

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ADSORPTION ET OZONATION EN MILIEUX AQUEUX DE MOLÉCULES ORGANIQUES  
PAR DES ARGILES - TOXICITÉ ENVERS L'ESPÈCE *LEMNA MINOR*

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

ERIC NOEL FOKA WEMBE

NOVEMBRE 2022

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL  
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.04-2020). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier le Dieu tout puissant qui m'a donné la force de mener à bien ce présent travail.

Mes remerciements vont aussi à monsieur Robert Hausler professeur l'École de Technologie Supérieure et à monsieur René Roy professeur à l'UQAM pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude à mon directeur de recherche Pr. Abdelkrim Azzouz au département de chimie-biologie de l'UQAM pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche, pour m'avoir encadré tout au long de ce travail. Je le remercie également pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, son support moral et scientifique prodigués pour la réussite de ce travail.

Je remercie vivement Pr. David Dewez pour son soutien, ses encouragements, son support moral et scientifique prodigués tout au long de ma maîtrise. Je remercie également les membres de l'équipe de Pr. David Dewez pour leur support technique.

Je tiens à remercier chaleureusement Amina Benghaffour, doctorante de Pr. Azzouz Abdelkrim pour son support technique et pour m'avoir initié et formé sur les différentes procédures expérimentales et diverses techniques d'analyses et de caractérisation

## DÉDICACE

À la mémoire de mon père Wembe Martin Luther  
À ma chère maman Youmbi Jeanne D'arc  
À mes chers frères et sœurs  
À tous mes neveux et nièces  
À tous mes amis et connaissances

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
DÉDICACE .....	iii
TABLE DES MATIÈRES .....	iv
LISTE DES FIGURES .....	vii
LISTE DES SCHÉMAS .....	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES .....	xii
RÉSUMÉ .....	xiv
ABSTRACT.....	xv
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	7
1.1 Les matériaux argileux .....	7
1.2 La montmorillonite.....	8
1.3 Comportement des argiles en milieux aqueux .....	11
1.4 Rôles du pH et du potentiel Zêta.....	15
1.5 Rôle des argiles dans la rétention des polluants.....	17
1.6 Quelques notions sur l'adsorption.....	20
1.7 Modèles pour l'équilibre d'adsorption .....	22
1.8 Modèles de cinétique d'adsorption.....	24
1.8.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	24
1.8.2 Modèle de pseudo-second ordre .....	25
1.8.3 Modèle de diffusion intra-particulaire .....	26

1.9 Rôle des argiles et notions de catalyse hétérogène.....	27
1.10 L’ozone en décomposition oxydative des polluants organiques .....	30
CHAPITRE 2 PARTIE EXPÉRIMENTALE .....	32
2.1 Préparation des matériaux argileux .....	32
2.2 Préparation des solutions et tests d’adsorption.....	33
2.3 Étude du comportement des suspensions d’argiles .....	34
2.4 Tests d’ozonation .....	35
2.5 Analyse des mélanges d’adsorption et d’ozonation .....	36
2.6 Tests de toxicité.....	40
2.6.1 Extraction et dosage de la chlorophylle.....	40
2.6.2 Dosage des protéines totales .....	41
2.6.3 Poids frais (Quantité de biomasse) .....	42
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION .....	43
3.1 Comportement des argiles en milieux aqueux .....	43
3.2 Variation du pH en présence des argiles .....	44
3.3 Potentiel Zêta à la surface des argiles et des molécules dispersées.....	48
3.4 Taille des agrégats d’argile en milieu aqueux .....	49
3.5 Étude spectrophotométrique de l’adsorption.....	51
3.5.1 Évolution dans le temps de l’adsorption des composés organiques .....	51
3.5.2 Influence de la quantité d’adsorbant.....	53
3.6 Cinétique d’adsorption .....	54
3.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	54
3.6.2 Modèle de pseudo-second ordre .....	55
3.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire .....	58
3.7 Équilibre d’adsorption.....	60
3.8 Étude qualitative du processus de dégradation par l’ozone .....	63
3.9 Étude quantitative du processus de dégradation par l’ozone .....	65

3.10 Effet de l'ajout de catalyseur argileux.....	69
3.11 Contribution de l'adsorption dans le processus catalytique .....	71
3.12 Évolution du pH pendant l'ozonation .....	72
3.13 Étude de la toxicité des milieux d'ozonation .....	78
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	84
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Droites de calibration UV-Vis des différents composés organiques; pH intrinsèque à $T = 21 \pm 2$ °C.....	37
Figure 2.2. Droites de calibration HPLC-UV des composés organiques; pH intrinsèque; $T = 21 \pm 2$ °C. Des courbes similaires ont été tracées en laboratoire pour le diazinon, le diclofénac sodium, le diuron. ....	39
Figure 2.3. Droite d'étalonnage de l'albumine bovine à 595 nm. ....	41
Figure 3.1. Courbes $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$ pour les quatre espèces organiques en présence de Fe(II)Mt et HMt-1.....	45
Figure 3.2. Influence du pH en présence des argiles sur l'adsorption. ....	46
Figure 3.3. Potentiel Zêta en fonction du pH du milieu.....	48
Figure 3.4. Taille des particules en fonction du pH du milieu.....	50
Figure 3.5. Effet du potentiel Zêta sur le rendement d'adsorption (a) et sur la taille des particules (b) pour toutes les espèces organiques et les deux catalyseurs.....	51
Figure 3.6. Évolution dans le temps du taux d'adsorption sur différents catalyseurs pendant 10 minutes, catalyseur = 40 mg, $V = 30$ mL. Taux d'adsorption $\% \text{ adsorption} = 100 \times (A_0 - A) / A_0$ ..	52
Figure 3.7 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des différentes espèces organiques en solution aqueuse. Volume de solution = 30 mL; Concentration = 30 mg/L; Temps = 10 min; pH intrinsèque; Température = $21 \pm 2$ °C.....	53
Figure 3.8. Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'atrazine, du diclofénac sodium, du diazinon et du bisphénol A sur les catalyseurs étudiés. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration espèce organique = 30 mg/L, $T = 21 \pm 2$ °C. ....	55
Figure 3.9. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption des espèces organiques sur les catalyseurs étudiés. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration espèce organique = 30 mg/L, $T = 21 \pm 2$ °C. ....	56
Figure 3.10. Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, $T = 21 \pm 2$ °C, masse adsorbant = 40 mg.....	59

Figure 3.11. Isotherme de Langmuir de l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21± 2°C, masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min. ....	61
Figure 3.12. Isotherme de Freundlich de l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C, masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min. ....	62
Figure 3.13. Évolution durant l'ozonation non catalytique des spectres UV-Vis. V = 30 mL, cellule de quartz = 1cm, débit ozone = 600 mg/h, température ambiante, [composé organique] = 30 mg/L. ....	64
Figure 3.14. Évolution durant l'ozonation non catalytique de l'absorbance relative de la bande à intensité maximale pour chaque espèce organique. V = 30 mL, cellule de quartz = 1cm, débit ozone :600 mg/L. ....	65
Figure 3.15. Évolution du DAZ durant l'ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units. ....	66
Figure 3.16. Évolution du DCF durant l'ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units. ....	66
Figure 3.17. Évolution du BPA durant l'ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units. ....	67
Figure 3.18. Évolution durant l'ozonation non-catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV des différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	68
Figure 3.19. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du DAZ et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	69
Figure 3.20. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du DCF et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	70
Figure 3.21. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du BPA et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	70

Figure 3.22. Évolution du pH durant l'ozonation des différents composés organiques en présence du Fe(II)Mt et HMt-1, débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	73
Figure 3.23. Évolution du potentiel Zêta pendant l'ozonation catalytique du BPA pendant 30 min. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL .....	74
Figure 3.24. Effet du pH sur la taille des particules en suspensions durant l'ozonation pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	75
Figure 3.25. Effet du pH sur le taux de conversion du BPA (a) et du DAZ (b) durant l'ozonation catalytique pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 . Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	76
Figure 3.26. Effet du taux de conversion sur de la taille des particules durant l'ozonation catalytique pendant 30 min en présence du BPA (a) et du DAZ (b). Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.....	77
Figure 3.27. Effet du DAZ, DCF et BPA sur la chlorophylle de la <i>Lemna minor</i> durant l'ozonation catalytique des différents composés organiques pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1, débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL ...	79
Figure 3.28. Effet du temps d'ozonation du DAZ, DCF et BPA en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 sur la teneur en protéine de <i>Lemna minor</i> . Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL. L'échantillon témoin ne contient que la <i>Lemna minor</i> et n'a pas été mis en contact avec des mélanges d'ozonation. ....	81
Figure 3.29. Effet du temps d'ozonation du DAZ (a), DCF (b) et du BPA (c) en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 sur la croissance de la <i>Lemna minor</i> . Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL. L'échantillon témoin ne contient que la <i>Lemna minor</i> et n'a pas été mis en contact avec des mélanges d'ozonation .....	82

## LISTE DES SCHÉMAS

Schéma 0.1. Différentes voies de contamination par les polluants organiques dispersés dans les eaux et les sols. ....	1
Schéma 0.2. Quelques propriétés des minéraux argileux .....	5
Schéma 1.1. Structure TOT d'une montmorillonite. ....	9
Schéma 1.2. Effet des différentes forces sur la distance entre deux particules colloïdales. ....	12
Schéma 1.3. Illustration du phénomène de neutralisation des charges.....	13
Schéma 1.4. Illustration du phénomène de pontage. ....	13
Schéma 1.5. Principe de la théorie de la double couche limite .....	14
Schéma 1.6. Interactions possibles lors d'une réaction d'adsorption sur la montmorillonite. L'ovale en couleur noire représente la tête hydrophile de la molécule adsorbée.....	19
Schéma 1.7. Différents types d'isothermes liquide-solide. ....	21
Schéma 1.8. Adsorption monocouche .....	23
Schéma 1.9. Adsorption multicouche .....	23
Schéma 1.10. Schéma illustratif d'un dispositif de compostage .....	28
Schéma 1.11. Modélisation du phénomène d'oxydation dans la nature. ....	31
Schéma 1.12. Schéma illustratif d'un ozoneur de laboratoire.....	31
Schéma 2.1. Réacteur d'ozonation . ....	35
Schéma 2.2. Principe de l'absorption de la lumière par la matière.....	36
Schéma 3.1. Diffusion d'espèces moléculaires dans une argile et interactions possibles. ....	59

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Composés organiques étudiés .....	34
Tableau 2.2. Conditions d'analyse HPLC-UV .....	38
Tableau 3.1. Quelques propriétés des suspensions d'argiles et taux d'adsorption .....	47
Tableau 3.2. Constantes cinétiques et coefficients de corrélation pour les deux modèles appliqués à l'adsorption des espèces organiques sur différents adsorbants .....	57
Tableau 3.3. Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C C, masse adsorbant = 40 mg.....	60
Tableau 3.4. Paramètres des isothermes d'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C, masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min. ....	63
Tableau 3.5. Variation du nombre d'intermédiaires par ajout de catalyseurs argileux .....	71
Tableau 3.6. Comparaison des taux d'élimination (%) par adsorption et par conversion par l'ozone. ....	72

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

Mt : montmorillonite

ATR : atrazine

BPA : bisphénol A

DAZ : diazinon

DCF : diclofénac sodium

OCDE: Organisation de Coopération et de Développement Économiques

HPLC-UV: High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet

UV-Vis : ultraviolet-visible

SIS: Swedish Institute for Standards

POA: Procédés d'Oxydation Avancée

SiO<sub>2</sub> : silice

Al(OH)<sub>6</sub> : alumine

O : octaèdre

T : tétraèdre

PZC : point de charge zéro

-Si-O-Si : siloxy

$q_{\max}$  : capacité maximale d'adsorption

$q_e$  : quantité absorbée à l'équilibre

$q_t$  : quantité absorbée à l'instant t

$k_1$  : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre

$k_2$  : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre

$V_s$  : volume solution

$C_0$  : concentration solution à l'équilibre

$C_t$  : concentration solution à l'instant t

m : masse de l'adsorbant

A : absorbance

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption

C : concentration

$I_0$  : intensité de la lumière incidente sur l'échantillon

I : intensité de la lumière sortante de l'échantillon

$K_i$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

t : temps

Chl<sub>a</sub> : chlorophylle a

Chl<sub>b</sub> : chlorophylle b

Chl<sub>T</sub> : chlorophylle totale

$m_e$  : mobilité électrophorétique

$\varepsilon$  : constante diélectrique du milieu

$\mu$  : viscosité dynamique

K : fonction du diamètre de la particule

Z : potentiel Zêta

PF : poids frais

## RÉSUMÉ

L'utilisation d'argiles comme adsorbants et catalyseurs dans l'ozonation de polluants organiques (atrazine, bisphénol A, diazinon et diclofénac sodium) a permis de simuler leur dégradation oxydative naturelle dans les sols argileux et d'évaluer l'écotoxicité de mélanges partiellement oxydés sur l'espèce *Lemna minor*, représentant de la biodiversité dans l'environnement. Les données cinétiques ont montré que l'adsorption sur les particules d'argile suit le modèle de pseudo-second ordre, alors que les isothermes d'adsorption sont décrites de manière plus satisfaisante par le modèle de Langmuir. L'adsorption réduit la dispersion du polluant organique dans l'environnement, et accroît son temps de séjour et ses chances de dégradation naturelle. Les mesures de potentiel Zêta et de taille des particules en fonction du pH démontrent que l'activité catalytique de l'argile dépend de son cation, son rapport silice/alumine et donc ses capacités permanente et temporaire d'échange d'ion. Ces facteurs semblent contrôler sa délamination et sa dispersion en milieux aqueux, son caractère hydrophile-hydrophobe et sa porosité. Des tests effectués sur la *Lemna minor* au contact de mélanges d'ozonation ont révélé que la toxicité provient de la diminution du pH et de la toxicité structurale des intermédiaires formés. L'écotoxicité dépendrait de la structure du polluant organique, la composition chimique de la surface argileuse, du temps d'ozonation et donc de l'avancement de l'oxydation. Ces résultats sont d'une grande importance pour les recherches futures car ils permettent de conclure que l'impact négatif de la persistance d'un polluant organique dans des milieux contenant des argiles dépend de la nature de l'argile en présence.

Mots clés : Argile; Montmorillonite; Atrazine; Bisphénol A; Diazinon; Diclofénac sodium; Adsorption; Ozonation catalytique; Écotoxicité; Dégradation oxydative; *Lemna minor*.

## ABSTRACT

The use of clays as adsorbents and as catalysts in the ozonation of organic pollutants (atrazine, bisphenol A, diazinon and diclofenac sodium) allowed simulating their natural oxidative degradation in clay soils and to evaluate the ecotoxicity of mixtures partially oxidized on the species *Lemna minor*, a biodiversity representative in the environment. Kinetic data showed that the adsorption of organic pollutants on clay particles obeys the pseudo-second-order model, while the adsorption isotherms fit satisfactorily Langmuir model. Adsorption reduces the dispersion of the organic pollutant in the environment, and prolongs its persistence and its natural degradation probability. Measurements of Zeta potential and particle size as a function of pH demonstrate that the catalytic activity of clay depends on its cation, its silica/alumina ratio and therefore on its permanent and temporary ion exchange capacities. These factors seem to govern its delamination and dispersion in aqueous media, its hydrophilic-hydrophobic character and its porosity. Tests carried out on *Lemna minor* in contact with ozonation mixtures revealed that the toxicity could be due to pH decrease and to the structural toxicity of the intermediates yielded. Ecotoxicity would depend on the structure of the organic pollutant, the chemical composition of the clay surface and ozonation time, which determines the oxidation progress. These results are of great importance for further research because they allow concluding that the negative impact of the persistence of an organic pollutant in clay-containing media depends on the nature of the clay present.

Keywords : Clays; Montmorillonite; Atrazine; Bisphenol A; Diazinon; Diclofenac sodium; Adsorption; Catalytic ozonation; Ecotoxicity; Oxidative degradation; *Lemna minor*.

# INTRODUCTION

## 0.1 Mise en contexte

Parler de sols et eaux contaminés c'est lorsque ceux-ci contiennent des composés "étrangers" à des concentrations anormales. Dans la commercialisation de nombreux composés consommables, le "marketing" souvent stipule leur disparition rapide dans la nature sans s'attarder sur les effets négatifs possibles de la soi-disante "biodégradation" sur la flore, la faune et la santé humaine. Une fois dans les sols, ces contaminants entrent inévitablement au contact de l'air (Schéma 1.11). Ils peuvent s'y oxyder complètement ou partiellement en intermédiaires, qui peuvent se répandre et étendre leur impact par dissolution et volatilisation (Johnston, Rayner et al. 1998) et générer à leur tour de nouveaux dérivés par photolyse (Benitez, Acero et al. 2013, Yan, Nie et al. 2015). Ils peuvent également diffuser dans les sols et se retrouver dans les nappes phréatiques, les eaux de surface et souterraines (Shackelford 1989, Ozmidov 1990) (Schéma 0.1).

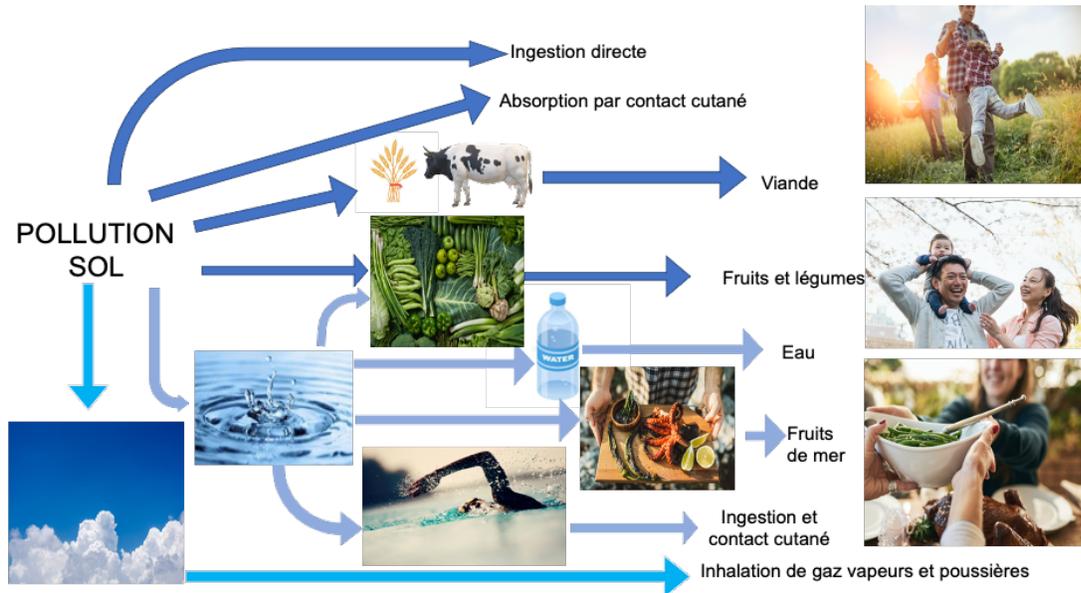


Schéma 0.1. Différentes voies de contamination par les polluants organiques dispersés dans les eaux et les sols (inspiré de) (Hubert, Ramel et al. 2021).

Les activités humaines sont des sources de pollution des sols et des eaux. Ces activités libèrent dans la nature divers types de polluants tels les gaz à effets de serres et de SMOG, les pesticides et insecticides, les déchets ménagers et industriels, des produits pharmaceutiques, les plastiques, les perturbateurs endocriniens, les antibiotiques et les polluants biologiques entre autres (Barriuso, Calvet et al. 1996) (Barriuso, Calvet et al. 1996, Ponthieu 2003, Ponthieu 2003, Lafeuille 2013, Audrain-Demey 2018).

## 0.2 Problématique

Le progrès des analyses physico-chimiques ont permis de déceler des traces de médicaments et de leurs dérivés oxydés dans les boues provenant des stations d'épuration, des sols, des eaux superficielles et souterraines. Il existe plus de 4000 principes actifs administrés par ordonnance et près de 300 médicaments vétérinaires pour animaux (Lavaud, Dupuis et al. 2015, NICHANI, HAFOUDI et al. 2021). Leur élimination dans l'environnement s'effectue par voies urinaire et de fèces humaines et animales, l'agriculture et la zootechnique, les industries chimiques et pharmaceutiques, les hôpitaux et les centres de soins. Certains principes actifs peuvent rester actifs dans l'environnement même à de faibles concentrations ou se dégrader en dérivés plus moins nocifs (Lavaud, Dupuis et al. 2015, NICHANI, HAFOUDI et al. 2021), avec un impact négatif certain sur l'environnement et la santé des êtres vivants.

A ce jour, plusieurs techniques d'élimination de molécules organiques dans les sols ont été testées. Ces techniques sont plus ou moins efficaces et peuvent être appliquées *in situ* ou *ex situ*. Parmi celles-ci, figurent :

- Les traitements chimiques : le lavage ou lessivage *in situ* ou extraction chimique (Lussier 1998, Belley-Vézina 2014, Sakina 2022), l'oxydation et la réduction des polluants organiques par des réactifs d'extraction et de dégradation (Barriuso, Calvet et al. 1996).

- Les traitements physiques : le pompage, la ventilation, le piégeage, la désorption, la volatilisation et confinement des polluants organiques en utilisant l'énergie mécanique, thermique ou chimique pour effectuer la dégradation et l'extraction des polluants (Briand, Bertrand et al. 2001, Hanna 2004).

▪ Les traitements biologiques : le compostage, la phytoremédiation, le bioventing, les plantes et des micro-organismes tels que les champignons, les bactéries sont utilisées pour dégrader les polluants organiques (Mohamed and Abdelmajid , Dumas 2013, Nouri and Haddioui 2016).

- Les traitements thermiques : la pyrolyse, l'incinération, la désorption thermique et autres (Menard 2003, Sangely and Thannberger 2019).

Toutes ces techniques ne sont pas viables, car elles impliquent des coûts d'investissements, des consommations d'énergie, surtout à partir de sources fossiles qui produisent des gaz polluants (Berdi, Messast et al. , Dufresne 2013, Jousse 2016). De plus, ces méthodes ne tirent pas profit des propriétés intrinsèques des sols qui leur confèrent une certaine capacité à s'auto-dépolluer et s'auto-régénérer. C'est dans cette problématique que s'encadre l'approche de la présente recherche.

### 0.3 Approche et objectifs

Un contaminant dispersé dans un sol ou dans l'eau subit diverses transformations physico-chimiques. Parmi celles-ci, la photo-oxydation (Meite, Szabo et al. 2010, Trabelsi 2014), la volatilisation (Surchamp 2016), la biodégradation par des microorganismes (Quantin 2001), les précipitations, la percolation (diffusion en phase aqueuse à travers les particules solides (Yong and Rao 1991), l'absorption dans les eaux et l'adsorption sur des particules solides (Mougin, Chaplain et al. 1996, Blanchard 2000, Liber 2020) et/ou des dégradations chimiques (Mougin, Chaplain et al. 1996, Marie-Odile and Véronique 2012) sont les plus visibles.

L'adsorption est sans doute le principal phénomène dans les interactions entre un polluant organique et les particules d'un sol (Serpaud, Al-Shukry et al. 1994, Seybold, McSweeney et al. 1994, Biomorgi Muzattiz 2010, Ouakouak, Leila et al. 2010, Ajouyed 2011, Boulhout 2012, Toledo-Jaldin, Blanco-Flores et al. 2018). Ce phénomène permet la rétention d'un polluant organique à partir du mélange gazeux ou de la solution aqueuse qui diffuse dans et à travers les particules solides. Cette rétention est primordiale contre la dispersion du polluant organique dans les sols, et son confinement sur une surface solide accroît son temps de séjour et ses chances de dégradation.

L'objectif majeur dans ce projet est un véritable défi qui consiste à développer une méthode écologique et économique impliquant l'adsorption de molécules organiques, leur oxydation par l'ozone sur la surface de matériaux argileux. Comme objectif spécifique, cette approche va permettre de "mimer tout en accélérant" la nature par l'utilisation de l'ozone, un puissant agent oxydant produisant les mêmes processus chimiques que dans les sols, et l'emploi d'argiles comme adsorbants-catalyseurs, qui sont un composant essentiel de la plupart des sols.

Comme un autre objectif spécifique, une évaluation de l'effet de l'avancement de la dégradation en présence de divers matériaux argileux sur la biodiversité sera envisagée. Il devrait fournir des fondements théoriques qui permettront de prédire différentes dégradabilités des molécules organiques en fonction de la composition des sols. L'impact des molécules adsorbées sur les particules argileuses et/ou dégradés en intermédiaires sera évalué par leur toxicité sur une espèce végétale assez représentative de la biodiversité, en l'occurrence la lentille d'eau ou *Lemna minor* qui est une plante aquatique d'eau douce très répandue sur Terre. Elle est souvent consommée par des animaux aquatiques et des oiseaux, et quelque fois valorisée comme source d'alimentation pour le bétail (Szamosi-Hernádi, Oláh et al. 2000, Liu, Gu et al. 2018, Alkimin, Daniel et al. 2019).

Pour ce faire, des mélanges ozonés à différents temps de barbotage seront mise en contact avec des milieux de culture de *Lemna minor*. L'effet de l'ozonation partielle sur la viabilité de l'espèce végétale permettra d'évaluer l'impact de l'oxydation naturelle incomplète aussi bien par le biais de diminution de pH causée par la genèse d'intermédiaires acides que par la toxicité intrinsèque de chaque intermédiaire majoritaire.

Des moyens de minéralisation économiques et écologiques ont été mis sur pied en laboratoire pour éliminer de façon efficace des composés organiques réfractaires et leurs différents intermédiaires dans les sols (El Hachemi 2005, Zaviska, Drogui et al. 2009, de Oliveira Penalver 2011, Ferreira de Oliveira Penalver 2011). Parmi ces moyens, figurent :

- a) L'ozone pour imiter l'oxydation naturelle mais accélérée

L'ozone a été directement utilisé pour minéraliser les composés organiques et même leur dérivée réfractaire en produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et tout au plus des oxydes d'azote, de soufre et de phosphore, si les molécules dégradées contenaient structurellement ces éléments. L'effet de l'ozone sera modulé en fonction du temps de barbotage de ce gaz dans le milieu aqueux traité et de la quantité d'ozone utilisée (Azzouz, Kotbi et al. 2010, Shahidi, Roy et al. 2014, Benghaffour, Foka-Wembe et al. 2022).

#### b) Les argiles pour mimer l'action des sols

Les sols sont majoritairement constitués d'argiles, qui leur confèrent les mêmes propriétés (Pédro 1974, Meçabih, Kacimi et al. 2006, Amokrane and Nibou 2010, Errais 2011). Parmi ces propriétés figurent la teneur en aluminosilicates, leur rapport silice/alumine et les charges négatives de surface. Elles gouvernent les capacités permanente et temporaire d'échange d'ion, leur gonflabilité, leur exfoliation, leur délamination et leur dispersivité en présence d'eau, leur déshydratation réversible, leur tendance hydrophile-hydrophobe, leur texture, leur granulométrie et leur porosité (Schéma 0.2). Toutes ces caractéristiques conditionnent, à leur tour, leur capacité de rétention et de dégradation des polluants organiques, leur toxicité envers la faune et la flore présentes dans les sols mêmes ou dans les eaux en contact avec ces sols.

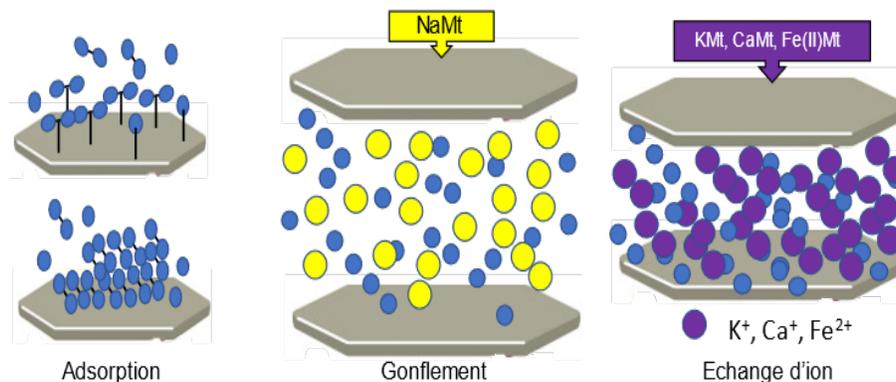


Schéma 0.2. Quelques propriétés des minéraux argileux

Pour mener à terme ce projet de recherche, le travail a été échelonné en différentes étapes qui se reflètent dans une structure de ce mémoire en une introduction générale, trois chapitres et une conclusion générale:

Introduction générale : Cette partie inclue une mise en contexte, suivi d'une délimitation claire de la problématique, d'une description de l'approche adoptée, qui, à son tour, permet de définir clairement l'objectif majeur et les objectifs spécifiques de cette recherche.

Chapitre I : une étude bibliographique qui traitera des matériaux argileux, de leur rôle dans la rétention et la décomposition oxydative des polluants, ainsi que de l'impact des dérivés oxydés sur les espèces vivantes.

Chapitre II : un chapitre regroupant les différentes étapes dans la partie expérimentale. Celle-ci inclura les matériaux argileux et leur mode de préparation, d'activation et d'échange d'ions, les différents composés organiques étudiés, les différents modes opératoires et appareillages utilisés pour l'adsorption et l'ozonation. Ce chapitre fournira également quelques données sur l'espèce végétale utilisée comme matériel biologique dans les tests d'écotoxicité.

Chapitre III : un chapitre intitulé Résultats et discussion, qui traitera les différents résultats obtenus lors des études d'adsorption, d'ozonation et d'écotoxicité, où chaque tableau ou figure est commenté en mettant en évidence les principales observations sur la forme des courbes ou les tendances apparentes, des tentatives d'explication en corrélation avec la littérature de spécialité et finalement des tentatives de conclusion.

Une conclusion générale qui regroupera non seulement l'ensemble des conclusions obtenus lors de cette étude, mais également une synthèse de celles-ci en corrélations avec les objectifs préétablis. Cette conclusion permettra également d'entrevoir de nouvelles directions d'investigations pour poursuivre et approfondir cette recherche dans le futur.

## CHAPITRE 1

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

#### 1.1 Les matériaux argileux

Les argiles sont des composants majoritaires dans les sols acides ou neutres, un peu moins dans les sols basiques riches en calcaire. Dans les sols, on retrouve la bentonite qui est une argile plastique riche en impuretés et constituée essentiellement de montmorillonite. Elle provient généralement de cendres et de roches volcaniques. Elle est dotée d'un caractère hydrophile et une capacité d'échange d'ion provenant de la charge négative induite par l'aluminium lorsque celle-ci adopte la structure tétraédrique ( $AlO_4$ ) (Bailey, Poston et al. 2002, Venaruzzo, Volzone et al. 2002, Nousir, Arus et al. 2019, Zavagna-Witt, Tahir et al. 2022). La bentonite est une argile assez courante et sa composante majoritaire, soit la montmorillonite, est un aluminosilicate cristallin lamellaire. Diverses variantes de cette dernière obtenues par activation (Chimique ou thermique) et/ou échange de cations ont déjà été utilisées comme adsorbants (Azzouz, Ursu et al. 2009, Azzouz, Assaad et al. 2010, Azzouz 2012, Azzouz, Nousir et al. 2013, Azzouz, Nousir et al. 2013, Azzouz, Platon et al. 2013, Azzouz, Nousir et al. 2014, Azzouz, Nousir et al. 2015, Bouazizi, Ouargli et al. 2019, Nousir, Arus et al. 2019) ou catalyseurs (Azzouz, Nibou et al. 1991, Azzouz, Kotbi et al. 2010, Shahidi, Roy et al. 2014, Shahidi, Moheb et al. 2015, Shahidi, Roy et al. 2015, Larouk, Ouargli et al. 2017, Azzouz, Carmen et al. 2019). Elle présente une grande stabilité en milieu aqueux dans le domaine de pH 3-12 et sa dispersivité lui confère une délamination en feuillet individuels, augmentant ainsi sa surface de contact pour l'adsorption et la catalyse.

Les argiles sont des roches sédimentaires constituées majoritairement de silicate d'aluminium hydraté dans les proportions variant autour de 40% en oxyde d'alumine, 46% d'oxyde

de silice et 14% d'eau. Les argiles se classent en quatre grands groupes de minéraux argileux en fonction de la structure des feuillets et de l'espace interfoliaire. Les minéraux argileux comme la kaolinite, l'illite, le chlorite et les smectites (beidellite et montmorillonite) entre autres diffèrent l'un de l'autre par le nombre et la succession de ces types de couches. Elles ont des structures lamellaires en feuillets constitués individuellement de deux types de couches structurales : la couche octaédrique d'alumine (Octaèdre  $\text{Al}(\text{OH})_6$ ) dite "O" et la couche tétraédrique de silice (Tétraèdre  $\text{SiO}_4$ ) dite "T" reliés par des atomes d'oxygène et se terminant par des groupements OH.

La Kaolinite, de formule  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , est un minéral argileux dit TO, car son feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique superposées l'une sur l'autre. Il existe des argiles TO à feuillet trioctaédrique et des argiles TO à feuillet dioctaédrique.

L'illite, de formule générale  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ , est un minéral argileux dit TOT ayant une structure en feuillet constituée d'une couche octaédrique piégée entre deux couches tétraédriques. Le silicium peut être substitué par l'aluminium et l'espace interfoliaire est occupé par des cations potassiques très faiblement hydratés, ce qui réduit le caractère hydrophile et inhibe la propriété de gonflement.

Le chlorite, de formule  $\text{Mg}_5(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$ , est un minéral argileux à quatre couches de type TOTO. Elle a une structure en feuillet constituée d'une couche octaédrique piégée entre deux couches tétraédriques et l'espace interfoliaire est occupé par une couche composée de Mg et OH. L'aluminium y est remplacé aléatoirement par le fer.

Les smectites de formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ce sont des minéraux argileux dits TOT ayant une structure en feuillet constituée d'une couche octaédrique piégée entre deux couches tétraédriques. L'empilement des feuillets est désordonné ce qui facilite leur écartement, accroît leur porosité favorise l'adsorption et les processus de surface.

## 1.2 La montmorillonite

Dans la famille des smectites, un feuillet de montmorillonite (Mt) est composé de deux couches tétraédriques périphériques de silice (T) et une couche octaédrique centrale (O) d'alumine

(Schéma 1.1). La montmorillonite appartient à la famille des smectites, et la structure de ces feuillets à trois couches est dite de type T-O-T.

Avant purification, l'espace interfoliaire contient des cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ), des molécules d'eau et diverses particules cristallines ou amorphe ou espèces chimiques emprisonnées. La substitution isomorphique de l'aluminium dans cette couche octaédrique intermédiaire par des atomes de magnésium ou de fer génèrent des charges négatives compensées par des cations plus ou moins mobiles (Pédro 1974, Loeber 1992, Bouras 2003, Errais 2011, Li, Zeng et al. 2014, Park, Shin et al. 2016, Klinkenberg, Brandt et al. 2021).

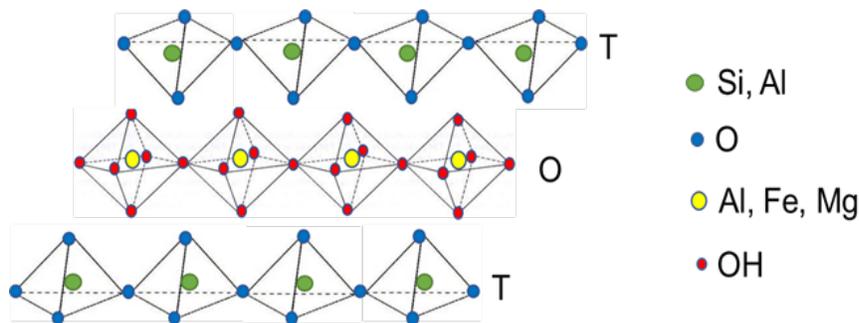


Schéma 1.1. Structure TOT d'une montmorillonite.

