont été conduits en système batch, 300 mL d'AH de concentration initiale connue sont placés dans un erlenmeyer de 500 mL. Une masse de 300 mg d'adsorbant (charbon ou argile) est ajoutée à l'erlenmeyer et l'ensemble est mis sous agitation. A des intervalles de temps prédéfini (10, 40, 70, 120, 180, 240, 300, 360, 420 et 480 minutes), un volume de 3 mL est prélevé puis centrifugé à la vitesse de 5 300 tours/min pendant 15 minutes afin de séparer la solution d'AH de l'adsorbant.

A l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible Biochrom Libra S12, l'absorbance du surnageant est mesurée à la longueur d'onde de 254 nm. La concentration résiduelle (mg/L) d'AH est déterminée à partir d'une droite d'étalonnage obtenue à la même valeur de pH que le test réalisé. Les différentes droites d'étalonnage sont présentées à l'**annexe 1**. Nous donnons dans le **tableau II** ci-dessous les équations de ces droites d'étalonnage avec les coefficients de corrélation correspondants. Une solution témoin, identique à la précédente sans l'adsorbant est également réalisée.

La capacité d'adsorption à l'instant t, q_t (mg/g) est calculée selon l'**équation 22**.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \qquad \textbf{(équation 22)}$$

Où C_0 et C_t (mg/L) sont les concentrations initiale et restante à l'instant t respectivement.

V (litre) est le volume de la solution et

m (gramme) est la masse d'adsorbant introduite.

Le pourcentage d'adsorption à un temps donné, est obtenu selon l'**équation 23**.

$$\%\, Ads = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) x100 \qquad \textbf{(équation 23)}$$

Où C_0 et C_t (mg/L) sont les concentrations initiale et à l'instant t respectivement.

I-2) EFFET DU pH DE LA SOLUTION

L'effet du pH a été étudié également en régime statique à la température de 20°C. Des solutions d'AH de concentration initiale 50 mg/L sont préparées. Les pH initiaux sont fixés (3, 4, 5, 6, 8 et 10) au début des tests d'adsorption à l'aide de NaOH et de HCl 0,5 N. Le test qui a eu lieu à pH = 7 a été effectué sans modification du pH de la solution d'AH. Le rapport adsorbant/adsorbat a été fixé à 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation jusqu'à l'obtention de l'équilibre (6 heures) puis la solution est centrifugée. La concentration dans le surnageant est déterminée à partir des courbes d'étalonnages tracées auparavant pour chaque valeur de pH envisagée. Les équations de droites présentées dans le **tableau II** ont été utilisées pour traduire les absorbances en concentration d'AH.

Tableau II: *Equations des droites d'étalonnages selon les pH*

	Equation des droites d'étalonnages	R^2
pH = 3	Y = 0,0267*x - 0,0016	0,9999
pH = 4	Y = 0,0267*x + 0,0012	0,9999
pH = 5	Y = 0,0275*x + 0,0008	0,9999
pH = 6	Y = 0,0279*x + 0,0088	0,9994
pH = 7	Y = 0,029*x + 0,003	0,9999
pH = 8	Y = 0,029*x + 0,0112	0,9993
pH = 10	Y = 0,0293*x + 0,014	0,999

Y = absorbance de la solution lue au spectrophotomètre à 254 nm

X = concentration d'AH (mg/L)

I-3) EFFET DE LA TEMPERATURE

Cette étude a été réalisée en mode batch dans un réacteur permettant de contrôler la température du milieu réactionnel. Les essais ont été faits à trois températures (20, 27 et 35 °C) tout en gardant fixe la concentration initiale d'AH (50 mg/L) ainsi que la concentration d'adsorbant (1 g/L) pour toutes les expériences. Pour une température donnée, la suspension (AH + argile) est mise sous agitation jusqu'à l'obtention de l'équilibre (6 heures). La solution est centrifugée, puis la concentration d'AH dans le surnageant est déterminée comme mentionnée dans le paragraphe I-1 du chapitre 2 de la partie II.

II) PHOTOCATALYSE

Les tests de photocatalyse ont été réalisés dans un réacteur placé dans une chambre solaire de marque ATLAS SUNTEST CPS PLUS. La source lumineuse est une lampe à vapeur xénon dont le spectre d'émission varie entre 300 et 800 nm. Le photocatalyseur, le dioxyde de titane P25 (80% anatase et 20% rutile, surface spécifique BET 50 mg/m^2), fourni par Degussa (Allemagne) a été utilisé directement, sans un traitement préliminaire. Une masse de 300 mg de TiO_2 P25 est dispersée dans 300 mL de solution d'AH de concentration initiale connue et mise sous agitation magnétique, puis l'irradiation est déclenchée. Pendant l'expérience, des

échantillons sont prélevés à la seringue à des intervalles de temps prédéfinis (15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 et 270 minutes), centrifugés afin de séparer les particules du photocatalyseur de la solution. Le surnageant récupéré est analysé avec un spectrophotomètre UV/vis entre les longueurs d'onde 200-600 nm. La concentration d'AH dans le surnageant a été déterminée en utilisant les absorbances effectuées à 254 nm à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie (voir **tableau II**).

Le suivi de la minéralisation de l'AH a été faite par mesure du carbone organique total (COT) dans chaque surnageant obtenu. L'analyse du carbone organique total (COT) a été réalisée avec un analyseur SHIMADZU (modèle TOC – 5050A). La concentration en carbone organique total (COT) s'obtient par soustraction de la concentration en carbone inorganique (CI) calculée de la concentration de carbone total (CT) calculée. En effet, on a:

$$CT = COT + CI \qquad \textbf{(équation 24)}$$

Les tests ont été réalisés à deux valeurs de pH: une série de test a été menée au pH de la solution d'AH (7,0-7,5) sans fixer le pH et une seconde série a été réalisée en fixant le pH à 3. Le choix du pH = 3 se justifie car selon la littérature **(Li et al., 2002; Wang et al., 2013)**, l'oxydation photocatalytique des AH est efficace aux valeurs de pH inférieures à pH_{PCN} de TiO_2.

Selon certains auteurs **(Uyguner and Bekbolet, 2005a; Valencia et al., 2013a)**, la SUVA (ou en anglais «Specific UV Absorbance») constitue un paramètre pertinent pour juger de la dégradation voire de la minéralisation des composés organiques. Il correspond au rapport de l'absorbance UV à une longueur d'onde précise et de la teneur en COT (**équation 25**). Il s'exprime en $L.mg^{-1}.m^{-1}$.

$$SUVA = \frac{UV}{COT} \qquad \textbf{(équation 25)}$$

Dans ce travail, nous avons calculé ce paramètre puis discuté des résultats obtenus.

III) ADSORPTION SUIVIE DE PHOTOCATALYSE

Dans ce procédé hybride nous avons jugé utile d'appliquer d'abord la méthode d'adsorption afin de réduire la charge polluante avant le traitement par le procédé photocatalytique. Une masse de 500 mg d'argile est ajoutée à 500 mL d'AH de concentration initiale égale à 100 mg/L à pH = 7 ou 3. Les solutions sont mises sous agitation jusqu'à l'équilibre (6 heures) puis toute

la solution est centrifugée et la concentration en AH est déterminée comme mentionnée dans le paragraphe I-1 du chapitre 2 de la partie II.

La solution résiduelle est ensuite traitée par photocatalyse TiO_2. Le mode opératoire est identique à celui décrit au paragraphe II du chapitre 2 de la partie II.

CONCLUSION PARTIELLE

L'objectif de cette deuxième partie était de faire une description du matériel et des méthodes employées au cours de cette thèse. Il en ressort que les adsorbants ont été préparés selon des méthodes simples ce qui présage des produits finis de faibles coûts.

Nous consacrons alors les trois derniers chapitres qui suivent à la présentation des différents résultats obtenus. Le premier chapitre concernera les résultats relatifs à la caractérisation des adsorbants, le second présentera les résultats liés à l'étude d'adsorption tandis que le troisième traitera des résultats de l'étude photocatalytique et de ceux du procédé hybride.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE I: CARACTERISATION DES ADSORBANTS

I) CHARBON ACTIF

Le charbon dont les caractéristiques sont ici présentées a été préparé à 800°C pendant 5 heures. Les différentes mesures effectuées sur ce charbon sont consignées dans le **tableau III**.

Tableau III: *Caractéristiques physique et chimique du charbon actif utilisé*

Boehm			
Basicité (méq/g)	Acidité (méq/g)	pH_{PCN}	Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)
0,05	0,02	6,2	800

Les groupes fonctionnels basiques et acides détectés sur cet adsorbant sont insignifiants comparés à ceux souvent trouvés dans la littérature. Par exemple, **Goswami and Phukan, (2017)** ont obtenu, après titrage de Boehm sur un charbon actif préparé à partir des feuilles de thé, une acidité et une basicité respectivement égale à 2,625 et 0,3 mmol/g. De même, **Atheba, (2009)** a trouvé des acidités (0,6-0,8 méq/g) et des basicités (0,9-1,35 méq/g) largement supérieures à celles mentionnées dans ce travail. Les groupements fonctionnels du charbon actif sont formés lors de sa préparation et surtout pendant la phase d'activation. Selon de nombreux travaux **(Chen and Wu, 2004; Wang et al., 2009)**, ces groupes sont impliqués dans l'adsorption des AH car ils permettent la formation de charges électriques en surface ce qui accroit l'hydrophylie du CA et permet d'améliorer l'adsorption par attraction électrostatique. Leur absence à la surface de notre matériau s'explique par le fait qu'il a été préparé sans agents oxydants ou acides, cela pourrait constituer un désavantage pour son utilisation comme adsorbant.

Les mesures de porosité ont montré que ce charbon est microporeux. Les résultats ont par ailleurs révélé qu'il dispose d'une surface spécifique importante, du même ordre que celle mentionnée par **Bjelopavlic et al., (1999)** relatifs aux échantillons PCO et hydrodarco (987 et 717 m^2/g respectivement). Cependant, le charbon préparé montre une surface spécifique inférieure à celle trouvée par **Goswami and Phukan, (2017)** (1313,4 m^2/g) ou fournies par **Bjelopavlic et al., (1999)** relatifs aux échantillons F400 et HP (1047 et 2183 m^2/g) respectivement. Une surface spécifique plus importante constitue généralement un atout pour un adsorbant.

Les tests d'adsorption des AH menés dont les résultats sont discutés au prochain chapitre nous permettrons d'évaluer l'efficacité de cet adsorbant dans l'élimination des AH.

II) ARGILES

Les échantillons d'argile ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques et les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

II-1) COMPOSITION CHIMIQUE

Les analyses chimiques ont été réalisées, par spectrométrie d'émission ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy). Les valeurs mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxydes par rapport à la masse de l'échantillon séché à 110°C. Le **tableau IV** présente la composition chimique des éléments majeurs de nos échantillons d'argile.

Les échantillons sont essentiellement constitués d'oxyde d'aluminium Al_2O_3, d'oxyde de silicium SiO_2 et d'oxyde de fer Fe_2O_3. La différence majeure entre les échantillons est le pourcentage de ces trois oxydes (Al_2O_3 ; SiO_2 et Fe_2O_3). La composition de l'échantillon Y est similaire à celle de D, cependant Y est légèrement riche en alumine (34,90%) et pauvre en fer (1,93%). Pour l'échantillon K, les pourcentages de silice et d'oxydes de fer sont simillaires avec ceux prévus pour les argiles K1 (SiO_2 48,35%, Fe_2O_3 13,43%) et K2 (SiO_2 47,98%, Fe_2O_3 13,81%) **(Kpangni et al., 2008)**. Cependant, la teneur en Al_2O_3 est plus faible dans les échantillons K1 (14,36%) et K2 (17,58%) que ceux obtenus dans cette étude.

Les rapports SiO_2/Al_2O_3, allant de 1,34 à 2 sont inférieurs à ceux de Bikougou (2,21, **(Eba et al., 2011)**), ou pour K1 et K2 (3,37 et 2,73 respectivement **(Kpangni et al., 2008)**. Les faibles pourcentages de CaO, Na_2O, K_2O, MnO, MgO, P_2O_5 et TiO_2 sont remarquables et suggèrent qu'il s'agit des sédiments matures **(Boulingui et al., 2015)**.

Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en sodium dans chacune des fractions argileuses témoigne du bon échange cationique et prouve la saturation des espaces interfoliaires du phyllosilicate par Na^+.

Tableau IV: *Composition chimique des argiles étudiées*

	Y	Y-Na^+	D	D-Na^+	K	K-Na^+
% SiO_2	48,90	43,70	52,00	45,30	45,00	41,10
% Al_2O_3	34,90	32,50	30,80	29,50	22,50	20,50
% Fe_2O_3	1,93	2,01	4,44	6,12	13,90	13,50
% K_2O	0,70	0,68	1,47	1,65	0,62	0,59
% CaO	0,05	1,34	0,20	0,86	0,42	1,62
% Na_2O	0,11	0,63	0,46	1,16	0,04	1,94
% TiO_2	0,91	1,00	1,12	0,71	0,98	0,72
% P_2O_5	0,02	0,04	0,04	0,06	0,01	0,05
% MgO	0,15	0,48	0,63	0,79	1,44	1,08

La revue bibliographique avait mis en lumière la capacité des oxydes métalliques notamment celle des oxydes d'aluminium à adsorber les AH. La présence de ces oxydes dans les échantillons est supposée être un avantage pour l'enlèvement des AH.

II-2) DIFFRACTION DES RAYONS X

La **figure 10** présente les diffractogrammes en roche totale des argiles brutes (fraction < 50 µm) utilisées dans cette étude. L'indexation des différents pics de diffraction du diffractogramme a été effectuée en se référant aux banques de données ICDD (International Center for Diffraction Data) ou aux données JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards).

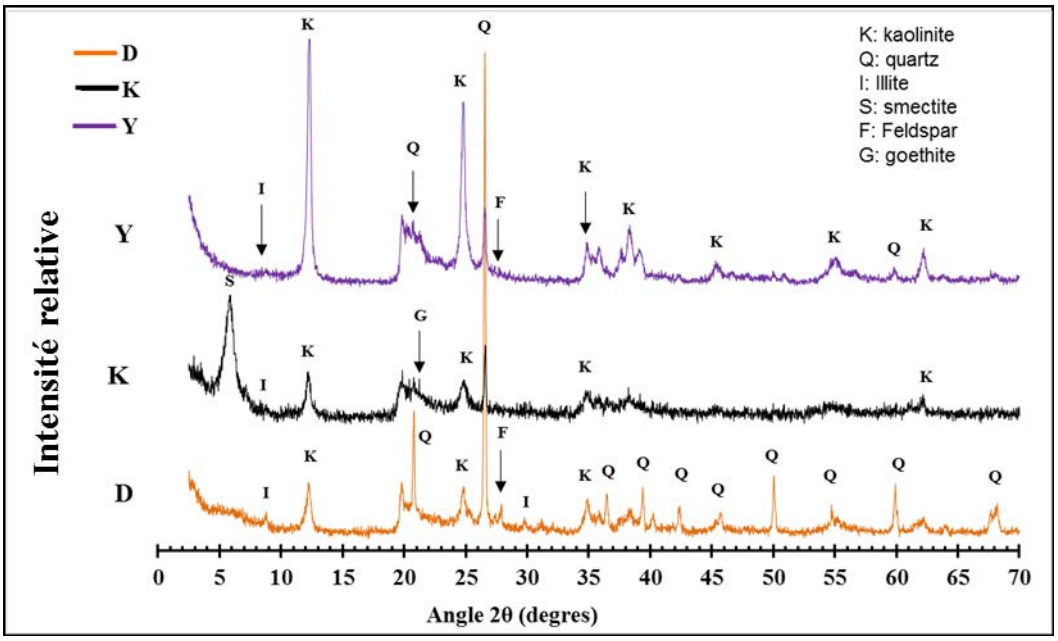


Figure 10: *Diffractogrammes en désorientée des argiles brutes (fraction < 50 µm)*

Sur les trois spectres, les pics caractéristiques de la kaolinite sont observés à 7,18 Å (2θ = 12,32°) et à 3,58 Å (2θ = 24,84°). L'illite est également présent dans ces trois échantillons avec un pic visible à 10 Å (2θ = 8,83°). D'autres éléments non argileux appelés impuretés sont associés aux échantillons. Pour les échantillons Y et D, il s'agit du quartz (dont les pics caractéristiques sont observés à 4,26 Å (2 θ = 20,83°) et 3,35 Å (2θ = 26,58°)) et du feldspath (identifié par le pic à 3,18 Å (2θ = 28°)). La goethite dont le pic se situe à 4,17 Å (2θ = 21,3°) constitue l'élément non argileux associé à l'échantillon K. Le spectre DRX de l'échantillon K montre un pic intense et caractéristique d'une smectite à 14,99 Å (2θ = 5,89°).

L'analyse semi-quantitative de l'argile brute réalisée à l'aide du logiciel EVA© a permis de déterminer les proportions des différents minéraux présents dans les argiles brutes. Les résultats obtenus sont disposés dans le **tableau V**. Il en ressort que ces argiles brutes ont de compositions diverses et variées. On note que l'échantillon Y est très riche en kaolinite tandis que l'échantillon K est riche en smectite.

Tableau V: *Proportion (en %) des différents minéraux présents dans les argiles brutes*

	Kaolinite	Illite	Quartz	Feldspath	Smectite	Goetithe
Y	68	8	16	8	0	0
D	16	15	57	8	4	0
K	12	3	8	0	63	2

Les **figures 11, 12** et **13** présentent les spectres de la diffraction des rayons X de la fraction argileuse des argiles Y-Na^+, D-Na^+ et K-Na^+ respectivement. Le pic à 7,18 Å sur les **figures 11** et **12** et à 7,22 Å de la **figure 13** ne subit aucun déplacement à la suite du traitement spécifique par l'éthylène glycol. De plus, ce pic disparait après traitement thermique à 490 °C. Ce résultat confirme la présence d'un phyllosilicate non gonflant, correspondant à la kaolinite **(Holtzapffel, 1985)**. Chacun des diffractogrammes présente un pic à 10 Å. Ce dernier ne subit aucun déplacement à la suite des trois traitements. Ceci est une caractéristique typique de l'illite. Sa distance basale de 10 Å indique que son espace interfoliaire est occupé par les ions potassium **(Holtzapffel, 1985)**.

Sur l'essai normal de D-Na^+ apparait un large pic aux environs de 14,01 Å (2θ = 6,3°). Cette raie est déplacée par effet de gonflement vers d = 17,05 Å après le traitement à l'éthylène glycol. De plus, le traitement thermique entraine la diminution de sa distance basale de 14,01 Å à 10 Å due à la déshydratation des cations interfoliaires et à l'affaissement conséquent des feuillets

entre eux. Ce type de phénomène est caractéristique des smectites **(Bouchet et al., 2000)**. Quant à l'échantillon K-Na^+, le pic initialement à 14, 55 Å est déplacé à 17,08 Å après l'essai glycol. Le traitement thermique appliqué ferme la distance basale à 10 Å. On en déduit que cette argile contient des smectites **(Holtzapffel, 1985)**. La distance basale de cette smectite indique que l'espace interfoliaire est occupée par un cation divalent entouré de deux molécules d'eau. Il pourrait s'agir de Mg^{2+} car l'analyse minéralogique a trouvé une valeur notable pour ce cation. L'identification d'une argile interstratifiée par diffraction des rayons X est complexe. Son comportement aux rayons X est intermédiaire entre celui des différents feuillets qui la composent. La position des réflexions basales dépend donc à la fois de celle des réflexions propres à chaque composant et de l'abondance relative de ces derniers. Le diffractogramme relatif au traitement normal de K-Na^+ présente un épaulement visible aux petits angles autour de $2\theta = 2{,}53°$ correspondant à une distance basale $d_{001} = 25$ Å. L'observation de cette réflexion, appelée surstructure, confirme la présence d'interstratifié régulier **(Holtzapffel, 1985)**. La réflexion d_{002} de cet interstratifié apparaît avec un petit pic à 12,49 Å. Il s'agit vraisemblablement d'interstratifié illite-smectite (10-14s).

Il est à remarquer que sur les diffractogrammes de la fraction argileuse (**figures 11, 12 et 13**), l'on n'observe plus de pics correspondants aux minéraux non-argileux (quartz, feldspath, goethite) initialement associés à l'argile brute. Cette observation indique que la méthode de purification utilisée est appropriée. Cela représente un avantage dans l'utilisation de la fraction purifiée comme adsorbant car les minéraux non-argileux sont considérés comme des impuretés.

