

UNIVERSITE SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT

en Génie des Procédés

Spécialité : Chimie Industrielle

PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DE LA MATIERE ORGANIQUE EN
PHASE AQUEUSE COUPLEE A L'ULTRAFILTRATION PAR MEMBRANE

Par

Widad BENLEMMANE

Devant le jury composé de

H. KHALAF	Professeur, USDB (Blida1)	Président
O. BOURAS	Professeur, USDB (Blida1)	Examineur
S. HANINI	Professeur, U. Médéa	Examineur
F. BENTAHAR	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
A. BENSMAILI	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
M.W.NACEUR	Professeur, USDB (Blida1)	Rapporteur

Blida, avril 2019

RESUME

L'argile pontée au fer a été utilisée, comme photocatalyseur dans la réduction des substances humiques en solution aqueuse. Le catalyseur a été caractérisé par les méthodes d'analyse suivantes : DRX, BET et IR. L'étude présente explore en premier lieu, l'efficacité de l'oxydation photocatalytique de l'acide humique. Le processus couplant l'ultrafiltration et la photocatalyse a prouvé son succès dans la dégradation de l'acide humique à l'échelle du laboratoire. L'application du plan d'expérience de Box-behnken généré par le logiciel Design expert a permis de modéliser l'effet des variables opératoires sur la concentration de [HA]. Sous les conditions optimales (pH initial = 3, [Mt-Fe] = 0,0158 g/L et [HA] initiale= 5,15 mg/L), le pourcentage d'élimination de l'acide humique atteint 91,91 % et la valeur observée est égale à 92,06%, ce qui démontre la compatibilité entre les valeurs prédites et celles mesurées.

Mots clés: acide humique, argile pontée, photocatalyse, ultrafiltration, plan d'expérience de Box-behnken, méthodologie des surfaces de réponses.

ABSTRACT

Iron pillaring of mineral clay particles was carried out for catalyst preparation used in the removal of humic substances from aqueous solution. The catalysts were characterized by XRD, BET, and IR methods. The present study explores firstly, the efficiency of photocatalytic oxidation of humic acid (HA). The successful operation of a hybrid photocatalysis–membrane separation process is demonstrated at the laboratory scale for degradation of humic acid (HA). The Box–Behnken design generated by the Design-Expert software was applied for modeling the influence of operating variables on the concentration of [HA]. Under optimized conditions (initial pH = 3, [Mt-Fe] = 0.0158 g/L and initial [HA] = 5.15 mg/L), 91.91 % removal of FA is reached, the experiment shows that 92.06% of removal of HA was obtained and indicated the suitability of the developed quadratic model.

Keyword: acid humic, pillared clays, photocatalysis, ultrafiltration, experimental design Box-Behnken, response surface methodology

ملخص

اعتمدت دراستنا الحالية على تحديد الوسيلة المثلى لتطهير المياه الملوثة، باستعمال مادة المنتمورينيت المععدة بأكسيد الحديد [Mt-Fe]، وتم تحديد خواصها بواسطة التحليل بالأشعة السينية (DRX) وتحت الحمراء (IR) وكذلك (BET). الهدف من هذا العمل استكشاف مدى فعالية التحفيز الضوئي في أكسدة حمض الهيوميك وإزالته من الماء. استعمال المزوج لتقنية الأكسدة بواسطة المحفز الضوئي والترشيح الفائق أدى إلى ارتفاع نسبة تطهير المياه من حمض الهيوميك وذلك على مستوى دراستنا المخبرية. إعداد تصميم تجريبي على نحو طريقة بوكس بهنكن، باستعمال و توظيف برمجيات التصميم التجريبي المدعو (Design Expert) باستظهار لنا سمح العلاقة السببية بين العوامل المتغيرة وتأثيرها على مردود الأكسدة بواسطة المحفز الضوئي. عندما تكون المتحولات تحت الظروف المثلى (PH=3 ، [Mt-Fe] = 0,0158 غ/ل و [HA] الأولية قيمتها: 5,15 ملغ) ، يبلغ مردود إزالة الحمض الهيوميك نسبة 91,91% وهو متقارب من المردود المتحصل عليه وفي نفس الظروف عبر النموذج الإحصائي والبالغ 92,06% .

الكلمات الرئيسية: حمض الهيوميك، المنتمورينيت المععدة، التحفيز الضوئي، التصميم التجريبي لبوكس بهنكن، طريقة المنحنيات الثلاثية والثنائية الابعاد.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Allah tout puissant pour m'avoir préservé, donné la santé et guidé vers la connaissance et le savoir.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse qui m'a fait confiance. Un grand merci pour la liberté qu'il m'a laissée afin de réaliser ce travail, tout en restant à l'écoute et en veillant à ce que cette thèse se déroule dans de bonnes conditions. Monsieur Mohamed Wahib Naceur, Professeur à l'Université Blida 1, mon directeur de thèse, m'a beaucoup encouragée et je tiens à lui exprimer ma plus profonde gratitude pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Je remercie tout particulièrement Monsieur Hussein Khalaf, Professeur de l'Université de Blida 1, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect. Je suis très honoré de la présence à ce jury de Mesdames Fatiha Bentahar, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie de Houari-Boumédiène et Aïcha. Bensmaili, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie de Houari-Boumédiène. Je leur adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger cette thèse. Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Omar Bouras, Professeur à l'Université Blida 1 et Salah Hanini, Professeur à l'université de Médéa, pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant d'être examinateurs de ce travail et de le juger.

J'adresse mes salutations à tout le staff administratif, pédagogique, technique et sécuritaire du département de Génie des Procédés de l'université de Blida. Je tiens enfin à présenter mes remerciements les plus chaleureux à ma famille, et mes collègues pour leur soutien moral.

TABLE DE MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DE MATIERE	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	10
1. LES SUBSTANCES HUMIQUES ET LES ARGILES PONTEES	13
1.1. Introduction	13
1.2. Les risques liés aux substances humiques et la réglementation	
1.3. Synthèse bibliographique des travaux sur les méthodes d'élimination des substances humiques	15
1.4. Les argiles et les produits pontés	24
1.5. Conclusion	30
2. LA PHOTOCATALYSE	32
2.1. Introduction	32
2.2. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux	33
2.3. Bibliographie	33
2.4. Conclusion	38
3. LES PROCEDES MEMBRANAIRES	39
3.1. Introduction	39
3.2. L'élimination des acides humiques par les procédés membranaires	41
3.3. Le colmatage des membranes	41
3.4. L'effet du pH sur la charge de la membrane	44
3.5. Synthèse bibliographique	44
3.6. Les réacteurs photocatalytiques membranaires	49
3.7. Conclusion	53
4. MATERIELS ET METHODES	55
4.1. Introduction	55

4.2. Les réactifs	55
4.3. Protocole d'intercalation	56
4.4. Courbe d'étalonnage	57
4.5. Techniques de caractérisation	57
4.6. Installation expérimentale	61
4.7. Procédure opératoire	62
4.8. Les essais d'ultrafiltration	63
5. RESULTATS ET DISCUSSION	65
5.1. Introduction	65
5.2. Caractérisation des produits argileux	65
5.3. Photodégradation des acides humiques dans le réacteur R1	70
5.4. Conclusion	77
5.5. Etude de la perméabilité hydraulique	78
5.6. Analyse du plan Box-Behnken	80
5.7. Dégradation des acides humiques par photocatalyse dans le réacteur R2	91
5.8. Comparaison entre les deux réacteurs	99
CONCLUSION GENERALE	100
APPENDICES	103
A. Liste des symboles et des abréviations	103
B. Tableaux des résultats expérimentaux	112
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 4.1	Courbe d'étalonnage à pH =6	57
Figure 4.2	Description du photoréacteur R1	61
Figure 4.3	Schéma du réacteur R2	62
Figure 4.4	Schéma de la Cellule d'ultrafiltration	63
Figure 4.5	Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon – Millipore)	64
Figure 5.1	Diffractogrammes des échantillons	66
Figure 5.2	Spectres FTIR des échantillons	67
Figure 5.3	Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T	69
Figure 5.4	Réduction de HA sous différentes conditions expérimentales	71
Figure 5.5	Effet du pH sur la photodégradation du HA	73
Figure 5.6	Influence de la masse du photocatalyseur sur la dégradation de HA	74
Figure 5.7	Effet de la concentration initiale des acides humiques sur le taux d'abattement	76
Figure 5.8	Cinétique de la dégradation photocatalytique des acides humiques	76
Figure 5.9	Amélioration des performances de la dégradation photocatalytique couplée avec l'ultrafiltration	80
Figure 5.10	Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues du rendement de la photodégradation des acides humiques	84
Figure 5.11	Distribution normale des résidus	84
Figure 5.12	Diagramme des résidus en fonction des réponses calculées	85
Figure 5.13	Diagramme des résidus en fonction des essais	85
Figure 5.14	Effet du pH et de la concentration en Mt-Fe sur le % de photodégradation de HA	86
Figure 5.15	Effet du pH et de la concentration en HA sur le % de	

	photodégradation de HA	87
Figure 5.16	Effet de la concentration de la Mt- Fe et de la concentration en HA sur le % de photodégradation de HA	87
Figure 5.17	Courbes d'isoréponses dans le plan "pH * [Mt-Fe]"	88
Figure 5.18	Courbes d'isoréponses dans le plan "pH * [HA]"	89
Figure 5.19	Courbes d'isoréponses dans le plan "[Mt –Fe] * [HA]"	89
Figure 5.20	Photolyse des acides humiques en fonction du pH de la solution	92
Figure 5.21	Influence du pH sur la photodégradation des acides humiques	94
Figure 5.22	Influence de la concentration du photocatalyseur sur la réduction des acides humiques	96
Figure 5.23	Taux de photodégradation après 210 minutes de traitement en fonction de la concentration de l'argile.	96
Figure 5.24	Effet du débit sur la photodégradation de HA	98
Tableau 5.1	Constante de vitesse de la réaction du premier ordre k_{app} et coefficient de corrélation R de la dégradation de HA avec des concentrations initiales différentes.	77
Tableau 5.2	Les domaines expérimentaux des facteurs étudiés dans l'optimisation de la photodégradation des acides humiques	81
Tableau 5.3	Matrice d'expériences	82
Tableau 5.4	Analyse des variances (ANOVA)	83
Tableau 5.5	Désirabilité et coordonnées du maximum de la réponse (pourcentage en rendement HA)	90
Tableau 5.6	Valeurs prédites et expérimentales pour le point test	90

INTRODUCTION

Malgré que les méthodes de traitement des eaux aient largement évolué, elles se heurtent constamment à certaines molécules difficilement dégradables. Ces composés forment ce que l'on appelle la "DCO1 récalcitrante". Afin de trouver une solution pour ce problème, la recherche s'est concentrée sur de nouvelles technologies. Actuellement, plusieurs articles scientifiques traitent les POA (Procédés d'Oxydation Avancées) qui représentent une récente évolution pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de dépollution plus habituelles. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes classiques d'adsorption sur charbon actif, précipitation, floculation, ou procédés membranaires. Parmi ces procédés, les techniques d'élimination des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont attiré ces dernières années beaucoup d'intérêt dans le domaine de traitement de l'eau en tant que procédé de destruction de micropolluants organiques. C'est également une technique spécifique à l'énergie renouvelable et s'inscrit dans une perspective de développement durable. La technique de la photocatalyse a été choisie en fonction de son efficacité et sa facilité de mise en œuvre.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux potentialités d'utilisation de la photocatalyse dans le traitement des eaux contenant les acides humiques en employant de préférence l'argile ; un matériau local économique, utilisée comme support et l'argile pontée constitue un catalyseur prometteur. Dans ce but, deux photo-réacteurs à l'échelle du laboratoire ont été utilisés. Des expérimentations ont été réalisées afin d'estimer leur efficacité et les effets de certains paramètres sur le rendement de la photocatalyse. Parmi ces paramètres, pH du milieu, la concentration des acides humiques et la teneur du catalyseur.

A l'échelle du laboratoire, un bon contrôle du procédé d'oxydation photocatalytique, nécessite des recherches approfondies dans le domaine du

génie des procédés afin de remplacer les méthodes d'oxydation avancée actuellement utilisées en traitement d'eau et d'effluents aqueux (H_2O_2/UV , O_3/UV).

Les technologies à membranes sont en en plein progrès, seulement, cette expansion est freinée par les contraintes de colmatage. Parmi les techniques membranaires à basse pression, l'ultrafiltration (UF) est favorisée pour le traitement d'eau : les membranes UF sont vraisemblablement le meilleur compromis entre diminution des contaminants particuliers (sélectivité) et productivité de perméat (perméabilité). La présence des acides humiques dans les eaux naturelles provoquent des diminutions de production des membranes et sont l'origine de forte baisse des durées de vie des matériaux filtrants.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des deux types de technique pour la réduction de la concentration des acides humiques : photocatalyse et ultrafiltration, avec pour objectif d'améliorer les performances de la membrane d'UF et de séparer le photocatalyseur de la solution. L'efficacité du processus de photocatalyse utilisant l'argile pontée au fer a été confirmée en réduisant la dimension fractale du gâteau formé.

Un effet de synergie est obtenu grâce à la combinaison des deux techniques. Le couplage des deux procédés traité, dans le contexte de ce travail, constitue un moyen approprié pour la protection de l'environnement. Cette étude a pour objectif entre autre à valoriser ce matériau local très abondant dans notre pays.

La méthode des plans d'expériences a été adoptée pour l'étude des différents facteurs (le pH, la quantité du catalyseur, la quantité des acides humiques) qui influent sur le déroulement de la réaction de dégradation des acides humiques. Cette méthode est un ensemble homogène d'outils et de méthodes algébro-statistiques qui visent à établir et à analyser les relations existantes entre les grandeurs étudiées (réponses) et leurs sources de variation (facteurs). La méthodologie des surfaces de réponses qui sert à évaluer les variations des réponses en fonction des facteurs, est la méthode la plus répandue des plans d'expérience. Grâce au logiciel Design Expert 7.0.0, et le logiciel

Matlab, cette méthode a été appliquée pour la modélisation et l'optimisation du procédé photocatalytique.

Ce document est réparti en trois parties. Dans la première partie, nous avons effectué une synthèse bibliographique des principales recherches élaborées dans ce domaine durant ces dernières décennies.

Une deuxième partie est dédiée à la description du matériel et des méthodes expérimentales employées dans la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique, les catalyseurs et réacteurs photocatalytiques utilisés y seront décrit ; et aussi le nettoyage et la conservation de la membrane.

La troisième partie sera consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Après la conclusion générale, les références bibliographiques sont classées à la fin de cette thèse.

CHAPITRE 1

LES SUBSTANCES HUMIQUES ET LES ARGILES PONTEES

1.1. Introduction

Le présent chapitre a pour objectif d'exposer dans sa première partie, les risques liés à la présence des substances humiques dans les eaux naturelles, leurs effets néfastes sur la santé humaine et la qualité de l'eau. Nous présentons également la réglementation et les normes en matière de traitement et de consommation des eaux. L'étude bibliographique qui sera présentée dans la seconde partie, tentera de faire la synthèse des connaissances sur les méthodes d'élimination des substances humiques. Dans La troisième partie, nous allons citer Les principaux types d'absorbants utilisés dans l'élimination des acides humiques. Pour clôturer ce chapitre nous avons relayé quelques données bibliographiques concernant l'adsorption des acides humiques par les argiles naturelles ou modifiées.

1.2. Les risques liés aux substances humiques et la réglementation

Les substances humiques, constituent une classe importante de la matière organique présente dans les eaux naturelles (tels que les lacs, les eaux souterraines, et les fleuves) [1] exerçant un impact négatif sur la qualité de l'eau. Parmi les inconvénients enregistrés : l'altération de l'odeur et de la couleur de l'eau, la formation d'un milieu nutritif pour les bactéries dans les réseaux de distribution de l'eau, la création de liaisons avec les métaux lourds et les biocides (les pesticides et les herbicides) provoquant ainsi l'augmentation de la concentration de ces substances et sont ainsi facilement véhiculées dans l'eau, [2] et en cours du traitement de l'eau potable, les substances humiques réagissent avec le chlore pour donner les sous-produits de désinfection (DBPs), (comme les trihalomethanes (THMs) et les acides halo acétique (HAAs) [2-4].

Ces composés sont reconnus comme étant des produits cancérigènes pouvant être à l'origine de graves problèmes de santé, notamment au niveau du

système nerveux central. Deux types de maladies liées à la présence des substances humiques dans l'eau potable ont été signalés dans les régions de Chine et de Taiwan. Il s'agit de la maladie de Kashin-Beck (MKB) également appelée la maladie des gros os, c'est une maladie ostéoarticulaire chronique et invalidante touchant le cartilage de croissance et articulaire des os longs. La propagation de la maladie de Kashin-Beck est limitée à 13 provinces et à deux régions autonomes de la Chine. Elle est également observée en Sibérie et en Corée du Nord, mais on rapporte que l'incidence dans ces régions diminue avec le développement socio-économique. On estime que la MKB affecte environ 2 à 3 millions de patients à travers la Chine et que 30 millions de personnes vivent dans des régions endémiques. L'autre maladie appelée la maladie du pied noir ("blackfoot disease") est une forme grave de la maladie vasculaire périphérique (MVP) dans laquelle les vaisseaux sanguins des membres inférieurs sont gravement endommagés, ce qui entraîne une gangrène progressive. Elle a été observée au sud-ouest de Taiwan [5]. Sur la base des conséquences relevées sur la santé, l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (USEPA) a affecté en 1979, un niveau maximum de contamination (de l'ordre de 0,1 mg/L) pour les THMs. En 2001, la réglementation exige un seuil limite respectivement 0,080 mg/L et 0,060 mg/L pour les THMs et les HAAs [4]. Une année plus tard, les seuils ont été revus à la baisse avec les valeurs respectives sont de 0,040 mg/L et 0,030 mg/L pour les THMs et les HAAs [4, 6]. Une directive européenne promulgue que la concentration des THMs doit être la plus faible possible dans l'eau potable. Pour cela il est recommandé d'éliminer au maximum la présence des composés précurseurs avant l'opération de désinfection ou bien essayer des alternatives à la désinfection [7].

Dans le but d'éviter la propagation d'algues dans les installations de traitement des effluents, on a recours à une chloration préliminaire suivie par une autre opération intermédiaire. Il a été remarqué que la quantité produite de DBPs dépend non seulement de la concentration de la matière organique naturelle (NOM) mais également de sa nature chimique, et des conditions présentes dans les installations de traitements des effluents.

Selon certains travaux de recherches, les eaux de surfaces renferment un taux élevé en substances humiques contenant principalement des groupements hydrophobes. La fraction acide des groupements hydrophobes est prédominante, considérée comme une source de formation de DBPs. En cours de l'étape de pré oxydation d'une eau riche en composés organiques, la formation des DBPs est favorisée. Considérés comme une alternative à l'oxydation de l'eau par le chlore, d'autres types d'oxydants ont été proposés tels que l'ozone [7].

Les substances humiques sont des acides organiques hydrophobes possédant une couleur de paille, issus essentiellement du sol et des débris de végétaux [8].

Des études ont rapportées que les substances humiques représentent 3 - 28% de la matière organique dissoute dans les effluents des usines de traitement des eaux résiduaires, classés après les acides hydrophiles c.à.d. ils constituent la deuxième fraction majoritaire dans ce type d'effluents.

Les substances humiques sont considérées comme étant une matière organique dissoute récalcitrante, et à cause de leurs effets cancérigènes, leur élimination de l'environnement demeure une action fondamentale [8].

1.3. Synthèse bibliographique des travaux sur les méthodes d'élimination des substances humiques

Plusieurs méthodes d'élimination des substances humiques ont été développées notamment la coagulation, l'adsorption et la séparation membranaire. La méthode de coagulation par usage de sel d'aluminium est largement employée, toutefois elle présente certains inconvénients relatifs au coût d'exploitation, et la création de quantités importantes de boues, très difficile à gérer. En plus, l'exposition du personnel à l'aluminium est soupçonnée d'être à la source du déclenchement de la maladie d'Alzheimer. Les substances humiques provoquent le colmatage des membranes, c'est pour cette raison que leur emploi dans le traitement des eaux est limité. Le recours aux adsorbants dits conventionnels conduit souvent à des difficultés dues à la présence d'un large poids moléculaire et la répartition de la taille des particules des substances humiques, d'où l'intérêt porté par les chercheurs au développement d'une nouvelle

gamme d'adsorbants présentant moins d'inconvénients et une meilleure efficacité par rapport aux adsorbants conventionnels [2].

Additionnellement aux méthodes classiques d'élimination des acides humiques tels que la coagulation, la précipitation, la filtration, l'échange ionique, l'utilisation du charbon actif, ou le traitement biologique, des études récentes se sont penchées sur la possibilité de dégradation des acides humiques par de nouvelles méthodes comme l'oxydation avec l'ozone, la photocatalyse, les traitements photochimiques, électrochimiques, photoélectrocatalytique et le processus photo-Fenton [9].

Pour clôturer la partie relative aux substances humiques, nous allons présenter un aperçu sur les principaux travaux concernant l'élimination des substances humiques.

Parmi les travaux les plus importants relatives à l'adsorption de la matière organique naturelle sur les minerais d'argiles, on cite ceux effectués par C.H Specht and all (2000) [10] utilisant la kaolinite comme adsorbant.

Les recherches réalisées par Mustafa Bob and all. (2001) [6] ont été menées pour améliorer le taux d'élimination des acides humiques pendant le traitement d'eau potable, en modifiant la surface de carbonate de calcium par des polyélectrolytes cationiques.

L'emploi de flocculant de polymères pour réduire la turbidité pendant le procédé de coagulation est une pratique assez courante, néanmoins, très peu d'informations sont disponibles sur l'influence de ces polymères sur l'élimination de NOM, c'est dans ce cadre que s'inscrit l'étude de Eun Kyoung Kim and all. (2001) [4] qui ont tenté d'obtenir une meilleure adsorption des acides humiques sur les particules polymère enduites d'oxyde de fer et cela pour obtenir une meilleure élimination des acides humiques pendant la coagulation.

Pour leur part, Renbi Bai and all. (2001) [2] ont essayé de préparer un nouveau adsorbant sous forme de granulés en enduisant les perles de verre avec du polypyrole (PPy), avec une charge extérieure positive. Les essais d'adsorption des acides humiques sur les granulés ainsi préparés, ont été mis en œuvre en

batch et sur un lit fixe. Les résultats de l'étude montrent que les paramètres d'adsorption obéissent à l'expression de Langmuir ou celle de Freundlich. Il s'est avéré que le pH et la concentration ionique affectent le taux d'adsorption des acides humiques sur ce type de granulés.

Dans la même optique Rebekah L. Hartmann and all. (2002) [11] ont exploité les acides humiques provenant du fleuve Suwannee autant qu'indicateur du colmatage d'une membrane d'osmose inverse et d'une membrane de nanofiltration.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus par Sangjin Han and all. (2003) [3] grâce à l'utilisation de nouveaux matériaux de carbone nano poreux (SMC1) qui sont caractérisés par la rapidité et la haute capacité d'adsorption comparativement à deux types de charbons actifs commerciaux. Les résultats trouvés montrent deux aspects positifs liés à l'utilisation de (SMC1), en premier lieu SMC1 possède une capacité d'adsorption 16 fois plus importante que celle obtenue par les charbons actifs conventionnels, en second lieu, le processus d'adsorption des acides humiques sur SMC1 est très rapide, la concentration d'équilibre des acides humique est atteinte dans une durée de 15 minutes.

En 2003, l'effet des forces ioniques au cours de l'adsorption des acides humique sur la magnétite a été étudié à pH ~ 5, ~8 et ~9 où ces valeurs de pH correspondent respectivement à une charge de la magnétite positive, neutre et négative. D'après les résultats de l'étude de Erzsébet Illés (2003) [12] les acides humiques présentent une grande affinité pour la magnétite à une faible valeur de pH, ceci est argumenté par le fait que l'adsorbant et l'adsorbat ont une charge différente.

En 2004, l'adsorption des acides humiques de type Aldrich sur la kaolinite et l'hématite a fait l'objet de travaux de Jin Hur and all. (2004) [13].

Les fibres polyacrylonitrile d'Aminé (APANFs) ont été employées par Shubo Deng and all. (2004) comme adsorbant pour éliminer les acides humiques des solutions. Ces fibres ont donné des résultats satisfaisants dans un intervalle de pH

allant de 2 à 10, dans ce cas l'isotherme d'adsorption suit les modèles de Langmuir et de Freundlich [14].

Après de nombreux travaux de recherches entamés par M. W. Naceur and all.[15] en 2004, leurs efforts ont été couronnés par des résultats très encourageants concernant l'obtention d'une nette amélioration de l'élimination de la matière organique naturelle (acides humique et fulviques en procédant à un couplage entre l'adsorption sur une argile pontée et une filtration sur membrane. Parmi les résultats très significatifs de l'étude, l'adsorption de la matière organique naturelle sur une montmorillonite pontée (Maghnia, Algérie) est comparable ou dépasse l'adsorption sur un carbone actif. L'efficacité a été estimée à 95%. Un autre résultat intéressant de l'étude qui indique que le taux d'efficacité de la rétention obtenu par microfiltration renforcée par l'adsorption est meilleur à celui obtenu par une simple microfiltration, dans ces cas les valeurs évoluent de 60% à 98%.

Le colmatage d'une membrane de nanofiltration utilisée pour le traitement des solutions aqueuse contenant les acides humiques, a constitué le thème de la publication de Zhi Wang and all. (2005) [16]. A travers cet article, les auteurs ont tenté d'expliquer en même temps l'effet de la composition chimique de la solution et les conditions opératoires sur le phénomène de colmatage des membranes

En 2006, Hongbo Fu and all. (2006) [17] ont entamé des recherches concernant la formation des liaisons entre l'acide fulvique et les oxydes de fer tels que l'hématite, goethite et l'akaganeite par le biais de la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier.

Il existe encore de nombreux travaux portant sur plusieurs aspects des acides humiques, parmi les plus intéressants on peut citer la publication de Xiao-Hong Guan and all. (2006) [18] ayant pour thème l'adsorption compétitive entre la matière organique et le phosphate sur l'hydroxyde d'aluminium

Toujours en 2006, il est apparu l'article de Xiangru Zhang and all. [19] portant sur la formation, l'adsorption et la séparation de sous-produits de désinfection de haut poids moléculaire issus de la chloration des substances

humiques aquatiques, pour réaliser l'étude, les chercheurs ont fait appel à un composé radioactif ^{36}Cl .

Dans un autre travail présenté par C. Gamboa and all. (2006) [20] les propriétés de surface des mélanges des acides humiques et des séries d'agents tensioactifs cationiques, C_nTAB , ont été examinées.

Un an plus tard, en Espagne un travail a été réalisé par Unai Iriarte-Velasco and all. (2007) [7] dans une station de traitement des eaux sur l'oxydation de la matière organique naturelle par un mélange de chlore, dioxyde de chlore et l'ozone.

Une autre publication de Guo-Ping Sheng and all. (2007) [21] présente une méthode simple et rapide pour la détermination de la concentration des substances humiques de l'ordre de microgramme. Le principe de la méthode repose sur les liaisons établies entre un colorant (le bleu de toluidine) et les molécules de substances humiques pour la formation du complexe colorant – substance humique.

Les publications de Liping Weng and all. (2006 et 2007) [1] et [22] avaient pour objectif d'appliquer le modèle LCD (ligand charge distribution) pour décrire l'adsorption des acides fulvique et humique sur la goethite.

Dans le même contexte, d'autres études se sont intéressées à l'adsorption des acides humiques par des adsorbants particuliers, c'est le cas de l'étude menée par Shaobin Wang and all. (2007) [23] qui ont choisi de travailler avec un adsorbant appelé « Fly ash en anglais » qui sont des déchets solides issus du processus de combustion, constitués essentiellement d'oxyde de minerais et du carbone non brûlé. D'après les résultats, il existe une relation proportionnelle entre la teneur en carbone non brûlé, et la capacité d'adsorption des acides humiques.

En 2007, Marco N. Moura and all. [8] ont étudié la biosorption des acides humiques et l'acide fulvique sur des cellules de *Bacillus subtilis* et une biomasse de boues activées en fonction du pH.

FENG Qi-yan and all (2007) [24] ont adopté une approche basée sur l'application de la méthode d'électrocoagulation pour l'élimination des acides humiques des eaux souterraines. Les électrodes en aluminium ont été sélectionnées pour l'expérimentation. Quelques facteurs expérimentaux importants, tels que la distance entre les électrodes, les densités de courant et les valeurs de pH ont été explorés. Dans un milieu acide, avec une densité de courant $47,6 \text{ A/m}^2$, par exemple, les concentrations d'acides humiques sont passées de 20 mg/L à $0,43 \text{ mg/L}$, résultat de l'élimination de $97,8\%$ d'acides humiques. Ce résultat très encourageant a démontré que la méthode d'électrocoagulation est efficace dans l'élimination des acides humiques des nappes phréatiques.

Toujours en 2007, un article a été publié par Long Zhao and all. [25] dont le but est de réaliser l'adsorption des acides humiques sur le dérivé chitosan réticulé (carboxy methyl chitosan), obtenu par la technique d'irradiation.

En 2008, il a été rapporté par Hideyuki Katsumata and all. [9] que le procédé photo-Fenton défini comme une combinaison entre l'irradiation par UV, H_2O_2 et Fe (II) est apte à dégrader et minéraliser de manière significative les acides humiques. En cours de l'expérimentation, l'effet de plusieurs facteurs (tels que le pH, et les concentrations initiales de H_2O_2 et Fe (II)) sur le taux de dégradation a été testé.

Pour améliorer l'efficacité de la filtration et la perméabilité des membranes de polymères simultanément pendant le traitement de l'eau, les chercheurs Li-Luen Hwang and all. (2013) [26] ont proposé l'ajout de différents rapports de charbon actifs (CA) et du polyéthylène glycol (PEG) aux polymères polyphénylsulfone (PSU)/ polyétherimide (PEI) dans le but de préparer une nouvelle membrane polymérique composite. Finalement ; les résultats furent prometteurs et ont démontré que la perméabilité de la membrane et le taux d'élimination du HA respectivement atteignent $184 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$ et 80% .

En 2013, Alisa Mehrparvar and all. [27] ont réalisé une étude sur la préparation de membranes d'ultrafiltration de polyéthersulfone (PES) par inversion de phase avec un procédé de mélange à différentes concentrations de deux monomères hydrophiles, à savoir l'acide 3,5-diaminobenzoïque (DBA) et l'acide

gallique (GA). Les effets de ces deux monomères en tant qu'additifs dans la solution sur la morphologie, la performance et les propriétés d'anti colmatage des membranes ont été rapportés. Une augmentation considérable de l'élimination de HA par la membrane de PES a été enregistrée avec l'ajout de DBA et de GA dans la solution.

