

**UNIVERSITE DE BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**

**THESE DE DOCTORAT**

En Chimie Industrielle

**ETUDE DE L' ADSORPTION COMPETITIVE DE MELANGES DE  
COMPOSES ORGANIQUES SUR LES ARGILES PONTEES  
ORGANOPHILES ET GEOMATERIAUX**

Par

**Melle Sabiha HAMIDOUCHE**

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Professeur, Université Saad DAHLAB-Blida 1;	Président
R. ISSAADI	Professeur, Université Saad DAHLAB-Blida 1;	Examineur
S. HANINI	Professeur, Université Yahia FARES, Médéa;	Examineur
R. BOUSSAHEL	Professeur, E.N.S.S.M.A.L., Alger ;	Examineur
M. KREA	Professeur, Université Yahia FARES, Médéa;	Examineur
O. BOURAS	Professeur, Université Saad DAHLAB-Blida 1 ;	Directeur de thèse

Blida, (2016)

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير توصيف و تطبيق أجيال جديدة من المواد المركبة الهجينة على أساس طين عضوية معمد بالألمنيوم والفحم المنشط نباتي ، سواء في امتصاص الملوثات الخطرة و احتواء النفايات . عززت الظروف إعداد جيل جديد من الممتزات ترتبط بتركيبية المركبات العضوية و غير العضوية (من 0-90 % ) المعمدة بالألمونيوم و سيتيل ثلاثي ميثيل الألمنيوم بروميد في هذه المصفوفات .

وقد تمت دراسات الامتصاص في نظم أحادية العنصر بسيطة و الثنائية 4 - نيتروفينول و / أو 2 نيتروفينول على هذه الممتزات مركبة من المحاليل المائية باستخدام نظام الاختبارات دفعة ثابتة . وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بكفاءة عالية وخاصة في حال COIM المهيمن. في أنظمة بسيطة في نظم أحادية ذات مكون واحد، الأيسوثرم الامتصاص

4 - نيتروفينول و / أو 2 نيتروفينول ، في قيم حموضة الوسط مختلفة، وقد تم تحليل باستخدام المعادلة كما تم وضع نموذج فروندليتش بما في ذلك التفسير الإحصائي.

أظهرت دراسة تأثير درجة الحموضة من 3-9 أن قدرة الامتصاص الشاملة تتناقص مع زيادة pH. في الأنظمة الثنائية ، قدرة الامتصاص المقاسة والمقدرة سابقا ل (4 - نيتروفينول و / أو 2 نيتروفينول ) يشير بوضوح إلى أن نموذج شاندرورف هو الانسب في استغلال النتائج. وأظهرت النتائج أن جزيئات 2-NP يؤثر بشكل إيجابي على الامتصاص من تلك 4-NP وأكد التأثير التآزري بين هذه ملوثات من وضع المنافسة أيضا على معاملات المنافسة العالية التي تزيد مع زيادة درجة الحموضة . استنادا إلى النموذج إبراهيم على معاملات الانحلال ، تم وضع اقتراحات لمناقشة آليات امتصاص التنافسية للزوج (4-NP / 2-NP) .

كلمات البحث: الطين معمد ، الفحم المنشط ، نيتروفينول ، الامتزاز تنافسية، نموذج إبراهيم على معاملات اذابة.

## ABSTARCT

The objective of this work is to develop, characterize and apply new generations of hybrid hydrophobic geomaterials based on a modified montmorillonite and a plant for activated carbon, both in the sorption of pollutants hazardous leachate and waste containment.

The conditions for preparing the new generation of hybrid reinforced composites are related to the fraction (from 0-90 %) of the complex organic- inorganic- montmorillonite Al-COIM (montmorillonite intercalated with aluminum trimethyl ammonium of bromide) in these matrices.

The sorption studies in monosolutés simple and binary systems and 4-nitrophenol (4-NP) and /or 2- nitrophenol (2-NP) on these composite adsorbent was studied from aqueous solutions using static batch system tests. The results obtained showed the high efficiency of these composite adsorbents including the one with the dominant Al-COIM - fraction. In simple systems monosolutés single component, 4-NP sorption isotherms and / or 2-NP, at different pH values, were analyzed by use of the equation Freundlich including statistical interpretation has also been developed.

The study of the effect of pH of 3 to 9 showed that the overall sorption capacity decreases with increasing pH. In binary systems, the match between the simultaneous sorption capacities measured and predicted the two adsorbats (4-NP and 2-NP) clearly indicates that the Sheindorf - Rebhun – Sheintuch SRS model is best suited in the exploitation of results. The results show that the molecules of 2-NP favorably affect the sorption of those 4-NP. The synergistic effect between these two nitrophenols in competition was also confirmed by the high competition coefficients which increase with increasing pH. Based on the model of Abraham on solvation parameters, assumptions have been made to discuss the competitive sorption mechanisms of the pair (4-NP / 2-NP).

Keywords: Modified clay, Activated carbon, Nitrophenol, Simultaneous sorption, Competition, Abraham solvation parameters model.

## RESUME

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'appliquer de nouvelles générations de géomatériaux hybrides hydrophobes à base d'une montmorillonite modifiée et d'un charbon actif végétal destinés, à la fois, à l'adsorption des lixiviats et au confinement des déchets.

Les conditions de préparation de cette nouvelle génération de composites hybrides renforcées sont liées à la fraction (allant de 0 à 90 %) du complexe organo-inorgano-montmorillonite COIM-Al (montmorillonite intercalée à l'aluminium et au cetyl trimethyl ammonium bromide) dans ces matrices. L'étude de la sorption en systèmes monosolutés simples du 4-nitrophénol (4-NP) et/ou du 2-nitrophénol (2-NP) puis en binaires (4-NP/2-NP) sur ces adsorbants composites a été étudiée à partir de solutions aqueuses en utilisant des tests en système discontinu statique. Les résultats obtenus ont montré la grande efficacité de ces adsorbants composites notamment avec celle liée à la fraction COIM-Al dominante. Dans les systèmes monosolutés simples à un seul composant, les isothermes de sorption de 4-NP et/ou du 2-NP, à différents pH, ont été analysées par emploi de l'équation de Freundlich dont l'interprétation statistique a été également développée.

L'étude de l'effet du pH de 3 à 9 a montré globalement que les capacités de sorption diminuent avec augmentation du pH. Dans les systèmes binaires, l'adéquation entre les capacités de sorption simultanées mesurées et prévues des deux adsorbats (4-NP/2-NP) indique clairement que le modèle Sheindorf-Rebhun-Sheintuch SRS reste le mieux adapté dans l'exploitation des résultats. Ceux-ci montrent que les molécules de 2-NP influent favorablement sur la sorption de celles du 4-NP. L'effet synergique entre ces deux nitrophénols mis en compétition a été confirmé aussi par les coefficients de compétition élevés qui augmentent avec l'augmentation du pH. Sur la base du modèle d'Abraham relatif aux paramètres de solvation, des hypothèses ont été avancées pour discuter les mécanismes d'adsorption compétitive du couple (4-NP/2-NP).

Mots clés : argile modifiée, charbon actif, nitrophénols, adsorption compétitive, modèle d'Abraham relatif aux paramètres de solvation.

# **REMERCIEMENTS**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le local du Département de Génie des procédés affilié au laboratoire Eau, Environnement et Développement Durable (EEDD) à l'Université Saad DAHLAB-Blida 1.

Au terme de cette étude, je remercie ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience sans lesquels ce travail n'aurait jamais vu le jour.

J'exprime ma reconnaissance à Mr le Professeur Omar BOURAS, Directeur du Laboratoire (Eau Environnement et Développement Durable) EEDD et Directeur de cette Thèse à l'Université Saad DAHLAB-Blida 1, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son Laboratoire durant mes années de recherche. Je le remercie particulièrement du fond de mon cœur pour l'encadrement, les conseils, la disponibilité et la patience dont j'ai bénéficié tout au long de ce travail.

C'est un plaisir pour moi de remercier Mr Benamar CHEKNANE et son épouse Faiza ZERMANE, Maitres de Conférences au Département de Génie des Procédés de l'Université Saad DAHLAB-Blida 1 pour leurs aides précieuses. Merci pour votre grande disponibilité, votre gentillesse, votre soutien permanent et pour vos encouragements sans lesquels ce travail n'aurait été réalisé.

Je ne peux oublier Mr Mohamed HOUARI, Maitre de conférences à l'Université Saad DAHLAB-Blida 1, pour m'avoir initié à la recherche scientifique.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Ali AOUABED, Professeur à l'Université Saad DAHLAB-Blida 1, pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

Je tiens à remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter la mission d'expertise qui leur a été confiée de juger mon travail ; Mr Rachid ISSAADI Professeur à l'Université Saad DAHLAB-Blida 1, Mr Salah HANINI et Mr Mohamed KREA Professeurs à l'Université Yahia FARES de Médéa, Mr Rochedi BOUSSAHEL Professeur à l'E.N.S.S.M.A.L, Alger.

Je voudrais aussi remercier Mr Michel BAUDU et Jean-Claude BOLLINGER respectivement Directeur du GRESE et Professeur émérite au GRESE (Groupement de Recherche Eau Sol Environnement à l'université de Limoges-France) pour m'avoir permis

d'effectuer plusieurs analyses de mes échantillons et surtout pour les différentes discussions scientifiques si fructueuses.

Mes remerciements vont aussi à Mr Michel Harel, Mathématicien de l'Institut de Mathématique de Toulouse, Jean Debord, Mathématicien à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Limoges pour leurs diverses contributions et discussions scientifiques dans l'enrichissement de cette étude à travers la modélisation mathématique, l'interprétation statistique des résultats expérimentaux obtenus et le calcul des coefficients de partage Kow.

Enfin, je remercie tous les techniciens et toute l'équipe administrative du Département de Génie des Procédés de l'université Saad DAHLA-Blida 1.

# **TABLES DES MATIERES**

## TABLES DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	7
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	11
INTRODUCTION	14
1.SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	20
1.1. Introduction	20
1.2. Matériaux composites à base d'argiles	21
1.2.1. Interactions COA-composés organiques	22
1.2.2. Interactions Argiles modifiées organophiles (COIA)-composés phénoliques	24
1.2.3. Interactions charbon actif- composés phénoliques	27
1.2.4. Interactions matériaux composites- composés phénoliques	28
1.2.5. Interactions matériaux composites gélifiées- composés phénoliques	29
1.2.6. Application à l'adsorption compétitive	30
1.2.7. Confinement des installations de stockage des déchets« ISD »	32
1.2.8. Conclusion	34
	38
2. MATERIEL ET METHODES	
2.1 Méthodologie générale	38
2.2. Matériaux adsorbants	39
2.2.1. Complexe Organo-Inorgano Montmorillonite	39
2.2.2. Charbon actif végétal en poudre CAP	40
2.2.3. Géomatériaux hybrides	40
	43
2.3. Caractérisation des sorbants solides	
2.3.1. Analyse minéralogique	43
2.3.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	43
2.3.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44
2.3.4. Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)	44
2.3.5. Mesure de la surface spécifique (BET)	45
2.3.6. Zêtamétrie	45
2.3.7. Analyses thermiques différentielle et gravimétrie (ATD-ATG)	46
2.3.8. Distribution granulométrique	46
	46
2.4. Tests desorption des nitrophénols	
2.4. 1.Préparation des solutions	49
2.4. 2.Spectroscopie UV-visible	49
2.5. Etude de sorption	50
2.5.1. Généralités	50
2.5.2. Cinétiques de sorption	51
2.5.3. Isothermes de sorption	52
2.5.3.1. Systèmes monocomposés simples	52



2. 5.3.1.1. Influence du pH	53
2.5.3.2. Systèmes binaires	53
2.5.3.2. 1. Cinétiques de sorption en mélanges binaires	54
2.5.3.2.2. Isothermes en systèmes binaires	55
2.6. Modélisation des cinétiques de sorption	56
2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	56
2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	56
2.7. Modélisation des isothermes de sorption	57
	61
3. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
3.1. Caractérisation des matériaux hybrides	61
3.1.1. Observation par le microscope électronique à balayage	61
3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	63
3.1.3. Mesures texturales (BET)	64
3.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	65
3.1.5. Zétamétrie	67
3.1.6. Point de charge nulle (pHpzc)	68
3.1.7. Analyse thermique	70
3.1.7.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
3.1.7.2. Analyse thermique différentielle (DTG)	72
3.1.8. Distribution granulométrique	73
3.1.9. Conclusion	74
3.2. Résultats de la sorption	75
	76
3.2.1. Cinétiques de sorption	
3.2.1.1. Systèmes monocomposés simples	76
3.2.1.2. Modélisation des cinétiques de sorption	79
3.2.2. Cinétiques de la sorption compétitive en mélanges binaires	82
3.2.2.1. Modélisation de sorption compétitive	84
3.3. Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples	86
3.3.1 Sorption sur charbon actif	86
3.3.2 Sorption sur COIM-Al	88