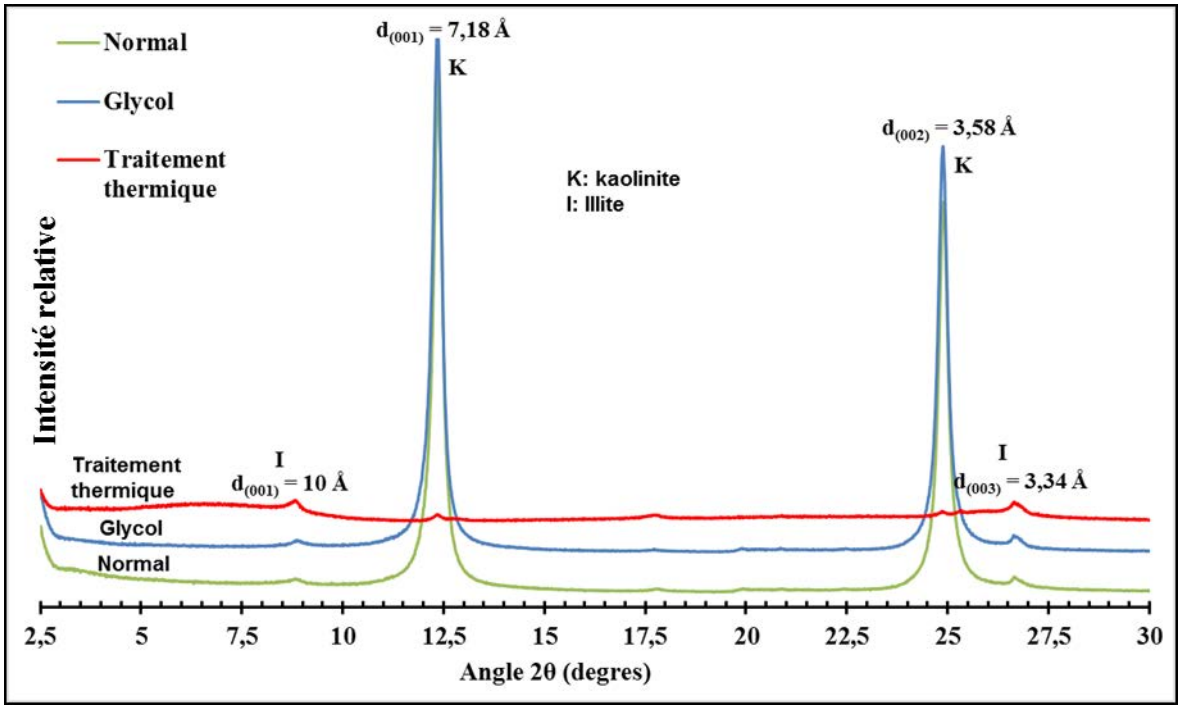


Figure 11: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée Y-Na^+*

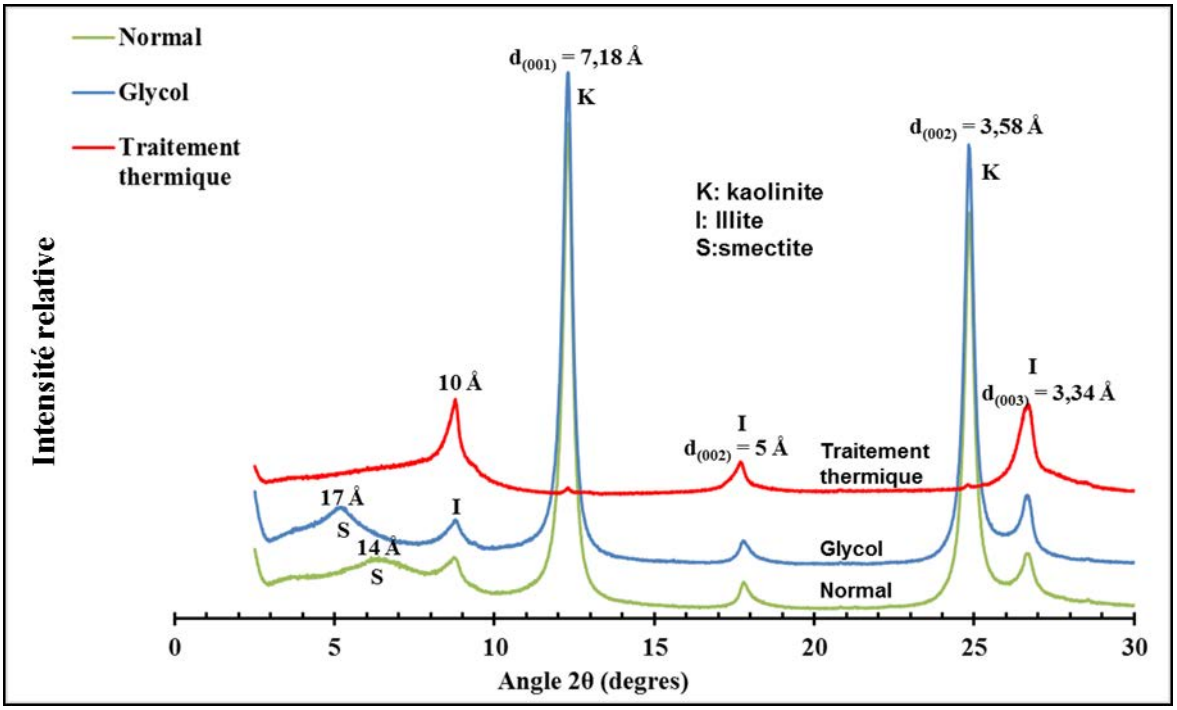


Figure 12: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée D-Na$^+$*

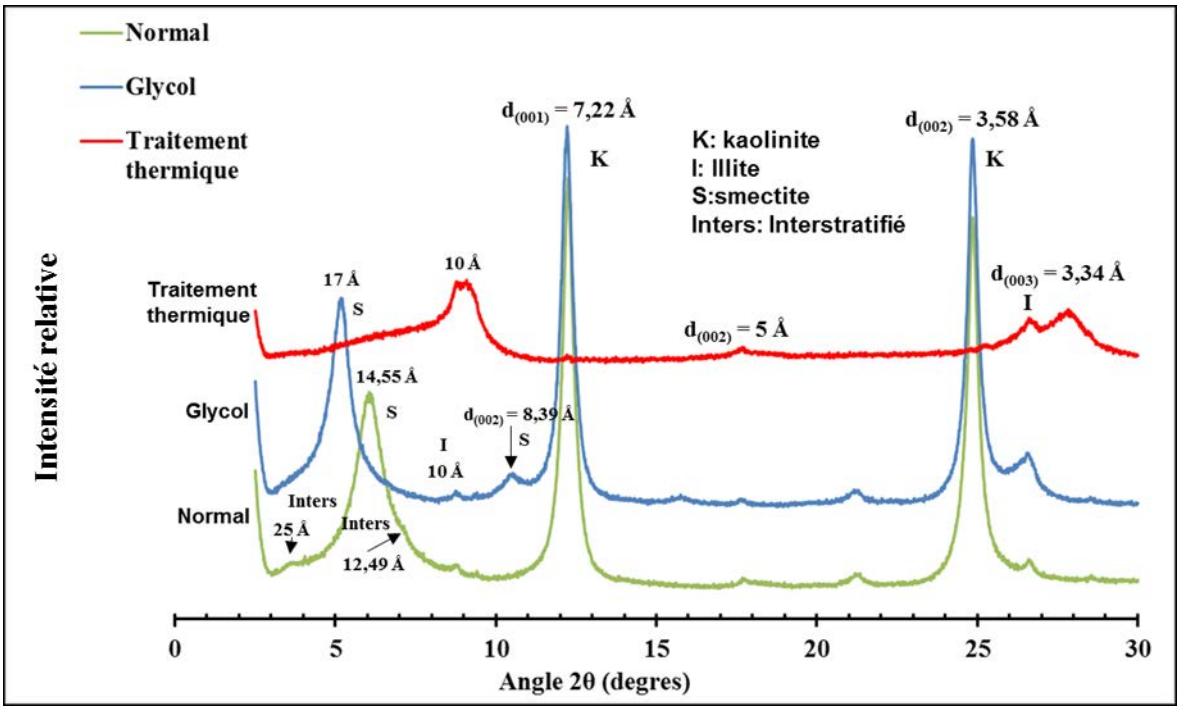


Figure 13: *Diffractogrammes de la lame orientée de l'argile purifiée K-Na$^+$*

Les résultats obtenus à l'issu de la quantification des espèces minérales présentes dans la fraction argileuse (< 2µm) sont donnés dans le **tableau VI**.

Tableau VI: *Proportion (en %) des différents minéraux présents dans les argiles purifiées*

	Kaolinite	Illite	Quartz	Smectite	Illite-Smectite
Y-Na^+	**95**	5	0	0	0
D-Na^+	**70**	15	0	15	0
K-Na^+	**40**	5	0	50	5

Les argiles Y-Na^+ et D-Na^+ sont principalement constituées de kaolinite (respectivement 95 et 70%). Ces résultats sont cohérents avec les travaux d'**Andji et al., (2009)** sur les argiles de Gounioube en Côte d'Ivoire (48-81% de kaolinite) et avec ceux de **Coulibaly et al., (2008)** relatifs aux argiles de la région d'Abidjan (56, 62 et 82% de kaolinite pour les échantillons de Dabou, Bonoua et Bingerville respectivement). L'échantillon Y-Na^+ présente une grande pureté de kaolinite comparable à une kaolinite commerciale KGa-2 (95-100% de kaolinite, **(Chen et al., 2017)**. L'échantillon de K-Na^+ contient une quantité importante de smectite (50%). Cette valeur est plus faible que celles mentionnées par **Kpangni et al., (2008)** concernant deux argiles provenant également de Katiola K1 et K2 (74 et 73,4% de montmorillonite respectivement).

II-3) SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IR)

Les analyses infrarouges ont été menées en réflexion totale atténuée sur les échantillons bruts et leurs fractions purifiées. Les attributions des bandes observées ont été effectuées à partir des données de la littérature. Nous n'avons pas observé de différences significatives entre les spectres des échantillons bruts et les fractions purifiées, c'est pourquoi nous avons choisi de ne présenter que les spectres des 3 fractions purifiées dans la **figure 14**. Les spectres relatifs aux échantillons bruts sont présentés dans l'**annexe 2**.

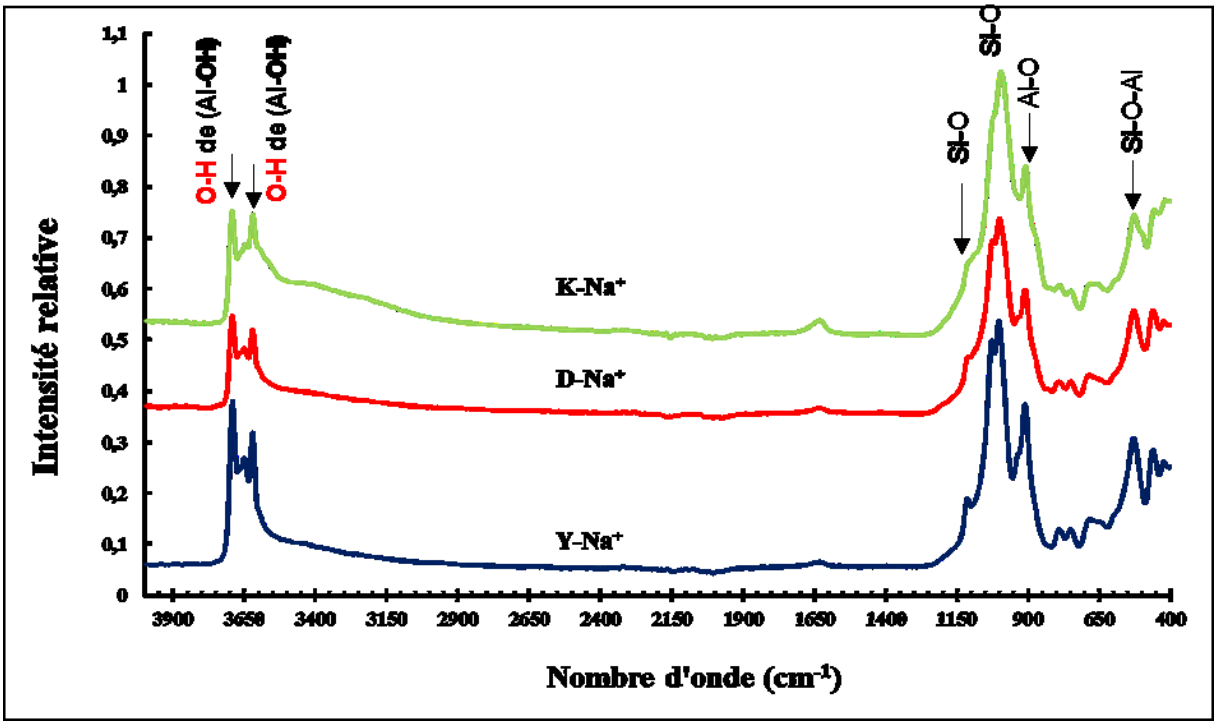


Figure 14: *Spectres infrarouges des argiles purifiées*

L'observation distincte du doublet à 3692 et 3621 cm^{-1} est caractéristique de la présence de kaolinite **(Farmer, 1974; Vaculikova et al., 2011)**. La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles divisés en deux groupes. L'un des groupes est composé de trois hydroxyles, appelé « groupe hydroxyle de surface interne » et relie les couches adjacentes par formation de liaisons hydrogène interfeuillet O-H----H. L'autre groupe est appelé « groupe hydroxyle interne » et son vecteur O-H pointe approximativement vers le centre du site octaédrique vide. Ce groupe n'est impliqué dans aucune autre liaison hydrogène.

Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées autour des fréquences 3689, 3669, 3650 cm^{-1} (groupe hydroxyle de surface interne) et 3619 cm^{-1} (groupe hydroxyle interne) **(Madejová and Komadel, 2001)**.

Les spectres IR de nos échantillons montrent trois des quatre bandes. Les pics situés à 3692, 3650 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation (ν_{OH}) des hydroxyles de surface interne et celui à 3621 cm^{-1} est assigné à la vibration d'élongation (ν_{OH}) de l'hydroxyle interne. Par ailleurs pour l'argile K-Na^+, l'absorbance à 3650 cm^{-1} est très faible et suggère la faible cristallinité de la kaolinite de cet échantillon comparé aux deux autres **(Vaculikova et al., 2011)**.

La bande d'absorption observée à 1632 cm^{-1} est due à l'eau physisorbée, elle correspond à la déformation δ_{OH} **(Hajjaji et al., 2002; Pinto et al., 2014)**.

Le pic d'absorbance à 1108 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation Si-O **(Balnois et al., 1999; Farmer, 1974)**.

La bande intense située entre 1025 et 1001 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O dans le plan **(Madejová and Komadel, 2001)**.

Le pic à 912 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation Al-OH du feuillet octaédrique **(Wilkinson et al., 1999)**. Cette bande est très accentuée dans l'échantillon Y-Na^+.

La bande d'absorption située à 790 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation Si-O **(Graetsch, 1994; Moenke, 1974)** quant à celle observée à 680 cm^{-1}, elle est assignée à la vibration de déformation Si-O **(Madejová and Komadel, 2001)**.

Les pics observés à 529 et 459 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de déformation Si-O-Al et Si-O-Si du squelette d'un minérale argileux **(Madejová and Komadel, 2001)**.

Bien que les spectres IR des trois échantillons puissent être considérés globalement comme similaires, il existe cependant quelques petites différentes entre eux.

La bande à 1632 cm^{-1}, relative à l'eau physisorbée est plus intense dans les échantillons D-Na^+ et K-Na^+, attestant de la présence d'argile gonflante (smectite), comme l'a montré l'analyse DRX. Par ailleurs la présence simultanée des épaulements à peine visibles situés à 3598 et 875 cm^{-1} sur le spectre de K-Na^+ est attribuée à la déformation Al-Fe-OH **(Delineau, 1994)**. Cela confirme la présence de fer dans cet échantillon argileux, révélé par la DRX ainsi que l'analyse chimique. L'épaulement situé à 875 cm^{-1} nous amène à suggérer qu'il y a des substitutions isomorphiques (Al remplacé par Fe) dans les sites octaédriques.

L'épaulement à 937 cm^{-1} et le pic à 910 cm^{-1} sont assignés à des vibrations de déformation OH des groupes hydroxyles. Ce sont les répliques en déformation des vibrations hydroxyles (3692 et 3621 cm^{-1}) **(Madejová and Komadel, 2001)**. L'épaulement est mieux visible sur le spectre de Y-Na^+, moins visible sur l'échantillon D-Na^+ et absent sur le troisième spectre. Cette observation traduit que l'argile Y-Na^+ a une cristallinité plus grande que les autres.

L'intensité de la bande 3621 cm^{-1} est normalement inférieure à celle à 3692 cm^{-1} dans une kaolinite (comme c'est le cas avec Y-Na^+). Pourtant sur le spectre de K-Na^+, l'intensité de l'absorbance à 3621 cm^{-1} est comparable à celle à 3692 cm^{-1}. L'absorbance 3621 cm^{-1} de K-Na^+ est surement la somme de l'absorbance due à l'hydroxyle interne de la kaolinite et à celle des smectites. En effet, le groupe structural d'hydroxyles des smectites absorbe vers la même fréquence (3625 cm^{-1}) ce qui contribue à relever l'intensité de la bande à 3621 cm^{-1}. Cette observation est logique avec nos résultats car cette argile est constituée de 50 % de smectites.

L'identification formelle de divers groupes fonctionnels à la surface des trois échantillons d'argiles justifie leur utilisation dans le procédé d'adsorption.

II-4) CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC)

La mesure de la CEC, menée sur l'argile brute et sa fraction fine, a été effectuée par déplacement de cations échangeables par la méthode de l'ion cobaltihexammonium. Les valeurs moyennes obtenues sont mentionnées dans le **tableau VII**.

En comparaison avec les argiles d'autres origines, la valeur CEC de l'échantillon Y (3,41 méq/100 g) est similaire à celle de la Kaolinite KGa-2 (3,3 méq/100g, **(Chen et al., 2017)**). L'échantillon D montre une CEC légèrement supérieure (14,10 méq/100 g), probablement en raison de la présence d'illites dont la CEC est plus élevée comprise entre 10 à 40 méq/100 g. Pour l'échantillon K, la valeur CEC mesurée (37,55 méq/100 g) est supérieure à celle des kaolinites et des illites, mais inférieure à celle de la smectite dont la CEC est comprise entre 80 à 120 méq/100 g **(Eslinger and Peaver, 1988)**. Ce résultat confirme que cet échantillon est mixte (mélange de kaolinite et de smectites).

Les CEC des argiles purifiées sont plus élevées que celles des échantillons non purifiés. Des résultats similaires ont été trouvés par **Jozja, (2003)** lors de la caractérisation de ses argiles. Il a trouvé que les CEC des argiles brutes de Maminas, Currila et Prrenjas qui étaient initialement égales à 19,6 ; 14,6 et 65 méq/100g avaient nettement augmenté à 46,1 ; 39 et 92 méq/100g respectivement après que les échantillons aient été purifiés et rendus sodiques.

Cela serait imputable à l'étape de saturation au sodium. Il est possible que pendant cette étape, les cations Na^+ se soient fixés à la surface de l'argile augmentant ainsi le nombre de cations échangeables. Cette situation, qui est un avantage dans l'adsorption des composés anioniques tels les AH, est particulièrement marquée pour l'échantillon de Yamoussoukro.

Tableau VII: *Valeurs des CEC des argiles brutes et des argiles purifiées*

	Y	Y-Na^+	D	D-Na^+	K	K-Na^+
CEC méq/100g	3,4	13,8	14	16,7	37,5	51,5

II-5) pH_{PCN}

La compréhension du phénomène d'adsorption peut être en partie expliquée à travers la détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de l'adsorbant. Pour des valeurs de pH

inférieures à pH_{PCN}, la surface de l'argile est positivement chargée due à la protonisation de ses groupements fonctionnels de surface, situation favorable à l'adsorption des composés chargés négativement. Aux valeurs de pH supérieures à pH_{PCN}, le mécanisme opposé est observé c'est-à-dire que la surface de l'adsorbant est chargée négativement suite à la déprotonisation des groupements fonctionnels, situation bénéfique à l'attraction électrostatique des composés positivement chargés **(Vieira et al., 2011)**. Les pH_{PCN} des argiles brutes (fraction < 50 µm) et de leurs fractions fines sodiques (fraction < 2 µm) sont présentés dans le **tableau VIII**.

Nos résultats sont similaires avec ceux rapportés par **Chen et al., (2017)** pour la kaolinite KGa-2 (pH_{PCN} = 6-8) ou mentionnés par **Tombacz et al., (2004)** pour la smectite SWy-2 (pH_{PCN} = 6,4-7,2). Par contre, ils sont légèrement inférieurs à ceux reportés par **Karim et al., (2010)** relatifs à une argile Marocaine constituée principalement de kaolinite et d'illite (pH_{PCN} = 9,5 et 8 pour l'argile brute et purifiée respectivement). Cependant, les valeurs rapportées ici sont largement supérieures à celles trouvées pour une argile de Tunisie ($pH_{PCN} \approx 4$ selon Errais, (2011)) ou pour la kaolinite KGa-2 (pH_{PCN} = 2-3 selon **(Vane and Zang, 1997)** ou pH_{PCN} = 4,1 selon **Schindler et al., (1987a)**).

Par ailleurs, bien que les argiles brutes et leurs fractions purifiées ont globalement des pH_{PCN} du même ordre de grandeur, la tendance est que les pH_{PCN} des argiles purifiées sont légèrement plus grandes. Cela serait lié à l'élimination du quartz (silice) qui a un caractère acide lors de la phase de purification.

Il résulte des valeurs trouvées dans cette étude (pH_{PCN} = 6,1-7) que pour réaliser l'adsorption des composés anioniques tels les AH avec de tels adsorbants, il est préférable d'effectuer les réactions en milieu acide.

Tableau VIII: *pH_{PCN} des argiles brutes et des argiles purifiées*

	Y	Y-Na^+	D	D-Na^+	K	K-Na^+
pH_{PCN}	6,1	6,5	6,9	7	6,5	6,7

II-6) POROSITE

Les isothermes d'adsorption-désorption enregistrées sur les argiles brutes et leurs fractions fines sont données sur les **figures 15, 16 et 17**.

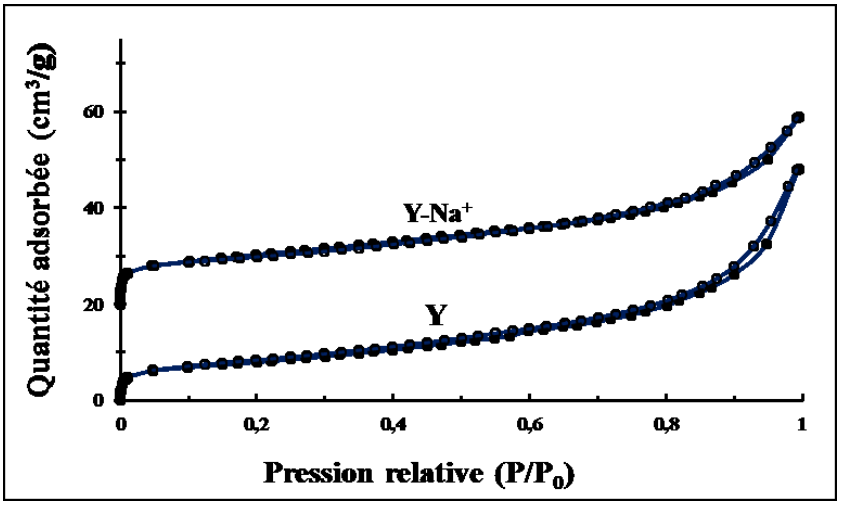


Figure 15: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons Y et Y-Na*$^{+}$

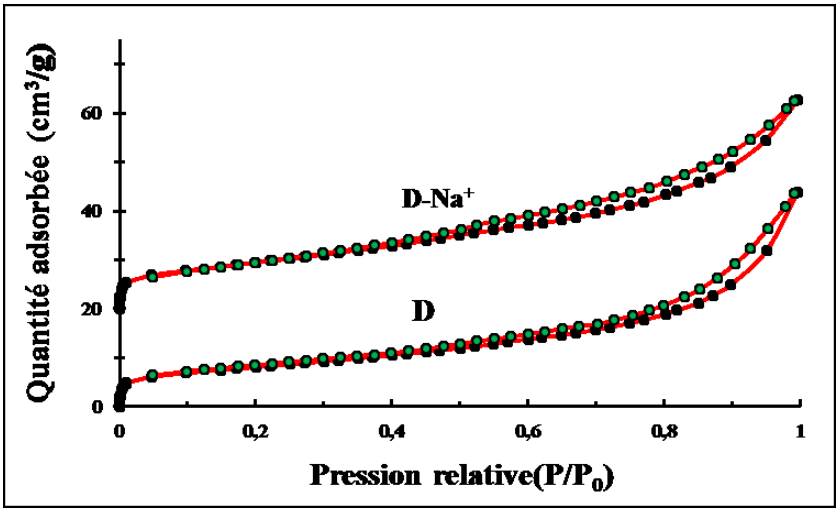


Figure 16: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons D et D-Na*$^{+}$

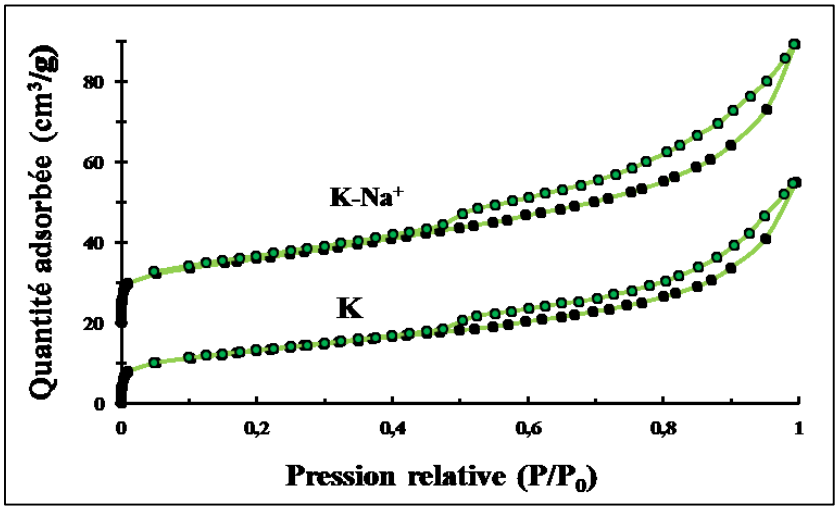


Figure 17: *Isothermes d'adsorption d'azote obtenus à 77 K des échantillons K et K-Na*$^{+}$

Les isothermes obtenues sont toutes de type II, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Ce type d'isotherme est caractéristique des adsorbants non poreux. Les isothermes des argiles de Dabou et de Katiola se distinguent légèrement de celles de Yamoussoukro par l'existence d'une faible hystérèse H3 à la désorption ($0,46 < P/P_0 < 0,98$). Ces faibles boucles d'hystérèse attribuées à une condensation capillaire traduisent l'existence d'une mésoporosité peu développée.