La cohésion entre les feuillets d'aluminosilicate est assurée par des forces de van der Waals, des ponts hydrogène et par des forces électrostatiques. Cette cohésion peut être plus ou moins altérée voire supprimée par l'adsorption de molécules d'eau. L'épaisseur de la couche d'eau retenue entre deux feuillets d'argile cause son gonflement ou sa compaction, pouvant atteindre une exfoliation, une délamination en feuillet individuels dispersés dans le milieu aqueux. Ceci a pour effet d'accroître la surface de contact avec des espèces dispersées favorisant leur rétention et leur conversion.

La présence d'humidité et de l'eau en plus grande quantité favorisent des interactions avec des espèces chimiques avoisinantes par échange d'ions et absorption par diverses interactions

(Bouras 2003). Ces interactions entraînent une purification ou une reminéralisation des eaux par échange avec des cations alcalino-terreux.

La purification de la bentonite permet d'augmenter la cristallinité et la densité de charge surfacique par accroissement de la proportion de montmorillonite et élimination des phases siliciques denses (cristobalite, quartz, micas...) et autres cendres volcaniques. Ce genre de purification implique habituellement un échange d'ion, qui favorise une délamination presque totale en présence du NaCl sous agitation vigoureuse, résultant en un matériau argileux riche en montmorillonite dit NaMt (Hendricks 1941, Li, Zeng et al. 2014, Klinkenberg, Brandt et al. 2021).

Dans ce présent travail, la montmorillonite activée et/ou échangée a été utilisée comme adsorbant pour simuler la rétention des molécules organiques par la partie aluminosilicique des sols. L'activité catalytique intrinsèque des argiles dans la décomposition oxydative est simulée l'utilisation de l'ozone, supposé produire des espèces similaires ou proches de celle générées par la biodégradation naturelle dans les sols.

La bentonite peut également être échangée directement par des cations ferriques, calcium, magnésium et autres. Néanmoins, la présence de cations multivalents partageant leurs charges avec des feuillets d'argiles adjacents cause leur 'pontage', réduit ainsi leur dispersion. Cette voie s'est avérée moins efficace pour éliminer les phases denses, qui ont de faibles surfaces spécifiques et dont peu d'intérêt pour l'adsorption et la catalyse. Une voie plus intéressante serait de procéder à l'échange de cations à partir de la montmorillonite déjà purifiée et échangée par le sodium (NaMt). La présence du cation Na<sup>+</sup> monovalent ne cause pas de pontage interfeuillets, favorise leur dispersion et permet une meilleure purification de la montmorillonite (Azzouz, Ursu et al. 2009, Azzouz, Assaad et al. 2010, Azzouz, Kotbi et al. 2010, Azzouz, Nousir et al. 2013, Azzouz, Platon et al. 2013).

Pour diversifier la gamme de smectites, la bentonite peut aussi être activée par une attaque acide pour désaluminer, démétalliser et augmenter le nombre de groupements silanol et siloxy sur la structure de la montmorillonite. Cette activation remplace tous les cations par des protons, mais peut également réduire sa capacité d'échange cationique et son caractère hydrophile si elle est prononcée (Neji, Trabelsi et al. 2009).

### 1.3 Comportement des argiles en milieux aqueux

En milieux aqueux, les argiles se comportent comme des colloïdes (Lagaly and Ziesmer 2003). Ce sont des particules microscopiques et submicroscopique ayant des diamètres compris entre 0,01 et 1 micromètre avec un temps de sédimentation naturel très élevé. Les colloïdes possèdent une charge de surface majoritairement négative qui permet d'attirer les ions positifs en solution.

Il existe deux groupes de colloïdes :

- Les colloïdes hydrophobes sont des agrégats ou des micelles constituées de gouttelettes ou particules de matières grasses, de fibres polymériques, d'or, de graphite etc... Ils n'ont aucune affinité avec l'eau et sont faciles à déstabiliser contrairement aux colloïdes hydrophiles. Il faut d'abord agir sur les molécules d'eau qui les entourent à l'aide des moyens physico-chimiques afin de faciliter leur agglomération.

- Les colloïdes hydrophiles sont des espèces chimiques qui peuvent attirer des molécules d'eau comme les argiles, les protéines, la gélatine, les matières organiques naturelles et les savons. Les colloïdes hydrophiles se dispersent plus facilement dans l'eau car leur couche d'hydratation leur permet de se fondre dans la masse du milieu aqueux.

La présence des forces d'attraction moléculaire favorise le rapprochement des particules colloïdales dispersées. Deux particules s'agglomèrent en flocon qui se comporte à son tour comme une seule particule, les différentes forces d'attraction et de répulsion s'exerçant entre deux particules colloïdales à une distance ( $r$ ) sont représentées par le schéma 1.2 (Mottot 2000, Dihang 2007).

Une fois l'argile dispersée dans l'eau, les ions échangeables s'hydratent et se dissocient de la surface formant ainsi des colloïdes avec une double couche électrique ayant une cinétique de sédimentation faible. Il s'agit d'une suspension de particules stabilisées dans l'eau par un équilibre entre les deux types de forces. Les contre-ions provenant des argiles peuvent être remplacés par des ions en solution. Ce processus est influencé par certains paramètres comme les rayons ioniques des ions échangés, la valence et le degré d'hydratation (Kappl and Butt 2002, Liang, Hilal et al. 2007).

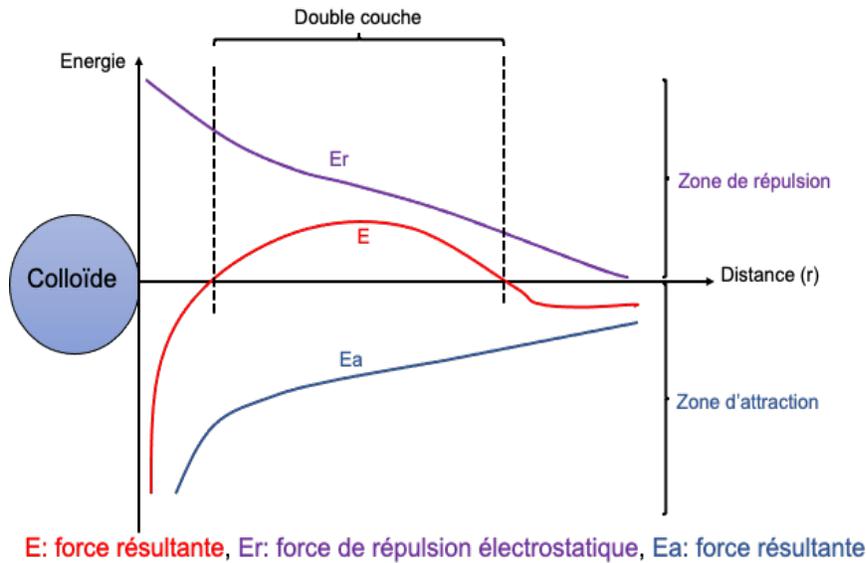


Schéma 1.2. Effet des différentes forces sur la distance entre deux particules colloïdales (inspiré de) (Bindra and Jones 2010).

La coagulation est un processus physicochimique qui permet de déstabiliser dans un premier temps les colloïdes par neutralisation des charges négatives (Schéma 1.3). La floculation est le processus suivant qui permet d'agglomérer les particules déstabilisées en agrégats ou grains de plus en plus gros dont la densité croissante les fait décanter au fond de l'eau (Niquette, Monette et al. 2004, Shahidi, Roy et al. 2014, Shahidi, Roy et al. 2015).

La floculation est, elle aussi, influencée par un certain nombre de paramètres dont les plus bénéfiques sont une agitation modérée pour éviter de briser les flocons et un temps de séjour minimal suffisant (Niquette, Monette et al. 2004, Shahidi, Roy et al. 2015, Muruganandam, Saravana Kumar et al. 2017). Il existe deux types de floculation : physique et chimique, impliquant toutes les deux une agitation pour favoriser les collisions entre les particules déstabilisées et leur aggrégation. Elles utilisent plusieurs types de flocculants pour emprisonner les colloïdes. Les flocons minéraux agissent par adsorption ou par neutralisation en milieux aqueux des matières en suspension. C'est le cas de la montmorillonite, le charbon actif et l'alumine (Schéma 1.3).

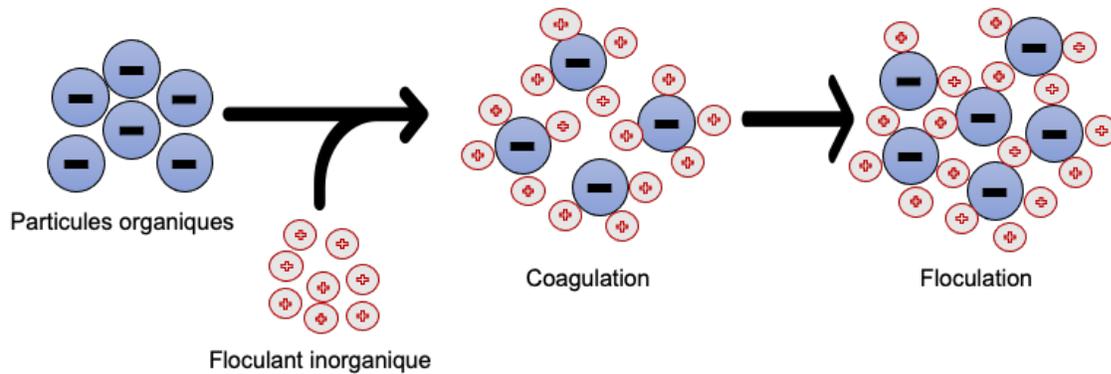


Schéma 1.3. Illustration du phénomène de neutralisation des charges (inspiré de) (Sun, Zhou et al. 2019).

Les floculants organiques sont des molécules organiques solubles dans l'eau pouvant porter une charge négative, positive ou neutre (amidon, polysaccharides). Les floculants de synthèse sont des macromolécules pouvant porter une charge négative, positive ou neutre (Schéma 1.4).

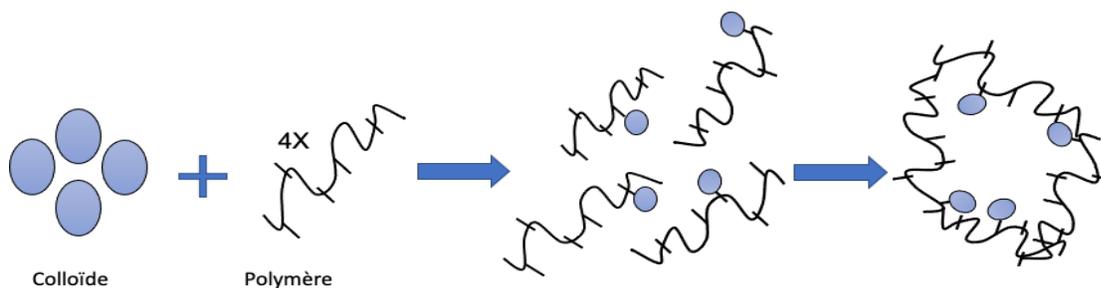


Schéma 1.4. Illustration du phénomène de pontage (inspiré de) (Sun, Zhou et al. 2019).

Les argiles, tout comme les colloïdes possèdent une charge de surface majoritairement négative qui permet de neutraliser les charges positives comme les cations et les protons présents dans l'eau (Schéma 1.5). Plusieurs théories expliquent ce phénomène :

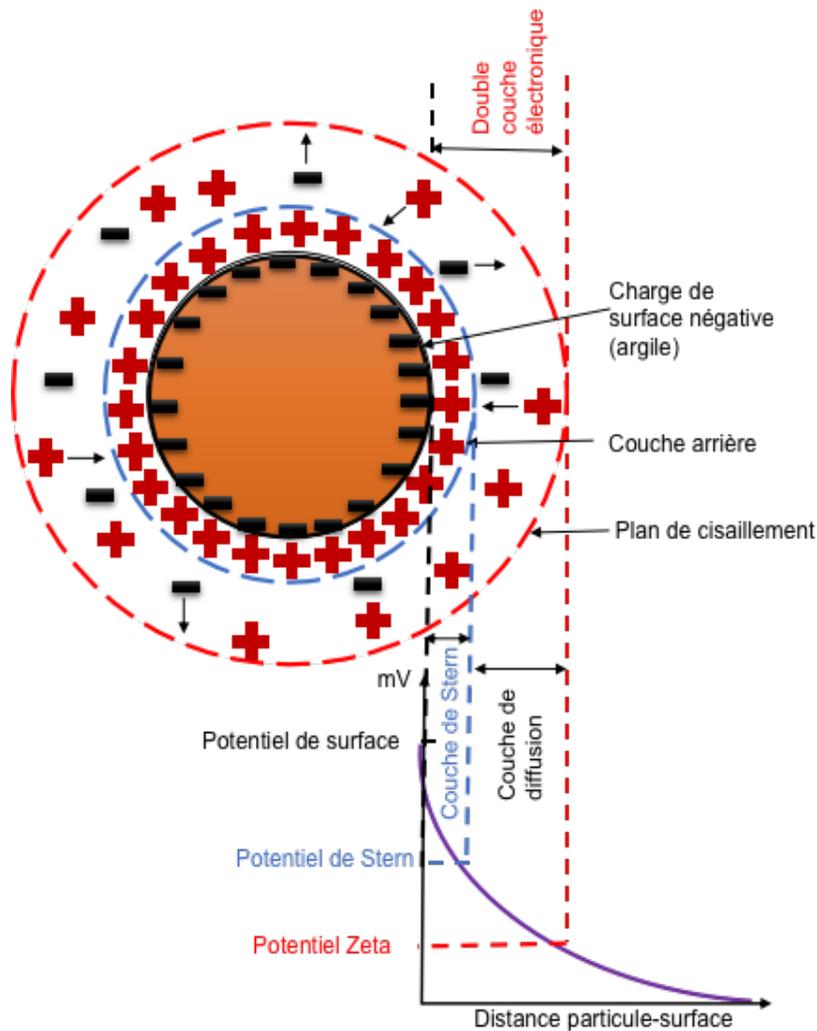


Schéma 1.5. Principe de la théorie de la double couche limite (inspiré de) (Sun, Zhou et al. 2019).

- La théorie d’Helmholtz : les cations présents dans l’eau ou ajoutés neutralisent les charges négatives de la surface du colloïde et assure la neutralité de l’ensemble (couche fixée ou rigide).
- La théorie de Gouy-Chapman : les charges positives contenues dans la couche est inégalement répartie autour du colloïde et la neutralité est obtenue sur une plus grande distance (Couche diffuse).

- La théorie de Stern : elle met en commun les deux théories précédentes, et considère la formation de la « double couche ». La première couche adhère la particule et provoque une réduction rapide du potentiel et la seconde couche est plus diffuse et le potentiel décroît plus lentement. La variation du potentiel électrique au voisinage de la surface du colloïde au contact de l'eau favorise la formation de la double couche ionique (Schéma 1.5).

Le colloïde est caractérisé par le potentiel de Nernst (potentiel thermodynamique) présent à sa surface et le potentiel Zêta (potentiel électrocinétique) présent au plan de cisaillement. Le plan de cisaillement est la frontière entre la partie de la solution qui se déplace avec le colloïde (couche fixée ou rigide) et la partie de la solution qui se déplace indépendamment du colloïde (couche diffuse) (Hamieh 2018).

#### 1.4 Rôles du pH et du potentiel Zêta

Dans cette recherche, une attention particulière a été accordée au potentiel Zêta, dont la diminution réduit les charges négatives répulsive et la dispersion de l'argile par coagulation-floculation en grains ou flocons plus volumineux et moins nombreux. Le principe du potentiel Zêta se base sur la théorie de la double couche limite (Hamieh 2018). Celle-ci repose sur la mobilité électrostatique des particules en suspension en solution soumis à un champs électrique et sur la diffusion de la lumière à travers le milieu produisant des ombres dont les tailles sont évaluées.

La diminution ou l'annulation même du potentiel Zêta par la rétention des colloïdes par des polymères à longue chaîne chargée et vis-versa peut se réaliser par neutralisation des charges de surfaces par des cations polyvalents, diminution du pH (accroissement du nombre de protons) pour atteindre le point de charge nulle des colloïdes, par piégeage des colloïdes dans des précipités, par augmentation de la salinité qui comprime la couche diffuse. Le potentiel Zêta est défini par la relation suivante :

$$Z = \frac{K \times \mu \times m e}{\varepsilon}$$

Équation 1.1

$\mu_e$  : mobilité électrophorétique ( $\mu\text{m}\cdot\text{S}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ),

$\epsilon$  : constante diélectrique du milieu,

$\mu$  : viscosité dynamique (Pa.S),

$K$  : fonction du diamètre de la particule,

$Z$  : potentiel Zêta.

La diminution du potentiel Zêta peut impliquer l'utilisation de:

- Minéraux contenant des cations multivalents qui neutraliseront les charges négatives de la surface des colloïdes.

- Polymères organiques qui regrouperont les colloïdes par pontage et par réduction de charge électrique. Ces polymères agissent comme des filets et permettent de piéger les colloïdes.

Quatre mécanismes sont proposés pour expliquer la déstabilisation (Coagulation) et l'agglomération des colloïdes (Floculation): la compression de la double couche, l'adsorption et la neutralisation des charges, l'emprisonnement des colloïdes dans un précipité précipitation, l'adsorption et pontage entre les colloïdes.

- Compression de la double couche (coagulation électrostatique): elle permet de baisser la barrière énergétique permettant ainsi aux colloïdes de se rapprocher les uns des autres. Elle se produit par ajout d'un électrolyte à une dispersion colloïdale ce qui va permettre d'accroître la densité de charge dans la couche diffuse et favoriser leur contraction. Cette dernière va permettre de favoriser les forces attractives de Van der Waals au détriment des forces répulsives entraînant l'agrégation des colloïdes.

- Adsorption et neutralisation des charges des colloïdes : l'ajout de charges positives permet de neutraliser les différentes charges négatives à la surface des colloïdes. L'adsorption des charges à la surface des colloïdes provoque la réduction de la charge de surface. Ici, les espèces adsorbants ne doivent pas être en surdose car cela pourrait causer un rétablissement par inversement de charge à la surface des colloïdes.

- Les particules ou flocons coagulés-floculés offrent une surface d'adsorption plus faible que celle de particules plus fines et plus nombreuses. Donc, les argiles devraient présenter des

capacités de rétention différentes selon la nature de l'adsorbat, son pKa qui conditionne sa charge et celle de l'adsorbat en fonction du pH. C'est ce genre de phénomènes qui sont supposés avoir lieu dans les sols argileux et les eaux riches en argiles lors de la dégradation oxydative progressive de polluants organiques dans la nature.

- Emprisonnement des colloïdes dans un précipité : l'utilisation de sels minéraux tels que  $Al_2(SO_4)_3$  ou  $FeCl_3$  comme coagulants permet d'emprisonner les colloïdes dans un précipité blanc appelé "floc" ou flocon. Celui-ci n'a pas de stœchiométrie bien définie et ne dépend pas de la charge du coagulant. Plusieurs paramètres tels que le pH, la quantité de coagulant, la température et la turbidité peuvent influencer la coagulation.

- Le pH : L'ajout d'un coagulant dans le milieu réactionnel modifie considérablement la valeur du pH. Le phénomène de coagulation est maximal à pH optimal, sinon le temps de coagulation augmente de façon significative. La stabilité des flocons dépend du pH.

- La quantité de coagulant : Cette influence est due à la tendance d'un coagulant de nature acide à abaisser le pH du milieu.

- La température du milieu : Une température relativement basse augmente la viscosité de l'eau ce qui ralentit les processus de coagulation et floculation et entraîne une diminution du pH optimal.

- La turbidité : Une turbidité élevée réduit le besoin en coagulant grâce à la contribution des particules en suspension qui favorise la coagulation (Edzwald 1993, Exall and Vanloon 2000, Niquette, Monette et al. 2004).

## 1.5 Rôle des argiles dans la rétention des polluants

L'adsorption est un phénomène de surface pendant lequel les ions et les molécules se fixent à la surface solide d'un adsorbant. Il consiste en un phénomène de transfert de masse entre la surface de l'argile et la phase imprégnante impliquant diverses interactions (Azzouz, Kotbi et al. 2010, Azzouz, Nousir et al. 2014, Shahidi, Roy et al. 2014, Bouazizi, Ouargli et al. 2019, Nousir, Arus et al. 2019, Mirilă, Boudissa et al. 2020, Azzouz, Hausler et al. 2021). L'adsorption est largement utilisée pour la capture des composés organiques dans les sols, l'eau et l'air (Ouargli, Larouk et al. 2016, Terrab, Boukoussa et al. 2016, Beltrao-Nunes, Sennour et al. 2019, Zavagna-Witt, Tahir et al. 2022). L'adsorption est d'autant plus efficace lorsque la surface est plus facilement accessible aux espèces disperses. Ceci requiert une diffusion aisée à travers les pores

assez larges. La nature de l'adsorbant et son caractère hydrophile/hydrophobe ainsi que les propriétés physicochimiques de la molécule déterminent le ou les types d'interactions impliquées dans la rétention d'une espèce chimique.

À titre d'exemples, les adsorbants à base de carbone dont les charbons actifs sont généralement apolaires et hydrophobes. Les charbons actifs sont largement utilisés dans la séparation des gaz, le traitement des eaux, la réduction des oxydants et la capture des polluants organiques. Leur faible dispersion dans les milieux aqueux est compensée par leurs grandes surface spécifiques et porosités (Terrab, Boukoussa et al. 2016, Baranik, Sitko et al. 2018). Les polymères organiques, habituellement hydrophobes, peuvent acquérir des fonctions polaires et/ou apolaires qui modulent leur affinité envers les milieux aqueux. Cependant, leurs coûts de production et leurs réactivités élevées envers les espèces oxydantes les rend moins stables chimiquement et moins intéressants comme adsorbants en milieux aqueux soumis à des processus d'oxydations inévitables.

Ceci fait que des polymères inorganiques tels les oxydes et les oxydes mixtes, déjà oxydés du fait de leurs structures mêmes s'avèrent être des substrats plus réfractaires à l'oxydation. Ils sont donc plus prometteurs pour des applications impliquant des milieux aqueux étant généralement hydrophiles et polaires. Dans cette catégorie, l'alumine (naturelle, synthétique ou activée), le kaolin ou la bauxite sont des oxydes riches en aluminium. La présence de groupement terminaux de type aluminols (-Al-OH) ou/et silanols (-Si-OH) hydrophobes leur confèrent une grande affinité pour l'humidité et l'eau, qui leur permet d'être généralement utilisées dans le séchage et la déshydratation des gaz.

Les gels de silice, des polymères amorphes et les silices cristallines possèdent en même temps des groupements silanol (-Si-OH) hydrophiles et siloxy (-Si-O-Si-) hydrophobes. Ils sont utilisés aussi bien pour la déshydratation que pour la capture d'espèces organiques telles que les alcools, les amines, les aromatiques, les paraffines et également en chromatographie des composés organiques. À cet égard, les aluminosilicates possèdent tous ces types de groupements, avec en plus une capacité d'échange cationique, qui, ensemble, peut induire différents types d'interactions avec les espèces chimiques environnantes.



Entre les silanols en plan, les argiles de type smectite présentent aussi des zones dites ‘‘îlots’’ de silice riches en groupements siloxy (-Si-O-Si-) hydrophobes. Ces groupements attirent préférentiellement les parties organiques hydrophobes des espèces chimiques avoisinantes. Ce genre d’interactions physiques sont sélectivement favorisées par des molécules organiques non ionisables, peu polaires et donc peu hydrosolubles. La part de contribution de chaque type d’interaction sera déterminée par le rapport silice/aluminique qui influence à son tour la densité des sites interagissant par des forces électrostatiques et/ou par le caractère hydrophile-hydrophobe.

## 1.6 Quelques notions sur l’adsorption

C’est un phénomène au cours duquel plusieurs liaisons chimique covalentes ou ioniques se forment compétitivement avec la surface solide de l’adsorbant et le milieu imprégnant. L’adsorption peut être chimique comme l’échange d’ion ou physique par des attractions électrostatiques (ponts hydrogène) ou de type van der Waals. Les espèces adsorbées sont plus ou moins modifiées et plus ou moins liées à la surface solide de l’adsorbant. Certaines de ces espèces sont plus ou moins libres de migrer à la surface de l’adsorbant en fonction de leurs polarités et de celles des phases mises en jeu (Králik 2014, Agboola and Benson 2021).

Contrairement à l’adsorption physique, la rétention chimique est irréversible et le phénomène inverse de désorption requiert généralement des énergies de l’ordre de celles des réactions chimiques. L’adsorption chimique est supposée impliquer la formation d’une monocouche sur les ‘‘îlots’’ réactifs de surface, mais la rétention physique implique des interactions faibles entre l’adsorbat et la surface solide sur des sites présents peu spécifiques avec formation de multicouches d’espèces adsorbées conservant leur structure chimique (Agboola and Benson 2021).

L’isotherme d’adsorption dépend de la nature de l’adsorbat (Bekkouche and Djedili 2021), de l’adsorbant et du solvant. Ceci a permis d’établir quatre isothermes d’adsorption en fonction de la quantité d’espèces adsorbées sur un solide ( $Q_e$ ) et de la concentration finale à l’équilibre ( $C_e$ ) (Schéma 1.7).

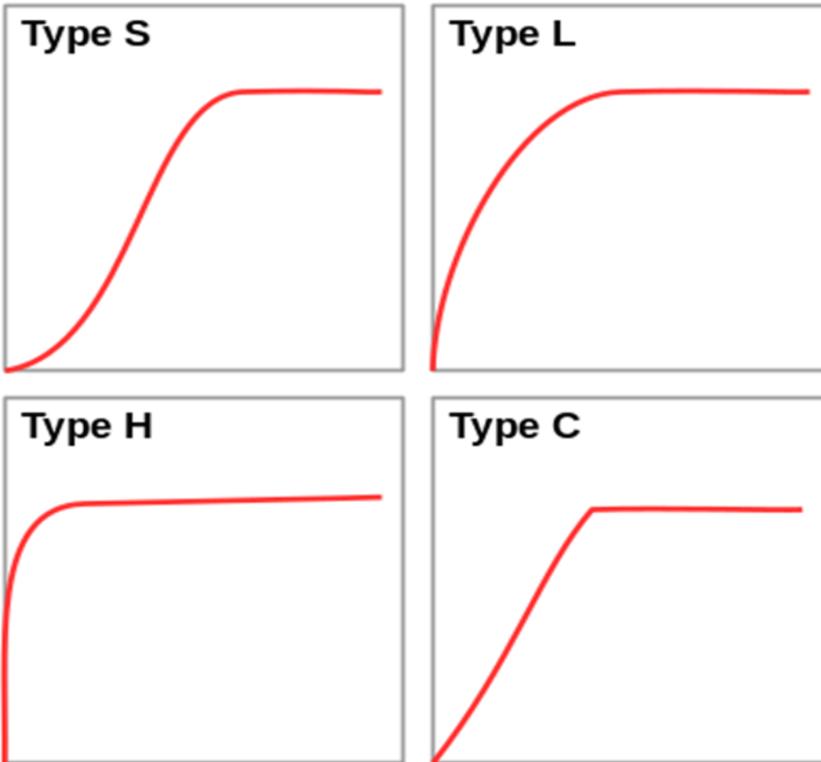


Schéma 1.7. Différents types d'isothermes liquide-solide (inspiré de) (Faical, Talbi et al. 2012).

- Le type S, dit « sigmoïdal », est caractéristique d'une adsorption des molécules organiques monofonctionnelles polaire sur un adsorbant polaire avec des attractions moléculaires modérées, elle a une pente croissante et présente un point d'inflexion qui est significatif d'au moins deux mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration du composé organique.

- Le type L, dit de « Langmuir » est caractéristique de l'adsorption d'une molécule en une seule couche (monocouche). Elle a une courbe ayant une pente qui croît en fonction de la concentration de l'adsorbat et devient constante lorsque la concentration de l'adsorbat tend vers une certaine valeur. La connaissance de cette valeur est essentielle à la détermination de la surface spécifique sur la base du nombre de molécules adsorbées et de la surface de chacune de ces molécules. Cette courbe peut être mathématiquement décrite par l'équation de Langmuir (Équation 1.2) ou de Freundlich (Équation 1.3).

- Le type H, dite de « haute affinité » est une variante particulière de la forme L, caractéristique d'une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à de faibles concentrations.

• Le type C, dite de « partition constante » est caractérisée par une droite ayant une pente constante, ce qui permet démontrer l'existence d'une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites en répartissant de façon constante l'adsorbat entre la région interfaciale et externe.

## 1.7 Modèles pour l'équilibre d'adsorption

L'étude de l'adsorption des polluants organiques en milieu aqueux par des adsorbants a permis d'établir des lois mathématiques afin de modéliser les équilibres d'adsorption sur la base d'isothermes dites d'adsorption. Pour cette présente recherche, les modèles de Langmuir et celui de Freundlich (Dodet, Noville et al. 1983, Bilali, Benchanna et al. 2000, Szczodrowski 2009, Loucif Seiad 2012) ont été utilisées pour étudier l'équilibre d'adsorption de quelques molécules organiques.

Le modèle de Langmuir dérive du mécanisme de la cinétique chimique et de l'équation linéarisée :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad \text{Équation 1.2}$$

Dans ce modèle,  $Q_{\max}$  et  $K_L$  sont déterminées à partir de l'intersection à l'origine et la pente de la droite tel que  $Y = \frac{1}{q_e}$  et  $X = \frac{1}{C_e}$ . Il se base sur la formation de la monocouche (Schéma 1.8) et des hypothèses suivantes :

- Présence des sites identiques;
- Uniformité de la surface solide;
- Chaque site actif ne peut fixer qu'une seule molécule;
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées;
- L'adsorption est réversible.

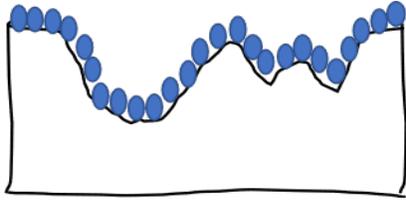


Schéma 1.8. Adsorption monocouche (inspiré de) (Ammi Said 2019)

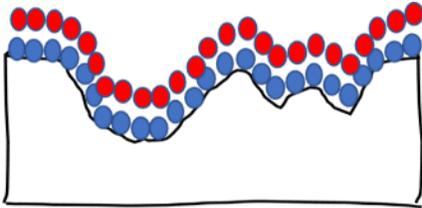


Schéma 1.9. Adsorption multicouche (inspiré de) (Ammi Said 2019)

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène, qu'il existe une interaction entre les molécules et que le nombre de sites d'adsorption est illimité (adsorption multicouche) (Schéma 1.9), il peut s'exprimer par l'équation 1.2 sur la base des hypothèses initiales :

- Nombres de sites d'adsorption limités;
- Présence des interactions entre les molécules adsorbées;
- Formation d'une multicouche;
- Surface de l'adsorbant hétérogène;
- L'adsorption est irréversible.

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad \text{Équation 1.3}$$

où  $\frac{1}{n}$  et  $K_f$  sont déterminées à partir de l'intersection à l'origine et la pente de la droite,  $Y = \text{Log}q_e$  et  $X = \text{Log}C_e$ .

L'efficacité et le type d'adsorption sont usuellement évalués par étude cinétique qui permet de déterminer l'absence ou la présence de réactions chimiques. La cinétique d'adsorption implique 3 étapes:

- Le transfert de matière externe par diffusion de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant;
- Le transfert de matière interne par diffusion à travers les pores de l'adsorbant. Ce transfert est favorisé par des pores plus larges;
- L'étape d'adsorption proprement dite des molécules à la surface de l'adsorbant.

Les modèles basés sur l'adsorption avec ou sans réactions chimiques corrélant la concentration des adsorbats et le temps de contact (Law and Bezanson 1972, Ladhari, Hassen et al. 2007, Sanso and Mannucci 2009, Belaid and Kacha 2011, Yeddou Mezenner, Bensmaili et al. 2012, Thitiphuree, Kitana et al. 2013, Leduc 2015, Djebiret, Ouali et al. 2016, Park, Shin et al. 2016, Pereira, Anizelli et al. 2019, Klinkenberg, Brandt et al. 2021) permettent de déterminer l'ordre de la cinétique du processus physico-chimique global. Cette valeur de l'ordre est un indicateur précis que des réactions de complexation ou d'échange cationique se déroulent entre les groupements fonctionnels et de la surface adsorbante et de l'espèce adsorbée.

## 1.8 Modèles de cinétique d'adsorption

### 1.8.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Ce type de modèle a été établi par Lagergren. Il se base sur l'absence de réactions chimiques et sur la différence de quantité d'adsorbat adsorbée par l'absorbant à l'équilibre ( $q_e$ ) et à un instant  $t$  ( $q_t$ ) selon les équations 1.4 - 1.5 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Équation 1.4}$$

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t$ , et donc entre  $q_t = 0$  et  $q_t$ , l'équation 1.4 devient :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Équation 1.5}$$

Le tracé de  $\text{Log}(q_e - q_t) = Y$  en fonction du temps  $t = X$  donne une droite de type  $Y = aX + b$  avec une pente  $a = -\frac{k_1}{2,303}$  et l'ordonnée à l'origine  $b = \text{Log}(q_e)$ . La linéarité de ce genre de courbes permet d'en déduire que l'adsorption est purement physique.

### 1.8.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle a été établi par Ho et permet de prédire l'existence d'une adsorption chimique ou d'une adsorption accompagnée de réactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce modèle se base sur le carré de la différence entre quantité d'adsorbat adsorbée par l'absorbant à l'équilibre ( $q_e$ ) et à un instant  $t$  ( $q_t$ ) selon les équations 1.6 – 1.7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation 1.6}$$

Après intégration entre  $t = 0$  et  $t$ , et donc entre  $q_t = 0$  et  $q_t$ , l'équation 1.6 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Équation 1.7}$$

Le tracé de la droite d'ordonnée  $\frac{t}{q_t} = Y$  et d'abscisse temps  $t = X$  permet de déterminer les constantes des deux modèles cinétiques et les paramètres suivants :

$$q_e = \frac{V_s(C_0 - C_t)}{m}$$

Équation 1.8

$q_e$  : quantité absorbée à l'équilibre (mg/g);

$q_t$  : quantité absorbée à l'instant t (mg/g);

$k_1$  : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre;

$k_2$  : constante de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-second ordre;

$V_s$  : volume solution (L);

$C_0$  : concentration solution à l'équilibre (mg/L);

$C_t$  : concentration solution à l'instant t (mg/L);

m : masse de l'adsorbant (g).

### 1.8.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Un tel modèle a été élaboré par Weber et Morris (Campos, Barbosa et al. 2018) et est décrit par l'équation suivante (Équation 1.9):

$$q_t = K_i t^{\frac{1}{2}} + C$$

Équation 1.9

où  $Y = q_t$  et  $X = t^{\frac{1}{2}}$ ,  $q_t$ , sont des quantités absorbées à l'instant t (mg/g),  $K_i$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g/min<sup>1/2</sup>), C : constante (épaisseur de la couche limite), t : temps (min<sup>1/2</sup>).

Ce modèle implique la diffusion externe, caractérisée par la diffusion de la molécule dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant, et la diffusion intra-particulaire, caractérisée par le transport de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant vers l'intérieur des sites par diffusion interne.