Dans l'étude faite par R. Sathish Kumar and all. (2015) [28], la gomme Xanthan a été utilisée comme additif biopolymère hydrophilyque en vue de modifier la membrane polyethersulfone (PSE) pour éliminer les acides humiques. Une comparaison des performances de la membrane PSE incorporée par la gomme Xanthan et celle disponible dans le commerce a été effectuée dans cette étude.

Une recherche effectuée par l'équipe dirigée par Ryou Sudoh and all. (2015) [29] a porté sur la réduction des acides humiques dissous dans l'eau par la méthode de la coagulation avec l'apport du chlorure polyaluminium (PAC) et le carbonate de calcium comme agent neutralisant et coagulant. Cette étude a clairement démontré la fiabilité de ce procédé. Le taux élevé de réduction de l'absorbance à 260 nm est évalué à 96,6% et celui du carbone organique dissout est de 91,6% quand 30 mg/L de PAC fut utilisé et avec le CaCO_3 comme réactif alcalin. Cette technique conventionnelle s'avère efficace pour le traitement de HA par le processus de coagulation – précipitation.

L'étude de Fatemeh Sabeti Dehkordi and all. (2015) [30] a porté sur la préparation des membranes nanocomposites asymétrique à base d'acétate de cellulose (CA) et de montmorillonite modifiée (OMMt) par une combinaison des méthodes de solution dispersée et d'inversion de phase. Les effets de l'OMMt sur les propriétés et les performances des membranes nanocomposites préparées ont été étudiés. Leur travail s'intéressa à l'examen du flux d'eau pure (PWF) et du rejet des acides humiques en utilisant un dispositif expérimental d'ultrafiltration. Les résultats ont montré que le PWF a augmenté de manière significative de $3,8 \times 10^{-5}$ à $6,6 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{s}$ en fonction de l'augmentation de la concentration massique en OMMt de 0 à 5%. En augmentant la concentration d'OMMt, le rejet diminue de 94,54% pour la membrane d'acétate de cellulose pure à 91,85% pour

la membrane nano composite OMMt/CA 2%, alors qu'un rejet de 95,05% a été obtenu pour la membrane 5% OMMt/CA.

Récemment en 2016 V. Oskoei and all. (2016) [31] ont élaboré un travail sur l'élimination des acides humiques d'une solution aqueuse par les procédés nanophotocatalytique et adsorption en présence du ZnO. L'impact des facteurs influents tels que la dose de ZnO, la concentration initiale des acides humiques, la durée de la réaction, et du pH sur la capacité d'adsorption et l'élimination des acides humiques a été étudié et optimisé. L'étude d'optimisation a confirmé qu'une augmentation de la concentration initiale des acides humiques et du pH de milieu entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination tandis que l'augmentation du temps d'irradiation a engendré une amélioration de l'efficacité d'élimination. Les résultats ont révélé que la photocatalyse était la méthode la plus rentable pour l'élimination des acides humiques avec un taux d'élimination de plus de 98,95% en seulement 30 minutes de photocatalyse.

En 2016 Lingling Wang and all. [32] ont mené une étude pour développer des adsorbants zéolitiques enrobés d'oxyde de zinc (ZnO) par la modification de l'acide nitrique et la fonctionnalisation de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de la zéolite 4A. Les adsorbants développés ont été utilisés pour l'élimination des acides humiques (HA) des solutions aqueuses. Les expériences d'adsorption ont montrés que les adsorbants zéolitiques enrobés de ZnO possèdent une capacité d'adsorption élevée et d'élimination de HA dans les solutions aqueuses principalement en raison des fortes interactions électrostatiques qui existent entre les groupes fonctionnels négatifs de HA et les charges positives de ZnO enrobés d'adsorbants à base de zéolite.

Clément Trellu and all. (2016) [33] ont réalisé la première étude qui traite l'utilisation de l'oxydation anodique (AO) et de l'électro-fenton (EF) pour l'élimination des acides humiques (HA) dans les solutions aqueuses. En utilisant l'anode de diamant dopé au bore et la cathode en acier inoxydable, l'efficacité de minéralisation d'une solution de HAs ($TOC_0 = 16.2 \text{ mg L}^{-1}$) a atteint plus de 99% après 7 h de traitement AO avec une intensité de courant de 1000 mA. En prenant en considération en même temps le processus de sorption et d'oxydation, cette

étude a proposé une nouvelle approche de modélisation pour suivre l'évolution du TOC au cours des processus AO et EF.

Toujours en 2016 Guiying Rao and all. [34] ont mené une étude sur la préparation d'une nouvelle membrane composée de nanofils de TiO_2 interconnectés, de nanoparticules de Fe_2O_3 et de lamelles d'oxyde de graphène (GO) par un simple procédé hydrothermique, un mélange colloïdal et une méthode de filtration sous vide. Les résultats de l'étude ont montré que plus de 98% de réduction des acides humiques a été réalisée par un test à court terme de (2 h) et un taux de réduction de 92% a été obtenu par un test de 12 h sous irradiation solaire. En revanche, seulement 51% d'acides humiques ont été dégradés par la même membrane dans un test de 12 h dans l'obscurité. Une légère chute de pression a été enregistrée à travers la membrane sous irradiation solaire (20 kPa) comparativement à celle testée dans l'obscurité (50 kPa).

En 2017 Feride Ulu Kaca and all. [35] ont étudié la performance d'un réacteur d'électrocoagulation à lit fixe (EC) utilisant des anodes en billes d'aluminium pour l'élimination des acides humiques (HA). La méthodologie de surface de réponse avec quatre facteurs et trois niveaux (plan de Box-Behnken) a été utilisée pour engendrer un ensemble de 29 essais expérimentaux nécessaires pour l'optimisation des conditions de fonctionnement. Quatre paramètres opérationnels ont été adoptés comme paramètres d'entrée : pH initial (pH_i): 4-8, densité de courant (j): 2-10 mA/cm^2 , temps EC (t): 5-25 min et concentration initiale des acides humiques (C_{HA}): 10-50 mg / L, tandis que les pourcentages d'élimination du carbone organique dissous (COD), UV_{254} et couleur (VIS_{436}) (y_1 - y_3) et la capacité d'adsorption, q_t (mg COD/g Al produit ou coulomb, y_4) ont été considérées comme les réponses du système. L'analyse de la variance (ANOVA) a révélé un coefficient de corrélation R^2 ($R^2 = 0,79$) et une prédictibilité satisfaisante pour les modèles de régression quadratique obtenus.

En 2018 Pengkang Jin and all. [36] ont effectué un travail portant sur le mécanisme et les caractéristiques de la réactivité des acides humiques avec des coagulants d'aluminium pour différentes valeurs de pH. Il a été établi que l'Al concentré réagissait avec HA à un taux constant pour former des complexes Al-HA à $\text{pH} < 7$, ce taux augmente lorsque le pH varie de 2 à 6, Les groupes

fonctionnels de HA sont intrinsèquement non uniformes, chimiquement distincts et présentent une affinité différente avec l'aluminium. En conséquence, une sélectivité a eu lieu pendant la réaction de complexation entre HA et Al.

1.4. Les argiles et les produits pontés

1.4.1. L'adsorption sur les argiles

Divers techniques et processus de traitement ont été utilisés pour la dépollution des eaux. Parmi toutes les approches proposées, L'adsorption est l'une des méthodes les plus répandue et qui présente l'avantage d'être efficace et économique.

Les principaux types d'absorbants sont le charbon actif (CA), les minerais d'argile, zéolites, oxydes de métal, déchets agricoles, biomasse et matériaux polymères [37].

Les interactions entre la matière organique naturelle et la matière dissoute (NOM et DOM) par exemple le cas des interactions entre les substances humiques, et les constituants inorganiques de sol (minerais d'argile, oxydes de métal) jouent un rôle déterminant dans les processus environnementaux [12].

Le charbon actif offre beaucoup d'avantages, cependant de nombreuses études s'intéressent à la préparation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. Ainsi la valorisation des matériaux comme les zéolithes, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles pontées a fait l'objet d'études de nombreux laboratoires (Bouras O., 2003) [38]. Cet intérêt est dû à leur abondance dans la nature et de leurs potentialités : une grande porosité naturelle et surtout la capacité de modifier facilement ces structures pour leur conférer un caractère hydrophobe et organophile, grâce à la présence de cations interfoliaires aisément échangeables avec des cations métalliques de tailles plus importantes et moins hydrophiles. Dans les articles publiés durant les dernières années, la montmorillonite semble la plus employée. Ce matériau constitue (75%) de la bentonite.

Parmi les minerais inorganiques renfermant d'oxyde de métal, Erzsébet Illés and all. (2004) [12] ont cité par exemple, les petites particules d'oxyde de fer

pour leur importante surface, leurs sites considérés comme étant les plus réactifs et leur grande aptitude à établir des liaisons avec les composés organiques naturels.

Plusieurs minerais contenant l'oxyde de fer tels que : hématite, goethite, magnétite, maghémite, etc. sont détectés dans la nature, leur présence affecte souvent la concentration libre de différents ions inorganiques comme les phosphates, les chromates, et les cations de métaux lourds d'un côté, et les ions organiques (par exemple humate, fulvate) d'un autre côté et ont un impact sur leur accumulation sur l'interface solide / liquide.

Il a été démontré que les oxydes de métaux (par exemple hématite, goethite, alumine, birnessite) ont le pouvoir d'adsorber les substances humiques (acides humique et fulvique), cette propriété dépend largement du pH et la force ionique du milieu aqueux.

D'une façon générale, le principe d'adsorption repose sur des interactions spécifiques (qui résultent principalement des forces de Coulomb) entre la surface d'oxyde et les molécules organiques

Les études sur la taille des fractions de HSs pendant l'adsorption ont trouvé que les fractions ayant un poids moléculaire élevé sont favorites lors de l'adsorption par les surfaces des oxydes et celle des argiles (hématite, goethite birnessite, smectite).

1.4.2. Synthèse bibliographique (travaux publiés)

Nous avons jugés utile de réserver cette partie pour une synthèse bibliographique des principaux travaux portant sur l'adsorption des substances humiques, classés par ordre chronologique comme suit :

Yoshimi Seida and all. (2000) [39] ont fait la synthèse des composés hydrotalcite et des composés hydrotalcite modifiés contenant le fer. La caractérisation physico-chimique des composés synthétisés a été établie. Après caractérisation et application d'un traitement thermique sur un certain nombre d'échantillons, il a été constaté que les échantillons traités thermiquement et ceux qui n'ont pas été traités ont une grande capacité d'adsorption pour les substances

humiques dissoutes dans l'eau. Le mécanisme d'adsorption des substances humiques sur ces composés a été aussi étudié en se basant sur leur structure physico-chimique et la taille des substances humiques.

L'article publié par Gilberto Abate and all. (2003) [40] a pour objectif d'étudier l'adsorption /précipitation des acides humiques isolés à partir des dépôts du réservoir de Barra Bonita situé dans l'état de São Paulo du Brésil en présence ou absence de vermiculite. Avec des valeurs de pH de 5,0, 6,0 et 7,0 ($\pm 0,1$ pH unités) dans un milieu ionique de KNO_3 de concentration de 0,002 et 0,02 mol.L^{-1} et des concentrations initiales de HA allant de 0 à 100 mg.L^{-1} . Les propriétés d'adsorption présentées par la vermiculite ont suscité un grand intérêt pour leurs diverses applications technologiques, malgré que très peu d'études aient décrit l'adsorption des substances humiques sur ce minéral d'argile.

M.W. Naceur and all. (2003) [41] ont mené une étude ayant pour thème le renforcement de la microfiltration par l'adsorption des acides humiques sur une argile pontée d'origine algérienne. Le résultat de l'étude a montré une efficacité d'élimination du carbone organique total près de 60 %, grâce au couplage de l'adsorption des acides humiques (de concentration de 10 mg/L) sur la montmorillonite algérienne pontée par le chlorure de polyaluminium (Mt-Al_{13}), et du processus de microfiltration sur une membrane de polysulfone. Le taux de rétention de la montmorillonite modifiée en utilisant la membrane est de l'ordre de 95%.

L'adsorption des acides humiques sur la bentonite à piliers d'aluminium a fait l'objet de l'étude de Xianjia Peng and all. (2005) [42]. Les résultats de l'étude ont mis en évidence une importante surface spécifique de la bentonite pontée de l'ordre de 111,3 m^2/g et une distance basale élevée de l'ordre de 1,98 nm. Il a été aussi trouvé que la capacité d'adsorption atteint la valeur de 537 mg/g et l'adsorption est favorisée dans un milieu acide. Il a été relevé que l'adsorption dépend largement des concentrations ioniques et l'utilisation de NaCl favorise l'adsorption. Un taux de 97% d'élimination des acides humiques contenant 10 mg/L de Ca^{2+} ou de Mg^{2+} a été observé, ce qui suggère que la bentonite modifiée peut être un adsorbant efficace pour l'élimination des acides humiques au cours du traitement de l'eau potable. Cette étude a montré qu'il est possible de

régénérer l'argile pontée par le NaOH, l'efficacité de la régénération atteint 83% et 85% avec une concentration de NaOH de 0,025 et 0,05 mol/L. A la fin de l'étude le mécanisme d'adsorption des acides humiques sur la bentonite pontée a été discuté.

Des expériences de sorption réalisées en batch ont été menées par Xiaojuan Feng and all. (2005) [43] avec deux types de minerais d'argile (la kaolinite et la montmorillonite). Ces expériences sont effectuées dans des conditions variables (pH, force ionique...) afin de déterminer leur influence sur la sorption des acides humiques en surfaces minérales. L'auteur and all. ont tenté d'expliquer la contribution de divers modes d'interactions de la sorption des acides humiques dans leurs expériences, où on a estimé que l'échange de ligand assure approximativement 32% de la sorption de HA sur les surfaces d'argile, 22% par les force de Van der Waals et 41% par les ponts cationiques à condition d'utiliser Ca^{2+} comme électrolyte de fond. Dans les conditions d'expériences, la kaolinite présente une adsorption d'acides humiques plus élevée comparativement à la montmorillonite, ceci est expliqué par la sorption sélective d'acides humiques sur différents argiles d'une part et les différents mécanismes de liaisons d'une autre part. La technique ^1H High Resolution Magic Angle Spinning (HR-MAS) NMR a été utilisée pour examiner la nature chimique de la liaison minerai - HA. En employant les techniques ^1H NMR, l'étude a mis en évidence la sorption sélective des groupes CH_2 et des protéines sur les surfaces minérales d'argile. La montmorillonite a une affinité envers les composés aromatiques et les protéines tandis que la kaolinite a une meilleure adsorption de groupes CH_2 .

Gilberto Abate and all. (2006) [44] ont réalisé une seconde étude relative à l'élimination de l'acide fulvique des milieux aqueux par adsorption sur la vermiculite modifiée. Il a été montré que les vermiculites modifiées par échange d'ions comme l'hexadécyl triméthyl ammonium ou l'intercalation par les cations poly (hydroxy de fer) sont des adsorbants potentiels pour l'élimination de l'acide fulvique, alors que l'adsorption sur les minéraux argileux bruts est négligeable. L'efficacité de la vermiculite modifiée a été évaluée en établissant les isothermes d'adsorption par la technique en batch et en utilisant des concentrations initiales d'acide fulvique de 2,5 à 50,0 mg/L, avec un temps de

contact estimé à une heure. Au moins 94% de l'acide fulvique initialement présent dans une solution de 20 mg/L a été adsorbée sur la vermiculite modifiée. L'adsorption est irréversible, jusqu'à une concentration initiale de 5,0 mg/L. Lors des expériences de désorption, il n'a pas été possible de détecter la présence de l'acide fulvique. Pour des concentrations initiales d'acide fulvique entre 10,0 et 50,0 mg /L, le taux de désorption est respectivement de l'ordre de 2,3% et 4,9% dans le cas de la vermiculite intercalée par le Fe (III) et 1,4% et 9,2% pour la organoargiles. D'après les résultats de l'étude, en abaissant le pH et augmentant la force ionique les pourcentages d'adsorption sur la vermiculite intercalée par les cations poly (hydroxy de fer) augmentent, ce qui indique la présence d'un mécanisme de liaisons conséquent, tels que l'échange de ligand. Concernant les organoargiles, le pourcentage d'adsorption augmente également avec l'abaissement du pH, mais dans ce cas, les pourcentages d'adsorption ont montré une légère diminution pour des valeurs élevée de force ionique, ce qui suggère que l'attraction électrostatique joue un rôle important dans le processus d'adsorption.

L'efficacité de la bentonite modifiée par un tensioactif pour l'élimination des acides humiques (HA) provenant des eaux usées a été évaluée. Pour modifier la surface de l'argile on a employé le triméthylammonium Hexadecyl (HDTMA) de chlorure (T.S. Anirudhan et M. Ramachandran (2007) [45]). Pour un pH = 3, l'argile modifiée a démontré un potentiel d'adsorption très élevé, et plus de 99% d'élimination a été réalisé pour une concentration initiale de HA égale à 25 μmol /L. Dans cette étude, les données expérimentales de la cinétique, ont été analysées avec un pseudo modèle du premier ordre. En se basant sur l'isotherme de Langmuir, Les isothermes d'équilibre ont été analysées. A pH = 3 et avec une constante de fixation, $b = 0,155 \text{ L}/\mu\text{mol}$ à 30°C, la capacité d'adsorption est maximale et égale à 73,52 $\mu\text{mol}/\text{g}$. l'expérimentation a montré que l'usage répété de l'adsorbant ne provoque pas de pertes notables de la capacité d'adsorption.

Dans le même contexte, s'inscrit la publication faite par Mahmoud Salman and all. en (2007) [46] relative à l'étude de l'isotherme d'adsorption des acides humiques de la région d'Azraq sur la bentonite de la même région. Les essais ont été réalisés dans la gamme de pH (3,0 - 6,0) à température variables. La capacité

d'adsorption de la monocouche de Langmuir (q_m) a été trouvée égale à 53 mg de HA/g de bentonite brute sous les conditions de $\text{pH} = 3.0$ et $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H^\circ = 54.8\text{ kJ/mol}$, $\Delta S^\circ = 220\text{ J/mol deg}$. Ces valeurs se rapprochent de celles rapportées pour l'adsorption de HA sur la kaolinite. Il a été constaté que les valeurs (q_m) et la constante de Langmuir (K_L) sont nettement supérieures à celles déclarées pour la zéolithe. L'importance de la structure en feuillet de la bentonite dans le processus d'adsorption est mise en évidence par ces résultats. L'étude porte sur le traitement de la bentonite brute par les solutions de NaCl, CH_3COOH et HCOOH . Les traitements par les solutions citées n'a pas d'impact sur l'adsorption (c.à.d. les valeurs de q_m et K_L changent peu), cependant le traitement avec HCl provoque une forte diminution de l'adsorption. Les résultats montrent que l'adsorption des acides humiques par la bentonite est inversement proportionnelle à l'augmentation du pH et justifié par l'accroissement de la répulsion entre HA et la bentonite en même temps.

La matière organique naturelle est généralement présente dans les eaux de surface et peut influencer l'élimination des contaminants organiques ; ainsi le travail de Bouras and all. (2010) [47] explore l'effet des acides humiques (HA) sur l'adsorption du pentachlorophénol (PCP). Les adsorbants utilisés sont la montmorillonite à piliers de fer modifiée au surfactant (Fe-SMPM) et la montmorillonite à piliers d'aluminium modifiée au surfactant (Al-SMPM). Pour les systèmes mixtes PCP/HA relatées dans cette étude, le modèle étendu de Freundlich (modèle Sheindorf) représente le mieux les isothermes d'adsorption.

Dans l'étude réalisée par Adi Radian and all. (2011) [48], la dégradation des acides humiques (HA) contenu dans l'eau par l'octadecyltrimethylammonium (ODTMA) micelle-montmorillonite (MMT) composites et par le charbon actif granulé (GAC) a été étudiée par dispersion et par filtration. Les mesures de FTIR (Transformation de Fourier Infrarouge) ont dévoilés que les composites ODTMA micelle-argile-minéral et l'ODTMA monomère-argile-minéral étaient différents. L'adsorption de HA par GAC en dispersion a diminué de 100% à 75 avec l'augmentation de la concentration de HA. Par contre, les taux d'adsorption par le composite ont augmentés conjointement avec l'augmentation des concentrations de HA passant de très faible taux d'absorption à 80% d'absorption.

Le but de la recherche menée par Sibel Sen Kavurmaci et Miray Bekbolet (2013) [49] était d'étudier l'influence de la montmorillonite qui représente un minéral argileux typique sur le photocatalyseur TiO_2 utilisé pour l'élimination des acides humiques, qui sont des composés modèles de la matière organique naturelle. Les interactions qui se déroulent entre les acides humiques, la montmorillonite et la surface de TiO_2 ont été évaluées préalablement à l'application de la photocatalyse afin d'étudier le comportement adsorbant et photolytique des acides humiques. Les changements subis par les acides humiques ont été décrits par spectroscopie UV-vis en particulier I (Color436), (UV₃₆₅ et UV₂₅₄), et par la teneur en carbone organique dissous (DOC).

En 2017 Hongfeng Chen and all. [50] ont réalisé une étude afin d'explorer les mécanismes d'adsorption des acides humiques du sol sur la kaolinite purifiée et la montmorillonite en appliquant une combinaison de mesures d'adsorption : la spectroscopie ATR-FTIR (Réflexion Totale Atténuée –spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) et un titrage calorimétrique isotherme ((ITC) à pH 4,0, 6,0 et 8,0. Les résultats ont montré que les affinités d'adsorption de HA sur les deux argiles ont augmenté avec la diminution du pH, ce qui démontre l'importance de l'interaction électrostatique. On a aussi constaté que les effets étaient plus significatifs pour la kaolinite par rapport à la montmorillonite.

1.5. Conclusion

En conclusion les substances humiques sont des composés nuisibles à la santé humaine et contribuent à la dégradation de la qualité de l'eau. La littérature met en avant l'obligation de réduire les sous-produits de désinfection et propose des traitements alternatifs des eaux telles que l'ozonation. Les données bibliographiques font ressortir la diversité des techniques de traitements des eaux contaminées par les substances humiques, comme l'utilisation de nouveaux adsorbants possédant une grande surface spécifique, la combinaison des procédés conventionnels par exemple l'adsorption a d'autres procédés de dépollution et testant l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques sur la cinétique et le taux de réduction des substances humiques. La recherche porte aussi sur le développement d'adsorbants à base de matériaux naturels. Les travaux cités dans notre chapitre, suggèrent que l'adsorption des substances

humique dépend de la force électrostatique, de la structure des argiles, la capacité de modifier ces structures, et conditionnée aussi par le pH du milieu.

CHAPITRE 2 LA PHOTOCATALYSE

2.1. Introduction

La photocatalyse est définie comme étant un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique par le biais des espèces électroniquement excitées obtenues par l'absorption de photons. Pour la photocatalyse hétérogène on utilise un semi-conducteur.

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable constituent depuis toujours une préoccupation primordiale. Parmi les nouveaux progrès dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés (POA) présentent une alternative permettant la minéralisation en milieu aqueux de molécules organiques nuisibles pour l'environnement.

La photocatalyse hétérogène est un procédé de traitement de composés difficilement biodégradables. Son avantage réside dans le fait de ne pas introduire de composés chimiques autre que TiO_2 dans le milieu à traiter.

L'exploitation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau est un atout. La photocatalyse devient de plus en plus une technologie alternative pour le traitement de l'eau, le soleil peut être considéré comme une source d'énergie renouvelable propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont immenses et très variés. Ainsi, la photocatalyse s'inscrit dans une vision de développement durable [51].

Ces 30 dernières années, de nombreuses recherches ont été menées sur les POA.

Dans ce chapitre, Les principaux résultats des travaux de recherches réalisés sur l'oxydation photocatalytique des acides humiques sont cités.

2.2. Application de la photocatalyse dans le traitement des eaux

La photocatalyse est utilisée dans le béton pour les autoroutes, les vitres autonettoyantes, dans les climatiseurs pour dépollution de l'air, et les bâtiments, etc. Néanmoins, la plupart des travaux de recherche sur cette technologie ont eu pour application la dépollution des eaux, surtout pour dégrader des colorants ou des micropolluants selon la réaction suivante :



Grâce à ce procédé, la photodégradation de très nombreux composés organiques est obtenue en milieu aqueux, comme les composés aromatiques, divers composés aliphatiques et des colorants organiques.

Parmi les avantages de la photocatalyse on cite : l'absence de déchets, le faible coût des oxydants utilisés, frais limités d'exploitation, conditions de fonctionnement modérés (température et pression douces), et la possibilité d'utilisation de plusieurs types de semi-conducteurs de nanoparticules tels que CdS et TiO₂ [52].

L'émission d'un photon de longueur d'onde appropriée, un catalyseur semi-conducteur et un oxydant fort (dans la plupart des cas l'oxygène) sont les trois composants nécessaires et indispensables pour le bon déroulement de la photocatalyse hétérogène [53].

Le principal défi à relever par la photocatalyse est le développement et la mise au point de photoréacteurs avec une grande efficacité et aussi leur extrapolation à l'échelle industrielle [54].

2.3. Bibliographie

Au cours de ces dernières années, la photodégradation des acides humiques avec l'usage de TiO₂ comme photocatalyseur a constitué le centre d'intérêt de plusieurs recherches. Les efforts ont été particulièrement orientés vers la détermination des facteurs qui décrivent la cinétique et les mécanismes de la dégradation des acides humiques [55].

En 2000, Gen - Shuh Wang and all. [56] ont consacré leurs travaux à l'étude d'un réacteur en batch servant à évaluer un processus d'oxydation avancée UV/ H₂O₂ pour minimiser le taux de la NOM dans l'eau potable. Dans ce cadre, les sources lumineuses utilisées sont une lampe de mercure à haute pression et la lumière du soleil. Les résultats enregistrés ont montré que l'oxydation de la NOM et la décomposition de H₂O₂ ont suivi la cinétique de réaction de première ordre et zéro ordre respectivement. Pour assurer une oxydation des HA, la dose optimale du peroxyde d'hydrogène employée fut de 0,01%.

Le travail de Fiona L. Palmer et all. (2002) [57] est basé sur l'étude de l'effet des paramètres opératoires tels que : La concentration des solutions, la température, le débit d'oxygène et l'intensité de la lumière sur l'adsorption, la vitesse de dégradation initiale et la minéralisation des acides humiques de type Aldrich. Les résultats ont montré que la cinétique de dégradation des acides humiques sont complexes compte-tenu de l'hétérogénéité et le poids moléculaire élevé de ce composé. Dans ce cas les modèles souvent appliqués au photocatalyse employant un semi-conducteur ne sont pas adaptés, ceci est dû au fait que l'adsorption des acides humiques sur la surface de dioxyde n'est pas pris en considération.

En 2002, Miray Bekbolet and all. [58] ont appliqué le procédé photocatalyse pour effectuer une décoloration des acides humiques en employant deux types de poudre de TiO₂ comme catalyseur, à savoir Degussa P-25 et Hombikat UV- 100. Les essais ont montré que le Degussa P-25 assure une meilleure décoloration par rapport à Hombikat UV- 100.

En 2002, le but du travail élaboré par X.Z. Li and all. [59] était d'améliorer l'oxydation photocatalytique des acides humiques à l'aide d'une suspension de TiO₂ dans laquelle sont ajoutés des ions cationique ; tel que le calcium et le Magnésium. Parmi les résultats marquants de l'expérimentation, il a été trouvé qu'à pH neutre et une force ionique croissante, l'oxydation photocatalytique des HA augmente.

Parue dans la même année, la publication de Jarck Wiszniowski (2002) [60] expose les résultats de la dégradation photocatalytique des acides humiques. Parmi les résultats les plus concluants une élimination de 88% de TOC a été obtenue après 6 heures d'irradiation avec une concentration de TiO_2 de 1g /L.

Dans une première publication Radwan Al-Rasheed and all. (2003) [61] ont rapporté la première tentative visant à réaliser l'oxydation photocatalytique des acides humiques (HA) dans les eaux artificielles. Pour atteindre cet objectif des dispersions de TiO_2 (Degussa P25) ont été employées comme catalyseur ayant des concentrations de 2 et 2,5 g /L. Ainsi la décomposition des HA la plus rapide est obtenue aux valeurs basses de pH (pH = 4,5 dans la gamme examinée). Les essais ont montré une minéralisation complète de HA dans une eau à faible salinité et atteinte après 1 heure de traitement, tandis que la minéralisation est partielle dans une solution à forte salinité.

Dans une seconde partie, Radwan Al-Rasheed and all. (2003) [62] ont mené des investigations sur l'efficacité de l'oxydation photocatalytique des acides humiques dans des eaux fortement salines. Pour réaliser ce travail, plusieurs photocatalyseurs ont été employés à savoir : TiO_2 (Degussa P25), TiO_2 (Anatase), TiO_2 rutile, TiO_2 (mesoporeux) et ZnO. Il a été constaté que la dégradation du HA en employant ZnO est plus favorable en milieu alcalin, alors que la dégradation des HA se produit dans un milieu acide en présence de TiO_2 .

En 2004, une étude comparative sur la dégradation photocatalytique des substances humiques de différentes origines (Telluriques et aquatiques) a été réalisé par Ceyda Senem Uyguner and all. [63] Le photocatalyseur utilisé lors des essais expérimentaux est TiO_2 Degussa P-25. La comparaison des résultats a été effectuée sur la base des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et de Langumir-Hinshelwood.

En 2007, M. Kitis and all. [64] ont mené une étude sur l'élimination de la matière organique naturelle par un processus d'oxydation avancée sous l'action combinée de peroxyde d'hydrogène et de particules enduites de fer. Les résultats ont mis en évidence que l'élimination de la matière organique est accélérée d'une manière significative en présence des particules enduites de fer et de peroxyde.

L'influence des espèces de fer et de particules de minerais employées dans le processus d'oxydation avancée (AOP) dans le but d'éliminer les HA a été élucidée grâce au travail de Sejin Park and all. (2007) [65]. Ainsi, il a été observé que l'ajout des ions de fer modifié conduit à l'augmentation du taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène. L'addition de la bentonite dans le processus d'oxydation catalysé au fer a empêché la dégradation de H₂O₂. Par ailleurs, la réaction entre le H₂O₂ et le fer a été annulée suite à l'adsorption des sels de fer sur la bentonite.