Nos résultats sont en accord avec ceux reportés pour la kaolinite KGa-2 **(Chen et al., 2017)**, présentant cette argile comme non-poreuse. Cependant, ces résultats sont différents de ceux mentionnés par **Bouna, (2012)** relatifs à des argiles marocaines (volume poreux: 0,1057-0,46 cm^3/g) ou par **Gourouza et al., (2013)** concernant une argile du Niger sémi-kaolinite et sémi-smectite (volume mésoporeux: 0,149 cm^3/g), ou encore par **Mache, (2013)**, relatif à des argiles camerounaises (volume de poreux: 0,084-0,141 cm^3/g).

La surface spécifique (S_{BET}) et la surface des micropores (S_{mic}) ont été déterminées à partir de ces isothermes dans l'intervalle de pression relative $0,02 < P/P_0 < 0,33$. De même, le volume total des pores (Vp) ainsi que le volume des micropores (V_{mic}) ont été obtenus à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 selon la méthode t-plot. L'ensemble des résultats obtenus est consigné dans le **tableau IX**.

Tableau IX: *Surfaces spécifiques et volumes des pores des argiles utilisées*

	Surface spécifique BET (m^2/g)	Surface micropore (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Volume micropore (cm^3/g)	Volume mésopore (cm^3/g)	Volume total (cm^3/g)
Y	28	0	28,3	0	0,05	0,05
Y-Na^+	36	5,7	30,6	0	0,06	0,06
D	29	0,7	28	0	0,05	0,05
D-Na^+	35	0	35,1	0	0,07	0,07
K	46	11,2	35,2	0	0,06	0,06
K-Na^+	57	3,2	54,3	0	0,08	0,08

Les valeurs de surface spécifique des argiles étudiées sont inférieures à celles de Bikougou (Gabon) (170 m^2/g; **(Eba et al., 2011)**) et supérieures à celles de Mengono (Gabon) (10,9-21,2

m^2/g, **(Boulingui et al., 2015)**). Ces valeurs sont également plus grandes que celles des argiles commerciales rapportées par **Zhang et al., (2012)** (kaolinite: 1,96 m^2/g ; smectites: 19,09 m^2/g) ou par **Chen et al., (2017)** (Kaolinite KGa-2: 19,3 m^2/g ; montmorillonite: 23,3 m^2/g).

Il apparait en comparant chaque argile brute à sa fraction purifiée, que la surface spécifique augmente légèrement (aux erreurs expérimentales près) en raison de l'élimination des impuretés. L'échantillon K-Na^+, présente la plus grande valeur de surface spécifique (57 m^2/g). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui mentionne que la surface spécifique des smectites est supérieure à celle des kaolinites **(Eslinger and Peaver, 1988)**. Cependant, cette surface est inférieure à celle indiquée pour les smectites purs car notre échantillon est un mélange argileux.

III) CONCLUSION PARTIELLE

Ce chapitre a porté sur la caractérisation du charbon actif préparé, des argiles brutes (Dabou, Yamoussoukro et Katiola) provenant de sites naturels et de leurs fractions purifiées.

Les résultats ont montré que le charbon ne dispose pas de groupements fonctionnels à sa surface et qu'il est microporeux, situation qui peut constituer un désavantage pour son emploi comme adsorbant des AH. Cependant, il présente une surface spécifique significative estimée à 800 m^2/g, ce qui est un atout pour un adsorbant.

La purification des argiles a été un succès car par comparaison aux échantillons bruts, les fractions purifiées ne contiennent plus d'impuretés minérales (quartz, feldspath, goethite). Leurs présences sont généralement perçues comme un désavantage pour l'activité adsorbante des argiles. La fraction fine de l'argile de Yamoussoukro est principalement constituée de kaolinite dont le pourcentage a été estimé à 95. L'argile de Dabou contient de la kaolinite, de l'illite et de la smectite dont les pourcentages ont été estimés à 70 ; 15 et 15% respectivement. Quant à l'argile de Katiola, elle renferme 50% de smectite, 40% de kaolinite, 5% d'illite et 5% d'argile d'interstratifié illite-smectite.

Il ressort de ce qui précède que les argiles employées dans cette étude sont de structures internes différentes. Certaines sont riches en kaolinite et d'autres sont riches en smectites. Il est rapporté dans la littérature l'utilisation de la kaolinite ou de la smectite pour l'élimination des AH. L'utilisation dans la même étude d'argile de structure interne différente nous permettra de faire un lien entre la capacité de chaque argile et sa structure interne. Ce qui représentera un aspect scientifique intéressant dans la connaissance du mécanisme d'adsorption des AH sur différents types d'argiles.

L'étude des isothermes d'adsorption d'azote a montré que les échantillons d'argiles sont non poreux. L'absence de méso ou macropores sur des adsorbants constitue un facteur limitant pour l'adsorption des macromolécules car les micropores sont inaccessibles aux AH. Dans ce cas, les sites d'adsorption accessibles sont ceux situés à la surface de l'adsorbant. Les analyses ont révélé la présence de groupements hydroxyles, Si-OH, Al-OH sur la surface des argiles, groupes indexés dans la littérature comme responsables de l'adsorption des AH sur les argiles. L'identification de ces groupements fonctionnels sur nos échantillons laisse entrevoir la possibilité de les utiliser pour l'adsorption des AH.

La caractérisation des matériaux a révélé la présence de certains paramètres favorables et de d'autres défavorables à l'adsorption. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats des tests d'adsorption réalisés avec ces adsorbants.

CHAPITRE II: ETUDE DE L'ADSORPTION

Dans ce chapitre, l'adsorption d'AH est examinée dans différentes conditions expérimentales. Nous étudierons notamment l'influence du pH sur les capacités d'adsorption maximales, les cinétiques d'adsorption ainsi que des paramètres thermodynamiques. Les relations structures-propriétés d'adsorption seront discutées au regard des caractéristiques des adsorbants déterminées dans le chapitre précédent.

I) ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Les tests d'adsorption des AH sur le charbon ont été réalisés en mode batch à 20°C pour des concentrations en charbon actif de 1 et 5 g/L. Les mesures ont été déterminées pour des valeurs de pH égales à 3, 4 et 7.

Dans tous les cas nous n'observons pas d'adsorption mesurable ce qui semble indiquer une absence totale d'affinité, dans nos conditions expérimentales, entre le CA et l'acide humique. Ces résultats sont indépendants du pH de la solution ce qui semble, à priori, exclure la formation de liaisons électrostatiques. Ces résultats semblent suggérer la formation d'une surface fortement hydrophobe durant le processus de fabrication des CA liée à une faible présence de fonctions de surface. Par ailleurs, nous avions déterminé une surface spécifique assez développée (800 m^2/g) en contradiction avec l'absence totale d'adsorption. L'AH étant une molécule de forte masse moléculaire avec un volume hydrodynamique important, il est fort probable que la distribution poreuse de notre charbon actif ne soit pas suffisante pour que la molécule puisse pénétrer dans les pores et être retenue par adsorption physique.

Dans la suite, sont présentés les résultats de l'étude d'adsorption réalisée avec des argiles naturelles récoltées dans trois localités. Comme indiqué dans le chapitre 1 de la partie II, chaque échantillon brut a été purifié afin d'obtenir des minéraux argileux (fraction < 2µm). Dans un premier temps, la capacité d'élimination des deux fractions (brute et purifiée) a été étudiée afin de voir l'impact de la purification. Dans un second temps, et cela pour chaque argile, seule la fraction ayant montré la meilleure capacité a été retenue.

II) ADSORPTION SUR ARGILE

II-1) ETUDE COMPARATIVE ENTRE ARGILE BRUTE ET FRACTION PURIFIEE

L'étude comparative de la capacité d'adsorption menée entre l'argile brute et la fraction purifiée a concerné les trois argiles. Les résultats obtenus sont présentés à la **figure 18**.

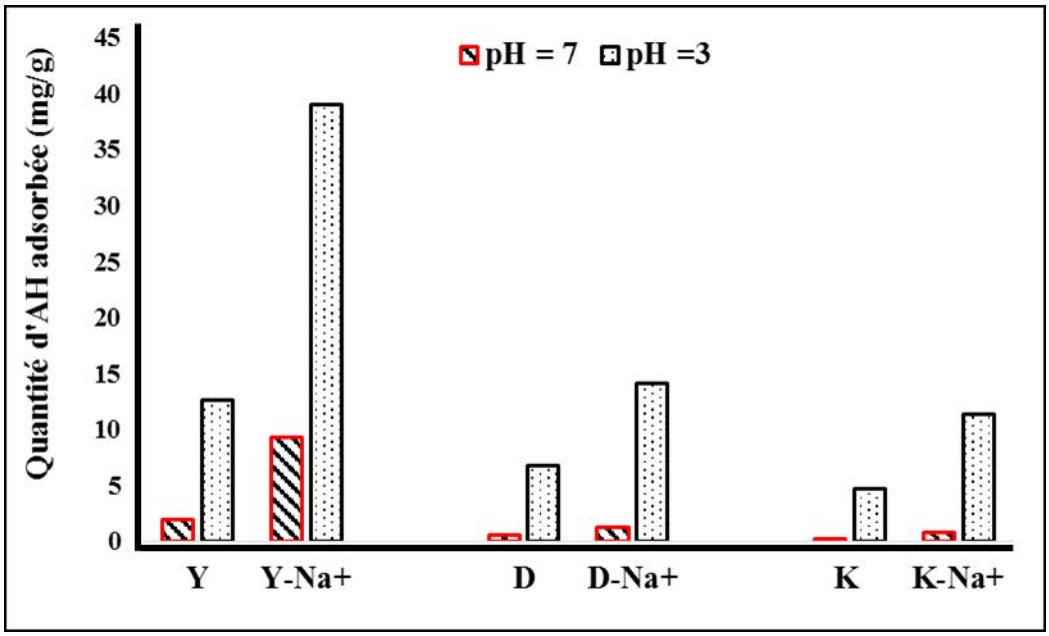


Figure 18: *Comparaison de l'activité adsorbante entre chaque argile brute et sa fraction purifiée*

Conditions: $[HA]_0$ = 50 mg/L, T = 293 K; [argile] = 1g/L, temps d'agitation = 6 h.

Les quantités d'AH adsorbées sur les argiles brutes (Y, D et K) sont largement inférieures à celles adsorbées sur les fractions purifiées (Y-Na^+, D-Na^+ et K-Na^+). A titre d'exemple, la quantité d'AH adsorbée à pH = 3 par l'échantillon Y-Na^+ est presque 4 fois plus élevée que celle adsorbée par l'argile brute Y. Cette différence en termes de capacité d'adsorption peut s'expliquer par l'élimination des impuretés dans la fraction purifiée. En effet, la fraction purifiée est essentiellement composée de minéraux argileux, le quartz et le feldspath (éléments non argileux) ayant été éliminés. Par ailleurs, la différence de granulométrie entre fraction brute et fraction fine peut également être une autre explication. En effet, il est connu qu'en réduisant la dimension granulométrique d'un adsorbant, on augmente sa surface de contact. Ceci a d'ailleurs été vérifié lors de la caractérisation de nos échantillons. La fraction fine a en effet une surface spécifique plus grande, les valeurs obtenues étant de 36 et 28 m^2/g pour les échantillons Y-Na^+ et Y respectivement. Ce résultat a également été confirmé avec les autres échantillons utilisés (D et K). Ainsi, la suite de l'étude a été réalisée avec les fractions purifiées.

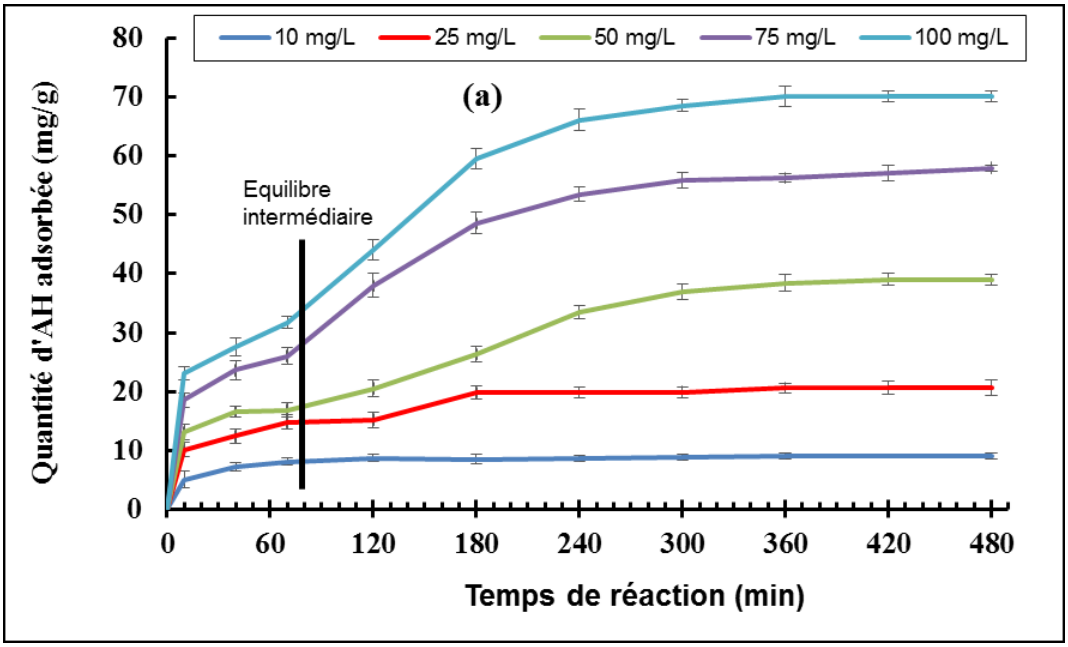
II-2) ETUDE CINETIQUE

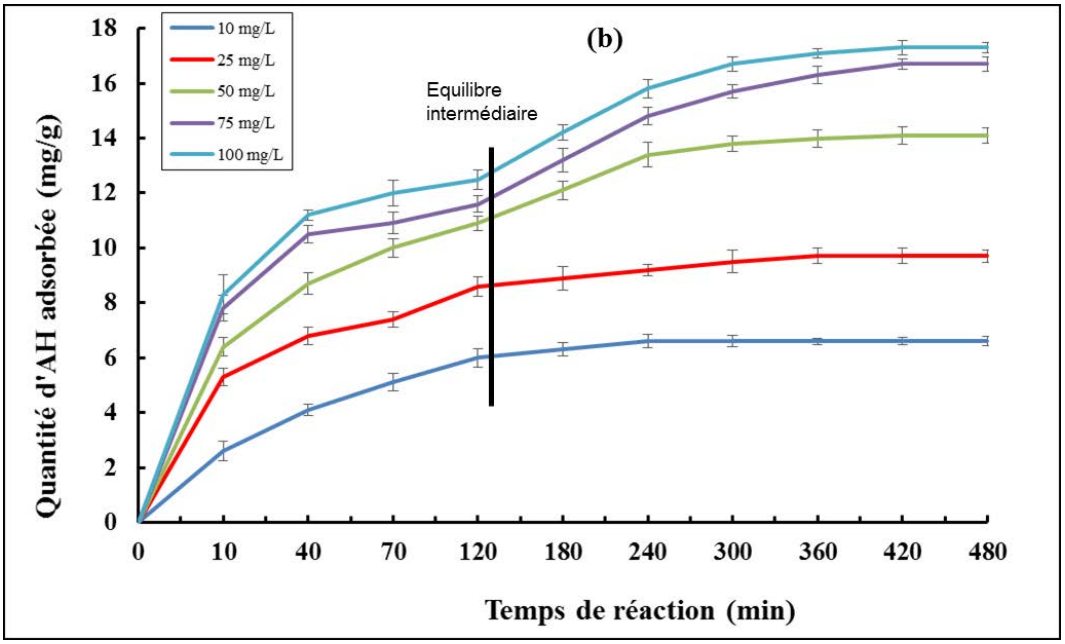
Les résultats obtenus avec les trois adsorbants Y-Na^+, D-Na^+ et K-Na^+ sont représentés respectivement sur les **figures 19 a, b** et **c**. Le temps d'équilibre augmente fortement avec la concentration initiale d'AH et varie suivant l'adsorbant. Par exemple, avec Y-Na^+, ces temps sont de 60, 180, 300 et 360 minutes respectivement pour des concentrations initiales de 10, 25, 50 - 75 et 100 mg/L. Pour les deux autres argiles (D-Na^+, K-Na^+) et pour des concentrations initiales sont inférieures à 50 mg/L le temps d'équilibre est estimé à 120 minutes. Lorsque les concentrations initiales sont supérieures à 50 mg/L, la cinétique devient lente et le temps requis pour atteindre l'équilibre est élevé, approximativement 360 minutes. L'AH est un mélange de composés organiques macromoléculaires de différentes tailles. A faible concentration, les molécules d'AH atteignent rapidement la surface de l'argile pour occuper les sites d'adsorption. Cependant, pour une concentration initiale plus importante, les adsorbats doivent se déplacer plus profondément à la recherche de sites libres. **Mall et al., (2006)** ont signalé que les sites de surface vacants restants sont difficiles à occuper en raison de l'existence des forces de répulsion entre les molécules d'adsorbat (sur la surface et en solution). Par conséquent, le temps d'équilibre devient plus élevé.

L'analyse des courbes cinétiques révèle un équilibre intermédiaire (entre 10 et 70 min pour Y-Na^+ par exemple) avant l'apparition du plateau d'équilibre, leur donnant ainsi une allure particulière. Cette forme de cinétique, que nous avons appelée «cinétique à double plateau» a déjà été observée par d'autres auteurs **(Rauthula and Srivastava, 2011; Tang et al., 2012)**, mais est restée inexpliquée. Nous observons sur les **figures 19** que 1er plateau est d'autant plus marqué que la concentration initiale est importante. Ce comportement semble indiquer la présence de deux mécanismes d'adsorption évoluant en fonction du temps. L'explication peut se trouver dans le phénomène d'adsorption préférentielle d'AH sur les minéraux argileux plusieurs fois rapportée dans la littérature **(Feng et al., 2005; Wang and Xing, 2005; Zhang et al., 2012)**. Par conséquent, l'équilibre intermédiaire pourrait correspondre à l'adsorption des fractions aliphatiques d'AH alors que le second plateau pourrait être lié à l'adsorption d'AH de poids moléculaire plus élevé, le tout probablement accompagné d'une réorganisation et d'une réorientation des molécules adsorbées sur la surface. Des investigations supplémentaires devront être menées afin d'apporter une réponse claire à cette hypothèse.

Par ailleurs, l'influence de la concentration initiale en AH sur la quantité adsorbée par gramme d'argile a été observée. En effet, les quantités adsorbées à l'équilibre par Y-Na^+ étaient de 9 ; 20,6 ; 39 ; 58 et 70 mg/g pour les concentrations initiales 10 ; 25 ; 50 ; 75 et 100 mg/L respectivement. L'accroissement de la concentration initiale conduit à l'accroissement de la

capacité d'adsorption de chacun des adsorbants. Un tel phénomène est dû à l'accroissement de gradient de masse permettant à beaucoup plus d'AH de passer de la solution à la surface de l'adsorbant **(Jarvis and Majewski, 2012).** Ces observations confirment les prédictions de la littérature. Des résultats similaires ont été obtenus dans l'adsorption de l'AH par divers adsorbants tels aminopropyl fonctionnalisés SBA-15 **(Tao et al., 2010)**, bentonite modifiée avec un surfactant **(Anirudhan and Ramachandran, 2007)**, triazine **(Liu et al., 2015)** et un composite chitosan/zéolite **(Lin and Zhan, 2012)**.





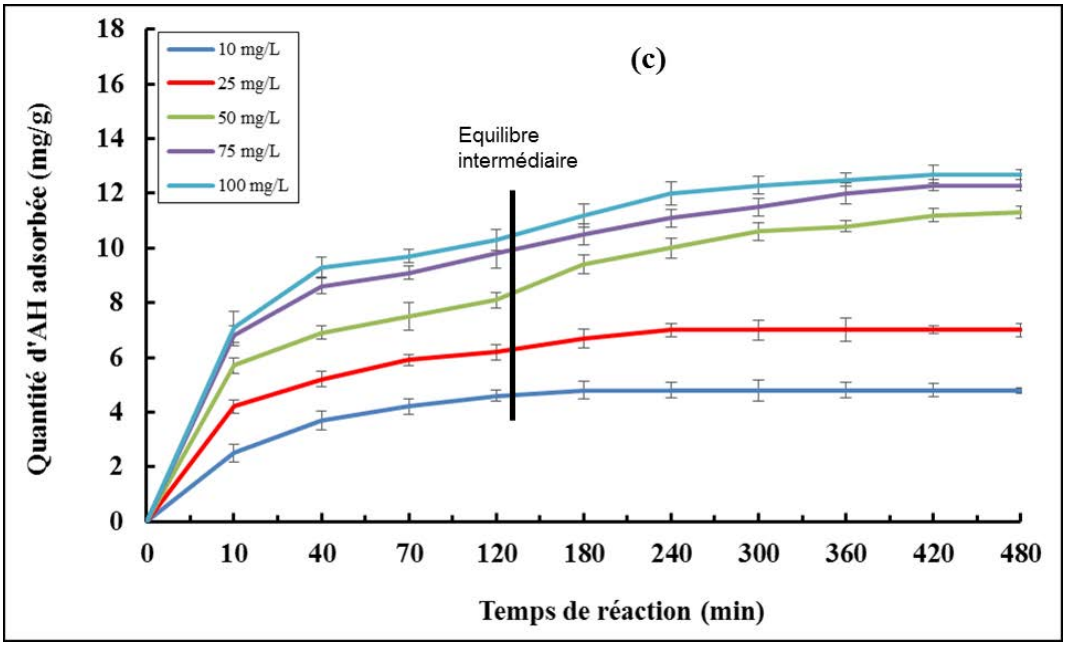


Figure 19: *Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AH par les argiles purifiées :* a)Y-Na^+; b) D-Na^+; and c) K-Na^+. Conditions: $[HA]_0$ = 10-100 mg/L, T = 293 K; [argile] = 1g/L, pH = 3.