Certains facteurs y jouent des rôles importants comme la nature de l'adsorbat, le pH du milieu, la température et la nature de l'adsorbant. La valeur du pKa des molécules organiques est inversement proportionnelle à son acidité et sa capacité à céder des protons (Azzouz, Hausler et al. 2021). Le pH a un effet sur l'adsorption des polluants car il modifie leur solubilité ainsi que les charges à la surface de l'adsorbant. À titre d'exemple, les surfaces siliciques et aluminosiliciques comportent des groupements silanols terminaux qui se déprotonent avec l'élévation du pH au-delà de leur pKa. Ceci leur confère des charges négatives, qui à leur tour disparaissent aux faibles pH par protonations. Dépendamment de leur pKa, les espèces organiques peuvent aussi acquérir ou perdre des charges par protonation mais à des valeurs de pH différentes (Hance 1969, Roy, Cogneau et al. 1973, Abdus-Salam and Adekola 2010, Belaid and Kacha 2011, Yeddou Mezenner, Bensmaili et al. 2012, Azzouz, Nousir et al. 2015, Leduc 2015, Pereira, Anizelli et al. 2019, Azzouz, Hausler et al. 2021). Une augmentation de la température favorise les réactions chimiques, et par conséquent les possibilités d'une chimisorption au détriment de l'adsorption physique. En d'autres mots, la chaleur favorise la désorption d'espèces faiblement retenues.

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est également primordiale car un solide polaire adsorbe préférentiellement un composé polaire. Cette affinité croît avec la masse molaire du composé organique (Qadeer 2005, Djebiret, Ouali et al. 2016, Hamal, Subasingheghe Don et al. 2021). La polarité, la surface spécifique et la dimension des pores exercent aussi une grande influence sur le phénomène d'adsorption. Par ailleurs, la cinétique d'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique, et, pour les solides granulaires, elle est proportionnelle à la finesse de la taille des particules. Cependant, même dans un solide très dispersé, poreux et présentant une grande surface spécifique, la dimension des pores peut être un obstacle à l'adsorption des espèces organiques volumineuses.

### 1.9 Rôle des argiles et notions de catalyse hétérogène

Les rétentions des molécules organiques sur des surfaces argileuses accroissent leur temps de séjour et leur probabilité de réagir avec les espèces oxydantes ou réductrices à la surface de l'argile. De tels phénomènes sont fréquents dans les sols exposés aux radiations solaires et riches en charges bactériennes, et expliquent la disparition progressive des biomasses dans la nature.

Une fois dispersés dans les sols, les espèces chimiques organiques, incluant les polluants organiques, sont soumis à plusieurs phénomènes de transfert et transformations physico-chimiques tout comme les composts, qui permettent de renouveler l'humus du sol, améliore la porosité et la capacité de rétention d'eau du sol (Schéma 1.10).

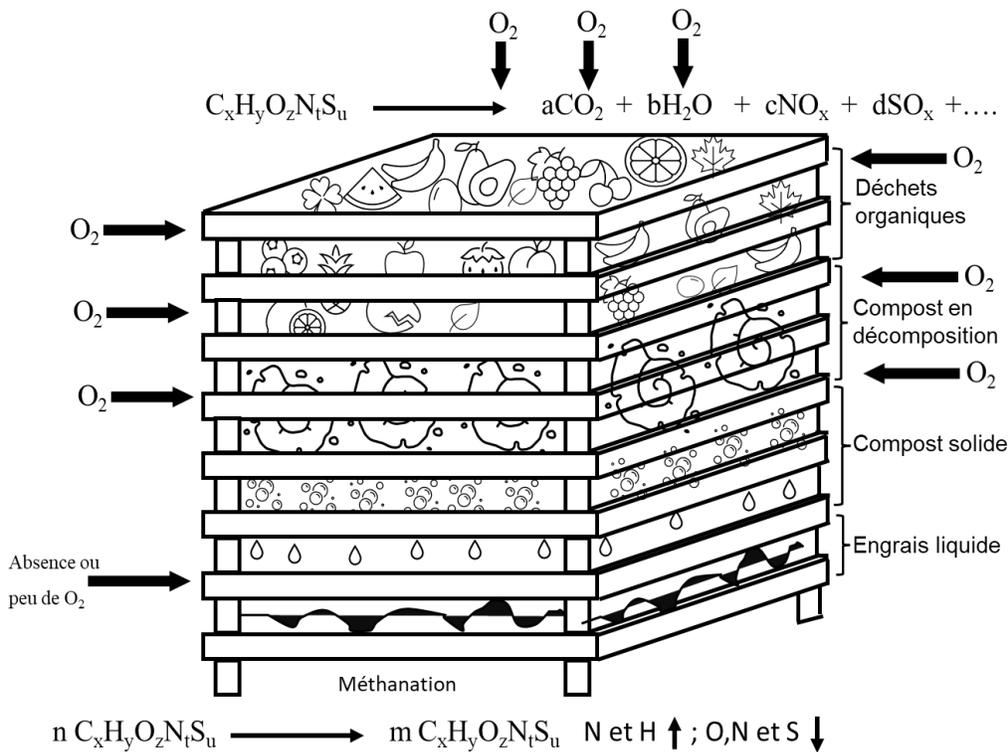


Schéma 1.10. Schéma illustratif d'un dispositif de compostage

Les espèces chimiques organiques se dégradent lentement au cours du temps sous l'action des micro-organismes. Il se produit généralement deux phénomènes de fermentation dont une fermentation aérobie (ou décomposition oxydative) au niveau de la partie supérieure de la biomasse et une fermentation anaérobie au niveau de la partie inférieure de cette biomasse. Au niveau de la partie supérieure, celle-ci se décompose en dérivés partiellement oxydés mais de plus en plus oxydés tels des alcools, des cétones et des acides.

En bout de chaîne en présence d'un excès d'oxygène, la fermentation aérobique est dite complète et atteint "une minéralisation totale" générant des oxydes des atomes constituant cette biomasse. Il s'agit de dérivés entièrement inorganiques tels le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , les  $\text{NO}_x$  et les  $\text{SO}_x$ , présentant pour la plupart des caractères acides. C'est ce qui explique la diminution de pH dans les sols et dans les eaux riches en biomasse en décomposition.

Au niveau de la partie inférieure de cette biomasse en décomposition a lieu une fermentation anaérobique. C'est en fait une décomposition réductive qui s'effectue en absence d'oxygène et donne majoritairement des composés où l'atome de carbone est de plus en plus hydrogéné ou présente un degré d'oxydation de plus en plus faible tels que l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), hydrure de soufre ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ou des composés organiques de moins en moins oxydés ( $\text{C-O-S}$ ,  $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$ , ...). Dans les deux cas, il se produit des dérivées pouvant être plus ou moins nocifs pour l'environnement et la biodiversité. La formation de ces dérivés induit généralement une augmentation d'alcalinité sur les sols ou vases au fond de milieux aqueux portant des biomasses en décomposition en manque d'oxygène.

Dans les deux cas, le rôle de la fraction argileuse est indéniable par ses contributions et dans la rétention des espèces chimiques en présence et dans l'acte catalytique hétérogène même. Contrairement à la catalyse homogène, à la surface des lamelles d'argile plus ou moins délaminées (Lamelles écartées mais toujours interdépendantes en une masse poreuse) et même exfoliées (Lamelles libres dispersées dans le milieu aqueux), un acte catalytique hétérogène impliquerait sept étapes, à savoir :

1. La diffusion des réactifs entre les lamelles argileuses plus ou moins dispersées (Diffusion externe);
2. La diffusion des réactifs dans les pores vers la surface des lamelles argileuses (Diffusion interne);
3. L'adsorption des réactifs sur la surface des lamelles;
4. La ou les réactions chimiques de surface;
5. La désorption des produits de la surface des lamelles;
6. La diffusion des réactifs dans les pores en s'éloignant de la surface des lamelles argileuses (Diffusion interne);

7. La diffusion des réactifs entre les lamelles argileuses plus ou moins dispersées jusque dans la masse du milieu liquide imprégnant (Diffusion externe).

Dans toutes ces étapes, les espèces organiques et leurs intermédiaires plus moins oxydés se comportent avec l'ozone comme des réactifs de plusieurs réactions successives et/ou parallèles. Le nombre de ces réactions varie de l'unité pour la réaction principale au départ en augmentant continuellement. Ce nombre croissant de réactions de l'ozone rend le processus de plus en plus complexe et difficile à modéliser.

#### 1.10 L'ozone en décomposition oxydative des polluants organiques

Dans cette recherche, l'ozone sera utilisé pour simuler l'oxydation naturelle mais en plus accélérée. L'ozone ou trioxygène ( $O_3$ ) a un puissant pouvoir oxydant. On le retrouve généralement dans la nature au niveau de la stratosphère et de la troposphère, où il joue le rôle de filtre de rayons ultraviolets, minéraliser les composés organiques adsorbés dans les sols et dans les eaux en dioxyde de carbone et eau (Azzouz, Kotbi et al. 2010, Shahidi, Roy et al. 2014, Azzouz, Nousir et al. 2015, Shahidi, Moheb et al. 2015, Ouargli, Larouk et al. 2016, Larouk, Ouargli et al. 2017, Mirilă, Boudissa et al. 2020, Azzouz, Hausler et al. 2021, Benghaffour, Foka-Wembe et al. 2022), conservation des aliments (Latifa 2020), désodorisation (Fitamant, Guingand et al. 2000), décoloration (Takahashi, Nakai et al. 1995). Il est produit à la surface de la terre par association des radicaux d'oxygène issus de la fragmentation du dioxygène par le rayonnement solaire et les molécules d'oxygène n'ayant pas subies de fractionnement (Schéma 1.11).

L'ozone obtenu a une demi-vie relativement courte car se décompose rapidement en présence d'agents réducteurs. Sa réactivité en milieu aqueux dépend de sa concentration, du pH et de la température. En laboratoire, l'ozone est produit par un générateur d'ozone. Un générateur conventionnel produit une décharge électrique sur un flux de molécules d'oxygène de l'air. Ceci va les fractionner en radicaux d'oxygène et qui vont rapidement se greffer à une molécule d'oxygène pour former la molécule d'ozone (Schéma 1.12). La combinaison de l'ozone et des argiles permet de simuler une oxydation naturelle accélérée d'espèces chimiques dispersées dans les sols ou des eaux transportant des suspensions d'argiles.

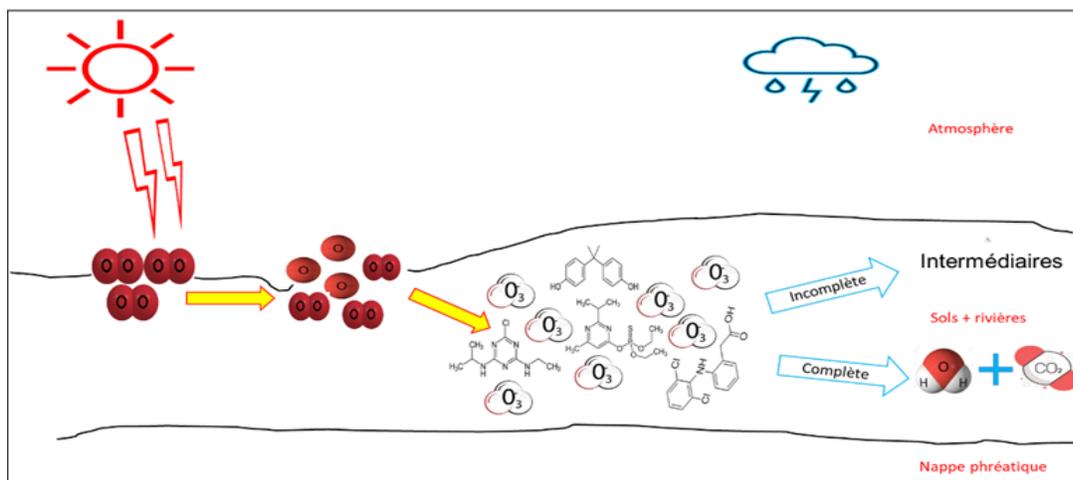


Schéma 1.11. Modélisation du phénomène d'oxydation dans la nature.

Dans ce présent travail, l'ozonation catalytique va produire des intermédiaires dont des acides plus ou moins persistants (Demirev and Nenov 2005, François Zaviska 2009, Shahidi, Roy et al. 2014, Benghaffour, Foka-Wembe et al. 2022). Ceux-ci risquent de perturber les équilibres physique et biologiques dans les sols et les eaux. À cet égard, une étude toxicité sera réalisée sur une espèce végétale comme une composante de la biodiversité, à savoir la *Lemna minor*, qui apprécie les milieux ayant un pH de 6,5. Les propriétés physiques et chimiques ainsi que la persistance de ces intermédiaires sont déterminées par la structure moléculaire du composé organique mère et d'avancement de son état d'oxydation. Ainsi sera attendu, les composées les plus oxydées persistent le plus dans le temps avec un potentiel plus élevé de produire un impact sur la biodiversité.

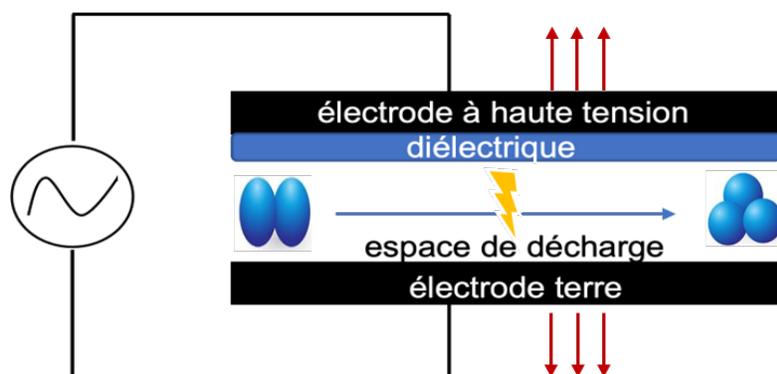


Schéma 1.12. Schéma illustratif d'un ozonateur de laboratoire (inspiré de) (Gonçalves 2009).

## CHAPITRE 2

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### 2.1 Préparation des matériaux argileux

Une bentonite fournie par Sigma Aldrich a été utilisée comme matière première pour la préparation de tous les autres catalyseurs. Cette argile est riche en montmorillonite, un minéral argileux consistant en un silicate d'aluminium et de magnésium hydraté (Li, Zeng et al. 2014, Park, Shin et al. 2016, Klinkenberg, Brandt et al. 2021). La purification de la bentonite par échange total d'ions avec NaCl et sédimentations répétées a permis de produire une montmorillonite échangée au Na<sup>+</sup> (NaMt), à faibles teneurs en cendres volcaniques et phases denses de silice et de plus haute cristallinité. La purification permet d'enrichir le matériau en smectite. Pour ce faire, 200 g de bentonite brute et 70 g de NaCl sont dispersés dans 2 L d'eau distillée. Le mélange est ensuite agité à 80°C pendant 7 h sur une plaque chauffante et la suspension obtenue est ensuite refroidie à température ambiante suivie d'une centrifugation à 12 000 tr/min pendant 15 minutes. Le surnageant est ensuite éliminé et remplacé par de l'eau distillée de même volume, le tout est agité pendant 4 heures et le processus est effectué de façon répétitive jusqu'à disparition complète du chlore se basant sur des tests alternatifs et répétitifs de AgNO<sub>3</sub>. Les ions chlorures sont neutralisés par le AgNO<sub>3</sub> et qui précipitent sous forme d'AgCl de couleur blanche, la disparition du précipité blanc permet de mettre en évidence la neutralisation complète et totale des ions chlorures dans le milieu. La pâte argileuse obtenue par centrifugation est séchée pendant 24 h entre 30-40°C puis conservée au sec (Hendricks 1941, Li, Zeng et al. 2014, Klinkenberg, Brandt et al. 2021).

La montmorillonite obtenue (NaMt) a été activée pendant 1 h par l'acide sulfurique concentré pour préparer l'échantillon HMt-1 selon une procédure décrite dans des travaux antérieurs (Arus,

Nousir et al. 2018). Ainsi, NaMt a été mise en contact pendant 1 h avec de l'acide sulfurique dans les proportions de 10 g d'argile pour 100 mL de solution. Le mélange est ensuite séparé par centrifugation et lavé plusieurs fois à l'eau distillée chaude pour éliminer l'excès d'acide sulfurique. La phase solide est séchée à 80°C à l'étuve pendant 48 h et conservée au sec (Neji, Trabelsi et al. 2009). Le matériau argileux obtenu a été désigné par HMt-1.

Les montmorillonites échangées respectivement par le  $\text{Ca}^+$  (CaMt), le  $\text{K}^+$  (KMt) et le  $\text{Fe}^{2+}$  (Fe(II)Mt) ont été préparées en introduisant 3 g de NaMt et 1 g de chaque chlorure correspondant ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange a été agité à 80°C pendant 6h puis refroidit et décanté à température ambiante pendant 24 h, ensuite lavé de façon répétitive avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète du chlore. La pâte obtenue est séchée pendant 24 h entre 30-40°C puis conservée au sec (Kahr and Madsen 1995).

## 2.2 Préparation des solutions et tests d'adsorption

Des solutions aqueuses ont été préparées par dissolution dans un litre d'eau distillée de 30 mg de chacun des quatre composés organiques étudiées (fournis par Sigma-Aldrich). Ceci a été réalisé en dissolvant dans de l'eau bi distillée des quantités spécifiques de composés organiques tenant compte de leur solubilité maximale intrinsèque dans l'eau (Tableau 2.1).

Dans ce présent travail, les quatre composés organiques utilisés comme molécules sondes pour étudier les propriétés adsorbantes et catalytiques des catalyseurs argileux en ozonation sont (Tableau 2.1):

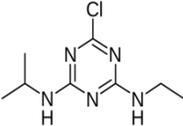
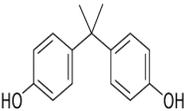
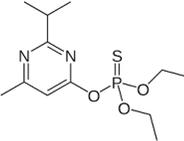
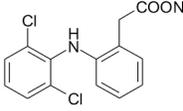
- L'Atrazine, qui est un herbicide de la famille des triazines utilisées pour détruire les mauvaises herbes. Il est principalement absorbé par les racines et les feuilles des plantes (Ali and Machado 1984, Lefebvre-Drouet, Rousseau et al. 1988, Graymore, Stagnitti et al. 2001);

- Le bisphénol A, qui est un composé organique aromatique utilisé dans la fabrication de plusieurs matières plastiques. Après maintes polémiques, il est maintenant reconnu à l'échelle internationale comme perturbateur endocrinien, comme le rapporte une large littérature (Vandenberg, Hauser et al. 2007, Fenichel, Chevalier et al. 2013, Cimmino, Fiory et al. 2020);

- Le Diazinon, qui est un composé organique organophosphoré utilisé comme insecticide ou comme herbicide (Larkin and Tjeerdema 2000, Čolović, Krstić et al. 2010);

- Le Diclofénac sodium, qui est un anti-inflammatoire non stéroïdien utilisé pour soulager la douleur (Scholer, Ku et al. 1986, Todd and Sorkin 1988, Small 1989).

Tableau 2.1. Composés organiques étudiés

	Atrazine	Bisphénol A	Diazinon	Diclofénac sodium
Noms IUCPA	1-Chloro-3-ethylamino-5-isopropylamino-2,4,6-triazine	4,4'-(propane-2,2-diyl)diphénol	O,O-Diethyl O-[4-methyl-6-(propane-2-yl)pyrimidin-2-yl]phosphonothioate	Acide 2-[2-(2,6-dichlorophényl) -aminophényl] -éthanoïque sodium
Formule	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> NNaO <sub>2</sub>
Rapport (O+Cl)/C	1/8=0,125	2/15=0,133	3/12=0,25	4/14=0,286
Structures				
pKa	1,60	9,6	2,6	4,2
λ <sub>max</sub>	220	275	250	275
Solubilité (mg/L)	34,7	300	40	50
pH intrinsèque de la solution	5,79	5,49	5,48	4,78
Fabricant	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Masse molaire (g/mol)	215,68	228,29	304,35	318,13
Concentration (mmol/L)*	139,09	131,41	98,57	101,30

\* Ces concentrations sont obtenues en dissolvant 30 mg de chacun des quatre composés étudiés dans 1 L d'eau bidistillée.

### 2.3 Étude du comportement des suspensions d'argiles

Avant de réagir avec l'ozone, ces quatre espèces chimiques vont manifester des comportements spécifiques selon leurs structures avec le milieu aqueux d'abord et avec la surface des argiles par lui suite. Ces comportements vont modifier le pH du milieu, qui, à son tour, va influencer les interactions avec les particules solides et le processus d'adsorption qui accompagne inévitablement l'acte catalytique.

L'évaluation de l'influence du pH sur l'adsorption a été effectuée en ajustant le pH intrinsèque des solutions-mères des différents composés organiques (Tableau 2.1) à des valeurs imposées de 3; 6; 9 et 12. Pour ce fait, on ajoute quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M ou de NaOH 0,1M à 30 mL de solution d'adsorbat. Ces solutions ont été mises au contact de 40 mg de poudre d'adsorbant argileux pendant une période de 10 minutes à température ambiante. Les quantités de composés organiques retenues par la surface solide de l'adsorbant ont été corrélées avec les valeurs du pH initial. L'ajustement du pH a également permis de déterminer le potentiel Zêta et la taille des particules dans les différentes solutions après un temps de contact de 30 minutes. Le potentiel Zêta exprimant la nature et la quantité des charges de surface des matériaux argileux dispersés en milieu aqueux ainsi que la taille des grains dispersés ont été mesurés à l'aide d'un appareil de type Zêtaplus de la société BIC (Brookhaven Instruments Corporation).

#### 2.4 Tests d'ozonation

La décomposition oxydative partielle de ces quatre composés est reconnue pour produire des intermédiaires réfractaires aux espèces oxydantes, et qui peuvent être non seulement toxiques pour la faune, la flore et la santé humaine, mais également nocifs pour l'environnement et la biodiversité. Le choix de ces quatre composés est motivé par un des objectifs de cette recherche, qui consiste à démontrer :

1. que leur écotoxicité dépend de leurs structures moléculaires et la spécificité des premiers intermédiaires;
2. Que cette spécificité s'atténue avec l'avancement de l'oxydation.

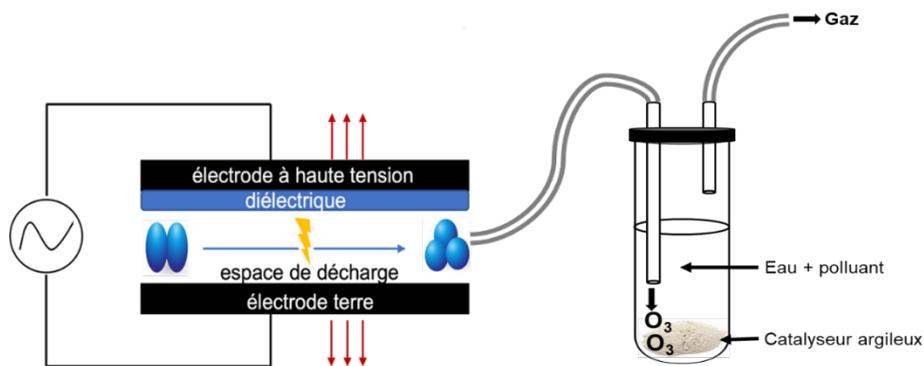


Schéma 2.1. Réacteur d'ozonation (inspiré de) (Gonçalves 2009).

Dans les différentes séries d'expériences, l'oxydation est assurée par barbotage d'ozone (Masse molaire de 48 g/mol) dont la solubilité ne dépasse guère 570 mg/L à 20°C est un véritable handicap (Briner and Perrottet 2004, Egorova, Voblikova et al. 2015). L'ozone est produit en laboratoire à partir d'un arc électrique à haute tension par un générateur d'ozone de la marque A2Z, ozone Inc, USA avec un débit de 600 mg/h (Schéma 2.1).

L'ozonation a été réalisée à température ambiante pendant les intervalles de temps compris entre 0 et 30 minutes dans un réacteur cylindrique en PVC (28 x 115 mm) contenant 20 mL de solution aqueuse de l'un des composés organiques étudiées. En ozonation catalytique, cette solution à 30 mg/L de composé organique est mise en contact avec 40 mg de poudre de catalyseur argileux dans le réacteur d'ozonation

## 2.5 Analyse des mélanges d'adsorption et d'ozonation

Chaque mélange réactionnel obtenu après ozonation est analysé qualitativement par spectroscopie UV-Vis (UV-Vis) à des longueurs d'onde comprises entre 190 et 800 nm qui correspond à 190-400 nm pour l'ultraviolet et 400-800 nm pour le visible. L'adsorption et l'activité catalytique ont été comparativement étudiée pour les différents catalyseurs susmentionnés. L'analyse quantitativement par chromatographique en phase liquide couplée à une détection par UV (HPLC-UV).

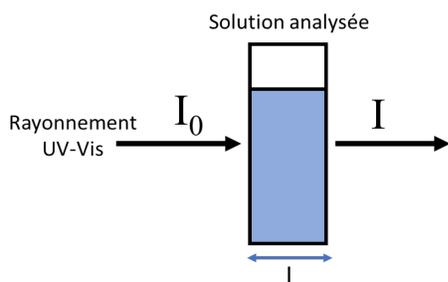


Schéma 2.2. Principe de l'absorption de la lumière par la matière (inspiré de) (Parnis and Oldham 2013)

$$A = \varepsilon l C = \text{Log} \frac{I_0}{I}$$

Équation 2.1

où A : absorbance,  $\varepsilon$  : coefficient d'absorption ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), C : concentration (mol/L),  $I_0$  : intensité de la lumière incidente sur l'échantillon, I : intensité de la lumière sortante de l'échantillon.

La spectroscopie UV-Vis permet d'évaluer qualitativement l'avancement de la réaction d'ozonation et par conséquent le niveau d'oxydation de la molécule organique étudiée. L'appareil utilisé est de la marque Agilent-Cary 60 (Agilent Technologies, USA) avec une cellule en quartz de 1 cm et pour des longueurs d'onde de 190-800 nm. Les données ont été traitées par un ordinateur accessoire. Son principe est basé sur l'adsorption du rayonnement par les molécules selon la loi de Beer-Lambert (Schéma 2.2). Celle-ci établit une relation (Équation 2.1) entre l'absorbance, la concentration et la longueur de la solution traversée par la lumière dans la cuve d'analyse.

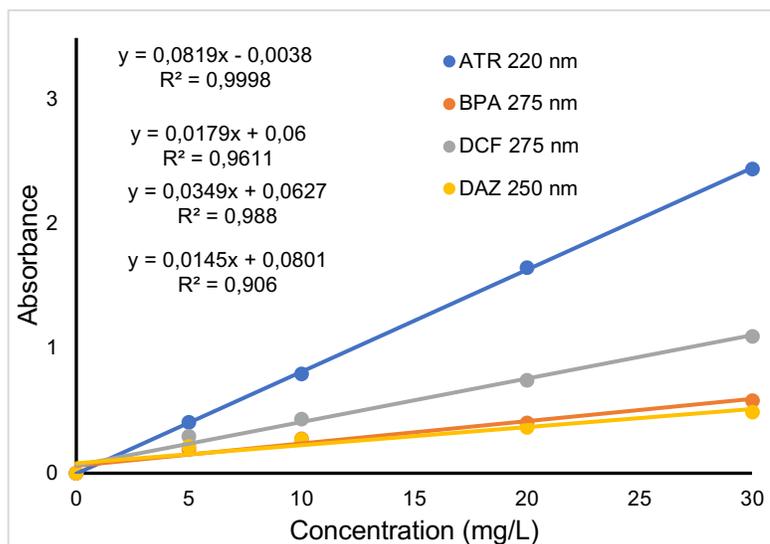


Figure 2.1. Droites de calibration UV-Vis des différents composés organiques; pH intrinsèque à T = 21+/-2 °C.

Le tracé de l'absorbance A en fonction de la concentration (C) a permis d'obtenir une courbe de calibration UV-Vis pour chacun des quatre composés organiques étudiés (Figure 2.1). Les pentes de ces droites ( $\epsilon.l$ ) permettent d'accéder à la valeur du coefficient d'extinction molaire du composé organique correspondant.

L'analyse HPLC-UV permet de quantifier, séparer et analyser les composants d'un milieu réactionnel à l'aide d'une phase mobile liquide traversant le garnissage d'une colonne (Phase fixe). Elle peut être couplée à plusieurs techniques de détection telles la spectrophotométrie UV-Vis, spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS), spectrométrie de masse de haute résolution (HRMS).

La procédure est basée sur l'injection d'un mélange de substance dans le flux d'une phase mobile méthanol-eau traversant une colonne de type C18 dans des conditions préalablement optimisées (Tableau 2.2). Celle-ci est constituée de grains de matériaux inorganiques portant une greffe de polymère à 18 carbones. Les substances séparées sortent successivement en fonction de leur polarité et de leur taille. L'appareil utilisé en laboratoire est de marque Agilent technologie modèle 1200 couplé à un détecteur UV de longueur d'onde variable fonctionnant avec le logiciel d'analyse Star version 6. L'injection se fait à travers une colonne C18 de la marque Zorbax Eclipse Plus.

Tableau 2.2. Conditions d'analyse HPLC-UV

	DAZ	DCF	BPA
Injection ( $\mu\text{L}$ )	2,0	0,2	2,0
Méthanol (%)	65	60	70
Eau (%)	35	40	30
Débit (mL/min)	0,18	0,15	0,15
Temps (min)	15	20	20

Ici également, le tracé de l'aire relative des pics pour chacun des trois composés organiques étudiés A en fonction de la concentration (C) a permis d'obtenir une courbe de calibration HPLC-UV (Figure 2.2). L'aire relative du pic HPLC-UV a été calculée comme étant le rapport de l'aire de chaque pic à chaque concentration de chacun des composés rapportés à l'aire maximale correspondant à la concentration la plus élevée. L'utilisation de ce facteur a permis d'obtenir des droites de calibrations presque identiques de linéarité élevée avec des facteurs de corrélation supérieurs à 0.998.

L'analyse HPLC-UV s'est particulièrement concentrée sur une étude comparative de seulement deux catalyseurs, considérés comme les plus acides. Fe(II)Mt et les argiles activées à l'acide pendant 1 heure (HMT-1) se sont déjà montrés catalytiquement actifs en ozonation de certaines molécules (Azzouz, Kotbi et al. 2010, Shahidi, Roy et al. 2014, Shahidi, Moheb et al. 2015, Larouk, Ouargli et al. 2017, Boudissa, Mirilà et al. 2019).

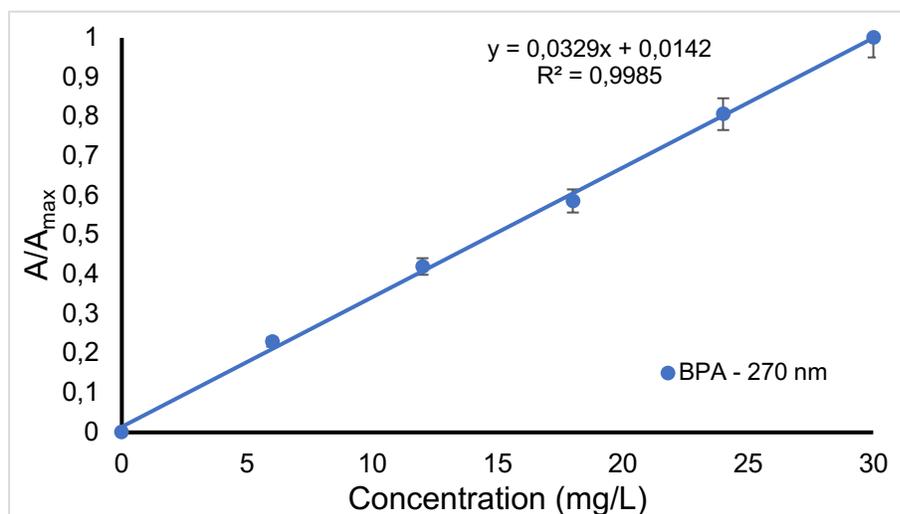


Figure 2.2. Droites de calibration HPLC-UV des composés organiques; pH intrinsèque; T = 21±2°C. Des courbes similaires ont été tracées en laboratoire pour le diazinon, le diclofénac sodium, le diuron.

## 2.6 Tests de toxicité

La toxicité des différents composés organiques envers une plante aquatique, soit la *Lemna minor*, a été évaluée dans 20 mL de solution SIS contenant 30 mg/L de composé organique (solution du milieu de l'Institut des normes de Suède (SIS) ou milieu de Steinberg s'inspirant de l'organisation de la coopération et de développement économique (Prabhakaran, Basha et al. 2010) et 40 mg de catalyseur préalablement ozoné. L'observation s'effectue pendant 7 jours et des tests périodiques de dosage des chlorophylles a et b, des protéines totales et de croissance de la biomasse.

### 2.6.1 Extraction et dosage de la chlorophylle

Pour extraire la chlorophylle, la méthode établie par Mazliak a été utilisée (Levavasseur 1989, Bordjiba and Ketif 2009). L'analyse s'effectue en prélevant 50 mg de matière fraîche (feuilles et racines) qui est broyée dans un mortier contenant du sable puis mélangée à 5 mL d'acétone à 80% et une pincée de carbonate de calcium pour neutraliser l'acide vacuole (mélange d'acide malique, acide oxalique, acide citrique et acide ascorbique). Le mélange obtenu est centrifugé à 4500 tours/minute pendant 10 minute à température ambiante (Thermo Scientific ST16R Refrigerate Centrifuge).

Le dosage des chlorophylles a (Chl<sub>a</sub>) et b (Chl<sub>b</sub>) et leur total (Chl<sub>T</sub>) s'est réalisée par spectrophotométrie (UV-Vis) par mesures de l'absorbance (A) à des longueurs d'onde de 663 nm et 645 nm avec pour le blanc (Acétone à 80%). La concentration en chlorophylle est déterminé à l'aide des équations (2.2 – 2.4) de Lichtenthaler et Buschman (Lichtenthaler and Buschmann 2005, Yoo, Ahn et al. 2013, Török, Buta et al. 2015, Kiani, Arzani et al. 2020) et corrélé aux différents temps d'ozonation.

$$\text{Chl}_a (\mu\text{g/mL}) = 12A_{665} - 2,67A_{620} \quad \text{Équation 2.2}$$

$$\text{Chl}_b (\mu\text{g/mL}) = 22,5A_{620} - 4,48A_{665} \quad \text{Équation 2.3}$$

$$\text{Chl}_T (\mu\text{g/mL}) = 8,02A_{665} + 20,20A_{620} \quad \text{Équation 2.4}$$

### 2.6.2 Dosage des protéines totales

Les protéines végétales présentent une grande diversité de structures et de propriétés en fonction de leur origine et de leur localisation dans la plante. Les plantes sont essentiellement constituées de protéines métaboliques (ribulose biphosphate carboxylase) qui est une enzyme responsable de la photosynthèse dans les feuilles (Morel 2011, Guéguen, Walrand et al. 2016). La méthode de Bradford a été utilisée pour mesurer l'activité des acides aminés libres. Cette méthode est rapide et fiable, résiste à la plupart des interférences et possède une limite de quantification de l'ordre du  $\mu\text{g/mL}$

La méthode de Bradford (Appenroth, Augsten et al. 1982, Brunold and Suter 1984, Kielak, Sempruch et al. 2011, Abd Kadir, Abdullah et al. 2020) permet de déterminer par colorimétrie la concentration des protéines présente en solution en utilisant le principe de l'adsorption à une longueur d'onde de 595 nm du bleu de Coomassie. À cet effet, une gamme d'étalonnage de 0 à 60  $\mu\text{g/mL}$  d'albumine bovine a été préparée dans du tampon de phosphate de potassium (0.1 mM à pH 7.0). Une courbe de calibration a été tracée (Figure 2.3) et les résultats obtenus ont été corrélés aux différents temps d'ozonation.