3.3.3. Sorption sur géomatériau hybride COIM-Al-CA	90
3.3.4. Modélisation des isothermes de sorption dans les systèmes monocomposés	92
3.4. Isothermes de sorption en systèmes binaires	96
3.4.1. Sorption du 4-NP en présence de 2-NP	96
3.4.1.1. Effet du pH sur la sorption compétitive du 4-NP en présence de 2-NP	98
3.4.1.2. Effet du rapport $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$ sur la sorption du 4-NP	99
3.4.2. Etude de la sorption du 2-NP en présence de 4-NP	100
3.4.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du 2-NP en présence du 4-NP	101
3.4.2.2. Influence du rapport $r = [2\text{-NP}] / [4\text{NP}]$ sur la sorption 2-NP	104
3.5. Modélisation de la sorption compétitive	105
3.5.1. Modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (Freundlich modifié)	106
3.5.2. Modèle de Langmuir généralisé	108
3.6. Interprétation statistique de l'équation de Freundlich	110
3.7. Mécanisme de sorption	111
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	115
APPENDICE	119
Liste des symboles et abréviations	119
Les courbes d'étalonnage	121
C. Modelisation des isothermes de sorption en systèmes monosolutés simples	123
D. Interprétation statique de l'équation de Freundlich	128
E. Résultats de l'analyse BET	135
REFERENCES	137

# **LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX**

## LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Organigramme montrant les étapes de préparation du géomatériau hybride	42
Figure 3.1	Photos MEB montrant la morphologie des différentes formulations des matériaux hybrides préparés	62
Figure 3.2	Diffractogrammes des rayons X des matériaux hybrides préparés	63
Figure 3.3	Spectres IRTF de géomatériau hybride F90% avant et après sorption des nitrophénols utilisés	66
Figure 3.4	Evolution de charge de la surface des adsorbants en fonction du pH	69
Figure 3.5	Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) du F90%	71
Figure 3.6	Courbes d'analyses thermiques différentielles (ATD) du F90%	72
Figure 3.7	Distribution de taille des particules du géomatériau hybride F90%	74
Figure 3.8	Evolutions des quantités adsorbées du 4-NP en fonction du temps sur les différents supports utilisés	77
Figure 3.9	Evolutions des quantités adsorbées du 2-NP en fonction du temps sur les trois supports utilisés	78
Figure 3.10	Evolution des quantités adsorbées en mélanges binaires sur les trois formulations de géomatériau hybride	83
Figure 3.11	Isothermes de sorption des nitrophénols utilisés sur CA	87
Figure 3.12	Isothermes de sorption des nitrophénols sur COIM-AI	89
Figure 3.13	Isothermes d'adsorption de 4-NP et 2-NP sur le géomatériau hybride préparé à différents Ph	91
Figure 3.14	Isothermes de sorption compétitive de 4-NP en présence de 2-NP à différents pH	97
Figure 3.15	Isothermes de sorption compétitive de 2-NP en présence de 4-NP à différents pH	103
Tableau 2.1	Propriétés physicochimiques du charbon actif végétal utilisé	40
Tableau 2.2	Caractéristiques des adsorbats étudiés	48
Tableau 2.3	Constantes d'absorptivité à différentes $\lambda_{max}$ des deux adsorbats utilisés	50
Tableau 2.4	Modèles mathématiques utilisés dans l'exploitation des résultats expérimentaux	58
Tableau 3.1	Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés	64

Tableau 3.2	Potentiel Zeta des différents adsorbants étudiés	67
Tableau 3.3	Valeurs des pHPzc des différents solides adsorbants	70
Tableau 3.4	Paramètres granulométriques caractéristiques de géomatériau hybride F90%	73
Tableau 3.5	Paramètres caractéristiques du modèle pseudo-premier ordre en systèmes monosolutés simples	81
Tableau 3.6	Paramètres caractéristiques du modèle pseudo-deuxième ordre	81
Tableau 3.7	Paramètres caractéristiques de modèle pseudo-première et deuxième ordre	85
Tableau 3.8	Paramètres caractéristiques de modèle pseudo- deuxième ordre	85
Tableau 3.9	Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir	94
Tableau 3.10	Paramètres des modèles Freundlich–Langmuir et Javanovic –Freundlich	94
Tableau 3.11	Paramètres des modèles de Toth et Javanovic	95
Tableau 3.12	Paramètres des modèles de Redlich-Peterson et Radke- Prausnitz	95
Tableau 3.13	Paramètres du modèle SRS du couple (4-NP/2-NP) sur le géomatériau hybride à différents pH.	107
Tableau 3.14	Paramètres de modèle de Langmuir généralisé	109
Tableau 3.15	Paramètres de modèle de Langmuir modifié	109

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

La question du traitement de l'eau est une question universelle. Les rejets des eaux dites "usées" ont considérablement évolué en quantité et en qualité. Les rejets domestiques simples se sont enrichis de produits plus complexes et les réseaux d'assainissement ont des caractéristiques très diverses puisqu'ils recueillent aujourd'hui des rejets industriels, commerciaux et artisanaux.

La pollution, phénomène complexe, est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels affectant à des degrés divers toutes les zones urbaines, industrielles, rurales et l'environnement aquatique. Elle touche aussi bien le sol, l'eau que l'air et peut atteindre les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer ainsi que les eaux souterraines.

De leur côté, les déchets solides, en surface ou enfouis, se comportent, eux aussi, comme des milieux poreux plus ou moins perméables. Ils permettent ainsi aux eaux météoriques chargées en produits minéraux et organiques d'atteindre, par filtration, le fond de la décharge, et/ou par ruissellement, les retenues d'eaux de surface (barrage, lacs ; rivières,..., etc.).

D'année en année, le problème des lixiviats provenant des décharges ou même des CET (Centres d'Enfouissement Techniques) prend une ampleur de plus en plus importante. Ces lixiviats, généralement chargés par des polluants organiques et inorganiques, vont donc contaminer les sols, les eaux des nappes (phréatiques et captives) ainsi que les eaux de surface si les précautions environnementales ne sont pas prises en considération à l'amont.

De tous les polluants chimiques dangereux et prioritaires, ce sont les composés aromatiques et notamment les composés phénoliques substitués (nitrophénols, chlorophénols,..) qui ont été décelés dans les eaux des lixiviats à des concentrations préoccupantes.

Les composés nitrophénoliques (2-nitrophénol 2-NP et le 4-nitrophénol 4-NP) qui engendrent un goût et une odeur désagréable ont été détectés dans les eaux de surfaces,

souterraines et usées. Ces micropolluants qui sont classés par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (U.S. Environmental Protection Agency, 1980) parmi les dix premiers d'une liste de 126 polluants organiques très toxiques sont considérés aujourd'hui comme des polluants émergents, dangereux et hautement prioritaires même à des faibles concentrations. Ils sont issus principalement des industries des produits chimiques, produits pharmaceutiques, pétrole, papier, bois, caoutchouc, colorants, pesticides et explosifs. .

En raison de leurs grandes solubilités et de leurs faibles biodégradabilités, la concentration maximale admissible en composés phénoliques dans l'eau du robinet est fixée par le Comité Européen (CE) à  $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  (Directive européenne 98/83/CE).

Afin de répondre à la sévérité croissante des normes, aux volumes toujours plus grands d'eau à traiter et à la pollution grandissante des réserves, d'importants efforts de recherche ont été consentis au cours des dernières décennies.

Dans ce contexte, de nombreux procédés ont été utilisés dans le traitement et l'élimination des composés phénoliques en milieux aqueux. Ces techniques comprennent l'oxydation avancée, filtration sur membrane, dégradation biologique, oxydation électrochimique, dégradation photocatalytique et surtout celles basées sur les phénomènes de sorption.

La technologie de sorption est actuellement largement utilisée pour l'élimination des micropolluants organiques et/ou inorganiques à partir de solutions aqueuses. Il y a de nombreux adsorbants en cours d'utilisation. Le charbon actif est le plus largement utilisé. C'est un excellent adsorbant en raison de sa grande surface spécifique, ses diverses fonctions de surfaces et sa porosité. Néanmoins, l'inconvénient qui lui est associé est le coût élevé de sa préparation et de sa régénération et la limite de sa capacité de sorption.

Face à toutes ces agressions écologiques et afin d'éliminer ou de réduire la pollution à l'amont, on a fait souvent recours aux barrières de confinement étanches à base de géomatériaux plus ou moins imperméables et se caractérisant par des propriétés spécifiques.

Elles sont constituées généralement par des mélanges argile-additif (ciment, charbon, oxydes, gel de silice,...). De nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens et



c'est ainsi que sont apparus les nanostructures à base de montmorillonite qui sont aujourd'hui à l'origine d'une famille de géomatériaux en pleine émergence.

Des données récentes de la littérature scientifique montrent que les géocomposites à deux ou plusieurs matériaux (montmorillonite, charbon, ciment,...) se sont avérés très efficaces dans le domaine de traitement des effluents liquides. Néanmoins, les données bibliographiques sur la microstructure et les contributions de chaque fraction du composite dans les réactions environnementales restent toutefois insuffisantes et souvent contradictoires.

Actuellement, la préparation de telles matrices composites (doubles et/ou triples) appelées communément géocomposites ou géomatériaux s'intègre aujourd'hui dans le cadre de la politique de la valorisation des matériaux naturels et du développement durable. La synthèse de tels supports solides doit répondre à un certain nombre de critères. Elle consiste surtout à combiner simultanément les propriétés de sorption exceptionnelles que possède chaque fraction solide du géocomposite (argile pontée, (oxy) hydroxydes métalliques et/ou charbon actif) avec celles de sélectivité, de perméabilité et de résistance mécanique.

Le présent travail qui fait suite à un ensemble de travaux réalisés dans notre laboratoire a pour centre d'intérêt principal la préparation d'une nouvelle famille de géomatériaux hybrides renforcés se caractérisant par des propriétés spécifiques et pouvant être utilisé, à la fois, comme adsorbants dans la dépollution des eaux et en tant que barrières de confinements.

En se basant sur les procédés de formulation des mélanges à base du complexe organo-inorgano-montmorillonite (symbolisé par COIM-Al et préparé à partir de l'intercalation à l'aluminium et l'organophilisation de la montmorillonite) et d'un charbon actif végétal en poudre (sélectif vis-à-vis des molécules apolaires), nous allons essayer de mettre en œuvre toutes nos compétences et notre savoir-faire pour préparer et étudier une nouvelle génération de géomatériaux hybrides solides peu coûteux et non dégradables. Ainsi en mariant les différents avantages de chaque fraction individuelle de la géomatrice solide hétérogène, plusieurs formulations ont été réalisées se caractérisant par des propriétés liées au pouvoir adsorbant, à la sélectivité et à la résistance mécanique.

Parce qu'aussi bien les différentes matrices solides hybrides synthétisées que les molécules tests (2-NP et 4-NP) que nous avons choisis ne sont pas très étudiés en littérature, nous pensons que les résultats de caractérisations de ces matériaux (précurseurs et géocomposites) et ceux relatifs à l'adsorption de ces deux polluants sur ces nouvelles matrices vont apporter une contribution à la protection de l'environnement et du développement durable.

Les approches expérimentales que nous avons développé pour suivre et quantifier les interactions entre (nitrophénol-géocomposites renforcées) sont les essais en mode discontinu (essai batch) qui est très largement relaté dans la littérature est relativement facile à mettre en œuvre. Bien qu'il soit bien adapté aux équilibres, l'essai batch n'est cependant pas toujours représentatif des conditions du milieu où les cinétiques sont prépondérantes.

En privilégiant les études sur des systèmes simples et bien contrôlés au laboratoire, nous avons essayé de répondre à un certain nombre d'objectifs notamment celui relatif à l'identification des mécanismes physico-chimiques en mono-pollutions puis en bi-pollutions.

Afin de mieux comprendre le comportement et les propriétés sorptionnelles de cette nouvelle génération de géomatériaux composites hydrophobes, nous allons étudier, dans un premier temps, les cinétiques et les isothermes d'adsorption de chaque soluté d'abord en systèmes monosolutés simples puis en systèmes binaires.