II-3) EFFET DU pH DE LA SOLUTION

L'influence du pH sur l'adsorption de l'AH sur les différentes argiles purifiées a été étudiée afin de mieux comprendre le processus d'adsorption (**figure 20**). Pour les trois argiles, et dans le domaine de mesure étudié, il a été trouvé que la capacité d'adsorption était maximale à pH = 3. Lorsque le pH de la solution augmente de 3 à 10, la quantité adsorbée d'AH diminue de 39 à 8 mg/g pour l'échantillon Y-Na^+ à la concentration initiale de 50 mg/L. L'un des paramètres régissant l'adsorption est le point de charge nulle (PCN) de la surface de l'argile. On a trouvé que le pH de PCN (pH_{PCN}) des trois argiles étudiées était de 6,5 ; 7,0 et 6,7 pour Y-Na^+, D-Na^+ et K-Na^+ respectivement, déterminé par la méthode d'addition solide.

Les AH sont considérés comme un mélange de composés avec des groupes fonctionnels d'acides faibles, tels que des groupes carboxyliques et phénoliques. Comme le pKa des groupes carboxyliques et phénoliques est d'environ 3 et 9 respectivement **(Nyström et al., 1996)**, les AH sont chargés négativement par déprotonation des groupes carboxyle à un pH supérieur à 3. Comme indiqué dans la littérature et confirmé par les résultats présentés au chapitre précédent, les groupements fonctionnels AlOH et SiOH sont présents à la surface des échantillons d'argile. Ces groupes fonctionnels réagissent avec les ions H^+ et OH^- dans la solution, et les groupes positivement chargés Al-OH_2^+ (Al-OH + H^+ = Al-OH_2^+) ou négativement chargés Al-O^- ou Si-O^- (Al-OH + OH^- = Al-O^- + H_2O) sont générés à la surface par des réactions protolytiques, qui

dépendent principalement de la valeur de pH de la solution **(Abate and Masini, 2003; McBride, 1994; Schindler et al., 1987b)**. La surface des trois argiles garde une charge positive à des valeurs de pH relativement basses (pH <pH_{PCN}) induisant l'adsorption des molécules d'AH chargées négativement. Avec l'augmentation de la valeur de pH de la solution, la charge de surface de l'argile est inversée de positive à négative. Ainsi, il s'établit une répulsion électrostatique entre les particules d'argile et l'AH puisque celles-ci possèdent une charge négative sur toute la plage de pH, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption **(Elfarissi and Pefferkorn, 2000; Salman et al., 2007)**. En plus, il existe une adsorption spécifique par échange de ligands entre la molécule d'AH et les minéraux d'oxydes comme rapporté dans la littérature **(Abate and Masini, 2003; Zhang et al., 2012)**. De ce qui précède, les réactions de surface entre AH et les argiles pourraient être représentées comme suit:

$$M{-}OH + H^{+} = M{-}OH_2^{+}$$

$$M{-}OH_2^{+} + {}^{-}O{-}CO{\cdot}HA = M{-}OH_2^{+}\cdots{}^{-}O{-}CO{\cdot}HA$$

$$M{-}OH_2^{+} + {}^{-}O{-}CO{\cdot}HA = M{-}O{-}CO{\cdot}HA + H_2O$$

Avec M = Al ou Si

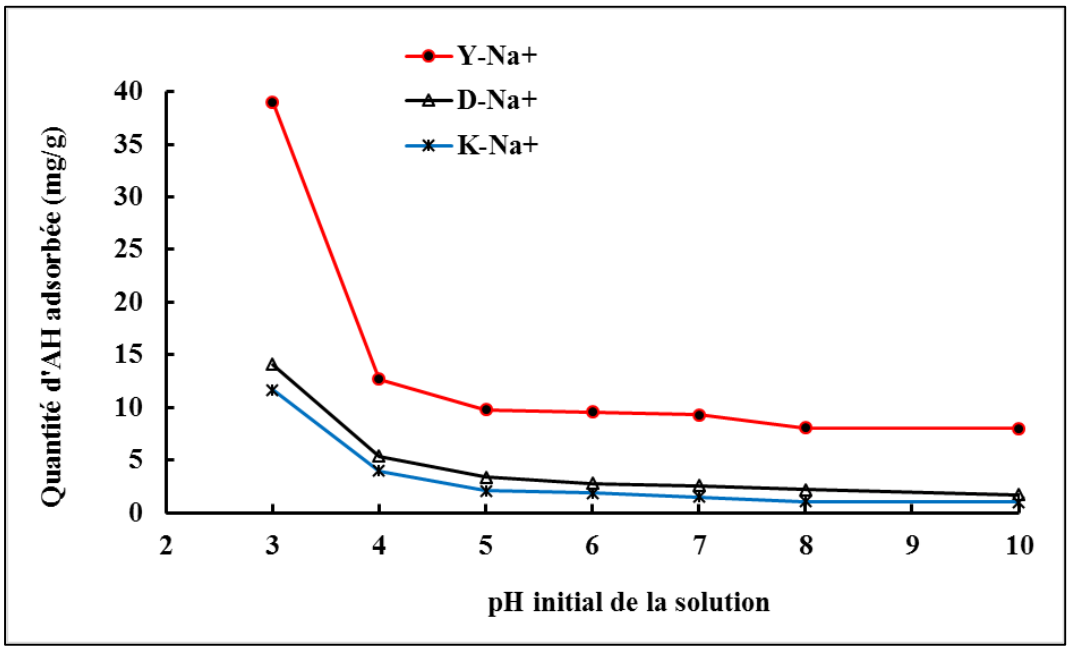


Figure 20: *Influence du pH sur l'adsorption de l'AH par les argiles purifiées.*
Conditions: T= 293 K; [argile] = 1g/L, $[HA]_0$ = 50 mg/L, temps d'équilibre = 6 heures.

En augmentant le pH de la solution, les groupes hydroxyles des argiles deviennent de moins en moins protonés et leur charge de surface passe du positif au négatif. A partir de pH = 7, les conditions d'attraction électrostatique deviennent défavorables. Cependant, les capacités d'adsorption obtenues n'étaient pas nulles. Par exemple à pH = 10, les capacités de Y-Na^+; D-Na^+ et K-Na^+ étaient respectivement égales à 8; 1,7 et 1 mg/g. Il est difficile d'expliquer le mécanisme d'adsorption par l'interaction électrostatique au-delà de pH = 7, car l'argile et l'AH possèdent chacun une charge négative. Par conséquent, d'autres mécanismes sont mis en causes. À pH élevé, certaines interactions hydrophobes peuvent encore se produire bien que l'AH ait des parties hydrophobes et hydrophiles et que sa propriété hydrophobe soit forte à pH bas lorsque les groupes acides sont plus protonés **(Schwarzenbach et al., 2005; Terashima et al., 2004)**. D'autre part, les plans basaux T des argiles sont essentiellement hydrophobes **(Chen et al., 2017)**. Ainsi, l'adsorption de l'AH sur les argiles peut être attribuée à une interaction hydrophobe car l'argile et l'AH possèdent chacun des parties hydrophobes.
Pour résumer, en milieu acide, le mécanisme d'adsorption de l'AH peut inclure une interaction électrostatique, un échange de ligand et une interaction hydrophobe, tandis qu'au-dessus de pH_{PCN} de l'argile (environ 7), seule une interaction hydrophobe peut encore se produire.

Au vu des capacités d'adsorption plus importantes à pH = 3, les expériences ultérieures ont été menées à ce pH.

II-4) ISOTHERME D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de l'AH sur les argiles à pH = 3 sont présentées à la **figure 21**. Le profil des trois isothermes (**figure 21**) indique une isotherme de type L selon la classification de Giles **(Giles et al., 1974)**. Généralement, les isothermes de type L sont le résultat d'une adsorption monocouche sur la surface des argiles suggérant à la fois des sites d'adsorption isoénergétiques et l'absence d'interactions latérales entre des molécules adsorbées.

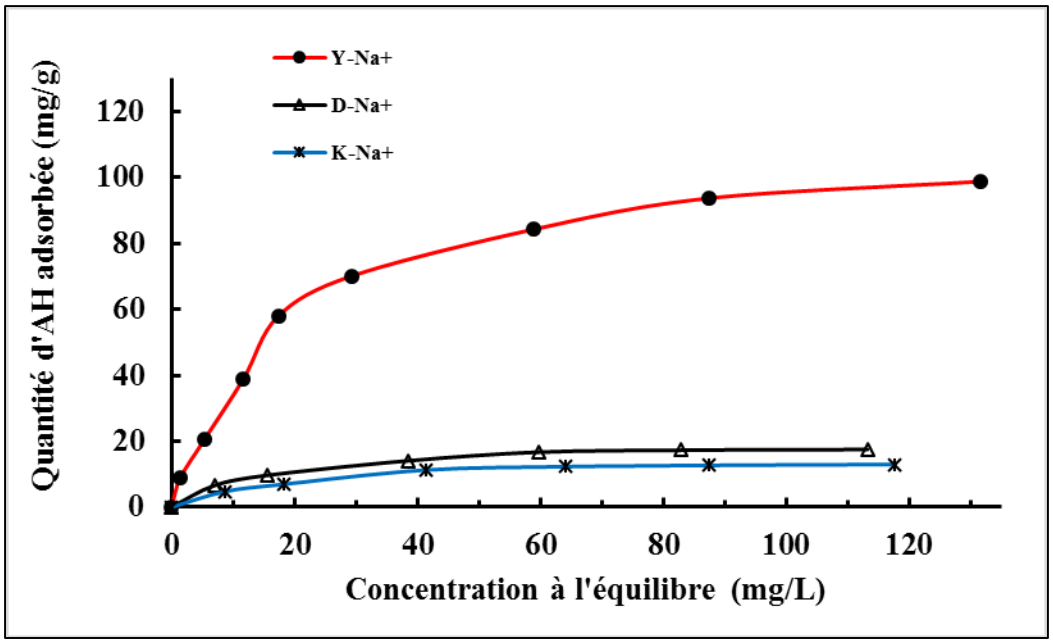


Figure 21: *Courbes d'adsorption isotherme de l'AH sur les argiles.*
Conditions: $[HA]_0$ = 10-230 mg/L, T = 293 K; [argile] = 1g/L, pH = 3, temps d'équilibre 6 = heures.

Nous avons ensuite appliqué le modèle commun de Langmuir illustré par l'**équation 26** pour évaluer les données d'adsorption (**tableau X**).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \textbf{(équation 26)}$$

Avec q_e qui représente la quantité adsorbé à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g), C_e est la concentration en AH à l'équilibre (mg/L), q_m (mg/g) est la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant, elle est encore appelée capacité maximum d'adsorption, b est la constante d'équilibre liée à l'énergie d'adsorption entre l'adsorbat et l'adsorbant (L/mg).

Les résultats montrent que l'application de l'isotherme de Langmuir est appropriée car les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont supérieurs à 0,995. En outre, les valeurs de q_m calculées sont comparables aux quantités adsorbées expérimentalement. Selon les valeurs du taux de couverture θ (≈ 0,85), on peut déduire la surface des argiles est recouverte d'une monocouche quasi complète. D'autre part, il a été trouvé que les interactions entre les molécules d'AH et la surface des argiles sont faibles, indiqué par les valeurs de b toutes inférieures à 66 L/g.

Tableau X: Paramètres de Langmuir obtenus après adsorption de l'AH sur les argiles pures Conditions: $[HA]_0$ = 10-230 mg/L, [argile] = 1 g/L, T = 293 K à pH = 3.

	q_{exp} (mg/g)	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	$\Theta = q_{exp}/q_m$
Y-Na^+	99 ± 3	115 ± 2	0,05 ± 0,02	0,9968	0,86
D-Na^+	17 ± 1	20 ± 1	0,07 ± 0,01	0,9976	0,85
K-Na^+	13 ± 1	15 ± 1	0,05 ± 0,01	0,9954	0,87

Θ = taux de couverture de Langmuir

La quantité d'AH adsorbée par l'échantillon Y-Na^+ est largement la plus grande que celle des autres. Cette différence de comportement des argiles peut s'expliquer par une différence de structure. L'échantillon Y-Na^+ est principalement composé de kaolinite, une argile de type 1:1 alors que les autres contiennent une proportion significative de l'illite et de smectite des argiles de type 2:1. Ce résultat très significatif nous permet d'envisager que l'adsorption des AH sur les argiles n'implique pas l'espace interfoliaire, mais certainement les faces et bordures accessibles. Les deux types d'argile disposent des groupes fonctionnels (Al-OH, Si-OH) sur leur bordure. A partir de la configuration des smectites (TOT), seule la face T est accessible puisque la face O est prise en « sandwich » entre deux faces T. Cependant, une substitution isomorphe mineure dans la feuille tétraédrique produit quelques charges négatives permanentes sur la face T. Ceci rend la face T défavorable à l'adsorption d'AH. La face O de la kaolinite dispose des hydroxyles de surface (h2, h3 et h4) qui sont des sites d'adsorption potentiels, car ces groupes fonctionnels (Al-OH) sont connus pour être des charges dépendant du pH **(Tombácz and Szekeres, 2006)**. Cette différence de configuration fait que les argiles de type 1:1 contiennent un plus grand nombre de sites d'adsorption par rapport à celui des argiles de type 2:1. Des résultats similaires ont été obtenus par différents auteurs **(Feng et al., 2005; Specht et al., 2000; Zhou et al., 1994)** qui ont constaté que dans les mêmes conditions expérimentales, la kaolinite présentait une capacité d'adsorption de substances humiques plus élevée que la montmorillonite. Cependant, ces observations diffèrent de certains résultats décrits dans la littérature **(Chen et al., 2017; Zhang et al., 2012)**. **Chen et al., (2017)** ont trouvé qu'à pH = 4, des capacités maximales d'adsorption similaires ont été observées pour la kaolinite et la montmorillonite (361 et 342 mg/g respectivement); mais à pH = 6 et 8, l'adsorption maximale sur la montmorillonite (323 et 281 mg/g respectivement) était significativement supérieure à celle sur la kaolinite (209 et 171 mg/g respectivement).

Vu l'ordre des capacités d'adsorption (Y-Na^+ > D-Na^+ > K-Na^+), il semble que la teneur en kaolinite joue un rôle important. En effet l'échantillon en possédant le plus, présente la plus grande capacité d'adsorption. Cependant, d'autres paramètres doivent être considérés pour expliquer une différence de capacité d'adsorption entre Y-Na^+ et D-Na^+ bien que leur concentration en kaolinite soit proche. Pour expliquer cette différence, nous avons étudié l'indice de cristallinité de la kaolinite. L'ordre ou le désordre structural de la kaolinite a été déterminé par la méthode FWHM (001) développée par **Amigo et al., (1994)**. Nous avons obtenus les valeurs 0,27 ; 0,36 et 0,41 pour Y-Na^+ ; D-Na^+ et K-Na^+ respectivement. Ces résultats montrent que l'échantillon Y-Na^+ a une meilleure cristallinité, ce qui signifie que cet échantillon est une kaolinite bien ordonnée. Cette mesure pourrait expliquer la différence de comportement d'adsorption entre Y-Na^+ et D-Na^+.

Les capacités d'adsorption des échantillons D-Na^+ et K-Na^+ sont du même ordre de grandeur que de nombreuses études tandis que celles obtenues avec Y-Na^+ étaient plus élevées que beaucoup d'autres trouvées dans la littérature comme l'indique les valeurs du **tableau XI**.

Tableau XI: *Comparaison des capacités maximales d'adsorption d'AH de divers adsorbants*

Adsorbant	pH	T (K)	C_i (mg/L)	q_m (mg/g)	Référence
Y-Na^+	3	293	230	115	Nos résultats
D-Na^+	3	293	130	20	Nos résultats
K-Na^+	3	293	130	15	Nos résultats
Bentonite (purifiée)	3	298	100	70	**(Salman et al., 2007)**
Bentonite à pilier	4	293	1300	537	**(Peng et al., 2005)**
Kaolinite	3	298	100	17,5	**(Elfarissi and Pefferkorn, 2000)**
Kaolinite	3,5	298	100	45	**(Ghabbour et al., 1998)**
Zéolite (clinoptilolite)	5	303	100	68,2	**(Wang et al., 2008)**

La section suivante évalue les paramètres thermodynamiques liés aux réactions mises en jeu en vue d'acquérir des informations utiles sur le mécanisme d'adsorption.

II-5) PARAMETRES THERMODYNAMIQUES DE L'ETUDE D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption de l'AH sur les argiles a été étudié à trois températures (293, 300 et 308 K) avec une concentration initiale en AH de 50 mg/L et une concentration d'argile de 1 g/L. Les valeurs des paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) ont été calculées en utilisant les équations suivantes:

$$Lnk_d = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad \textbf{(équation 27)}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \textbf{(équation 28)}$$

Où k_d le coefficient de distribution de l'adsorbant (mL/g) est égal à q_e/C_e **(Zhang et al., 2012)**, R est la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K), et T est la température absolue de la réaction (K).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont obtenues à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de ln(k_d) en fonction de 1/T respectivement. Les différentes valeurs obtenues sont listées dans le **tableau XII**.

Tableau XII: Paramètres thermodynamiques obtenus après adsorption de l'AH sur les argiles pures.

Conditions: $[HA]_0$ = 50 mg/L, [argile] = 1 g/L, pH = 3, temps d'équilibre = 6 h.

	ΔH°	ΔS°	ΔG° (kJ/mol)		
	(kJ/mol)	(J/mol.K)	293 K	300 K	308 K
Y-Na^+	35,3	188,2	-19,8	-21,1	-22,6
D-Na^+	13,2	94,1	-14,4	-15,0	-15,8
K-Na^+	10,9	83,9	-13,6	-14,2	-14,9

Les valeurs positives de ΔS° suggèrent que dans la plage de température étudiée, l'organisation de l'adsorbat à l'interface solide/solution devient de plus en plus aléatoire au cours du processus d'adsorption **(Lin and Zhan, 2012).** La valeur positive de la variation d'enthalpie montre que le processus d'adsorption était de nature endothermique. Les faibles valeurs de ΔH° (<13,2 kJ/mol) pour les argiles D-Na^+ et K-Na^+ indiquent que l'adsorption est de type physique due à l'attraction électrostatique et aux liaisons hydrogène. En ce qui concerne l'échantillon Y-Na^+, la

valeur de ΔH° est plus élevée (35 kJ/mol) et serait due dans ce cas à la somme de diverses énergies de liaison incluant l'attraction électrostatique, l'échange de ligand, etc. Les interactions hydrophobes sont aussi un autre mécanisme à envisager, comme suggéré plus haut. Cela devient très plausible, d'autant plus que les données thermodynamiques ont montré un processus guidé par l'entropie, caractéristique de ce type de mécanisme **(Chen et al., 2017)**. Les valeurs négatives de ΔG° à toutes les températures indiquent la faisabilité de l'adsorption d'AH sur les adsorbants et la nature spontanée du processus d'adsorption **(Lin and Zhan, 2012)**.

II-6) ANALYSES INFRAROUGE DE L'ARGILE APRES ADSORPTION DE L'AH

En vue de proposer un mécanisme d'adsorption, nous avons étudié l'interaction argile-AH en réalisant les spectres IR de l'argile seule, de l'AH seul et de l'argile après adsorption de l'AH. Il a été montré que l'adsorption de l'AH dépend fortement des valeurs de pH avec une adsorption maximale à pH = 3. Pour cette raison, le spectre a été obtenu après adsorption à pH = 3. Les spectres IR de l'échantillon Y-Na^+ avant et après adsorption de l'AH ainsi que celui de l'AH seul sont représentés sur la **figure 22**. Les spectres correspondants aux deux autres échantillons (D-Na^+ et K-Na^+) sont présentés en **annexe 3**. En effet, vu que les quantités d'AH adsorbées sur ces deux échantillons étaient faibles, comparées à Y-Na^+, les spectres obtenus avant et après adsorption n'ont pas montré de différence significative.

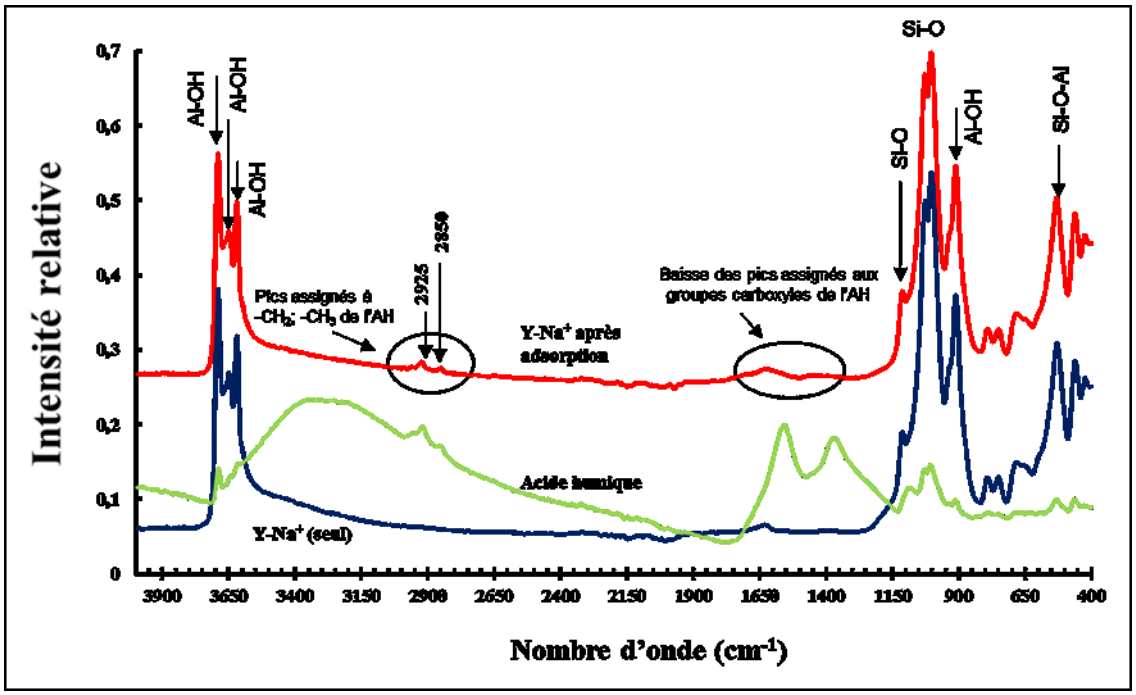


Figure 22: *Spectres infrarouge de l'AH, Y-Na^+ seuls et de Y-Na^+ après adsorption de l'AH*
Conditions: pH= 3 ; $[HA]_0$ = 250 mg/L.