Toujours en 2007, Dian feng fun and all. [66] ont publié un article qui s'intéresse à l'application de la méthodologie de surface réponse dans l'oxydation photocatalytique de l'acide fulvique à l'aide d'une électrode Ti/TiO₂. Grâce à l'utilisation des logiciels Matlab et SAS, les interactions et les effets mutuels entre les paramètres ainsi que les conditions optimales ont été déterminés. L'analyse de la régression a fait ressortir un coefficient de corrélation R² égale à 0,9754, il a été donc conclu qu'il existe une bonne modélisation des essais expérimentaux.

De leurs côté Ankesh Bansal et ses collaborateurs (2008) [67] ont réalisé la dégradation et la minéralisation d'acides humiques uniquement en présence de TiO₂ chargé d'argent (0,5 – 5%). Parmi les résultats trouvés, le chargement de TiO₂ avec un taux de 1% est suffisant pour améliorer la vitesse de dégradation et de minéralisation et au fur et à mesure que le pourcentage de chargement de TiO₂ en argent s'élève, la disponibilité des sites actifs de la surface du photocatalyseur diminue.

Gang Xue and all. (2011) [68] ont rapporté la méthode de préparation d'un photocatalyseur à base de TiO₂ de taille nanométrique sur charbon actif granulaire (GAC) par un processus de sol-gel. Les facteurs influençant la photocatalyse ont été examinés, il a été constaté que GAC était le substrat idéal pour l'immobilisation de TiO₂ nanométrique. Après une durée de 3 h, un taux d'élimination de HA de la solution de 99,5% a été atteint pour une concentration initiale de 15 mg/L.

Les auteurs S.I Patsios and all. (2013) [69] ont réalisés avec succès la dégradation des acides humiques, lors de leurs expériences à l'échelle laboratoire via un système pilote, Le réacteur utilisé est de nature membrane photocatalytique (PMR) avec un module immergé d'ultrafiltration, dans un mode continu et en présence du catalyseur TiO_2 . En conclusion, ils ont démontré que l'efficacité du processus d'élimination du HA combinant la méthode d'oxydation avec l'ultrafiltration était meilleure comparativement à l'utilisation de ces deux méthodes séparément.

Le but de l'étude menée par l'équipe conduite par Sibel Sen Kavurmaci and all. (2013) [49] est de s'enquérir sur l'influence de la montmorillonite dans le traitement des acides humiques par le photocatalyseur TiO_2 sous irradiation UV. Une amélioration nette a été réalisée dans la dégradation de HA par l'association du catalyseur et de la montmorillonite en comparaison avec l'élimination de HA, seulement par photodégradation.

Les résultats de l'étude de Mariola Rajca, Michał Bodzek (2013) [70] portant sur la photodégradation des acides fulviques (FA) et humiques (HA) par photolyse et photocatalyse dans un milieu aquatique ont été publiés. Degussa P-25 TiO_2 a été utilisé comme catalyseur. L'impact de la présence/absence du catalyseur (photocatalyse/photolyse), le pH de l'eau (pH 3,5 ; 7,0 et 10), la dose de catalyseur (variant de 0,025 à 0,60 gTiO_2/L) et de la concentration des contaminants (FA, HA) sur l'efficacité de la photo-oxydation a été étudié. Les constantes de vitesse de l'oxydation des acides humiques et fulviques ont été évaluées à l'aide du mécanisme de Langmuir Hinshelwood (L-H), ce qui a permis de donner une description détaillée de la photodégradation.

En 2017, le travail publié par Chia Yvette Prisca AYEKOE and all. [71] a traité l'application individuelle et couplée des procédés coagulation-floculation et photocatalyse afin de déterminer le meilleure processus de dégradation des composés organiques. Après chaque traitement, l'absorbance UV à 254 nm (UV254 nm), L'absorbance spécifique UV (SUVA254) et le carbone organique total (COT) ont été mesurés afin de déterminer le taux de substances humiques réduits. L'optimisation de la coagulation-floculation a été obtenue à pH = 5, pour une concentration du coagulant de 110 mg L^{-1} . Dans ces conditions, 70 % des

substances humiques ont été éliminées. Les résultats de l'étude ont montré qu'environ 90% des substances humiques ont été éliminées grâce à ces procédés couplés.

Il faut signaler également les nombreux travaux réalisés sur l'intercalation de la montmorillonite, issue de la purification des bentonites algériennes, par différentes espèces chimiques et leurs applications dans plusieurs domaines. Ces travaux sont réalisés par l'équipe de recherche, dirigée par le professeur H. Khalaf de l'université de Blida et par l'équipe du professeur O. Bouras de l'université de Blida. Ils sont référencés respectivement comme suit : [72-85] et [47, 73, 75, 86-97].

2.4. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons essayé de réaliser une synthèse bibliographique des principaux travaux décrivant différents techniques et media misent en œuvre dans l'élimination des substances humiques et particulièrement ceux qui traitent le thème de l'oxydation photocatalytique des acides humiques durant ces dernières années. D'après cette bibliographie, la technique de la photocatalyse utilisée seule ou couplée avec d'autres procédés a montré une grande efficacité dans la réduction des substances humiques. Dans des perspectives d'application, la photocatalyse s'avère ainsi très prometteuse, en raison de sa complémentarité avec d'autres techniques de dépollution de l'eau.

CHAPITRE3

LES PROCEDES MEMBRANAIRES

3.1. Introduction

La technique d'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et retiennent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes).

Les applications sont multiples :

- ❖ concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés) ;
- ❖ élimination de macro solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique [98].

Les exigences réglementaires très sévères concernant l'eau potable, ont mené à l'utilisation des membranes de microfiltration (MF), d'ultrafiltration (UF) et de nanofiltration (NF). Ces membranes fonctionnent avec des pressions pour séparer les contaminants des approvisionnements en eau et présentent une alternative à plusieurs processus actuellement en applications: adsorption sur carbone, la filtration sur sable ou l'échange ionique [99].

Il existe de plus en plus des applications industrielles des procédés membranaires qui nécessitent des conditions très variées de fonctionnement et de conception de module.

La technologie membranaire peut être utilisée pour remplacer une étape de séparation ou de purification dans un processus industriel donné, dans le but de baisser la consommation globale de l'énergie et obtenir des résultats acceptables dans des conditions plus modérées. Les procédés membranaires fonctionnent de façon continue ce qui facilite la combinaison avec d'autres procédés de traitement [100].

Ces dernières années, les essais réalisés sur les membranes ont donné un bon résultat dans les systèmes de production grâce à leurs caractéristiques intrinsèques. Les membranes ont de nombreux avantages tels que : une simplicité opérationnelle, une bonne efficacité, une sélectivité et une perméabilité relativement appréciables, une consommation d'énergie limitée, une importante stabilité sous des conditions de fonctionnement variables et une bonne compatibilité avec l'environnement. Le contrôle, la maîtrise du processus et les possibilités d'extrapolation à l'échelle industrielle ont été démontrés et vérifiés dans différentes opérations et applications tels que les opérations de concentrations, le fractionnement, la séparation moléculaire, les purifications, les clarifications des émulsifiassions et les cristallisations etc.... que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide et en opérant dans une large gamme de paramètres opératoires tels que le pH, T, P etc....[101].

Parmi les plus importantes usines qui existent actuellement dans le monde figurent les usines de dessalement de l'eau de mer et ceux de la séparation de gaz dont le fonctionnement est basé sur la technologie de la membrane. En 2004, le projet de Red sea - Dead sea de dessalement en phase d'étude et basé totalement sur RO a permis une production de 27 m³/s de perméat. Le même projet a été utilisé pour la production de N₂ non- cryogénique à partir de l'air [101].

Actuellement l'application des membranes est nécessaire pour une meilleure conception des transformations chimiques. Ces dernières sont devenu un moyen attrayant et pratique. Les membranes et les réacteurs catalytiques membranaires font l'objet de recherches approfondies à l'échelle académique et industrielle [101].

La mise en œuvre, ces dernières années des réacteurs catalytiques membranaires (CMR) pour les applications à hautes températures est devenue possible grâce au développement des membranes stables aux hautes températures. A cause, du déroulement de la catalyse hétérogène dans des conditions sévères, la majorité des applications relatives aux réacteurs catalytiques membranaires ont recours à des membranes inorganiques denses ou poreuses, catalytiquement inertes ou actives.

3.2. L'élimination des acides humiques par les procédés membranaires

Dans le souci de se conformer aux normes exigées par la réglementation en matière de qualité d'eau potable, les membranes à basse pression ont connu une vaste utilisation surtout dans le domaine de traitement des eaux contenant la matière organique naturelle et renfermant les sous-produits de désinfection (DBPs) [102].

L'élimination des acides humiques des solutions aqueuses a fait l'objet de nombreuses recherches. L'application de l'ultrafiltration et d'autres techniques membranaires à révéler un potentiel important dans le traitement des acides humiques ; elle constitue l'objet de ce présent chapitre.

Un progrès remarquable a été réalisé dans la compréhension des effets qualitatifs de la matière organique naturelle sur les systèmes membranaires tels que le colmatage, et la réversibilité du flux, malgré qu'il existe des évaluations contradictoires dans les publications portant sur ce thème [103].

De nombreux efforts ont été consacrés à la détermination du rôle de plusieurs facteurs importants tels que le pH, la force ionique, les caractéristiques de la NOM (le caractère hydrophile, hydrophobe, distribution de MW), et les propriétés de la membrane (taille de pore, hydrophilicité, charge). En outre, des travaux sur la réversibilité du colmatage suite au rinçage, et nettoyage chimique ont été réalisés. Des recherches sur l'identification des mécanismes dominants (c.à.d. l'adsorption, le colmatage des pores et formation du gel) sont également entreprises. [103].

3.3. Le colmatage des membranes

Le colmatage des membranes est l'un des principales contraintes enregistrées dans le traitement de l'eau. Ce dernier résulte essentiellement des interactions spécifiques entre les membranes et les composants de l'eau. Le phénomène de colmatage induit des pertes inévitables et souvent irréversibles du flux de la membrane. Pour remédier à ce problème, on utilise périodiquement un procédé de lavage. Au cours de ce lavage l'eau circule à travers la face arrière de la membrane pour provoquer un déplacement partiel de la matière déposée sur la

surface de la membrane. Ainsi la perméabilité de la membrane est améliorée et le flux enregistre une relative évolution. Il est important de signaler que le colmatage n'est pas toujours un phénomène réversible, en effet, une partie de la matière reste déposée sur la surface, à l'intérieur et dans les pores de la membrane influençant ainsi le rendement de la membrane [103].

Il a été remarqué que parmi les propriétés des membranes, la membrane de microfiltration est colmatée plus rapidement que la membrane d'ultrafiltration et nanofiltration en raison des effets combinés du colmatage des pores et formation du gâteau. Il est important de prendre en considération aussi le rôle du flux de la membrane, en effet, il a été démontré par plusieurs auteurs que la détérioration de la membrane est accélérée avec l'augmentation du flux. Ce constat est pris en compte dans les installations réelles où les niveaux du flux sont fixes de telles façons d'empêcher le nettoyage fréquent des membranes, et le remplacement anticipé du module.

On distingue trois mécanismes de colmatage des membranes poreuses et sélectives, ces mécanismes sont :

- ✚ Rétrécissement du pore dû à l'adsorption de l'espèce filtrée dans les pores de la membrane.
- ✚ Pore bouché à la surface de la membrane.
- ✚ Formation du gâteau par l'espèce rejetée par la membrane [103].

D'une façon générale le colmatage peut être défini comme étant une exclusion du soluté et une attraction /répulsion chimique ou électrique entre les molécules du soluté et la membrane. Au début du colmatage la nature des interactions est de type interaction membrane – agent organique de colmatage, par la suite les interactions se produisent entre les différentes couches colmatant –colmatant [104].

Le taux de colmatage irréversible est généralement sous la dépendance de la matière composant la membrane (porosité, hydrophobicité), les propriétés de la solution (pH, concentration ionique) et les conditions opératoires (pression transmembranaire, vitesse du flux et température etc.). Il a été démontré que les

facteurs électrocinétiques tels que la charge de la membrane et le corps dissous, pH et force ionique ont particulièrement un impact sur le colmatage et la rétention.

C'est pourquoi il a été mis en point des modèles pour expliquer les effets de la chimie de solution sur le colmatage et la chute du flux. Plusieurs études ont été réalisées dans l'espoir d'améliorer les connaissances de base relatives au comportement du colmatage dans les conditions données d'un côté et dans le but d'élucider le mécanisme du phénomène du colmatage d'un autre côté [105].

La matière organique naturelle est généralement considérée comme la principale cause du colmatage. Plusieurs auteurs ont constaté que parmi les constituants de la matière organique naturelle, les substances humiques sont les plus nuisibles dans le phénomène de colmatage irréversible par adsorption sur la membrane et obstruction du pore. Par contre des publications ont rapporté que la NOM hydrophile, non humique dissoute ou à l'état colloïdal, comme c'est le cas des polysaccharides et les protéines, peuvent être un agent de colmatage considérable pour les membranes d'ultrafiltration et nanofiltration [104].

Pour des raisons analytiques, la plupart des recherches sont effectuées avec des solutions synthétiques ayant des concentrations de NOM relativement élevées (10 mg C/L ou plus) comparativement aux concentrations de la NOM des eaux de surface (par exemples 1-5 mg C/L pour les eaux des lacs suisse). Pour cette raison les résultats obtenus par ces études ne reflètent pas réellement la situation existante [104].

Le colmatage par les acides humiques est influencé par les paramètres suivants : les caractéristiques des acides humiques, de la membrane, les conditions hydrodynamiques et la composition chimique de l'eau d'alimentation.

En règle générale, les membranes hydrophiles sont moins susceptibles au colmatage par rapport aux membranes hydrophobes. Selon certains auteurs la modification d'une membrane polysulfone suite à l'introduction d'oxygène se traduit par le passage de la surface de la membrane de l'état hydrophobe vers l'état hydrophile, cette modification a pour conséquence une réduction remarquable du colmatage [106].

Il a été observé que la fraction des substances ayant un poids moléculaire apparent le plus élevé (AMW : 6,5 - 22,6 KDa) provoque une importante diminution du flux avec un perméat de meilleure qualité, par contre la fraction des substances humiques à faible poids moléculaire apparent (160- 650 Da) exerce peu d'effet sur la chute du flux [107].

3.4. L'effet du pH sur la charge de la membrane

D'après certains auteurs, l'influence du pH sur la charge de la membrane est dûment liée à l'interaction acides humiques-membrane. Au-delà du point isoélectrique de la membrane, les membranes et les acides humiques portent une charge opposée. Dans ce cas l'adsorption des acides humiques est favorisée en raison de l'existence des interactions électrostatiques et hydrophobes. A une valeur légèrement au-dessus de la valeur du point isoélectrique, les acides humiques et la membrane ont une charge pareille donc l'adsorption est dominée par les interactions hydrophobes. A des valeurs de pH plus élevées l'adsorption est minimale à cause de la répulsion électrostatique entre les acides humiques et la surface de la membrane [108].

3.5. Synthèse bibliographique

Compte-tenu de l'émergence de la technologie des membranes et leur haute performance dans plusieurs domaines industriels, comme il a été évoqué ultérieurement, il est intéressant de réaliser une synthèse bibliographique pour faire ressortir les principaux travaux ayant traités le colmatage des membranes et le traitement des eaux chargées en MON par ultrafiltration. Les travaux seront classés par ordre chronologique bien défini.

Le rôle des différents groupes fonctionnels présents dans les substances humiques et leurs impacts sur la chute du flux ne sont pas clairement définis. Dans ce contexte, s'inscrit l'étude de Cheng – Fang Lin and all. (2001) [107] dont l'objectif tracé était de (1) séparer les groupe carboxyliques et phénoliques d'une solution d'acides humiques et (2) d'évaluer l'effet de chaque fraction des substances humique sur l'efficacité d'ultrafiltration. Les résultats de cette étude ont apportés des informations très utiles au sujet des effets exercés par les fractions

humiques sur l'efficacité d'ultrafiltration, et ce malgré que la séparation complète de cette fraction n'a pu être obtenue.

En 2001, Kimberly L. Jones and all. [105] ont publié un article sur l'ultrafiltration des substances humiques et des protéines, ils ont tenté de trouver une relation entre la chimie de solution (pH, force ionique) et respectivement le colmatage et la chute du flux.

Le travail effectué par Ana Rita Costa and all. (2002) [109] s'est intéressé à l'étude de l'influence de la taille du pore de la membrane sur les caractéristiques de perméation des solutions d'acides humiques. A cet effet ; cinq membranes synthétisées au laboratoire à base d'acétate de cellulose et préparées par la méthode d'inversion de phase qui couvrent un intervalle de diamètre de pores 30, 36, 46, 76 et 92 Å.

Dans leurs travaux Chi-Wang Li and all. (2004) [110] ont étudié l'effet du poids moléculaire des acides humiques et l'influence du prétraitement par une poudre de charbon actif PAC sur le colmatage de la membrane d'ultrafiltration. D'après les résultats obtenus, les auteurs ont pu mettre en évidence les différents types de mécanismes de colmatage en se basant sur le seuil de coupure en terme de masse molaire, plus connu sous son appellation anglaise « Molecular Weight Cut Off » (MWCO) exprimé en Daltons (Da) et le poids moléculaire (MW) des acides humiques.

L'étude des auteurs M.W. Naceur and all. [15] parue en 2004, portant sur le thème : Adsorption de la matière organique sur une montmorillonite pontée par un complexe organophile en vue d'une microfiltration tangentielle à travers une membrane inorganique $ZrO_2 - TiO_2$ est inscrite dans le cadre des recherches visant à la fois à améliorer la capacité d'adsorption des argiles naturelles et le couplage avec une membrane de filtration.

Le principal objectif de l'étude de Sylwia Mozia (2005) and all. [106] a été l'évaluation de l'effet des acides humiques sur le colmatage de la membrane pendant l'ultrafiltration. Une étude a été menée en parallèle sur la chute du flux

suite à l'incorporation de la poudre de charbons actifs au niveau de l'alimentation du processus d'ultrafiltration.

L'étude réalisée par K. Katsoufidou and all. (2005) [103] accorde un grand intérêt à plusieurs facteurs tels que la concentration des ions de calcium qui favorise l'agrégation des acides humiques et influence le taux de chute du flux, la réversibilité du colmatage et du rejet.

Le colmatage de six différents types de membranes a été examiné par Hasan A. Moussa (2007) [111] chercheur de l'université Jordanienne. Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance du gâteau est linéairement proportionnelle à la concentration des eaux de l'alimentation, et inversement proportionnelle au diamètre moyen du pore de la membrane.

Le travail effectué par Pierre Le-Clech and all. (2006) [112] consiste à mettre en œuvre un processus hybride photocatalyse/membrane pour le traitement des eaux de surface ayant une faible concentration en matière organique naturelle (TOC d'environ 3 mg/L). Cette faible concentration est particulièrement difficile à éliminer par des méthodes conventionnelles telles que la filtration ou la coagulation. Les valeurs optimales du pH de 4,5 et la concentration en TiO_2 de 0,1 g/L se sont avérées suffisantes pour assurer l'élimination maximale de la matière organique naturelle.

L'objectif de la recherche de D. Jemann and all. (2007) [104] était d'étudier systématiquement l'effet des interactions moléculaires au sein et entre les substances humiques et les polysaccharides sur le mécanisme de colmatage des membranes UF à des niveaux de concentrations comparables à celles des eaux des lacs Suisses. D'un autre côté l'effet du calcium qui est un facteur colmatant a été aussi étudié.

M. Pontié and all. (2007) [113] se sont penchés dans la première partie de leurs travaux sur l'autopsie des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration pour le traitement des eaux de surfaces brutes. La seconde partie est consacrée à l'étude des membranes de nanofiltration pour le traitement des eaux contenant des fractions humiques caractérisées hydrophobes et des fractions non humiques.

hydropholiques, en faisant appel à un ensemble de techniques analytiques très variées. Les mesures recueillies montrent que la fraction humique hydrophobique est plus retenue à l'intérieur des pores par rapport à la fraction non – humique hydropholique qui est adsorbée à la surface de la membrane. L'autopsie révèle aussi que les propriétés acide – base sont plus accentuées suite au dépôt de colmatant en comparaison à la membrane propre.

La publication parue en 2008 intitulée "Removal of naturel organic matter by ultrafiltration with TiO₂ coated membrane under UV irradiation" « Elimination de la matière organique naturelle par membrane d'ultrafiltration induite avec TiO₂ sous irradiation », a pour objectif principal l'évaluation des performances d'une membrane d'ultrafiltration induite de photocatalyseur de dioxyde de titane TiO₂ sous l'irradiation ultra-violet (UV) dans la réduction de la concentration de la matière organique naturelle et la limitation du colmatage de la membrane. Parmi les résultats les plus remarquables obtenus par cette étude, est le changement de la distribution du poids moléculaire des substances humiques atteignant des valeurs inférieures à 1KDa, qui est une valeur plus minime que la petite taille des pores de la membrane (1KDa) [114].

Dans l'article publié en 2008 par J. Lowe and all. [99] l'efficacité de l'élimination des acides humiques par les membranes d'ultrafiltration 3 kDa, 5 kDa et 10 kDa a été examinée. Les résultats ont dévoilé que les trois membranes ont donné un taux d'élimination d'acides humiques d'environ 90% et pouvaient réduire les concentrations initiales de HA de 15 mg/L à 1,17 mg/L ,qui représente une valeur inférieure à la limite réglementaire exigée en Nouvelle-Zélande.

En 2011 l'étude de Yan Hao and all. [115] a traité le phénomène de colmatage par la matière organique naturelle (comme les acides humiques et l'acide fulvique) qui constitue un problème critique dans les processus membranaires.

Dans ce travail, des expériences ont été effectuées pour évaluer les effets des ions métalliques sur le colmatage par HA d'une membrane d'ultrafiltration de fibre creuse. Il a été observé que le niveau de colmatage était supérieur en présence d'ions métalliques, en particulier à fortes concentrations de Ca²⁺ ou Fe³⁺.

L'augmentation du colmatage est principalement due à la réticulation intermoléculaire entre les molécules d'acides humiques, suite à l'augmentation de la taille des acides humiques en présence de Ca^{2+} . Il a été observé que l'ajout de l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) a entraîné la décomposition des agrégats et la limitation du colmatage.

En 2012, M. Pontié and all. [116] ont mené une étude sur le colmatage de trois membranes en cellulose régénérées de différents poids moléculaire (100 kDa, 30 kDa et 10 kDa) en présence d'Acros acides humiques (HA) à pH 3,0, 6,7 et 9,5. Les résultats de l'étude ont montré que la membrane de 100 kDa a présenté le plus haut niveau de colmatage. L'étude de l'impact du pH a dévoilé que le plus haut niveau de colmatage a été atteint à un pH neutre de (6,7) et le niveau le plus faible a été atteint à un pH basique de (9,5). Une nouvelle méthode de prétraitement a été appliquée à la membrane de 100 kDa, ou des particules d'argiles ont été ajoutées dans la solution de HA, et un gain de productivité de 25% a été constaté. Enfin le développement du processus d'ultrafiltration à base d'argile a modifié la morphologie du gâteau, et a limité l'impact du colmatage. En conclusion, M. Pontié and all. ont souligné la nécessité de mener des expériences dans le futur, pour limiter la formation de la couche de gel.

En 2014, Alisa Mehrparvar and all. [27] ont relaté la préparation des membranes d'ultrafiltration en Polyéthersulfone (PES) via l'inversion de la phase induite par la précipitation-immersion avec la méthode de mélange dans différentes concentrations de deux monomères hydrophiles, à savoir l'acide 3,5-diaminobenzoic (DBA) et l'acide gallic (GA). Les résultats de l'étude ont montré que ces deux additifs ont fait augmenter le caractère hydrophile des membranes à cause de leurs groupes fortement hydrophiles. L'élimination de HA par la membrane PES a augmenté considérablement avec l'addition de DBA et de GA dans la solution de coulé. De plus, les membranes préparées en ajoutant du DBA et du GA dans la solution de coulée de PES présentaient de meilleures propriétés anti colmatage.

Tao Lin and all. (2015) [117] ont choisis les membranes polymères UF Composées de chlorure de polyvinyle (PVC) pour étudier le colmatage des membranes. Les résultats ont indiqué que le colmatage des membranes est

accentué lorsque l'énergie d'interaction totale produite par les acides humiques combinés avec des ions de calcium diminue. Il a été conclu que les ions de calcium augmentent l'encrassement des membranes en comparaison avec l'utilisation des échantillons de l'eau, exemptes des ions de calcium.

Une récente étude, élaborée en 2016 par les auteurs Senlin Shao and all. [118] est basée sur l'exploration de l'influence combinée des acides humiques (HA) et du charbon actifs en poudre (PAC) sur le colmatage de la membrane qui peut se produire dans le processus hybride (PAC-UF). Les résultats expérimentaux suggèrent que le PAC et le HA exercent un effet synergique significatif sur le colmatage de la membrane, en formant ensemble le gâteau de colmatage.

En 2018, Baiwen Ma and all. [119] ont étudié l'effet de l'HA sur la performance des membranes UF en présence de sels inorganiques typiques, avec des concentrations similaires à celles des eaux naturelles ou celles appliquées dans la plupart des usines d'eau courante. Les résultats ont montré que la performance membranaire a été faiblement influencée par les sels inorganiques monovalents (NaCl et KCl), tandis que les sels inorganiques divalents (CaCl_2 et MgCl_2) pouvaient accroître le colmatage membranaire. Concernant les sels inorganiques trivalents ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), il a été constaté que, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ avait un meilleur comportement par rapport au $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3.6. Les réacteurs photocatalytiques membranaires

3.6.1. Introduction

L'efficacité du processus photocatalytique peut être améliorée grâce à l'utilisation des procédés membranaires. Cette méthode semble être une alternative très prometteuse pour remédier aux problèmes relatifs à la séparation des photocatalyseurs aussi bien les produits et les sous-produits de la réaction photodégradation. Les photoréacteurs à membrane décrits dans la littérature sont une combinaison entre la photocatalyse et les procédés membranaires telles que la nanofiltration NF, l'ultrafiltration UF, et la microfiltration MF [120].

Les réacteurs photocatalytiques membranaires présentent quelques avantages par rapport aux photoréacteurs conventionnels. Parmi eux la rétention

du photocatalyseur dans le milieu de la réaction à l'aide d'une membrane, temps de séjour maîtrisé dans le réacteur, processus continu et séparation simultanée des produits du milieu de la réaction.

Dans la littérature, ils existent plusieurs configurations des photoréacteurs à membrane, on peut trouver par exemple: [121]

- a) irradiation de la cellule contenant la membrane,
- b) irradiation d'un réservoir de recyclage (le catalyseur en suspension est retenu par la membrane).

Dans la configuration (a) trois cas secondaires peuvent être distingués :

- Catalyseur déposé sur la membrane.
- Catalyseur en suspension, confiné par la membrane
- Insertion dans la membrane d'un photocatalyseur pendant la phase de préparation.

L'accouplement d'une réaction photocatalytique avec un procédé membranaire permet de bénéficier de la synergie des deux technologies, menant ainsi vers un système très performant [122].

3.6.2. Synthèse bibliographique

Plusieurs articles sont parus dans la littérature qui traitent le couplage des réacteurs catalytiques avec les membranes et les réacteurs membranaires, parmi les plus récents on a choisi les trois articles suivants :

Sze Sze chin and all. (2007) [123] ont étudié plusieurs facteurs qui influencent les performances d'un réacteur photocatalytique, couplé à une membrane immergée à basse pression.

En 2008, Enrico Drioli and all. [124] ont réalisé une étude sur les réacteurs photocatalytiques membranaires, qui ont démontré une bonne efficacité et de faibles impacts environnementaux.

En 2009, est apparue une publication « review » citant de nombreux articles portant sur les principes de fonctionnement et les applications relatives aux réacteurs catalytiques couplés à une membrane. (Thomas Westermann and all. (2009) [125]).

En ce qui concerne la photodégradation effectuée dans un photoréacteur couplée à une membrane, on peut référencier l'article suivant :

En 2009, Sylwia Mozia and all. [120] ont utilisé TiO_2 phase anatase pour la dégradation de l'acide yellow 36 (AY 36) dans un système photocatalyse – membrane – distillation. Les auteurs ont constaté que la décoloration maximale est atteinte pour 0,5 g de TiO_2 /dm³.

Pour illustrer la photodégradation de la matière organique naturelle au moyen d'un photoréacteur couplé à une membrane, on s'est basé sur les publications suivantes :

Le travail dirigé par Jianfeng Fu and all. (2006) [126] a été consacré à l'étude de la dégradation de l'acide fulvique en présence de TiO_2 se déroulant dans un photoréacteur couplé à une membrane immergée. Il a été mis en évidence que le réacteur photocatalytique à membrane immergée peut être appliqué dans le traitement de l'eau potable.

L'article publié par Pierre Le-Clech and all. en 2006 [112], s'intéresse au traitement de l'eau de surface contenant une faible concentration de (NOM) par le biais d'un procédé hybride photocatalyse - membrane.

Les auteurs de l'étude ont observé que le procédé de séparation par membrane seule peut éliminer 18% de la concentration initiale (TOC) ; en contrepartie l'adsorption sur TiO_2 est généralement responsable de la réduction de moins de 5% du (TOC) pendant 120 minutes d'expérience et lorsque l'eau naturelle est irradiée par la lumière UV, jusqu'à 70% du TOC est éliminé. Un effet synergique a été remarqué lors de la mise en œuvre des trois processus TiO_2 , UV et membrane.

En 2008, Xiwang Zhang and all. [127] ont mis au point une membrane à base de TiO_2 destinée à l'oxydation photocatalytique des acides humiques. Ce système présente plusieurs avantages :

- La membrane assure la filtration d'un côté et constitue le siège du déroulement de l'oxydation photocatalytique d'un autre côté.
- La membrane a une excellente capacité anti-colmatage dû à la dégradation photocatalytique des matières colmatantes.
- La membrane permet une bonne préservation de l'environnement grâce à sa stabilité thermique et chimique.

La flexibilité de ce système offre une adaptation à divers module de membrane en prévision d'une application commerciale.

Le travail effectué par le scientifique Hongchen Song and all. (2014) [128] a permis une investigation minutieuse afin de synthétiser deux membranes préparées à partir du fluor polyvinylidène (PVDF) en leurs ajoutant différentes quantités de particules LiCl – TiO₂. Les performances des membranes PVDF-LiCl et PVDF-LiCl- TiO₂ ont été examinées en évaluant le rejet de la matière organique naturelle et la chute du flux enregistré et celz dans les cas d'une ultrafiltration par cellule ou une ultrafiltration tangentielle.