L'étude de sorption compétitive du couple (4-NP/2-NP) sur les différents matériaux adsorbants préparés a porté sur les effets du pH allant de 3 à 9 et pour différents rapports molaires adsorbat/co-adsorbat. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de la sorption de chaque soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Dans le cadre de ce travail, nous avons eu l'opportunité de collaborer avec le GRESE (Groupement de Recherches Eau-Sol et Environnement à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges-France) et la Faculté de pharmacie de l'Université de Limoges où d'autres travaux plus approfondis ont été réalisés. Ceux-ci sont liés, à la fois, à la

caractérisation des différentes formes des supports solides préparés et à l'exploitation de nos résultats expérimentaux (modélisation mathématique, interprétation statistique de modèle de Freundlich, modèle d'Abraham (Abraham, 1993)). Ce dernier nous a permis, en effet, de déterminer les coefficients de partage de l'adsorbat (4-NP ou 2-NP) entre chaque constituant (CA et COIM-Al) du géomatériau hybride utilisé.

Ce mémoire est composé de 3 grands chapitres :

Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique relative aux différents travaux publiés sur la sorption de polluants organiques en systèmes monosolutés simples et en systèmes multicomposés.

Dans le chapitre 2, seront présentés les différents matériaux précurseurs employés, leurs conditionnements ainsi que leurs caractérisations. La fin de ce chapitre est consacrée surtout à la présentation des procédures expérimentales utilisées dans les différents tests de sorption du 4-NP et/ou 2-NP aussi bien en systèmes monosolutés simples qu'en mélanges binaires sur une argile pontée organophile, un charbon actif en poudre CAP et trois formulations d'un nouveau géocomposite hybride.

Le chapitre 3 est consacré à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude. Ils seront présentés en trois parties distinctes.

La première partie est consacrée à l'interprétation des résultats de la caractérisation des fractions des mélanges et des matériaux préparés.

La deuxième partie concerne les résultats des études cinétiques et isothermes d'adsorption obtenus pour tous les systèmes étudiés (simples et binaires).

Dans la dernière partie, plusieurs modélisations mathématiques ont été effectuées en utilisant des modèles bien adaptés que ce soit en systèmes simples et/ou en binaires.

**CHAPITRE 1**  
**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE 1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1.Introduction

De nombreux travaux scientifiques sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples ont été réalisés dans différents laboratoires de différents horizons. C'est ainsi que plusieurs types d'adsorbants d'origines naturelles (zéolites, argiles naturelles,...) ou synthétiques (charbons actifs, argiles pontées, gels de silice, résines,..) ont été préparés et testés dans l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques (phénols, acides humiques, colorants, pesticides, ...) et inorganiques notamment les métaux lourds. En revanche, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur l'adsorption en systèmes multi-composés.

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption compétitive en systèmes multicomposés (principalement les mélanges binaires) ont mis l'accent sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les propriétés hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

En comparaison avec les adsorbants classiques et dans le but de valoriser les matériaux naturels, plusieurs recherches scientifiques se sont focalisées sur l'emploi des minéraux argileux dans le but d'améliorer leurs propriétés d'adsorption de surface. Ces modifications qui sont de types physicochimiques basés essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de modification, à l'obtention d'adsorbants hydrophobes et des catalyseurs hétérogènes.

Par la suite, de nouveaux autres laboratoires se sont intéressés à la préparation de nouveaux géomatériaux hétérogènes à deux ou plusieurs constituants. Ces géomatrices permettent d'adapter leurs propriétés physico-chimiques à des applications spécifiques et particulièrement dans le domaine de la chimie des surfaces.

L'objectif primordial de cette présente recherche bibliographique est donc de faire le point sur l'état de connaissances relatives aux propriétés de surface des différents matériaux qui sont utilisés dans cette présente étude.

## 1.2. Matériaux composites à base d'argiles

Les nanomatériaux à base de composites inorganiques, moins coûteux et efficaces, peuvent être préparés grâce à des assemblages de deux (ou plusieurs) matériaux naturels et/ou artificiels de natures différentes tels que les charbons actifs (CA), les agiles, les ciments, les déchets minéraux, les gels de silice, les polymères cellulosiques, les (oxy) hydroxydes métalliques, ..., etc.

De tels nanomatériaux inorganiques présentent de nombreux avantages puisqu'ils s'intègrent dans le cadre de la valorisation des matériaux naturels et donc du développement durable et se caractérisent par des propriétés de sorption très intéressantes.

De façon globale et générale, la modification des argiles par intercalation et organophilisation a permis de préparer plusieurs classes d'argiles intercalées de natures très diverses selon la nature des agents intercalants. Aujourd'hui, elles sont classées dans trois grandes catégories que nous présentons de la manière suivante :

- Famille des complexes organo-argileux COA (COM pour les complexes inorgano- montmorillonites),
- Famille des complexes inorgano-argileux CIA (CIM pour les complexes inorgano-montmorillonites),
- Famille des complexes organo-inorgano-argileux COIA (COIM pour les complexes organo-inorgano-montmorillonites).

Dans ce qui suit, nous nous limiterons à présenter uniquement les travaux réalisés avec les supports COA et COIA. Les complexes CIA sont destinés plutôt à des applications dans le domaine de la catalyse.

### 1.2.1. Interactions COA-composés organiques

L'histoire de ces produits montre que leur développement a été relativement lent et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche.

Au début, la tendance était orientée vers la préparation de complexes organo-argileux (COA) très hydrophobes mais instables thermiquement. Ces supports solides ont été préparés grâce à l'intercalation de gros cations organiques de type tetralkylammonium dans les espaces interfoliaires des argiles.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques notamment les phénols, les pesticides, les colorants, ..., etc.

Dés les années 1980, de nombreuses études sur les interactions (composés organiques-COA) ont été réalisées. Certains auteurs se sont intéressés à examiner les effets de la nature du tensioactif (MC BRIDE et al., [1]; KARICHOFF et al., [2]; MORTLAND et al., [3]). D'autres ont étudié les effets du rapport TA/argile (WOLFE et al., [4,5]; STOCHMEYER, [6]; JAYNES et BOYD, [7,8]; BOTTERO et al., [9,10]; BOYD et al., [11-14]).

D'autres se sont focalisés à étudier plutôt les effets du pH du milieu (BOJEMULLER et al., [15], El DIB et al., [16], LAWRENCE et al., [17]; SANG et DIXON [18] et RODRIGUEZ - SARMIENTO et PINZON-BELLO [19]).

Un peu plus tard, les années 2000 ont été marquées par d'autres recherches sur les interactions argiles pontées COA-composés phénoliques.

Ces recherches ont été effectuées par BENAT et al., [20] sur organo-bentonite; YILMAZ [21] sur HDTA-bentonite; YAPAR et ZHOU [22,23] sur hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite; XU et ZHU [24] sur hexamethonium-bentonite; RUEY-SHIN JUANG et al., [25] sur montmorillonite modifiée par un surfactant.

Dans le même domaine, d'autres études ont été effectuées par LIN et CHENG [26] sur le m-chlorophénol; par ZHOU et al., [27] sur le para-nitrophénol et para-chlorophénol; par AKCAY et al., [28]; ANRUDHAN et al., [29] et ZHOU et al., [30] sur le 2,4,6-trichlorophenol.

Les interactions COA-colorants ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux de recherches. C'est ainsi que LEE et al., [31] ont effectué des études de sorption sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétylpyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

Dans ce même contexte, plusieurs autres travaux effectués sur les interactions COA-colorants. Ces dernières ont concerné les systèmes (COA-Colza oil) par BOUBERKA et al., [32]; COA-Blue 193 par SAFA ÖZCAN et al., [33]; (COA-colorants cationiques) par El GUENDI [34]; (COA-bleu basique 69) par LEBEK et WARDYSLAW [35] et (COA-Rouge basique 22) par CHOI et CHO [36].

D'autres recherches sur les interactions (COA-amines) et (COA-cétones) ont été réalisées par YARIV et HELLER [37] et sur les interactions (COA-pendimethaline) et sur (COA-acide benzoïque ou hydroquinone) par RYTWO et al., [38].

Dans ce volet, d'autres études relatives aux interactions (COA-hydrocarbures) ont été réalisées par MORTLAND et al.,[3]; El DIB et al., [16]; KARICHOFF et al., [4] alors que les interactions COA-dodécylbenzène de sodium ont été étudiées par SARMIENTO et al.,[19].

Dans ce même domaine de recherches et dans plusieurs laboratoires, des études sur les interactions COA-pesticides ont été effectuées par plusieurs auteurs (NAHHAL et al., [39]; CARROZOSA et al., [40]; HERWIG et al., [41]; LAGALY, [42]; PAL et VANJARA., [43].

Toutes ces études ont été réalisées en prenant en considération les effets de la concentration de l'adsorbat et/ou de l'adsorbant, de la température, du temps de contact, de la vitesse d'agitation et de la solubilité de l'adsorbat.

A l'issue de toutes ces recherches, il a été montré qu'il existe effectivement de fortes affinités et interactions entre (pesticide-COA) confirmant, une fois de plus, le caractère hydrophobe et organophile de ces supports solides.

Dans l'étude effectuée par OYANEDEL et al., [44], il a été mis en relief le rôle joué par le tensioactif HDTMA dans les fortes affinités observées entre les matrices argileuses COA-benzène et COA-métaux lourds.

En se basant sur tous ces travaux, nous pouvons donc conclure que l'adsorption est favorisée pour les solides finement divisés à grandes chaînes d'amines quaternaires, à pH acides et à concentrations élevées en adsorbat.



### 1.2.2. Interactions Argiles modifiées organophiles (COIA)-composés phénoliques

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (BRINDLEY et al., [45-47]; LAHAV et al., [48]; VAUGHAN et al., [49,50]; OCCELLI et al., [51]; FRIPIAT et al., [52,53]; LAHODNY et KHALAF, [54]).

Les premiers travaux publiés sur l'application de ces complexes COIA ont montré clairement le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants.

Dans ce contexte, SHU et al., [55] ont utilisé trois matériaux adsorbants (argile COIA pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique :Tergitol 15S-5, une silicalite et une zéolite bêta) dans l'adsorption des chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la matrice COIA adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec les deux autres supports utilisés.

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants (MICHOT et al., [56]; KHALAF et al., [57]).

Du point de vue application de nombreux auteurs de différents laboratoires (ZIELKE et PINNAVAIA, [58]; SRINIVASAN et FOGLER, [59]; MICHOT et PINNAVAIA, [60]; BOURAS et al., [61]) ont consacré leurs recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques.

Pour leur part, MONTARGES et al., [62] ont consacré leurs recherches essentiellement sur les tests d'adsorption du 4-monochlorophénol et du 2,5-dichlorophénol sur des smectites pontées à l'aluminium et co-adsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ces auteurs ont montré que l'adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés à titre comparatif.

Dans un autre laboratoire, ANTONIO DE MARTINO et al., [63] se sont intéressés à examiner l'adsorption du phénol sur une montmorillonite intercalée au fer et aux polycations hydroxyaluminium et ont montré l'efficacité de ces complexes pour le traitement des eaux polluées.

Dans ce même contexte et dans le but de valoriser deux types de bentonites algériennes très abondantes (Roussel-gisement de Maghnia) et (M'zila gisement de Mostaganem) et commercialisées principalement dans le domaine des boues de forage et de fonderies, de nombreuses études et recherches ont été réalisées au département de génie des procédés (Ex. Institut de Chimie Industrielle) de l'Université de Blida 1.

L'un des enjeux majeurs de toutes ces recherches est de développer, à partir de gisements naturels locaux, de nouveaux matériaux parfaitement adaptés au traitement d'effluents de certaines industries en Algérie (raffineries, tanneries, industries du papier et du textile, traitements de surface,..., etc.) susceptibles de rejeter dans leurs effluents aqueux des eaux polluées chargées particulièrement en matière organique.

Les travaux réalisés dans le cadre des thèses de doctorat, de masters et de projets de recherches ont permis de préparer et caractériser plusieurs classes de matrices adsorbantes notamment celles liées aux complexes inorgano-montmorillonites (CIM), aux organo-montmorillonites (COM) et surtout celles aux organo-inorgano-montmorillonites (COIM) (KHALAF et al., [57]; BOURAS [64]).

Dans ce volet, plusieurs autres familles de complexes organo-inorgano-montmorillonites sous forme de poudre à base des montmorillonites intercalées à l'aluminium Al(III), au fer Fe(III) et au titane Ti(IV) et d'un tensioactif cationique (CTAB ou CTAC) ont été préparées durant la décennie 1990.

Après avoir optimisé les conditions de préparation et caractérisé les différentes matrices préparées (CIM, COM et COIM), les recherches ont été orientées essentiellement sur l'adsorption de certains micropolluants organiques hydrosolubles susceptibles de polluer les eaux.