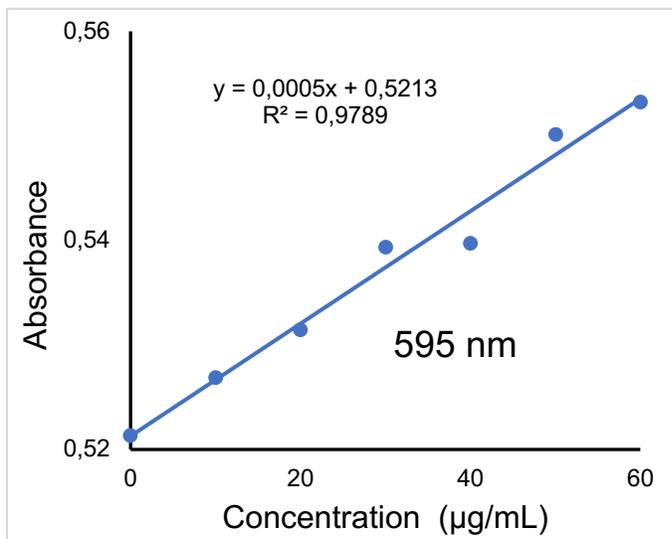


Figure 2.3. Droite d'étalonnage de l'albumine bovine à 595 nm.

La teneur en protéines a été déterminée après 7 jours de contact de la *Lemna minor* avec le mélange de composé organique préalablement ozonée. À cet effet, 50 mg de matière fraîche ont été prélevés du milieu de culture, essorés puis broyés dans un mortier contenant du sable en mélange avec 5 mL de tampon phosphate de sodium (0.1 mM à pH 7.0) à froid. Le broyat obtenu a été centrifugé durant 15 min à 4500 tours/min (Thermo Scientific ST16R Refrigerate Centrifuge) . Ensuite, 30 µL de broyat sont dilués dans 200 µL de réactif de bleu de Coomassie et 770 µL d'eau. Ce mélange a été analysé par spectrophotométrie UV-Vis à 595 nm.

### 2.6.3 Poids frais (Quantité de biomasse)

Après 7 jours d'exposition, les colonies de *Lemna minor* ont été transférées dans des récipients propres, rincées à l'eau puis séchées à l'aide de papier absorbant (Prabhakaran, Basha et al. 2010). Ces colonies sont ensuite pesées à l'aide d'une balance analytique pour fournir la quantité de biomasse ou poids frais.

## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Comportement des argiles en milieux aqueux

La sorption d'eau est une propriété importante des argiles (Errais 2011, Deghfel, Benyahia et al. 2017). Celles-ci sont capables d'adsorber de l'eau pour remplir les espaces entre les couches de silice et peu également perdre cette eau en fonction des conditions physico-chimiques. Les cations échangeables monovalents et divalents peuvent aussi capter des molécules d'eau par solvatation. Ils jouent un rôle important lors de l'hydratation des argiles en provoquant un gonflement de la masse argileuse par écartement de l'espace interfoliaire.

Les argiles possèdent aussi une charge négative permanente, qui est compensée par des cations échangeables. En milieux aqueux, ces charges varient selon le pH, la nature des cations échangeables et leur pouvoir polarisant qui leur permet de dissocier les molécules d'eau (Bouras 2003, Benchabane 2006, Uddin 2018). Tous ces facteurs peuvent induire selon le cas des forces d'attraction de répulsion entre les feuillets d'argiles, modifiant ainsi la dispersion des particules d'argiles et leur taille.

Pour mieux comprendre l'effet du pH sur l'adsorption, 30 mL de solutions de composés organiques avec des pH intrinsèques de 3; 6; 9 et 12 a été mis en contact avec 40 mg d'adsorbant argileux pendant une période de 10 minutes. Les quantités de composés organiques retenues par la surface solide de l'adsorbant ont été déterminées et par UV-Vis et par HPLC-UV et leurs courbes d'étalonnage respectives, et ensuite corrélées avec les valeurs du pH initial.

En milieu aqueux, les argiles possèdent une charge de surface permanente dont la densité est égale à celle des cations monovalents qui la compense. Elles ont également une charge temporaire qui varie selon le pH du milieu, et qui est due à la protonation-déprotonation des groupements silanols. En milieux acides, les silanols dits ‘‘hors-plan’’ (pKa 5,6) et ‘‘en-plan’’ peuvent se protoner en milieu très acide en-deçà du pH de zéro charge et se déprotoner au-dessus de ce seuil (Sulpizi, Gaignot et al. 2012). Ceci peut favoriser ou défavoriser la rétention électrostatique d’espèces chimiques portant des charges opposées ou similaires à celles de la surface et par la même le processus d’oxydation catalytique (Uddin 2018).

### 3.2 Variation du pH en présence des argiles

Comme condition expérimentale, le pH des différentes solutions a été ajusté à de 3; 6; 9; et 12. Ils ont permis de tracer des courbes  $\text{pH}_{\text{final}} = F(\text{pH}_{\text{initial}})$  après 10 minutes (Figure 3.1). Une caractéristique commune consiste en une quasi-proportionnalité entre les deux types de pH entrecoupée par un plateau à environ  $\text{pH}_f$  3.5-5 dans le domaine de  $\text{pH}_i$  5,5-9,0, relativement plus horizontal autour de  $\text{pH}_f$  4.0 pour l’atrazine que pour les trois autres espèces organiques.

Ce palier inclut les deux valeurs de pKa des silanols ‘‘hors-plan’’ (5,6) et ‘‘en-plan’’ (8,5) (Sulpizi, Gaignot et al. 2012) et semble correspondre à un phénomène TAMPON induit par ces deux types de sites d’adsorption. Le fait que ce phénomène tampon n’a pas lieu en l’absence d’argile ou d’espèces organiques suggère qu’il est dû à des interactions entre les deux dans ce même domaine de pH. Des investigations plus poussées sur l’effet du pH ont montré des maximas d’adsorption pour plusieurs espèces organiques sur Fe(II)Mt et HMt-1 autour de  $\text{pH}_i$  de 6,0-6,5, sauf pour ATR en présence HMt-1 (Figure 3.2).

C’est un important indicateur qui permet de montrer l’affinité prononcée du diclofénac sodium envers Fe(II)Mt contre une légère affinité envers HMt-1. Les plus faibles maximas d’adsorption ont été enregistrés pour le bisphénol A et ne dépassent guère 62% en présence de HMt-1. Elle est peut-être dû à son pKa élevé (9,6), qui ne permet qu’une faible déprotonation de ses groupements phénoliques et donc qu’une faible contribution de l’adsorption par interaction électrostatique.

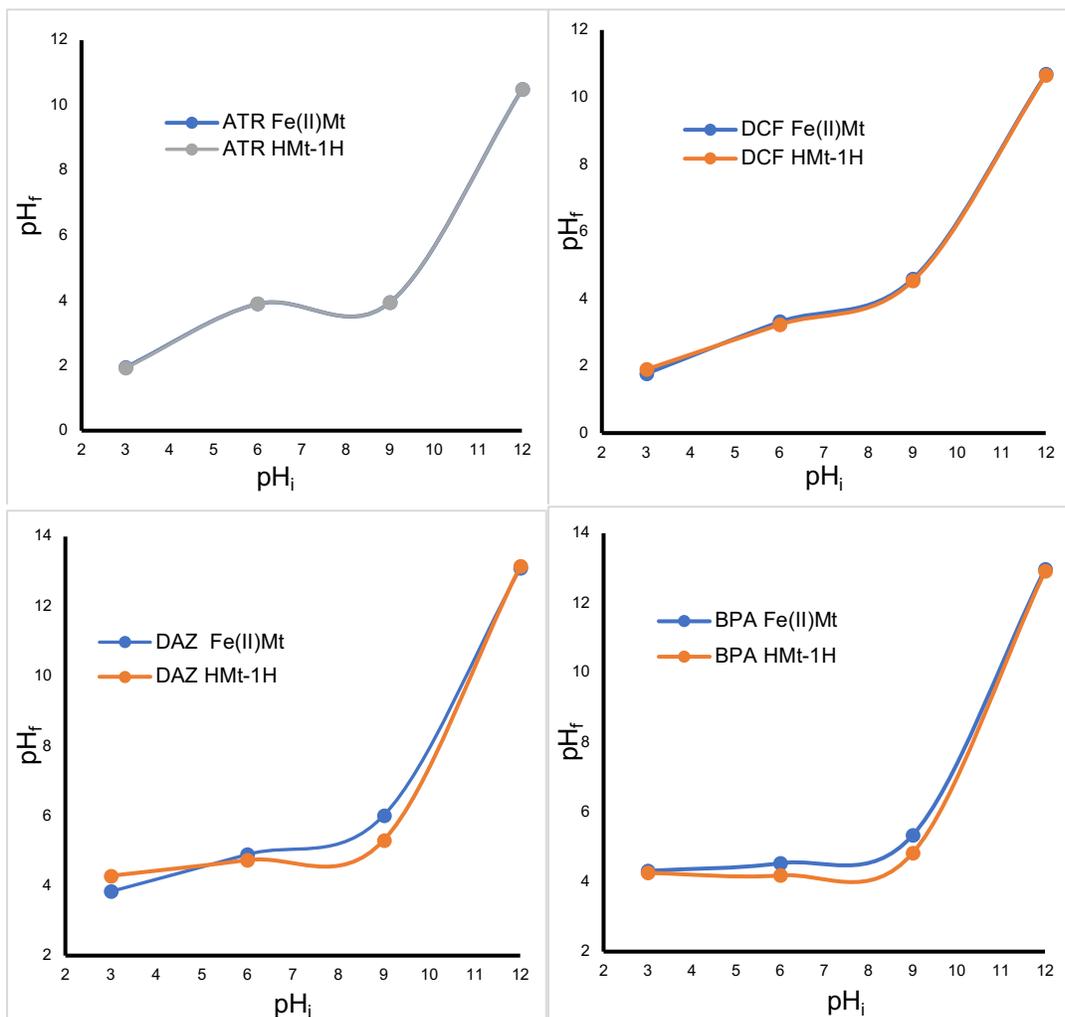


Figure 3.1. Courbes  $pH_{\text{final}} = F(pH_{\text{initial}})$  pour les quatre espèces organiques en présence de Fe(II)Mt et HMT-1.

Le fait qu'il n'y ait pratiquement aucune rétention d'aucune molécule organique à pH 12 sur n'importe lequel des catalyseurs étudiés en fournit une confirmation irréfutable. À l'exception du couple BPA-HMt-1, les trois autres espèces organiques ont montré des rendements d'adsorption plus élevés en présence de Fe(II)Mt (Tableau 3.1). Ainsi, il apparaît clairement que l'adsorption dépend de la nature du couple formé par la surface solide de l'adsorbant et les différentes molécules

en solution, très probablement à cause de la nature spécifique de leur interaction dans un domaine donné de pH.

La nature des interactions et la capacité d'adsorption des différents adsorbants varie en fonction du pH car le pH modifie la charge de la surface solide et le degré d'ionisation des différents espèces organiques environnantes. Il faut noter que cette valeur de  $pH_i$  est incluse dans le domaine susmentionné. Ces maxima semblent plus élevés pour DCF (95-100 %) par rapport aux autres couples espèce organique-catalyseur. Ceci conforte les données présentées dans le Tableau 3.1.

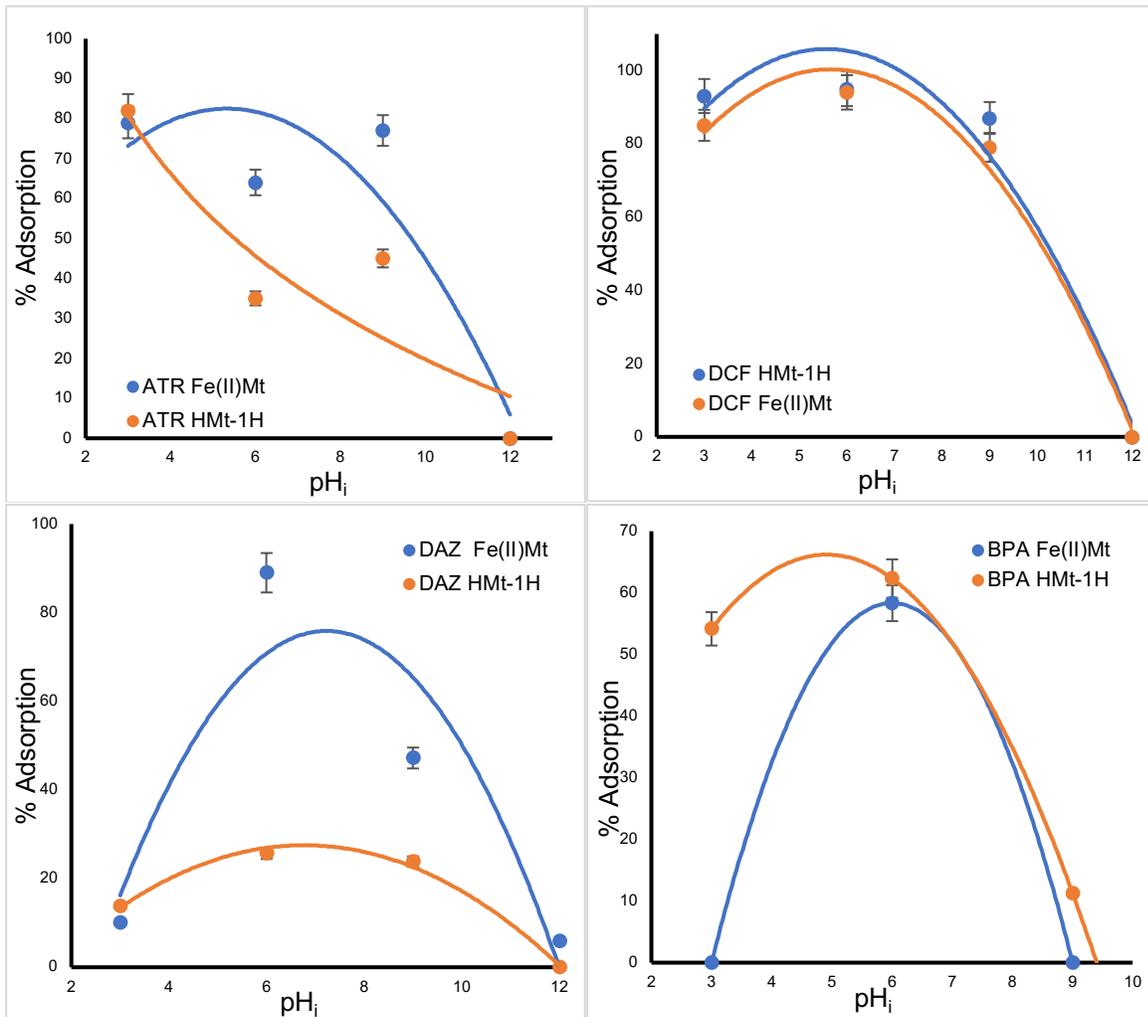


Figure 3.2. Influence du pH en présence des argiles sur l'adsorption.

Tableau 3.1. Quelques propriétés des suspensions d'argiles et taux d'adsorption

Espèce organique	pK <sub>a</sub>	pH <sub>s</sub> <sup>a</sup>	Catalyseur ajouté	pH <sub>i</sub> <sup>b</sup>	pH <sub>f</sub> <sup>c</sup>	Taille	Rendement d'adsorption (%) <sup>d</sup>
ATR	1,6	5,79	Fe(II)Mt	3	1,94	1431,2	79
				6	3,89	1926,7	64
				9	3,93	761,8	77
				12	10,47	763,6	0
			HMt-1	3	1,92	2300,8	82
				6	3,89	4527,7	35
				9	3,93	1717,5	45
				12	10,47	1704,6	0
BPA	9,6	5,49	Fe(II)Mt	3	4,31	1859	0
				6	4,53	1366	58
				9	5,33	1336	0
				12	12,96	3128	0
			HMt-1	3	4,25	727	54
				6	4,18	1468	62
				9	4,82	2039	11
				12	12,90	1009	0
DAZ	2,6	5,48	Fe(II)Mt	3	3,83	697	10
				6	4,89	1485	89
				9	6,01	1699	47
				12	13,08	2332	6
			HMt-1	3	4,28	1662	14
				6	4,73	1495	26
				9	5,30	858	24
				12	13,14	852	0
DCF	4,2	4,78	Fe(II)Mt	3	1,76	826	85
				6	3,30	1692,1	94
				9	4,58	2041,5	79
				12	10,67	822,1	0
			HMt-1	3	1,89	862,5	93
				6	3,22	812,4	95
				9	4,52	1018,8	87
				12	10,64	963,3	0

<sup>a</sup> pH<sub>s</sub> est le pH intrinsèque de la solution d'espèce organique avant ajout de catalyseur.

<sup>b</sup> pH<sub>i</sub> est le pH initial de la solution d'espèce organique après ajout de catalyseur et après ajustement par ajout d'acide ou de base.

<sup>c</sup> pH<sub>f</sub> est le pH final de la suspension d'argile dans solution d'espèce organique après 10 minutes de contact.

<sup>d</sup> Rendement d'adsorption  $\left(\frac{Co-Ct}{Co}\right) \times 100\%$  mesuré après un temps de contact de 30 min.

### 3.3 Potentiel Zêta à la surface des argiles et des molécules dispersées

La charge de surface dépend de la composition de la phase aqueuse et la nature de la surface solide de l'adsorbant. La modification du pH entraîne une modification du potentiel Zêta, ce qui permet une accentuation ou une atténuation des interactions entre les particules. Ceci peut entraîner une augmentation ou une diminution de l'agrégation des particules, modifiant ainsi leur taille et leur surface de contact avec le milieu imprégnant (Tableau 3.1).

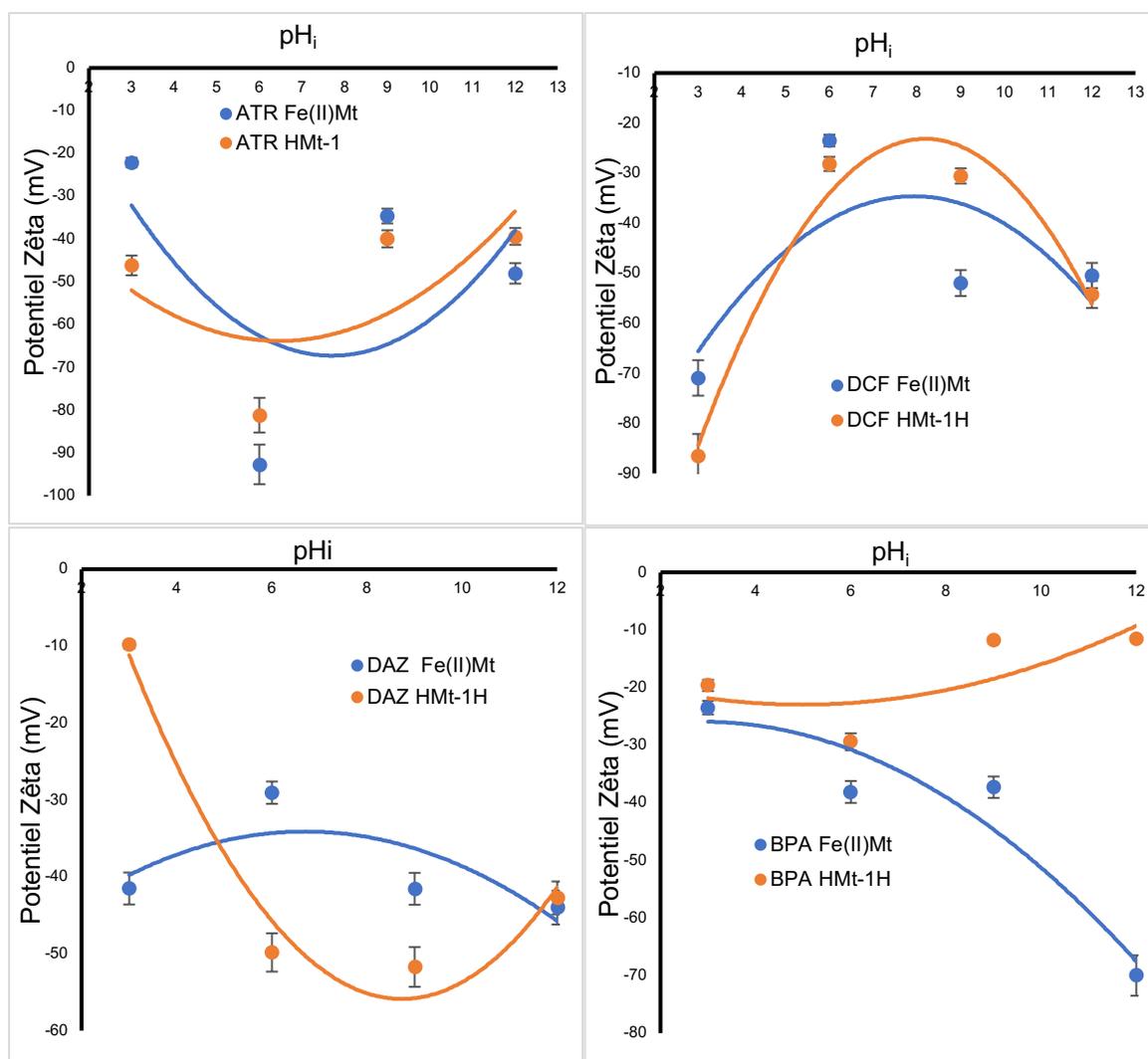


Figure 3.3. Potentiel Zêta en fonction du pH du milieu

Des tentatives de corrélation de l'effet du pH sur le potentiel Zêta montrent l'existence de valeur optimal de pHi dans le domaine 6-9 pour lesquelles le potentiel Zêta présente des maxima pour le DCF-en présence des deux catalyseurs et pour le couple DAZ-Fe(II)Mt (Courbes en bleu, Figure 3.3). Dans ce même domaine, les couples ATR-HMt-1 et DCF-HMt-1 et DAZ-HMt-1 présentent des potentiel Zêta minimaux. Il faut mentionner que dans ce même domaine, la déprotonation des deux types de silanol est prépondérantes et disparaît vers pH 3 (Sulpizi, Gaigeot et al. 2012). Ces optima suggèrent l'existence d'interactions entre la surface argileuse et l'espèce organique en présence dans ce domaine de pH, probablement à cause de changements importants dans leurs charges électrostatiques.

#### 3.4 Taille des agrégats d'argile en milieu aqueux

La taille des particules varie aussi en fonction du pH, la nature de l'adsorbat et celle de l'adsorbant. Ici également, l'influence du pHi sur la taille des particules montre des courbes convexes sauf pour le DAZ avec les deux catalyseurs et le couple DCF-HMt-1 (Figure 3.4). Ceci confirme encore une fois que le comportement des particules argileuses en solution aqueuse dépend de la structure et composition de la surface argileuse et de la nature de l'espèce organique mise en présence.

Pour pallier l'absence de tendances claires, d'autres tentatives de corrélation plus générales ont été réalisées. Elles englobent les données mesurées pour toutes les espèces organiques et les deux catalyseurs (Figure 3.5).

De prime abord, la forte concentration des valeurs de rendements vers les basses valeurs du potentiel Zêta indique de légères tendances générales à la hausse du rendement d'adsorption (Figure 3.5-a) et à la baisse de la taille des particules (Figure 3.5-b) avec la diminution du potentiel Zêta de -100 mV à -20 mV. Ce résultat était quelque peu attendu, car il confirme qu'une diminution de la taille des particules correspond à une dispersion accentuée de l'argile accroît la surface de contact et favorise l'adsorption.

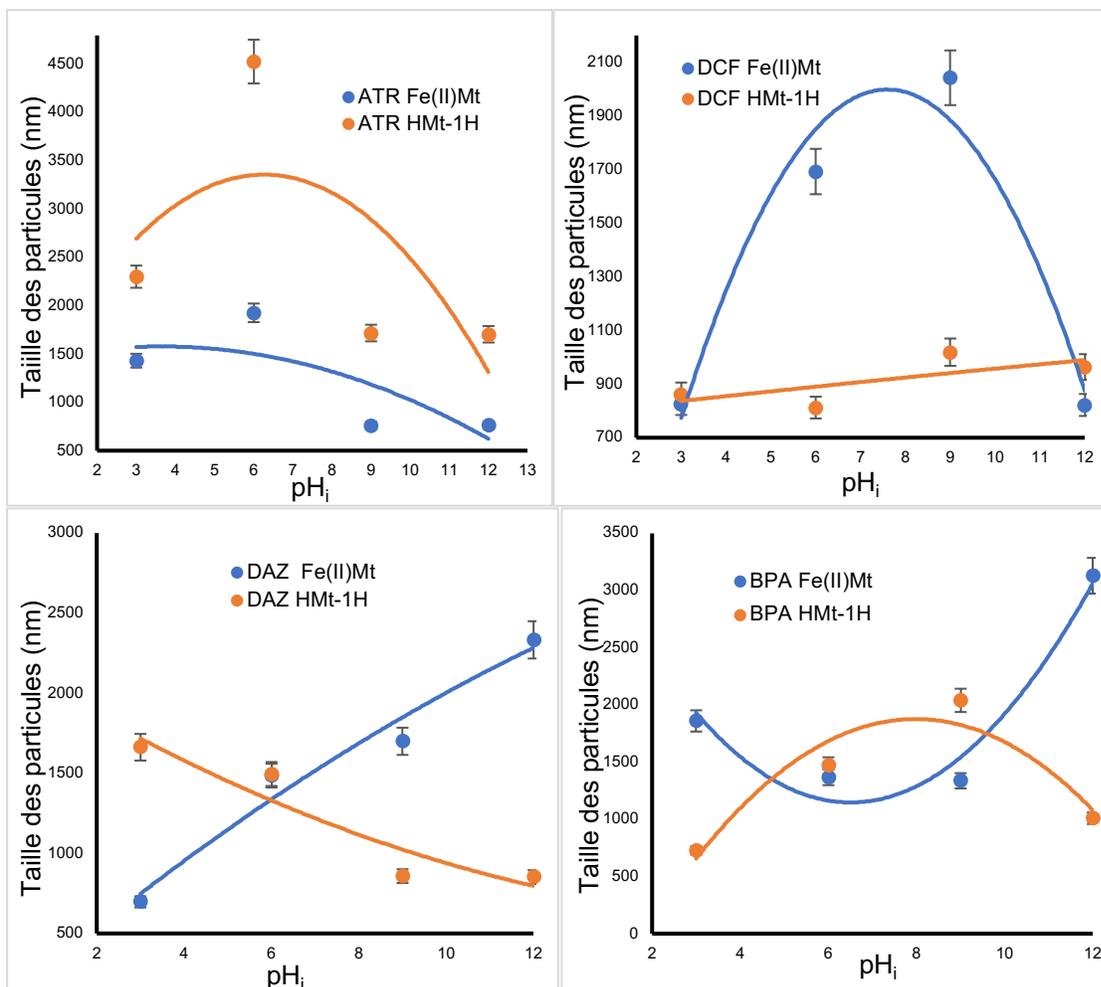


Figure 3.4. Taille des particules en fonction du pH du milieu.

Ce qui est moins évident, par contre, est que ces tendances sont favorisées par de faibles valeurs de potentiel Zêta, car la diminution de ce dernier est connue pour produire le phénomène inverse de coagulation-floculation de l'argile et d'accroissement de la taille des particules (Bratby 1980, Shamma 2005, Bratby 2016), qui défavoriserait l'adsorption. Une possible explication consisterait en l'existence d'un effet "d'ombrage" (masquage) des charges de la surface de l'argiles par recouvrement par des molécules adsorbées d'espèces organiques. L'intensité de cet effet dépendrait de la contribution des interactions non seulement électrostatiques, mais également hydrophiliques avec les groupements silanols et autres et hydrophobiques avec des groupements siloxy (-Si-O-Si-). Une étude plus poussée sur la cinétique d'adsorption pourrait fournir des indications sur ces phénomènes de surface.

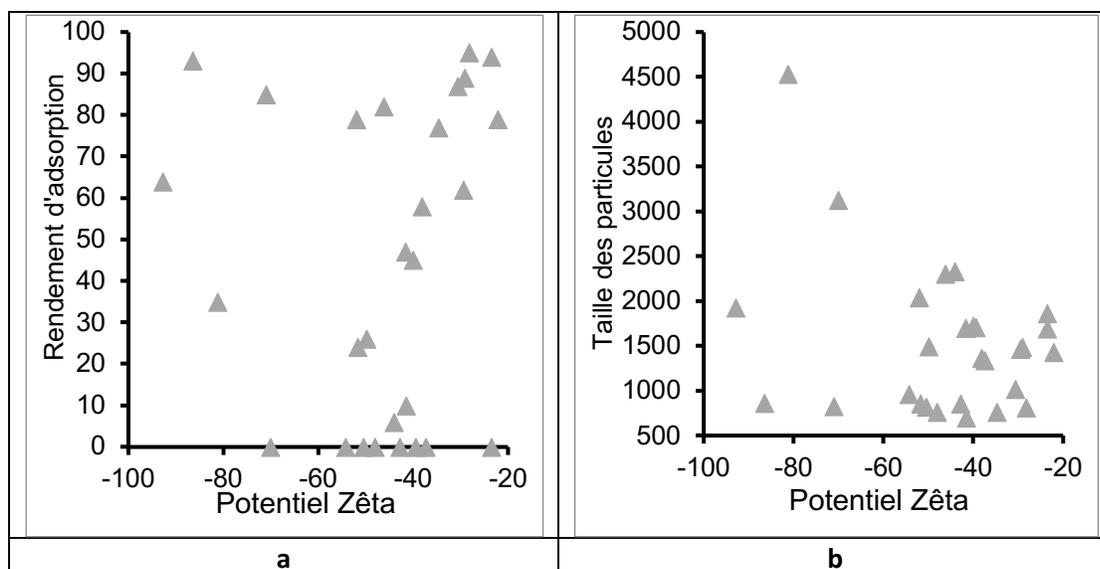


Figure 3.5. Effet du potentiel Zêta sur le rendement d'adsorption (a) et sur la taille des particules (b) pour toutes les espèces organiques et les deux catalyseurs.

### 3.5 Étude spectrophotométrique de l'adsorption

#### 3.5.1 Évolution dans le temps de l'adsorption des composés organiques

Le temps de contact est un paramètre très important lors du phénomène d'adsorption. L'évolution dans le temps de la concentration d'espèce organique dispersées dans une suspension aqueuse d'argile permet de déterminer le temps utile pour atteindre l'équilibre sous forme de palier, qui correspond au maximum de rendement de rétention. L'atteinte plus ou moins rapide de l'équilibre d'adsorption dépend grandement de l'affinité de l'espèce organique dispersée envers la surface argileuse (Figure 3.6).

À titre d'exemples, l'équilibre semble être atteint pour des rendements de rétention de 80% au contact du Fe(II)Mt et de 40% au contact du HMt-1 pour l'atrazine après un temps de contact de 10 min. Des taux d'adsorption similaires de 60% de diclofénac sodium ont été enregistrés au contact du Fe(II)Mt et du HMt-1. Le diazinon a subi des taux d'adsorption de 60% au contact du Fe(II)Mt et de 55% au contact du HMt-1. Il faudrait aussi à mentionner que les matériaux CaMt et KMt n'ont manifesté aucune affinité envers les quatre composés organiques à pH intrinsèque, ce qui est probablement dû à leur caractère basique. Très peu voire pas d'adsorption n'a été

observée pour le bisphénol A en présence des quatre matériaux argileux testés après 10 minutes (Figure 3.6-d).

L'adsorption semble s'effectuer en deux étapes. Une étape rapide pendant les 4 premières minutes qui s'explique par la grande disponibilité en grand nombre des sites d'adsorption et une deuxième étape plus lente qui dure environ 6 minutes qui s'explique par l'atteinte progressive de l'équilibre d'adsorption.

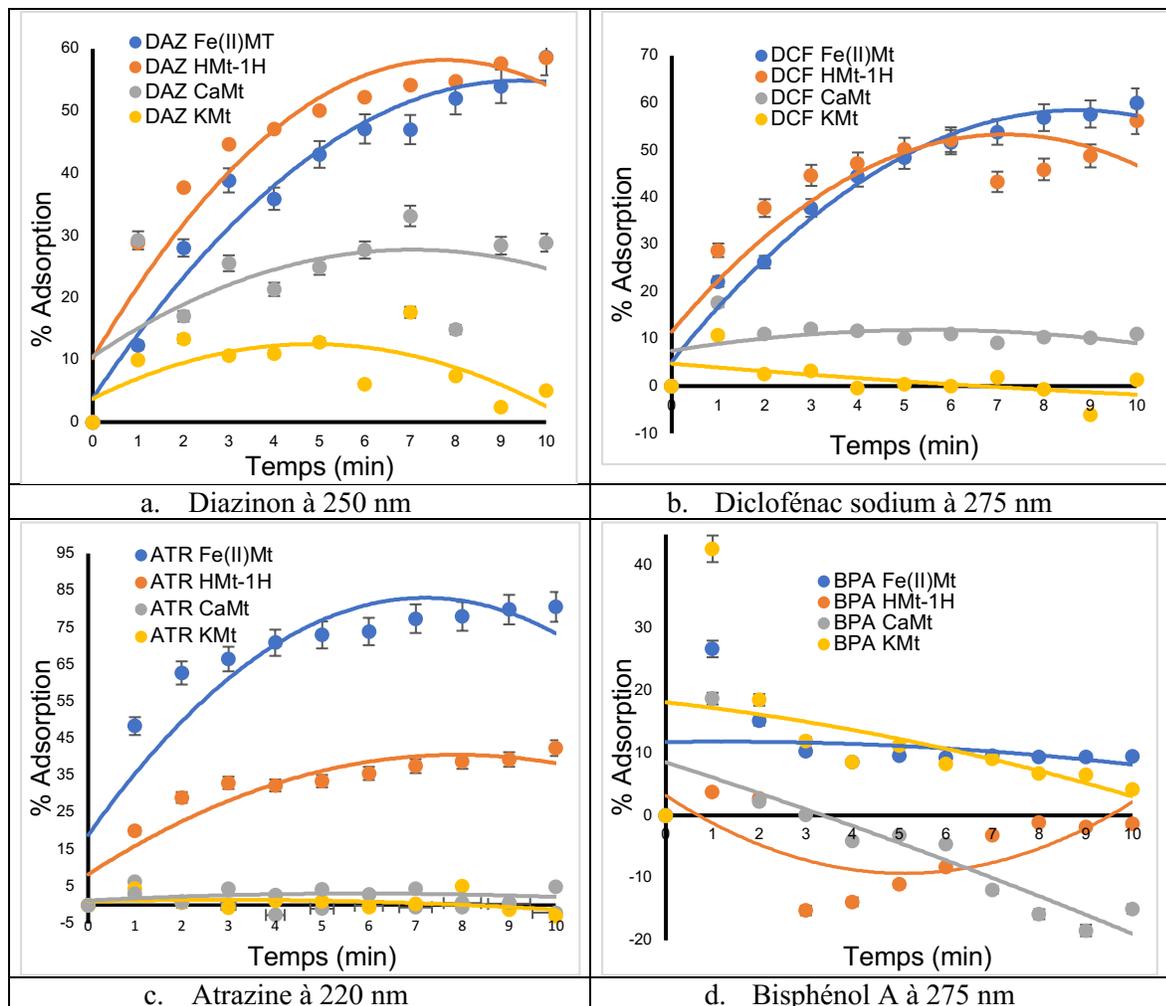


Figure 3.6. Évolution dans le temps du taux d'adsorption sur différents catalyseurs pendant 10 minutes, catalyseur = 40 mg, V = 30 mL. Taux d'adsorption % adsorption =  $100 \times \frac{(A_0 - A)}{A_0}$ .