En outre on a mis en évidence l'influence de la dégradation photocatalytique de HA dans la membrane PVDF dopée de TiO₂. Les résultats obtenus indiquent que le dopage par TiO₂ de la membrane peut valoir comme une méthode efficace pour réduire NOM et diminuer le colmatage de la membrane simultanément.

Dans l'article intitulé « TiO₂ based photocatalytic membranes. A review » édité en 2014 et réalisé par Sookwan Leong and all. [129] on a retracé les progrès réalisés dans la purification et le traitement de l'eau par les membranes photocatalytiques à base de TiO₂, en mettant l'accent sur leur type, la méthode de leurs fabrication et caractérisation ainsi que leurs application dans la désinfection et la réduction des polluants.

En 2017, Dominika Darowna and all. [130] ont réalisé des recherches sur l'influence des acides humiques (HA) comme représentants de la matière organique naturelle (NOM) et des sels inorganiques (NaHCO₃, Na₂HPO₄ et Na₂SO₄) représentants les ions inorganiques dans les eaux naturelles sur le

colmatage et la stabilité d'une membrane d'ultrafiltration de polyéthersulfone dans un réacteur à membrane photocatalytique (PMR). La diminution la plus remarquable du flux de perméat a été observée en présence d'un mélange de HA et de sels inorganiques et a été attribuée à la formation d'un épais gâteau d'encrassement obtenu par le phénomène de pontage entre les molécules HA et les particules de TiO_2 sous les conditions de fortes forces ioniques. Les sels inorganiques ont également contribué à une diminution du taux de décomposition des HA grâce à l'effet de piégeage des radicaux hydroxyles par les ions.

En 2018, l'étude de Hang Xu and all. [131] a encouragé l'intégration de la photocatalyse avec les procédés membranaires et a été considérée comme une alternative idéale et prometteuse pour réduire le colmatage des membranes et améliorer les propriétés membranaires. Dans cette étude, une nouvelle membrane photocatalytique à base de graphène / TiO_2 / nanocomposites dopé au nitrogène (NRGT) a été conçue. Les nanocomposites NRGT ont amélioré la performance photocatalytique et conféré à la membrane hybride de propriétés anti-colmatage sous les UV et la lumière solaire.

En comparant les membranes au polysulfone (PSF) préparées avec de l'oxyde de graphène (GO), TiO_2 et graphène / TiO_2 (RGT) et la membrane à base de graphène/ TiO_2 (NRGT), la membrane NRGT-PSF a dévoilé une plus grande efficacité dans la photo décomposition de la solution du bleu de méthylène (MB) sous la lumière UV (amélioration d'environ 20% à 50%) et la lumière du soleil (amélioration d'environ 30% à 80%).

3.7. Conclusion

Nous avons passé en revues d'une manière non exhaustive les travaux qui s'intéressent à la technique de la filtration membranaire en particulier l'ultrafiltration. L'efficacité de cette méthode est liée à plusieurs paramètres, dont certaines sont liés à la nature des membranes et leurs propriétés structurales et physicochimiques. Des études ont montrés d'autre part que le problème du colmatage dépend aussi des conditions opératoires adaptées à un couple donné fluide/membrane et à la préparation des solutions à filtrer (i.e.: comme par l'ajustement du pH). Dans ce chapitre on a rapporté aussi les travaux publiés dans la littérature qui démontrent l'avantage et la synergie de L'accouplement

d'une réaction photocatalytique avec un procédé membranaire, permettant de réduire le colmatage des membranes, améliorer leurs propriétés et cela en mettant l'accent sur leur type, la méthode de leurs fabrication et caractérisation afin d'optimiser leurs performances et préserver l'environnement en séparant le catalyseur de la solution.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure, les techniques de caractérisation, le catalyseur ainsi que les réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

4.2. Les réactifs

Les réactifs utilisés dans les expériences sont : le chlorure de sodium (NaCl) (98%, Panreak), l'hydroxyde de sodium (NaOH) (98%, Prolabo), le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) (99%) et les acides humiques. L'ensemble de ces réactifs ont été achetés au niveau d'Acros et n'ont fait l'objet d'aucun traitement de purification au préalable.

L'ENOF (Entreprise Nationale de substances utiles et des produits non ferreux) a eu l'amabilité de nous fournir la bentonite brute de Maghnia. Nous avons choisi la bentonite à cause de son abondance dans la nature et de ses potentialités : une appréciable porosité naturelle et surtout la possibilité de modifier aisément ces structures pour leur attribuer un caractère hydrophobe et organophile, grâce au rôle de cations interfoliaires qui sont aisément échangeables avec des cations métalliques de plus grosses tailles et moins hydrophiles.

La montmorillonite est la plus souvent utilisée dans les travaux de recherches parmi les différents types d'argiles. La bentonite est composée de silicates de petite taille ($< 2 \mu\text{m}$) de forme cristalline. Sa structure est faite de couches élémentaires de tétraèdres (SiO_4) et d'octaèdres (Al/MgO.OH).

4.3. Protocole d'intercalation

Les résultats des travaux de (Naceur M.W. et al. 2004 et Bouras O., 2003 [38]), ont permis de mettre au point le mode de synthèse de la montmorillonite pontée au fer, selon trois étapes principales :

1) L'objectif de cette étape est d'éliminer en premier les principales impuretés cristallines (quartz, feldspath et calcite) sous forme de débris rocheux contenus dans la bentonite, suivi par une homoinisation sodique de la bentonite par lavages avec une solution de NaCl 1M (4 lavages) : pour substituer tous les cations de l'argile (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} ...) par des ions Na^+ . La montmorillonite sodique est ensuite rincée avec de l'eau distillée, centrifugée et séchée à une température 30-40°C pendant 72 heures. La montmorillonite sodique est indiquée ci-après comme Mt-Na.

2) Préparation du polymère cationique hydroxy-ferrique (PCHF) : En se basant sur les études précédentes [132], portant sur la préparation de ce type de polymères, nous avons respecté les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Le rapport molaire $[OH]/[Fe] = 2$.
- ❖ Une concentration finale des solutions PCHF en fer qui est de 0,2 M.
- ❖ Un temps de vieillissement de la solution PCHF de 10 jours, sous température ambiante.

On procède au dosage d'une solution de nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (0,43 M) avec une solution choisie de NaOH (0,75 M) et un débit de 0,6 cm^3/min en utilisant une pompe péristaltique.

3) Pontage au fer : Pour préparer le catalyseur, nous avons travaillé dans les conditions opératoires suivante :

- Rapport Fe/Mt-Na = 4 mmol/g.
- Débit 2 mL/min.

Afin d'obtenir la plus grande surface de contact possible et optimiser le pontage, la montmorillonite sodique est séchée et broyée en fines particules. La solution polymérique préparée dans les conditions cités ci-dessus est incorporée

goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique à la suspension de 1% p/v de Mt-Na. (2.4 mL/minute). A la fin de la titration, le mélange est agité pendant 2-3 heures, lavé ensuite avec de l'eau distillée, centrifugé et séché à l'étuve à une température de 60 °C pendant 24 heures. Le complexe obtenu est calciné dans un four à une température de 400 °C pendant 3 heures. Le composé résultant final est indiqué ci-après comme Mt-Fe.

4.4. Courbe d'étalonnage

À partir des absorbances des solutions de HA de concentrations connues, Une droite d'étalonnage a été tracée. Suite à la variation du pH on a obtenu plusieurs courbes d'étalonnages identiques. Les graphes obtenus de la variation de la concentration en fonction de l'absorbance à 254 nm révèlent une très bonne linéarité. Afin de déterminer les concentrations, nous avons choisi la courbe d'étalonnage qui présente le coefficient de corrélation le plus proche de 1, cette courbe correspond à un pH 6. La figure 4.1 représente la courbe d'étalonnage.

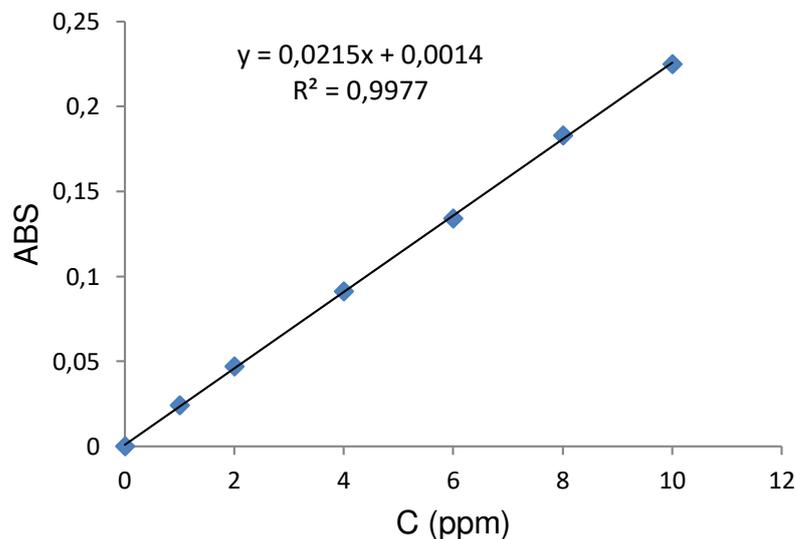


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage à pH =6

4.5. Techniques de caractérisation

Nous avons effectué les analyses DRX et B.E.T à Boumerdes, au sein du centre de recherche et de développement CRD Sonatrach et l'analyse de spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier au niveau du laboratoire d'analyse de la faculté des sciences de la matière à l'université Blida1

4.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

4.5.1.1. Principe d'analyse

En suspension très diluée, la montmorillonite se décante suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets. La position parallèle de ces derniers est une caractéristique mise à profit dans la préparation des échantillons pour l'analyse DRX ; c'est la méthode des agrégats orientés.

Elle permet d'obtenir une plus haute intensité des pics relatifs à la distance basale d_{001} . La méthode préconise à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, une pellicule d'épaisseur uniforme adhérente à la lame est obtenue.

En effet, une relation existe entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par : la loi de Bragg $n \lambda = 2d \sin \theta$ (où λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus sont interprétés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X. Les positions et les intensités des pics étudiés sont comparés aux fichiers de référence *PDF-ICDD* (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques existantes.

L'utilisation de *RIR* (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel *High Score Plus* du fichier PDF-ICDD permet l'évaluation semi quantitative des phases correspondantes repérées, quand celle-ci est nécessaire et/ou possible.

4.5.1.2. Conditions d'analyses

Pour effectuer l'analyse de la roche totale (minéraux non argileux) et de la fraction fine (argiles) on fait appel à :

Un diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO, un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre, de puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 Kv,

Un Logiciel pour l'acquisition des données: DataCollector de PANalytical,

Un Logiciel pour traitement des données: HighScore Plus de PANalytical.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- ✓ Longueur d'onde CuK α [Å]: 1,5418.
- ✓ Angle de départ [$^{\circ}$ 2Th.]: 2,0000.
- ✓ Angle final [$^{\circ}$ 2Th.]: 70,0000.
- ✓ Taille du pas [$^{\circ}$ 2Th.]: 0,0167.
- ✓ Temps du pas [s]: 85,725.
- ✓ Vitesse de balayage [$^{\circ}$ /s] : 0,024757.

4.5.2. Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très pointue qui permet d'avoir des données très intéressantes sur les énergies de liaison des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons au squelette.

L'infrarouge analytique se penche sur l'étude des spectres d'absorption dans le domaine $10.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 10\text{ cm}^{-1}$. Le moyen infrarouge $4.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 400\text{ cm}^{-1}$ est la partie la plus accessible et la plus riche en données. Elle correspond au domaine des états d'énergie vibrationnelles et rotationnelles, qui forment de véritables empreintes des liaisons.

4.5.2.1. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformé de FOURIER de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est commandé par un micro-ordinateur doté d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La plage balayée : $4.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 400\text{ cm}^{-1}$.

4.5.2.2. Préparation des échantillons

Les produits analysés sont la bentonite, la Mt-Na, et l'argile pontée au fer. Pour préparer les échantillons on mélange 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C.

Le mélange obtenu est broyé puis compressé sous vide à température ambiante. A l'aide d'une pastilleuse spéciale on obtient des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

4.5.3. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T

La surface d'un catalyseur, ou d'un corps poreux, comprend d'une part l'aire géométrique ou « extérieure » et, d'autre part, la surface « intérieure » composée par les parois des capillaires, des pores ou des crevasses du solide. La surface spécifique est la surface totale par unité de poids du corps considéré, en général, elle est exprimée en m^2/g .

Les nombreuses techniques appliquées pour évaluer la surface spécifique sont classées en trois catégories. La première comprend les techniques basées principalement sur la détermination du nombre de molécules de gaz adsorbées en une ou plusieurs couches sur le solide.

La deuxième englobe les méthodes d'adsorption en phase liquide (acides gras, colorants, etc..). La troisième catégorie repose sur l'exploitation et l'analyse des mesures prélevées, à partir de différentes méthodes et phénomènes physiques telles que rayons X, radioactivité, chaleur d'adsorption, etc.

La détermination par adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller, connue sous le nom de « méthode B.E.T.», demeure la méthode la plus importante et la plus courante. Précise et avec une bonne reproductibilité, malgré qu'elle présente les inconvénients d'être très longue à mettre en œuvre et exige un vide assez poussé.

L'appareil utilisé est de modèle Nova type 2000e. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. On a évalué la surface spécifique de nos échantillons dans les conditions expérimentales suivantes :

- Masse analysée de l'échantillon égale à 1,8060 g,
- L'adsorbat utilisé est l'azote à 77 K,
- Dégazage sous vide à 110 °C pendant 16 heures,
- P/P0 : pression relative du gaz égale à 0.100/0.100 .
- Surface moléculaire de l'azote estimée à 16,2 Å²/molécule.

4.6. Installation expérimentale

Le premier réacteur R1 est un réacteur cylindrique de 2 L (figure 4.2), entouré d'un papier en aluminium. L'irradiation est obtenue grâce à une lampe UV à mercure de marque Philips type PL-L de puissance 24 W.

La lampe est installée dans une gaine en verre borosilicaté transparente au rayonnement et immergée en position axiale dans le réacteur. La solution est agitée en continue pour garantir son homogénéité dans le réacteur.

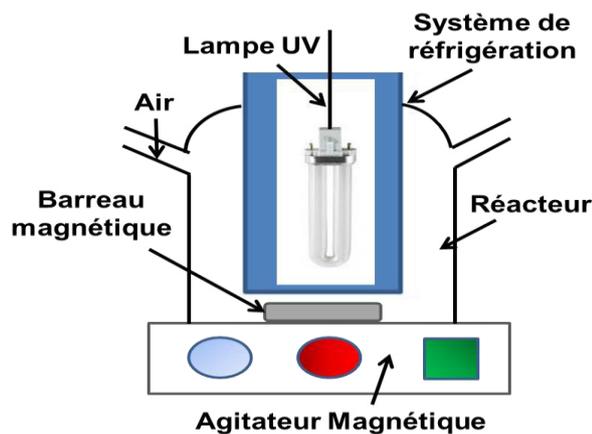


Figure 4.2 : Description du photoréacteur R1

Le deuxième réacteur R2 est un tube en verre de diamètre interne de 0,6 cm enroulé en hélices circulaires, de diamètre interne de courbure de 10 cm et de volume de 410 cm³.

Une pompe péristaltique MLW type DP2-2 réglée à la vitesse 3 assure l'alimentation de l'appareil en acides humiques. Les débits utilisés sont 5, 10, 20, 40 (mL/min). L'espace entre la lampe UV installée dans le réacteur et les extrémités des hélices est de 3 cm.

La méthode générale appliquée durant nos essais est la suivante : une fois la solution des acides humiques est préparée, on ajuste le pH, puis on verse la solution dans le bac de l'installation, on ajuste la vitesse de la pompe en fonction de la dimension du tuyau exigée par l'expérience ensuite on met en marche la pompe et on patiente jusqu'au remplissage du réacteur puis on ajoute la suspension catalyseur-acides humiques en continu.

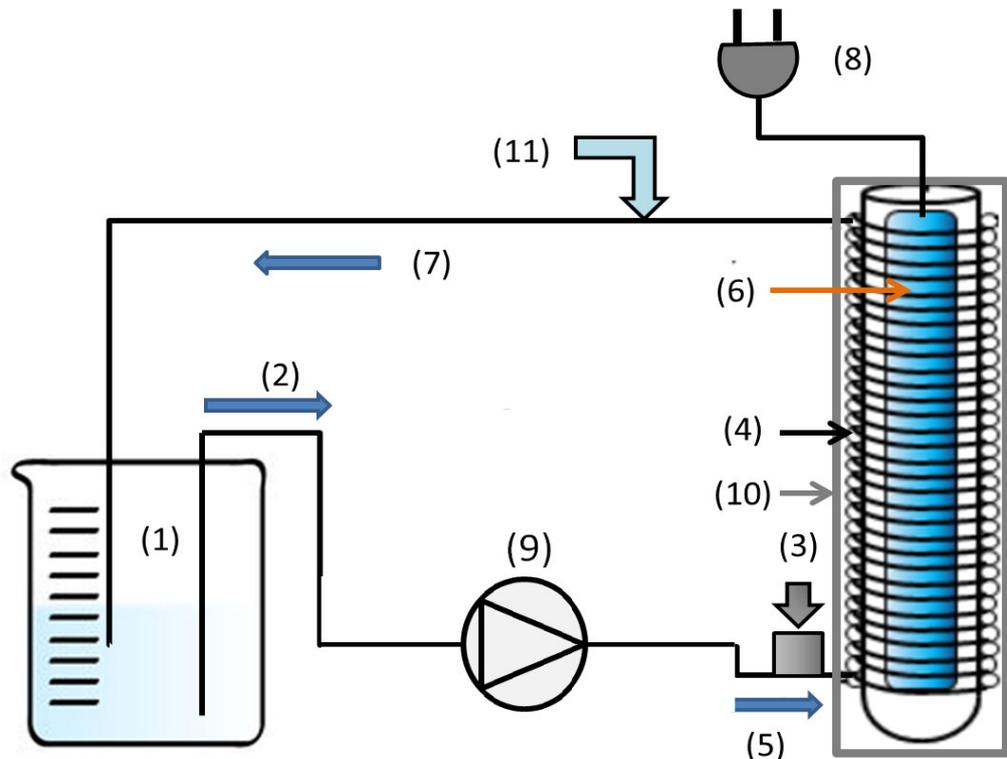


Figure 4.3 : Schéma du réacteur R2 : (1) bac d'alimentation ; (2) alimentation en solution d'acides humiques ; (3) Injection du catalyseur ; (4) réacteur ; (5) entrée ; (6) lampe UV ; (7) sortie ; (8) alimentation en électricité ; (9) pompe péristaltique ; (10) enveloppe reflétant la lumière UV ; (11) prise d'échantillons

4.7. Procédure opératoire

Les acides humiques sont obtenus à partir d'un réactif commercial de marque Acros. Une solution d'un volume de 1 L préparée par la dissolution de 1 g d'acides humiques dans 62,5 mL de NaOH de normalité 2N.

Une solution aqueuse d'acides humiques de 10 mg/L a été préparée pour chaque expérience.

Les niveaux initiaux de pH ont été fixés suivant les valeurs requises par l'expérience, par l'ajout des quantités adéquates de solutions d'acide chlorhydrique ou de soude. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque EUTECH type pH 512.

Dans le but de séparer le catalyseur de la solution, on prélève un échantillon de 10 cm³ on le centrifuge 2 fois à l'aide d'une centrifugeuse type « SIGMA 2-5 » à une vitesse de 3000 tr /min pendant 30 mn. La solution est

aussitôt analysée par spectrophotométrie UV-vis à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800.

4.8. Les essais d'ultrafiltration

4.8.1. Dispositif expérimental d'ultrafiltration

La cellule d'UF est remplie de la solution à filtrer et l'air est totalement retiré du système, à l'aide d'une soupape se trouvant sur le couvercle de la cellule de filtration, permettant de mettre le système à pression atmosphérique. La pression de l'opération assurée par la bouteille d'azote est réglée par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur situé sur cette bouteille.

Le perméat est récupéré par le bas de la cellule d'ultrafiltration. Le montage de filtration est schématisé dans la figure 4.4 ci-dessous :

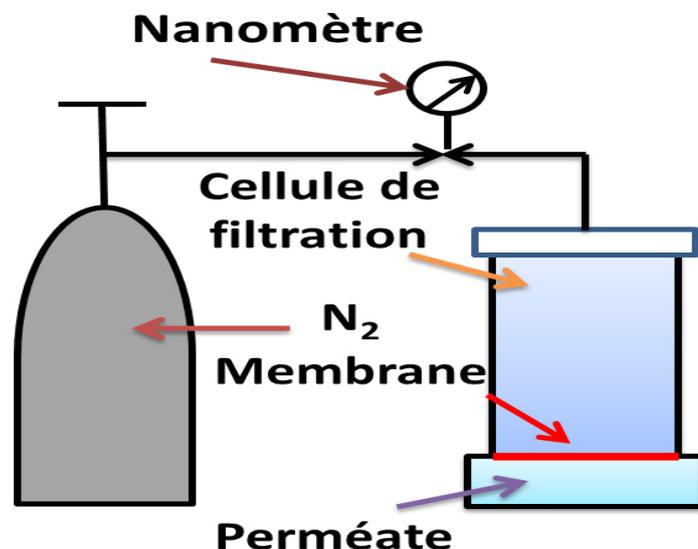


Figure 4.4 : Schéma de la Cellule d'ultrafiltration

4.8.2. La cellule de filtration

La cellule de filtration est de type Amicon-Millipore 8200. De forme cylindrique, fabriquée en polyéthylène, avec une contenance de 180 mL de solution (voir figure 4.5). Son couvercle est équipé d'une valve pour évacuer la pression, et branché au tuyau de mise sous pression. La pression maximale d'opération est de 4,7 atm. Une fine grille en plastique sert de base pour la membrane.



Figure 4.5 : Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon – Millipore)

4.8.3. Nettoyage et conservation de la membrane

La membrane utilisée est de type polyéthersulfone de poids moléculaire de 5 kDa. Après la filtration, la membrane est nettoyée en l'immergeant pendant 30 min dans 50 mL d'une solution de NaOH (0,1 M). Puis la membrane est nettoyée par de l'eau bidistillée et réemployer pour un autre essai de filtration, après vérification de sa perméabilité. La membrane nettoyée est conservée dans une solution d'éthanol à 10 % sous une température de 4°C.

Avant toute étape de filtration, un test à l'eau bidistillée est réalisé. En effet, ce rinçage a un double objectif : éliminer les produits de conditionnement des membranes (le bisulfite et la glycérine), et établir les performances initiales de la membrane avec une eau de référence. Cette étape est basée sur une filtration d'un volume d'eau bidistillée à la pression recommandée par le fournisseur (Pression = 3,7 atm) jusqu'à ce que les mesures de perméabilité hydraulique soient stables.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Introduction

Le plan de la présentation de la partie expérimentale se divise en trois étapes. Dans la première étape on procède à la purification de la bentonite, cette opération est suivie par la préparation d'argiles pontées. Les échantillons obtenus sont ensuite caractérisés par trois méthodes d'analyses DRX, FTIR et BET. La seconde étape de notre travail est consacrée en premier lieu à l'étude cinétique de la photodégradation des acides humiques dans le réacteur R1 puis à la réalisation d'un Couplage des traitements photocatalytique et membranaire, enfin on procède à la Modélisation et l'optimisation du traitement photocatalytique. Finalement, nous avons terminé notre travail par l'étude cinétique de la dégradation photocatalytique des acides humiques dans le réacteur R2.

5.2. Caractérisation des produits argileux

5.2.1. La diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des produits utilisés (la bentonite, Mt-Na et Mt-Fe) sont représentés par la figure 5.1. Le spectre correspondant à la bentonite brute affirme la nature présumée de ce produit, avec l'observation des pics relatifs aux différents composants habituels de cette argile.

En premier lieu, on remarque, le pic spécifique de la montmorillonite calcique (Mt-Ca) situé à $2\theta = 5,93^\circ$, avec une distance basale égale à $d_{001} = 14,91 \text{ \AA}$. L'intensité de ce pic est faible en raison de la présence des impuretés, surtout cristallines, qui dissimulent la présence de cet élément, malgré qu'il soit majoritaire.

Le diffractogramme présenté en figure 5.1, relatif au produit noté Mt-Na, met en évidence la qualité de la procédure d'homoinisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite

apparaît maintenant à $2\theta = 7,17^\circ$, ce qui coïncide avec une distance basale de $d_{001} = 12,33 \text{ \AA}$. Celle-ci est spécifique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfolié. On note aussi, l'aplatissement ou même la disparition de la majorité des autres pics et un éclaircissement du spectre.

Ces remarques indiquent le degré de pureté du produit Mt-Na, obtenu à la fin de la procédure de purification, qui a mené à l'élimination de la majeure partie d'impuretés.

Grâce à la comparaison de diffractogrammes de l'argile modifiée avec celui de la Mt-Na (le produit de départ), le degré d'expansion de ces nouveaux produits a été évalué. Ce paramètre permettra de confirmer si oui ou non il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interlamillaire du minéral.

Les diffractogrammes des argiles modifiées sont montrés dans la figure 5.1. L'argile possède une distance basale égale à $15,33 \text{ \AA}$, et identifier par un pic localisé à $2\theta = 5,76^\circ$. Il est évident que les espacements basaux étudiés résultent de l'insertion du polyhydroxy-ferrique dans l'espace interlamillaire. Cela veut dire que ce dernier a trouvé les conditions favorables, et en quantité nécessaire pour garantir son insertion dans l'espace interfolié du minéral et à sa formation.

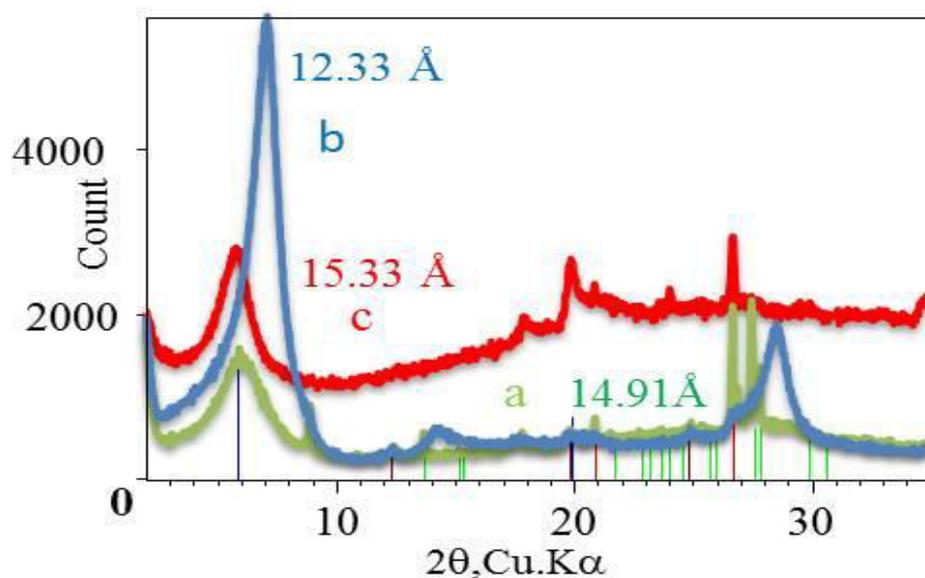


Figure 5.1 : Diffractogrammes des échantillons
(a) Argile brute (b) Mt-Na et (c) Mt-Fe.

5.2.2. La spectrophotométrie infrarouge

Les spectres infrarouges respectivement de la bentonite, Mt-Na et de Mt-Fe sont rapportés dans la figure 5.2. Nous repèrerons dans le spectre relatif à la bentonite les bandes suivantes :

3548 cm^{-1} ; 3412 cm^{-1} ; 1636 cm^{-1} ; 1032 cm^{-1} ; 912 cm^{-1} ; 796 cm^{-1} et 568 cm^{-1} .

La bande à 3548 cm^{-1} correspond à des vibrations des groupes hydroxyles de la couche octaédrique coordonnés à 2 Al. La bande à 3412 cm^{-1} résulte des vibrations d'élongations des hydroxyles de l'eau interfoliaires et extra particulaires. La vibration de déformation de l'eau est à 1636 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation Si-O-Si se présentent à 1032 cm^{-1} . Les vibrations de déformation OH sont observées à 912 cm^{-1} . Elles sont relatives à des modes de vibration dans le plan d'un OH coordonné à 2 Al^{3+} . Les autres bandes concernent particulièrement les vibrations de déformation. Si-O-Al apparaît à 796 cm^{-1} et Si-O- Mg à 568 cm^{-1} .

Nous observerons dans les spectres relatifs à Mt-Na et Mt-Fe respectivement les bandes suivantes : 3416 cm^{-1} ; 1620 cm^{-1} ; 1032 cm^{-1} ; 568 cm^{-1} et 3428 cm^{-1} ; 2364 cm^{-1} ; 1644 cm^{-1} ; 1516 cm^{-1} ; 1036 cm^{-1} ; 564 cm^{-1} .

La présence du fer dans l'argile pontée a été confirmée par les bandes caractéristiques relatives dans les spectres FTIR [133].