Les bandes d'adsorption des argiles ayant déjà été explicitement définies dans le chapitre précédent, nous ne mentionnons que l'attribution des bandes d'adsorption de l'AH consignée dans le **tableau XIII**.

Après adsorption de l'AH, deux bandes de vibrations supplémentaires sont apparues à 2925 et 2850 cm^{-1}. Elles correspondent aux vibrations d'élongation antisymétriques et symétriques – CH_2 **(Li et al., 2008)**. L'apparition de ces deux bandes confirme l'adsorption de l'AH sur l'argile. L'on remarque également sur le spectre de l'argile après adsorption de l'AH qu'il y a une baisse d'intensité des pics assignés aux groupes carboxyliques de l'AH. Ceci traduit que les groupes carboxyliques de l'AH sont impliqués dans l'interaction argile-AH. Ces résultats indiquent que l'AH est adsorbé avec succès sur l'argile par des interactions électrostatiques et/ou par échange de ligand. Ces conclusions sont en accord avec celles de **Zhang et al., (2012)** et de **Zhu et al., (2016)** qui ont trouvé que l'échange de ligand serait le mécanisme majeur dans l'adsorption de l'AH par la kaolinite. Les modes de vibration Si(Al)-O n'ont pas été affectés lorsque l'AH est adsorbé à la surface de l'argile. De plus, les pics situés à 3470 et 1637 cm^{-1} (vibrations H-O-H) n'ont pas été modifiés après adsorption. Ceci suggère que l'adsorption des molécules d'AH n'est pas contrôlée par la liaison hydrogène.

Tableau XIII: *Attribution des pics infrarouges de l'AH utilisé*

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3500-3050	• Abondance de groupements –OH et –NH de différentes fonctions **(Conte et al., 2011)**
2965; 2925; 2850	• Vibration d'élongation symétrique et antisymétrique des groupes aliphatiques CH_2 et CH_3 **(Conte et al., 2011)**
1556	• Elongation symétrique de COO^-; déformation de N-H, élongation de C=N (bande amide II) **(Giovanela et al., 2004)**
1369	• Déformation -OH et élongation C-O des groupes phénoliques; élongation anti-symétrique COO^- **(Giovanela et al., 2004)**
1100-900	• Elongation C–O des hydrates de carbone et des alcools **(Conte et al., 2011)**.

III) CONCLUSION PARTIELLE

Ce chapitre a porté sur les résultats des tests d'adsorption de l'AH en solution aqueuse sur le charbon actif préparé dans notre laboratoire et sur trois argiles.

Les essais d'adsorption réalisés avec le charbon se sont tous avérés négatifs. En effet, aucune élimination des AH n'a été observée. La raison principale serait le manque de groupements fonctionnels chargés sur l'adsorbant. L'option d'obtenir des charbons écologiques dont la préparation ne nécessite pas de réactifs chimiques s'est avérée infructueuse dans nos conditions de travail.

Par ailleurs, des tests d'adsorption ont été réalisés avec les échantillons d'argile brute et d'argile purifiée. Il a été observé que les fractions fines disposent d'une capacité d'adsorption beaucoup plus grande que les fractions brutes. Cette différence peut s'expliquer par l'élimination des impuretés dans la fraction purifiée mais aussi par la différence de granulométrie. Il a été également montré que les capacités d'adsorption des argiles purifiées étaient maximales à pH = 3 et diminuaient au fur et à mesure que le pH de la solution augmentait.

Les résultats ont également montré que l'adsorption de l'AH était monocouche et que l'argile de Yamoussoukro Y-Na^+ est la plus efficace à pH = 3. Ceci peut s'expliquer par une différence de structure entre les argiles. Cette argile en particulier est principalement composée de kaolinite, une argile de type 1:1 alors que les autres contiennent une proportion significative de l'illite et de smectite des argiles de type 2:1.

Une étude thermodynamique a été menée et a permis de montrer que le processus d'adsorption mise en jeu est endothermique, et spontanée sur les trois argiles. Une analyse spectroscopique infrarouge a été menée sur le complexe argile-AH formé après adsorption des AH sur Y-Na^+. L'examen du spectre a révélé que l'AH est adsorbé avec succès par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques et/ou par échange de ligand.

Bien que les tests d'adsorption des AH sur les argiles ont été efficaces, particulièrement pour l'échantillon Y-Na^+, l'élimination n'a pas été totale. Par exemple, pour la concentration initiale d'AH de 100 mg/L, le taux d'élimination obtenu était de 70 %. Par conséquent, nous avons pensé à adjoindre à l'adsorption le procédé de photocatalyse avec TiO_2 comme catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III: ELIMINATION DE L'AH PAR PHOTOCATALYSE SUR TiO_2 ET PAR COMBINAISON ADSORPTION-PHOTOCATALYSE

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la dégradation photocatalytique à base de dioxyde de titane commercial d'une solution d'AH. Le suivi de la minéralisation ainsi que le traitement des données expérimentales nous permettra de déterminer les conditions optimales d'élimination. Dans une seconde partie, l'adsorption sur argile est réalisée préalablement à l'irradiation photocatalytique dans les conditions opératoires optimales déterminées précédemment.

I) ELIMINATION DE L'AH PAR PHOTOCATALYSE SUR TIO_2

I-1) EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'AH AU COURS DE LA PHOTOCATALYSE

Les réactions photocatalytiques ont été réalisées en mode batch en présence du dioxyde de titane (TiO_2 P25) en poudre, comme catalyseur, dont la concentration est ajustée à 1 g/L. Deux séries de tests ont été effectuées dont l'une à pH = 3 et l'autre à pH = 7.

Les cinétiques de disparition photocatalytique que nous avons réalisées à pH = 3 et 7 sont données dans la **figure 23**. En guise de comparaison, nous présentons également sur la même figure l'évolution de la teneur en AH pour l'expérience (photolyse) réalisée sans ajout du catalyseur TiO_2.

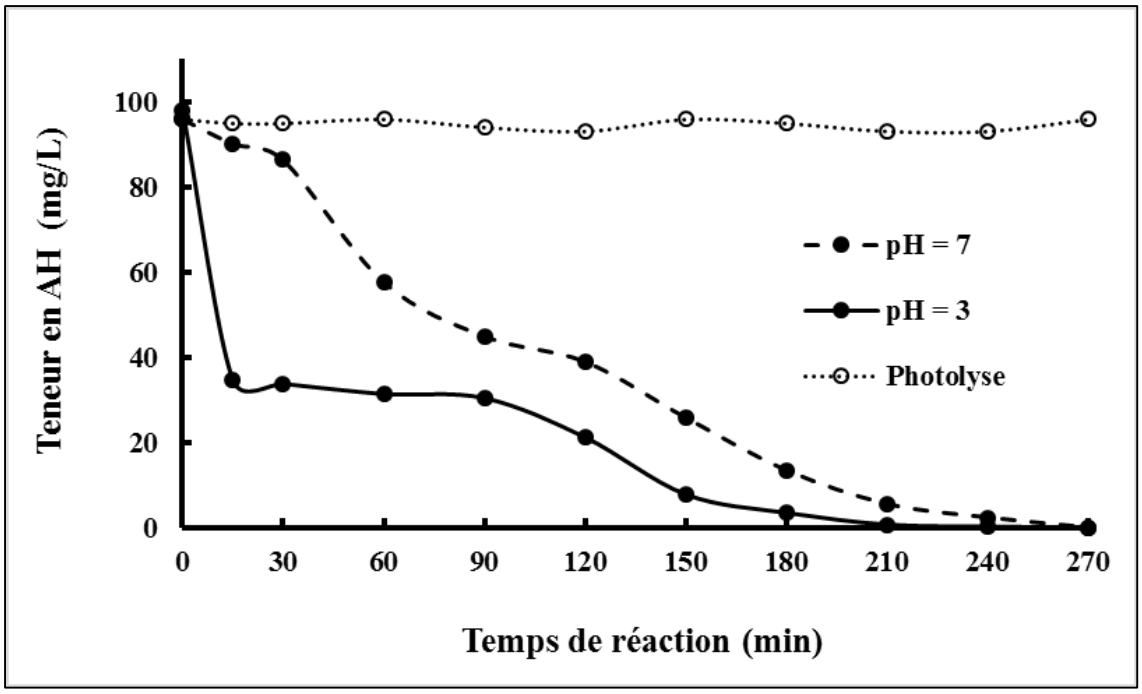


Figure 23: *Evolution de la concentration de l'AH pendant l'irradiation UV en présence de TiO_2, en comparaison à la photolyse*
Conditions: $[AH]_0$ = 100 mg/L, $[TiO_2]$ =1 g/L, Température = 20°C.

Nous observons qu'en absence du catalyseur, la concentration du polluant reste quasi-identique indiquant ainsi qu'aucune dégradation évidente de l'AH s'est produite.

En présence du catalyseur, l'on observe une réduction de la concentration du polluant aux deux valeurs de pH étudiées bien que les allures soient légèrement différentes. La diminution de la concentration d'AH dans les premiers instants de l'expérience est plus rapide et très prononcée à pH = 3 par rapport au pH neutre. Après seulement 15 minutes, plus de 60% de la concentration initiale en AH est dégradée. L'explication la plus probable de cette observation se trouve dans la propriété adsorbante de TiO_2 qui est grandement influencée par le pH du milieu. Le pH_{PCN} du catalyseur TiO_2 P25 est selon plusieurs auteurs compris entre 6 et 7: égal à 6,3 selon **Bekbölet, (1996)**; égal à 6,8 selon **Patsios et al., (2013)**; et égal à 6,9 selon **Gaya and Abdullah, (2008)**. Comme déjà évoqué dans la revue bibliographique, à pH = 3 (pH inférieur à pH_{PCN} de TiO_2) la surface du catalyseur est chargée positivement favorisant de ce fait l'adsorption des AH par l'intermédiaire d'attractions électrostatiques.

Pour vérifier l'hypothèse faite sur les propriétés adsorbantes du catalyseur TiO_2, nous avons réalisé des tests d'adsorption de l'AH à l'obscurité c'est-à-dire en absence de toute espèce photoactive (**figure 24**). Les tests montrent effectivement une grande activité adsorbante de TiO_2 à pH = 3 pour lequel nous avons observé 65% de diminution contre environ 10% lorsque

le test est effectué à pH = 7. Ces résultats confirment ce qui a souvent été évoqué par d'autres travaux **(Liu et al., 2008; Wiszniowski et al., 2002).** Selon ces auteurs, l'adsorption joue un rôle primordial dans le procédé photocatalytique de TiO_2, en particulier en milieu acide, où les groupes de surface carboxyliques de l'AH sont adsorbés sur le catalyseur TiO_2.

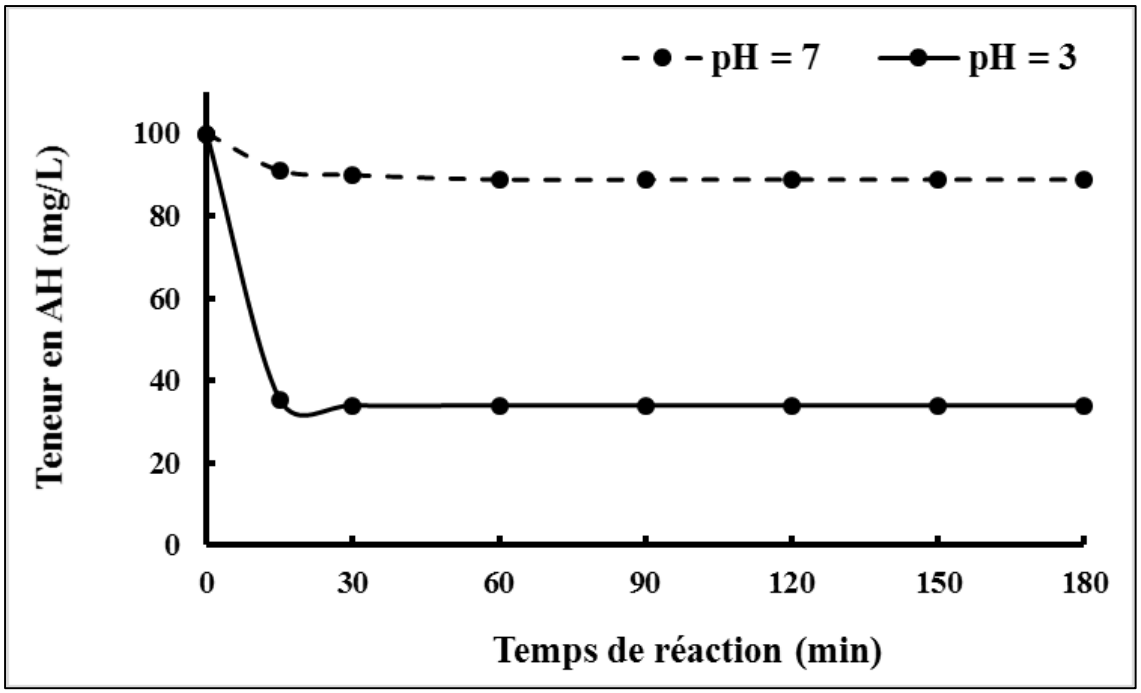


Figure 24: *Evolution de la concentration de l'AH pendant l'adsorption sur TiO_2 à l'obscurité Conditions: $[AH]_0$ = 100 mg/L, $[TiO_2]$ =1 g/L, Température = 20°C.*

A la suite de la forte diminution de la concentration d'AH à pH =3, nous observons une faible baisse puis une réduction plus accentuée et continue à partir de 90 minutes (**figure 23**). La légère baisse correspondrait à la dégradation des molécules préalablement adsorbées sur le catalyseur. Pendant cette période, les radicaux hydroxyles générés à la surface de TiO_2 réagissent principalement avec les molécules du polluant adsorbées. Après 90 minutes, des sites sont à nouveaux libres sur le photocatalyseur et peuvent être occupés par d'autres molécules du polluant. Ces dernières sont aussitôt dégradées par les espèces photoactives déjà présentes dans le réacteur. Cela se traduit par la baisse accentuée et continue de la concentration d'AH qui aboutit à l'élimination complète, obtenue pour ce cas après 210 minutes d'irradiation.

A pH = 7, l'on observe constamment une diminution de la concentration d'AH, depuis le début de l'irradiation jusqu'à la disparition totale du polluant (**figure 23**). Cela s'explique par le fait qu'à cette valeur de pH, la surface de TiO_2 dispose des charges positives et négatives et alors l'attraction électrostatique entre le catalyseur TiO_2 et les molécules d'AH chargées

négativement est faible. Par conséquent, il y a une faible adsorption à la surface du catalyseur. Les molécules adsorbées seront dégradées, puis de nouveaux sites d'adsorption seront disponibles. Ce mécanisme se répète de manière continue jusqu'à élimination totale de l'AH, obtenue pour ce cas après 270 minutes d'irradiation.

Les résultats que nous venons d'obtenir indiquent que le procédé photocatalytique parvient à dégrader complètement la solution d'AH de concentration initiale d'environ 100 mg/L.

I-2) MINERALISATION DE L'AH

La minéralisation demeure le but ultime de la photocatalyse car elle permet de transformer le carbone organique du polluant cible en CO_2 et H_2O, réduisant de ce fait le risque de former les sous-produits de la chloration (SPC). Pour cette raison, le degré de minéralisation au cours de la photodégradation a été évalué par la mesure du carbone organique total (COT). Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure 25**.

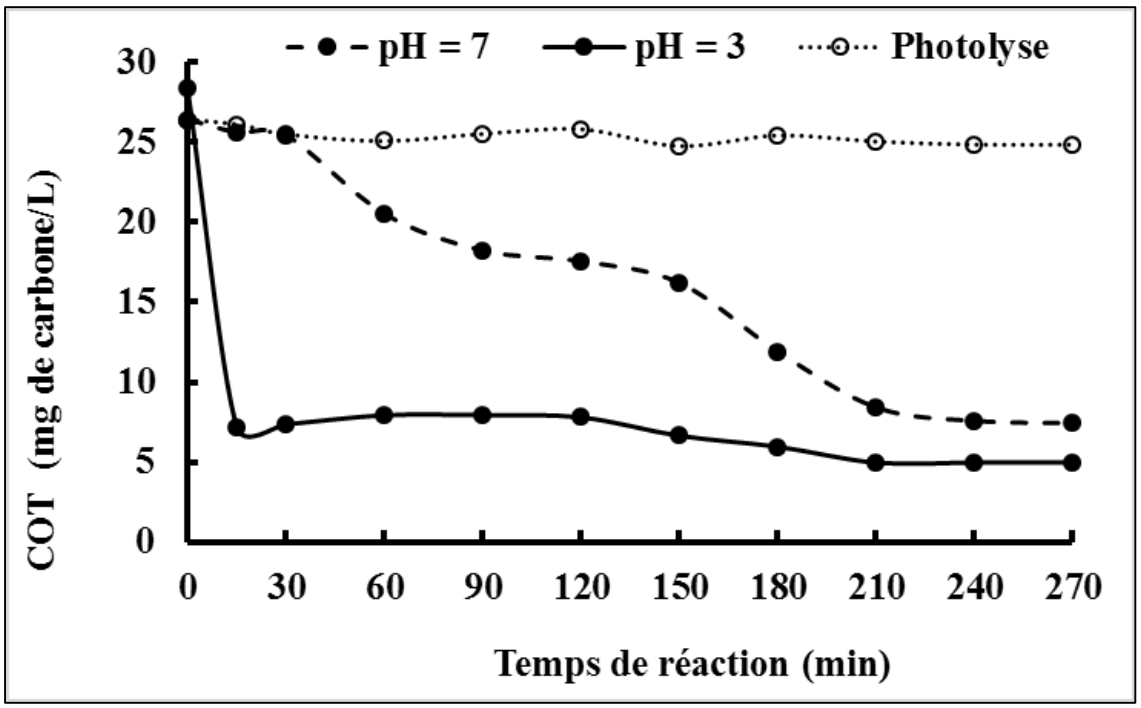


Figure 25: *Evolution du COT de la solution d'AH lors de l'irradiation UV en présence de TiO_2, en comparaison à la photolyse*
Conditions: $[AH]_0$ = 100 mg/L, $[TiO_2]$ =1 g/L, Température = 20°C.

Il est à remarquer que les expériences de photolyse réalisées ne permettent pas de réduire le COT. En d'autres termes toute diminution du COT en présence du catalyseur sera due à l'activité photocatalytique de TiO_2.

A pH = 3 en présence du catalyseur, immédiatement après le début de l'irradiation, une forte décroissance de la concentration du COT est observée suivie d'une légère augmentation avant d'obtenir une réduction continue. Il est rapporté que la réduction du COT d'une solution est réalisée lorsque la matière organique est physiquement enlevée de la solution c'est-à-dire par adsorption ou lorsque la matière organique est complètement minéralisée **(Eggins et al., 1997; Huang et al., 2008)**. Par conséquent, la forte diminution du COT observée (≈ 75 %) au début de l'expérience est à attribuer à l'adsorption de l'AH sur TiO_2 comme évoqué dans la section précédente. En effet, aux premiers instants de l'expérience, il n'y a pas encore suffisamment de radicaux hydroxyles présents dans le réacteur, nous pouvons aisément attribuer la forte chute du COT au phénomène d'adsorption sur le catalyseur TiO_2.
La légère augmentation (entre 30 et 120 minutes) du COT observée est probablement due à la libération des produits d'oxydation intermédiaires de la surface du catalyseur TiO_2: après l'adsorption initiale, les composés adsorbés sont transformés en produits d'oxydation intermédiaires. Ceux-ci sont plus hydrophiles que les molécules d'origine, ne s'adsorbent donc pas aussi fortement sur la surface du catalyseur que les molécules initiales du polluant et sont relargués dans la solution conduisant à une augmentation de la concentration du COT dans la solution. Après un certain temps (120 min), de nouveaux sites d'adsorption sont disponibles sur la surface du catalyseur. D'autres molécules d'AH peuvent alors être adsorbées, dégradées puis minéralisées ce qui est traduit sur la courbe par la diminution du COT.

A pH = 7, la diminution de la concentration du carbone organique dans le mélange réactionnel n'est pas brusque, elle est progressive et de façon continue jusqu'à 210 minutes. Dans ce cas, les conditions d'adsorption de l'AH ne sont pas favorables et moins de molécules sont adsorbées à la surface du catalyseur. Ces dernières sont dégradées en produits intermédiaires moins adsorbables et sont relargués. De nouveaux sites d'adsorption sont alors disponibles et sont aussitôt occupés par des molécules d'AH initialement dans la solution.

Nous remarquons aussi que, le taux de minéralisation reste inférieur à celui obtenu à pH = 3 où l'adsorption de l'AH est favorable. Ce résultat confirme que l'oxydation photocatalytique est un phénomène de surface et efficace lorsque le polluant est facilement adsorbé à la surface du catalyseur.

Cependant pour les deux séries d'expériences étudiées, la minéralisation n'est pas totale car le COT atteint une valeur limite qui ne baisse pas davantage même après un temps d'irradiation plus long. Approximativement, il est resté 18 et 30 % du COT correspondant à 5 et 7 mg/L de carbone dans la solution pour les analyses effectuées à pH = 3 et 7 respectivement. Ceci indique qu'une partie de l'AH et/ou ses produits de dégradation sont résistants à la minéralisation complète.

Certains chercheurs ont étudié les caractéristiques de la matière organique en utilisant le rapport des absorbances à deux longueurs d'onde différentes. Ils évoquent que ces rapports présentent l'avantage d'être indépendants de la concentration de la substance humique **(Chen et al., 2002; Hur et al., 2006; Uyguner et al., 2004)** et que l'interprétation des données d'absorbance à une seule longueur d'onde peut fournir des informations limitées et insuffisantes dans certains cas **(Kim and Yu, 2007)**. Ces études ont montré que lorsque la taille des molécules des composés organiques augmente, le rapport des absorbances à deux longueurs d'onde différentes (avec longueur d'onde du dénominateur plus grande que celle du numérateur) décroit à cause de l'intense absorption de la lumière aux plus grandes longueurs d'onde par les grosses molécules **(Helms et al., 2008)**. Par conséquent, la variation de la taille moléculaire des substances humiques durant une réaction chimique peut être estimée par la mesure du rapport des absorbances **(Kang and Xing, 2008; Qin et al., 2015)**.