Par la suite, les activités du laboratoire se sont diversifiées et plusieurs autres études, d'abord sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples, ont été effectuées. Ces recherches ont concerné l'adsorption de composés phénoliques (BOURAS et al., [65-

68]); de colorants (BOURAS et al., [68,69]); d'acides humiques (BOURAS et al., [68] ; ZERMANE et al., [70]); de pesticides (BOURAS et al., [ 71]).

En collaboration avec le GRESE (Groupement de recherches Eau Sol et Environnement) à la Faculté des Sciences et techniques de l'Université de Limoges, plusieurs autres travaux ont été réalisés. Ces travaux ont concerné l'adsorption du pentachlorophénol PCP, du diuron et de ses sous produits de dégradation DCPMU, DCPU et DCA, (BOURAS et al., [71]; de colorants (BOURAS et al., [69]; ZERMANE et al., [70]; CHEKNANE et al., [72]; LEZEHARI et al., [73]); des acides humiques (BOURAS et al., [68]).

Un peu plus tard, d'autres études d'adsorption en mélanges binaires, effectuées sur plusieurs couples d'adsorbats inorgano-organiques et/ou organo-organiques ont montré globalement que l'effet de compétition est fonction de la nature de chaque soluté en termes de taille, de solubilité, de polarité et de structure (BOURAS et al., [68]; ZERMANE et al., [70]; CHEKNANE et al., [72]; LEZEHARI et al., [73]).

Arrivés à ce stade de cette présentation bibliographique, nous jugeons utile de souligner que ces matrices organophiles finement divisés de type COIMP restent, néanmoins, confrontées aux difficultés de séparation solide-liquide. En effet, leurs utilisations dans les systèmes dynamiques nécessiteraient la mise en œuvre de grosses particules sous forme d'agrégats plus ou moins résistants et uniformes. Dans ce contexte, d'autres travaux sur la mise en forme de ces poudres ont été réalisés.

L'objectif primordial de cette mise en forme par granulation et par encapsulation est de préparer respectivement des grains consistants et uniformes (CHEKNANE et al., [72]) et des capsules gélifiées hydrophobes (LEZEHARI et al., [73]). Ces travaux sont encore poursuivis aujourd'hui dans le cadre de thèses de doctorats et de projets de recherches.

### 1.2.3. Interactions charbon actif- composés phénoliques

Grace à leurs propriétés particulières (grandes surfaces spécifiques, hétérogénéité chimique et structurale), les CA sont capables d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques.

Même si depuis de nombreuses années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a été largement étudiée, des interrogations subsistent toujours quant au(x) phénomène(s) prépondérant(s) qui expliquerait (aient) les performances de certains charbons par rapport à d'autres. Pourtant, plusieurs mécanismes ont été mis en évidence.

Les premiers travaux publiés sur l'adsorption des composés phénoliques par les charbons actifs ont été réalisés à partir des années 60 par plusieurs auteurs [MATTSON et al., [74]; COUGHLIN et EZRA, [75]; VIDIC et al., [76]; TESSMER et al., [77].

A travers les résultats publiés, il a été montré que les capacités d'adsorption des composés phénoliques sur les charbons actifs peuvent augmenter significativement en présence d'oxygène moléculaire.

Les interactions entre (4-nitrophénol et CA) ont été mises en évidence antérieurement dans différents travaux par DERYLO MARCZEWSKA [78]; AHMARUZZAMAN et al., [79]; SHUAI HAN et al., [80]; LUIS M. COTORUELO et al., [81]; BILYANA PETROVA et al., [82]; SURESHA et al., [83]; ARINJAY KUMAR et al., [84]; DENG YONG TANG [85]; YAN SHAO, [86]; SABIO [87] et par JIA-MING CHERN [88].

De façon générale et globale, la grande majorité de ces études considèrent que l'adsorption des molécules phénoliques se fait à plat sur les sites de surface de CA. En revanche, seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent avec une orientation plutôt verticale des molécules avec des interactions entre plusieurs molécules phénoliques (TERZYK, [89]).

Il a été montré également que la présence des groupements carboxyliques et/ou hydroxyliques peut inhiber l'adsorption du phénol (VILLACANAS et al., [90]; ALVARES et al., [91]; NEVESKAIA et al., [92]). Dans toutes ces conditions, ce sont des interactions

de type  $\pi$ - $\pi$  qui sont affectées. La présence des groupements attracteurs d'électrons a tendance à attirer les électrons du système  $\pi$  du solide adsorbant comme le charbon.

Les travaux effectués antérieurement par AYELE et al., [93] sur l'adsorption en mode discontinu de plusieurs triazines sur CAP (CA en poudre) ont montré que la vitesse d'adsorption diminue dans le même sens que la masse molaire du soluté utilisé.

Pour leur part, DAIFULLAH et GIRGIS [94] précisent de façon très claire que l'adsorption des molécules chloro et nitrophénolées (mono et disubstituées) sur des charbons actifs commerciaux de type F400 sont toujours favorisées lorsque les dimensions moléculaires en termes de taille et volume de solutés sont plus importantes.

Dans un autre laboratoire, le même charbon actif a été utilisé par SOLISION et al., [95] dans l'adsorption du phénol et du 4-chlorophenol. Ces auteurs suggèrent que les composés contenant des molécules aliphatiques et présentant un faible encombrement stérique développeraient de meilleures affinités vis-à-vis de ce charbon actif par rapport aux molécules aromatiques.

#### 1.2.4. Interactions matériaux composites- composés phénoliques

L'étude d'interaction entre les géomatériaux et polluants organiques notamment ceux à base de composés phénoliques a fait l'objet de quelques travaux de recherche.

AKE et al., [96] ont montré que le matériau préparé par combinaison de montmorillonite sodique et de charbon actif présente une capacité d'adsorption comparable à celle du charbon actif. Il a été montré en particulier que l'adsorption sur un géomatériau à deux constituants fait apparaître l'importance de l'additivité des propriétés de chaque constituant et permet d'envisager de nombreuses applications avec des systèmes de filtration en colonne capable d'épurer de grands volumes d'effluents.

Pour leur part, DIDIER et al., [97], ont préparé un géomatériau composé de ciment, d'argile et de charbon actif qu'ils proposent de les utiliser dans la réalisation de barrières de confinement vis-à-vis de micropolluants organiques hydrosolubles.

ZHU et al., [98] ont présenté une méthode de synthèse d'une matrice composite à base d'une montmorillonite intercalée et d'un charbon actif qu'ils ont été utilisés dans l'adsorption des molécules gazeuses ( $N_2$  et  $O_2$ ).

Un peu plus tard, MINGDE et al., [99] ont préparé un nouveau géo-adsorbant avec des fractions massiques variables de zéolite et de charbon actif qu'ils ont utilisés par la suite dans l'adsorption de plusieurs composés phénoliques. A noter à ce passage que la zéolite (connue comme étant un adsorbant polaire) et le charbon actif (en tant qu'adsorbant non polaire) ont été largement employés dans les procédés de séparation

Dans ce même domaine, plusieurs autres auteurs ont étudié l'adsorption de composés phénoliques sur d'autres types de géomatériaux composites à base de zéolite et d'acides humiques par LEONE et al., [100], à base d'oxyde de graphène et le polypyrrole par RUI HU et al., [101] et à base de polyuréthane et charbon actif en poudre par MASSALHA et al., [102].

Une autre étude plus récente a été effectuée par HOUARI et al., [103] sur la préparation d'un nouveau géomatériau composite à base d'une montmorillonite, d'un charbon actif en poudre et d'un ciment local commercial. Les géocomposites obtenus ont été testés en adsorption statique envers le 4-nitrophénol et le phénol et ont montré de grandes affinités adsorbant-adsorbat.

#### 1.2.5. Interactions matériaux composites gélifiées- composés phénoliques

Dans ce volet de recherche, de nombreux auteurs se sont intéressés à agglomérer par encapsulation dans des billes de gel d'alginate des supports adsorbants solides.

KIM et al., [104] ont préparé des billes composites (alginates/charbon actif) qu'ils ont étudié par la suite dans l'adsorption en systèmes monocomposés simples puis en systèmes binaires des ions cuivre ( $Cu^{2+}$ ) et du phénol.

Dans un autre laboratoire, PARK et al., [105] ont utilisé des billes composites constituées d'un mélange hétérogène d'alginate et de charbon actif et l'ont utilisé avec succès dans l'élimination simultanée des ions métalliques ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Hg^{2+}$ ) et de composé organique toxique (acide p-toluïque).

Plusieurs autres classes de billes gélifiées composites à base de poudre de charbon actif et d'alginate ainsi qu'à base de mélanges de zéolite et de CA ont été préparé respectivement par LIN et al., [106] et CHOI et al., [107] et ont été utilisé dans l'adsorption de composé organique ( Toluène) et minéral ( Zn).

Pour éliminer les pesticides en milieu aqueux, FERNANDEZ-PEREZ et al., [108] ont préparé une colonne remplie d'une couche de matériau composé de bentonite encapsulée dans des alginate qu'ils ont utilisé dans la rétention de l'atrazine et de l'isoproturon.

De leur côté, ELADIO et al., [109] ont orienté leur étude dans les tests d'adsorption de 1.10 phénanthroline sur un géomatériau à base d'une montmorillonite calcique et de charbon actif immobilisés dans un gel de silice et sur un autre mélange à base d'une montmorillonite calcique et de charbon actif encapsulé dans un gel de silice.

Dans une autre étude, HAMDI et al., [110] ont pu préparer un nouveau géocomposite à partir d'un mélange constitué par une montmorillonite sodique, un charbon actif commercial et un ciment, qu'ils ont testé dans l'élimination en solution aqueuse de l'ortho-xylène, du chlorobenzène et du phénol.

Par la suite et dans le même laboratoire, HOUARI et al., [111] ont mis en œuvre plusieurs colonnes remplies par un géocomposite innovant à base de charbon actif et des argiles qu'ils utilisé dans le domaine de l'adsorption dynamique sur lit fixe du phénol , du 2-NP, du 2-CP et du m-xylène.

#### 1.2.6. Application à l'adsorption compétitive

De façon très générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption en systèmes multicomposés (principalement les mélanges binaires) ont mis l'accent sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les propriétés hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

La littérature scientifique nous montre aujourd'hui que les recherches relatives à l'adsorption en mélanges binaires restent limitées uniquement avec les charbons actifs

commerciaux et dans la majeure partie des cas avec des polluants organiques comme adsorbats.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires de couples d'adsorbats organo-organique ont été réalisés sur des charbons actifs par PIRBAZARI et WEBER [112]. Les résultats obtenus ont montré que la présence de substances humiques dans de tels systèmes pourrait perturber les adsorptions des polychlorobiphényles et de la dieldrine.

Un peu plus tard, plusieurs autres études de sorption ont été effectuées principalement sur la sorption des couples (Tensio actif/2-Naphtol) par LAYARD et al. , [113]; (alcool/phénol) par YAOUBIC et al., [114]; (chloroforme/phénol) par COSTARRAMONE et al., [115]; (p-crésol/m-ethylphénol) par SORIAL et al., [116]; (acide benzoïque/p-chlorophénol) par MONNEYRON et al., [117]; (2,4-dichlorophénol/2,4,6-trichlorophénol) et (2-chlorophénol/phénol et/ou m-crésol) par KNETTIG et al., [118]; (acide benzoïque/para-nitrophénol) par JIA MING et al., [119]; (toluène/benzène) par Lillo et al., [120].

En se basant sur les différents résultats obtenus, plusieurs autres recherches sur l'adsorption compétitive ont été effectuées sur des couples (4-nitrophénol /phénol) par LEE et al., [121]; sur (aniline/4-nitrophenol) par SURESH et al., [122]; sur (Acide syringique/Acide p-hydroxybenzoïque) par GARCIA-ARAYA et al., [123]; sur (phenol/alkylphénol) par BASNAL et al., [124]; sur (pesticide/matière organique) par FABRE, B [125] ; sur (bleu basique 41/rouge basique 18) par NOROOZI et al., [126]; sur (acides humiques/pentachlorophénol) par BOURAS et al., [68]; sur (3-chlorophenol/3,5-dichlorophenol) par BACIOCHI et al., [127]; sur (p-nitrophénol/phénol) par SINGH et YENKIE [128] et sur (naphtalène/p-nitrophenol) par QING FENG et al., [129].