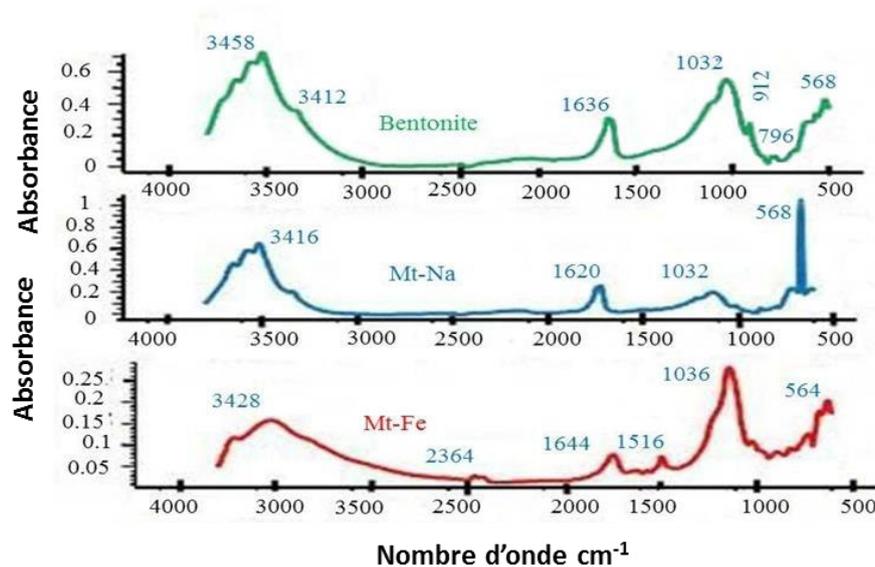


Figure 5.2 : Spectres FTIR des échantillons

5.2.3. Détermination de l'aire spécifique par la méthode B.E.T

5.2.3.1. Principe

Le calcul de la surface selon Brunauer, Emmett et Teller consiste à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire ou « monocouche » de gaz sur le solide. On peut facilement calculer la surface du solide, en connaissant la section et le nombre de molécules de gaz qui forment la monocouche,

Ces auteurs estiment que la vitesse de condensation sur la surface non couverte est égale à la vitesse d'évaporation des molécules de la première couche et que toutes les couches, à part la première, instantanément influencée par la surface, sont comparables entre elles et présentent des propriétés similaires à celles du gaz liquéfié.

La formulation mathématique de ces conditions mène, après développement, à l'équation B.E.T. [134] :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (5.1)$$

Où V est le volume total de gaz adsorbé à la pression mesurée P; V_m est le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire de gaz ; P_0 est la pression saturante du gaz à la température d'adsorption et C est une constante. En plaçant le premier membre de cette équation en ordonnée et P/P_0 en abscisse, on obtient une droite de pente $(C - 1)/(V_m C)$ et dont l'ordonnée à l'origine est $1/V_m C$. V_m peut être déterminé à partir de ces valeurs.

L'équation de B.E.T. est valable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Si V_m est connu, la surface spécifique A de l'échantillon sera donnée par :

$$A = \frac{V_m P}{RT} N_A \varepsilon \quad (5.2)$$

ε : encombrement de la molécule de gaz, on prend par exemple pour l'azote à 77K (température opératoire), $\varepsilon = 0,162 \text{ nm}^2$ et N_A : nombre d'Avogadro.

5.2.3.2. Application de la loi de B.E.T

On effectue une analyse basée sur l'adsorption d'azote de manière à déterminer la surface spécifique d'un échantillon d'argile pontée au fer. On applique la loi de B.E.T sur les valeurs de volumes adsorbés en fonction de la pression relative. La figure suivante donne le résultat de l'application de cette loi. On suit la loi de BET, on fait une interpolation linéaire sur l'ensemble des points donnés on obtient une droite $y = a + bx$ (figure 5.3)

$$a = 0,0010131 \pm 1,62525 \text{ E-4}$$

$$b = 0,044105 \pm 9,16536 \text{ E-4}$$

$$R^2 = 0,99957.$$

D'où on obtient $C = 44,6377$ et $V_m = 22,11509 \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$

NB : pression = 1 atm et température = 0°C.

On peut déterminer la surface spécifique :

$$\begin{aligned} a = \frac{v_m}{RT} P N_A \epsilon &= \frac{22,11509 \cdot 10^{-6}}{8,314} \times \frac{101325}{273} \cdot 6,023 \times 10^{23} \times 0,1627 \times 10^{-18} \\ &= 96,746 \text{ m}^2/\text{g} \end{aligned} \quad (5.3)$$

De plus, on peut recalculer la pression relative dans le cas d'une monocouche par la relation $(P/P_0)_{\text{monocouche}} = 1 / (1 + C^{0.5}) = 0,13$. On vérifie que cette valeur de pression relative est bien incluse dans le domaine d'application de loi.

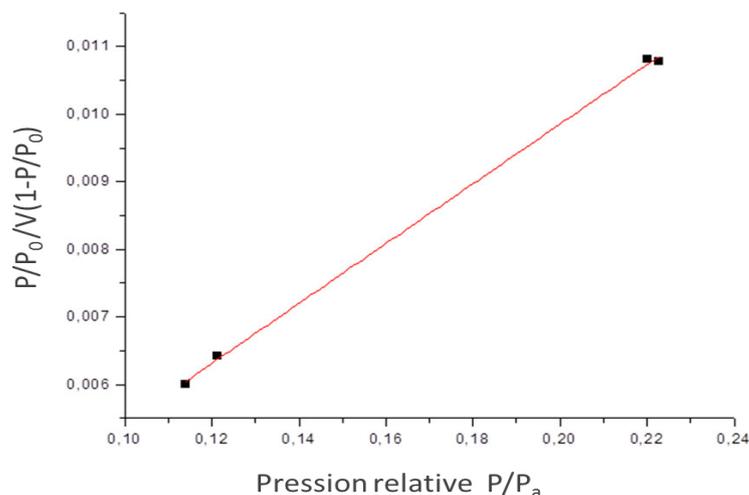


Figure 5.3 : Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T

5.3. Photodégradation des acides humiques dans le réacteur R1

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus et les discussions, en débutant par la photolyse UV, l'adsorption, puis par la photocatalyse en étudiant l'effet du pH, de la concentration initiale du polluant et du catalyseur, en utilisant un réacteur en batch de volume 2 L. Afin d'évaluer les phénomènes d'adsorption, la solution est agitée pendant 4 heures dans le réacteur photocatalytique avec la lampe UV éteinte.

Cette manipulation permet de garantir que la dégradation de HA résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur l'argile. Un essai est effectué avec la lampe UV seulement, afin d'évaluer une éventuelle photosensibilité des acides humiques. La lampe UV est placée sous tension et la solution est agitée pendant 4 heures dans le réacteur photocatalytique. Ces expériences sont menées pour s'assurer que le polluant n'est pas photosensible et que la dégradation n'est pas trop considérable en présence d'UV uniquement.

Des solutions de concentration de 10 mg/L de HA et de volume de 2000 mL sont exposées à une irradiation par la lampe dans les conditions opératoires identiques recommandées pour la photocatalyse.

Les courbes de la figure 5.4 montrent la variation de la concentration résiduelle des acides humiques. Les essais d'adsorption réalisés dans l'obscurité sous les conditions de $C(\text{Mt-Fe}) = 0,05 \text{ g/L}$ et $\text{pH} = 3$ ont montré que l'équilibre d'adsorption est obtenu au bout de 30 minutes (représenté dans les graphes par le temps négatif précédant le zéro) et l'élimination correspondante de HA s'éleva à 28%.

L'adsorption du contaminant organique sur la surface du catalyseur est une opération essentielle dans la photocatalyse. Dans les expériences suivantes l'adsorption se produit pendant 30 minutes pour assurer la saturation de la surface du catalyseur.

Le procédé d'irradiation par rayonnement ultra-violet (notamment UV254 nm) est capable de dégrader certains composés (dits « photolysables »),

seulement il possède une faible capacité de minéralisation car il y a une forte chance de génération de sous-produits ou composés intermédiaires.

Le processus de photolyse est insuffisant pour la dégradation du composé étudié. Dans le cas du processus de photocatalyse, une réduction de la concentration du contaminant organique (HA) est beaucoup plus importante [135].

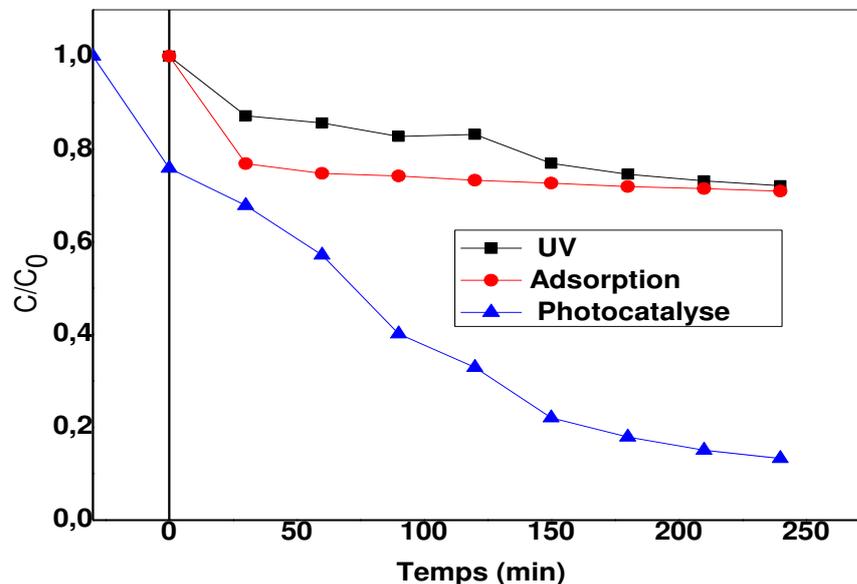


Figure 5.4: Réduction de HA sous différentes conditions expérimentales conditions: $[HA]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[Mt-Fe] = 0,05 \text{ g/L}$ et $\text{pH} = 3,0$.

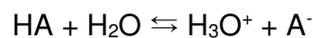
5.3.1. Effet du pH initial sur la photodégradation

Le pH est une variable opérationnelle déterminante dans le traitement des eaux usées. La valeur du pH est aussi un des facteurs qui influencent le taux de dégradation dans les systèmes photocatalytiques. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et possiblement la nature des espèces à dégrader.

Dans notre étude, la concentration initiale de HA est égale à 10 mg/L , la dose du catalyseur Mt-Fe est $0,05 \text{ g/L}$ et les valeurs du pH varient de 3,5 et 10,9. Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans la figure 5.5. Les figures montrent la variation du taux de dégradation en fonction du pH. Il est certain que l'effet de la valeur du pH est important, son niveau bas favorise le taux de la

photodégradation. Les macromolécules des acides humiques renferment des structures conjuguées oléfiniques, aromatiques, phénoliques-semi quinone-quinone ($-\text{CO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}-$) [68] Malgré cela le processus de pontage, offre une large expansion de la structure de l'argile et participe à l'amélioration de la surface, de la porosité des matériaux argileux [136], ce qui favorise l'adsorption et par conséquent la photocatalyse des acides humiques.

Il est bien connu que les substances humiques sont des acides faiblement dissociables. L'ionisation des acides humiques dépend fortement du pH et peut être décrit comme suit:



Le point de charge nulle (pH_{PZC}), où le pH pour lequel la charge de la surface du Mt-Fe est nulle, est autour de 6,9 [38]. L'élévation du pH augmente l'ionisation des acides humiques et donc l'augmentation de la concentration en anion A^- . A $\text{pH} > 6,9$ la surface du catalyseur est chargée négativement, ce qui entraîne une répulsion entre les anions A^- et la surface du catalyseur et cela diminue la photooxydation des acides humiques. Un $\text{pH} < 6,9$ qui conduira à la formation plus de protons que les anions hydroxyles dans la solution et la surface de l'adsorbant serait chargée positivement favorisant l'attraction de plus d'anion [12] et améliorant l'efficacité de la photooxydation des acides humiques. La valeur du pka des substances humiques est généralement limitée entre 3 et 4,5.

Lorsque le pH est supérieur à cette valeur de pKa, il y'a ionisation des groupes carboxyliques et phénoliques présent dans la structure des acides humiques et la charge de la surface de ces derniers sera négative [137]. En conséquence l'accroissement de l'attraction coulombienne entre les surfaces du Mt-Fe chargés positivement et la surface des substances humique augmente la réduction de la concentration des acides humiques.

Par ailleurs la dégradation photocatalytique est initiée par l'attaque de la molécule adsorbée par les radicaux libres OH^\cdot qui dépendent fortement du pH de la solution. Pour des pH acides, la quantité produite d' OH^\cdot augmente, ce qui précipite la dégradation.

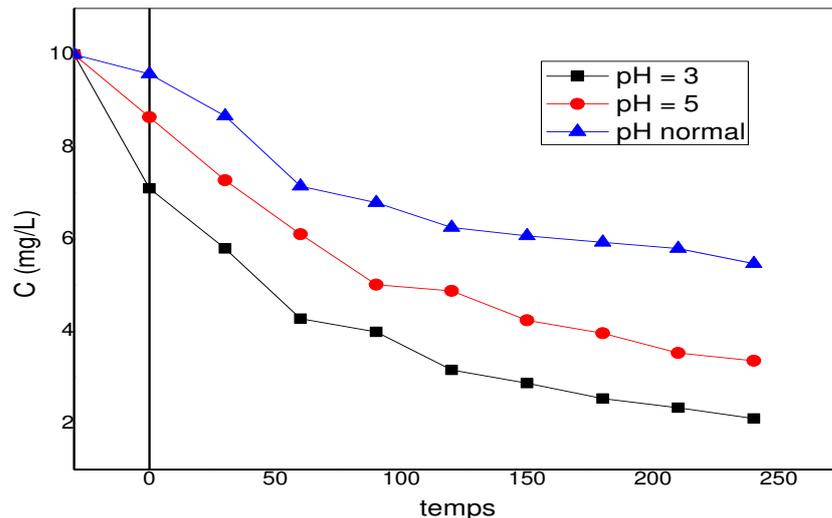


Figure. 5.5 : Effet du pH sur la photodégradation du HA
 ($[HA]_0 = 10 \text{ mg/L}$ et $[Mt-Fe] = 0,05 \text{ g/L}$)

5.3.2. Influence de la masse de catalyseur

La concentration du photocatalyseur est un paramètre fondamental qui affecte la vitesse d'oxydation photocatalytique. Afin d'éviter un emploi excessif du catalyseur, il est indispensable de déterminer la dose idéale pour une élimination optimale de HA [126]. En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse du catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est admissible que jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus de conséquence sur la vitesse : c'est la masse optimale. La concentration à laquelle l'activité photocatalytique atteint la saturation correspond à la quantité maximale de la surface de photocatalyseur irradiée pendant la réaction. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique subit un rayonnement UV. Au-delà de cette teneur, certaines particules jouent le rôle d'écran à leurs voisines, limitant l'activation de ces dernières. Cette concentration dite « optimale » est fonction de nombreux facteurs tels que la nature du polluant, la géométrie du réacteur, la lumière, la distance entre la lampe employée et les particules en suspension et des conditions opératoires.

Les essais de dégradation d'une solution (pH 3) de 10 mg/L, par photocatalyse, ont été réalisés dans le réacteur batch de 2 L avec des doses de catalyseur (0,02, 0,03, 0,05 et 0,5 mg. L⁻¹). Les résultats sont montrés sur figure 5.6.

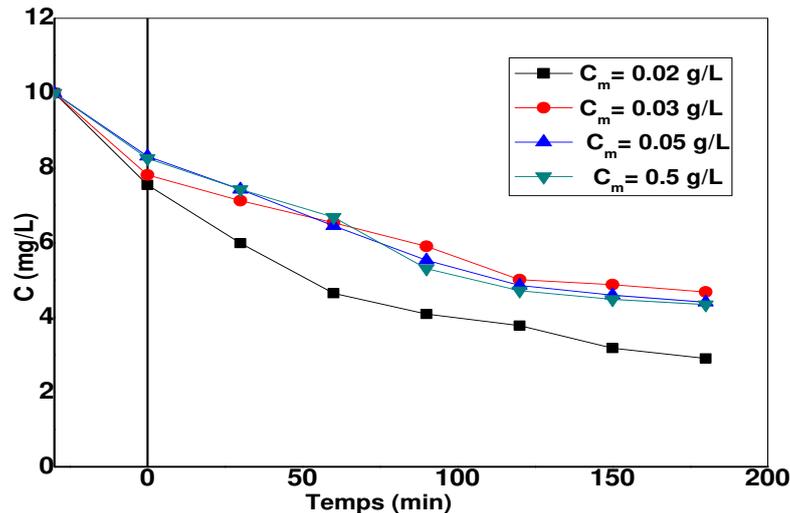


Figure 5.6 : Influence de la masse du photocatalyseur sur la dégradation de HA. (pH =3 et la concentration du polluant 10 mg/L)

Les courbes de la figure 5.6 montrent qu'au-delà de la concentration du catalyseur de 0,02 mg/L il n'y a pas d'effet significatif sur la dégradation du HA par photocatalyse, éventuellement parce que cette dose représente dans ce cas la masse optimale.

Deux facteurs inhibiteurs sont déterminants : l'agrégation des particules de l'argile et l'augmentation de la dispersion de la lumière par les particules de catalyseur [138].

5.3.3. Effet de la concentration initiale en polluant

L'oxydation des composés organiques par photocatalyse dépend aussi de la concentration initiale de ces composés. Si la concentration initiale est trop élevée, le catalyseur peut être saturé, ce qui constitue un facteur d'inhibition de production des radicaux hydroxyles.

Le modèle de Langmuir–Hinshelwood peut également expliquer l'effet de la concentration en polluants sur la vitesse de dégradation. Bien que, plusieurs mécanismes cinétiques sont proposés dans la bibliographie mais la majorité s'accordent de dire que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine limite (cinétique d'ordre 1) puis en devient indépendante et constante (cinétique d'ordre 0).

La vitesse de dégradation des composés organiques est généralement dépendante de la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement : [139]

- Le processus photocatalytique se déroule à la surface du photocatalyseur, donc une forte adsorption des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. Une concentration initiale élevée en polluant implique l'occupation de tous les sites actifs à la surface du catalyseur selon le mécanisme L-H.
- La photogénération et la diffusion des paires e^-/h^+ ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques se réalisent suivant des réactions consécutives. Mais, chaque étape peut être une étape délimitant le processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse d'élimination du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. Par contre, la production de charges est l'étape limitant pour des fortes concentrations. La réaction et la cinétique de dégradation des molécules organiques deviennent indépendantes de la concentration en polluant.
- Les produits intermédiaires obtenus durant le processus photocatalytique changent la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés évolue avec la dose du polluant.

Etude cinétique

Nous avons effectué, un ensemble de tests de photo-oxydation afin de déterminer la constante cinétique du premier ordre de la réaction de photodégradation de HA pour différentes concentration initiales du substrat. Les expériences ont été menées dans les conditions suivantes : le pH initial 3, la concentration de la Mt-Fe fixée à 0,02 g/L et pour quatre concentrations en HA différentes de (5, 10, 15 et 20 mg/L) en présence de la lumière.

Pendant une durée de 3 heures et demi, on procède à des prélèvements d'échantillons et nos résultats sont portés dans la figure 5.7.

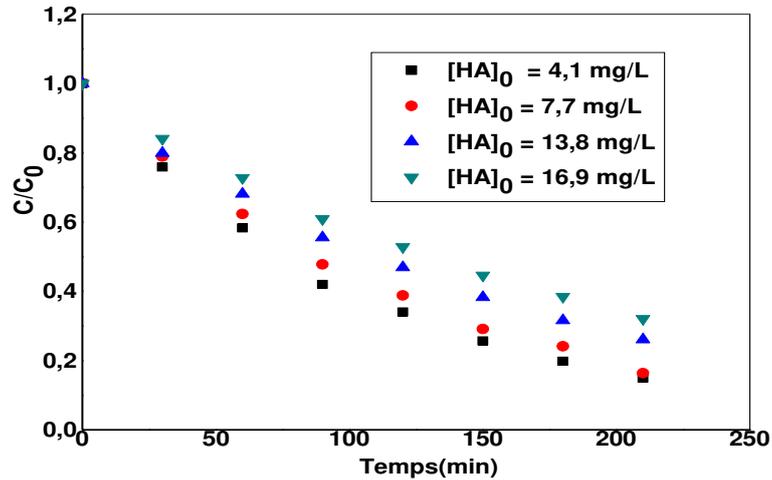


Figure 5.7 : Effet de la concentration initiale des acides humiques sur le taux d'abattement. Conditions : $[Mt-Fe] = 0,02 \text{ g/L}$ et $\text{pH} = 3$

On constate que plus la concentration initiale du composé est élevée plus le temps d'irradiation nécessaire augmente. Par exemple, pour une durée d'irradiation de 30 minutes, l'abattement obtenu à partir d'une solution de concentration initiale de 4,1 mg/L est de 24,1% tandis que cette valeur passe à 15,9% pour une solution de concentration initiale de 16,9 mg/L. Pour interpréter et expliquer la vitesse de dégradation photocatalytique, le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est le plus fréquemment employé. Pour une concentration considérée faible $C_0 < 20 \text{ mg/L}$, nous pouvons choisir le modèle simplifié de L-H du premier ordre; sous de telles conditions, on peut évaluer la constante cinétique K à partir de la droite qui montre la variation de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation (figure 5.8).

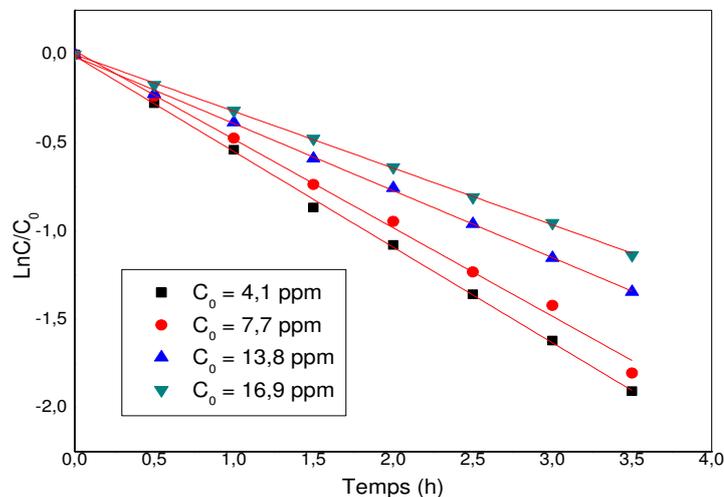


Figure 5.8: Cinétique de la dégradation photocatalytique des acides humiques. Conditions: $\text{pH} = 3$ et $[Mt-Fe] = 0,02 \text{ g/L}$

Nos résultats sont détaillés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Constante de vitesse de la réaction du premier ordre k_{app} et coefficient de corrélation R de la dégradation de HA avec des concentrations initiales différentes.

[HA] ₀ mg.L ⁻¹	K _{app} (min ⁻¹)	R
16,9	0,00536 ± 4,54601 E-5	0,9998
13,8	0,00633 ± 6,53290 E-5	0,9997
7,7	0,00835 ± 2,16706 E-4	0,9980
4,1	0,00903 ± 1,07462 E-4	0,9996

On constate que la vitesse de dégradation augmente quand la concentration de HA s'élève, alors que la constante cinétique apparente K, diminue en valeur avec la croissance de C₀ [59].

5.4. Conclusion

La photocatalyse hétérogène UV/argile pontée au fer offre des résultats encourageants en traitement d'eau polluée par les acides humiques. Elle est cependant très influencée par un certain nombre de facteurs.

Ainsi, dans le cas précis de ce travail, afin d'avoir l'activité photocatalytique la plus appropriée, qui permettra un abattement optimum de la concentration des acides humiques étudiée, il a été indispensable d'œuvrer dans les conditions suivantes :

- La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui requiert l'adsorption du polluant à la surface du catalyseur ;
- opérer en milieu acide pour que l'argile pontée ait une charge de surface qui accroît l'adsorption du polluant sur le catalyseur. Dans le cas de la dégradation de l'eau étudiée, une valeur de pH se rangeant aux environs de 3 s'avère être optimum. Cependant, il semble primordial de vérifier si un compromis n'est pas réalisable. En effet, la mise à pH acide avant le passage dans le réacteur et l'ajustement à pH neutre avant le rejet peuvent

former de grands inconvénients à l'échelle industrielle. De plus, il s'avère fondamental de garantir qu'un pH acide ne modifie pas la surface du catalyseur, diminuant ainsi son efficacité et sa durée de vie ;

Dans ce travail, l'argile pontée au fer a été expérimentée pour mettre au point un matériau alternatif au TiO_2 , actuellement utilisé dans la photocatalyse.

La photocatalyse offre d'importants privilèges (oxydation non sélective, coût réduit du catalyseur, facilité d'application et constitue 'un procédé simple, fiable et efficace).

5.5. Etude de la perméabilité hydraulique

La mesure de la perméabilité hydraulique est un paramètre d'estimation des performances hydrauliques des membranes. Pour vérifier l'intégrité et la performance hydraulique de la membrane d'UF des tests de performance ont été effectués.

5.5.1. Évolutions du flux de perméation en fonction du temps

Les essais d'UF ont été réalisés sur une membrane organique en polyéthersulfone de seuil de 5 kDa (dans la limite inférieure de l'UF). Des solutions renfermant les acides humiques à une concentration de 10 mg/L, ont été utilisées. La pression transmembranaire a été réglée à 2 bars (figure 5.9 a).

On observe que le flux de perméation d'une eau bidistillée reste stable au cour de l'opération (figure 5.9 b). Ce qui correspond au flux de perméation de la membrane de 5 kDa pour une pression de 2 bars.

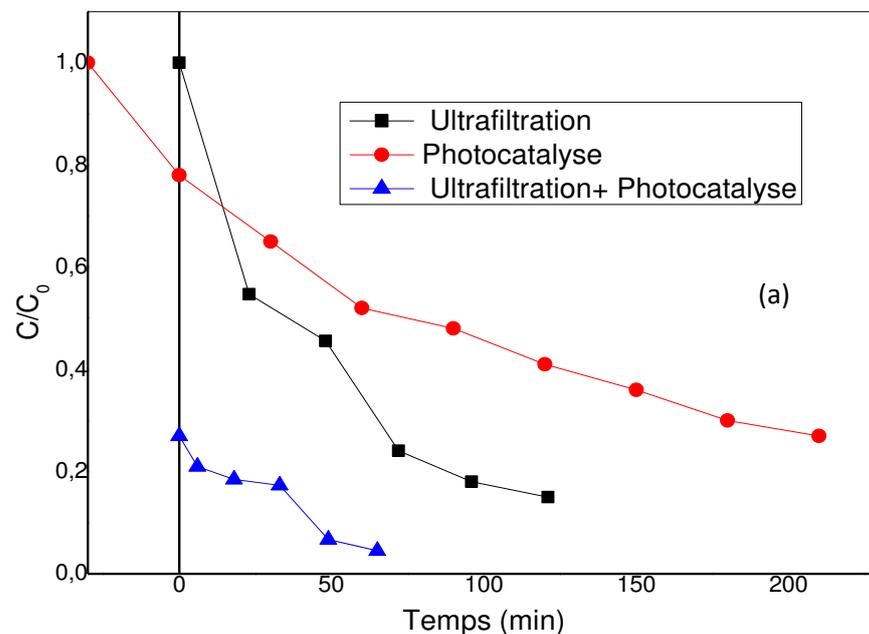
De plus, la perméation d'une eau, polluée par les acides humiques à une concentration de 10 mg/L, entraîne un grand pouvoir colmatant de la membrane, exprimé par une baisse de perméation (d'environ 30,6 %) à partir des premiers instants, pour atteindre par la suite une perte de flux de l'ordre de 63,35% (figure 5.9 b). Proportionnellement au volume du filtrat résultant, les macromolécules organiques se déposent et s'accumulent sur la surface de la membrane, de ce fait il y a formation d'un gâteau qui limite considérablement la perméation.

Le colmatage diminue le rendement des membranes et par conséquent contribue à élever la consommation d'énergie, accroître la fréquence des lavages et à diminuer vraisemblablement la durée de vie des membranes.

5.5.2 Réduction des acides humiques par le couplage de procédés photocatalyse-ultrafiltration

Après optimisation des paramètres opératoires de la photocatalyse, une amélioration de l'UF a été réalisée par le biais du couplage de processus photocatalyse-ultrafiltration. Après 3 heures de traitement par photocatalyse, on prélève des échantillons d'eau polluée par HA pour subir ensuite une ultrafiltration membranaire. La membrane employée possède un seuil de coupure de 5 kDa. La pression transmembranaire appliquée, est de 2 bars.

La perte de flux a atteint 23,71% pour l'eau prétraitée qui a subi une UF. Dans le but d'améliorer substantiellement les flux de perméation on procède au renforcement de l'ultrafiltration par photocatalyse sur une bentonite modifiée. A titre indicatif, l'ultrafiltration seule a réalisé une dégradation de l'ordre de 85% ; en revanche la photocatalyse a eu une performance de l'ordre de 73% et le couplage des deux procédés élimina 95% de l'HA après 65 minutes, ce qui suggère un effet synergique remarquable entre les deux méthodes de traitements.



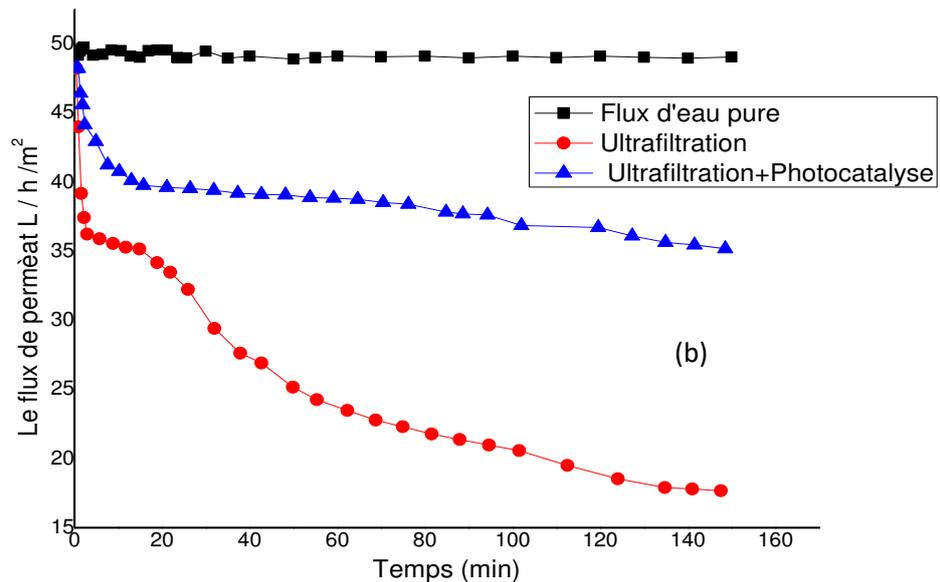


Figure 5.9 : Amélioration des performances de la dégradation photocatalytique couplée avec l'ultrafiltration

5.5.3. Conclusion

Cette étude a permis de démontrer les performances du prétraitement de l'eau polluée par la matière organique. Il faut souligner que, les abattements de la matière organique par le procédé d'ultrafiltration sont de l'ordre de 85%.

Cependant, cet important taux de dégradation est accompagné par des baisses des flux de perméat considérables, pouvant atteindre 63,35%. Des examens à l'œil nu révèlent un dépôt en surface indiquant ainsi une filtration sur gâteau avec un colmatage en surface.