Le rapport d'absorbance, E_{270}/E_{400} a été défini par **Lipski et al., (1999)** pour caractériser la dégradation du noyau phénolique ou quinoïde de l'AH en composés aromatiques carboxyliques plus simples. Selon ces auteurs, l'augmentation de ce rapport durant l'irradiation UV est due à la dégradation des chromophores d'AH absorbant aux plus grandes longueurs d'onde tels que les arrangements quinoïdes et semi-quinoïdes, et les amphions aromatiques et/ou hétérocycliques. **Rodríguez et al., (2016)** ont rapporté qu'il existe une bonne corrélation d'une part entre le rapport des absorbances E_{280}/E_{350} des AH et leur poids moléculaire (R^2 = 0,995) et d'autre part entre le rapport E_{280}/E_{350} des AH et leur taux d'aromaticité (R^2 = 0,956). Egalement, **Peuravuori and Pihlaja, (1997)** ont trouvé que l'estimation de l'aromaticité et du poids moléculaire des solutions d'AH sans la mesure de la teneur en carbone mais à partir du ratio E_{250}/E_{365} était étonnamment bonne. En effet, ces auteurs ont obtenu une corrélation (R^2 = 0,78) entre l'aromaticité des AH et le rapport des absorbances E_{250}/E_{365}. D'autres auteurs **(Uyguner and Bekbolet, 2005a)** ont trouvé de même que le rapport des absorbances E_{254}/E_{365} est indirectement corrélé avec la taille des molécules d'AH (fourni par Aldrich). En d'autres termes, une augmentation de ce rapport au cours de la photocatalyse traduit un fractionnement

des composants organiques absorbant le rayonnement UV et l'obtention de composés organiques de moins en moins aromatiques. C'est ce rapport d'absorbance E_{254}/E_{365} que nous avons utilisé pour le suivi de la dégradation des molécules d'AH pendant l'irradiation UV. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe qui suit.

I-3) ANALYSE DU RATIO E_{254}/E_{365}

Nous présentons dans la **figure 26** l'évolution du rapport E_{254}/E_{365} obtenue durant la photocatalyse.

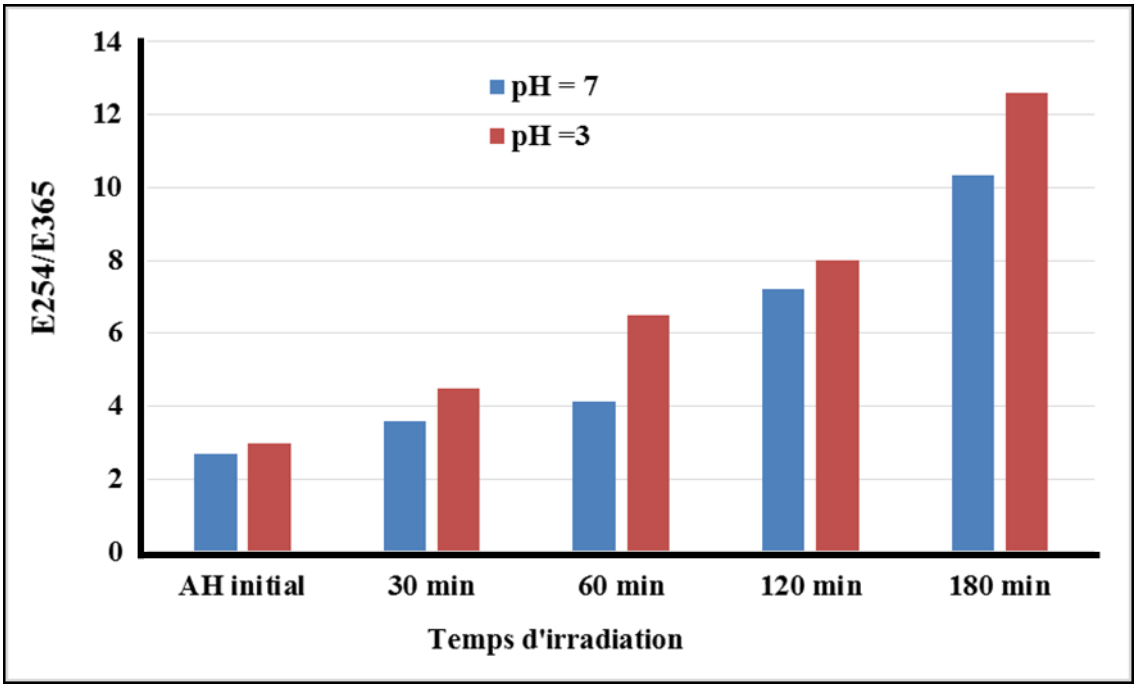


Figure 26: *Evolution du ratio E_{254}/E_{365} de l'AH sous irradiation UV en présence de TiO_2 Conditions : $[AH]_0$ = 100 mg/L, $[TiO_2]$ =1 g/L, Température = 20°C.*

Pour les deux valeurs de pH étudiées, les résultats montrent que le ratio E_{254}/E_{365} croit au cours du traitement. Cela indique la formation de molécules de faibles masses moléculaires. Ces observations traduisent le fait que les radicaux hydroxyles émis au cours de la photocatalyse «cisaillent» progressivement les macromolécules initiales d'AH. Plusieurs auteurs **(Kavurmaci and Bekbolet, 2013; Valencia et al., 2013b)** sont arrivés à une conclusion similaire. Nous citons par exemple **Uyguner and Bekbolet, (2005a)** qui, au cours de leurs travaux sur le traitement d'une solution d'AH par photocatalyse sur le catalyseur TiO_2 ont remarqué que le ratio E_{254}/E_{365} augmentait de 2,7 à 3,4. Ils en ont déduit que la dégradation des macromolécules d'AH conduit à la formation de composés de faibles tailles moléculaires.

Les groupements aromatiques des substances humiques leur confèrent une grande réactivité vis à vis des halogénures **(Chin et al., 1994; Uyguner-Demirel and Bekbolet, 2011)**. Par conséquent, la réduction du taux d'aromaticité traduit la réduction du risque de formation des SPC. En d'autres termes, l'efficacité du traitement photocatalytique des substances humiques se juge par la diminution des groupements aromatiques. Cette approche peut se faire par l'analyse de l'absorbance spécifique UV à 254 nm notée $SUVA_{254}$ (ou en anglais «Specific UV Absorbance»). En effet, selon plusieurs auteurs **(Sarathy and Mohseni, 2007; Valencia et al., 2013b)**, il existe un lien entre l'aromaticité de la matière organique et la SUVA. Une grande valeur de la $SUVA_{254}$ (> 4 $L.mg^{-1}$ m^{-1}) indique que la matière organique est composée principalement par les composés aromatiques, hydrophobes et ayant de grandes tailles moléculaires **(Ayekoe et al., 2017; Uyguner and Bekbolet, 2005a, 2005b)**. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les résultats relatifs à l'analyse de ce paramètre au cours du traitement photocatalytique que nous avons réalisé.

I-4) ANALYSE DE LA $SUVA_{254}$

La SUVA se calcule en divisant l'absorbance UV à une longueur d'onde donnée d'une solution de matière organique par sa concentration en carbone organique, puis en multipliant le résultat par 100. Elle peut être calculée à différentes longueurs d'onde, mais celle à 254 nm ($SUVA_{254}$) est corrélée avec l'aromaticité et le poids moléculaire **(Uyguner and Bekbolet, 2005a)**. La $SUVA_{254}$ est donc un moyen pertinent pour suivre la dégradation voire la minéralisation de l'AH, un polluant riche en composés aromatiques.

Dans le **tableau XIV** sont consignées les valeurs du COT, de l'absorbance UV à 254 nm puis celles de la $SUVA_{254}$ en fonction du temps d'irradiation.

Tableau XIV: *Valeurs du COT, de l'absorbance UV_{254}, de la $SUVA_{254}$ pour les différents temps d'irradiation*

Temps d'irradiation (min)	COT (mg /L de carbone)		Absorbance UV 254 nm		$SUVA_{254}$ ($L.mg^{-1}\ m^{-1}$)	
	pH = 3	pH = 7	pH = 3	pH = 7	pH = 3	pH = 7
0	28,3	26,4	2,61	2,79	09,2	10,6
15	7,2	25,6	0,92	2,62	12,7	10,2
30	7,4	25,4	0,9	2,5	12,2	9,8
60	7,9	20,5	0,83	1,67	10,5	8,1
90	7,9	18,2	0,81	1,3	10,2	7,1
120	7,8	17,5	0,56	1,13	07,2	6,4
150	6,6	16,2	0,2	0,75	03,0	4,6
180	6,0	12,0	0,09	0,39	01,5	3,3
210	5,0	8,4	0,02	0,16	00,4	1,9
240	5,0	7,6	0	0,07	0	0,9
270	5,0	7,4	0	0	0	0

Les résultats montrent une réduction constante de la $SUVA_{254}$ au cours du traitement, ce qui signifie qu'il y a une diminution continue du degré d'aromaticité. Comparé à la valeur initiale, après 180 minutes, 84 et 69% de réduction de la $SUVA_{254}$ ont été réalisés aux pH = 3 et 7 respectivement. Cela traduit une élimination importante des composés aromatiques.

La connaissance des valeurs du paramètre $SUVA_{254}$ donne également des informations précieuses sur le comportement des molécules de matières organiques en termes d'hydrophobicité et de d'hydrophilicité. Il est rapporté qu'une $SUVA_{254}$ supérieure à 4 signifie un matériel hydrophobe et essentiellement aromatique tandis qu'une $SUVA_{254}$ inférieure à 4 traduit que le matériel est hydrophile **(Uyguner and Bekbolet, 2005b)**. En début d'irradiation (15 min), la $SUVA_{254}$ est égale à 7 pour le test réalisé à pH = 3. Puis au cours du traitement, cette valeur diminue progressivement et devient inférieure à 4 après trois heures de réaction. Une observation similaire est faite pour le test effectué à pH = 7. Nous en déduisons que les

sous-produits obtenus après le traitement photocatalytique sont hydrophiles. Cela veut dire que la photodégradation a occasionné la destruction des composés hydrophobes à savoir les noyaux aromatiques et les longues chaines aliphatiques.

L'application du procédé photocatalytique pour le traitement de l'AH a montré la faisabilité de cette technique. Le traitement est plus efficace à pH = 3 où il a été obtenu un taux d'élimination du COT de 82 % contre 72% à pH =7.

Nous remarquons que l'emploi d'une seule méthode (adsorption ou photocatalyse) ne permet pas d'obtenir une complète élimination de l'AH. Dans ce qui suit, nous réalisons la combinaison de ces deux procédés dans le but d'accroitre le taux de réduction du COT. Dans ce procédé hybride, les expériences ont été réalisées uniquement à pH = 3 pour lequel les deux méthodes se sont avérées performantes lorsqu'elles étaient employées individuellement.

II) ELIMINATION PAR COMBINAISON ADSORPTION-PHOTOCATALYSE

Le traitement par adsorption sur argile a été la première étape de la combinaison adsorption/photocatalyse et avait pour objectif de diminuer la charge polluante avant l'application du procédé photocatalytique. Les tests d'adsorption ont été réalisés avec l'échantillon Y-Na^+ dans les mêmes conditions que celles décrites antérieurement au paragraphe III-7 de la partie II, pendant 6 heures. Le choix de cette argile s'explique par le fait que c'est celle qui présentait les meilleures performances lors du procédé d'adsorption. Nous n'avons effectué que deux prélèvements (temps initial et final) pour calculer le taux d'abattement et utiliser la solution résiduelle pour la suite du traitement. Cette dernière est ensuite traitée par photocatalyse avec le catalyseur TiO_2 selon le même mode opératoire décrit précédemment. Les résultats sont présentés dans la **figure 27**.

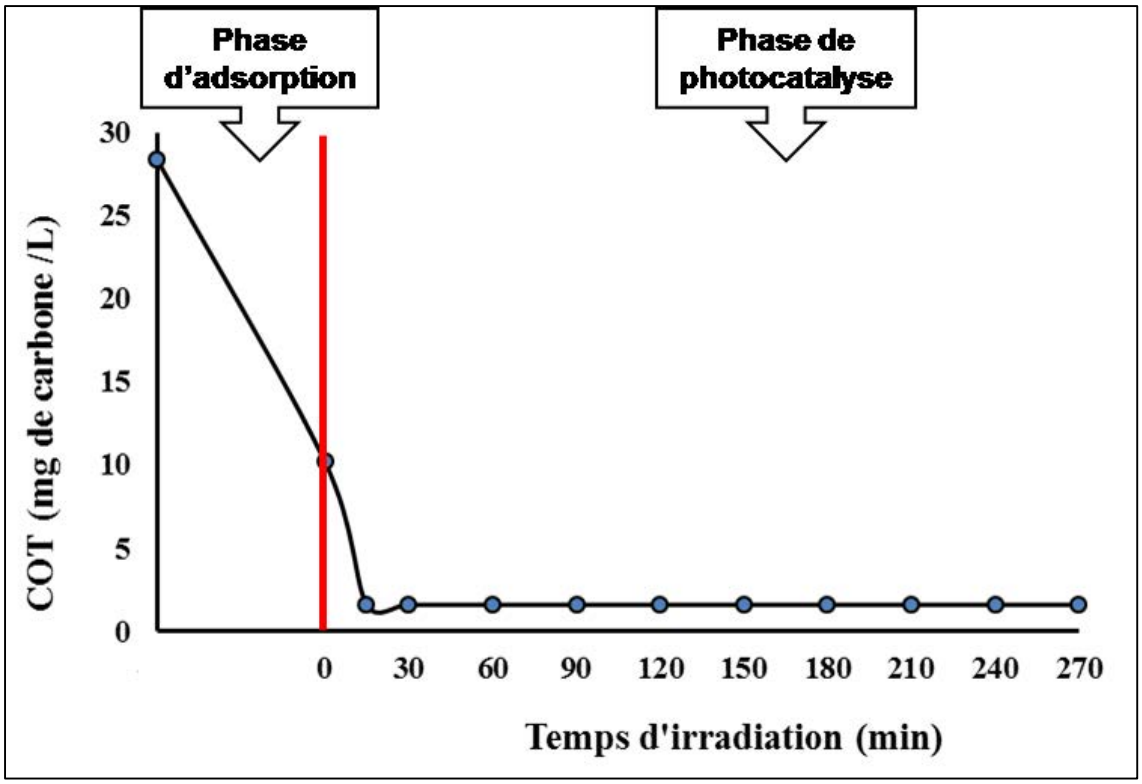


Figure 27: *Réduction du COT de l'AH lors de la combinaison adsorption-photocatalyse*
Conditions de la phase adsorption: $[AH]_0$ = 100 mg/L, $[Y\text{-}Na^+]$ =1 g/L, pH = 3 ; Temps d'équilibre = 6 heures ; Température = 20°C.

Conditions de la phase de photocatalyse: $[AH]_0$ = 30 mg/L, $[TiO_2]$ =1 g/L, pH = 3 ; Température = 20°C.

Nous obtenons après le test d'adsorption un abattement du COT de 30,4 à 10,2 mg/L soit 66,45% d'élimination. Cette solution résiduelle d'AH (COT = 10,2 mg/L) est alors soumise au test de photocatalyse. Après ce deuxième traitement, le COT baisse à 1,6 mg/L ce qui représente une réduction globale de 95%. Cet abattement est largement plus élevé dans ce cas par comparaison avec celui obtenu lorsqu'il s'agissait du procédé photocatalytique seul (82%). Cela est dû à l'application successive des deux techniques. Ce couplage s'est avéré donc avantageux car il élimine la quasi-totalité du carbone organique de la solution initiale.

III) CONCLUSION PARTIELLE

Ce chapitre a montré que le dioxyde de titane (TiO_2 P25) est un catalyseur efficace dans la photodégradation de l'AH. Nous avons étudié les ratios E_{254}/E_{365} et les $SUVA_{254}$ qui sont des paramètres de suivi de la photocatalyse. Les résultats ont montré qu'il y a eu une dégradation des macromolécules d'AH et une réduction de l'aromaticité de l'AH traité dues à l'action des

radicaux hydroxyles. Le taux de minéralisation photocatalytique obtenu en fin de réaction (6 heures) est plus faible à pH = 7 (72%) qu'à pH = 3 (82%).

La dernière partie du travail a consisté à combiner les deux méthodes de traitement: l'adsorption sur argile suivie de la photocatalyse sur TiO_2. Ce procédé hybride s'est avéré très efficace avec un taux d'élimination du COT estimé à 95%.

Ces résultats nous permettent d'envisager la possibilité de mise en place d'un traitement hybride dans lequel l'adsorption s'effectuera toute la nuit suivie de la photocatalyse qui se réalisera la journée afin de profiter de la lumière solaire.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux de thèse, faisant l'objet du présent mémoire avaient pour but l'élimination de l'acide humique en solution aqueuse. Pour ce faire, deux méthodes avaient retenues notre attention à savoir l'adsorption et la photocatalyse sur le catalyseur de TiO_2 P25. Le procédé d'adsorption s'est effectué avec deux types d'adsorbants: du charbon actif préparé dans notre laboratoire et des argiles issues de trois localités de la Côte d'Ivoire (Dabou, Yamoussoukro et Katiola).

Les tests d'adsorption réalisés avec ce charbon ont montré que ce dernier n'a aucune affinité pour l'AH, car nous n'avons observé aucune élimination du polluant. Cela serait dû à l'absence de méso ou macroporosité du charbon et aussi au manque de groupements fonctionnels actifs sur le charbon préparé.

L'étude d'adsorption des AH sur les argiles a mis en évidence les propriétés adsorbantes de ces matériaux bien que ces derniers ne présentaient pas de porosité. Cela est imputable à la présence de groupements fonctionnels actifs, -SiOH, -AlOH sur la surface des argiles, révélés par les analyses infrarouges effectuées. Une étude comparative des capacités d'adsorption des argiles brutes et des fractions fines a été menée. Les résultats ont montré que les fractions fines disposaient d'une capacité d'adsorption beaucoup plus grande que les fractions brutes. Cette différence pourrait s'expliquée par l'élimination des impuretés dans la fraction purifiée lors de l'étape de purification mais aussi par la faible granulométrie des argiles purifiées.

Par ailleurs, les essais d'adsorption ont mis en évidence l'influence majeure du pH de la solution réactionnelle. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption des argiles était maximale à pH = 3 et diminuait au fur et à mesure que le pH de la solution augmentait. Les résultats ont également montré que l'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale monocouche estimée à 115, 20 et 15 mg/g pour les échantillons Y-Na^+, D-Na^+ et K-Na^+ respectivement. Une analyse comparative de ces capacités d'adsorption a permis d'établir une relation directe entre la teneur en kaolinite et le pouvoir adsorbant des argiles. En d'autres termes, plus la teneur en kaolinite est élevée, plus la capacité d'adsorption est grande. Ceci s'explique par la différence de structure entre les différents types d'argile. Nous avons montré que les groupes aluminols qui représentent les sites d'adsorption sont plus nombreux dans la kaolinite que dans la smectite ou dans l'illite.

Une analyse spectroscopique infrarouge a été menée sur le complexe argile-AH formé après adsorption. L'examen du spectre a révélé que l'AH a été adsorbé avec succès. De plus,

les mécanismes mis en jeu impliquent les groupements carboxyliques des AH et font appel aux interactions électrostatiques, aux interactions hydrophobes et à l'échange de ligand.

L'étude de la photocatalyse sur TiO_2 a montré que ce catalyseur est efficace dans la photodégradation de l'acide humique. Nous avons étudié les ratios E_{254}/E_{365} et les $SUVA_{254}$ qui sont des paramètres de suivi de la photocatalyse. Les résultats ont révélé la dégradation des macromolécules d'AH et l'obtention de molécules de faibles tailles ainsi que la diminution de l'aromaticité de l'AH au cours de la photocatalyse. Il a été trouvé que le taux de minéralisation photocatalytique en solution neutre (pH = 7) est plus faible que dans une solution acide. Les résultats ont montré en fin de réaction (après plus de 4 heures) 72% de baisse du COT à pH = 7 contre 82% de baisse à pH = 3.

Signalons que l'application individuelle des deux méthodes citées plus haut n'a pas permis d'obtenir une élimination totale. Ainsi, la dernière partie du travail a consisté à combiner ces deux méthodes de traitement afin d'accroitre le taux d'élimination. Dans le procédé hybride ainsi réalisé, l'adsorption sur l'argile $Y\text{-}Na^+$ a précédé la photocatalyse sur TiO_2. Les résultats ont montré une grande efficacité de l'association des deux techniques conduisant alors à une importante baisse du COT estimé à environ 95%. Ce couplage s'est avéré donc avantageux car il a permis d'atteindre un niveau d'élimination du carbone organique très significatif.

Cette étude a mis en exergue la possibilité d'emploi d'argile naturelle pour l'élimination de la matière organique présente dans les eaux souterraines et de surface. Elle constitue ainsi, une contribution énorme dans la valorisation de ressources locales dans le cadre d'un développement durable.

En guise de perspective, la conception d'un filtre à base d'argile constituera un point d'or dans la recherche de moyens de traitement des eaux chargées en substances humiques. Le succès du couplage des deux méthodes employées au cours de ce travail laisse entrevoir la possibilité de concevoir une unité de traitement combinant les propriétés adsorbantes des argiles la nuit et l'activité photocatalytique de TiO_2 P25 la journée pour profiter des radiations solaires.

PUBLICATION ET COMMUNICATIONS

(Publication)

1.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY ; Danièle BARTIER; Benjamin YAO. *Physicochemical characterization of three natural clays used as adsorbent for the humic acid removal from aqueous solution,* Adsorption Science & Technology, 2019, Vol. 37(1–2) 77–94.

(Communications)

2.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO. *Etude de l'adsorption de l'acide humique en solution aqueuse par différentes argiles provenant de la Côte d'Ivoire,* 18 ième journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, 8 – 11 Août 2017, Dakar – Sénégal.

3.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse, Doctoriales 2017 de l'Ecole Doctorale Polytechnique de Yamoussoukro, 29 mai- 02 juin 2017, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

4.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Removal of humic acid from aqueous solution by kaolin from Ivory Coast, Congrès International IAP (Interfaces Against pollution), 4-7 septembre 2016, Lleida, Espagne.

5.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Use of natural kaolin as an efficient adsorbent for humic acid removal from aqueous solution, Congrès International ICIEM (International Conference on Integrated Environmental Management for sustainable development), 27-30 octobre 2016, Sousse, Tunisie.

6.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse, Journée de printemps 2016 de l'école doctorale, 31 mai 2016, Nancy, France.

7.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse, 4ième Journée de recherche, IUT Moselle EST, 24 mai 2016, Forbach, France.

8.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse, Doctoriales 2015 de l'Ecole Doctorale Polytechnique de Yamoussoukro, 19 - 21 mai 2015, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire.

9.
Soumahoro GUEU; ,Gisèle FINQUENEISEL; Thierry ZIMNY; Benjamin YAO.
Elimination des acides humiques présents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse, Journée des doctorants 2014, 17 octobre 2014, Metz, France.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abate, G., Masini, J.C., 2003. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 226, 25–34.