### 3.5.2 Influence de la quantité d'adsorbant

Cette influence a été étudiée pour les masses d'adsorbant de 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 100 mg. L'accroissement de la masse d'adsorbant entraîne une augmentation de la quantité d'espèces organiques adsorbée. En agrément avec des observations antérieures, DCF et ATR ont montré les plus hauts taux de fixation sur Fe(II)Mt et à un degré moindre ATR sur HMt-1 (Figure 3.7). Le diazidon a manifesté moins d'affinité pour les deux adsorbants testés. L'équilibre semble être atteint plus vite pour DCF et DAZ (20 min) mais à des taux maximums plus faible que pour ATR.

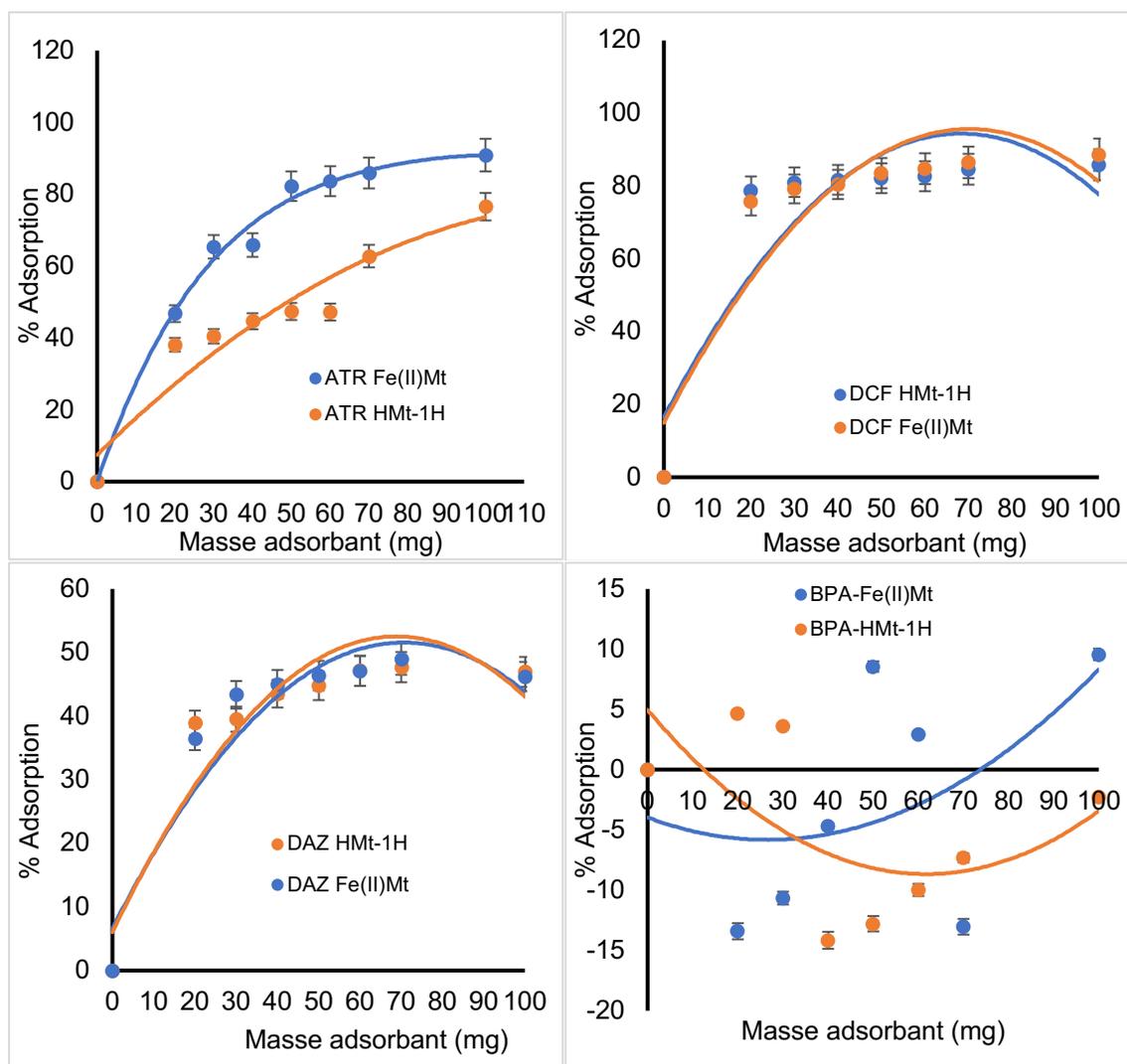


Figure 3.7 Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des différentes espèces organiques en solution aqueuse. Volume de solution = 30 mL; Concentration = 30 mg/L; Temps = 10 min; pH intrinsèque; Température =  $21 \pm 2$  °C.

### 3.6 Cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques ont été utilisés pour étudier le phénomène d'adsorption et interpréter les résultats expérimentaux des différents composés organiques sur la surface solide des adsorbants. Ces modèles sont ceux de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. L'ordre du processus d'adsorption est nécessaire dans la détermination du mécanisme d'interaction entre l'adsorbant et l'absorbant.

#### 3.6.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre se base sur l'évolution dans le temps de  $\text{Log}(q_e - q_t)$  ou  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre et  $q_t$  la quantité adsorbée à l'instant  $t$ . La linéarité de ce modèle permet d'obtenir les constantes de pseudo-premier ordre  $k_1$  si le coefficient de régression  $R^2$  est proche de l'unité (Tableau 3.2) pour toutes les molécules organiques en présence des différents adsorbants. Le premier ordre est défini par l'équation de Lagergren, les données obtenues sont présentées par la Figure 3.8 et le Tableau 3.2.

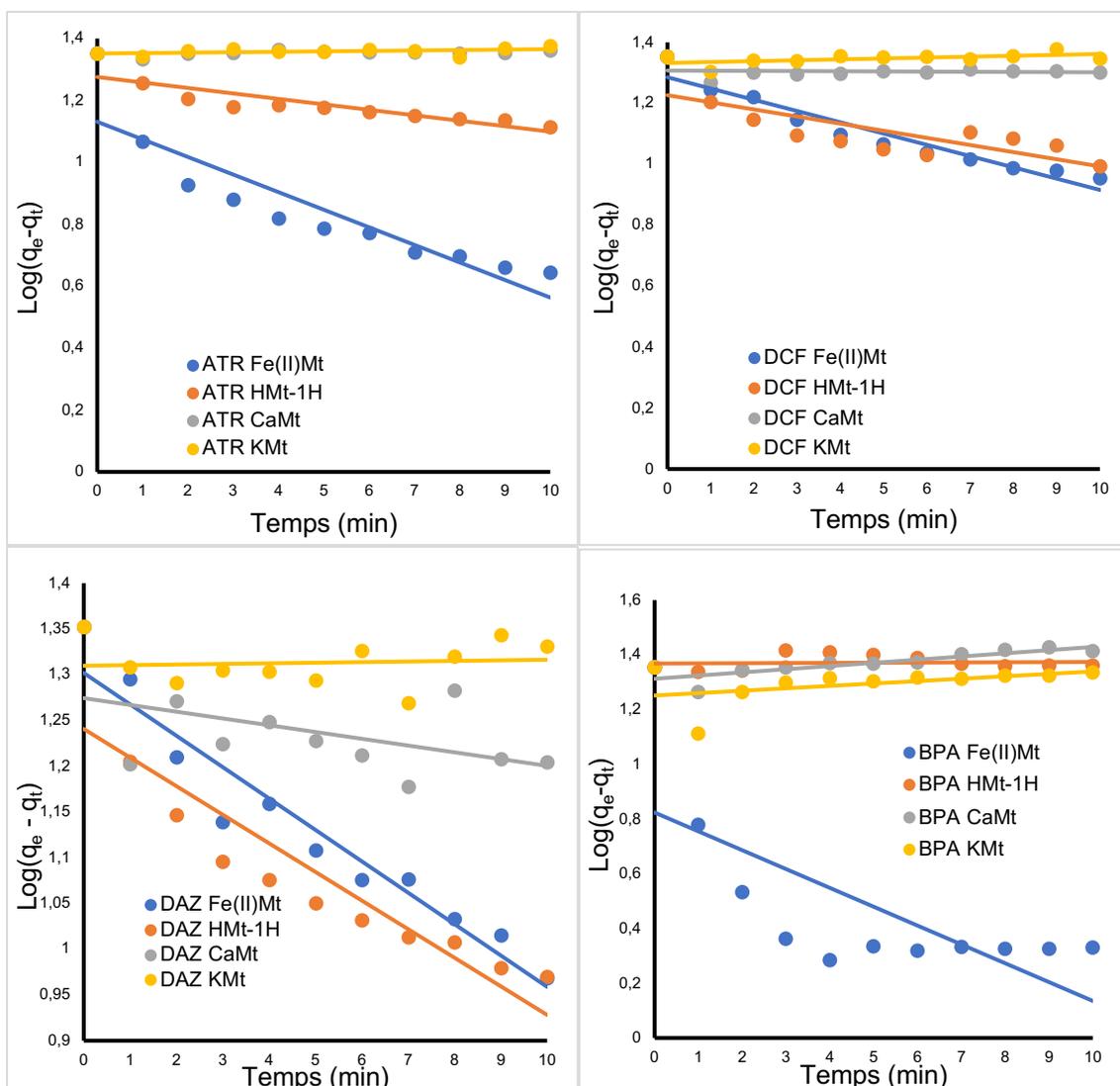


Figure 3.8. Application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de l'atrazine, du diclofénac sodium, du diazinon et du bisphénol A sur les catalyseurs étudiés. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration espèce organique = 30 mg/L,  $T = 21 \pm 2$  °C.

### 3.6.2 Modèle de pseudo-second ordre

La linéarité de l'évolution dans le temps du rapport  $t/q_e$  du temps sur la quantité adsorbée à l'équilibre permet de vérifier l'applicabilité du modèle de pseudo-second ordre pour les molécules organiques en présence des adsorbants étudiés. Ce modèle se base sur l'hypothèse de l'existence d'une réaction chimique accompagnant le processus d'adsorption. Cette réaction chimique pourrait même être une chimisorption.

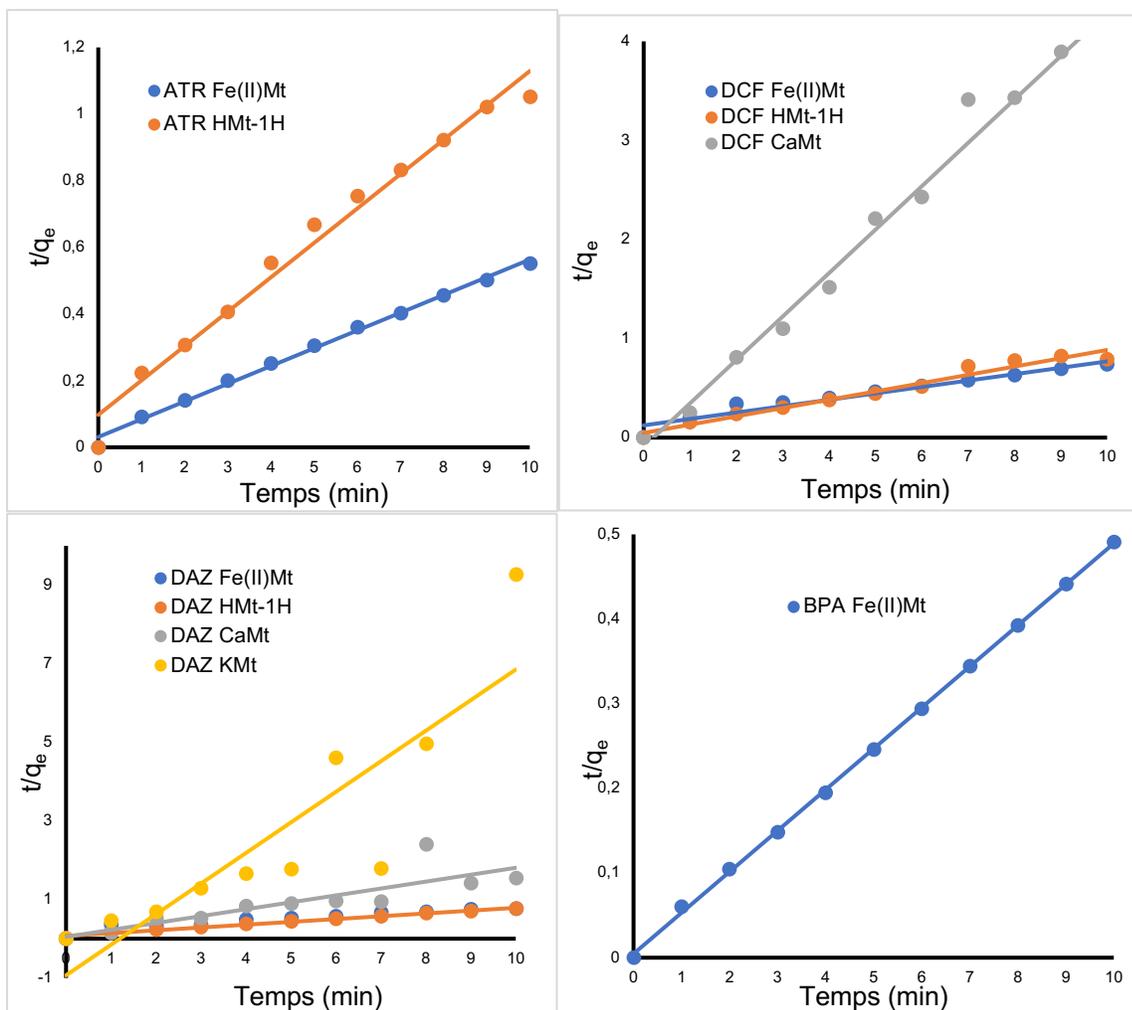


Figure 3.9. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption des espèces organiques sur les catalyseurs étudiés. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration espèce organique = 30 mg/L,  $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Ici également, la validité de ce modèle est confirmée par les valeurs du coefficient de corrélation des équations de régression (Tableau 3.2) représentées par les courbes présentées dans la Figure 3.9. La comparaison de ces coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour les deux modèles révèle que la cinétique du processus d'adsorption dépend de la nature du couple Adsorbant-Absorbant, confirmant ainsi la spécificité des interactions entre une espèce organique et la surface-hôte.

Tableau 3.2. Constantes cinétiques et coefficients de corrélation pour les deux modèles appliqués à l'adsorption des espèces organiques sur différents adsorbants.

		Pseudo-1 <sup>er</sup> ordre		Pseudo-2 <sup>nd</sup> ordre	
Espèce organique	Matériaux argileux	$k_1(\text{min}^{-1})$	$R_1^2$	$k_2(\text{L/mg/min})$	$R_2^2$
DAZ	Fe(II)Mt	0,0790	0,9332	0,01151	0,8919
	HMt-1	0,0539	0,8311	0,04167	0,9865
	CaMt	0,0170	0,0291	0,04239	0,7441
	KMt	0,0016	0,0080	-0,00021	0,7656
DCF	Fe(II)Mt	0,0852	0,9302	0,01595	0,9463
	HMt-1	0,0539	0,6221	0,04167	0,9685
	CaMt	0,0014	0,0097	-0,02154	0,9849
	KMt	0,0067	0,2947	-	-
ATR	Fe(II)Mt	0,1308	0,8083	0,06413	0,9949
	HMt-1	0,0408	0,7920	0,02034	0,9813
	CaMt	0,0025	0,2248	-	-
	KMt	0,0032	0,1925	-	-
BPA	Fe(II)Mt	0,1587	0,4991	0,42940	0,9996
	HMt-1	-0,0014	0,0049	-	-
	CaMt	-0,0267	0,7055	-	-
	KMt	-0,0203	0,1997	-	-

\*pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C, masse adsorbant = 40 mg.

Ce résultat est d'une grande importance, car il fournit la preuve indéniable que le transport d'un polluant organique dans un sol aluminosilicique (soit la majeure partie des sols fertiles ou propices à la végétation) ou par des eaux chargées d'alluvions argileuses) conditionne sa persistance dans un milieu naturel. À première vue, hormis pour le couple DAZ-Fe(II)Mt ( $R_1^2=0,9332$ ), la cinétique de pseudo-second ordre présente des valeurs de  $R_2^2$  plus élevées (supérieures à 0,968) par rapport à celles obtenues pour le pseudo-premier ordre ( $R_1^2$ ) pour le diazinon en présence du HMt-1, le diclofénac sodium en présence du Fe(II)Mt et du HMt-1, l'atrazine en présence du Fe(II)Mt et du HMt-1 (Tableau 3.2).

Sur la base de ces données, il est permis de conclure que le diazinon s'adsorbe sur Fe(II)Mt selon une cinétique de pseudo-premier ordre, c'est-à-dire en prépondérance par des interactions

physiques, contrairement aux autres couples adsorbat-adsorbant. Sur ces derniers, l'adsorption semble impliquer également des interactions de nature chimie ou une adsorption accompagnée par une réaction chimie caractéristique, le plus probablement d'une adsorption de type monocouche.

Le couple DCF-Fe(II)Mt a donné des valeurs de  $R^2$  très voisines pour les deux modèles, ce qui suggère la possibilité que d'une cinétique mixte impliquant des interactions physiques et chimiques. Il faut mentionner également que l'adsorption sur KMt, s'il y a lieu, ne semble obéir à aucun modèle cinétique pour aucun des composés organiques étudiés (Marqués par X). Il en est de même pour les couples adsorbat-adsorbant ATR-CaMt, BPA-CaMt et BPA-HMt-1.

### 3.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle repose sur l'équation 1.9 et la linéarité d'une dépendance  $qt = f(t^{1/2})$  (Azzouz, Aruş et al. 2016) telle que représentée par la Figure 3.10. Une première vue d'ensemble rapide des graphiques met en évidence l'existence de plusieurs domaines successifs de linéarité. La constante de diffusion intra-particulaire  $K_1$  de la première partie linéaire est supérieure à celle de la deuxième partie linéaire  $K_2$  et la troisième partie linéaire  $K_3$  pour toutes les molécules (Tableau 3.3).

À titre d'exemple, concernant le diclofénac sodium, deux étapes caractérisent le phénomène de diffusion en présence du Fe(II)Mt pendant 60 minutes et trois étapes en présence du HMt-1. C'est un phénomène assez fréquent qui correspondrait à une diffusion entre les grains d'adsorbants argileux nus plus ou moins agglomérés de porosité plus variable, suivi d'une autre diffusion sur les grains plus volumineux mais plus compact de grains argileux couvert d'adsorbat (organo- argiles) (Schéma 3.1).

Cette couverture d'adsorbat est supposée souder les grains entre eux principalement par des interactions hydrophobes (Force de London) ou des ponts hydrogène générant une porosité plus rigide. Les molécules non adsorbées vont continuer à diffuser dans cette nouvelle structure organo-argileuse vers les autres sites. Ceci suggère l'existence de différents types de sites d'adsorption au niveau de la surface solide de l'adsorbant qui provoque une adsorption rapide sur les sites "forts" lors des premières minutes (première étape). Une fois tous les sites occupés par les premières molécules, l'équilibre est atteint par saturation au niveau de ces sites d'adsorption supposés forts.

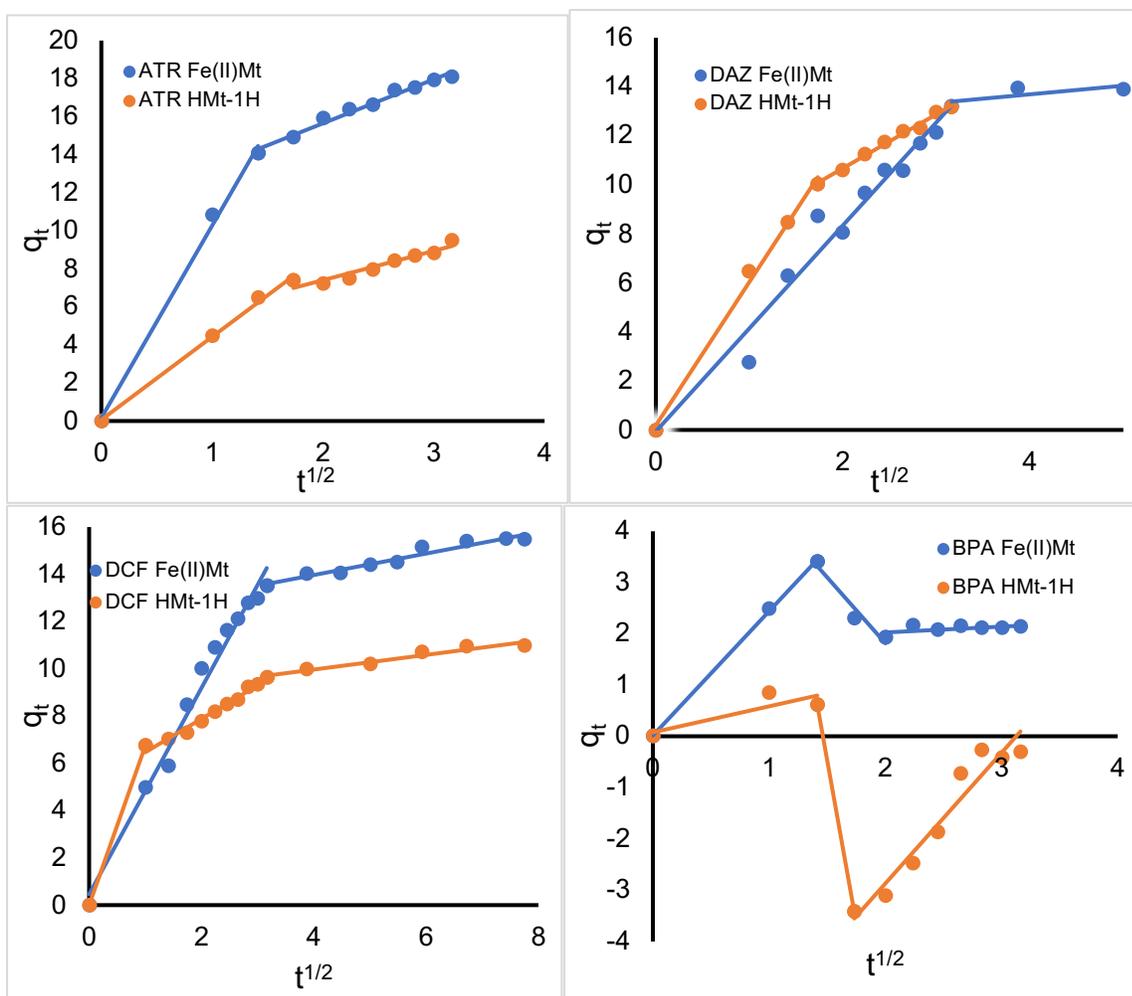


Figure 3.10. Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C C, masse adsorbant = 40 mg.

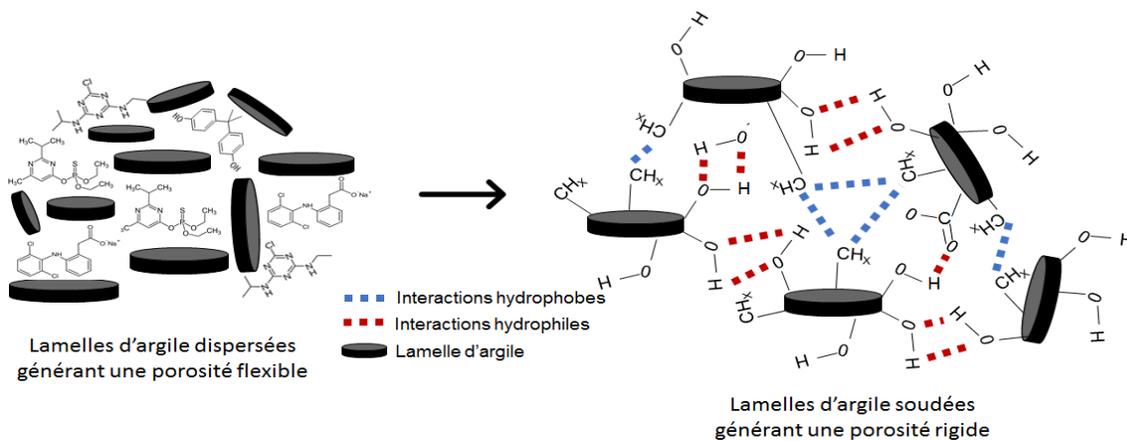


Schéma 3.1. Diffusion d'espèces moléculaires dans une argile et interactions possibles.

Tableau 3.3. Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, Volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C C, masse adsorbant = 40 mg.

		ATR	DAZ	DCF	BPA
Fe(II)Mt	K <sub>1</sub>	10,108	4,2014	4,3657	2,4242
	C <sub>1</sub>	0,1618	0,0571	0,4583	0,0146
	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,9955	0,9693	0,9818	0,9994
	K <sub>2</sub>	2,312	0,3531	0,4543	2,5658
	C <sub>2</sub>	11,017	12,273	12,147	6,9438
	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,9807	0,5877	0,9474	0,9486
	K <sub>3</sub>	-	-	-	0,1141
	C <sub>3</sub>	-	-	-	1,7951
	R <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-	-	-	0,3465
HMt-1	K <sub>1</sub>	4,3626	5,8454	6,7404	0,5075
	C <sub>1</sub>	0,062	0,1894	0	0,0764
	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,9961	0,9948	1	0,7163
	K <sub>2</sub>	1,5403	2,2026	1,4159	-12,693
	C <sub>2</sub>	4,3201	6,266	5,0498	18,56
	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,912	0,9916	0,9785	1
	K <sub>3</sub>	-	-	0,3102	2,5499
	C <sub>3</sub>	-	-	8,7244	-7,968
	R <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-	-	0,9487	0,9331

K<sub>i</sub> : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire. Les indices 1, 2 et 3 se réfèrent aux trois parties linéaires dans la figure 13. C : (mg/L), t : temps (min<sup>1/2</sup>), K<sub>1</sub> : (min<sup>-1</sup>), K<sub>2</sub> : (g/mg\*min).

### 3.7 Équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption a été étudié par l'application de deux modèles conventionnels, Langmuir et Freundlich, qui fournissent des isothermes. Le modèle de Langmuir se base sur une adsorption purement physique, contrairement à celui de Freundlich qui suppose une adsorption accompagnée de réaction chimique. Une comparaison visuelle des graphiques présentés en Figures 3.11 – 3.12 révèlent une linéarité plus claire des isothermes de Langmuir pour DAZ, DCF et à un degré moindre BPA par rapport à l'adsorption de ATR sur les deux catalyseurs.

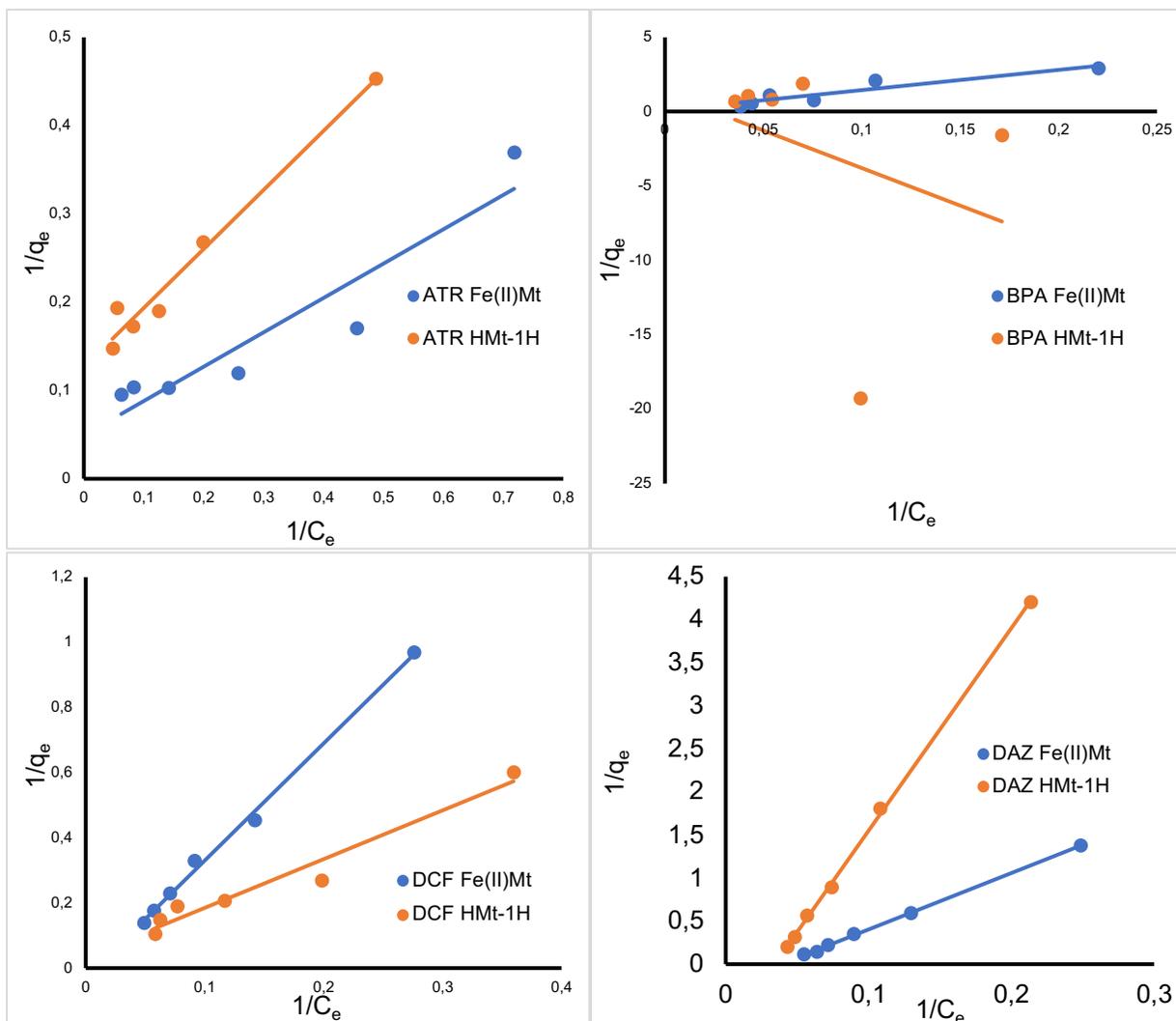


Figure 3.11. Isotherme de Langmuir de l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L,  $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ , masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min.

Les valeurs les plus élevées du coefficient de corrélation pour les équations de régression ont été obtenues pour le modèle de Langmuir pour l'adsorption des quatre espèces organiques sur Fe(II)Mt et HMt-1 (Tableau 3.4). Néanmoins, hormis pour le couple BPA-HMt-1, l'application du modèle de Hinshelwood a donné des valeurs du coefficient de corrélation pour les équations de régression légèrement plus faibles mais qui restent quand même assez élevées.

Ceci suggère une coexistence des deux types d'équilibre d'adsorption. Un tel phénomène impliquerait une légère prédominance de l'adsorption par interaction physique. Ce résultat est en concordance avec les observations préalables effectuées en étude cinétique.

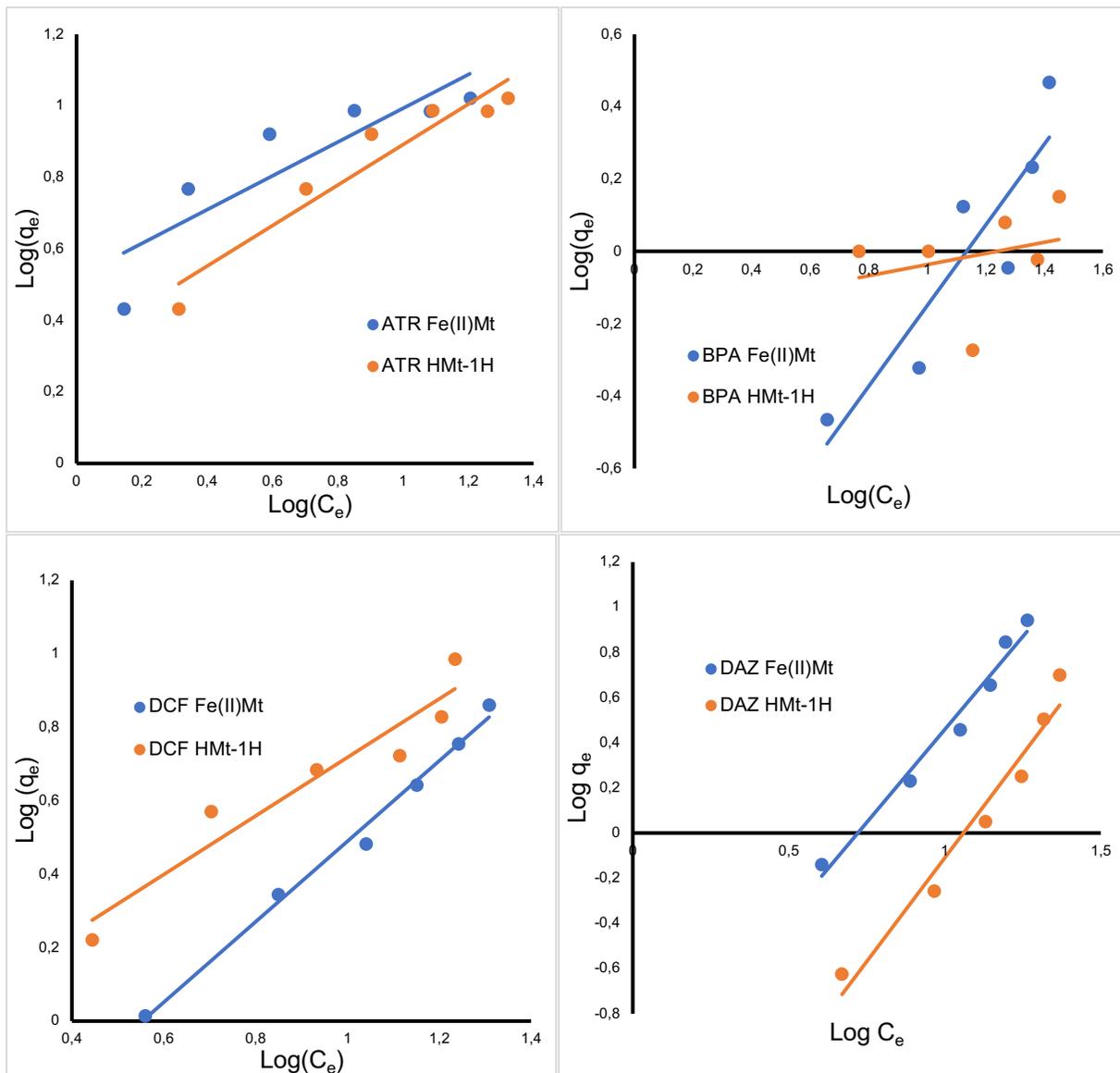


Figure 3.12. Isotherme de Freundlich de l'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L,  $T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ , masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min.

Tableau 3.4. Paramètres des isothermes d'adsorption sur Fe(II)Mt et HMt-1. pH intrinsèque, volume = 30 mL, concentration polluant = 30 mg/L, T = 21±2°C, masse adsorbant = 40 mg, temps = 10 min.