Le renforcement de la technique d'ultrafiltration est donc indispensable pour assurer une qualité standard de l'eau avec des flux de perméat plus grands. Ce but est réalisé grâce au couplage du procédé photocatalytique par une argile modifiée à la technique d'ultrafiltration, pour diminuer le colmatage provoqué pendant l'opération d'ultrafiltration.

5.6. Analyse du plan Box-Behnken

Dans notre étude, nous avons appliqué un plan de Box-Behnken dans les étapes de la réduction des acides humiques, les facteurs pris en compte sont les impacts du pH, la concentration du photocatalyseur et la concentration initiale du

polluant ; sur l'efficacité de la photodégradation des acides humiques, notre objectif reste à maximaliser le rendement.

L'utilisation de ce plan et la méthode des surfaces de réponses (M.S.R) permettent de vérifier l'ajustement de notre modèle quadratique postulé et qui s'écrit selon l'équation (5.4) :

$$R = \alpha_0 + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_{12} X_1 X_2 + \alpha_{13} X_1 X_3 + \alpha_{23} X_2 X_3 + \alpha_{11} X_1^2 + \alpha_{22} X_2^2 + \alpha_{33} X_3^2 \quad (5.4)$$

α_i : coefficient de régression ; R : réponse prédite exprimée en pourcentage, X_1 : valeur codée réduite du pH, X_2 : valeur codée réduite de la concentration du catalyseur, X_3 : valeur codée réduite de la concentration initiale des acides humiques. Les signes des coefficients de régression indiquent, selon qu'ils soient positifs ou négatifs, un effet synergique ou antagoniste sur le taux de dégradation.

Les valeurs réelles et codées des facteurs étudiés sont rapportés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2: Les domaines expérimentaux des facteurs étudiés dans l'optimisation de la photodégradation des acides humiques.

Facteur réel	Symbole	Unité	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (1)
pH	X_1		3	7	11
[Mt-Fe]	X_2	g/L	0,05	0,275	0,5
[HA]	X_3	Mg/L	5	12,5	20

5.6.1. Expérimentation

Pour déterminer la matrice de calcul de notre plan ; ainsi que les coefficients du polynôme du second degré ; on procède à 15 essais, dont trois sont répétés au centre du plan ; et on utilise les fonctions du logiciel adapté, le Design. Expert 7.0.0 qui nous aidera à compléter notre analyse statistique et la validation du modèle. En premier lieu on dresse la matrice d'expériences avec les réponses mesurées ou observées qui sont rassemblées dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Matrice d'expériences.

Essai n°	PH (facteur X ₁)	[Mt-Fe] (facteur X ₂)	[HA] (facteur X ₃)	Réponse mesurée %
1	-1	0	1	83,39
2	0	1	-1	71,45
3	1	0	1	58,59
4	0	1	1	69,01
5	0	-1	-1	81,75
6	0	0	0	70,53
7	-1	-1	0	86,02
8	-1	1	0	84,39
9	0	-1	1	69,38
10	0	0	0	70,60
11	0	0	0	70,23
12	1	-1	0	67,20
13	-1	0	-1	88,01
14	1	0	-1	68,10
15	1	1	0	59,70

5.6.2. Validation statistique du modèle postulé

L'influence des facteurs et la validité du modèle postulé doivent être vérifiées par l'étude des variances (ANOVA) selon les critères statistiques définies par FISHER. La régression multilinéaire a été appliquée dans l'analyse des données expérimentales pour prédire les coefficients du polynôme du second degré ; les réponses prédites seront calculées à l'aide des coefficients des moindres carrés, elles sont utiles comme outil de précision, de prévision et d'optimisation.

Les résultats affichées dans le tableau 5.4 de l'analyse de la variance indiquent que l'effet principal de la régressions est significatif puisque la probabilité de la signification du risque p-value est inférieure à 0,05. Bien évidemment, le calcul de F1(1090,96) a montré qu'il est plusieurs fois supérieure à la valeur de F (0,05 ; 9 ; 5) au niveau de confiance de 95% qui est égale à 4,72. Comme règle pratique, le modèle est statistiquement significatif si la valeur de F est au moins de trois à cinq fois plus grande que la valeur théorique [140]. Le tableau montre que les effets linéaires, synergiques et quadratiques sont significatifs. En effet, les valeurs de p-value de tous les coefficients sont inférieures à 0,05. Le test de

Fisher : $(SC_{\text{ajus}}/V_{\text{ajus}}) / (SC_{\text{exp}}/V_{\text{exp}})$ possède une probabilité de la signification du risque ($p\text{-value}=0,1834$) qui est supérieure à 0,05, ce qui indique que le modèle ne présente pas un manque d'ajustement.

Tableau 5.4 : Analyse des variances (ANOVA).

Source de variation	Somme des carrés	v	Carré moyen	Rapport F	P-value
Régression	1200,86	9	133,43	1090,96	<0,0001
pH : X_1	972,85	1	972,85	7954,37	<0,0001
[Mt-Fe] : X_2	49,01	1	49,01	400,68	<0,0001
[HA] : X_3	104,69	1	104,69	855,99	<0,0001
X_1X_2	8,61	1	8,61	70,43	0,0004
X_1X_3	5,98	1	5,98	48,88	0,0009
X_2X_3	24,65	1	24,65	201,56	<0,0001
X_1^2	27,91	1	27,91	228,24	<0,0001
X_2^2	4,67	1	4,67	38,18	0,0016
X_3^2	6,43	1	6,43	52,57	0,0008
Résidus	0,61	5	0,12		
Défaut d'ajustement	0,53	3	0,18	4,61	0,1834
Erreur pure	0,077	2	0,039		
Total	1201,47	14			

5.6.3. Précision du modèle

Il est nécessaire d'évaluer la précision du modèle pour s'assurer qu'il donne un rapprochement adéquat avec les valeurs observées [141]. D'après les résultats obtenus par le logiciel, on peut affirmer que la valeur $R^2_{\text{ajust}} = 0,998$ est fortement appréciable et reflète la fidélité du modèle à décrire les variations des réponses en fonction des facteurs, le coefficient de détermination $R^2 = 0,9995$ démontre une bonne corrélation entre les valeurs observées et celles prédites par le modèle, ce qui implique que les réponses mesurées sont expliquées à 99,95 %. Idéalement R^2_{ajust} doit être proche de R^2 , leurs valeurs proches de 1 et leurs différences sera meilleur au-dessous de 0,2 [142, 143]. Ces conditions sont en concordance avec nos résultats obtenus et révèle un risque minime d'avoir insérer des termes

insignifiants. Pour étayer notre étude, nous allons diagnostiquer les graphes des paramètres du modèle, afin consolider son adéquation. On notera que les points colorés des graphes suivants, représentent les valeurs des réponses observées selon l'ordre croissant, dans une échelle de couleur s'étalant du bleu au rouge.

La figure 5.10 montre que globalement les points du graphe sont situés sur une ligne droite et signifie une bonne comptabilité entre les valeurs prédites et observées.

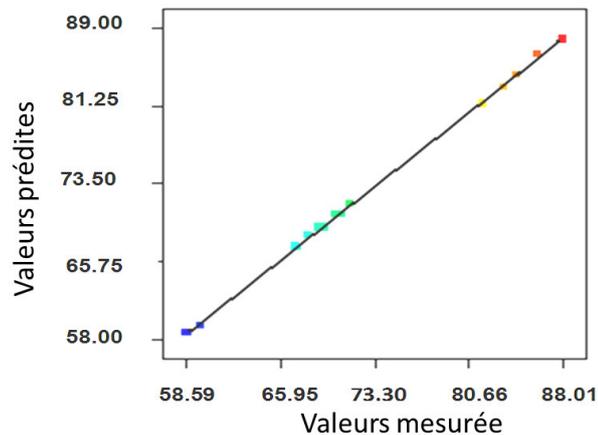


Figure 5.10 : Courbe des valeurs observées en fonction des valeurs prévues du rendement de la photodégradation des acides humiques.

La figure 5.11 mis en évidence une distribution normale des résidus, vue que tous les points sont presque alignés et signifie qu'on n'a pas rencontré un problème de normalité avec le plan choisie [144].

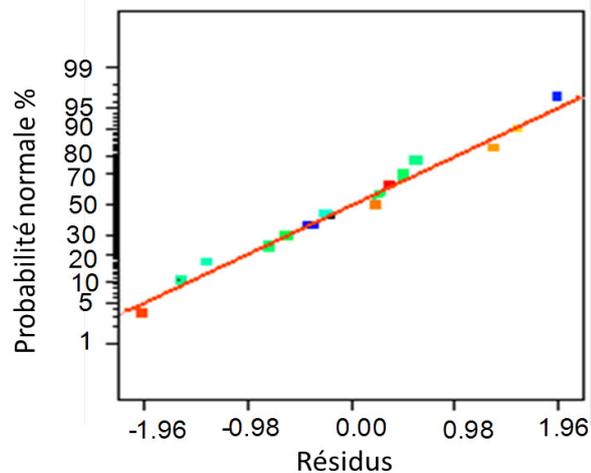


Figure 5.11 : Distribution normale des résidus

La figure 5.12 indique que les valeurs des résidus, en fonction des valeurs prédites sont faibles et se situent dans l'intervalle $[-3,5 \ 3,5]$, par conséquent les valeurs prédites sont convenables [144]. En plus le graphe atteste que tous les points sont disposés au hasard sans qu'apparaisse une relation entre les valeurs des résidus et des réponses prédites.

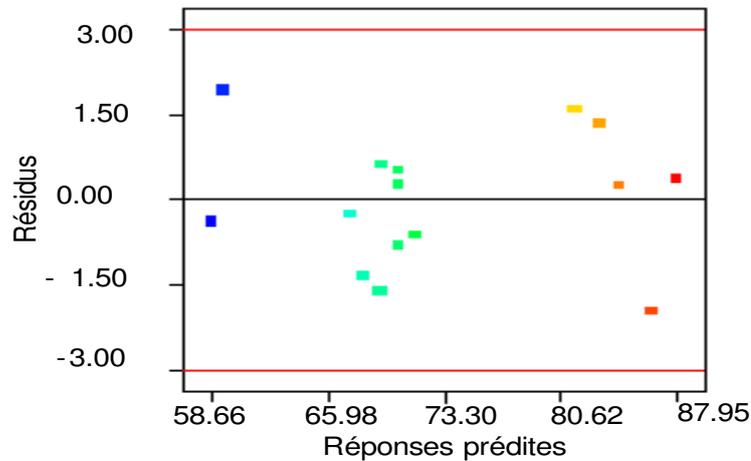


Figure 5.12 : Diagramme des résidus en fonction des réponses calculées

La figure 5.13 confirme que tous les essais présentent des résidus dans les normes statistiquement acceptables, d'où on a aucune mesure aberrante ou à rejeter. On pourra affirmer ; d'après ces constatations que le modèle est fiable, cela nous permet de se fier au polynôme du second degré pour étudier les surfaces de réponses et les courbes d'isoréponses [145].

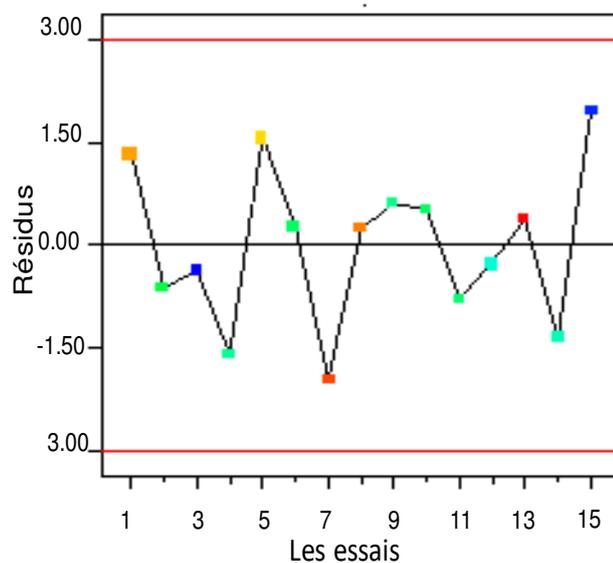


Figure 5.13 : Diagramme des résidus en fonction des essais

5.6.4. Modèle mathématique retenu

Le modèle mathématique adopté est donné par les équations suivantes respectivement en variables codées et réelles :

$$R = +70,45 - 11,03 \times X_1 - 2,48 \times X_2 - 3,62 \times X_3 - 1,47 \times X_1X_2 - 1,22 \times X_1X_3 + 2,48 \times X_2X_3 + 2,75 \times X_1^2 + 1,12 \times X_2^2 + 1,32 \times X_3^2 \quad (5.5)$$

$$R = +70,45333 - 11,02750 \times \text{pH} - 2,47500 \times m - 3,61750 \times C - 1,46750 \times \text{pH} \cdot m - 1,22250 \times \text{pH} \cdot C + 2,48250 \times m \cdot C + 2,74958 \times \text{pH}^2 + 1,12458 \times m^2 + 1,31958 \times C^2 \quad (5.6)$$

5.6.5. Étude des surfaces de réponses

Les surfaces de réponses, nous procurent une vue claire des effets des facteurs sur la variation du taux de photodégradation des acides humiques [146]. On trace les surfaces de réponses en maintenant un facteur à son niveau central [X_1 , X_2 ou $X_3 = 0$] et les valeurs des deux autres facteurs varient dans l'intervalle [-1,1].

D'après les figures 5.14 et 5.15, il est évident que la valeur du pH est la plus signifiante dans la réduction du polluant, si on prend X_2 ou $X_3 = 1$, on remarque que la photodégradation diminue de 84,34 jusqu'à 59,34% et respectivement de 83,15 jusqu'à 58,6%, lorsque la valeur du pH augmente de 3 à 11. La valeur du pH induit un effet antagoniste sur le rendement.

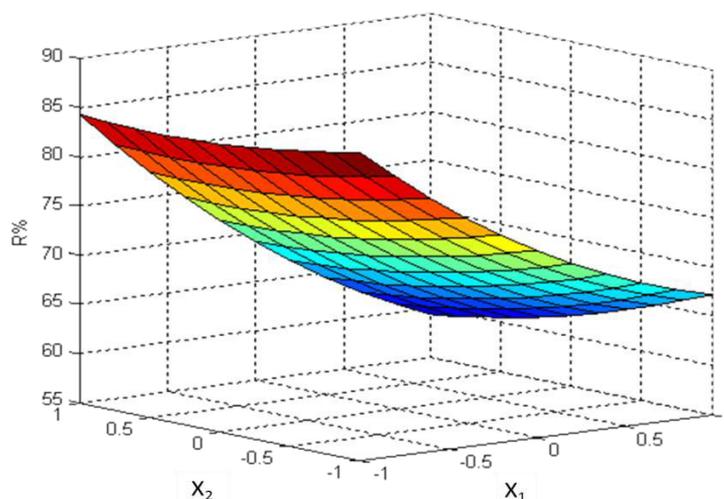


Figure 5.14 : Effet du pH et de la concentration en Mt-Fe sur le % de photodégradation de HA

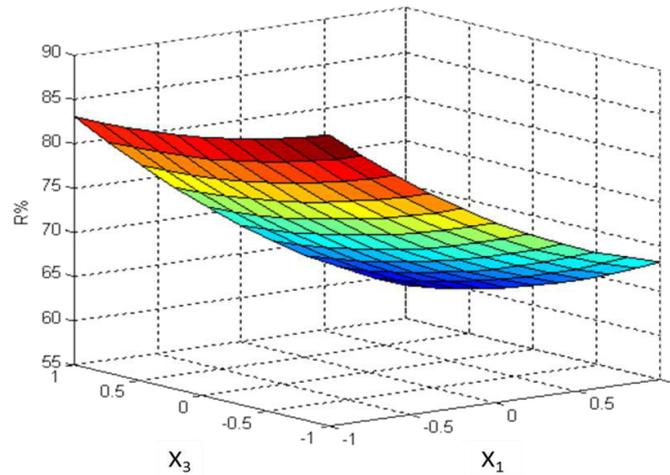


Figure 5.15 : Effet du pH et de la concentration en HA sur le % de photodégradation de HA

En outre on peut observer que le pourcentage de réduction des acides humiques augmente légèrement de 83,34 à 86,36% avec la diminution de la concentration du Mt-Fe de 0,5 à 0,05 g/L, la valeur du pH étant fixé au niveau bas. (figure.5 14)

La même allure se présente dans le graphe de la figure 5.15. La figure 5.16, exhibe l'effet de la concentration initiale du catalyseur et des acides humiques sur le taux de réduction de ce dernier quand le pH demeure constant au niveau central. Le rendement augmente de valeur avec la décroissance de [Mt-Fe] et [HA], cela est attribué entre autre à la turbidité qui empêche la lumière à pénétrer.

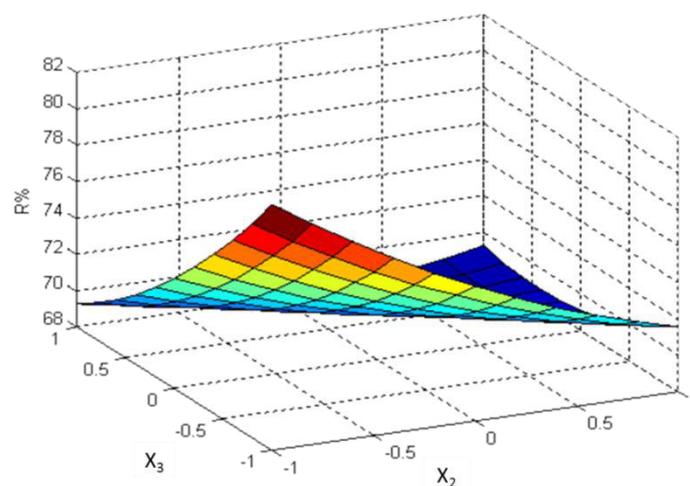


Figure 5.16 : Effet de la concentration de la Mt- Fe et de la concentration en HA sur le % de photodégradation de HA

5.6.6. Étude des interactions

Les contours des isoréponses sont réalisés par des coupes parallèles aux plans. On fixe une valeur de la réponse et on étudie l'influence de deux facteurs sur la variation de celle-ci, le troisième est maintenu au niveau zéro. La forme des contours des courbes isoréponses, elliptiques ou circulaires indique combien l'interaction entre les facteurs est importante ou négligeable [147]. Les figures 5.17 et 5.18 dénotent une concrète interaction entre X_1 et X_2 ; aussi X_1 et X_3 . Les contours de la figure 5.19 sont presque linéaires, et on peut conclure à une forte interaction entre X_2 et X_3 , ce qui vérifie les résultats de l'ANOVA. Dans notre cas tous les facteurs ont une interaction mutuelle signifiante sur la variation de la réponse.

À l'aide du profil d'isoréponses, nous pouvons également envisager différentes solutions relatives aux conditions opératoires. L'interprétation des isoréponses aboutie au fait que l'objectif d'obtenir un appauvrissement acide supérieur à 83% est atteint. Peut-on faire mieux ? Pour le savoir, il faut employer des outils d'aide à l'optimisation des conditions expérimentales. Notre prochaine étape est d'explorer les essais qui conduisent à un appauvrissement acide encore plus élevé.

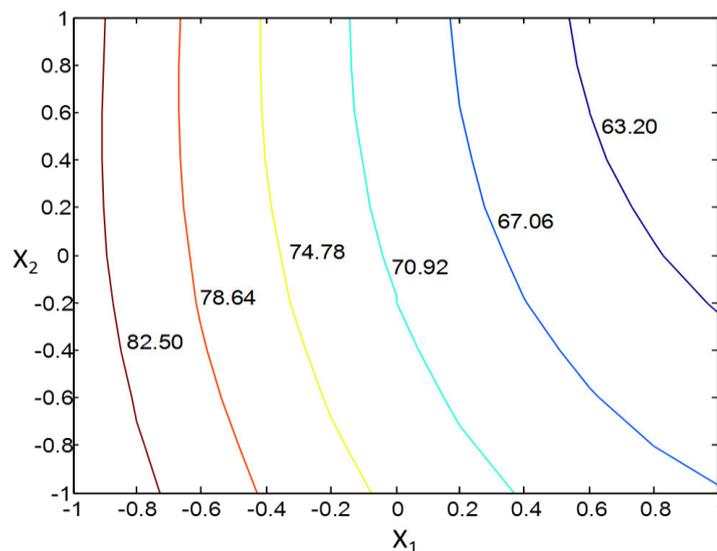


Figure 5.17 : Courbes d'isoréponses dans le plan "pH * [Mt-Fe]"

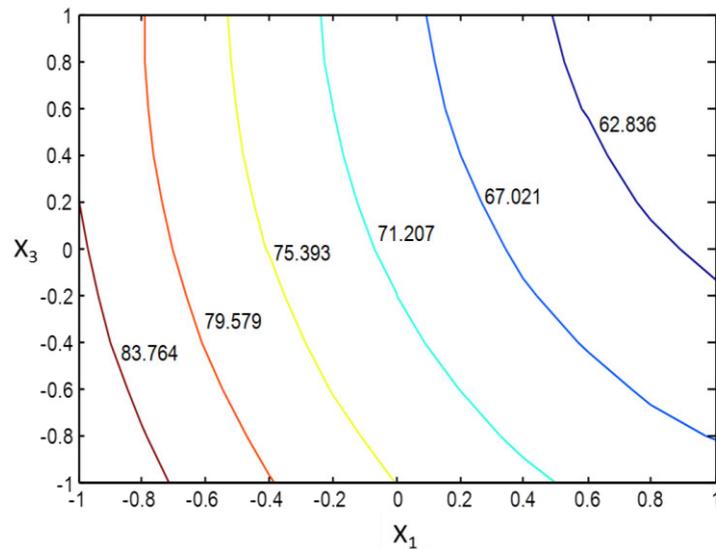


Figure 5.18 : Courbes d'isorréponses dans le plan "pH * [HA]"

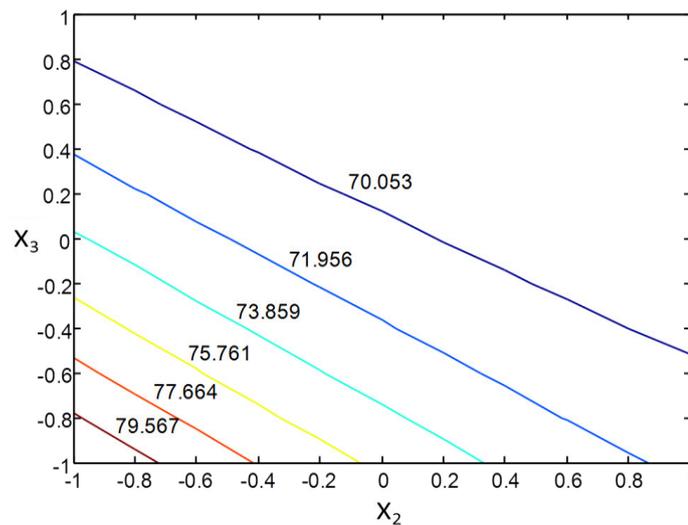


Figure 5.19 : Courbes d'isorréponses dans le plan "[Mt -Fe] * [HA]"

5.6.7. Optimisation

Pour chercher notre optimum, qui correspond à une valeur maximale de la réponse, parmi toutes les combinaisons possibles issues des valeurs variables de nos facteurs dans le domaine d'étude, nous œuvrons avec l'outil de la fonction de la désirabilité, disponible dans le logiciel. Cet outil est indiqué pour optimiser les conditions opératoires, en se servant des critères de décision. La réponse désirable (maximale) correspond à une valeur ($d=1$) de la fonction. Les valeurs optimales des facteurs obtenus sont présentées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Désirabilité et coordonnées du maximum de la réponse
(pourcentage en rendement (HA))

Variables	Facteurs	Valeurs codes	Valeurs réelles
X ₁	pH	- 1	3
X ₂	[Mt-Fe]	- 0,93	0,0158 g/L
X ₃	[HA]	- 0,98	5,15 mg/L
R	Dégradation du HA %		92,06 %

5.6.8. Points tests

Cette étape consiste à réaliser des essais de contrôle sous les conditions optimales en vue de confirmer ces prévisions. Les résultats mentionnés dans le tableau 5.6 montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les réponses prédites et celles mesurées, le modèle est validé.

Tableau 5.6 : Valeurs prédites et expérimentales pour le point test

Point expérimental	Réponse prédite	Réponses mesurées		
		Essai n ^o	Valeurs	Moyenne
X ₁ = - 1 X ₂ = - 0,93 X ₃ = - 0,98	92,017 ± 0,39 %	1	91,6 ± 0,2%	91,913%
		2	92,1 ± 0,2%	
		3	92,4 ± 0,2%	

5.6.9. Conclusion

La présente étude sert à démontrer l'utilité et l'efficacité de la photocatalyse sur la réduction des acides humiques. Sous les conditions optimales définies par une valeur du pH = 3, [Mt-Fe] = 0,0158 g/L et [HA] = 5,15 mg/L, 92,06 % de rendement fut atteint. Le plan Box-Behnken, associé avec la méthode des surfaces de réponses, réduit considérablement la durée des expériences et optimise les conditions opératoires pour l'obtention d'un rendement maximal et visualise les interactions entre les facteurs.

Selon l'analyse des variances, les termes du polynôme quadratique sont significatifs. Les résultats graphiques exploités, approuvent l'ajustement du modèle et ses paramètres respectent les normes statistiques. On peut conclure, que les niveaux bas des facteurs favorisent l'élimination des acides humiques.

5.7. Dégradation des acides humiques par photocatalyse dans le réacteur R2

5.7.1. La photolyse

La photolyse directe, est une irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, pour que l'énergie des photons soit absorbée dans le milieu, notamment par les contaminants à dégrader. En effet, à cause de leur capacité à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées [135].

Dans le but d'apprécier une éventuelle photosensibilité des acides humiques, des essais ont été réalisés avec circulation de la solution d'acides humiques dans le réacteur photocatalytique sous irradiation UV, avec une variation de pH (acide et basique). Ces expériences sont accomplies pour s'assurer que le polluant est faiblement photosensible et que la dégradation n'est pas considérable en présence d'UV uniquement.

La figure 5.20 schématise les résultats de dégradation par photolyse des acides humiques. Comme le révèle cette figure les acides humiques sont des composés très peu photolysables.

Effectivement, ils ne sont pas dégradés (ou très lentement) par photolyse en employant une lampe 24 watts. L'abattement obtenu est inférieur à 31% après 270 minutes d'irradiation pour un pH = 2.

Ces résultats trouvés sont différents par rapport à ceux publiés par les auteurs Jae-Kyu Yang, Seung-Mok Lee (2006) [148] qui ont remarqués que la dégradation des acides humiques par photolyse directe était environ 7% au bout de 30 minutes, cependant aucune variation n'a été remarquée par la suite.

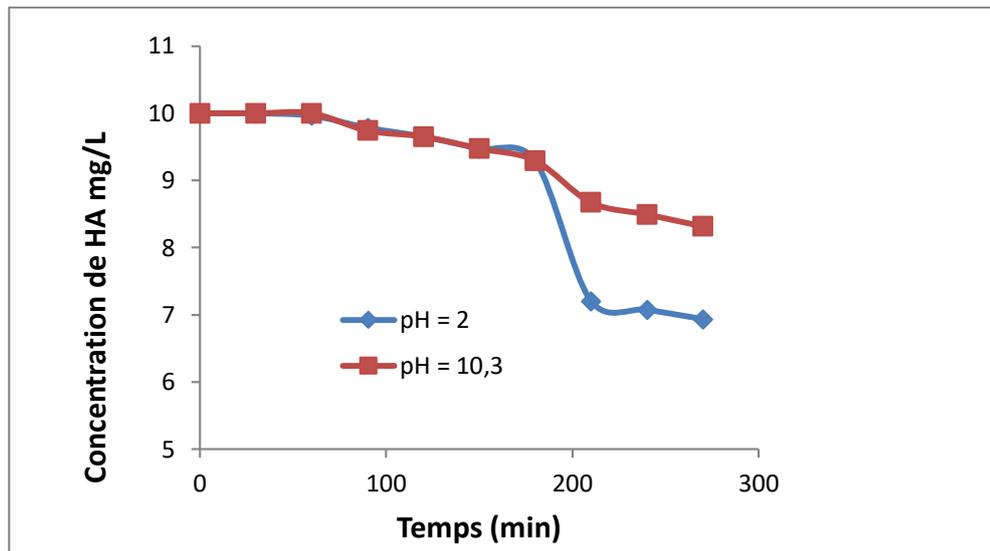


Figure 5.20 : Photolyse des acides humiques en fonction du pH de la solution
 $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, débit de circulation 40 mL/min

5.7.2. Etude du phénomène d'adsorption

Dans la bibliographie, les procédés photocatalytiques intègrent une étape d'adsorption, dans l'obscurité, durant laquelle le composé ciblé est déplacé depuis la matrice jusqu'au photocatalyseur pour s'y adsorber. Après un certain temps, l'équilibre d'adsorption est obtenu et la concentration ne change plus tant que la réaction photocatalytique ne démarre pas (mise en œuvre du rayonnement UV).

La solution circule pendant 1 heure et demi dans le réacteur photocatalytique avec la lampe UV éteinte, dans le but d'évaluer les phénomènes d'adsorption. Cette opération permet de s'assurer que la réduction de la concentration découle d'une simple adsorption.

Le taux d'adsorption optimale atteint la valeur de 42,17% (voir figure 5.21). Il s'agit d'une proportion élevée en comparant à d'autres substrats tels que le phénol qui a moins de 5% d'adsorption [57]. En comparaison au phénol les acides humiques sont caractérisés par une adsorption plus importante.

Ceci est justifié par la taille des acides humiques relativement plus grande et le nombre des groupes fonctionnels. Bien cerner le phénomène d'adsorption permet d'interpréter le comportement du couple photocatalyseur/acides humiques lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers [57].

5.7.3. Influence du pH

La littérature s'accorde à confirmer que la valeur du pH est incontestablement le facteur le plus important dans le processus de photocatalyse [149]. C'est pour cette raison que des essais ont été effectués pour déterminer une valeur de pH où la réaction de dégradation était fortement précipitée. Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans la figure 5.21.