Pour les couples organo-inorganiques, les études ont concerné les tests de sorption de couples (chlorobenzene/Pb) par LEE et LE PARC [130] ; du (phénol/Pb) par L.G YAN et al., [131]; du (vert Malachite/Pb<sup>2+</sup>) par WANG et al., [132] et du (Zn/toluène) par CHOI et al., [133].

Les études d'adsorption compétitive de couples (inorganique/inorganique) ont été réalisées par HARRY et al., [134] sur (Cu/Pb); par BERBER et al., [135] sur (Ni/Zn); par HIRROKI YANAGISAWA et al., [136] sur (Zn/Cd); par JIN HUR et al., [137] sur



(Pb/Cd); par FUTALANET al., [138] sur ( $Pb^{2+}$ /  $Cd^{2+}$  ou  $Cu^{2+}$ ) et par PEREZ et al., [139] sur (Cu/Zn).

Dans les mélanges tertiaires, quelques études limitées aux systèmes (para/méta/orto-nitrophénol) ont été effectuées par IYER et WARIYAR [140]; (dichlorophénol/2-4 dinitrophénol /2-4dimethylphénol) par PENG et al., [141] et au système (1,2,4-trichlorobenzène/tétrachloroéthène/1,2,4,5-tétrachlorobenzène) par YUEHONG SHU et al., [142].

### 1.2.7. Confinement des installations de stockage des déchets« ISD »

Les législations internationales et notamment celles françaises imposent que les dispositifs d'étanchéité de fond d'installation de Stockage de déchets (ISD) doivent contenir une barrière de sécurité passive (étanchéité minérale compactée) associée à une autre barrière de sécurité active. Celle-ci doit contenir aussi une géomembrane surmontée d'une couche drainante assurant la collecte des lixiviats et permettant de limiter, tant en durée qu'en intensité, les sollicitations résultantes des charges hydrauliques élevées au-dessus des dispositifs d'étanchéité (SAIDI et al., [143]).

L'association de deux couches étanches d'argile et de géomembrane synthétique permet d'obtenir un dispositif de composite étanche qui constitue, en théorie, une technique capable d'assurer un niveau de protection maximal de l'environnement.

L'évaluation des transferts à travers les barrières composites étanches nécessite de connaître les coefficients d'adsorption et de diffusion aussi bien pour les solutés organiques qu'inorganiques.

Les substances polluantes contenues dans les lixiviats peuvent se mouvoir à travers le dispositif composite, sous l'action de gradient de concentration, de transferts diffusifs, de l'action du gradient de charge hydraulique ou bien des transferts advectifs.

Les débits de fuite à travers les dispositifs d'étanchéité peuvent être quantifiés par des modèles empiriques appliqués aussi bien dans le cas des interfaces d'épaisseur uniforme en régime permanent que pour des interfaces saturées.

Il est bon de rappeler qu'à l'échelle d'un casier d'Installation de Stockage de Déchets (ISD), il est impossible, dans les conditions de mise en œuvre et d'exploitation de ce type d'ouvrage, d'obtenir une barrière de sécurité active dont la géomembrane ne comporte pas des défauts.

Les travaux menés antérieurement dans les années 1990 ont été focalisés uniquement sur les paramètres relatifs au transfert des polluants à travers les membranes géosynthétiques à base de montmorillonite comme dans celles utilisées fréquemment en fond ISD (BROWN et THOMAS [144]; DURIN, [145]; OSCARSON [146]; ROWE et al., [147, 148].

Par la suite, plusieurs autres travaux de différents laboratoires se sont diversifiés et ont concerné la synthèse de nouvelles matrices et le transfert de molécules organiques et/ou d'ions métalliques à travers les différentes géomembranes préparées.

Dans ce contexte, BORDIER et al., [149] ont mis en évidence l'existence d'un espace d'interface entre le support «géomembrane et l'argile» qui permet l'écoulement de lixiviats sur une surface d'interface minérale étanche bien étendue par rapport à la géomembrane toute seule.

A la même période, LIM et al., [150] ont utilisé des matériaux cimentaires et des boues issues de station de traitement biologique stabilisées associées parfois à des argiles. Grâce à la technique dite d'extraction séquentielle, les matrices obtenues ont été testées vis-à-vis du relargage de certains éléments métalliques. Les résultats obtenus indiquent que les éléments (Pb, Zn, Cu et Cr) ont été réduits sur tous les matériaux composites ciments-stabilisés.

Plus tard, d'autres recherches de différents laboratoires ont été effectuées exclusivement sur le transfert des hydrocarbures aromatiques (MUKUNOKI et al., [151]; LAKE et ROWE, [152], d'ions métalliques (ROWE et al., [153], LORENZETTI et al., [154]) dans les membranes géosynthétiques à base de bentonite naturelle de wyoming.

A la même époque, ROWE et al., [155] ont étudié les effets de la température (allant de 5 à 20 °C) sur les valeurs des coefficients de diffusion de molécules d'hydrocarbures sur une bentonite et le géocomposite utilisé.

Dans un autre laboratoire, KOERNER et al., [156] ont montré que la température de la géomembrane surmontant la barrière passive au fond d'une installation de stockage de déchets, dépend du mode d'exploitation.

Les géomatériaux à base de matrices triples ont fait l'objet, elles aussi, de quelques études. C'est ainsi que certains auteurs (CARTAUD [157]; HUI et al., [158]) se sont intéressés aux lixiviats issus des sites de stockage des déchets industriels confinés à l'aide de géomatériaux constituées de ciment, de bentonite et de charbon actif. Les propriétés de rétention de telles barrières à l'égard de composés organochlorés (Chloroforme, Chlorobenzène, ..., etc.) ont été évaluées par le tracé des isothermes d'adsorption.

Selon GAUCHER et al., [159], le concept de stockage des déchets radioactifs dans des fonds géologiques nécessite l'utilisation de matériaux à base d'argiles ou de mélanges ciment/argile afin d'avoir une barrière de filtration efficace. Selon ces mêmes auteurs, certains pays comme la France, la Suisse et la Belgique ont donné la priorité à l'utilisation de cette option. L'étude présente une liste approfondie d'expériences effectuées à l'échelle de laboratoire dans le but d'identifier les réactions pouvant intervenir entre polluants et matériau composite Ciment/d'argile.

De leur côté, PERRONNET et al., [160] ont étudié le stockage des déchets radioactifs de hautes activités dans un système multi-barrière en milieu géologique profond. Dans cette étude, les matériaux argileux ont été étudiés particulièrement dans la confection de la barrière du confinement.

#### 1.2.8. Conclusion

Au terme de cette étude bibliographique, nous jugeons utile de faire ressortir en relief les différentes conclusions suivantes :

- ✓ Pour tous les systèmes étudiés, les différents travaux ont mis l'accent sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les propriétés hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.
- ✓ l'adsorption reste un phénomène qui dépend, à la fois, des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant, de la nature de l'adsorbat en termes de pKa, de présence de

groupements fonctionnels, de polarité, de poids moléculaire, de taille ainsi que de la nature de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

- ✓ Même si depuis de nombreuses années l'adsorption des composés phénoliques en phase aqueuse a été largement étudiée, des interrogations subsistent toujours quant au(x) phénomène(s) prépondérant(s) qui explique(nt) les performances de certains supports adsorbants comme les CA par rapport à d'autres.
  - Les groupements oxygénés tels que les groupements carboxyliques et hydroxyles peuvent inhiber l'adsorption du phénol en augmentant l'affinité de l'adsorbant pour l'eau où les groupements carboxyliques du support solide semblent avoir un effet positif sur l'adsorption des molécules aromatiques.
  - L'adsorption de molécules aromatiques sur un support adsorbant comme le charbon actif a été mise en évidence à travers de nouvelles interactions dispersives entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique et les électrons  $\pi$  du graphène (« interactions  $\pi$  - $\pi$  ») ainsi que des interactions électrostatiques (répulsives ou attractives) lorsque la molécule est chargée (pH > pKa).
  - Les interactions avec « l'effet solvant » ont été mises en évidence pour expliquer la rétention des molécules de composés phénoliques sur le support adsorbant.
  - La présence des substituants supplémentaires sur la molécule de phénol peut avoir une influence directe sur les capacités d'adsorption de l'adsorbant. L'adsorption augmente au fur et à mesure que le nombre de substituants sur le noyau aromatique augmente
  - La co-adsorption de toutes ces argiles intercalées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs en poudre commerciaux utilisés à titre comparatif jusqu'ici.
  - La majeure partie des molécules tensioactives, au pH du milieu, s'adsorbe sous forme d'espèces neutres et dépendent du type et des conditions de l'intercalation.
  - La réactivité des polluants organiques utilisés varie en fonction de l'agent intercalant et de la nature des chaînes hydrocarbonées co-insérées. dans les supports COIMP.
  - Cette efficacité dépend donc de la nature de la chaîne hydrocarbonée et non pas de la surface spécifique comme dans le cas du charbon actif (Plus la chaîne

hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie de l'adsorbant sont élevées).

- L'hydrophobie des matrices COIA s'explique par les différentes orientations des molécules hydrocarbonées de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation.
- Les complexes organo- inorgano-montmorillonites sous forme de poudre (COIMP) sont plus performants que les complexes organo-montmorillonites argileux (COMP) et les inorgano-montmorillonites (CIMP). Ils représentent une catégorie de matrices adsorbantes destinées essentiellement aux traitements des eaux par adsorption.
- l'adsorption des composés aromatiques tels que ceux à base du phénol est gouvernée principalement par une interaction de type donneur-accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface du CA. Ce mécanisme implique que les groupements carbonyles jouent le rôle de donneurs d'électrons et le noyau aromatique du phénol le rôle d'accepteur.
- l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels, polarité, poids moléculaire, taille, ...) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).
- D'autres interactions de types dispersives entre les électrons  $\pi$  du noyau aromatique et les électrons  $\pi$  du graphène « interactions  $\pi - \pi$  » et interactions électrostatiques (répulsives ou attractives) ont été mises en évidence dans certaines études liées à l'adsorption de molécules phénoliques sur le charbon actif pour des valeurs de  $\text{pH} > \text{pKa}$ .
- Mise en évidence de l'influence de six paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses) mesurée par le coefficient de partage octanol/eau, l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique, la taille et la configuration de la molécule, sa tendance à s'oligomériser et le pH de la solution.
- la structure du charbon joue un rôle non négligeable dans l'adsorption des composés phénoliques. Les pores les plus étroits sont des sites de plus grande énergie et sont donc ceux qui adsorbent préférentiellement les molécules phénoliques aux plus basses concentrations.

**CHAPITRE 2**  
**MATERIEL ET METHODES**

## CHAPITRE 2

### MATERIEL ET METHODES

#### 2.1 Méthodologie générale

Ce chapitre décrit, dans un premier temps et d'un point de vue physico-chimique, le protocole de synthèse des poudres de géomatériaux hybrides renforcées ainsi que les matériaux entrant dans leurs compositions (argile pontée organophile et charbon actif).

La sorption du 2-nitrophenol 2-NP et 4-nitrophénol 4-NP sur les propriétés de tous ces supports solides préparés est étudiée. Il est clair que la connaissance des différentes propriétés des matériaux préparés est d'une importance capitale car elle permet d'anticiper sur leur comportement dans les différents tests de sorption.

Le but de ce chapitre est donc de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présenterons, en premier lieu, les techniques de préparation des supports adsorbants (argiles modifiées, géomatériaux hybrides, charbon actif végétal commercial) ainsi que les techniques de caractérisation des différents solides préparés.

Ainsi donc, les différents matériaux préparés sont caractérisés sur cinq plans différents :

- \*Sur le plan chimique (pHpzc, zétamétrie) afin de déterminer les charges de surface à différents pH.
- \*Sur le plan minéralogique (Diffractométrie DRX afin de déterminer la composition minéralogique et la cristallinité ; Microscopie MEB pour examiner l'état de surface, ...etc),
- \* Sur le plan stabilité thermique (Analyse thermique ATD/TG),
- \* Sur le plan spectroscopique (Spectroscopie IRTF dans le but de connaître les groupements fonctionnels, ..., etc.)
- \*Sur le plan physique et textural (Analyse granulométrique par laser, Surface spécifique par la méthode de BET) afin de déterminer certains paramètres spécifiques.

Dans un deuxième temps, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les tests de sorption du 2-NP et/ou 4-NP sur les cinq supports adsorbants utilisés que nous présenterons dans la section suivante.

Les conditions de réalisation des essais cinétiques et des isothermes à l'équilibre aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires seront ensuite présentées.

Les solutés utilisés 2-NP et 4-NP ont été analysés et quantifiés, aux longueurs d'onde appropriées, en utilisant la méthode de dosage des solutés utilisés en l'occurrence la spectrophotométrie UV-VIS.