Espèce organique	Adsorbant argileux	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
		q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
ATR	Fe(II)Mt	30	0,07986	0,9016	0,6109	3,3146	0,8085
	HMt-1	7,9	0,1891	0,9748	0,6501	2,1144	0,9375
BPA*	Fe(II)Mt	12,43	0,006	0,8716	1,1158	0,05431	0,8243
	HMt-1	0,8046	-0,02463	0,0977	0,1543	1,426	0,0736
DAZ	Fe(II)Mt	3,95	0,03862	0,9992	1,6455	0,06508	0,9756
	HMt-1	1,24	0,03414	0,9992	1,8359	0,01135	0,9594
DCF	Fe(II)Mt	34,12	0,008	0,9962	1,096	0,2475	0,9912
	HMt-1	28,24	0,02365	0,9563	0,7972	0,8327	0,9178

\*Les faibles valeurs des coefficients de corrélation pour l'application des deux modèles est due la grande dispersion des valeurs expérimentales et à l'absence de corrélation claire. q<sub>max</sub> : mg/g; K<sub>L</sub> : L/mg; K<sub>F</sub> : ((mg/g)\*(L/mg)<sup>(1-n)/n</sup>).

### 3.8 Étude qualitative du processus de dégradation par l'ozone

Les spectres UV-Vis montrent que l'ozonation en l'absence de catalyseurs produit de nouvelles bandes d'adsorption qui interfèrent avec les bandes principales des différents composés organiques (Figure 3.13). Ces nouvelles bandes sont dues à la formation de dérivés oxydés, et sont observables entre 205 et 230 nm à partir de la cinquième minute d'ozonation pour tous les composés organiques. Hormis pour le diclofénac sodium, la bande UV-Vis principale du diazinon et du bisphénol augmentent avec l'avancement de la réaction d'ozonation (Figure 3.14).

Ce phénomène masque la décroissance en intensité de chaque bande caractéristique qui devrait indiquer la dégradation progressive de chacune des molécules étudiées. La diminution de l'absorbance relative de DCF durant l'ozonation ne reflète pas correctement le taux de conversion de celui-ci. Cette diminution indique néanmoins (mais seulement d'un point de vue purement qualitatif) une réactivité élevée du DCF vis-à-vis de l'ozone et/ou une sélectivité élevée par une faible formation d'intermédiaires.

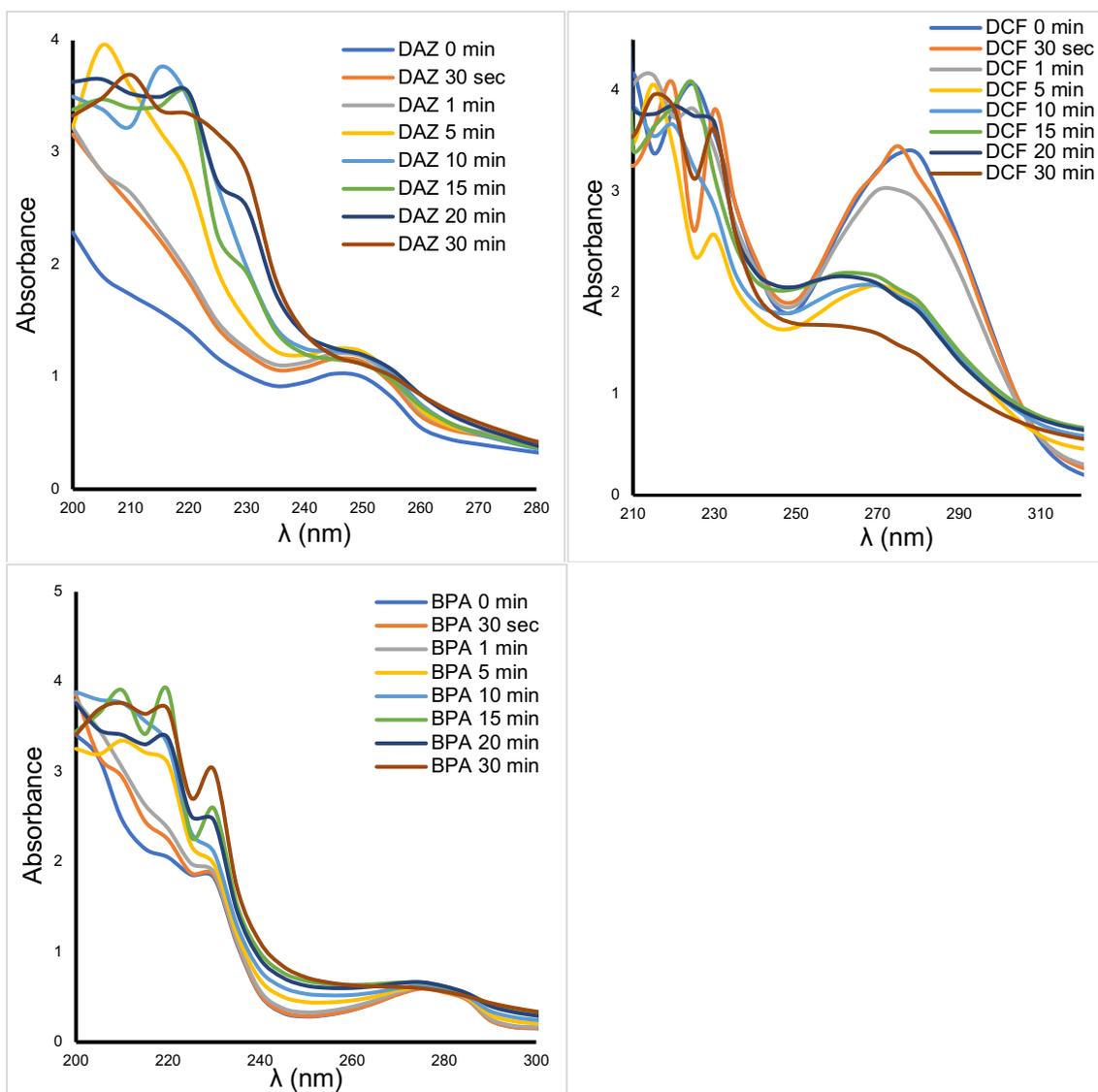


Figure 3.13. Évolution durant l'ozonation non catalytique des spectres UV-Vis.  $V = 30$  mL, cellule de quartz = 1 cm, débit ozone = 600 mg/h, température ambiante, [composé organique] = 30 mg/L.

C'est pour cette raison, que la spectrophotométrie UV-Vis ne peut pas être utilisée pour déterminer le taux de décomposition oxydative de ces molécules. Cette technique ne peut fournir qu'une observation très qualitative sur l'avancement du processus d'ozonation au travers de la formation de dérivés hydroxylés et, tout au plus, sur la sélectivité à l'aide d'analyses chromatographiques supplémentaires.

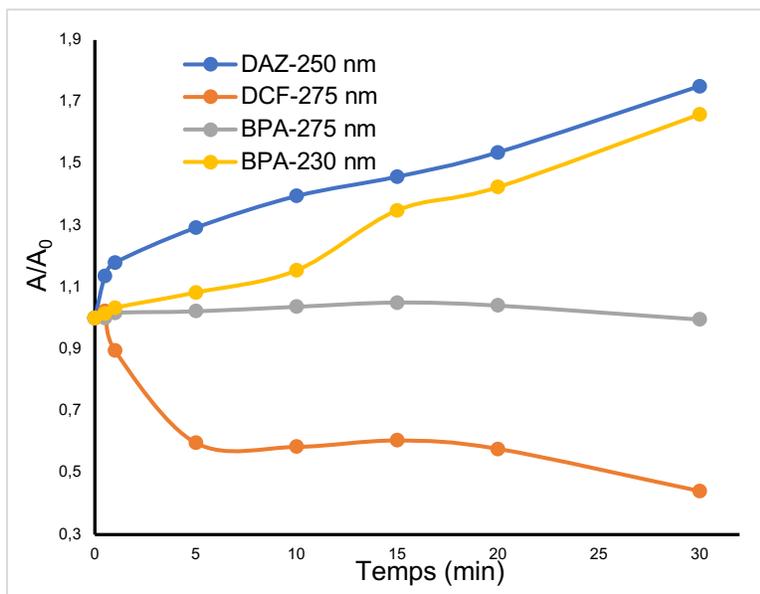


Figure 3.14. Évolution durant l'ozonation non catalytique de l'absorbance relative de la bande à intensité maximale pour chaque espèce organique.  $V = 30$  mL, cellule de quartz = 1cm, débit ozone :600 mg/L.

### 3.9 Étude quantitative du processus de dégradation par l'ozone

Contrairement à spectrophotométrie UV-Vis, l'analyse du milieu d'ozonation par chromatographie en phase liquide (HPLC-UV) montre clairement une diminution de l'aire du pic caractéristique durant l'ozonation non-catalytique pour toutes les espèces organiques étudiées (Figures 3.15 – 3.17). Ceci confirme la conversion progressive des différentes molécules organiques en sous-produits au cours du temps. Le tracé de la diminution de l'aire relative du pic caractéristique de chaque molécule durant l'ozonation (aire normalisée par le rapport Aire/Aire maximale du pic dans une série d'analyses) a permis d'avoir une idée quantitative assez précise sur les différents taux de conversion associés à chaque composé en absence de catalyseur (Figure 3.18).

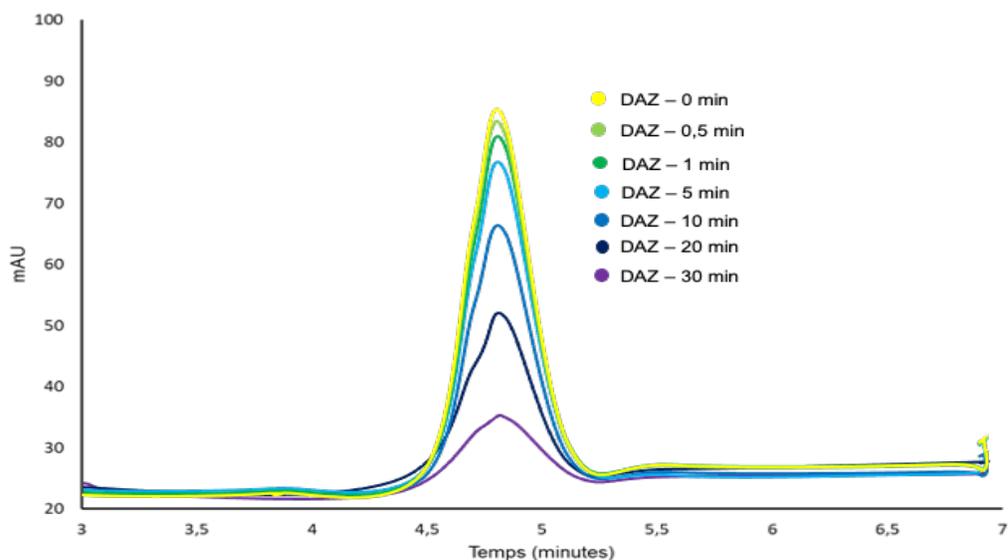


Figure 3.15. Évolution du DAZ durant l’ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d’ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l’échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units.

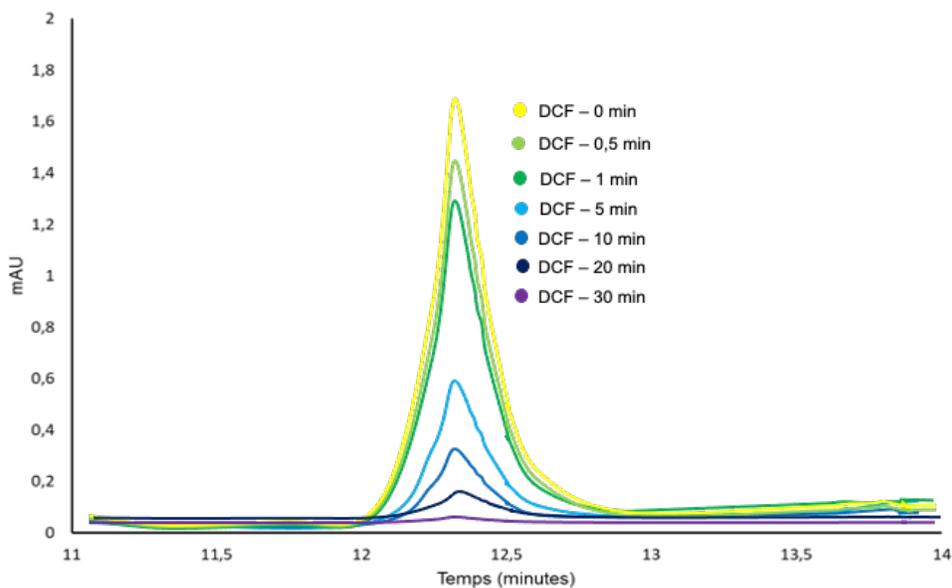


Figure 3.16. Évolution du DCF durant l’ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d’ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l’échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units.

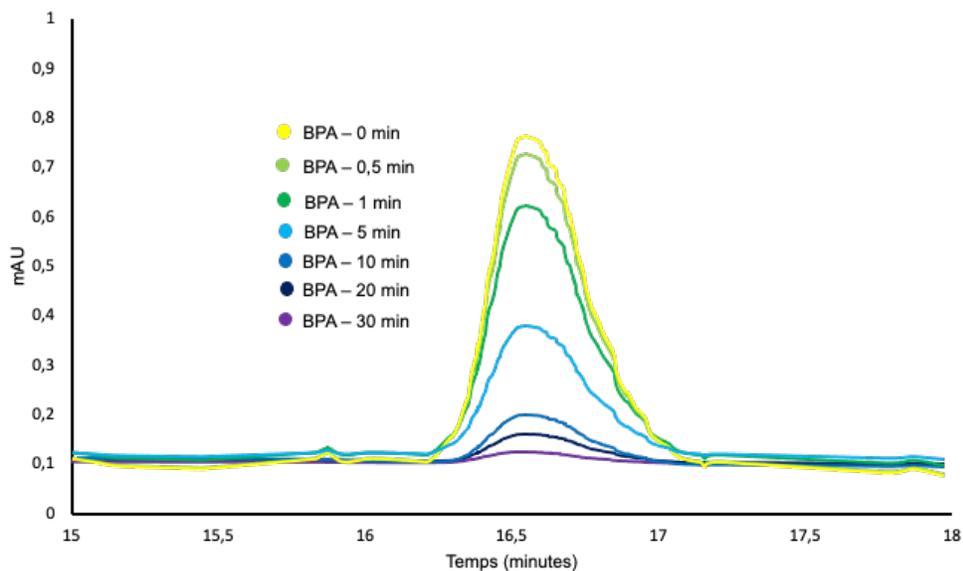


Figure 3.17. Évolution du BPA durant l’ozonation non catalytique des chromatogrammes HPLC-UV pour les différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d’ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l’échantillon = 30 mL, mAU= milli-absorbance units.

Comme tendance générale, la dégradation oxydative de toutes ces espèces moléculaires est accompagnée de l’apparition de pics HPLC-UV additionnels dont l’aire croit continuellement dans le temps. Ceci correspond à la formation d’intermédiaires dont certains sont détectés par chromatographies (3 pour DAZ, 1 pour DCF et 4 pour BPA). Ce qui est intéressant de souligner c’est que la production d’intermédiaires est inversement proportionnelle à la disparition de la molécule-mère atteignant un niveau max au bout de 30 min.

Elle démontre encore une fois de plus que la dégradation totale d’un polluant organique ne signifie pas nécessairement une minéralisation complète de ses intermédiaires. En d’autres mots, contrairement aux affirmations commerciales et aux slogans de marketing, les effets d’un polluant organique dans la nature et sur la biodiversité ne disparaissent pas avec la disparition de ce polluant organique.

Une évaluation comparative très qualitative permet d’ores et déjà d’observer une disparition presque totale de DAZ et une conversion avancée de près de 96-98 % de DCF au bout de 30 min d’exposition au barbotage d’ozone. Comme conclusion, la réactivité de l’ozone est très dépendante

de la structure moléculaire du polluant organique, probablement de son nombre initial d'atomes d'oxygène ou de chlore, si l'on ne tient pas compte du rôle de la structure moléculaire (Doubles liaisons conjuguées, ...). En se base sur des résultats antérieurs qui stipulent que la stabilité chimique et le caractère réfractaire d'un polluant organique seraient d'abord proportionnels ou fonction du nombre d'atomes d'éléments oxydants dans formule chimique du composé organique (Azzouz, Kotbi et al. 2010, Larouk, Ouargli et al. 2017, Benghaffour, Foka-Wembe et al. 2022).

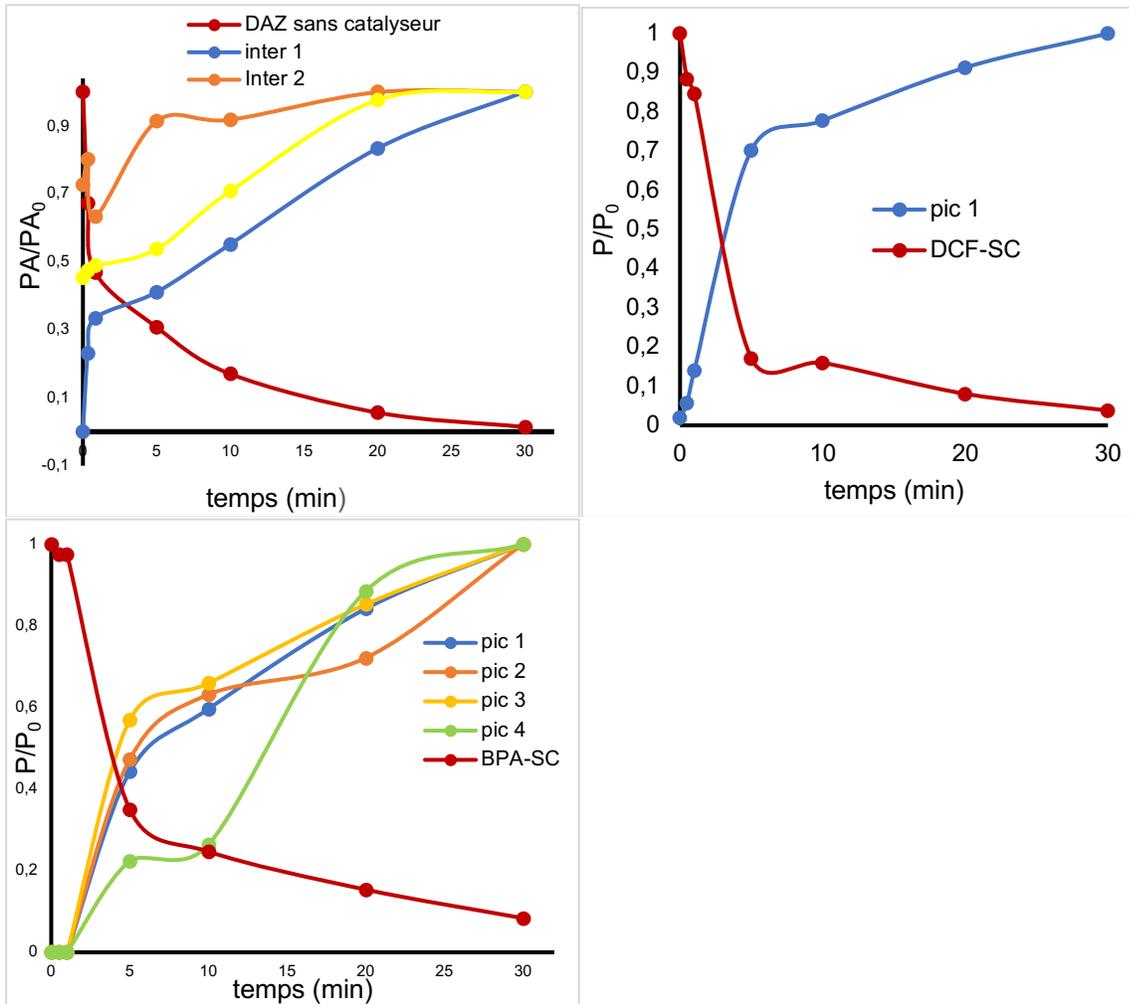


Figure 3.18. Évolution durant l'ozonation non-catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV des différents composés organiques et des différents intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h-1, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.

Selon ce critère, les valeurs les plus élevées du rapport (O+Cl)/C du DCF (0,286) et du DAZ (0,250) (Tableau 2.1) devrait leur conférer la plus grande stabilité vis-à-vis de l'ozone. Ceci ne semble pas être le cas, justement à cause des rôles de la structure moléculaire (Doubles liaisons conjuguées, liaison de l'atome d'oxygène, nature de la fonction chimique portant l'atome d'oxygène...) et d'autres facteurs.

### 3.10 Effet de l'ajout de catalyseur argileux

L'ajout de catalyseurs argileux semble accélérer le processus d'ozonation, plus particulièrement catalytique pour le DCF et le BPA. Leur décomposition devient quasi-totale (supérieur à 99 %) après 10 min d'ozonation en présence des deux catalyseurs et autour de 20-25 min, respectivement (Figures 3.19 – 3.21). Paradoxalement, les taux de conversions de DAZ semblent avoir décreu après l'ajout des deux catalyseurs. Ici, il ne s'agit pas d'un effet inhibiteur du catalyseur, mais plutôt d'une diminution de la quantité d'ozone pour l'oxydation du DAZ.

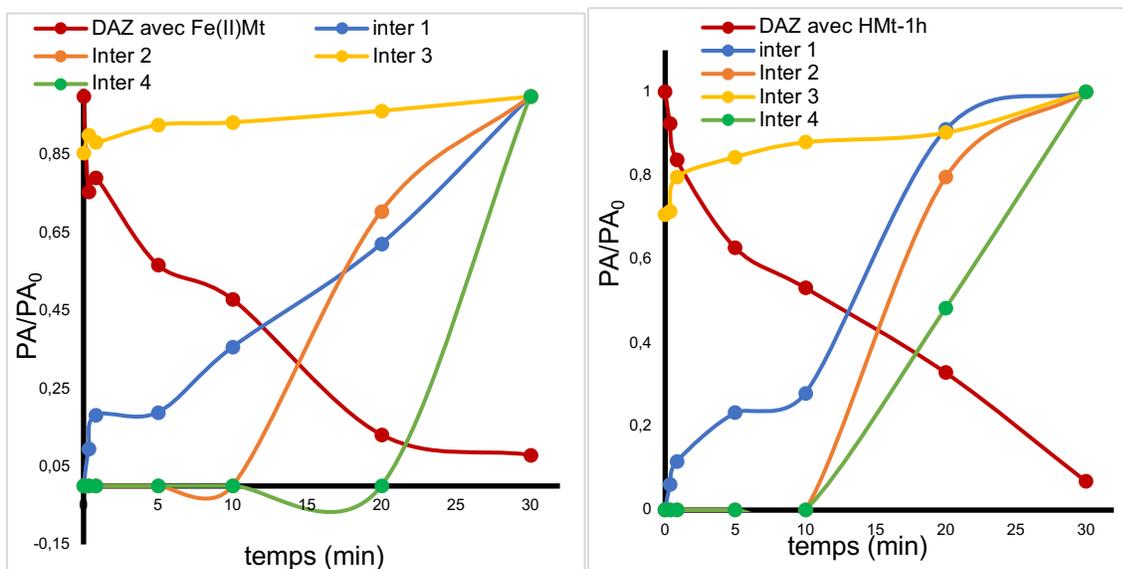


Figure 3.19. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du DAZ et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.

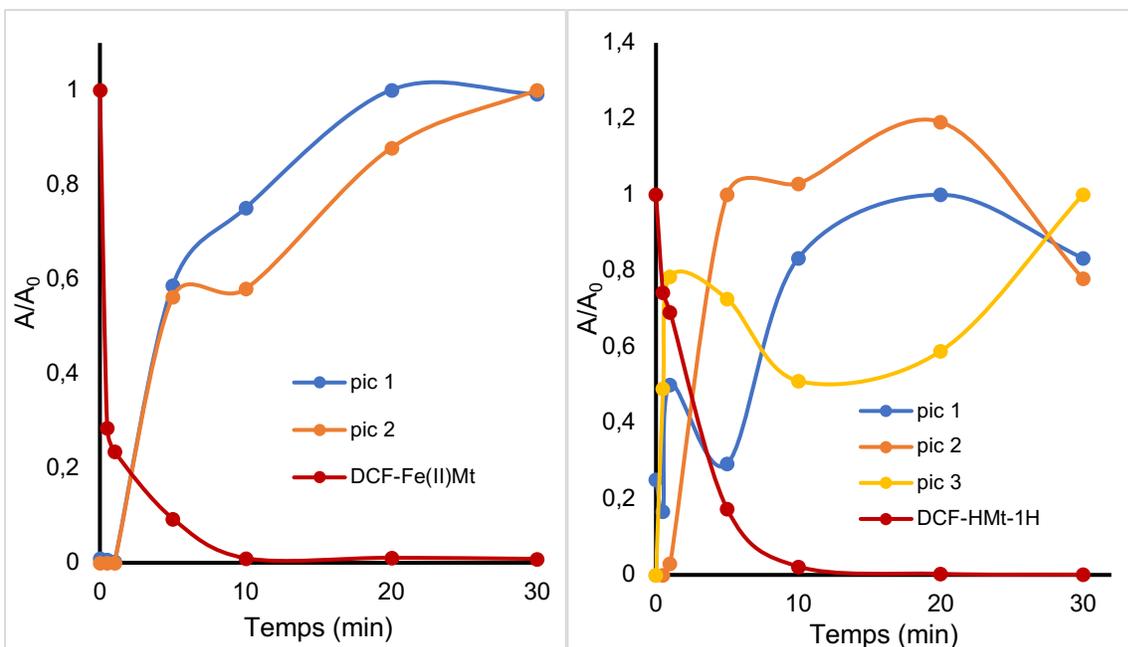


Figure 3.20. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du DCF et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.

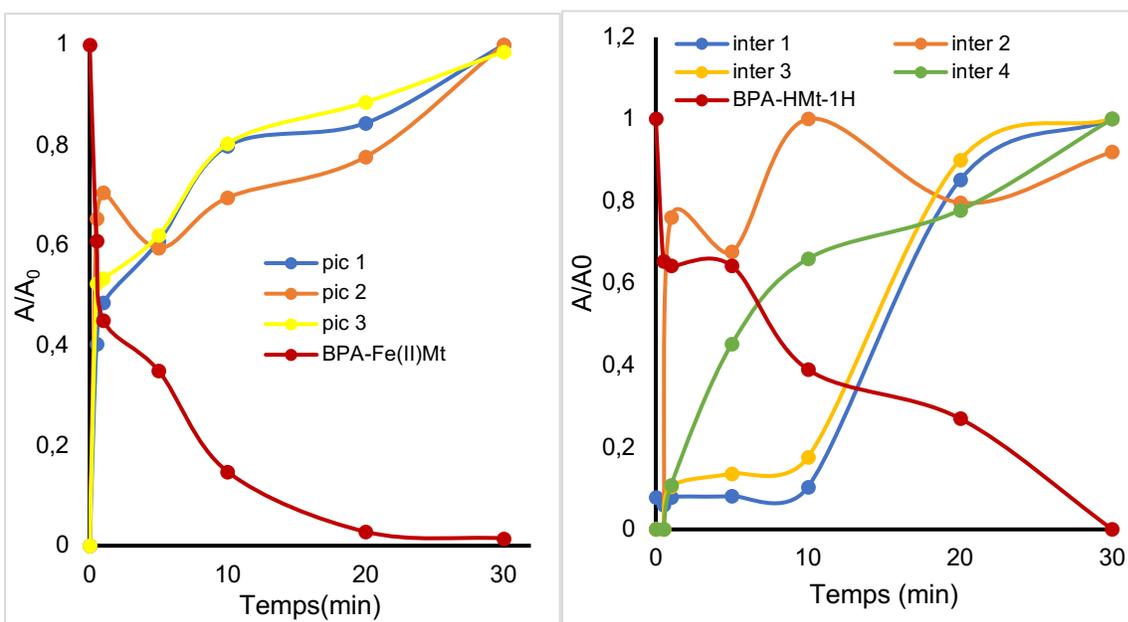


Figure 3.21. Évolution durant l'ozonation catalytique de l'aire relative des pics HPLC-UV du BPA et de certains de ses intermédiaires. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.

L'explication la plus plausible serait une consommation additionnelle compétitive d'ozone dans des réactions secondaires additionnelles tel que le suggère l'apparition d'un quatrième intermédiaire en présence des deux catalyseurs (Tableau 3.5). Par conséquent, il est permis de conclure à un changement de sélectivité du processus d'ozonation (différente pour Fe(II)Mt de celle pour HMt-1) à la suite de l'ajout de catalyseur argileux. La sélectivité va dépendre des diverses interactions induites par chaque molécule-mère avec les différents sites de la surface catalytique.

Elle va dépendre également des interactions des dérivés d'ozonation avec ces mêmes sites. Toutes ces interactions devraient être spécifiques à chaque couple molécule-catalyseur, mais devraient également être influencées par l'avancement du processus d'ozonation et évoluer en fonction de la baisse de pH dans le temps.

Tableau 3.5. Variation du nombre d'intermédiaires par ajout de catalyseurs argileux

	Sans catalyseur	Fe(II)Mt	HMt-1
BPA	4	3	4
DAZ	3	4	4
DCF	1	2	3

### 3.11 Contribution de l'adsorption dans le processus catalytique

Durant l'ozonation, l'élimination de la molécule-mère va donc dépendre de toutes ces interactions, et pourra impliquer les contributions de sa rétention par adsorption, sa dégradation par ozonation ou même celle des deux ensembles. La confrontation des données des études sur l'adsorption et les tests catalytiques a montré que seul le BPA est majoritairement éliminé par décomposition oxydative en présence de Fe(II)Mt (99,22 % dont 9,5 % par adsorption) et entièrement dégradé en présence de HMt-1 (99,97 %) (Tableau 3.6).

Plus de la moitié de DAZ semble être éliminé par adsorption sur les deux catalyseurs (58,65 % et 58,56 %) sur les 98,56 et 100% de taux de disparition par catalyse hétérogène (processus qui inclue l'adsorption également). Presque le même phénomène a été observé pour le DCF mais avec

une plus faible contribution de l'adsorption sur HMt-1. Ceci indique une activité catalytique relativement élevée de celui-ci sur l'argile activée à l'acide.

Tableau 3.6. Comparaison des taux d'élimination (%) par adsorption et par conversion par l'ozone.

Espèce organique	% Adsorption*		% Conversion	
	Fe(II)Mt	HMt-1	Fe(II)Mt	HMt-1
ATR	80,41	42,37	-	-
DAZ	58,65	58,56	92,1	93,19
DCF	60	43	98,56	100
BPA	9,5	0	99,22	99,97

\*Ces taux d'adsorption ont été déterminés par les valeurs maximales obtenus dans les isothermes (Figure 3.6).

Pour l'atrazine, en revanche, son élimination du milieu aqueux avec un taux de 80,41 % semble être principalement due à l'adsorption sur Fe(II)Mt, et ce que quels que soient les résultats des tests catalytiques encore non disponibles. Cette forte affinité de ATR envers la surface de Fe(II)Mt comparativement à HMt-1 concorde avec les valeurs élevées de  $K_1$  (0,1308 mg/g/min<sup>1/2</sup>) dans le modèle de pseudo-premier ordre et  $K_2$  (0,06413 mg/g/min<sup>1/2</sup>) dans le modèle de pseudo-second ordre (Tableau 3.2), de  $K_1$  (10,108 mg/g/min<sup>1/2</sup>) et  $K_2$  (2,312 mg/g/min<sup>1/2</sup>) dans le modèle de diffusion intra-particulaire que pour HMt-1 (Tableau 3.3), ainsi que de  $K_F$  (3,3146 mg/g/min<sup>1/2</sup>) dans le modèle de Freundlich (Tableau 3.4).

Toutes ces données confirment encore une fois l'influence de la nature et la composition de la surface argileuse sur ses contributions sur la rétention de molécules organiques et leur conversion oxydative. Les sols riches en fraction argileuse devraient manifester un comportement prédominant similaire et l'évolution du pH devrait grandement influencer ce comportement et y induire des changements durant la décomposition oxydative.

### 3.12 Évolution du pH pendant l'ozonation

Des mesures périodiques durant l'ozonation ont révélé une diminution progressive du pH du milieu réactionnel. Ce phénomène est plus ou moins prononcé selon l'absence ou l'ajout de catalyseur et selon la nature du catalyseur argileux. Les pH les plus bas ont été enregistrés pour les

couples DCF-Fe(II)Mt (2,65-2,70) et DAZ-HMt-1 (2,70-2,75) (Figure 3.22). Ces valeurs suggèrent une oxydation avancée de ces deux espèces organiques avec formation prépondérante d'acides.

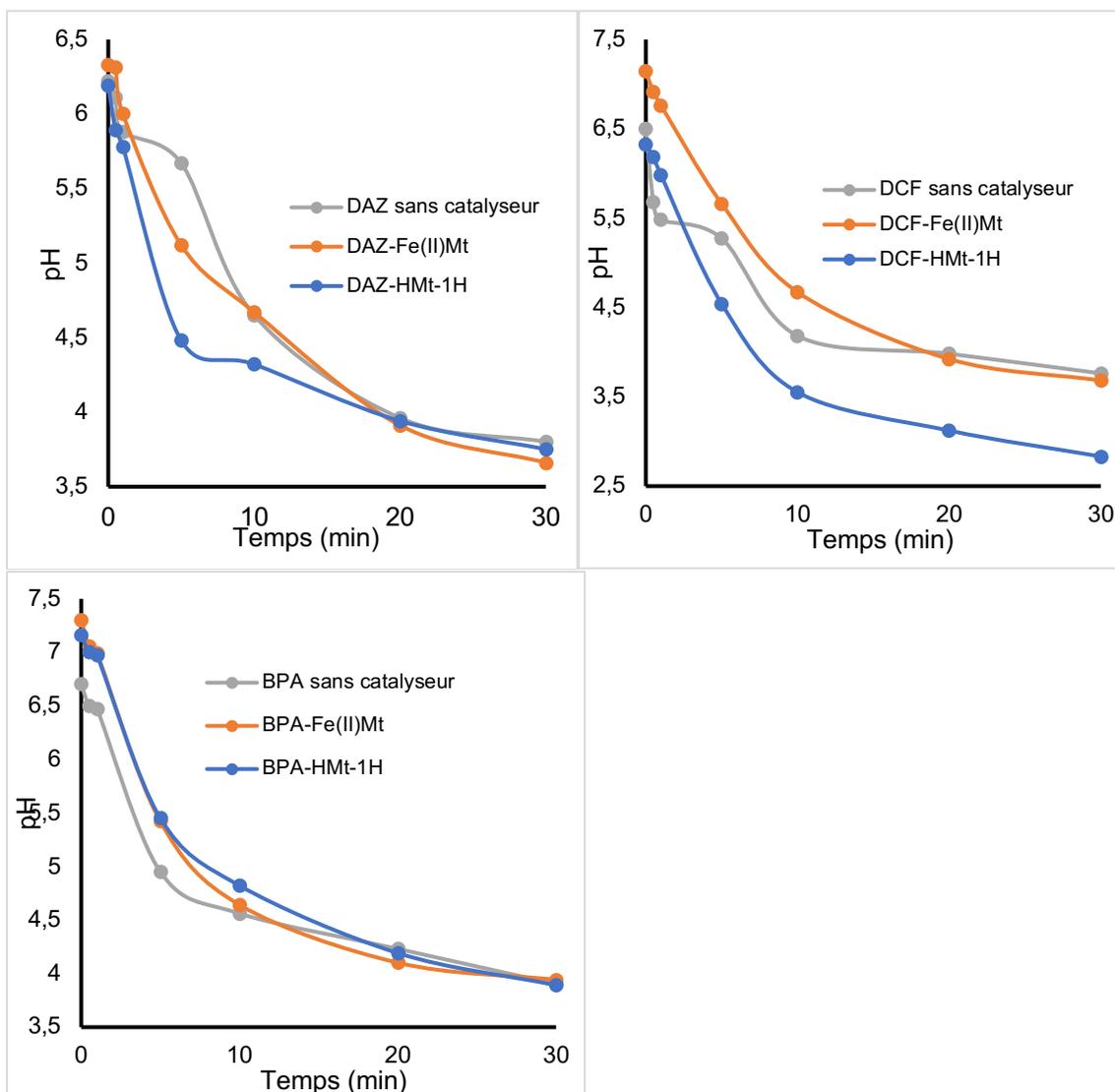


Figure 3.22. Évolution du pH durant l'ozonation des différents composés organiques en présence du Fe(II)Mt et HMt-1, débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL

Ces résultats sont en accord avec les observations précédentes de la réactivité relativement élevés de ces deux molécules-mères et leurs dérivés vis-à-vis de l’ozone. Pour le BPA, des diminutions progressives du pH ont été observées durant l’ozonation en présence des deux catalyseurs. Une explication très plausible impliquerait le pKa relativement plus élevé du BPA (9,6). Ceci favoriserait presque indistinctement son affinité envers les deux surfaces acides. Les acidités de ces deux surfaces sont de type Bronsted, et seraient essentiellement dues à l’hydrolyse des molécules d’eau de solvation du cation  $Fe^{2+}$  pour Fe(II)Mt et à la déprotonation des silanols en plus grand nombre après activation acide pour HMt-1.