Ainsi, l'évolution de la dégradation a été notée à pH = 2, à pH = 4, à pH = 7 et à pH normal, c'est-à-dire à pH = 10,9. La solution à traiter est fixée au pH de consigne et circule pendant 3 heures et demie dans le réacteur photocatalytique. La valeur du pH est fixée à l'aide d'une solution de HCl 1N ou sauf lorsque l'essai est produit à pH normal. Deux niveaux de pH (2 et 4) ont été testés afin d'estimer un possible effet de l'acidité sur les performances de la photocatalyse.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution acidifiée à pH = 2. En effet, les essais montrent que la différence entre la photodégradation de la solution à pH = 2 et celle de la solution à pH normal est appréciable. Les résultats obtenus représentés sur la figure 5.21, montrent que pour un pH = 2 un taux d'adsorption de 41,72% est obtenu au bout de 90 minutes et un taux de dégradation de 44,93% est enregistré sous une irradiation UV pendant 120 minutes.

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant pendant une réaction photocatalytique est généralement difficile à expliquer car il va interagir sur différents paramètres. En solution, le pH a un effet sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés quand il est question de particules en suspension [150].

Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique (*zero point charge* en anglais), le pH_i (ou pH_{zPC}). Le point isoélectrique (pH_i) est le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle, dénommé Point de Charge Zéro ou point isoélectrique (pH_{PZC}).

On a évalué les valeurs de ce potentiel PIE des montmorillonites à piliers de fer à 6,9. Les argiles ont, en effet, une charge négative à leur surface et ce pour des pH > PIE [151] et [38].

Ce résultat est similaire à celui du pHi du TiO₂ qui est un amphotère. Le point de charge zéro du TiO₂ P25 est égal à 6,8. La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6,8), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6,8) [150].

A faibles valeurs de pH, l'existence de charges positives sur la bentonite pontée aide l'adsorption des acides humiques chargés négativement, bien qu'à des valeurs plus grandes de pH, l'interaction électrostatique entre les charges négatives sur les argiles pontées et les acides humiques produit un effet de répulsion entre les acides humiques et les argiles pontées.

L'accroissement des charges négatives entre l'adsorbant et l'adsorbat provoque la diminution de l'adsorption. La modification de charges présentes à la surface du catalyseur agit sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface du catalyseur, cette étape est essentielle pour que la réaction photocatalytique se produise.

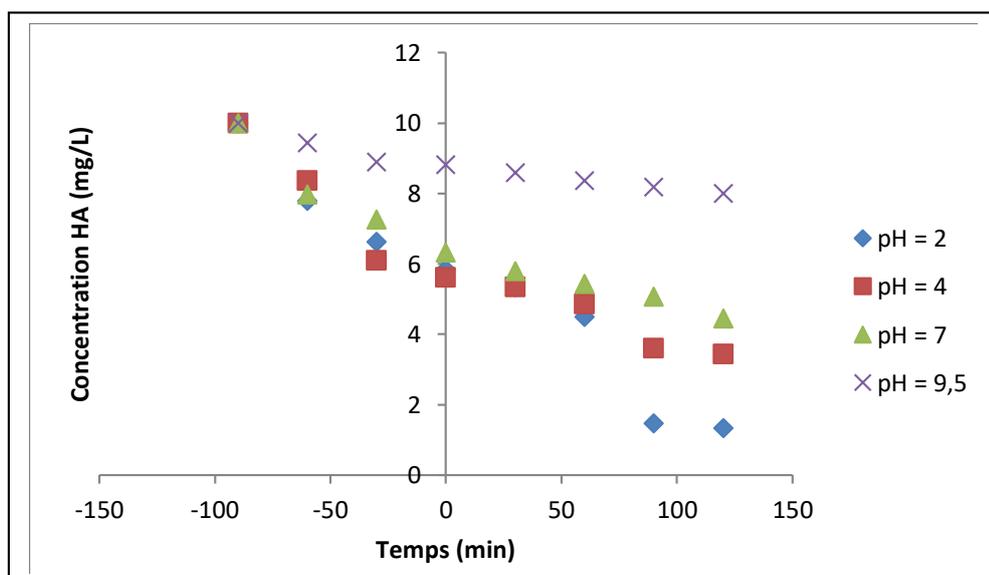


Figure 5.21 : Influence du pH sur la photodégradation des acides humiques. Concentration du catalyseur 1g/L, débit de circulation 5 L/h

5.7.4. Effet de la teneur en argile pontée

La concentration de l'argile en suspension est un facteur qui a un impact considérable sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Une optimisation de la quantité de catalyseur a été élaborée dans le but de mieux étudier l'influence de ce paramètre sur la réaction de photodégradation.

Dans le cas de l'argile pontée, on procède à la variation de sa teneur massique de 0,05 à 1 (g/L) par litre et sous une irradiation d'une lampe 24 Watts. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.22.

Dans l'objectif de bien illustrer le phénomène étudié, nous avons tracé la courbe de variation de l'efficacité de la photodégradation obtenue après 210 min de traitement, en fonction de la concentration de l'argile pontée (figure 5.23).

La figure 5.23 montre clairement que l'efficacité de la de la photodégradation du HA après 210 minutes de traitement, augmente de façon progressive dans l'intervalle 0,05 à 0,15 g/L de l'argile pontée. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration du photocatalyseur entraîne l'augmentation de la quantité des radicaux hydroxyles produits. Par contre, au-delà de 0,15 g de l'argile pontée, l'efficacité de la disparition de HA reste inchangée.

Ceci peut être argumenté, par le fait qu'en général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est relative à la masse du catalyseur. Cependant en photocatalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci dépend de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales.

En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules créent un écran à leurs voisines, évitant de ce fait l'activation de ces dernières [152].

La teneur massique optimale atteinte est de 0,15 g/L de l'argile pontée. Cette teneur permet d'obtenir un taux de photodégradation de HA de l'ordre de 57,29% après 2 h d'exposition à la lumière UV.

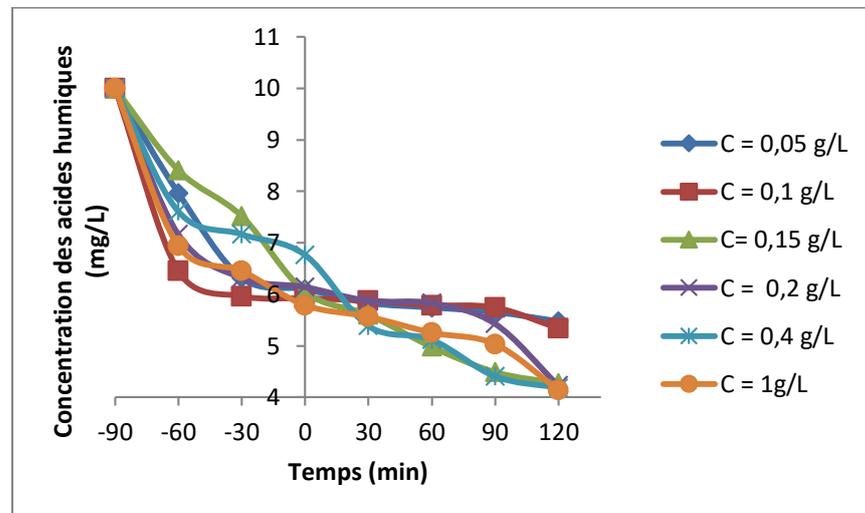


Figure 5.22 : Influence de la concentration du photocatalyseur sur la réduction des acides humiques. (pH = 2 et débit de circulation 5 L/h)

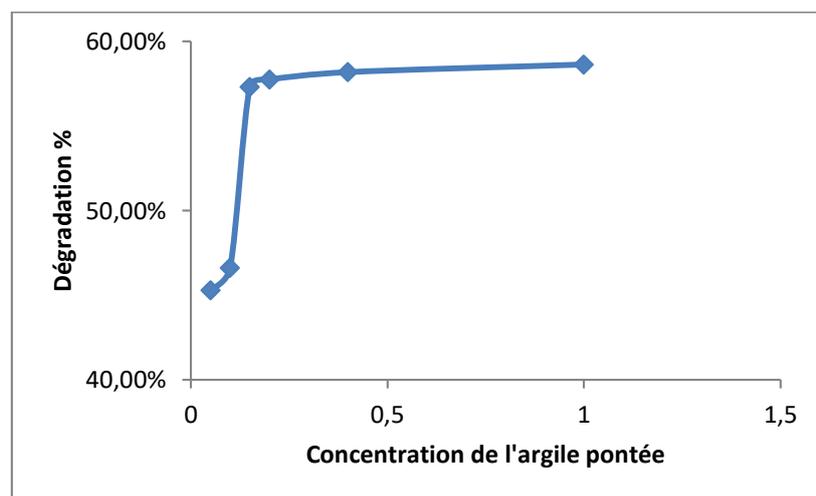


Figure 5.23: Taux de photodégradation après 210 minutes de traitement en fonction de la concentration de l'argile.

5.7.5. Influence du débit

La pompe qui fait partie du montage permet des variations du débit de recirculation de la solution traitée. Le flux de la solution pénétrant dans le réacteur irradié par les photons de la lampe peut varier de 5 à 40 mL/min. L'influence du débit sur les cinétiques de traitement est une indication intéressante pour le

dimensionnement d'un procédé de traitement photocatalytique. La concentration initiale des acides humiques est fixée à 10 mg/L. La figure 5.24 donne les cinétiques de dégradation des acides humiques obtenues avec des débits de recirculation étudiés. Les courbes tracées ont une allure identique. Quand on augmente le débit de recirculation, on augmente la vitesse du fluide dans le réacteur et de ce fait la turbulence. La turbulence du fluide favorise le transfert de masse au sein de la solution et en conséquence le transfert des molécules des acides humiques à la surface du catalyseur.

Le changement de débit peut générer une différence de turbulence suffisante pour changer la mise en contact du polluant et du catalyseur. Afin de comprendre pourquoi le débit n'a pas eu d'impact dans la gamme de variation examinée, le nombre de Reynolds a été calculé dans le réacteur. Le nombre de Reynolds définit la nature du régime d'un écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent) dans une canalisation. Il indique le rapport entre forces d'inertie et forces visqueuses qui se forment dans le fluide. Le nombre de Reynolds est un nombre sans dimension dont l'expression est la suivante :

$$Re = \rho Vh\mu^{-1} \quad (5.7)$$

Avec :

ρ : masse volumique de l'eau (kg/ m³)

μ : Viscosité dynamique de l'eau (kg.s⁻¹.m⁻¹)

V : vitesse de l'eau (m/s)

h : dimension caractéristique de la géométrie de l'écoulement (diamètre dans le cas d'une canalisation ou d'un tuyau de section circulaire).

A 25°C le rapport $\rho \mu^{-1}$ de l'eau a une valeur de $1,116 \cdot 10^6$ s/m². Le réacteur a un diamètre de 0,6 cm. A partir de ces caractéristiques on calcule les vitesses d'écoulement correspondantes aux débits que l'on a testés :

$$V(5 \text{ mL/min}) = 0,003 \text{ m/s}$$

$$V(40 \text{ mL/min}) = 0,0236 \text{ m/s}$$

D'où il vient :

$$Re (5 \text{ mL/min}) = 20,088$$

$$Re (40 \text{ mL/min}) = 158,026$$

Si le nombre de Reynolds est inférieur à 2000, on est dans le cas d'un écoulement laminaire. Le contact entre polluant et catalyseur n'est pas amélioré à débit de 40 mL/min par rapport au débit de 5 mL/min. Il est nécessaire d'augmenter le débit du fluide au-delà de 506,71 mL/min pour transformer le régime d'écoulement dans le réacteur. Dans l'intervalle d'étude relatif au débit observé, ce paramètre n'a qu'une légère influence sur les cinétiques de photodégradation. Il est intéressant d'utiliser un débit de recirculation faible pour la raison suivante : un débit élevé générerait une surconsommation énergétique de la pompe [153].

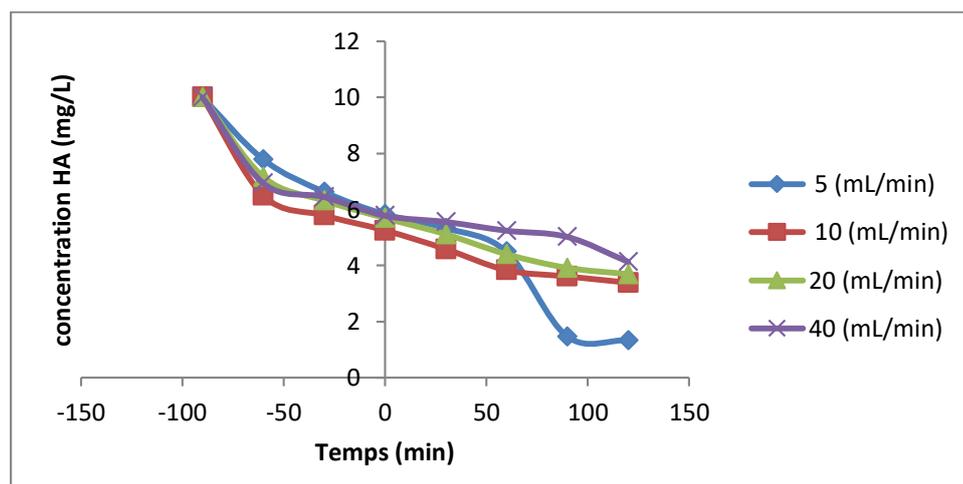


Figure 5.24 : Effet du débit sur la photodégradation de HA. pH = 2, la concentration du catalyseur 0,15 g/L

5.7.6 Conclusion

Cette étude, a eu pour but d'étudier l'effet de la photolyse puis l'impact des différents paramètres opératoires dans la réduction des acides humiques par photocatalyse dans le réacteur R2. Les résultats ont montrés que les acides humiques sont peu photolysables en lumière UV. En effet on a obtenu une dégradation inférieure à 31% après 270 minutes d'irradiation pour un pH = 2. Dans l'obscurité, le taux d'adsorption est relativement élevé avec une proportion optimale atteignant une valeur de 42,17%. Le pH a joué un rôle important sur la photodegradation des acides humiques. Les résultats indiquent clairement que cette réaction est favorisée en présence d'une solution acidifiée à pH = 2 avec un taux de dégradation de 44,93% obtenu après 120 minutes sous irradiation UV.

D'après Les résultats obtenus , il existe Une teneur massique optimale de 0,15 g/L de l'argile pontée correspondant à un taux de photodégradation de HA de l'ordre de 57,29% après 2 h d'exposition à la lumière UV et au-delà de laquelle les performances photocatalytiques n'augmentent plus. Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur. A l'issu de ce travail, nous pouvons conclure aussi que dans l'intervalle d'étude et selon la configuration utilisée du réacteur à recirculation R2, le débit ne joue pas un rôle important dans les cinétiques de photodégradation.

5.8. Comparaison entre les deux réacteurs

Des recherches ont démontré que la photocatalyse est un phénomène de surface. Elle dépend de la surface d'irradiation et de la quantité du catalyseur employé. La conception d'un réacteur ou d'une série de réacteurs pour dépolluer des grands volumes d'eau doit prendre en compte l'augmentation de leurs surfaces exposée à la lumière.

Pour chaque réacteur une série de tests a été réalisé en tenant compte de la surface du photocatalyseur irradiée (R1 ou R2).

Dans nos essais, l'intensité lumineuse fournie par les réacteurs est identique et la concentration des acides humiques en entrée du réacteur est de 10 mg/L.

Pour bien montrer l'effet de la géométrie du réacteur, il est nécessaire de comparer la photodégradation des acides humiques dans les deux réacteurs avec une seule de ses dimensions de base qui change. Les résultats montrent que l'efficacité photocatalytique dans le réacteur R1 est appréciable.

Il est laborieux cependant de comparer les performances de ces deux réacteurs. La première différence a remarquée, c'est d'abord le mode de fonctionnement. Le premier réacteur est un batch, tandis que l'autre est un réacteur à circulation. La nature des sources d'irradiation est semblable. Le flux radiant est le même dans les deux cas.

Le rendement du taux de dégradation est plutôt important dans le réacteur R1 aussi, il serait le choix le plus judicieux.

CONCLUSION GENERALE

Ces dernières années les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont suscités beaucoup d'intérêt dans le cadre du traitement de l'eau en tant que technique d'élimination de micropolluants.

C'est aussi un procédé propre à énergie renouvelable et s'inscrit dans une vision de développement durable. Le but principal de notre travail est d'étudier la possibilité de combiner la photocatalyse à l'ultrafiltration avec la suppression de l'étape finale de filtration (nécessaire lors de l'utilisation d'un catalyseur en suspension). Dans ce contexte, nous avons utilisé deux réacteurs simples sur lesquels nous avons testé l'argile pontée. Les acides humiques ont été choisis comme polluant organique modèle. La photodégradation des acides humiques par l'argile dans deux réacteurs de laboratoire, a été examinée.

Au terme de ce travail, nous avons constaté une photodégradation acceptable des acides humiques dans les solutions utilisées. L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que:

- La dégradation photocatalytique des HA est corrélée avec leur adsorption sur le catalyseur.
- La concentration initiale du catalyseur et des acides humiques influe sur à photodégradation.
- Le pH est un paramètre à prendre en considération. Le rendement est optimum à des valeurs de pH égal à 3.

Il a été assez difficile de comparer « objectivement » des appareils de conceptions différentes et de volumes irradiés variables. Le paramètre qui peut être considéré dans la comparaison est le rendement énergétique, ou la quantité d'énergie électrique nécessaire dans la production de photons pour dégrader une quantité donnée d'acides humiques.

Les résultats de notre étude sont prometteurs dans le développement des procédés photocatalytiques de traitement d'eau et d'effluents aqueux. Ils ont permis la mise en service d'un nouveau photocatalyseur testé au laboratoire.

En perspective, de nouvelles études pourront être consacrées exclusivement au développement et à l'optimisation d'un procédé à échelle industrielle. Le développement de l'application industrielle de la photocatalyse est encouragé grâce à ses avantages non négligeables (oxydation non sélective, faible coût du catalyseur, facilité de mise en œuvre et représente un procédé simple, fiable et efficace.

La photocatalyse utilisant une lampe (UV-A) est très consommatrice d'énergie. L'utilisation de l'énergie solaire peut limiter sûrement ces frais énergétique, mais aux dépend d'une augmentation très importante du temps d'irradiation.

Comme perspectives sur le plan pratique, ce travail pourrait être poursuivi sur des effluents réels et éventuellement en utilisant d'autres POA (ultrasons, bombardement d'électrons, Fenton et photo-Fenton, ...).

L'opération photocatalyse-UF est caractérisée par un colmatage de la membrane d'UF moins important que celui obtenu par l'UF seule. En effet, après avoir atteint un état quasi stationnaire, la variation du flux de perméation dans le temps reste pratiquement constante. L'application des deux procédés de photocatalyse et d'UF reste encourageante en termes de réduction de la matière organique. Afin d'améliorer le pourcentage d'abattement de la matière organique d'autres recherches doivent être envisagés.

Au cours de ce travail, la méthode des plans d'expériences a été appliquée pour déterminer l'influence des paramètres réactionnels tels que : le pH du milieu, la concentration du catalyseur et la concentration de HA sur le rendement de la réaction de photodégradation.

Nous avons ainsi développé une analyse quantitative (RSM) s'appuyant sur la construction et l'analyse des surfaces de réponses. Nous avons adopté un plan

de Box-Behnken, basé sur un modèle du second degré. Le taux de photodégradation a été ainsi modélisé en fonction de ces trois facteurs. D'après les analyses statistiques, le modèle obtenu est significatif, vu que la probabilité de la signification du risque p-value est inférieure à 0,05 et il y'a une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées, $R^2 = 99,95 \%$. et $R^2_{ajus} = 99,8\%$

La détermination des conditions optimales, réalisée par l'outil de la fonction de la désirabilité, a permis de trouver la valeur optimale de la réponse, $R = 92,06 \%$ Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : $pH = 3$, $[Mt-Fe] = 0,0158 \text{ g/L}$, $[HA] = 5,15 \text{ mg/L}$.

La modélisation et l'optimisation par cette méthodologie ont été réalisées grâce aux logiciels Design Expert 7.0.0 et Matlab.

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

A	: La surface spécifique de l'échantillon
A	: Valeur codée réduite du pH
AMW	: Poids moléculaires apparent
AOP	: Les procédés d'oxydation avancés
APANFs	: Les fibres polyacrylonitrile d'Amine
AY 36	: L'acide yellow 36
B	: Valeur codée de la concentration du catalyseur,
B.E.T	: Brunauer, Emmett et Teller
C	: Valeur codée réduite de la concentration initiale de l'acide humique.
CA	: Charbon actifs
CMR	: Les réacteurs catalytiques membranaires
C _n TAB	: Agents tensioactifs cationiques
CuK α	: Longueur d'onde anticathode de cuivre
C ₀	: Concentration initiale
DBPs	: Les sous-produits de désinfection
DCO1	: Les molécules difficilement dégradables
DOM	: La matière organique dissoute
DRX	: Diffraction des rayons X
E	: Encombrement de la molécule de gaz
ENOF	: Entreprise Nationale de substances utiles et des produits non ferreux
F, F1	: F de Fisher-Snedecor
HA	: Acide humique
HAAs	: Les acides halos acétiques
HR-MAS	: La technique ¹ H High Resolution Magic Angle Spinning
K	: Constante cinétique
K _{app}	: Constante de vitesse de la réaction du premier ordre

K_L	: Constante de Langmuir
LCD	: Le modèle ligand charge de distribution
L-H	: Langmuir–Hinshelwood
MF	: Microfiltration
MKB	: La maladie de Kashin-Beck
M.S.R	: La méthode des surfaces de réponses
Mt- Al_{13}	La montmorillonite pontée par le chlorure de polyaluminium
Mt-Ca	: La montmorillonite calcique
Mt-Na	: La montmorillonite sodique
Mt-Fe	: La montmorillonite pontée par le fer
MVP	: La maladie vasculaire périphérique
MW	: Le poids moléculaire
MWCO	: Le seuil de coupure en termes de masse molaire
N_A	: Nombre d'Avogadro
NF	: Nanofiltration
NOM	: La matière organique naturelle
P	: Pression mesurée
PAC	: La poudre de charbon actif
PAC	: Chlorure polyaluminium
PCHF	: Le polymère cationique hydroxy-ferrique
PDF-ICDD	: Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data
PEG	: Polyéthylène glycol
PEI	: Polyétherimide
pH	: Potentiel d'hydrogène
pH _i	: pH du point isoelectrique
pH _{PZC}	: pH pour Point de Charge Zéro
PIE	: Point isoélectrique
PPy	: Polypyrrole
PSE	: Membrane polyethersulfone
PSU	: Polymères polyphénylsulfone
PVDF	: Le fluor polyvinylidène
P_0	: Pression saturante du gaz à la température d'adsorption
R	: Constante des gaz parfait

R	: Réponse prédite exprimée en pourcentage
Re	: Nombre de Reynolds
RIR	: Reference Intensity Ratio
RO	: Osmose inverse
RX	: Rayon X
R1	: Réacteur 1
R2	: Réacteur 2
R^2	: Coefficient de corrélation
R^2_{aju}	: Coefficient de détermination ajusté
SC_{aju}	: Somme des carrés des écarts d'ajustement
SC_{exp}	: Somme des carrés des écarts expérimentals
T	: Température
THMs	: Les trihalomethanes
TOC	: Carbon organique total
UF	: Ultrafiltration
USEPA	: L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis
UV	: Rayonnement ultra-violet
UV-vis	: Ultra-violet -visible
d	: Distance basale
d_{001}	: Distance basale
h	: Diamètre dans le cas d'une canalisation ou d'un tuyau de section circulaire).
n	:
p/v	: Poids/volume
p-value	: Probabilité critique
q_m	: Capacité d'adsorption de la monocouche de Langmuir
ΔH°	: Enthalpie standard
ΔS°	: Entropie standard
α_i	: Coefficient de régression
θ	: Angle de diffraction ou de réflexion en degrés
λ	: Longueur d'onde en angströms
μ	: Viscosité dynamique de l'eau
v	: Longueur d'onde

v	: Degré de liberté
v_{aju}	: Degré de liberté d'ajustement
v_{exp}	: Degré de liberté expérimental
ρ	: Masse volumique de l'eau

APPENDICE B
TABLEAUX DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau B 1 : Photolyse de l'acide humique en fonction du pH de la solution
 $C_0 = 10 \text{ mg/L}$, débit de circulation 40 mL/min. (Réacteur 2)

Temps (min)	pH = 2	pH = 10,3
0	10	10
30	10	10
60	9,965	10
90	9,787	9,742
120	9,653	9,653
150	9,475	9,475
180	9,297	9,297
210	7,206	8,675
240	7,073	8,497
270	6,934	8,319

Tableau B 2 : Influence du pH sur la dégradation de l'acide humique. Concentration
du catalyseur 1g/L, débit de circulation 5 L/h. (Réacteur 2)

Temps (min)	pH = 2	pH = 4	pH = 7	pH = 9,5
-90	10	10	10	10
-60	7,785	8,363	7,963	9,431
-30	6,628	6,094	7,251	8,897
0	5,828	5,605	6,316	8,808
30	5,338	5,338	5,783	8,585
60	4,493	4,85	5,427	8,363
90	1,468	3,603	5,071	8,185
120	1,335	3,425	4,449	8

Tableau B 3 : Influence de la concentration du photocatalyseur sur l'élimination de l'acide humique. (pH 2 et débit de circulation 5 L/h). (Réacteur 2)

Temps (min)	C = 0,05 g/L	C = 0,1 g/L	C = 0,15 g/L	C = 0,2 g/L	C = 0,4 g/L	C = 1g/L
-90	10	10	10	10	10	10
-60	7,963	6,45	8,408	7,162	7,607	6,94
-30	6,317	5,961	7,518	6,317	7,162	6,45
0	6,094	5,917	6,05	6,139	6,762	5,783
30	5,828	5,872	5,605	5,872	5,383	5,561
60	5,739	5,783	4,982	5,828	5,116	5,249
90	5,65	5,739	4,493	5,427	4,404	5,027
120	5,472	5,338	4,271	4,226	4,182	4,137

Tableau B 4: Taux de dégradation après 210 minutes de traitement en fonction de la concentration de l'argile. (Réacteur 2)

C (g/L)	% Dégradation
0,05	45,73%
0,1	46,62%
0,15	57,29%
0,2	57,74%
0,4	58,18%
1	58,63%

Tableau B 5 : Effet du débit sur la dégradation de HA. pH 2 , la concentration du catalyseur 0,15 g/L. (Réacteur 2)

Temps (min)	5 (mL/min)	10 (mL/min)	20 (mL/min)	40 (mL/min)
-90	10	10	10	10
-60	7,785	6,495	7,162	6,94
-30	6,628	5,783	6,317	6,45
0	5,828	5,249	5,694	5,783
30	5,338	4,582	5,116	5,561
60	4,493	3,826	4,404	5,249
90	1,468	3,603	3,915	5,027
120	1,334	3,381	3,692	4,137

Tableau B 6: Réduction de HA sous différentes conditions expérimentales
conditions: $[HA]_0 = 10 \text{ mg/L}$; $[Mt-Fe] = 0.05 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3.0$. (Réacteur R1)

Temps (min)	Taux de réduction de HA par photolyse	Taux de réduction de HA par adsorption	Taux de réduction de HA par photocatalyse
-30	--	--	1
0	1	1	0,75847
30	0,87163	0,76837	0,67831
60	0,85583	0,74744	0,57158
90	0,82731	0,74186	0,40126
120	0,83116	0,7326	0,32905
150	0,76884	0,72651	0,22071
180	0,7456	0,71907	0,17899
210	0,73098	0,71488	0,15082
240	0,7207	0,7093	0,13305

Tableau B 7 : Effet du pH sur la photodégradation du HA
($[HA]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[Mt-Fe] = 0.05\text{g/L}$) (Réacteur R1)

Temps (min)	$[HA] \text{ mg/L (pH=3)}$	$[HA] \text{ mg/L (pH=5)}$	$[HA] \text{ mg/L (pH=10,9)}$
-30	10	10	10
0	7,0977	8,6419	9,5767
30	5,7907	7,2744	8,665
60	4,268	6,103	7,146
90	3,984	5,009	6,785
120	3,162	4,876	6,251
150	2,871	4,235	6,067
180	2,54	3,954	5,927
210	2,34	3,527	5,79
240	2,108	3,36	5,465

Tableau B 8 : Influence de la masse du photocatalyseur sur la dégradation de HA. ($\text{pH} = 3$ et la concentration du polluant 10 mg/L)

Temps	% dégradation de HA ($[Mt-Fe]=0,02\text{g/L}$)	% dégradation de HA ($[Mt-Fe]=0,03\text{g/L}$)	% dégradation de HA ($[Mt-Fe]=0,05\text{g/L}$)	% dégradation de HA ($[Mt-Fe]=0,5\text{g/L}$)
-30	10	10	10	10
0	7,5439	7,8052	8,3097	8,2497
30	5,98	7,1205	7,4216	7,4253
60	4,6417	6,5312	6,4478	6,678
90	4,0837	5,8974	5,523	5,3002
120	3,7809	5,0035	4,8546	4,709
150	3,1729	4,8725	4,5953	4,4809
180	2,899	4,6782	4,4009	4,339

Tableau B 9 : Effet de la concentration initiale de HA sur le taux d'abattement.

Conditions : [Mt-Fe] = 0,02 g/L et pH =3

Temps (min)	C/C ₀ ([HA] ₀ = 4,1 ppm)	C/C ₀ ([HA] ₀ = 7,7 ppm)	C/C ₀ ([HA] ₀ = 13,8 ppm)	C/C ₀ ([HA] ₀ = 16,9 ppm)
0	1	1	1	1
30	0,759	0,789	0,799	0,841
60	0,583	0,623	0,681	0,728
90	0,42	0,478	0,555	0,609
120	0,34	0,388	0,469	0,528
150	0,257	0,291	0,383	0,446
180	0,198	0,241	0,316	0,385
210	0,149	0,164	0,261	0,321

Tableau B 10: Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acide humique. Conditions: pH = 3 ,[Mt-Fe] = 0,02 g/L.

Temps (min)	C/C ₀ Ln([HA] ₀ = 4,1 ppm)	C/C ₀ Ln([HA] ₀ = 7,7ppm)	C/C ₀ Ln ([HA] ₀ = 13,8ppm)	C/C ₀ Ln ([HA] ₀ = 16,9ppm)
0	0	0	0	0
0,5	-0,276	-0,237	-0,224	-0,173
1	-0,54	-0,474	-0,384	-0,318
1,5	-0,867	-0,737	-0,589	-0,477
2	-1,08	-0,946	-0,757	-0,639
2,5	-1,359	-1,233	-0,96	-0,808
3	-1,621	-1,422	-1,152	-0,954
3,5	-1,907	-1,805	-1,344	-1,137

Tableau B11 : Réduction de la concentration de l'acide Humique par différents procédés.