## 2.2. Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude sont, une argile modifiée notée COIM-Al, un charbon actif commercial CAP d'origine végétal) et trois formulations différentes d'un nouveau géomatériau hybride symbolisées par F10%, F50% et F90%.

### 2.2.1. Complexe Organo-Inorgano Montmorillonite

La matrice COIM-Al appelée Complexe-Organo-Inorgano Montmorillonite est synthétisée à partir d'une bentonite (gisement Roussel-Maghnia- Algérie) fournie par ENOF dont les caractéristiques ont été déjà décrites précédemment [64].

La procédure suivie dans la synthèse de plusieurs lots de la matrice adsorbante COIM-Al est optimisée antérieurement dans notre laboratoire. Elle consiste à titrer, à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant avec un débit de  $8,1 \text{ mL.mn}^{-1}$ , des suspensions (0,5%) de montmorillonites intercalées initialement à l'aluminium (désignés aussi par complexes inorgano-montmorillonites en poudre CIM) par les mêmes solutions de CTAB selon un rapport CTAB/CIM choisi. L'homogénéisation de chaque suspension est assurée grâce à une agitation mécanique en utilisant une tige en verre [28, 161].

A la fin de la titration, les mélanges sont maintenus en agitation pendant encore 3 heures. Les suspensions finales obtenues sont filtrées puis lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'excès de tensioactif qui apparaît sous forme



de mousse. Les conditions de préparation de ces complexes COIM-Al sous forme de poudre sont les suivantes :

- Rapport CTAB/CIM = 5 mmol.g<sup>-1</sup>.
- Concentrations des suspensions CIMP = 0,5 % (en poids).
- Concentrations initiales des solutions CTAB : C<sub>0</sub> = 2 g.L<sup>-1</sup>.

### 2.2.2. Charbon actif végétal en poudre CAP

Le charbon actif végétal en poudre CAP utilisé au cours de cette étude dans l'élaboration du géomatériau hybride est un produit commercial fourni par Aldrich (pureté, 90%). Il est utilisé sous forme d'une poudre finement divisée (taille inférieure à 20 µm) et se caractérise par une structure microporeuse.

Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.1 suivant :

Tableau 2.1 : Propriétés physicochimiques du charbon actif végétal utilisé

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	PIE (mV)	pH <sub>PZC</sub>	Taille des particules (µm)
950	-33	5,6	< 20µm

### 2.2.3. Géomatériaux hybrides

Trois formulations différentes d'un nouveau géomatériau hybride sont préparées en mélangeant des portions d'argile modifiée COIM-Al et de charbon actif.

L'objectif principal étant de marier et d'associer les propriétés que possède chaque fraction constituante de la matrice solide hétérogène.

- Les propriétés mécaniques sont apportées par les deux supports COIM-Al et CAP.
- Les propriétés de sélectivité envers la sorption des molécules apolaires sont apportées par le charbon actif.
- L'hydrophobicité du géomatériau est apportée par les supports COIM-Al.

L'ensemble des protocoles de synthèse de ces matériaux est représenté dans l'organigramme de la Figure 2.1 ci-après :

Pour optimiser la formulation adéquate du géomatériau hybride, nous avons préparé trois mélanges différents en associant, en milieu aqueux, les deux fractions selon trois rapports massiques ( $r = \text{COIM-Al/CA}$ ) = 10, 50 et 90% symbolisés respectivement par F10%, F50% et F90%.

Ces différents mélanges sont soumis à des homogénéisations à vitesse modérée en utilisant un agitateur magnétique (modèle IKA RH- KT/C) pendant une durée de 48 h. Toutes les formulations solides préparées ont été soumises à une succession d'opérations suivantes :

- Séparation par filtration sous vide,
- Lavages successifs à l'eau distillée (plusieurs fois),
- Séchage à 40 °C pendant au moins 72 h,
- Homogénéisation par broyage,
- Récupération dans des flacons avant utilisation et protection contre la lumière et toutes autres éventuelles contaminations extérieures

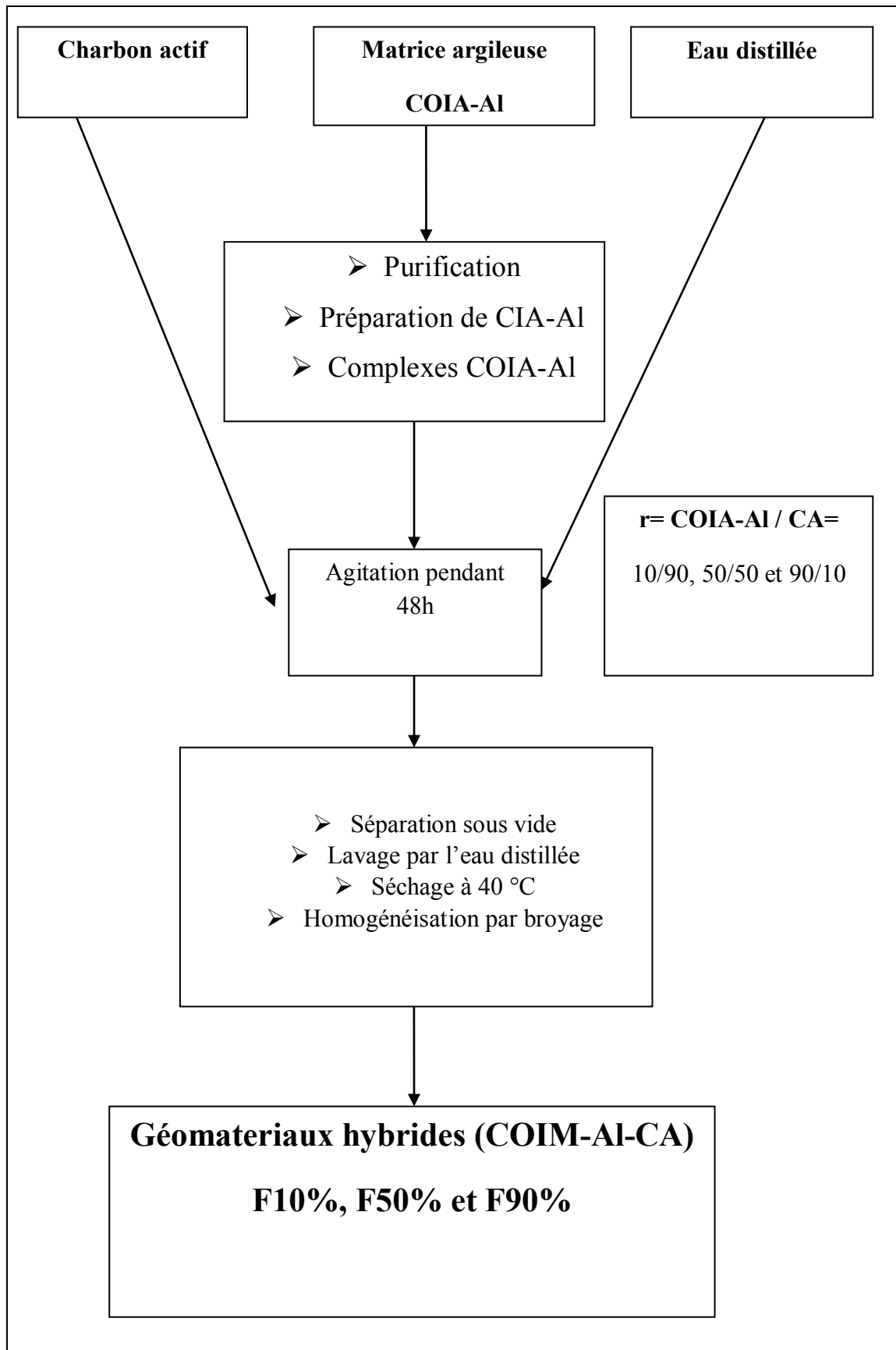


Figure 2.1 : Organigramme montrant les étapes de préparation du géomatériau hybride

## 2.3. Caractérisation des sorbants solides

### 2.3.1. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique s'effectue généralement grâce à la diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci permet, non seulement, d'identifier les phases minérales qui la constituent, mais aussi, de déterminer la distance basale interfoliaire notée  $d(001)$  des minéraux phyllosilicatés.

Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Ainsi donc, chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. La longueur d'onde de ces rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.

Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire un flux très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

L'appareil que nous avons utilisé est un diffractomètre de rayons X de type Siemens D5000 (rayonnement ( $\lambda$ , Cu.K $\alpha$ ); monochromateur arrière en graphite) couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La tension utilisée est de 30 kV et l'intensité est de 20 mA.

### 2.3.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Celles-ci sont analysées par différents détecteurs et permettent de reconstruire une image de la surface en trois dimensions.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique qui est basé

sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétrodiffusés permet de reconstituer l'image de l'objet.

Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 30 000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type JEOL JSM-6360L.

### 2.3.3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète celle de la diffraction des rayons X.

Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ( $\nu = 1/\lambda$ ) compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "BRUKER Tensor 27 Spectrophotomètre".

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. La préparation de la pastille consiste à diluer la poudre de l'échantillon dans du KBr (90% KBr et 10% échantillon à analyser) afin d'atténuer les pertes en énergie.

### 2.3.4. Propriétés acido-basiques de surface (pHpzc)

Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de sorption.

Le principe de mesure du pH<sub>PZC</sub> repose sur l'établissement d'un équilibre entre la surface du solide et la solution. Le pH<sub>pzc</sub> correspond alors au pH de la solution pour laquelle il n'y a pas eu d'évolution (pH devient constant).

La détermination de la charge de surface est réalisée en utilisant l'équation suivante [162]:

$$Q = \frac{C_b - C_a + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]}{m} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Où :

Q : charge de surface en mol.g<sup>-1</sup>.

Ca : quantité d'acide ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L<sup>-1</sup>.

m : masse d'adsorbant en g.

Les concentrations de [OH<sup>-</sup>] et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] ont été déterminées comme suit :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$[\text{OH}^-] * [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

### 2.3.5. Mesure de la surface spécifique (BET)

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption de gaz (isothermes en multicouches) qui a été développée par BRUNAUER EMETT et TELLER en 1939 [163].

Les mesures sont réalisées avec un appareil de marque Quantachrome de type NovaWin2. Avant chaque essai, les matériaux subissent un dégazage préalable à 200 °C sous une pression P < 10<sup>-4</sup> Torr pendant une durée de 6 heures.

### 2.3.6. Zétamétrie

Le principe de la zétamétrie est de provoquer le déplacement de particules en suspension sous l'action d'un champ électrique. Les potentiels électrocinétiques des différentes suspensions étudiées ont été mesurés à l'aide d'un zétaphoremètre IV, modèle Z4000 (CAD Instruments), équipé d'un microscope NIKON MTV 1802 CB.

Les données sont traitées par un logiciel d'acquisition de données et de traitement d'image ZETAWIN.

Ce logiciel permet, à partir du déplacement des particules du solide dans un champ électrique, de déterminer leur mobilité et ensuite de calculer le potentiel de la particule

(potentiel zêta) corrigé par la température et la conductivité à l'aide des équations de Henry et d'OHSHIMA [164].

La conductivité et la température sont déterminées par des électrodes en quartz incorporées à la cellule de mesure.

#### 2.3.7. Analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)

Cette technique permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé sous atmosphère contrôlée. Les températures auxquelles la masse d'un produit est modifiée par le départ d'un composant volatil sont mises en évidence (départ de l'eau, réaction chimique, ..., etc.).

Dans cette technique, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 500 °C avec un gradient thermique égal à 10 °C par minute.

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type SETARAM MTB avec une précision de  $10^{-8}$  g. Il permet de travailler dans un domaine de température allant de 27 à 500 °C.

#### 2.3.8. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique des supports adsorbants est déterminée par diffraction laser à l'aide du granulomètre CILAS 1190 SEC.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule.

#### 2.4. Tests de sorption des nitrophénols

Les capacités de sorption de l'argile modifiée, charbon actif et trois géocomposites, représentant la nouvelle génération des géomatériaux hybrides, ont été examinées lorsqu'on met en contact ces supports avec le 2- et/ou le 4-NP

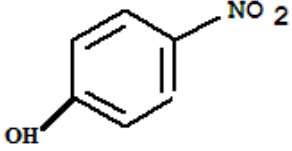
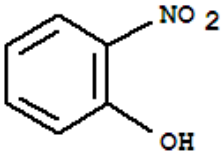
Nous jugeons utile de rappeler que le choix de ces deux polluants organiques (choisis comme modèles de polluants organiques) de justifier à cause de leurs fréquences dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimiques, pharmaceutiques, papetières, plastiques, agroalimentaires, ..., etc.), lixiviats, eaux de surface et souterraines.