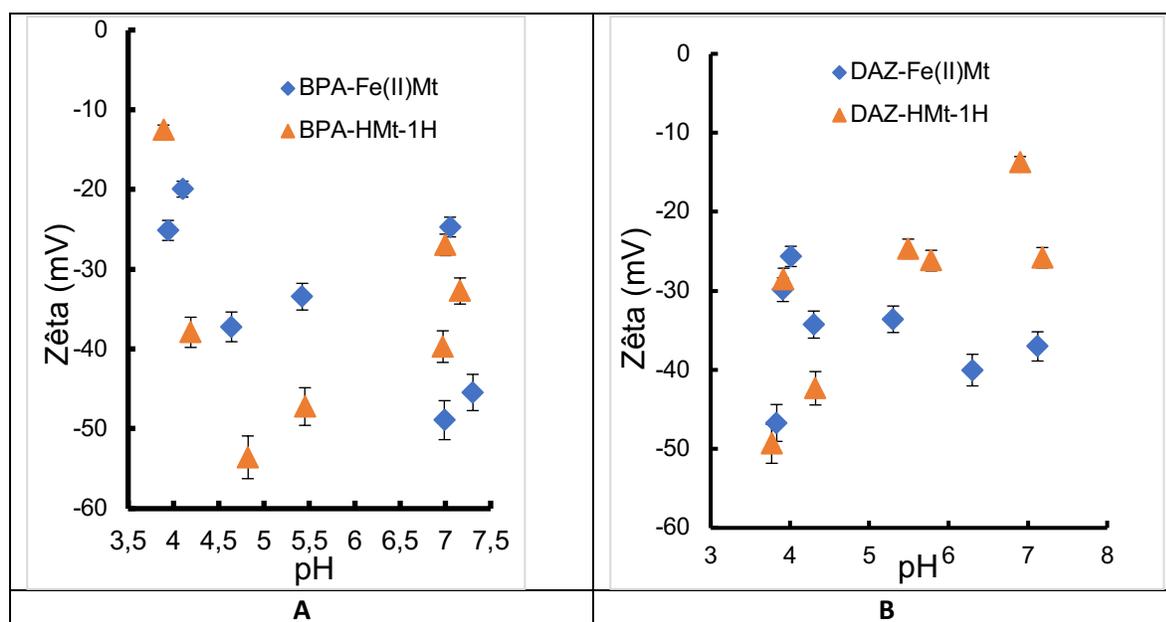


Figure 3.23. Évolution du potentiel Zêta pendant l’ozonation catalytique du BPA pendant 30 min. Débit d’ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l’échantillon = 30 mL

Une analyse plus poussée par des mesures périodiques additionnelles du pH, du potentiel Zêta et de la taille des particules au fur et à mesure de l’avancement du processus d’ozonation a permis de corréliser les effets réciproques de ces trois facteurs. Des observations préliminaires montrent que la tendance à quelques exceptions près, consiste en une augmentation du pH de 4 à

5,5-6.0 équivaut à une élévation du potentiel Zêta de  $-(10-15)$  mV à ça.  $-(35-55)$  mV pour les deux catalyseurs en présence de BPA (Figure 3.23-a).

Ceci est en accord avec les observations antérieures confirmant l'accentuation de la déprotonation des groupements silanols des surfaces argileuses. En prépondérance ceux du type hors-plan ( $pK_a$  5.6). Augmentation excessive du pH au-delà de pH 7 semble altérer cette tendance. Pour Fe(II)Mt, cela serait probablement dû à une précipitation des cations  $Fe^{2+}$ . Aucune tendance claire n'a été observée pour le DAZ, vu la grande dispersion des valeurs (Figures 3.24-b). Une cause possible impliquerait les différences de  $pK_a$  et l'apparition d'interactions intermoléculaires et avec les lamelles d'argiles qui pourraient générer des "clusters" d'organoargiles dont l'état d'agrégation et la charge de surface peuvent fluctuer avec les fluctuations du pH du milieu d'ozonation.

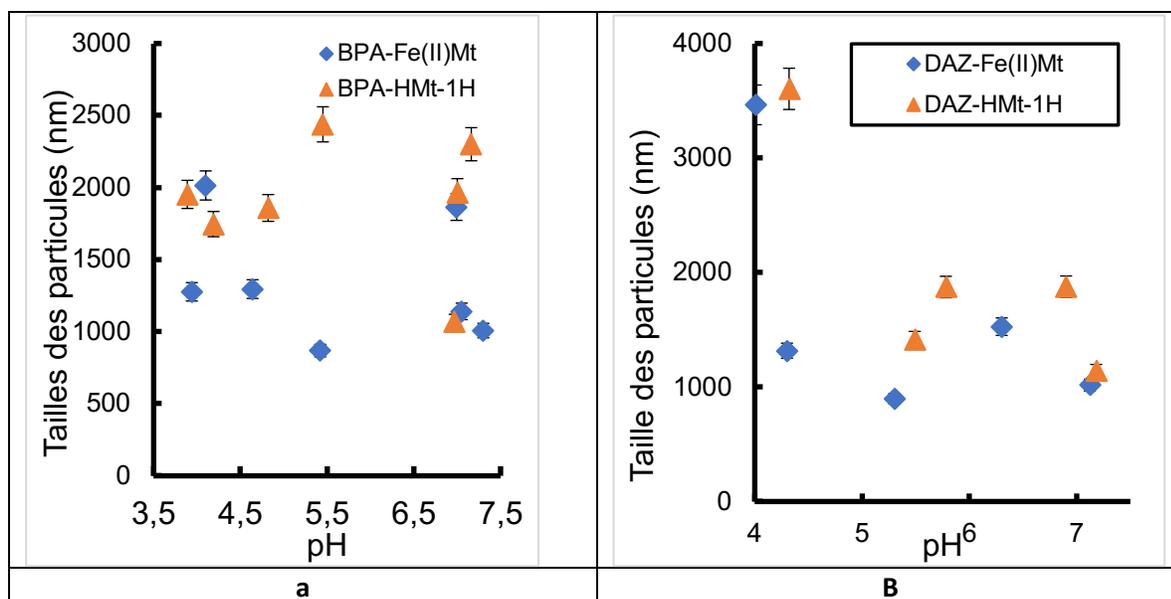


Figure 3.24. Effet du pH sur la taille des particules en suspensions durant l'ozonation pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL

Une augmentation du pH de 4 à 5,5-6.0 équivaut également à une élévation du pH d'environ 2000 nm à approximativement 800-1300 nm pour les deux catalyseurs en présence de BPA (Figure 3.24-a). Ceci résulterait de l'accentuation des forces de répulsion qui favorisent la dispersion de

l'argile en de plus petites particules. Ce phénomène est atténué par un accroissement excessif du pH au-delà de 7, mais il est plus évident et sur un domaine de pH plus étendu pour le DAZ en présence de chacun des deux catalyseurs (Figures 3.25-b).

Dans cette série de résultats, malgré la grande dispersion des valeurs expériences, les tendances observées démontrent clairement que l'évolution du pH pour donner suite à la formation d'intermédiaires acides influence grandement la densité de charge au niveau de la surface catalytique. Par conséquent, ceci influencera également les interactions interlamellaires, lamelle-molécule et intermoléculaire tenant compte bien-sûr de la grande diversité d'espèces organiques présentes dans le milieu une fois l'ozonation déclenchée.

Tout ceci a des effets directs sur la taille des grains de catalyseurs et sur le processus lui-même d'ozonation en présence de catalyseurs solides. Ainsi, la surface d'adsorption joue un rôle très important dans les performances de ce processus et inversement. Ceci est confirmé encore fois par la proportionnalité existante entre le taux de conversion et l'acidité du milieu (diminution du pH) pour les deux espèces organiques en présence de chacun des deux catalyseurs étudiés (Figure 3.25).

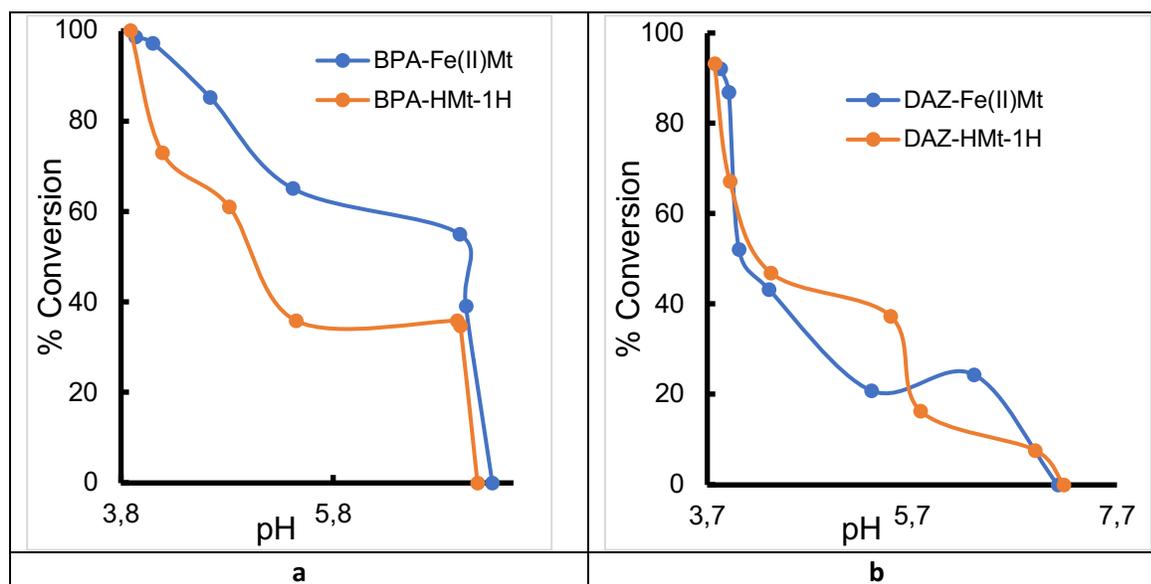


Figure 3.25. Effet du pH sur le taux de conversion du BPA (a) et du DAZ (b) durant l'ozonation catalytique pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 . Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL.

Cette étroite dépendance pH-Conversion ne permet pas forcément l'établissement d'une corrélation entre la taille des grains d'argiles et le taux de conversion des espèces organiques étudiées. En effet, aucune tendance claire n'a été observée pour les couples BPA-Fe(II)Mt et BPA-HMt-1 (Figure 3.25-a). Cependant, il semble exister une certaine influence du taux de conversion du DAZ sur la taille des particules. Un taux de conversion optimal autour de la valeur de 50-55 % a induit une taille maximale des particules de 3400-3600 nm (Figure 3.26-b).

Une explication possible résiderait dans le fait que l'avancement du processus d'ozonation produit une acidité croissante qui favorise la protonation progressive des silanols de la surface argileuse. Ceci a pour effet direct de réduire la densité de charge de surface.

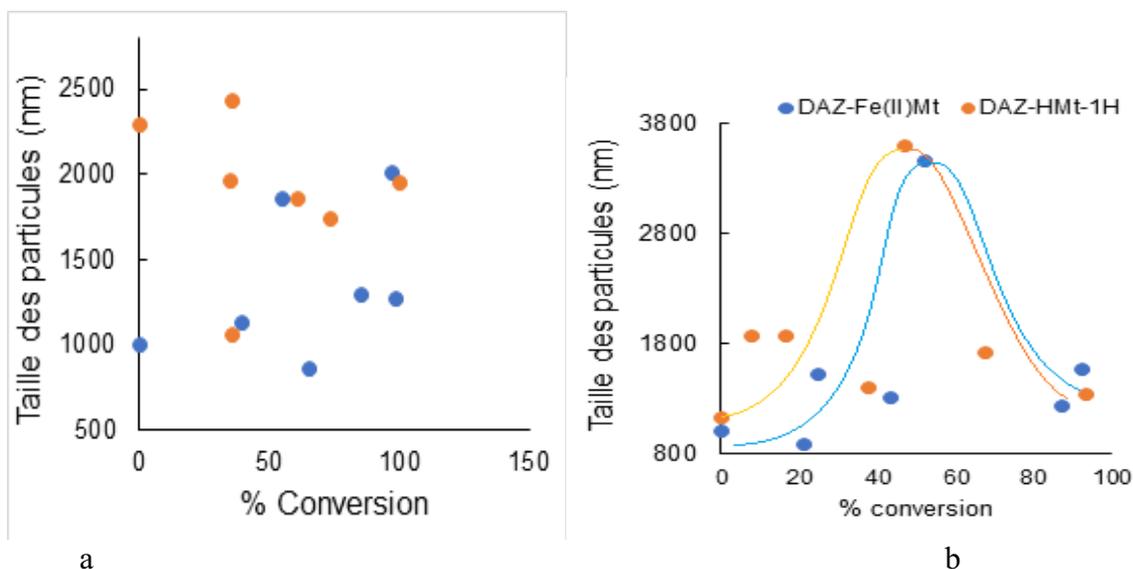


Figure 3.26. Effet du taux de conversion sur de la taille des particules durant l'ozonation catalytique pendant 30 min en présence du BPA (a) et du DAZ (b). Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL

Par conséquent, ceci entrainera également une diminution des forces de répulsion interlamellaires entraînant une coagulation-floculation de l'argile, en accord avec des résultats antérieurs (Assaad and Azzouz 2006). Un phénomène similaire est à peine observable pour des

taux de n'excédant pas 35-40 % de BPA (Figure 3.26-a). Au-delà de ce seuil, un taux de conversion prononcée produit une diminution accentuée de la taille des particules et ce pour les deux espèces organiques.

Ceci peut très probablement être dû à un puissant nettoyage de la surface par attaque oxydative des espèces adsorbées avec l'ozone. Cette ozonation avancée élimine les interactions hydrophobes et les ponts hydrogènes qui couvraient et soudaient les lamelles les unes aux autres. Ceci rend plus accessibles les charges de surfaces et accentue les forces de répulsion qui réduit la taille des particules et accroît la dispersion de l'argile dans le milieu aqueux. La diminution visible et abrupte de la taille des particules argileuses, du moins pour le diazinon, sous l'effet de forts taux de conversion devrait largement compenser l'effet inverse de la coagulation-floculation sous l'effet d'une diminution du pH.

### 3.13 Étude de la toxicité des milieux d'ozonation

L'avancement du processus d'ozonation réduit la proportion de la molécule-mère et produit des intermédiaires dont certains sont acides pouvant manifester une écotoxicité non seulement du fait de leur acidité mais aussi du fait de leur structure moléculaire même. Ces évolutions des compositions et de pH du milieu d'ozonation sont étroitement dépendantes de la composition du catalyseur, et devrait induire des évolutions spécifiques de l'écotoxicité envers les espèces vivantes entrant en contact.

Un des moyens de suivre l'évolution de l'écotoxicité réside à extraire et mesurer les quantités de pigments (Chlorophylles a et b) dans l'espèce vivante étudiée, la *Lemna minor*, par des analyses spectrophotométriques à des longueurs d'onde de 620 et 665 nm. À cet effet, la méthode utilisée repose sur les équations de Lichtenthaler et Buschman (Lichtenthaler and Buschmann 2005, Yoo, Ahn et al. 2013, Török, Buta et al. 2015, Kiani, Arzani et al. 2020) et les équations 2.2 - 2.4.

Les résultats préliminaires montrent une diminution du rapport  $Ch_a/Ch_b$  durant l'ozonation (Figure 3.27). Ceci est accompagné d'une altération de la forme, la couleur (présence des nécroses) et la turgescence de la *Lemna minor*.

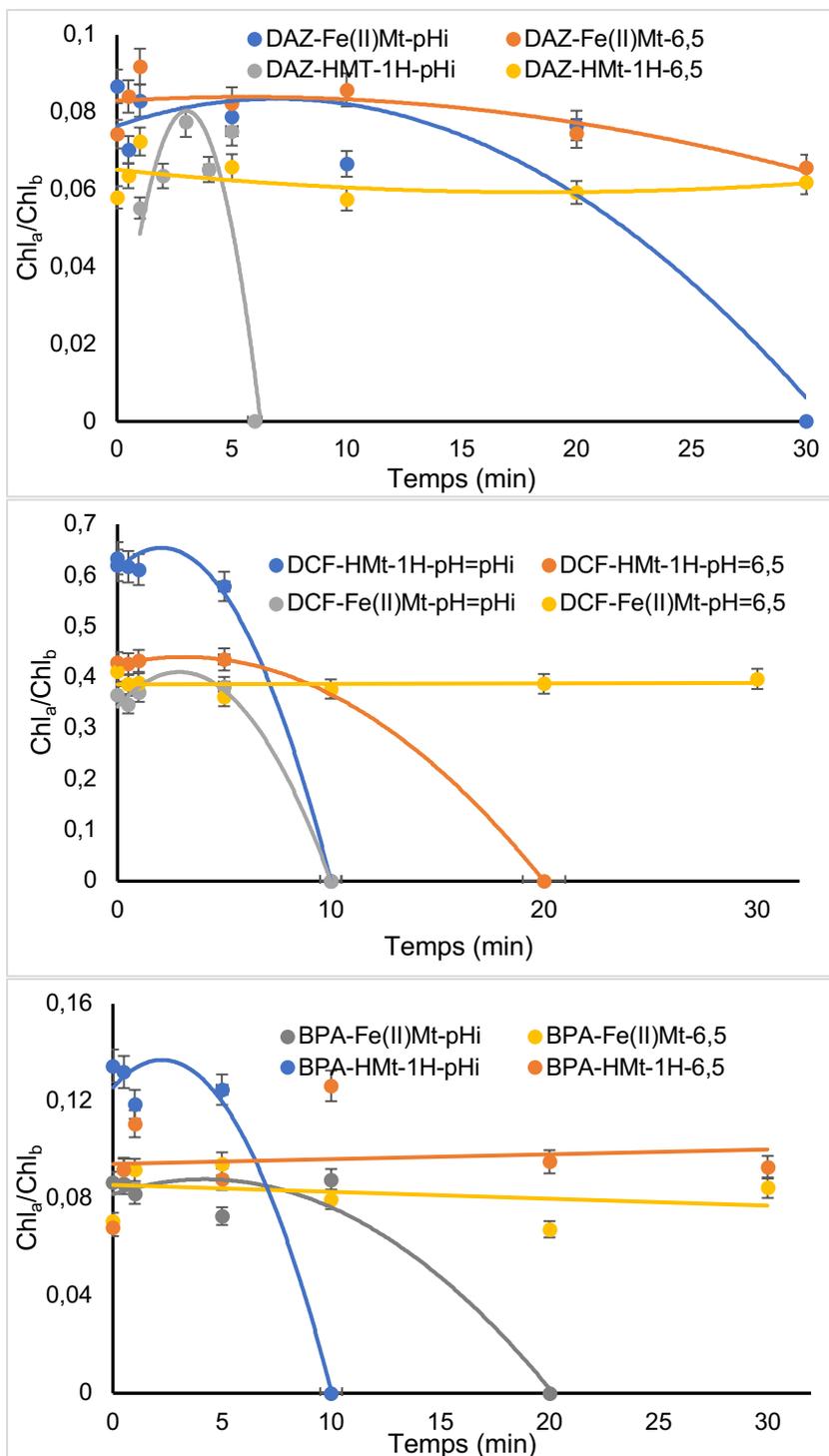


Figure 3.27. Effet du DAZ, DCF et BPA sur la chlorophylle de la *Lemna minor* durant l'ozonation catalytique des différents composés organiques pendant 30 min en présence du Fe(II)Mt et HMt-1, débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL

Les résultats obtenus montrent que le rapport  $Ch_a/Ch_b$  diminue et atteint la valeur nulle en présence de mélanges DCF-Fe(II)Mt, DCF-HMt-1 et BPA-HMt-1 ozonés durant 10 minutes à pH initial intrinsèque (Figure 3.27). Ce rapport s'annule au bout de 20 minutes d'ozonation des mélanges DCF-HMt-1 à pH 6,5 et BPA-Fe(II)Mt à pH initial intrinsèque.

Ces résultats démontrent clairement que l'avancement dans le temps du processus d'ozonation altère les teneurs en pigments de la *Lemna minor*. Ceci peut être dû au stress acide ou aux effets négatifs des intermédiaires naissants. Le rapport  $Ch_a/Ch_b$  reste quasi constant durant l'ozonation des couples DCF-Fe(II)Mt, BPA-Fe(II)Mt et BPA-HMt-1 à pH 6.5 et ce malgré la chute inévitable du pH dans le temps. Ce résultat est d'une grande importance, car il indique que le stress acide ne serait pas la cause principale de l'altération de la composition en pigments. D'autres facteurs tels le fait que le fer est un micronutriment très important pour la santé et la croissance des plantes devraient aussi être pris en considération. La disponibilité du fer dépend en grande partie du pH car un pH acide entraîne un excès en fer cationique pouvant être toxique et un pH du milieu excédant 6,5-7,2 entraîne sa précipitation et provoque une carence chez les plantes.

Un autre paramètre d'évaluation de l'écotoxicité, et non des moindres, est la teneur en protéines. Les résultats obtenus en immergeant des individus de *Lemna minor* avec des mélanges à base de DCF soumis à ozonation à différents temps permettent de mettre en évidence globalement une augmentation de la teneur en protéine par rapport à l'échantillon témoin pour un pH ajusté à 6,5 sauf pour le couple DCF-HMt-1 (Figure 3.28). Pour ce dernier, une croissance importante de la teneur en protéine a lieu même en présence de DCF non ozoné et est suivie par une chute rapide jusqu'à disparition totale après des temps d'ozonation de moins de 10 min. Ceci indique une synthèse de protéines malgré le stress oxydatif engendré par l'ozonation durant tout au plus 5 minutes en présence des catalyseurs Fe(II)Mt et HMt-1. Ceci serait probablement dû à un effet bénéfique du cation  $Fe^{2+}$ , qui semble stimuler la synthèse protéique, étant déjà considéré comme un précurseur protéique à pH 6,5 (Sara, Leila et al. 2012).

Ce résultat est d'une grande importance, car il permet d'affirmer que les milieux argileux riches en fer pourraient atténuer l'effet de l'écotoxicité par une protection des espèces végétales durant les premières étapes de la décomposition oxydative. Des études plus poussées de biologie pourraient permettre d'asseoir rigoureusement cette affirmation.

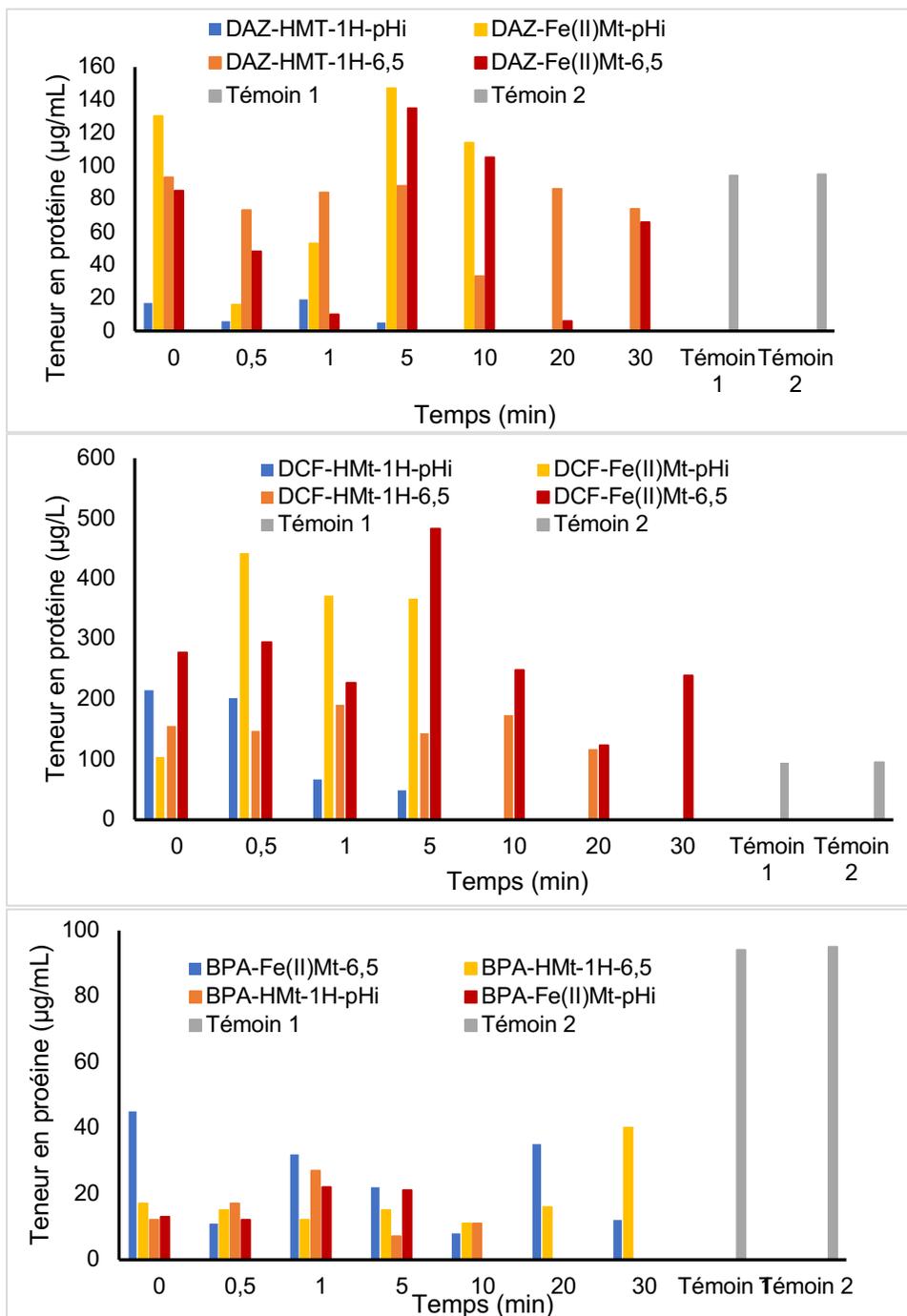
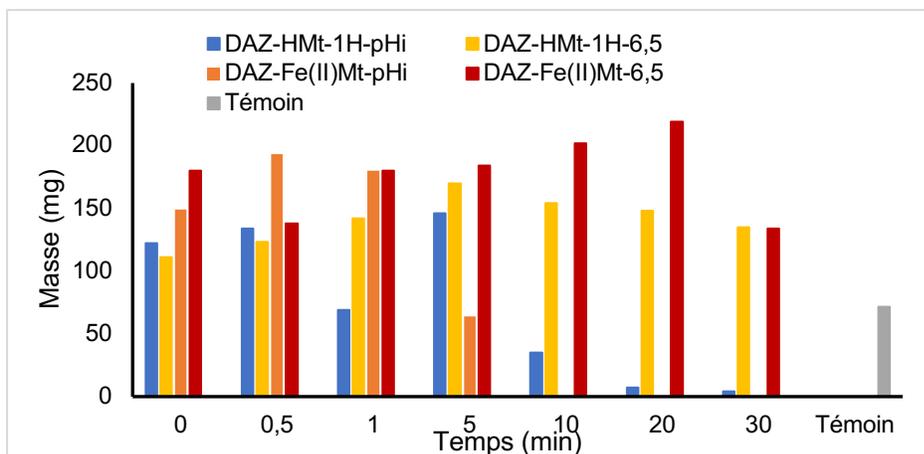
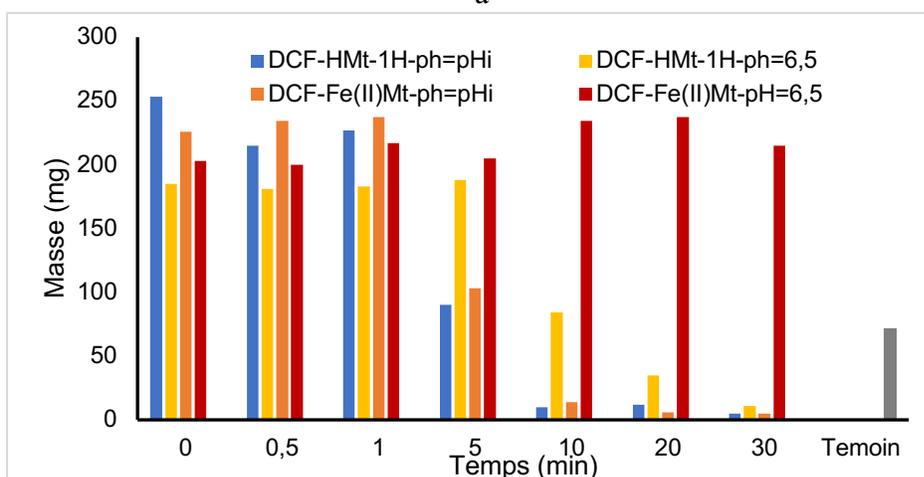


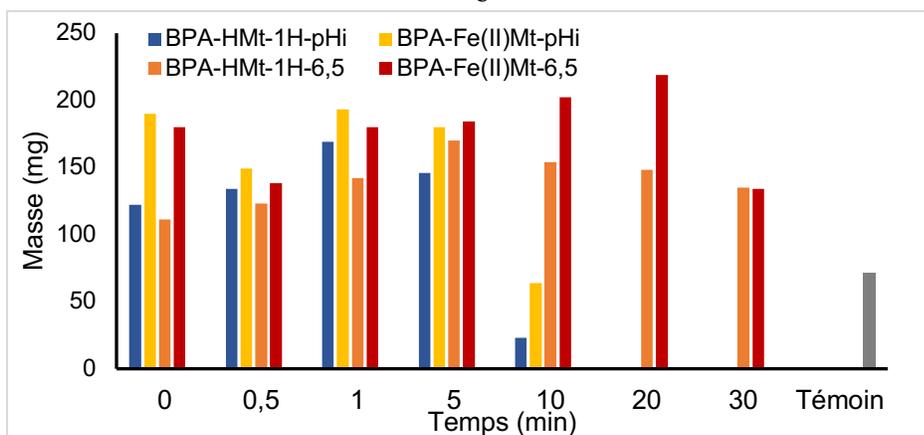
Figure 3.28. Effet du temps d'ozonation du DAZ, DCF et BPA en présence du Fe(II)Mt et HMT-1 sur la teneur en protéine de *Lemna minor*. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL. L'échantillon témoin ne contient que la *Lemna minor* et n'a pas été mis en contact avec des mélanges d'ozonation.



a



b



c

Figure 3.29. Effet du temps d'ozonation du DAZ (a), DCF (b) et du BPA (c) en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 sur la croissance de la *Lemna minor*. Débit d'ozone : 600 mg h<sup>-1</sup>, masse de catalyseur: 40 mg, volume de l'échantillon = 30 mL. L'échantillon témoin ne contient que la *Lemna minor* et n'a pas été mis en contact avec des mélanges d'ozonation

Un troisième critère d'évaluation de l'écotoxicité considéré dans cette recherche est la détermination de la quantité de biomasse végétale, souvent dénommée "Poids Frais" (PF). Les différentes valeurs de PF obtenues après 7 jours d'exposition d'individus de *Lemna minor* aux mélanges oxydés ont été corrélées aux différents temps d'ozonation en présence des différents catalyseurs. Une première vue d'ensemble permet de constater que comparativement à l'échantillon témoin, le DCF montre une croissance élevée et quasi constante de la valeur de PF pour tous les temps d'ozonation en présence du Fe(II)Mt à pH 6,5 (Figure 3.29-a). Cependant, le DCF semble produire des diminutions progressives de la croissance au cours du temps d'ozonation en présence du HMt-1 à pH 6,5 et à pH intrinsèque quel que soit le catalyseur. Le BPA montre une croissance de la biomasse presque similaire et quasi constante de la *Lemna minor* à pH 6,5 en présence du Fe(II)Mt et HMt-1 (Figure 3.29-b). Contrairement au DCF, le BPA présente une décroissance progressive à pH intrinsèque également. Ceci est probablement dû à une légère variation de l'acidité du milieu d'une valeur de pH différente de la valeur optimale à la croissance de *Lemna minor* (Lemanceau, Alabouvette et al. 1988, Briat 1998, Briat and Vert 2004, Aznar 2014).

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Les résultats de cette recherche permettent de conclure que des espèces organiques dispersées dans des milieux contenant des argiles peuvent subir divers processus physico-chimiques. Parmi ceux, la dégradation oxydative, la diffusion entre et à travers les particules solides et l'adsorption sont les plus évidents.

Les mesures expérimentales ont montré que l'adsorption permet la rétention d'un polluant organique à partir d'un milieu aqueux baignant les particules argileuses. Que ce processus réduit la dispersion du polluant organique dans l'environnement, et accroît son temps de séjour et ses chances de dégradation naturelle. L'ozonation s'est avéré un outil judicieux qui a permis d'atteindre l'objectif majeur de ce travail, celui de "copier" la nature tout en "augmentant" les capacités adsorptives oxydatives des sols argileux pour réduire les impacts négatifs des polluants organiques sur la biodiversité.

Cette recherche comparative sur plusieurs espèces organiques est parvenue à fournir certains fondements théoriques permettant de prédire la dégradabilité des molécules organiques selon leur structure moléculaire et la composition de l'argile en présence. Elle permet également de prédire leur écotoxicité sur une espèce végétale en fonction de l'avancement de leur dégradation oxydative.

L'étude de trois critères d'évaluation de l'écotoxicité des mélanges ozonés à différents temps de barbotage sur l'espèce *Lemna minor* s'est avéré très concluante. Les données obtenues ont permis de démontrer l'impact négatif de l'oxydation naturelle incomplète des polluants organiques, qui était un des objectifs de cette recherche. Leur écotoxicité pourrait être due aussi bien à la diminution de pH à la suite de la formation d'intermédiaires acides qu'à la contribution de la toxicité intrinsèque de chaque espèce organique persistantes.