Temps (min)	% de réduction de [HA] (Ultrafiltration)	% de réduction de [HA] (Photocatalyse)	% de réduction de [HA] (Ultrafiltration+Photocatalyse)
0	1		
23	0,547		
48	0,456		
72	0,241		
96	0,18		
121	0,15		
--			
-30		1	
0		0,78	
30		0,65	
60		0,52	
90		0,48	
120		0,41	
150		0,36	
180		0,3	
210		0,27	
--			
--			
0			0,27
6			0,21
18			0,185
33			0,173
49			0,067
65			0,045

Tableaux B 12 : Résultats de la variation du flux de l'eau pure et de la solution de HA avec les procédés : Ultrafiltration, Ultrafiltration+Photocatalyse (Pression 2 bars, $[HA]_0 = 10 \text{ mg/L}$ et $[Mt-Fe] = 0,02 \text{ g/L}$).

Temps (min)	Flux d'eau (L/m ² h)	Flux de HA (Ultrafiltration)	Flux de HA (Ultrafiltration+Photocatalyse)
0,43	49,24		
0,83	49,19		
1,27	49,51		
1,68	49,68		
2,1	49,78		
4,25	49,19		
6,37	49,25		
8,43	49,58		
10,58	49,54		
12,77	49,13		
14,92	49,05		
16,88	49,53		
18,98	49,58		
21,08	49,58		
23,45	49,03		
25,6	49		
30	49,48		
35	48,98	--	
40	49,13	--	
50	48,92	--	
55	49,03	--	
60	49,13	--	
70	49,08	--	
80	49,13	--	
90	49,01	--	
100	49,13	--	
110	49,03	--	
120	49,13	--	
130	49,04	--	
140	48,98	--	
150	49,06	--	
--	--	--	
--	--	--	
--	--	--	
--	--	--	
--	--	--	
--	--	--	
0,43	--	48,24	
0,93	--	44,01	
1,57	--	39,2	
2,17	--	37,44	

2,88	--	36,25	
5,77	--	35,9	
8,82	--	35,57	
11,75	--	35,3	
14,88	--	35,17	
18,9	--	34,18	
21,9	--	33,48	
25,93	--	32,25	
31,97	--	29,43	
37,83	--	27,63	
42,73		26,91	
49,85		25,16	
55,32		24,27	
62,3		23,49	
68,8		22,79	
74,98		22,3	
81,53		21,79	
87,98		21,39	
94,63		20,99	
101,55		20,59	
112,5		19,51	
124,03		18,54	
134,73		17,91	
141,05		17,79	
147,52		17,68	
--			
0,43			48,24
0,87			48,24
1,35			46,46
1,83			45,62
2,37			44,17
4,87			42,96
7,6			41,26
10,25			40,79
13,02			40,15
15,77			39,78
21,1			39,63
26,42			39,56
31,82			39,42
37,32			39,22
42,73			39,14
48,13			39,09
53,75			38,89
59,18			38,85
64,68			38,78
70,48			38,53
76,2			38,41
84,82			37,85

88,68			37,72
94,3			37,63
102,03			36,88
119,53			36,73
127,33			36,12
134,88			35,65
141,5			35,46
148,52			35,19
110			36,8

REFERENCES

1. Weng L., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K., et Hiemstra T., "Ligand and Charge Distribution (LCD) model for the description of fulvic acid adsorption to goethite", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 302, n°2, (2006), 442-457.
2. Bai R. et Zhang X., "Polypyrrole-Coated Granules for Humic Acid Removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 243, n°1, (2001), 52-60.
3. Han S., Kim S., Lim H., Choi W., Park H., Yoon J., et Hyeon T., "New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 58, n°2, (2003), 131-135.
4. Kim E.K. et Walker H.W., "Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 194, n°1-3, (2001), 123-131.
5. Moriguchi T., Yano K., Tahara M., et Yaguchi K., "Metal-modified silica adsorbents for removal of humic substances in water", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 283, n°2, (2005), 300-310.
6. Bob M. et Walker H.W., "Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 191, n°1-2, (2001), 17-25.
7. Iriarte-Velasco U., Álvarez-Uriarte J.I., et González-Velasco J.R., "Removal and structural changes in natural organic matter in a Spanish water treatment plant using nascent chlorine", *Separation and Purification Technology*, V. 57, n°1, (2007), 152-160.
8. Moura M.N., Martín M.J., et Burguillo F.J., "A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge", *Journal of Hazardous Materials*, V. 149, n°1, (2007), 42-48.

9. Katsumata H., Sada M., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., et Yobiko Y., "Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process", *Chemical Engineering Journal*, V. 137, n°2, (2008), 225-230.
10. Specht C.H., Kumke M.U., et Frimmel F.H., "Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography", *Water Research*, V. 34, n°16, (2000), 4063-4069.
11. Hartmann R.L. et Williams S.K.R., "Flow field-flow fractionation as an analytical technique to rapidly quantitate membrane fouling", *Journal of Membrane Science*, V. 209, n°1, (2002), 93-106.
12. Illés E. et Tombácz E., "The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 230, n°1-3, (2003), 99-109.
13. Hur J. et Schlautman M.A., "Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 277, n°2, (2004), 264-270.
14. Deng S. et Bai R., "Adsorption and desorption of humic acid on aminated polyacrylonitrile fibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 280, n°1, (2004), 36-43.
15. Naceur M.W., Ait Messaoudene N., Megatli S., et Khelifa A., "Organic matter adsorption on montmorillonite pillared by an organophile complex for tangential microfiltration through a ZrO₂-TiO₂ inorganic membrane", *Desalination*, V. 168, (2004), 253-258.
16. Wang Z., Zhao Y., Wang J., et Wang S., "Studies on nanofiltration membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids", *Desalination*, V. 178, n°1-3, (2005), 171-178.
17. Fu H. et Quan X., "Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite, and akaganeite: FTIR observation", *Chemosphere*, V. 63, n°3, (2006), 403-410.
18. Guan X.-H., Shang C., et Chen G.-H., "Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 296, n°1, (2006), 51-58.

19. Zhang X. et Minear R.A., "Formation, adsorption and separation of high molecular weight disinfection byproducts resulting from chlorination of aquatic humic substances", *Water Research*, V. 40, n°2, (2006), 221-230.
20. Gamboa C. et Olea A.F., "Association of cationic surfactants to humic acid: Effect on the surface activity", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 278, n°1-3, (2006), 241-245.
21. Sheng G.-P., Zhang M.-L., et Yu H.-Q., "A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters", *Analytica Chimica Acta*, V. 592, n°2, (2007), 162-167.
22. Weng L., Van Riemsdijk W.H., et Hiemstra T., "Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 314, n°1, (2007), 107-118.
23. Wang S. et Zhu Z.H., "Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 315, n°1, (2007), 41-46.
24. Feng Q.-Y., Li X.-D., Cheng Y.-J., Meng L., et Meng Q.-J., "Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation", *Journal of China University of Mining and Technology*, V. 17, n°4, (2007), 513-520.
25. Zhao L., Luo F., Wasikiewicz J.M., Mitomo H., Nagasawa N., Yagi T., Tamada M., et Yoshii F., "Adsorption of humic acid from aqueous solution onto irradiation-crosslinked carboxymethylchitosan", *Bioresource Technology*, V. 99, n°6, (2008), 1911-1917.
26. Hwang L.-L., Chen J.-C., et Wey M.-Y., "The properties and filtration efficiency of activated carbon polymer composite membranes for the removal of humic acid", *Desalination*, V. 313, (2013), 166-175.
27. Mehrparvar A., Rahimpour A., et Jahanshahi M., "Modified ultrafiltration membranes for humic acid removal", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 45, n°1, (2014), 275-282.
28. Sathish Kumar R., Arthanareeswaran G., Paul D., et Kweon J.H., "Effective removal of humic acid using xanthan gum incorporated polyethersulfone membranes", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 121, (2015), 223-228.
29. Sudoh R., Islam M.S., Sazawa K., Okazaki T., Hata N., Taguchi S., et Kuramitz H., "Removal of dissolved humic acid from water by coagulation

- method using polyaluminum chloride (PAC) with calcium carbonate as neutralizer and coagulant aid", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 3, n°2, (2015), 770-774.
30. Sabeti Dehkordi F., Pakizeh M., et Namvar-Mahboub M., "Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal", *Applied Clay Science*, V. 105-106, (2015), 178-185.
 31. Oskoei V., Dehghani M.H., Nazmara S., Heibati B., Asif M., Tyagi I., Agarwal S., et Gupta V.K., "Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption", *Journal of Molecular Liquids*, V. 213, (2016), 374-380.
 32. Wang L., Han C., Nadagouda M.N., et Dionysiou D.D., "An innovative zinc oxide-coated zeolite adsorbent for removal of humic acid", *Journal of Hazardous Materials*, V. 313, (2016), 283-290.
 33. Trellu C., Péchaud Y., Oturan N., Mousset E., Huguenot D., Van Hullebusch E.D., Esposito G., et Oturan M.A., "Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 194, (2016), 32-41.
 34. Rao G., Zhang Q., Zhao H., Chen J., et Li Y., "Novel titanium dioxide/iron (III) oxide/graphene oxide photocatalytic membrane for enhanced humic acid removal from water", *Chemical Engineering Journal*, V. 302, (2016), 633-640.
 35. Kac F.U., Kobya M., et Gengec E., "Removal of humic acid by fixed-bed electrocoagulation reactor: Studies on modelling, adsorption kinetics and HPSEC analyses", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 804, (2017), 199-211.
 36. Jin P., Song J., Yang L., Jin X., et Wang X.C., "Selective binding behavior of humic acid removal by aluminum coagulation", *Environmental Pollution*, V. 233, (2018), 290-298.
 37. Qu J., "Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review", *Journal of Environmental Sciences*, V. 20, n°1, (2008), 1-13.

38. Bouras O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation", Doctorat, Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Limoges, (2003), 159 p
39. Seida Y. et Nakano Y., "Removal of humic substances by layered double hydroxide containing iron", *Water Research*, V. 34, n°5, (2000), 1487-1494.
40. Abate G. et Masini J.C., "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*, V. 226, n°1-3, (2003), 25-34.
41. Naceur W.M., Messaoudene N.A., et Aggoun A., "Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay", *Desalination*, V. 158, n°1-3, (2003), 271-276.
42. Peng X., Luan Z., Chen F., Tian B., et Jia Z., "Adsorption of humic acid onto pillared bentonite", *Desalination*, V. 174, n°2, (2005), 135-143.
43. Feng X., Simpson A.J., et Simpson M.J., "Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces", *Organic Geochemistry*, V. 36, n°11, (2005), 1553-1566.
44. Abate G., Dos Santos L.B.O., Colombo S.M., et Masini J.C., "Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite", *Applied Clay Science*, V. 32, n°3-4, (2006), 261-270.
45. Anirudhan T.S. et Ramachandran M., "Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters", *Applied Clay Science*, V. 35, n°3-4, (2007), 276-281.
46. Salman M., El-Eswed B., et Khalili F., "Adsorption of humic acid on bentonite", *Applied Clay Science*, V. 38, n°1-2, (2007), 51-56.
47. Bouras O., Bollinger J.-C., et Baudu M., "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites", *Applied Clay Science*, V. 50, n°1, (2010), 58-63.
48. Radian A., Carmeli M., Zadaka-Amir D., Nir S., Wakshal E., et Mishaël Y.G., "Enhanced removal of humic acid from water by micelle-montmorillonite composites: Comparison to granulated activated carbon", *Applied Clay Science*, V. 54, n°3, (2011), 258-263.

49. Sen Kavurmaci S. et Bekbolet M., "Photocatalytic degradation of humic acid in the presence of montmorillonite", *Applied Clay Science*, V. 75-76, (2013), 60-66.
50. Chen H., Koopal L.K., Xiong J., Avena M., et Tan W., "Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 504, (2017), 457-467.
51. Ajona J.I. et Vidal A., "The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results", *Solar Energy*, V. 68, n°1, (2000), 109-120.
52. Chen G., Luo G., Yang X., Sun Y., et Wang J., "Anatase-TiO₂ nano-particle preparation with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance", *Materials Science and Engineering: A*, V. 380, n°1-2, (2004), 320-325.
53. Serrano B., Salices M., Ortiz A., et De Lasa H.I., "Quasi-equilibrium and non-equilibrium adsorption in heterogeneous photocatalysis", *Chemical Engineering Science*, V. 62, n°18-20, (2007), 5160-5166.
54. Dijkstra M.F.J., Buwalda H., De Jong A.W.F., Michorius A., Winkelman J.G.M., et Beenackers A.a.C.M., "Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification", *Chemical Engineering Science*, V. 56, n°2, (2001), 547-555.
55. Uyguner C.S. et Bekbolet M., "Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy", *Catalysis Today*, V. 101, n°3-4, (2005), 267-274.
56. Wang G.-S., Hsieh S.-T., et Hong C.-S., "Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Water Research*, V. 34, n°15, (2000), 3882-3887.
57. Palmer F.L., Eggins B.R., et Coleman H.M., "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 148, n°1-3, (2002), 137-143.
58. Bekbolet M., Suphandag A.S., et Uyguner C.S., "An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 148, n°1-3, (2002), 121-128.

59. Li X.Z., Fan C.M., et Sun Y.P., "Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength", *Chemosphere*, V. 48, n°4, (2002), 453-460.
60. Wiszniowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., et Weber J.-V., "Photocatalytic decomposition of humic acids on TiO₂: Part I: Discussion of adsorption and mechanism", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 152, n°1-3, (2002), 267-273.
61. Al-Rasheed R. et Cardin D.J., "Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1. Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow", *Chemosphere*, V. 51, n°9, (2003), 925-933.
62. Al-Rasheed R. et Cardin D.J., "Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters: Part 2. Effects of various photocatalytic materials", *Applied Catalysis A: General*, V. 246, n°1, (2003), 39-48.
63. Uyguner C.S. et Bekbolet M., "A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins", *Desalination*, V. 176, n°1-3, (2005), 167-176.
64. Kitis M. et Kaplan S.S., "Advanced oxidation of natural organic matter using hydrogen peroxide and iron-coated pumice particles", *Chemosphere*, V. 68, n°10, (2007), 1846-1853.
65. Park S. et Yoon T.-I., "The effects of iron species and mineral particles on advanced oxidation processes for the removal of humic acids", *Desalination*, V. 208, n°1-3, (2007), 181-191.
66. Fu J., Zhao Y., et Wu Q., "Optimising photoelectrocatalytic oxidation of fulvic acid using response surface methodology", *Journal of Hazardous Materials*, V. 144, n°1-2, (2007), 499-505.
67. Bansal A., Madhavi S., Tan T.T.Y., et Lim T.M., "Effect of silver on the photocatalytic degradation of humic acid", *Catalysis Today*, V. 131, n°1-4, (2008), 250-254.
68. Xue G., Liu H., Chen Q., Hills C., Tyrer M., et Innocent F., "Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites", *Journal of Hazardous Materials*, V. 186, n°1, (2011), 765-772.

69. Patsios S.I., Sarasidis V.C., et Karabelas A.J., "A hybrid photocatalysis–ultrafiltration continuous process for humic acids degradation", *Separation and Purification Technology*, V. 104,(2013), 333-341.
70. Rajca M. et Bodzek M., "Kinetics of fulvic and humic acids photodegradation in water solutions", *Separation and Purification Technology*, V. 120,(2013), 35-42.
71. Ayekoe C.Y.P., Robert D., et Lanciné D.G., "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*, V. 281,(2017), 2-13.
72. Sarc-Lahodny O. et Khalaf H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", V. 8,(1994), 405-415.
73. Khalaf H., Bouras O., et Perrichon V., "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Microporous Materials*, V. 8,n°3,(1997), 141-150.
74. Tabet D., Saidi M., Houari M., Pichat P., et Khalaf H., "Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation", *Journal of Environmental Management*, V. 80,n°4,(2006), 342-346.
75. Bouras O., Bollinger J.-C., Baudu M., et Khalaf H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 37,n°3,(2007), 240-250.
76. Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., et David B., "Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, V. 45,n°1,(2009), 98-104.
77. Damardji B., Khalaf H., Duclaux L., et David B., "Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, V. 44,n°3,(2009), 201-205.
78. Ouidri S. et Khalaf H., "Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 207,n°2,(2009), 268-273.

79. Rezala H., Khalaf H., Valverde J.L., Romero A., Molinari A., et Maldotti A., "Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O₂", *Applied Catalysis A: General*, V. 352, n°1, (2009), 234-242.
80. Ouidri S., Guillard C., Caps V., et Khalaf H., "Epoxidation of olefins on photoirradiated TiO₂-pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 48, n°3, (2010), 431-437.
81. Boukhatem H., Djouadi L., Abdelaziz N., et Khalaf H., "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 72, (2013), 44-48.
82. Khalfaoui-Boutoumi N., Boutoumi H., Khalaf H., et David B., "Synthesis and characterization of TiO₂–Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G", *Applied Clay Science*, V. 80-81, (2013), 56-62.
83. Boukhatem H., Khalaf H., Djouadi L., Gonzalez F.V., Navarro R.M., Santaballa J.A., et Canle M., "Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 211, (2017), 114-125.
84. Boukhatem H., Khalaf H., Djouadi L., Marin Z., Navarro R.M., Santaballa J.A., et Canle M., "Diclofenac degradation using mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S as photocatalyst under NUV–Vis irradiation. Operational parameters, kinetics and mechanism", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 5, n°6, (2017), 5636-5644.
85. Djouadi L., Khalaf H., Boukhatem H., Boutoumi H., Kezzime A., Santaballa J.A., et Canle M., "Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation", *Applied Clay Science*, V. 166, (2018), 27-37.
86. Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., et Bollinger J.-C., "Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 255, n°1, (2002), 52-58.
87. Cheknane B., Bouras O., Baudu M., Basly J.-P., et Cherguielaine A., "Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye

- (BY28) from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, V. 158, n°3, (2010), 528-534.
88. Lezehari M., Basly J.-P., Baudu M., et Bouras O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 366, n°1, (2010), 88-94.
89. Zermane F., Bouras O., Baudu M., et Basly J.-P., "Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared montmorillonite clay", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 350, n°1, (2010), 315-319.
90. Ararem A., Bouras O., et Arbaoui F., "Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite", *Chemical Engineering Journal*, V. 172, n°1, (2011), 230-236.
91. Cheknane B., Baudu M., Basly J.-P., Bouras O., et Zermane F., "Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo-inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor", *Chemical Engineering Journal*, V. 209, (2012), 7-12.
92. Cheknane B., Zermane F., Baudu M., Bouras O., et Basly J.P., "Sorption of basic dyes onto granulated pillared clays: Thermodynamic and kinetic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 381, n°1, (2012), 158-163.
93. Lezehari M., Baudu M., Bouras O., et Basly J.-P., "Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 379, n°1, (2012), 101-106.
94. Zermane F., Cheknane B., Basly J.P., Bouras O., et Baudu M., "Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo-inorgano pillared clay and two hydrous ferric oxides", *J Colloid Interface Sci*, V. 395, (2013), 212-6.
95. Houari M., Hamdi B., Bouras O., Bollinger J.-C., et Baudu M., "Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement", *Chemical Engineering Journal*, V. 255, (2014), 506-512.

96. Hamidouche S., Bouras O., Zermane F., Cheknane B., Houari M., Debord J., Harel M., Bollinger J.-C., et Baudu M., "Simultaneous sorption of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol on a hybrid geocomposite based on surfactant-modified pillared-clay and activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, V. 279, (2015), 964-972.
97. Chabane L., Cheknane B., Zermane F., Bouras O., et Baudu M., "Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution", *Chemical Engineering Research and Design*, V. 120, (2017), 291-302.
98. Maurel. A., "Techniques séparatives à membranes. Considérations théoriques", *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, V. J 2 790, 1-23.
99. Lowe J. et Hossain M.M., "Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water", *Desalination*, V. 218, n°1, (2008), 343-354.
100. Weir M.R., Rutinduka E., Detellier C., Feng C.Y., Wang Q., Matsuura T., et Le Van Mao R., "Fabrication, characterization and preliminary testing of all-inorganic ultrafiltration membranes composed entirely of a naturally occurring sepiolite clay mineral", *Journal of Membrane Science*, V. 182, n°1-2, (2001), 41-50.
101. Drioli E., "Membrane reactors", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, V. 43, n°9, (2004), 1101-1102.
102. Lin C.-F., Huang Y.-J., et Hao O.J., "Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment", *Water Research*, V. 33, n°5, (1999), 1252-1264.
103. Katsoufidou K., Yiantsios S.G., et Karabelas A.J., "A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling", *Journal of Membrane Science*, V. 266, n°1-2, (2005), 40-50.
104. Jermann D., Pronk W., Meylan S., et Boller M., "Interplay of different NOM fouling mechanisms during ultrafiltration for drinking water production", *Water Research*, V. 41, n°8, (2007), 1713-1722.

105. Jones K.L. et O'melia C.R., "Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline", *Journal of Membrane Science*, V. 193, n°2, (2001), 163-173.
106. Mozia S., Tomaszewska M., et Morawski A.W., "Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance", *Water Research*, V. 39, n°2-3, (2005), 501-509.
107. Lin C.-F., Liu S.-H., et Hao O.J., "Effect of functional groups of humic substances on uf performance", *Water Research*, V. 35, n°10, (2001), 2395-2402.
108. Ribau Teixeira M. et Rosa M.J., "pH adjustment for seasonal control of UF fouling by natural waters", *Desalination*, V. 151, n°2, (2003), 165-175.
109. Costa A.R. et De Pinho M.N., "The role of membrane morphology on ultrafiltration for natural organic matter removal", *Desalination*, V. 145, n°1-3, (2002), 299-304.
110. Li C.-W. et Chen Y.-S., "Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder-activated carbon (PAC) pre-treatment", *Desalination*, V. 170, n°1, (2004), 59-67.
111. Mousa H.A., "Investigation of UF membranes fouling by humic acid", *Desalination*, V. 217, n°1-3, (2007), 38-51.
112. Le-Clech P., Lee E.-K., et Chen V., "Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters", *Water Research*, V. 40, n°2, (2006), 323-330.
113. Pontié M., Thekkedath A., Kecili K., Habarou H., Suty H., et Croué J.P., "Membrane autopsy as a sustainable management of fouling phenomena occurring in MF, UF and NF processes", *Desalination*, V. 204, n°1-3, (2007), 155-169.
114. Syafei A.D., Lin C.-F., et Wu C.-H., "Removal of natural organic matter by ultrafiltration with TiO₂-coated membrane under UV irradiation", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 323, n°1, (2008), 112-119.
115. Hao Y., Moriya A., Maruyama T., Ohmukai Y., et Matsuyama H., "Effect of metal ions on humic acid fouling of hollow fiber ultrafiltration membrane", *Journal of Membrane Science*, V. 376, n°1, (2011), 247-253.

116. Pontié M., Thekkedath A., Kecili K., Dach H., De Nardi F., et Castaing J.B., "Clay filter-aid in ultrafiltration (UF) of humic acid solution", *Desalination*, V. 292,(2012), 73-86.
117. Lin T., Lu Z., et Chen W., "Interaction mechanisms of humic acid combined with calcium ions on membrane fouling at different conditions in an ultrafiltration system", *Desalination*, V. 357,(2015), 26-35.
118. Shao S., Liang H., Qu F., Li K., Chang H., Yu H., et Li G., "Combined influence by humic acid (HA) and powdered activated carbon (PAC) particles on ultrafiltration membrane fouling", *Journal of Membrane Science*, V. 500,(2016), 99-105.
119. Ma B., Ding Y., Li W., Hu C., Yang M., Liu H., et Qu J., "Ultrafiltration membrane fouling induced by humic acid with typical inorganic salts", *Chemosphere*, V. 197,(2018), 793-802.
120. Mozia S., Morawski A.W., Toyoda M., et Tsumura T., "Effect of process parameters on photodegradation of Acid Yellow 36 in a hybrid photocatalysis–membrane distillation system", *Chemical Engineering Journal*, V. 150,n°1,(2009), 152-159.
121. Mozia S., Tomaszewska M., et Morawski A.W., "A new photocatalytic membrane reactor (PMR) for removal of azo-dye Acid Red 18 from water", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 59,n°1–2,(2005), 131-137.
122. Molinari R., Mungari M., Drioli E., Di Paola A., Loddo V., Palmisano L., et Schiavello M., "Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification", *Catalysis Today*, V. 55,n°1–2,(2000), 71-78.
123. Chin S.S., Lim T.M., Chiang K., et Fane A.G., "Factors affecting the performance of a low-pressure submerged membrane photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Journal*, V. 130,n°1,(2007), 53-63.
124. Drioli E., Fontananova E., Bonchio M., Carraro M., Gardan M., et Scorrano G., "Catalytic Membranes and Membrane Reactors: An Integrated Approach to Catalytic Process with a High Efficiency and a Low Environmental Impact", *Chinese Journal of Catalysis*, V. 29,n°11,(2008), 1152-1158.
125. Westermann T. et Melin T., "Flow-through catalytic membrane reactors—Principles and applications", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, V. 48,n°1,(2009), 17-28.

126. Fu J., Ji M., Wang Z., Jin L., et An D., "A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPR) for fulvic acid removal using a nano-structured photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, V. 131, n°1–3, (2006), 238-242.
127. Zhang X., Du A.J., Lee P., Sun D.D., et Leckie J.O., "TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water", *Journal of Membrane Science*, V. 313, n°1–2, (2008), 44-51.
128. Song H., Shao J., Wang J., et Zhong X., "The removal of natural organic matter with LiCl–TiO₂-doped PVDF membranes by integration of ultrafiltration with photocatalysis", *Desalination*, V. 344, (2014), 412-421.
129. Leong S., Razmjou A., Wang K., Hapgood K., Zhang X., et Wang H., "TiO₂ based photocatalytic membranes: A review", *Journal of Membrane Science*, V. 472, (2014), 167-184.
130. Darowna D., Wróbel R., Morawski A.W., et Mozia S., "The influence of feed composition on fouling and stability of a polyethersulfone ultrafiltration membrane in a photocatalytic membrane reactor", *Chemical Engineering Journal*, V. 310, (2017), 360-367.
131. Xu H., Ding M., Chen W., Li Y., et Wang K., "Nitrogen-doped GO/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membranes for improved photocatalytic performance", *Separation and Purification Technology*, V. 195, (2018), 70-82.
132. O. Bouras, M. Houari, et Khalaf H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environmental Technology*, V. 22, (2001), 69-74.
133. Benlemame W., Naceur W., et Soukane S., "Removal of humic acids on iron pillared clay suspensions by ultrafiltration/photocatalysis hybrid method", *Journal of Materials and Environmental Sciences*, V. 9, n°6, (2018), 1683-1691.
134. Raymond M.C., "Mesure de surface spécifique des catalyseurs", *Bulletin technique de la Suisse romande*, V. 21, (1963), 344-351.
135. Hoang L., "Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux", *Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers* V., (2009), 149.

136. Bineesh K.V., Kim M.-I.L., Park M.-S., Lee K.-Y., et Park D.-W., "Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅-supported Fe-pillared montmorillonite clay", *Catalysis Today*, V. 175, n°1, (2011), 183-188.
137. Esmaeili H., Ebrahimi A., Hajian M., et Pourzamani H., "Kinetic and isotherm studies of humic acid adsorption onto iron oxide magnetic nanoparticles in aqueous solutions", *International Journal of Environmental Health Engineering*, V. 1, n°1, (2012), 33-33.
138. Chen D. et Ray K.A., "Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension", *Water Research*, V. 32, (1998), 3223-3234.
139. Nawfal G.M., "Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂", Doctorat, Paul Verlaine de Metz, (2008), 136 p
140. M. Fadil, A. Farah, B. Ihssane, T. Haloui, et Rachiq S., "Optimisation des paramètres influençant l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L. par la méthodologie de surface de réponse", *Journal of materials and environmental science*, V. 6, n°8, (2015), 2346-2357.
141. Swamy G.J., Sangamithra A., et Chandrasekar V., "Response surface modeling and process optimization of aqueous extraction of natural pigments from *Beta vulgaris* using Box–Behnken design of experiments", *Dyes and Pigments*, V. 111, (2014), 64-74.
142. Garai D. et Kumar V., "Aqueous two phase extraction of alkaline fungal xylanase in PEG/phosphate system: Optimization by Box–Behnken design approach", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, V. 2, n°2, (2013), 125-131.
143. Lai Y., Huang H., Huang Q., Zhang H., et Guo Z., "Optimization of the experimental conditions for the synthesis of micro-size monodisperse spherical silver powders using Box–Behnken design", *Powder Technology*, V. 263, (2014), 7-13.
144. Ba-Abbad M.M., Chai P.V., Takriff M.S., Benamor A., et Mohammad A.W., "Optimization of nickel oxide nanoparticle synthesis through the sol–gel method using Box–Behnken design", *Materials & Design*, V. 86, (2015), 948-956.
145. Ahmad A., Alkharfy K.M., Wani T.A., et Raish M., "Application of Box–Behnken design for ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from

- Paeonia emodi", International Journal of Biological Macromolecules, V. 72, (2015), 990-997.
146. Khajeh M., "Response surface modelling of lead pre-concentration from food samples by miniaturised homogenous liquid-liquid solvent extraction: Box-Behnken design", Food Chemistry, V. 129, n°4, (2011), 1832-1838.
147. Q. Pengpeng, C. Mingcan, K. Kyounglim, P. Beomguk, S. Yonggyu, K. Eunkyung, J. Min, et Jeehyeong K., "Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂", Central European Journal of Chemistry, V. 12, n°2, (2014), 164-172.
148. Yang J.-K. et Lee S.-M., "Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis", Chemosphere, V. 63, n°10, (2006), 1677-1684.
149. L. Bousselmi, K. Ghozzi, F. Mhenni, P. Pichat, et Zayani G., "Etude de la Cinétique de Dégradation photocatalytique du Colorant Commercial Azoïque (Jaune Cibacron FN-2R)", Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, V., (2002), 838-845.
150. I. Poullos et Tsachpinis I., "Photodegradation of the textile dye reactive black 5 in presence of semiconducting oxides. ", Journal of Chemistry Technology and Biotechnology, V. 71, (1999), 349-357.
151. A. Piscopo, Robert D., et Weber. J.V., "Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution", Applied Catalysis B: Environmental, V. 35, n°2, (2001), 117-124.
152. Cazoir D.A., "Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application de la dépollution des eaux de cales", Doctorat, Université de Lyon, (2011) p
153. Huchon R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (" médias"). Application à la conception d'un photoréacteur pilote", Doctorat, Claude Bernard-Lyon 1, (2006) p