Ahmed, M.J.K., Ahmaruzzaman, M., Reza, R.A., 2014. Lignocellulosic-derived modified agricultural waste: Development, characterisation and implementation in sequestering pyridine from aqueous solutions. Journal of colloid and interface science 428, 222–234.

Alvarez-Puebla, R.A., Valenzuela-Calahorro, C., Garrido, J.J., 2006. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation: a molecular modelling approach. Science of the total environment 358, 243–254.

Amigo, J.M., Bastida, J., Sanz, A., Signes, M., Serrano, J., 1994. Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain). Applied clay science 9, 51–69.

Amjad, H., Hashmi, I., Rehman, M.S.U., Awan, M.A., Ghaffar, S., Khan, Z., 2013. Cancer and non-cancer risk assessment of trihalomethanes in urban drinking water supplies of Pakistan. Ecotoxicology and environmental safety 91, 25–31.

Andji, J.Y.Y., Toure, A.A., Kra, G., Yvon, J., 2009. Variability of clays from Gonioubé deposit (Ivory Coast). Journal of applied sciences 9, 1238–1247.

Angin, D., 2014. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. Bioresource technology 168, 259–266.

Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2007. Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters. Applied Clay Science 35, 276–281.

Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S., Rijith, S., 2008. Amine–modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 326, 147–156.

Arias-Paic, M., Cawley, K.M., Byg, S., Rosario-Ortiz, F.L., 2016. Enhanced DOC removal using anion and cation ion exchange resins. Water research 88, 981–989.

Atheba, G.P., 2009. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Metz.

Ayekoe, C.Y.P., Robert, D., Lanciné, D.G., 2017. Combination of coagulation-flocculation and heterogeneous photocatalysis for improving the removal of humic substances in real treated water from Agbô River (Ivory-Coast). Catalysis Today 281, 2–13.

Bahnemann, W., Muneer, M., Haque, M.M., 2007. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. Catalysis Today 124, 133–148.

Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 1981. The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater. American Journal of Science 281, 788–806.

Balnois, E., Wilkinson, K.J., Lead, J.R., Buffle, J., 1999. Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength. Environmental science & technology 33, 3911–3917.

Bekbölet, M., 1996. Destructive removal of humic acids in aqueous media by photocatalytic oxidation with illuminated titanium dioxide. Journal of Environmental Science & Health Part A 31, 845–858.

Bekbölet, M., Özkösemen, G., 1996. A preliminary investigation on the photocatalytic degradation of a model humic acid. Water Science and Technology 33, 189–194.

Bekbolet, M., Suphandag, A.S., Uyguner, C.S., 2002. An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO 2 powders on the decolourisation of humic acids. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 148, 121–128.

Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2017. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption–A review. Chemosphere 166, 497–510.

Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R., 1999. Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ionic strength, and pore volume distribution. Journal of colloid and interface science 210, 271–280.

Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32, 759–769.

Bouchet, A., Meunier, A., Sardini, P., 2000. Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. Editions Elf Exploration.

Boulingui, J.E., Nkoumbou, C., Njoya, D., Thomas, F., Yvon, J., 2015. Characterization of clays from Mezafe and Mengono (Ne-Libreville, Gabon) for potential uses in fired products. Applied Clay Science 115, 132–144.

Bouna, L., 2012. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. INPT.

Bringle, C.D., Shibi, I.G., Vinod, V.P., Anirudhan, T.S., 2005. Sorption of humic acid from aqueous solutions by lanthana-alumina mixed oxide pillared bentonite.

Bui, T.D., Kimura, A., Higashida, S., Ikeda, S., Matsumura, M., 2011. Two routes for mineralizing benzene by TiO 2-photocatalyzed reaction. Applied Catalysis B: Environmental 107, 119–127.

Calvet, R., 2003. Le sol-Propriétés et fonctions, Tome 1-Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Paris: Editions France Agricole, Dunod.

Chen, H., Koopal, L.K., Xiong, J., Avena, M., Tan, W., 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science.

Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H., Dai, S., 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. Chemosphere 48, 59–68.

Chen, J., LeBoeuf, E.J., Dai, S., Gu, B., 2003. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. Chemosphere 50, 639–647.

Chen, J.P., Wu, S., 2004. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. Journal of colloid and interface science 280, 334–342.

Cheng, M.-L., Ho, H.-Y., Chiu, D.T.-Y., Lu, F.-J., 1999. Humic acid–mediated oxidative damages to human erythrocytes:: A possible mechanism leading to anemia in blackfoot disease. Free Radical Biology and Medicine 27, 470–477.

Chin, Y.-P., Aiken, G., O'Loughlin, E., 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Environmental Science & Technology 28, 1853–1858.

Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W., Saint, C., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. Water research 44, 2997–3027.

Chung, T.-L., Chen, J.-S., Chiu, C.-Y., Tian, G., 2012. 13C-NMR spectroscopy studies of humic substances in subtropical perhumid montane forest soil. Journal of forest research 17, 458–467.

Ciesielski, H., Sterckeman, T., Santerne, M., Willery, J.P., 1997. Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. Agronomie-Sciences des Productions Vegetales et de l'Environnement 17, 1–8.

Conte, P., Abbate, C., Baglieri, A., Nègre, M., De Pasquale, C., Alonzo, G., Gennari, M., 2011. Adsorption of dissolved organic matter on clay minerals as assessed by infra-red, CPMAS 13 C NMR spectroscopy and low field T 1 NMR relaxometry. Organic Geochemistry 42, 972–977.

Coulibaly Y, Dauscher A and Lenoir B, et al. (2008) Characterization of the clays from Abidjan region: Comparative study of some gites and their prospects for valorisation. *Revue Ivoire Science Technologie* 11: 177-192.

Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., Gad, H.M.H., 2004. A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 235, 1–10.

Daud, W.M.A.W., Ali, W.S.W., 2004. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. Bioresource Technology 93, 63–69.

Degbe A.K., Koriko M., Tchegueni S., Koledzi K.E., Zonvide E., Bafai D.D., Tchangbedji G.et Hafidi M., 2013. Étude de la compétitivité de complexation des métaux issus des phosphates naturels de Hahotoé-Kpogamé par les substances humiques. Afrique Science 09(1) 23 – 33.

Delineau, T., 1994. Les argiles kaoliniques du Bassin des Charentes(France): Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications.

DeMarini, D.M., 2011. Genotoxicity of disinfection by-products: comparison to carcinogenicity. Encyclopedia of environmental health. Elsevier Science and Technology, Burlington 920–926.

Dong, C., Chen, W., Liu, C., 2014. Preparation of novel magnetic chitosan nanoparticle and its application for removal of humic acid from aqueous solution. Applied Surface Science 292, 1067–1076.

Doulia, D., Leodopoulos, C., Gimouhopoulos, K., Rigas, F., 2009. Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. Journal of Colloid and Interface Science 340, 131–141.

Eba, F., Aubin Ondo, J., Gueu, S., Ndong Nlo, J., Kouya Bibo, R., Kouassi Ya, B., 2011. Treatment of Aqueous Solution of Lead Content by using Natural Mixture of Kaolinite-Albite-Montmorillonite-Illite Clay. Journal of Applied Sciences 11, 2536–2545.

Eggins, B.R., Palmer, F.L., Byrne, J.A., 1997. Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water. Water research 31, 1223–1226.

Elfarissi, F., Pefferkorn, E., 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 168, 1–12.

Elsheikh, A.F., Ahmad, U.K., Ramli, Z., 2016. Removal of humic acid from water by adsorption onto dodecyltrimethylammonium bromide-modified zeolite in a fixed bed reactor. Desalination and Water Treatment 57, 8302–8318.

Errais, E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Strasbourg.

Escobar, I.C., Randall, A.A., Taylor, J.S., 2001. Bacterial growth in distribution systems: effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon. Environmental Science & Technology 35, 3442–3447.

Eslinger, E., Peaver, D., 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM short course n◦ 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Farmer, V.C., 1974. The layer silicates. The infrared spectra of minerals 4, 331–363.

Feng, X., Simpson, A.J., Simpson, M.J., 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces. Organic Geochemistry 36, 1553–1566.

Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? Environmental chemistry letters 7, 21–35.

Fu, J., Lee, W.-N., Coleman, C., Meyer, M., Carter, J., Nowack, K., Huang, C.-H., 2017. Pilot investigation of two-stage biofiltration for removal of natural organic matter in drinking water treatment. Chemosphere 166, 311–322.

Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A.J., 2000. Photochem Photobiol. C: Photochem Rev 1.

Gan, W., Guo, W., Mo, J., He, Y., Liu, Y., Liu, W., Liang, Y., Yang, X., 2013. The occurrence of disinfection by-products in municipal drinking water in China's Pearl River Delta and a multipathway cancer risk assessment. Science of the Total Environment 447, 108–115.

Gaya, U.I., Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9, 1–12.

Gerischer, H., 1993. Conditions for an efficient photocatalytic activity of TiO2 particles, in: First Int. Conf. on TiO (2) Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science Publ. BV, pp. 1–17.

Gezici, O., Kara, H., Ayar, A., Topkafa, M., 2007. Sorption behavior of Cu (II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings. Separation and purification technology 55, 132–139.

Ghabbour, E.A., Davies, G., O'Donaughy, K., Smith, T.L., Goodwillie, M.E., 1998. Adsorption of a Plant-and a Soil-derived Humic Acid on the Common Clay Kaolinite. SPECIAL PUBLICATION-ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY 228, 185–194.

Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science 47, 755–765.

Giovanela, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, E.J., Soldi, M.S., Sierra, M.M.D., 2004. Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. Geochemical Journal 38, 255–264.

Goswami, M., Phukan, P., 2017. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 3508–3517.

GOUROUZA, M., ZANGUINA, A., NATATOU, I., Anne, B., 2013. CARACTERISATION D'UNE ARGILE MIXTE DU NIGER. Sciences des Structures et de la matière 1.

Graetsch, H., 1994. Structural characteristics of opaline and microcrystalline silica minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 29, 209–232.

Hajjaji, M., Kacim, S., Boulmane, M., 2002. Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). Applied Clay Science 21, 203–212.

Halsey, G., 1948. Physical adsorption on non-uniform surfaces. The Journal of Chemical Physics 16, 931–937.

Helal A. A., Imam D. M., Khalifa S. M., Aly H. F., 2006. Interaction of pesticides with humic compounds and their metal complexes. Radiochemistry, Vol. 48, No. 4, pp. 419-425.

Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K., 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. Limnology and Oceanography 53, 955–969.

Herawan, S.G., Hadi, M.S., Ayob, M.R., Putra, A., 2013. Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO2 activation with no holding carbonization temperature. The Scientific World Journal 2013.

Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis today 53, 115–129.

Holtzapffel, T., 1985. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. Société géologique du Nord.

Hrudey, S.E., 2009. Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. Water research 43, 2057–2092.

Huang, X., Leal, M., Li, Q., 2008. Degradation of natural organic matter by TiO 2 photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. Water research 42, 1142–1150.

Hur, J., Schlautman, M.A., 2004. Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite. Journal of colloid and interface science 277, 264–270.

Hur, J., Williams, M.A., Schlautman, M.A., 2006. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. Chemosphere 63, 387–402.

Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2013. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. Catalysts 3, 189–218.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 11, 1966–2005.

Janot, N., Reiller, P.E., Zheng, X., Croué, J.-P., Benedetti, M.F., 2012. Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto α-Al 2 O 3. Water research 46, 731–740.

Jarvis, K.L., Majewski, P., 2012. Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal. Journal of colloid and interface science 380, 150–158.

Jepson, W.B., Rowse, J.B., 1975. Composition of kaolinite–an electron microscope microprobe study. Clays and Clay Minerals 23, 310–17.

Johnston, C.T., Tombacz, E., 2002. Surface chemistry of soil minerals. Soil Mineralogy with Environmental Applications 37–67.

Jolivet, J.-P., Livage, J., Henry, M., 1994. De la solution a l'oxide. L'Editeur: EDP Sciences.

Jozja, N., 2003. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation" multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Université d'Orléans.

Kaneco, S., Rahman, M.A., Suzuki, T., Katsumata, H., Ohta, K., 2004. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 163, 419–424.

Kang, S., Xing, B., 2008. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. Langmuir 24, 2525–2531.

Karim, A., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., 2010. Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 23, 375–388.

Kavurmaci, S.S., Bekbolet, M., 2013. Photocatalytic degradation of humic acid in the presence of montmorillonite. Applied Clay Science 75, 60–66.

Kerndorff, H., Schnitzer, M., 1980. Sorption of metals on humic acid. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1701–1708.

Kilduff, J.E., Karanfil, T., 2002. Trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with humic substances: effects of solution chemistry. Water Research 36, 1685–1698.

Kim, H.-C., Yu, M.-J., 2007. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water. Journal of Hazardous Materials 143, 486–493.

Kim, H.-J., Baek, K., Kim, B.-K., Yang, J.-W., 2005. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt. Journal of hazardous materials 122, 31–36.

Koparal, A.S., Yildiz, Y.Ş., Keskinler, B., Demircioğlu, N., 2008. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. Separation and Purification Technology 59, 175–182.

Kpangni, E.B., Andji, Y.Y.J., Adouby, K., Oyetola, S., Kra, G., Yvon, J., 2008. Mineralogy of Clay Raw Materials from Cote d'ivoire: Case of the Deposit from Katiola. Journal of Applied Sciences 8, 871–875.

Kretzschmar, R., Holthoff, H., Sticher, H., 1998. Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study. Journal of colloid and interface science 202, 95–103.

Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society 40, 1361–1403.

Lavonen, E.E., Gonsior, M., Tranvik, L.J., Schmitt-Kopplin, P., Köhler, S.J., 2013. Selective chlorination of natural organic matter: identification of previously unknown disinfection byproducts. Environmental science & technology 47, 2264–2271.

Leodopoulos, C., Doulia, D., Gimouhopoulos, K., Triantis, T.M., 2012. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and humic acid onto bentonite. Applied Clay Science 70, 84–90.

Leroy, P., Revil, A., 2004. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. Journal of Colloid and Interface Science 270, 371–380.

Li, C., Dong, Y., Wu, D., Peng, L., Kong, H., 2011. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water. Applied clay science 52, 353–357.

Li, X., Zhao, H., 2006. Development of a model for predicting trihalomethanes propagation in water distribution systems. Chemosphere 62, 1028–1032.

Li, X.Z., Fan, C.M., Sun, Y.P., 2002. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO 2 suspensions by increasing cation strength. Chemosphere 48, 453–460.

Li, Z., Jiang, W.-T., Hong, H., 2008. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 71, 1525–1534.

Liang, L., Luo, L., Zhang, S., 2011. Adsorption and desorption of humic and fulvic acids on SiO 2 particles at nano-and micro-scales. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 384, 126–130.

Lin, J., Zhan, Y., 2012. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. Chemical engineering journal 200, 202–213.

Lipski, M., S\lawiński, J., Zych, D., 1999. Changes in the luminescent properties of humic acids induced by UV radiation. Journal of Fluorescence 9, 133–138.

Liu, A., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. Journal of colloid and interface science 218, 225–232.

Liu, A., Wu, R.C., Eschenazi, E., Papadopoulos, K., 2000. AFM on humic acid adsorption on mica. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 174, 245–252.

Liu, J., Cao, J., Chen, H., Zhou, D., 2015. Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution by micro-and mesoporous covalent triazine-based framework. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 481, 276–282.

Liu, S., Lim, M., Fabris, R., Chow, C., Chiang, K., Drikas, M., Amal, R., 2008. Removal of humic acid using TiO 2 photocatalytic process–fractionation and molecular weight characterisation studies. Chemosphere 72, 263–271.

Lorenc-Grabowska, E., Gryglewicz, G., 2005. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. Journal of colloid and interface science 284, 416–423.

Lucas, J., Jehl, G., 1961. Étude de l'action de la chaleur sur la chlorite et la kaolinite par diffraction des rayons X. Application à la distinction de ces minéraux. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lor 14, 159–173.

Mache, J.R., 2013. Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire. Université de Liège, Liège, Belgique.

Madejová, J., Komadel, P., 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clays and clay minerals 49, 410–432.

Maghsoodloo, S., Noroozi, B., Haghi, A.K., Sorial, G.A., 2011. Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon. Journal of hazardous materials 191, 380–387.

Majzik, A., Tombácz, E., 2007. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. Organic Geochemistry 38, 1319–1329.

Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. Dyes and pigments 69, 210–223.

Mantin, I., Glaeser, R., 1960. Fixation des ions cobaltihexammines par les montmorillonites acides. Bulletin du Groupe français des Argiles 12, 83–88.

Marshall, S.J., House, W.A., Russell, N.J., White, G.F., 1998. Comparative adsorption of natural and commercially available humic acids to river sediments. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 144, 127–137.

McBride, M.B., 1994. Environmental soil chemistry. Oxford University Press, New York.

Moenke, H.H.W., 1974. Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and beryllium silicates. The infrared spectra of minerals 4, 365–382.

Molina-Sabio, M., Rodrıguez-Reinoso, F., 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 241, 15–25.

Mouly, D., Joulin, E., Rosin, C., Beaudeau, P., Zeghnoun, A., Olszewski-Ortar, A., Munoz, J.-F., 2009. Les sous-produits de chloration dans l'eau destinée à la consommation humaine en France. Campagnes d'analyses dans quatre systèmes de distribution d'eau et modélisation de l'évolution des trihalométhanes. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire.

Mozia, S., 2010. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. Separation and Purification Technology 73, 71–91.

Nasir, S., Sarfaraz, T.B., Verheyen, T.V., Chaffee, A.L., 2011. Structural elucidation of humic acids extracted from Pakistani lignite using spectroscopic and thermal degradative techniques. Fuel processing technology 92, 983–991.

Ngah, W.W., Hanafiah, M., Yong, S.S., 2008. Adsorption of humic acid from aqueous solutions on crosslinked chitosan–epichlorohydrin beads: kinetics and isotherm studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 65, 18–24.

Nyström, M., Ruohomäki, K., Kaipia, L., 1996. Humic acid as a fouling agent in filtration. Desalination 106, 79–87.

Orha, C., Pode, R., Manea, F., Lazau, C., Bandas, C., 2017. Titanium dioxide-modified activated carbon for advanced drinking water treatment. Process Safety and Environmental Protection 108, 26–33.

Oskoei, V., Dehghani, M.H., Nazmara, S., Heibati, B., Asif, M., Tyagi, I., Agarwal, S., Gupta, V.K., 2016. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. Journal of Molecular Liquids 213, 374–380.

Pan, S., An, W., Li, H., Su, M., Zhang, J., Yang, M., 2014. Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years. Journal of hazardous materials 280, 288–294.

Patsios, S.I., Sarasidis, V.C., Karabelas, A.J., 2013. A hybrid photocatalysis–ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. Separation and Purification Technology 104, 333–341.

Peng, X., Luan, Z., Chen, F., Tian, B., Jia, Z., 2005. Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. Desalination 174, 135–143.

Peuravuori, J., Pihlaja, K., 1997. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Analytica Chimica Acta 337, 133–149.

Piccolo, A., 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. Advances in agronomy 75, 57–134.

Pietrzak, R., Nowicki, P., Kaźmierczak, J., Kuszyńska, I., Goscianska, J., Przepiórski, J., 2014. Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. Chemical Engineering Research and Design 92, 1187–1191.

Pinto, M.L., Saini, V.K., Guil, J.M., Pires, J., 2014. Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties. Applied Clay Science 101, 497–502.

Plaschke, M., Römer, J., Klenze, R., Kim, J.I., 1999. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 160, 269–279.

Prado, A.G., Pertusatti, J., Nunes, A.R., 2011. Aspects of protonation and deprotonation of humic scid durface on molecular conformation. Journal of the Brazilian Chemical Society 22, 1478–1483.

Qin, X., Liu, F., Wang, G., Huang, G., 2015. Adsorption of humic acid from aqueous solution by hematite: effects of pH and ionic strength. Environmental Earth Sciences 73, 4011–4017.

Rajca, M., Bodzek, M., 2013. Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in water solutions. Separation and Purification Technology 120, 35–42.

Ramesh, A., Lee, D.J., Wong, J.W.C., 2005. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science 291, 588–592.

Rauthula, M.S., Srivastava, V.C., 2011. Studies on adsorption/desorption of nitrobenzene and humic acid onto/from activated carbon. Chemical engineering journal 168, 35–43.

Richardson, S.D., 2003. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. TrAC Trends in Analytical Chemistry 22, 666–684.

Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. Mutation Research/Reviews in Mutation Research 636, 178–242.

Rincon, A.-G., Pulgarin, C., 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H 2 O 2 on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO 2: implications in solar water disinfection. Applied Catalysis B: Environmental 51, 283–302.

Rodríguez, F.J., Schlenger, P., García-Valverde, M., 2016. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV–Vis, FTIR and 1 H NMR techniques. Science of the Total Environment 541, 623–637.

Rodriguez, M.J., Sérodes, J.-B., 2001. Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. Water Research 35, 1572–1586.

Rook, J.J., 1977. Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. Environmental Science & Technology 11, 478–482.

Rouquerol, F., 1999. o., Rouquerol, J. & Sing, K. 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications.

Sadiq, R., Rodriguez, M.J., 2004. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. Science of the Total Environment 321, 21–46.

Salman, M., El-Eswed, B., Khalili, F., 2007. Adsorption of humic acid on bentonite. Applied Clay Science 38, 51–56.

Sarathy, S.R., Mohseni, M., 2007. The impact of UV/H2O2 advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter. Environmental science & technology 41, 8315–8320.

Sayğılı, H., Güzel, F., 2016. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. Journal of Cleaner Production 113, 995–1004.

Schindler, P.W., Liechti, P., Westall, J.C., 1987a. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. Netherlands Journal of Agricultural Science (Netherlands).

Schindler, P.W., Stumm, W., Stumm, W., 1987b. Aquatic surface chemistry. Edited by W. Stumm 87.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2005. Chemical transformations I: hydrolysis and reactions involving other nucleophilic species. Environmental Organic Chemistry 489–554.

Shaker, M.A., 2014. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. Chemosphere 111, 587–595.

Shankar, V., Heo, J., Al-Hamadani, Y.A., Park, C.M., Chu, K.H., Yoon, Y., 2017. Evaluation of biochar-ultrafiltration membrane processes for humic acid removal under various hydrodynamic, pH, ionic strength, and pressure conditions. Journal of Environmental Management 197, 610–618.

Shen, J., Gagliardi, S., McCoustra, M.R., Arrighi, V., 2016. Effect of humic substances aggregation on the determination of fluoride in water using an ion selective electrode. Chemosphere 159, 66–71.

Soro, N.S., 2003. Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Limoges.

Specht, C.H., Kumke, M.U., Frimmel, F.H., 2000. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography. Water Research 34, 4063–4069.

Stárek, J., Zukal, A., Rathouskỳ, J., 1994. Comparison of the adsorption of humic acids from aqueous solutions on active carbon and activated charcoal cloths. Carbon 32, 207–211.

Stevenson, F.J., 1982. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions 26–54.