De plus, les recherches faites sur la destruction et dégradation des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique comme les composés nitrophénoliques.

Les propriétés physicochimiques de ces deux adsorbats sont regroupées dans le Tableau 2.2 suivant :



Tableau 2.2. Caractéristiques des adsorbats étudiés

	4-Nitrophenol	2-Nitrophenol
Structure Chimique		
Masse Moléculaire (g/mole)	139,11	139,11
$\lambda_{\max}$ (nm)	315	352
Densité	1,27	1,26
pKa	7,13	7,18
S (g L <sup>-1</sup> )	16	1,7
Log K <sub>ow</sub>	1,91	1,79
Température de fusion (°C)	111 à 116	45
Caractère donneur-accepteur	attracteur	attracteur

### 2.4. 1. Préparation des solutions

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique.

Les solutions des adsorbats 4-NP (Merck, 99%.) et 2-NP (Fluka, 98%) utilisés sont préparées avec une eau distillée en tenant compte de la solubilité de chaque produit. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées aux mêmes pH. La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV-visible dont l'appareillage est décrit dans la section suivante.

### 2.4.2. Spectroscopie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour déterminer les différentes concentrations de 4-NP et 2-NP est un « Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV-VIS spectrophotometer ».

Pour toutes les analyses, nous avons utilisé les mêmes cuves en quartz d'épaisseur ( $l=1\text{ cm}$ ). Les longueurs d'ondes maximales d'absorption de ces deux solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photodégradation.

Au préalable, des courbes d'étalonnage ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque micropolluant.

Les différentes valeurs des longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{\text{max}}$  et des constantes d'absorptivité sont regroupées dans le Tableau 2.3 suivant :

Tableau 2.3 : Constantes d'absorptivité à différentes  $\lambda_{max}$  des deux adsorbats utilisés

<i>Adsorbat</i>	$\lambda_{max} = 315 \text{ nm}$	$\lambda_{max} = 352 \text{ nm}$
4-Nitrophenol	0,069	0,04
2-Nitrophenol	0,034	0,014

Les courbes d'étalonnage des adsorbats utilisés dans l'eau distillée aux différentes  $\lambda_{max}$  sont données dans la partie Annexe (APPENDICE B).

## 2.5. Etude de sorption

### 2.5.1. Généralités

En général, tout phénomène de sorption d'un adsorbat sur un support adsorbant dépend de plusieurs facteurs qui sont la température, le pH de la solution, la concentration de la molécule adsorbée, le temps de contact, la force ionique de la suspension ainsi que la quantité et la structure de l'adsorbant utilisé.

L'étude de sorption des deux nitrophénols (4-NP et/ou 2-NP) sur tous les matériaux préparés a été menée en réacteur discontinu appelé aussi système batch. Le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Eutech Instruments pH510 de haute fidélité avec une grande précision. Pour une bonne reproductibilité des résultats, la valeur de chaque point expérimental représente la moyenne arithmétique de trois essais.

Afin de mieux cerner le sujet, nous avons commencé nos essais d'expérimentations par des études cinétiques d'abord en systèmes monocomposés simples suivies par d'autres en systèmes binaires compétitifs.

A ce stade, il est bon de rappeler que l'objectif principal de cette étude cinétique est de déterminer l'état et le temps de pseudo-équilibre de contact adsorbant-adsorbat.

### 2.5.2. Cinétiques de sorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend, non seulement, de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi, de l'interaction adsorbant-adsorbat. Les tests de sorption d'un composé (ou deux composés pour les mélanges binaires) sur un adsorbant nous permettent d'examiner l'influence du temps de contact sur leurs rétentions.

L'opération consiste donc à mélanger des masses constantes d'adsorbant ( $m = 100$  mg) avec des volumes constants de 100 mL d'adsorbat (2-NP ou 4-NP pour les systèmes monosolutés simples) et 100 mL de mélange des deux adsorbats 2-NP et 4-NP pour les systèmes binaires.

Les études concernant la cinétique de sorption ont été menées selon les conditions opératoires suivantes :

- Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques.
- Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.
- La température d'expérimentation : ambiante ( $22 \pm 2$  °C).
- Le pH initial est de ( $5 \pm 0,1$  pour 2-NP) et ( $5,5 \pm 0,1$  pour 4-NP) (acquisition toutes les 5 minutes sur un Spectromètre type "Shimadzu 1700 Pharmaspec " durant 24h, aussi bien pour les systèmes monocomposés simples que pour les systèmes binaires.
- La séparation solide-liquide est assurée grâce à la filtration sur des membranes Sartorius de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ . Les filtrats sont ensuite analysés par spectrophotométrie UV-Visible selon la méthode décrite précédemment.
- Les cinétiques sont modélisées à l'aide du logiciel Origin 8.

La concentration en adsorbat ( $C_e$ ) dans la phase liquide étant connue, la quantité adsorbée ( $q_e$ ) à la surface de l'adsorbant peut être calculée par la relation suivante [165]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq. 2.2}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q$  : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_0$  : la concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$ : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$V$  : le volume du soluté (mL).

### 2.5.3. Isothermes de sorption

#### 2.5.3.1. Systèmes monocomposés simples

La sorption des composés nitrophénolés sur chaque matériau préparé a été étudiée en construisant des isothermes de sorption. Celles-ci représentent la variation de la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre sur le solide ( $q_e$  en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) en fonction de la concentration en polluant ( $C_e$  en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La réalisation de ces expériences a été faite en système discontinu sur batch. Pour chaque adsorbat; une série de flacons sombres contenant différentes masses d'adsorbant (allant de 0.1 à 1 g) mélangées avec des volumes de 100 mL de solution de micropolluant à une concentration égale à  $20 \text{ mg L}^{-1}$ .

L'ensemble est soumis à une agitation à l'aide d'un secoueur mécanique à oscillations de type Edmund Buhler, model SM-30 fonctionnant à une vitesse de 200 coups par minutes ( $\text{cps.min}^{-1}$ ).

Pour chaque prélèvement, la valeur donnée correspond à la moyenne arithmétique de trois mesures.

#### 2. 5.3.1.1. Influence du pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes de sorption des micropolluants organiques sur des matériaux solides. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations.

Le choix de la gamme du pH utilisé (3 ; 7 et 9) est effectué afin d'examiner l'évolution de la sorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde

de sodium 0,01N (Prolabo Normapur) ou de l'acide nitrique 0,01N (Prolabo Normapur) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillations (200 cps.min<sup>-1</sup>) pendant un temps de contact moyen de 24 heures; Celui-ci étant jugé largement suffisant pour atteindre l'état de pseudo-équilibre.

### 2.5.3.2. Systèmes binaires

La sorption compétitive en mélanges binaires (ou en systèmes multicomposés) modifie les paramètres des équilibres, relatifs à chaque soluté, obtenus initialement en systèmes monocomposés simples.

L'existence de compétition entre les différents solutés mis en mélange envers les mêmes sites actifs de l'adsorbant entraînerait donc une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule choisie.

Il a été montré et confirmé antérieurement dans plusieurs travaux de notre laboratoire (BOURAS et al., [68]; ZERMANE et al., [70]; CHEKNANE et al., [72]), à travers les différentes études effectuées sur plusieurs couples d'adsorbats (organique/organique) et/ou (organique/inorganique), que la présence du co-soluté organique et/ou inorganique dans le mélange modifie complètement la nature de sorption de l'adsorbat principal cible.

De façon générale, il a été montré que cette sorption dépend essentiellement de deux paramètres importants :

- La nature de l'adsorbant (taille des pores, acidité de surface, potentiel isoélectrique, groupements fonctionnels, ..., etc.),
- Les caractéristiques des solutés en compétition (taille, charge, pKa, polarité, solubilité..., etc.).

Tous les essais réalisés dans nos différents tests de sorption en mélanges binaires, ont été réalisés en examinant les effets du pH, du rapport molaire adsorbat/co-adsorbat et surtout de la nature des solutés en termes de taille, de solubilité de polarité et de structure.

### 2.5.3.2. 1. Cinétiques de sorption en mélanges binaires

Le protocole expérimental utilisé dans le tracé des cinétiques de sorption en systèmes binaires est le même que celui utilisé dans les tests de sorption en systèmes monocomposés simples.

L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant ( $m = 100 \text{ mg}$ ) avec des volumes constants de 100 mL de mélanges binaires (adsorbat/co-adsorbat).

L'ensemble est soumis à des agitations de  $200 \text{ cps.min}^{-1}$  en utilisant le même secoueur à oscillations de type " Edmund Buhler GmbH SM-30".

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 heures. Pour chaque prélèvement, le pH final est contrôlé et le contenu des flacons est filtré sur des membranes de cellulose (porosité  $0,45 \mu\text{m}$ ) de type Sartorius. Les filtrats sont analysés par UV-Visible aux longueurs d'ondes maximales appropriées du 2-NP et/ou 4-NP.

Afin de vérifier des éventuelles compétitions et ou interactions entre les molécules des deux polluants (4-NP et 2-NP) sur chaque support adsorbant, des isothermes de plusieurs mélanges du couple (4-NP/2-NP) ont été réalisées en faisant varier le rapport molaire  $r = \text{adsorbat/co-adsorbat} = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$  allant de 0 jusqu'à 100.

Dans ces tests, nous avons fixé la concentration du polluant principal à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et varié celle du co-polluant.

### 2.5.3.2.2. Isothermes en systèmes binaires

L'étude de l'influence du 4-NP comme co-adsorbat en mélange avec le 2-NP sur le même support adsorbant géomatériau hybride a été effectuée à trois valeurs de pH (3, 7 et 9). Ce dernier est considéré, en effet, comme étant un facteur limitant qui pourrait modifier les propriétés sorptionnelles du support adsorbant.

Pour l'établissement de chaque isotherme d'adsorption en mélanges binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé précédemment dans les différents tests des systèmes monocomposés simples.

Dans toutes nos expérimentations et pour les différents mélanges binaires, nous avons choisi d'étudier les mêmes rapports (au nombre de trois) du couple d'adsorbats  $r = \text{adsorbant/co-adsorbant}$  suivants :  $r = 30/70$ ,  $r = 50/50$  et  $r = 70/30$ .

Afin d'éliminer les éventuelles interférences entre les deux adsorbats mis en compétition et corriger les valeurs des concentrations résiduelles de chaque soluté dans les différents mélanges binaires (4-NP/2-NP) étudiés, nous avons utilisé les équations ci-dessous : (OZDEMIR et al., [166], ZERMANE et al., [70], CHEKNANE et al., [72]).

$$C_4 = \frac{K_{22} d_4 - K_{24} d_2}{K_{44} K_{22} - K_{42} K_{24}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$C_2 = \frac{K_{44} d_2 - K_{42} d_4}{K_{44} K_{22} - K_{42} K_{24}} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Où

$C_4, C_2$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) représentent respectivement les concentrations de 4-NP et 2-NP;

$(K_{44}, K_{42})$  et  $(K_{24}, K_{22})$  représentent respectivement les constantes de calibration de 4-NP ( $\lambda_4 = 315\text{nm}$ ) et 2-NP ( $\lambda_2 = 352\text{ nm}$ ) ;

$d_4$  et  $d_2$  sont les densités optiques aux deux longueurs d'onde  $\lambda_4$  et  $\lambda_2$ .

L'isotherme d'adsorption du soluté en mélange est obtenue donc en traçant la courbe  $Q_e = f(C_e)$

## 2.6. Modélisation des cinétiques de sorption

### 2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle, on suppose que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La constante de vitesse de sorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen.



La loi de vitesse s'écrit donc de la manière suivante

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.2.5}$$

Avec:  $q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  
 $t$ : temps de contact (min),  
 $k_1$ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

### 2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques de sorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{Eq. 2.6}$$

Avec :

$k_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ( $\text{g. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
 $q_e$ : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

### 2.7. Modélisation des isothermes de sorption

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique.

Dans ce qui suit, nous présentons, dans le Tableau 2.4 ci-après, les modèles retenus et utilisés ainsi que leurs formules mathématiques et paramètres caractéristiques.

Tous nos résultats expérimentaux obtenus ont été exploités aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires :

Les différentes formules mathématiques des modèles utilisés sont regroupées dans le Tableau 2.4 ci-après.

Toutes les modélisations des isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples et/ou en mélanges binaires ont été effectuées en utilisant les logiciels Origin (version 8) et/ou STATISTICA. Ces derniers nous ont permis, en effet, de déterminer les ajustements nécessaires qui s'adaptent le mieux à chaque cas étudié.