Les mesures de potentiel Zêta et de la taille des particules en fonction du pH aussi bien avant qu'après l'ozonation ont permis de démontrer que l'efficacité catalytique de l'argile dépend de son traitement préalable (échange d'ions ou désaluminisation par activation acide) et de la surface de contact. Les capacités permanente et temporaire d'échange d'ion de ces argiles, leur gonflabilité, leur exfoliation, leur délamination et leur dispersivité en présence d'eau, leur déshydratation réversible, leur tendance hydrophile-hydrophobe, leur texture, leur granulométrie et leur porosité se sont avérés des facteurs déterminants de cette surface de contact.

Ce projet de recherche est arrivé à son terme tel que prévu, en différentes étapes qui se sont répercutées sur la structure même de ce mémoire et plus particulièrement sur celle du chapitre III-Résultats et discussions. Une recherche bibliographique sur plus de deux références (dont une partie seulement est présentée ici) a permis de contourner les connaissances de base sur les matériaux argileux et maîtriser les procédures expérimentales de leur mode de préparation, d'activation et d'échange d'ions. Elle a également été d'un grand apport quant aux différents modes opératoires de culture de souche de *Lemna minor* et des études d'écotoxicologie aux principes d'utilisation de l'équipement d'ozonation. Ce chapitre (le principal) a montré que les différentes molécules étudiées s'adsorbent sur les catalyseurs argileux selon des équilibres et des cinétiques spécifiques à chaque couples adsorbat-adsorbant.

D'autres données issues de mesures du potentiel Zêta ont mis en exergue le rôle-clé du pH dont la décroissance entraîne une réduction de la densité de charge de surface et par conséquent des forces de répulsion interlamellaires avec pour effet direct une coagulation-floculation de l'argile (Figure 3.24). Des taux de conversion oxydative prononcés des espèces organiques semblent, au contraire réduire la taille des particules par un puissant nettoyage de la surface. Ceci a pour effets d'éliminer les interactions hydrophobes et les ponts hydrogènes qui consolidaient les lamelles argileuses les unes aux autres, de rendre plus accessibles les charges de surfaces et d'accentuer les forces de répulsion malgré un faible effet de la coagulation-floculation. Cette recherche a également permis de conclure que l'accentuation du processus d'ozonation produit des intermédiaires pouvant exhiber une écotoxicité par le biais et de leur acidité et de leur structure moléculaire. Toutes ces conclusions offrent une base de connaissances très utiles pour pouvoir envisager de potentiels technologies d'élimination de polluants organiques sans traces

d'intermédiaires persistants ou bien de prévoir même la durée de leur dégradation oxydative naturelle dans un sol à base d'argiles ou une suspension argileuse selon la composition de l'argile.

Comme perspectives à ce travail :

- Déterminer les différents intermédiaires correspondant à chaque contaminant.
- Étude électrochimique des différents complexes formés avec les métaux de transition.
- Étudier la réactivité de l'ozone sur les différents complexes formés.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abd Kadir, A., S. R. S. Abdullah, B. A. Othman, H. A. Hasan, A. R. Othman, M. F. Imron, N. I. Ismail and S. B. Kurniawan (2020). "Dual function of Lemna minor and Azolla pinnata as phytoremediator for Palm Oil Mill Effluent and as feedstock." Chemosphere **259**: 127468.
- Abdus-Salam, N. and F. A. Adekola (2010). "The influence of ph and adsorbent concentration on adsorption of lead and zinc on a natural goethite." African Journal of Science and Technology **6**(2).
- Agboola, O. D. and N. U. Benson (2021). "Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: a review." Frontiers in Environmental Science: 167.
- Ajouyed, O. (2011). Adsorption du Cr(VI) par différents minéraux naturels : application au traitement des sédiments portuaires.
- Ali, A. and V. S. Machado (1984). "A comparative analysis of leaf chlorophyll fluorescence, Hill reaction activity and <sup>14</sup>C-atrazine tracer studies to explain differential atrazine susceptibility in wild turnip rape (*Brassica campestris*) biotypes." Canadian journal of plant science **64**(3): 707-713.
- Alkimin, G. D., D. Daniel, R. Dionísio, A. Soares, C. Barata and B. Nunes (2019). "Effects of diclofenac and salicylic acid exposure on Lemna minor: Is time a factor?" Environ Res **177**: 108609.
- Ammi Said, A. (2019). Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires.
- Amokrane, S. and D. Nibou (2010). "Utilisation de matériaux à base d'argiles modifiées dans la conversion du toluène." Comptes Rendus Chimie **13**(5): 538-543.
- Appenroth, K.-J., H. Augsten, B. Liebermann and H. Feist (1982). "Effects of light quality on amino acid composition of proteins in *Wolffia arrhiza* (L.) Wimm. using a specially modified Bradford method." Biochemie und Physiologie der Pflanzen **177**(3): 251-258.
- Assaad, E. and A. Azzouz (2006). Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition, Université du Québec à Montréal.
- Audrain-Demey, G. (2018). Pollution des sols et droit de propriété, Nante.
- Aznar, A. (2014). Etude du rôle des sidérophores microbiens dans la modulation des défenses de la plante *Arabidopsis thaliana*, Université Paris Sud-Paris XI.
- Azzouz, A. (2012). "Achievement in hydrogen storage on adsorbents with high surface-to-bulk ratio—Prospects for Si-containing matrices." International journal of hydrogen energy **37**(6): 5032-5049.
- Azzouz, A., V.-A. Aruş, N. Platon and I.-D. Nistor (2016). "Lactic Acid Retention by CO<sub>3</sub>-Mg-Al Layered Double Hydroxides for Improved Milk Clotting An approach through acidity measurements." Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition- **67**: 1348-1355.

- Azzouz, A., E. Assaad, A.-V. Ursu, T. Sajin, D. Nistor and R. Roy (2010). "Carbon dioxide retention over montmorillonite-dendrimer materials." Applied Clay Science **48**(1-2): 133-137.
- Azzouz, A., E. Assaad, A.-V. Ursu, T. Sajin, D. Nistor and R. Roy (2010). "Carbon dioxide retention over montmorillonite-dendrimer materials." Applied Clay Science **48**(1-2): 133-137.
- Azzouz, A., M. Carmen, D.-I. Nistor, F. Boudissa and R. Roy (2019). advances in the oxidative degradation of organic pollutants: prospects for catalyzed oxidation processes targeting total mineralization. advances in chemistry research. j. c. Taylor, Nova Science Publishers. **49**: Chapter ID: 55467.
- Azzouz, A., R. Hausler and M. El-Akhrass (2021). Pesticides and removal approaches. Sorbents Materials for Controlling Environmental Pollution, Elsevier: 435-462.
- Azzouz, A., A. Kotbi, P. Niquette, T. Sajin, A. Ursu, A. Rami, F. Monette and R. Hausler (2010). "Ozonation of oxalic acid catalyzed by ion-exchanged montmorillonite in moderately acidic media." Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis **99**(2): 289-302.
- Azzouz, A., A. Kotbi, P. Niquette, T. Sajin, A. V. Ursu, A. Rami, F. Monette and R. Hausler (2010). "Ozonation of oxalic acid catalyzed by ion-exchanged montmorillonite in moderately acidic media." Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis.
- Azzouz, A., D. Nibou, B. Abbad and M. Achache (1991). "Amination catalytique de l'octanol en phase gazeuse Action de l'ion uranyle sur l'activité catalytique de la faujasite Y." Journal of molecular catalysis **68**(2): 187-197.
- Azzouz, A., S. Nousir, N. Bouazizi and R. Roy (2014). Metal-organoclays as potentials adsorbents for hydrogen storage. Technical proceedings of the 2014 NSTI nanotechnology conference and expo.
- Azzouz, A., S. Nousir, N. Bouazizi and R. Roy (2015). "Metal-inorganic-organic matrices as efficient sorbents for hydrogen storage." ChemSusChem **8**(5): 800-803.
- Azzouz, A., S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, G. g. Hersant, J.-Y. Bergeron, T. C. Shiao, R. Rej and R. Roy (2013). "Preparation and characterization of hydrophilic organo-montmorillonites through incorporation of non-ionic polyglycerol dendrimers derived from soybean oil." Materials Research Bulletin **48**(9): 3466-3473.
- Azzouz, A., S. Nousir, N. Platon, K. Ghomari, T. C. Shiao, G. Hersant, J.-Y. Bergeron and R. Roy (2013). "Truly reversible capture of CO<sub>2</sub> by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols." International Journal of Greenhouse Gas Control **17**: 140-147.
- Azzouz, A., N. Platon, S. Nousir, K. Ghomari, D. Nistor, T. C. Shiao and R. Roy (2013). "OH-enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration." Separation and Purification Technology **108**: 181-188.
- Azzouz, A., A.-V. Ursu, D. Nistor, T. Sajin, E. Assaad and R. Roy (2009). "TPD study of the reversible retention of carbon dioxide over montmorillonite intercalated with polyol dendrimers." Thermochimica Acta **496**(1): 45-49.
- Bailey, W. A., D. H. Poston, H. P. Wilson and T. E. Hines (2002). "Glyphosate interaction with manganese." Weed Technol. **16**: 799.
- Bakass, M., A. Mokhiisse, M. B. Chanaa and M. Lallemand (1992). "Adsorption et désorption de l'eau vapeur sur un polymere polyacrylique superabsorbant: Partie II. Cinétiques d'adsorption et de désorption. Influence du cyclage et du temps de stockage." Thermochimica acta **206**: 309-320.
- Baranik, A., R. Sitko, A. Gagor and B. Zawisza (2018). "Alumina/nano-graphite composite as a new nanosorbent for the selective adsorption, preconcentration, and determination of

- chromium in water samples by EDXRF." Analytical and bioanalytical chemistry **410**(29): 7793-7802.
- Barriuso, E., R. Calvet, M. Schiavon and G. Soulas (1996). "Les pesticides et les polluants organiques des sols." Etude et gestion des sols **3**(4): 279-296.
- Bekkouche, I. and F. Djedili (2021). Elimination d'un polluant organique de l'eau par adsorption, university of M'sila.
- Belaid, K. and S. Kacha (2011). "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois." Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science **24**(2): 131-144.
- Belley-Vézina, V. (2014). Vers un traitement durable des sols au Québec: possibilités et perspectives des traitements in situ des sols contaminés aux hydrocarbures, Université de Sherbrooke.
- Beltrao-Nunes, A.-P., R. Sennour, V.-A. Arus, S. Anoma, M. Pires, N. Bouazizi, R. Roy and A. Azzouz (2019). "CO<sub>2</sub> capture by coal ash-derived zeolites-roles of the intrinsic basicity and hydrophilic character." Journal of Alloys and Compounds **778**: 866-877.
- Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères.
- Benghaffour, A., E.-N. Foka-Wembe, M. Dami, D. Dewez and A. Azzouz (2022). "Insight into natural medium remediation through ecotoxicity correlation with clay catalyst selectivity in organic molecule ozonation." Dalton Transactions.
- Benitez, F. J., J. L. Acero, F. J. Real, G. Roldan and E. Rodriguez (2013). "Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: kinetics, by-products formation and degradation pathways." Water research **47**(2): 870-880.
- Berdi, I., S. Messast and R. Benzaid Utilisation Des Matériaux Locaux Dans La Stabilisation Des Sols. 1st International Congress on Advances in Geotechnical Engineering and Construction Management ICAGECM'19.
- Bilali, L., M. b. Benchanna and A. Mokhlisse (2000). Aspect thermodynamique du système eau-phosphates naturels: comportement thermique et isothermes d'adsorption et de desorption. Annales de Chimie Science des Matériaux, Elsevier.
- Bindra, H. and B. Jones (2010). Criticality Concept of Uranium-Based Colloidal Assembly.
- Biomorgi Muzattiz, J. G. (2010). Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés.
- Blanchard, C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués.
- Bordjiba, O. and A. Ketif (2009). "Effect of three pesticides (Hexaconazole, Bromuconazole and Fluazifop-p butyl) on some biochemical metabolites of the hard wheat: Triticum durum. Desf." European Journal of Scientific Research **36**: 260-268.
- Bouazizi, N., R. Ouargli, S. Nousir and A. Azzouz (2019). "Copper and palladium loaded polyol dendrimer-montmorillonite composites as potential adsorbents for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>." Journal of Materials Science: Materials in Electronics **30**(9): 8182-8190.
- Boudissa, F., D. Mirilà, V.-A. Arus, T. Terkmani, S. Semaan, M. Proulx, I.-D. Nistor, R. Roy and A. Azzouz (2019). "Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation – Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character." Journal of Hazardous Materials **364**: 356-366.
- Boulhout, M. (2012). Etude de l'adsorption de composés organiques sur des matériaux poreux de type Metal Organic Framework (MOF).

- Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.
- Bouras, O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, Limoges.
- Bratby, J. (1980). "Coagulation and flocculation." Uplands: Croydon, England.
- Bratby, J. (2016). Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, IWA publishing.
- Briand, O., F. Bertrand, M. Millet and R. Seux (2001). "Étude expérimentale des transferts sol-air de pesticides à l'échelle d'une parcelle." Ingénieries Spécial, Cemagref: 67-71.
- Briat, J.-F. (1998). "Une santé de fer pour les plantes." Biofutur **1998**(180): 37-40.
- Briat, J.-F. and G. Vert (2004). "Acquisition et gestion du fer par les plantes." Cahiers agricultures **13**(2): 183-201.
- Briner, E. and E. Perrottet (2004). "Détermination des solubilités de l'ozone dans l'eau et dans une solution aqueuse de chlorure de sodium; calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux." Helvetica Chimica Acta **22**: 397-404.
- Brunold, C. and M. Suter (1984). "Regulation of sulfate assimilation by nitrogen nutrition in the duckweed *Lemna minor* L." Plant Physiology **76**(3): 579-583.
- Cimmino, I., F. Fiory, G. Perruolo, C. Miele, F. Beguinot, P. Formisano and F. Oriente (2020). "Potential mechanisms of bisphenol A (BPA) contributing to human disease." International journal of molecular sciences **21**(16): 5761.
- Čolović, M., D. Krstić, S. Petrović, A. Leskovac, G. Joksić, J. Savić, M. Franko, P. Trebše and V. Vasić (2010). "Toxic effects of diazinon and its photodegradation products." Toxicology letters **193**(1): 9-18.
- de Oliveira Penalver, T. F. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Université d'Orléans.
- Deghfel, N., A. Benyahia, K. Guerfi, A. Errachid and B. Kamel (2017). "Étude comparative de l'adsorption d'un colorant de cuve sur différents adsorbants à base d'un matériau inorganique la Bentonite et l'argile de la région de M'sila." Matériaux & Techniques **105**: 405.
- Demirev, A. and V. Nenov (2005). "Ozonation of Two Acidic Azo Dyes with Different Substituents." Ozone: Science & Engineering **27**(6): 475-485.
- Dihang, M. D. (2007). Mécanisme de coagulation et de floculation de suspensions d'argiles diluées rencontrées en traitement des eaux, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- Djebiret, M. A., M. Ouali, M. Mehdi, N. Hatraf and N. Kasbadji (2016). "Etude Paramétrique d'un Cycle a simple effet d'une Machine Frigorifique d'Adsorption." **4**: 212-215.
- Dodet, C., F. Noville, M. Crine and J. P. Pirard (1983). "Etude de la Texture des Nodules Oceaniques Par L'Analyse des Isothermes D'Adsorption-Desorption D'Azote." Bulletin des Sociétés Chimiques Belges **92**(1): 25-38.
- Dufresne, M. (2013). Les technologies de traitement des sols contaminés: Lesquelles sont durables?, éditeur non identifié.
- Dumas, A.-S. (2013). Mécanismes moléculaires de tolérance des plantes aux xénobiotiques: application à la phytoremédiation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), Rennes 1.
- Edzwald, J. K. (1993). "Coagulation in Drinking Water Treatment: Particles, Organics and Coagulants." Water Science and Technology **27**(11): 21-35.
- Egorova, G., V. Voblikova, L. Sabitova, I. Tkachenko, S. Tkachenko and V. Lunin (2015). "Ozone Solubility in Water." Moscow University Chemistry Bulletin **70**: 207-210.

- El Hachemi, M. E. (2005). Association de l'ozone, des ultraviolets et des ultrasons pour le traitement d'effluents à forte charge organique, Chambéry.
- Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques.
- Exall, K. and G. W. Vanloon (2000). "Using Coagulants to remove organic matter." Journal - American Water Works Association **92**.
- Faical, M., M. Talbi, M. el Kouali and A. Moussaoui (2012). Élimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel «les pelures de bananes».
- Fenichel, P., N. Chevalier and F. Brucker-Davis (2013). Bisphenol A: un perturbateur endocrinien et métabolique. Annales d'Endocrinologie.
- Ferreira de Oliveira Penalver, T. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Orléans.
- Fitamant, D., N. Guingand, A. Laplanche, D. Delzescaux and N. P. de Romillé (2000). "Étude d'un procédé de désodorisation des émissions des bâtiments par l'ozone." Journées Rech. Porcine en France **32**: 67-75.
- François Zaviska, P. D., Guy Mercier et Jean-François Blais (2009). "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." Revue des sciences de l'eau **22**.
- Gonçalves, A. A. (2009). "Ozone - an Emerging Technology for the Seafood Industry." Brazilian Archives of Biology and Technology **52**: 1527.
- Graymore, M., F. Stagnitti and G. Allinson (2001). "Impacts of atrazine in aquatic ecosystems." Environment international **26**(7-8): 483-495.
- Hamal, P., V. Subasinghege Don, H. Nguyenhuu, J. C. Ranasinghe, J. A. Nauman, R. L. McCarley, R. Kumar and L. H. Haber (2021). "Influence of Temperature on Molecular Adsorption and Transport at Liposome Surfaces Studied by Molecular Dynamics Simulations and Second Harmonic Generation Spectroscopy." The Journal of Physical Chemistry B **125**(37): 10506-10513.
- Hamieh, T. (2018). Théorie de la double couche électrique et stabilité colloïdale.
- Hance, R. J. (1969). "influence of ph, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite." Canadian Journal of Soil Science **49**(3): 357-364.
- Hanna, K. (2004). Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules " cage" dans la dépollution des sols: solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines, Atelier national de reproduction des thèses.
- Hendricks, S. B. (1941). "Base Exchange of the Clay Mineral Montmorillonite for Organic Cations and its Dependence upon Adsorption due to van der Waals Forces." The Journal of Physical Chemistry **45**(1): 65-81.
- Hubert, P., M. Ramel and M. Durif (2021). "L'expertise post-accidentelle: des origines au cas du site Lubrizol/NL Logistique." Environnement, Risques Sante **20**(2): 118-125.
- Jiang, C., B. Fu, H. Cai and T. Cai (2016). "Efficient adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by synthesized zeolitic imidazolate framework-8." Chemical Speciation & Bioavailability **28**: 199-208.
- Johnston, C. D., J. L. Rayner, B. M. Patterson and G. B. Davis (1998). "Volatilisation and biodegradation during air sparging of dissolved BTEX-contaminated groundwater." Journal of Contaminant Hydrology **33**(3): 377-404.

- Jousse, F. (2016). Processus physico-chimiques à l'origine des différences d'efficacité des techniques de traitement de sols pollués aux hydrocarbures, Université Michel de Montaigne-Bordeaux III.
- Kahr, G. and F. T. Madsen (1995). "Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption." Applied Clay Science **9**(5): 327-336.
- Kappl, M. and H. J. Butt (2002). "The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements." Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems **19**(3): 129-143.
- Kiani, R., A. Arzani, S. A. M. M. Maibody, M. Rahimmalek and K. Razavi (2020). Morpho-physiological and gene expression responses of wheat by *Aegilops cylindrica* amphidiploids to salt stress, Cold Spring Harbor Laboratory.
- Kielak, E., C. Sempruch, H. Mioduszevska, J. Klocek and B. Leszczyński (2011). "Phytotoxicity of Roundup Ultra 360 SL in aquatic ecosystems: Biochemical evaluation with duckweed (*Lemna minor* L.) as a model plant." Pesticide Biochemistry and Physiology **99**(3): 237-243.
- Klinkenberg, M., F. Brandt, B. Baeyens, D. Bosbach and M. M. Fernandes (2021). "Adsorption of barium and radium on montmorillonite: A comparative experimental and modelling study." Applied Geochemistry **135**: 105117.
- Králik, M. (2014). "Adsorption, chemisorption, and catalysis." Chemical Papers **68**(12): 1625-1638.
- Ladhari, N., M. Hassen, S. Sayeb and S. Faouzi (2007). "Etude de la cinétique d'absorption des structures absorbantes complexes." Annales de Chimie Science des Matériaux **32**: 447 – 459.
- Lafeuille, C. (2013). La prise en compte de la pollution des sols dans le renouvellement urbain des friches industrielles en France, Lille 1.
- Lagaly, G. and S. Ziesmer (2003). "Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions." Advances in colloid and interface science **100**: 105-128.
- Larkin, D. J. and R. S. Tjeerdema (2000). "Fate and effects of diazinon." Reviews of environmental contamination and toxicology **166**: 49-82.
- Larouk, S., R. Ouargli, D. Shahidi, L. Olhund, T. C. Shiao, N. Chergui, T. Sehili, R. Roy and A. Azzouz (2017). "Catalytic ozonation of Orange-G through highly interactive contributions of hematite and SBA-16 - To better understand azo-dye oxidation in nature." Chemosphere **168**: 1648-1657.
- Latifa, S. (2020). Application d'un système de génération d'ozone pour la conservation des fraises.
- Lavaud, A., A. Dupuis, F. Nauleau, F. Cuq, A. Bousseau, N. Karpel and P. Boivin (2015). "Développement d'une méthodologie pour l'estimation des concentrations en résidus médicamenteux dans les eaux de rejets hospitaliers." Techniques Sciences Méthodes(10): 45-55.
- Law, A. K. and D. S. Bezanson (1972). "A Kinetic Interpretation of Sound Absorption in Mixtures of Argon and Nitrogen." Canadian Journal of Physics **50**(15): 1764-1770.
- Leduc, J. F. (2015). Étude Sur Le Comportement de L'adsorption Du Phosphate Sur de L'hydrogel de Chitosane Microsphérique, Université de Sherbrooke.
- Lefebvre-Drouet, E., M. F. Rousseau and R. Calvet (1988). "Observations sur la biodisponibilité de l'atrazine pour des algues vertes (chlorelles) en suspension." Chemosphere **17**(10): 2113-2126.

- Lemanceau, P., C. Alabouvette and Y. Couteaudier (1988). "Recherches sur la résistance des sols aux maladies. XIV. Modification du niveau de réceptivité d'un sol résistant et d'un sol sensible aux fusarioses vasculaires en réponse à des apports de fer ou de glucose." Agronomie **8**(2): 155-162.
- Levavasseur, G. (1989). "Analyse comparée des complexes pigment-protéines de chlorophycophytes marines benthiques." Phycologia **28**(1): 1-14.
- Li, Y., L. Zeng, Y. Zhou, T. Wang and Y. Zhang (2014). "Preparation and Characterization of Montmorillonite Intercalation Compounds with Quaternary Ammonium Surfactant: Adsorption Effect of Zearalenone." Journal of Nanomaterials **2014**: 1-7.
- Liang, Y., N. Hilal, P. Langston and V. Starov (2007). "Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment." Advances in colloid and interface science **134**: 151-166.
- Liber, Y. (2020). Study of biological determinants of chlordecone transfer in the plant Étude des déterminants biologiques de l'absorption de la chlordécone par la plante, Université de Lyon.
- Lichtenthaler, H. and C. Buschmann (2005). "Chlorophylls and carotenoids: Measurements and characterization by UV-Vis spectroscopy." Food Analytical Chemistry: Pigments, Colorants, Flavors, Texture and Bioactive Food Components: 171-178.
- Liu, C., W. Gu, Z. Dai, J. Li, H. Jiang and Q. Zhang (2018). "Boron accumulation by Lemna minor L. under salt stress." Scientific Reports **8**(1).
- Loeber, L. (1992). Etude de la structure des cakes d'argile formes sur les parois du puits au cours du forage.
- Loucif Seiad, M. (2012). Contribution à l'étude de l'adsorption et de la bioadsorption du phénol sur charbon actif granulé en batch, Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- Lussier, K. (1998). Etude de faisabilité d'un procédé de lavage thermique in situ de sols contaminés aux hydrocarbures lourds, École Polytechnique de Montréal.
- Marie-Odile, S. and C. Véronique (2012). "Traitement des sols et nappes par oxydation chimique in situ." Techniques de l'ingénieur Environnement base documentaire : TIP800WEB(ref. article : j3983).
- Meçabih, Z., S. Kacimi and B. Bouchikhi (2006). "Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II)." Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science **19**(1): 23-31.
- Meite, L., R. Szabo, P. Mazellier and J. de laet (2010). "Kinetics of phototransformation of emerging contaminants in aqueous solution." Revue des Sciences de l'Eau **23**: 31-39.
- Menard, Y. (2003). Modelisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL.
- Mirilă, D.-C., F. Boudissa, A.-P. Beltrao-Nuñes, N. Platon, M.-A. Didi, I.-D. Nistor, R. Roy and A. Azzouz (2020). "Organic Dye Ozonation Catalyzed by Chemically Modified Montmorillonite K10- Role of Surface Basicity and Hydrophilic Character." Ozone: Science & Engineering **42**(6): 517-530.
- Mohamed, N. and H. Abdelmajid "Les techniques de dépollution des sols contaminés par les métaux lourds: une revue.(The remediation techniques of heavy metals contaminated soils: a review)."
- Mottot, Y. (2000). Coagulants et floculants. 279th Conference of l'Université de tous les savoirs.

- Mougin, C., V. Chaplain, R. Rama-Mercier, L. Sohier, J.-C. Sigoillot and M. Asther (1996). "Utilisation de champignons filamenteux pour la dépollution de sols pollués par des polluants organiques." Déchets, sciences et techniques(04).
- Muruganandam, L., M. P. Saravana Kumar, A. Jena, S. Gulla and B. Godhwani (2017). "Treatment of waste water by coagulation and flocculation using biomaterials." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering **263**: 032006.
- Neji, S. B., M. Trabelsi and M. Frikha (2009). activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile.
- NICHANI, H., W. HAFOUDI and H. Gaffour (2021). Etude de la dégradation d'un produit Pharmaceutique par des procédés d'oxydation avancée, université Ahmed Draia-ADRAR.
- Niquette, P., F. Monette, A. Azzouz and R. Hausler (2004). "Impacts of Substituting Aluminum-Based Coagulants in Drinking Water Treatment." Water Quality Research Journal **39**(3): 303-310.
- Nouri, M. and A. Haddioui (2016). "Les techniques de dépollution des sols contaminés par les métaux lourds: une revue (The remediation techniques of heavy metals contaminated soils: a review)." Maghrebien Journal of Pure and Applied Science **2**(2): 2-2 (2016) 2047-2058.
- Nousir, S., V.-A. Arus, T. C. Shiao, N. Bouazizi, R. Roy and A. Azzouz (2019). "Organically modified activated bentonites for the reversible capture of CO<sub>2</sub>." Microporous and Mesoporous Materials **290**: 109652.
- Ouakouak, A., Y. Leila and S. Achour (2010). "ELIMINATION DE L'ATRAZINE PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE." Larhyss Journal **9**: 121-129.
- Ouargli, R., S. Larouk, I. Terrab, R. Hamacha, N. Benharrats, A. Bengheddach and A. Azzouz (2016). "Intrinsic activity of SBA-like silica in the catalytic ozonation of organic pollutants." Ozone: Science & Engineering **38**(1): 48-61.
- Ozmidov, R. V. (1990). "Diffusion of Contaminants in the Ocean."
- Park, J.-H., H.-J. Shin, M. H. Kim, J.-S. Kim, N. Kang, J.-Y. Lee, K.-T. Kim, J. I. Lee and D.-D. Kim (2016). "Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems." Journal of Pharmaceutical Investigation **46**(4): 363-375.
- Parnis, J. M. and K. B. Oldham (2013). "Beyond the Beer-Lambert law: The dependence of absorbance on time in photochemistry." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **267**: 6-10.
- Pédro, G. (1974). "Structure et réactivité des argiles." Bulletin du Groupe français des Argiles: 9-55.
- Pereira, R. C., P. R. Anizelli, E. Di Mauro, D. F. Valezi, A. C. S. Da Costa, C. T. B. V. Zaia and D. A. M. Zaia (2019). "The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite." Geochemical Transactions **20**(1).
- Ponthieu, M. (2003). Spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et les solutions des sols : du modèle au terrain.
- Ponthieu, M. (2003). Spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et les solutions des sols: du modèle au terrain, Aix-Marseille 3.
- Prabhakaran, D., C. A. Basha, T. Kannadasan and P. Aravinthan (2010). "Removal of hydroquinone from water by electrocoagulation using flow cell and optimization by response surface methodology." Journal of Environmental Science and Health, Part A **45**(4): 400-412.
- Qadeer, R. (2005). "Adsorption of ruthenium ions on activated charcoal: influence of temperature on the kinetics of the adsorption process." Journal of Zhejiang University SCIENCE **6B**(5): 353-356.

- Quantin, C. (2001). Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière, Université Henri Poincaré - Nancy 1.
- Roy, R., M. A. Cogneau, R. Debuyst and D. J. Apers (1973). "Influence du pH Sur L'adsorption de L'ion Manganeeux." Bulletin des Sociétés Chimiques Belges **82**(1-2): 75-86.
- Sakina, H. I. D. (2022). Dépollution du sol par lavage, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
- Sangely, M. and L. Thannberger (2019). "Suivi multiparamétrique de la première désorption thermique de PCB." Environnement, Ingénierie & Développement.
- Sanso, M. and L. Mannucci (2009). "415 Cinétique d'absorption du «tamarind seed polysaccharide» par les polymères hydrophiles des lentilles de contact thérapeutiques: implications cliniques." Journal Français d'Ophtalmologie **32**: 1S130-131S131.
- Sara, T., M. Leila, B. Sabrina, H. Sbartaï and M.-R. Djebar (2012). "Effects of the herbicide calliofop 36EC on growth, antioxidant enzyme response and respiratory metabolism in two aquatic plant elodea canadensis and lemna minor." Advances in Environmental Biology **6**: 2524-2530.
- Scholer, D. W., E. C. Ku, I. Boettcher and A. Schweizer (1986). "Pharmacology of diclofenac sodium." The American journal of medicine **80**(4): 34-38.
- Serpaud, B., R. Al-Shukry, M. Casteignau and G. Matejka (1994). "Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment." Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science **7**(4): 343-365.
- Seybold, C. A., K. McSweeney and B. Lowery (1994). "Atrazine Adsorption in Sandy Soils of Wisconsin." Journal of Environmental Quality **23**(6): 1291-1297.
- Shackelford, C. D. (1989). "Diffusion of contaminants through waste containment barriers." Transportation Research Record(1219).
- Shahidi, D., A. Moheb, R. Abbas, S. Larouk, R. Roy and A. Azzouz (2015). "Total mineralization of sulfamethoxazole and aromatic pollutants through Fe<sup>2+</sup>-montmorillonite catalyzed ozonation." Journal of Hazardous Materials **298**: 338-350.
- Shahidi, D., R. Roy and A. Azzouz (2014). "Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(1): 20-30.
- Shahidi, D., R. Roy and A. Azzouz (2015). "Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts." Applied Catalysis B: Environmental **174-175**: 277-292.
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and flocculation. Physicochemical treatment processes, Springer: 103-139.
- Small, R. E. (1989). "Diclofenac sodium." Clinical pharmacy **8**(8): 545-558.
- Sulpizi, M., M.-P. Gageot and M. Sprik (2012). "The silica–water interface: how the silanols determine the surface acidity and modulate the water properties." Journal of chemical theory and computation **8**(3): 1037-1047.
- Sun, Y., S. Zhou, P.-C. Chiang and K. J. Shah (2019). "Evaluation and optimization of enhanced coagulation process: Water and energy nexus." Water-Energy Nexus **2**(1): 25-36.
- Surchamp, A. (2016). Potential emissions of persistent organic pollutants from the urban environment and waste treatment activities : impact on air quality in the vicinity of sources

- Emissions potentielles de polluants organiques persistants à partir du milieu urbain et par les activités de traitement des déchets : impact sur la qualité de l'air au voisinage des sources, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Szamosi-Hernádi, D., B. Oláh, S. Gáty and L. Pap (2000). "Ecotoxicological experiences on Lemna minor test system." Cent Eur J Public Health **8 Suppl**: 96-97.
- Szczodrowski, K. (2009). Élaboration et caractérisation de matériaux siliciques fonctionnalisés à structure et texture contrôlées en tant que modèles pour l'étude de la réactivité interfaciale et l'adsorption de cations métalliques, Montpellier 2.
- Takahashi, N., T. Nakai, Y. Satoh and Y. Katoh (1995). "Ozonolysis of humic acid and its effect on decoloration and biodegradability." Ozone: science & engineering **17(5)**: 511-525.
- Terrab, I., B. Boukoussa, R. Hamacha, N. Bouchiba, R. Roy, A. Bengueddach and A. Azzouz (2016). "Insights in CO<sub>2</sub> interaction on zeolite omega-supported polyol dendrimers." Thermochimica Acta **624**: 95-101.
- Thitiphuree, T., J. Kitana, P. Varanusupakul and N. Kitana (2013). "Atrazine Contamination and Potential Health Effects on Freshwater Mussel *Unioandrea contradens* Living in Agricultural Catchment at Nan Province, Thailand." EnvironmentAsia **6**: 13-18.
- Todd, P. A. and E. M. Sorkin (1988). "Diclofenac sodium." Drugs **35(3)**: 244-285.
- Toledo-Jaldin, H. P., A. Blanco-Flores, V. Sánchez-Mendieta and O. Martín-Hernández (2018). "Influence of the chain length of surfactant in the modification of zeolites and clays. Removal of atrazine from water solutions." Environmental Technology **39(20)**: 2679-2690.
- Török, A., E. Buta, C. Indolean, S. Tonk, L. Silaghi-Dumitrescu and C. Majdik (2015). "Biological removal of triphenylmethane dyes from aqueous solution by Lemna minor." Acta Chimica Slovenica **62(2)**: 452-461.
- Trabelsi, H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse.
- Uddin, F. (2018). Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization, InTech.
- Vandenberg, L. N., R. Hauser, M. Marcus, N. Olea and W. V. Welshons (2007). "Human exposure to bisphenol A (BPA)." Reproductive toxicology **24(2)**: 139-177.
- Venaruzzo, J., C. Volzone, M. Rueda and J. Ortega (2002). "Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases." Microporous and Mesoporous Materials **56(1)**: 73-80.
- Yan, C., M. Nie, Y. Yang, J. Zhou, M. Liu, M. Baalousha and J. R. Lead (2015). "Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewaters." Journal of hazardous materials **299**: 241-248.
- Yeddou Mezenner, N., L. Bensmaili, E. Alia, B. Ezzouar and A. Alger (2012). "ETUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MIXTURE DE COMPOSES BIORECALCITRANTS EN MILIEU AQUEUX." **11**: 7-16.
- Yong, R. N. and S. M. Rao (1991). "Mechanistic evaluation of mitigation of petroleum hydrocarbon contamination by soil medium." Canadian Geotechnical Journal **28(1)**: 84-91.
- Yoo, H., C. Ahn and L. Narantuya (2013). "Extractions of Chlorophyll from Spinach and Mate Powders and Their Dyeability on Fabrics." Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles **37**: 413-423.
- Zavagna-Witt, M., N. Tahir, V. A. Arus, R. Roy and A. Azzouz (2022). "Synthesis of exopolysaccharide-based organo-montmorillonite with improved affinity towards carbon dioxide and hydrophilic character." Comptes Rendus. Chimie **25(S3)**: 1-9.

Zaviska, F., P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais (2009). "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science **22**(4): 535-564.