Stevenson, F.J., Cole M.M., 1999. *Cycle of soil.* New York, John Wiley and sons Inc,

Tan, L., Wang, Xiangxue, Tan, X., Mei, H., Chen, C., Hayat, T., Alsaedi, A., Wen, T., Lu, S., Wang, Xiangke, 2017. Bonding properties of humic acid with attapulgite and its influence on U (VI) sorption. Chemical Geology 464, 91–100.

Tang, Y., Liang, S., Yu, S., Gao, N., Zhang, J., Guo, H., Wang, Y., 2012. Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 406, 61–67.

Tao, Q., Xu, Z., Wang, J., Liu, F., Wan, H., Zheng, S., 2010. Adsorption of humic acid to aminopropyl functionalized SBA-15. Microporous and Mesoporous Materials 131, 177–185.

Tarchitzky, J., Chen, Y., Banin, A.S., 1993. Humic substances and pH effects on sodium-and calcium-montmorillonite flocculation and dispersion. Soil Science Society of America Journal 57, 367–372.

Teh, C.M., Mohamed, A.R., 2011. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. Journal of Alloys and Compounds 509, 1648–1660.

Terashima, M., Fukushima, M., Tanaka, S., 2004. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 247, 77–83.

Tombácz, E., Gilde, M., Szántó, F., 1984. The effects of Na-salicylate and Na-fulvate on the stability and rheological properties of Na-montmorillonite suspensions. Acta Physica et Chemica 30, 165–174.

Tombacz, E., Libor, Z., Illes, E., Majzik, A., Klumpp, E., 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. Organic Geochemistry 35, 257–267.

Tombácz, E., Szekeres, M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Applied Clay Science 34, 105–124.

Tremblay, L., Gagné, J.-P., 2009. Organic matter distribution and reactivity in the waters of a large estuarine system. Marine Chemistry 116, 1–12.

Trevisan, S., Francioso, O., Quaggiotti, S., Nardi, S., 2010. Humic substances biological activity at the plant-soil interface: from environmental aspects to molecular factors. Plant signaling & behavior 5, 635–643.

Trubetskaya, O.E., Trubetskoj, O.A., Voyard, G., Richard, C., 2013. Determination of hydrophobicity and optical properties of soil humic acids isolated by different methods. Journal of Geochemical Exploration 132, 84–89.

Uyguner, C.S., Bekbolet, M., 2005a. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. Catalysis Today 101, 267–274.

Uyguner, C.S., Bekbolet, M., 2005b. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. Desalination 176, 167–176.

Uyguner, C.S., Hellriegel, C., Otto, W., Larive, C.K., 2004. Characterization of humic substances: Implications for trihalomethane formation. Analytical and bioanalytical chemistry 378, 1579–1586.

Uyguner-Demirel, C.S., Bekbolet, M., 2011. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. Chemosphere 84, 1009–1031.

Vaculikova, L., Plevova, E., Vallova, S., Koutnik, I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis.

Valencia, S., Marín, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H., 2013a. Evaluations of the TiO 2/simulated solar UV degradations of XAD fractions of natural organic matter from a bog lake using size-exclusion chromatography. Water research 47, 5130–5138.

Valencia, S., Marín, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H., 2013b. Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. Science of the Total Environment 442, 207–214.

Vane, L.M., Zang, G.M., 1997. Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electro-kinetic soil remediation processes. Journal of Hazardous Materials 55, 1–22.

Vieira, A.P., Santana, S.A., Bezerra, C.W., Silva, H.A., Chaves, J.A., Melo, J.C., Silva Filho, E.C., Airoldi, C., 2011. Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp (Orbignya speciosa). Chemical engineering journal 173, 334–340.

Villanueva, C.M., Cantor, K.P., Grimalt, J.O., Malats, N., Silverman, D., Tardon, A., Garcia-Closas, R., Serra, C., Carrato, A., Castano-Vinyals, G., others, 2006. Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools. American journal of epidemiology 165, 148–156.

Wang, K., Xing, B., 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals. Journal of Environmental Quality 34, 342–349.

Wang, M., Liao, L., Zhang, X., Li, Z., 2012. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. Applied Clay Science 67, 164–168.

Wang, P., Qi, N., Ao, Y., Hou, J., Wang, C., Qian, J., 2016. Effect of UV irradiation on the aggregation of TiO 2 in an aquatic environment: Influence of humic acid and pH. Environmental Pollution 212, 178–187.

Wang, S., Ma, Q., Zhu, Z.H., 2009. Characteristics of unburned carbons and their application for humic acid removal from water. Fuel Processing Technology 90, 375–380.

Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., 2008. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. Separation and Purification Technology 62, 64–70.

Wang, Xuejiang, Wu, Z., Wang, Y., Wang, W., Wang, Xin, Bu, Y., Zhao, J., 2013. Adsorption–photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO 2/bamboo charcoal under visible light irradiation. Journal of hazardous materials 262, 16–24.

Wilkinson, K.J., Balnois, E., Leppard, G.G., Buffle, J., 1999. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 155, 287–310.

Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Malato, S., Weber, J.-V., 2004. Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts. Applied Catalysis B: Environmental 53, 127–137.

Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.-V., 2003. Photocatalytic mineralization of humic acids with TiO_2: Effect of pH, sulfate and chloride anions. International Journal of Photoenergy 5, 69–74.

Wiszniowski, J., Robert, D., Surmacz-Gorska, J., Miksch, K., Weber, J.-V., 2002. Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO 2: Part I: Discussion of adsorption and mechanism. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 152, 267–273.

Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.Z., 2015. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 46, 218–235.

Yang, M., Zhang, X., 2016. Current trends in the analysis and identification of emerging disinfection byproducts. Trends in Environmental Analytical Chemistry 10, 24–34.

Yeasmin, S., Singh, B., Kookana, R.S., Farrell, M., Sparks, D.L., Johnston, C.T., 2014. Influence of mineral characteristics on the retention of low molecular weight organic compounds: A batch sorption–desorption and ATR-FTIR study. Journal of colloid and interface science 432, 246–257.

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science 22, 535–564.

Zhai, H., Zhang, X., Zhu, X., Liu, J., Ji, M., 2014. Formation of brominated disinfection byproducts during chloramination of drinking water: new polar species and overall kinetics. Environmental science & technology 48, 2579–2588.

Zhan, Y., Zhu, Z., Lin, J., Qiu, Y., Zhao, J., 2010. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. Journal of Environmental Sciences 22, 1327–1334.

Zhang, L., Luo, L., Zhang, S., 2012. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 406, 84–90.

Zhang, X., Bai, R., 2003. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. Journal of Colloid and Interface Science 264, 30–38.

Zhao, Y., Anichina, J., Lu, X., Bull, R.J., Krasner, S.W., Hrudey, S.E., Li, X.-F., 2012. Occurrence and formation of chloro-and bromo-benzoquinones during drinking water disinfection. Water research 46, 4351–4360.

Zhou, J.L., Rowland, S., Fauzi, R., Mantoura, C., Braven, J., 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions—a mechanistic study. Water Research 28, 571–579.

Zhou, Y., Zhang, Y., Li, G., Wu, Y., Jiang, T., 2015. A further study on adsorption interaction of humic acid on natural magnetite, hematite and quartz in iron ore pelletizing process: Effect of the solution pH value. Powder Technology 271, 155–166.

Zhou, Y., Zhang, Y., Li, P., Li, G., Jiang, T., 2014. Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: effect of initial HA concentration. Powder Technology 251, 1–8.

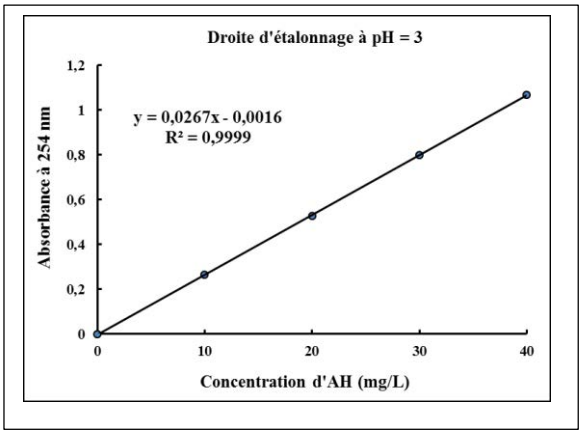
Zhu, X., He, J., Su, S., Zhang, X., Wang, F., 2016. Concept model of the formation process of humic acid–kaolin complexes deduced by trichloroethylene sorption experiments and various characterizations. Chemosphere 151, 116–123.

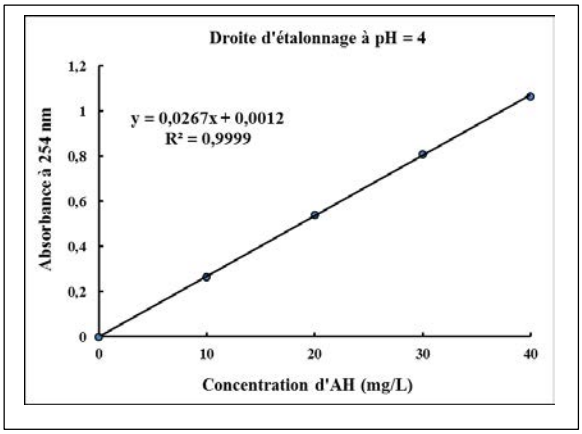
Zularisam, A.W., Ismail, A.F., Salim, M.R., Sakinah, M., Ozaki, H., 2007. The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes. Desalination 212, 191–208.

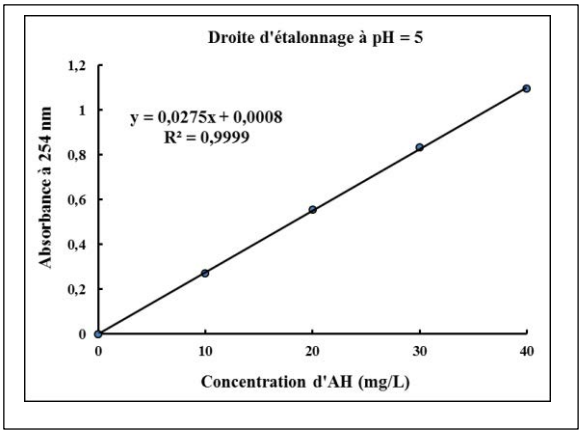
Zulfikar, M.A., Afrita, S., Wahyuningrum, D., Ledyastuti, M., 2016. Preparation of Fe 3 O 4-chitosan hybrid nano-particles used for humic acid adsorption. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 6, 64–75.

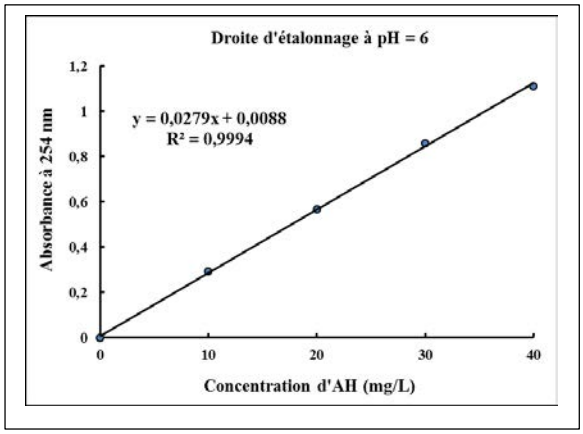
ANNEXES

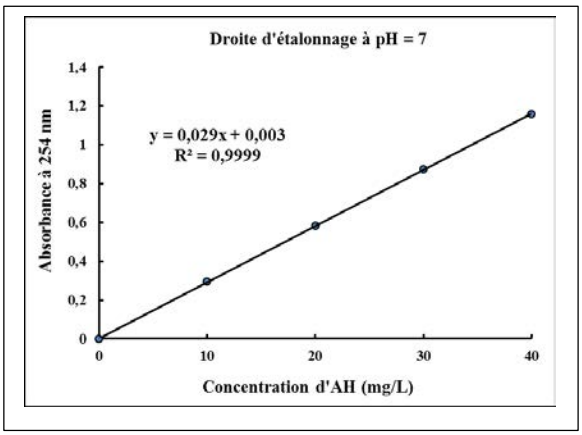
ANNEXE 1

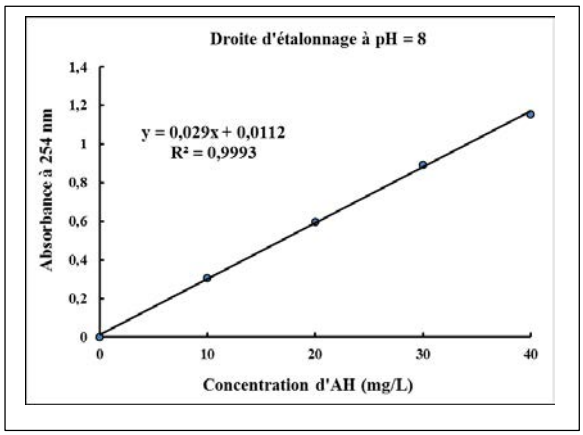

Droite d'étalonnage à pH = 3
y = 0,0267x - 0,0016
R² = 0,9999
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)

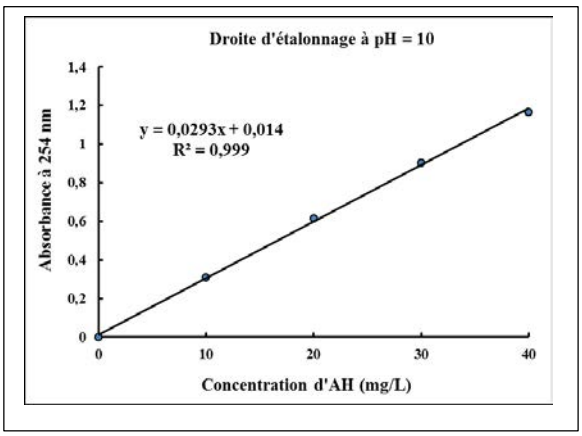

Droite d'étalonnage à pH = 4
y = 0,0267x + 0,0012
R² = 0,9999
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)


Droite d'étalonnage à pH = 5
y = 0,0275x + 0,0008
R² = 0,9999
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)


Droite d'étalonnage à pH = 6
y = 0,0279x + 0,0088
R² = 0,9994
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)


Droite d'étalonnage à pH = 7
y = 0,029x + 0,003
R² = 0,9999
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)


Droite d'étalonnage à pH = 8
y = 0,029x + 0,0112
R² = 0,9993
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)


Droite d'étalonnage à pH = 10
y = 0,0293x + 0,014
R² = 0,999
Absorbance à 254 nm
Concentration d'AH (mg/L)

ANNEXE 2

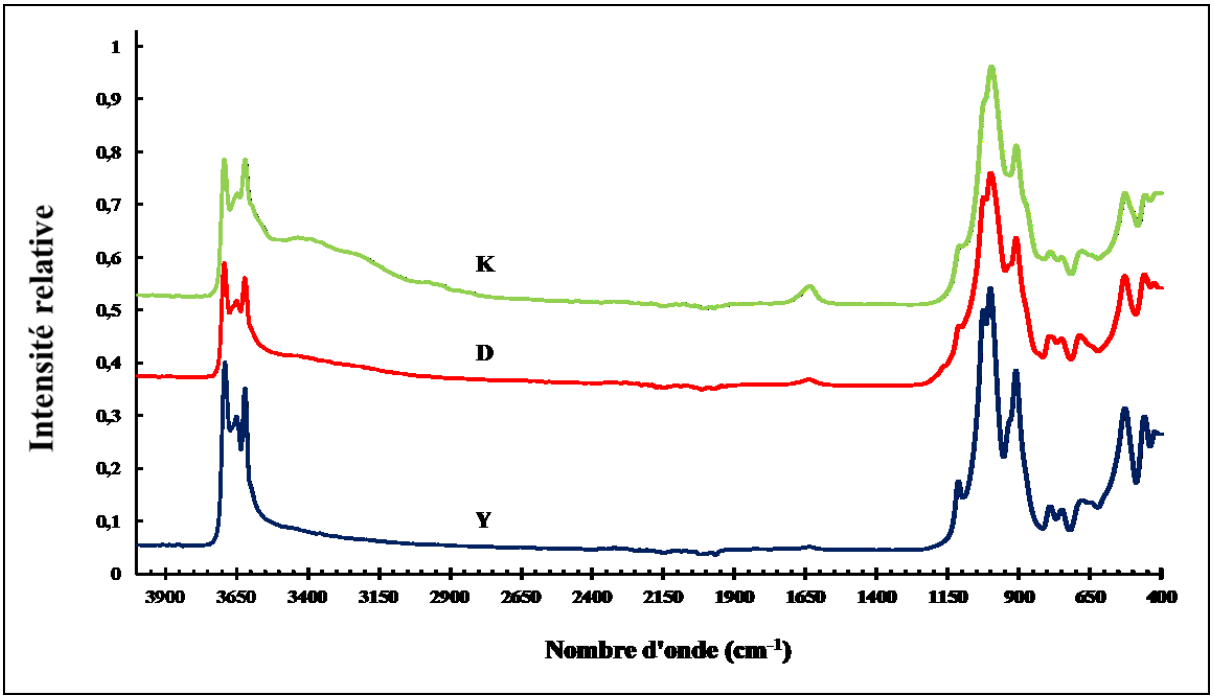


Figure 1 : Spectres infrarouges des argiles brutes

ANNEXE 3

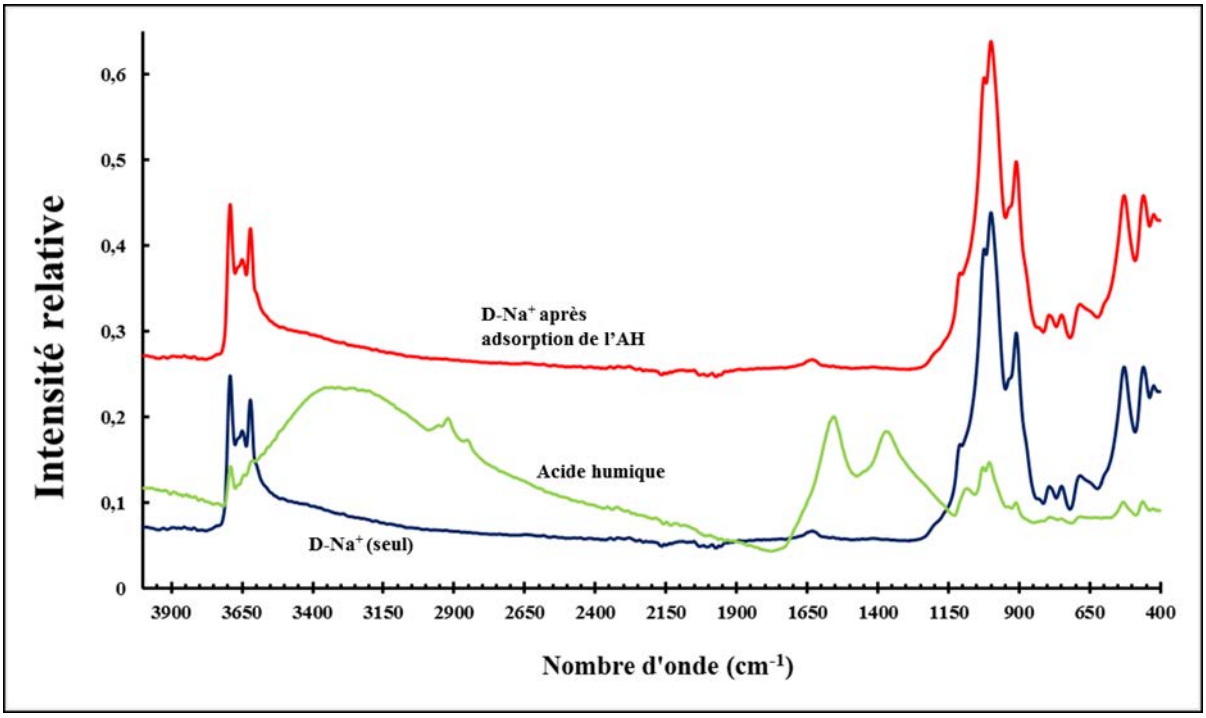


Figure 1: Spectres infrarouge de l'AH, D-Na^+ seuls et de D-Na^+ après adsorption de l'AH

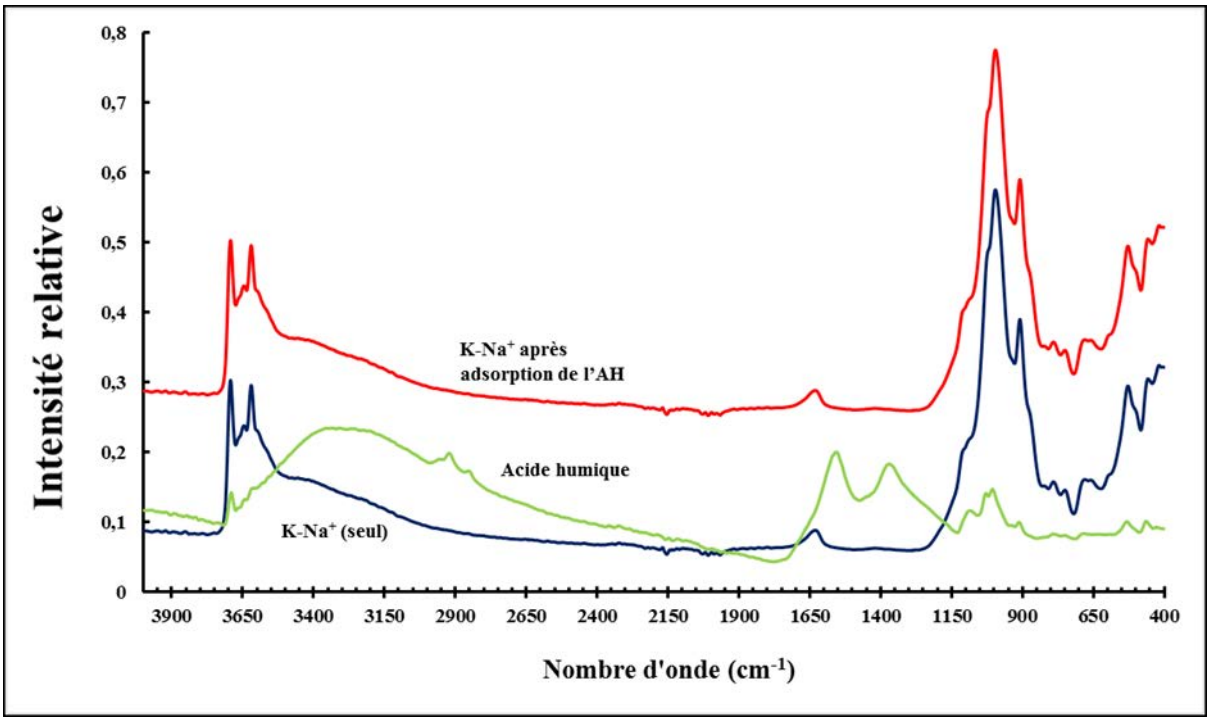


Figure 2: Spectres infrarouge de l'AH, K-Na^+ seuls et de K-Na^+ après adsorption de l'AH