Tableau 2.4 : Modèles mathématiques utilisés dans l'exploitation des résultats expérimentaux

<i>Modèle</i>	<i>Formule mathématique</i>	<i>Paramètres caractéristiques</i>	<i>Numéro d'équation</i>
<i>Freundlich</i>	$q = K_F C^n$	$K_F, n$	<i>Eq. 2.7</i>
<i>Langmuir</i>	$q = \frac{q_m C_e K_L}{1 + K_L C_e}$	$q_m, K_L$	<i>Eq. 2.8</i>
<i>Langmuir-Freundlich</i>	$q_e = q_{max} \frac{K C^\gamma}{1 + K C^\gamma}$	$K, \gamma$	<i>Eq. 2.9</i>
<i>Toth</i>	$q_e = q_{max} \frac{K C}{[1 + (K C)^\gamma]^{1/\gamma}}$	$K, q_{max}, \gamma$	<i>Eq. 2.10</i>
<i>Redlich-Peterson</i>	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{[1 + \alpha C_e^\beta]}$	$K_{RP}, \alpha, \beta$	<i>Eq. 2.11</i>
<i>Javanovic-Freundlich</i>	$q_e = q_{max} (1 - e^{(-kC)^\gamma})$	$K, \gamma$	<i>Eq. 2.12</i>
<i>Javanovic</i>	$q = q_{max} (1 - e^{KC})$	$Q_{max}, K$	<i>Eq. 2.13</i>
<i>Radke-Prausnitz</i>	$q_e = q_{max} \frac{K C}{[1 + (K C)^\gamma]}$	$K, \gamma$	<i>Eq. 2.14</i>
<i>Langmuir généralisé</i>	$q_{ei} = \frac{q_{max} K_{Li} C_{ei}}{1 + (\sum_{j=1}^N K_{Lj} C_{ej})}$	$q_{max}, K_L$	<i>Eq. 2.15</i>
<i>Scheindorf</i>	$q_i = K_{Fi} C_i \left( \sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{n_i-1}$	$a_{ij}$	<i>Eq. 2.16</i>
<i>Langmuir modifié</i>	$q_{ei} = \frac{q_m K_{L,i} (C_e/\eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} (C_e/\eta_i)}$	$\eta_i$	<i>Eq. 2.17</i>

Le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur les différentes méthodes suivantes:

- Simplexe
- Quasi-newton
- Simplexe et quasi-Newton
- Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- Rosebroock et quasi-Newton.

Comme toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, nous nous sommes proposé de choisir la meilleure convergence du système de résolution. Ainsi donc et pour l'ensemble des résultats obtenus, aussi bien en systèmes monocomposés simples qu'en mélanges binaires, nous avons adopté la méthode basée sur la **régression non linéaire**.

**CHAPITRE 3**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Caractérisation des matériaux hybrides

##### 3.1.1. Observation par le microscope électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée, non seulement, pour examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées, mais aussi, pour avoir plus d'informations sur la nature physique de la surface solide.

Les images obtenues pour les différentes formulations des matériaux hybrides étudiées (**F10%**, **F50%** et **F90%**), sont présentées sur la Figure 3.1 ci-après.

L'examen de ces photos montre les différents phénomènes suivants :

- Les particules du support COIM-Al semblent avoir une morphologie homogène et une distribution bien ordonnée sur les particules du charbon actif sans formation d'agrégats physiques.
- La porosité quant-à-elle semble être bien conservée dans les trois formulations.
- Les matériaux hybrides (formulation F90%) ont une structure similaire à celle des supports COIM-Al.
- La dispersion des particules du charbon dans la structure du matériau hybride semble cependant régulière.

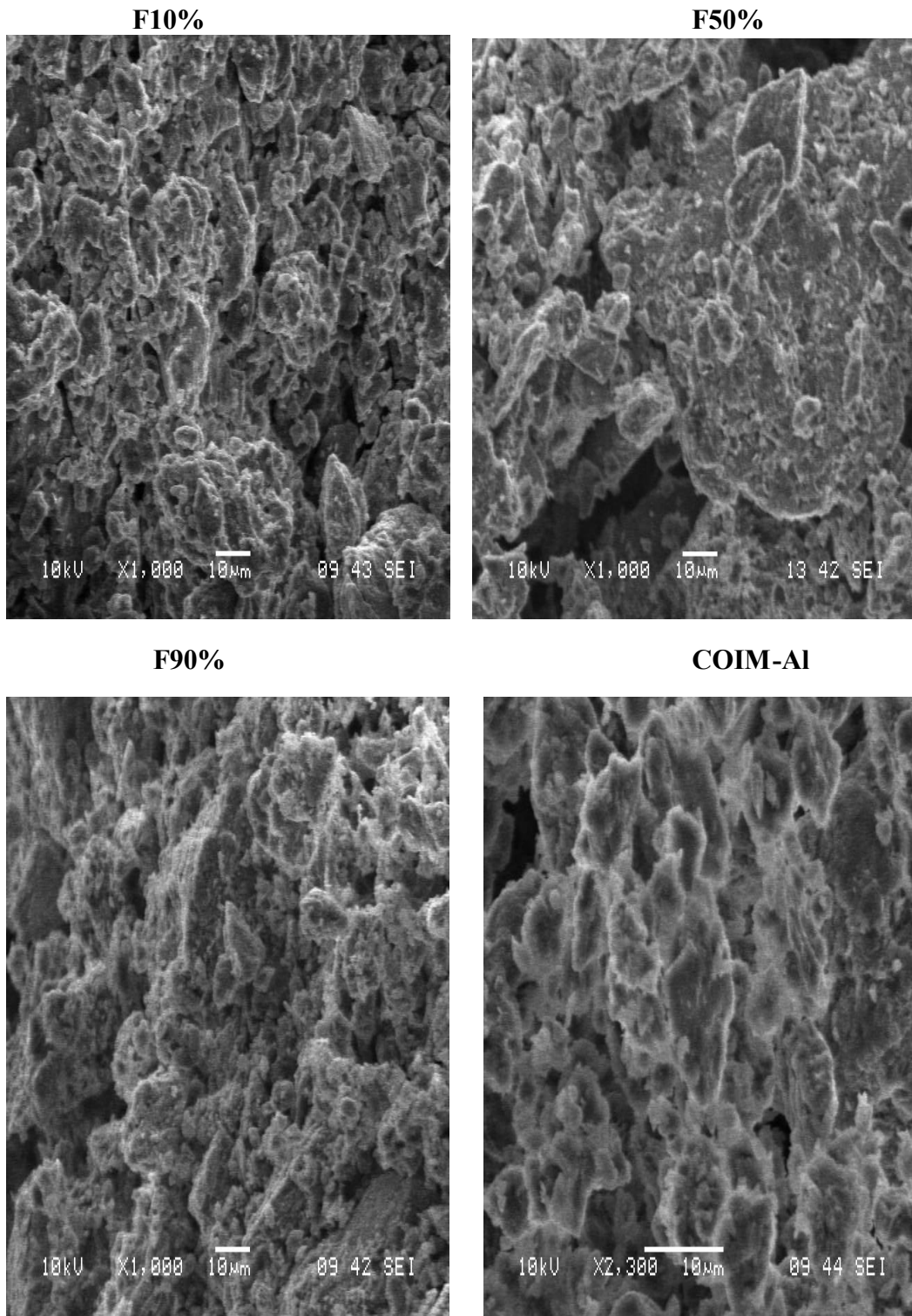


Figure 3.1: Photos MEB montrant la morphologie des différentes formulations des matériaux hybrides préparés

### 3.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des matériaux hybrides, préparés à différentes formulations (F10%, F50% et F90%) sont présentés dans la Figure 3.2 suivante.

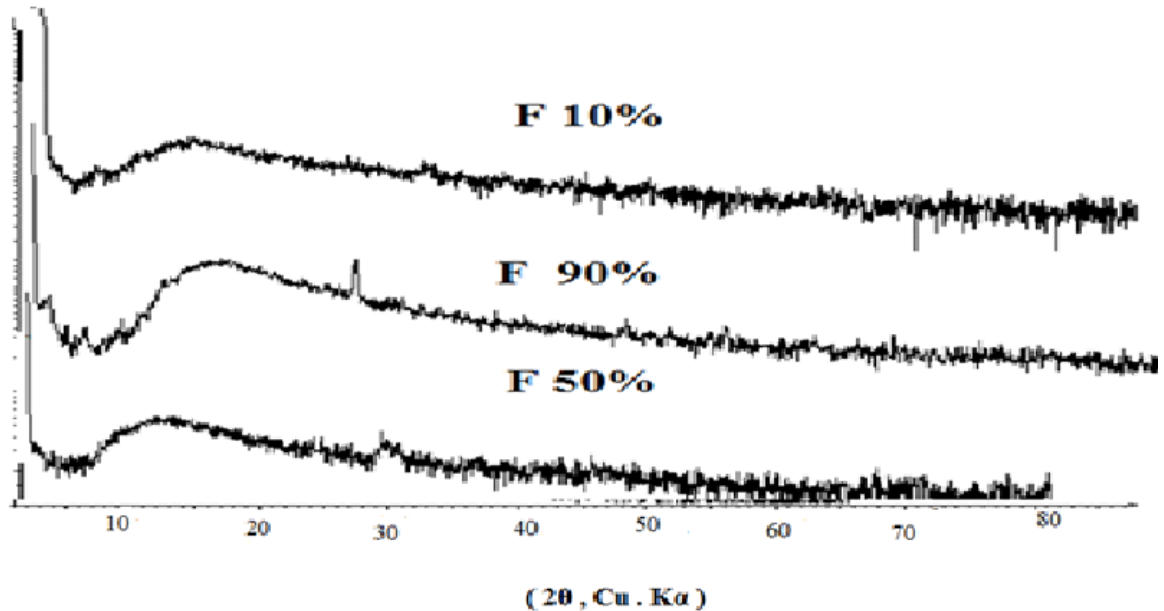


Figure 3.2 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux hybrides préparés

Ces spectres montrent les phénomènes suivants :

-De façon globale, les trois diffractogrammes présentent la même allure et présentent des phases minérales cristallisées notamment aux angles de Bragg  $2\theta = 20^\circ$ .

-La distance basale caractérisant la réflexion d'ordre 001 est la même pour tous les matériaux hybrides F50% et F90% montrant, par-là, l'absence du CA dans les supports. Cette observation était confirmée par la disparition de la raie localisée à  $2\theta = 27^\circ$  dans la formulation F10%.

-L'assemblage des constituants COIM-Al et CA dans les différentes formulations entraîne l'apparition des deux pics situés entre  $2\theta = 20$  et  $30^\circ$ .

En se basant sur ces constatations, nous pouvons conclure qu'il n'y'a pas d'interactions chimiques entre les deux fractions dans les différentes formulations préparées.



### 3.1.3. Mesures texturales (BET)

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote liquide est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux solides divisés telles que les matrices utilisées (COIM-AI, CA, F10%, F50% et F90%).

Les valeurs correspondantes obtenues de tous les matériaux utilisés par la méthode BET sont regroupées dans le Tableau 3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Valeurs des surfaces spécifiques des adsorbants utilisés.

<i>Adsorbants</i>	<i>Surfaces spécifiques (<math>m^2 \cdot g^{-1}</math>)</i>	<i>Volume poreux <math>cm^3 \cdot g^{-1}</math></i>
Charbon actif	950	0,37
COIM-AI	13	0,12
F10%	78	0,17
F50%	66	0,15
%§ F90%	68,574	0,13

Les résultats correspondants (Figure E.1) montrent clairement que le phénomène d'hystérésis observé sur les isothermes type II de F90% est très faible voire négligeable. Ils concordent parfaitement avec ceux observés antérieurement par BOURAS et al. [64,69] dans leurs travaux respectifs.

Ce phénomène peut s'expliquer par le processus de diminution de la condensation capillaire mettant en évidence la présence de pores microporeux parallèles et cylindriques

dans ces solides. Cette proposition a été déjà avancée par SUZUKI et al., [167] sur la caractérisation texturale de leurs différents supports argileux modifiés.

Les surfaces mesurées par adsorption d'azote (exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) correspondent aux surfaces externes car les molécules d'azote n'ont pas accès aux espaces interfoliaires des complexes COIM-Al où les micropores sont déjà obturés par les longues chaînes hydrocarbonées de CTA.

Pour en revenir à la comparaison des valeurs obtenues à différentes formulations du géomatériau hybride, il ne semble pas exister entre ces chiffres de différences très significatives ( $S_{F10\%} = 78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_{F50\%} = 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $S_{F90\%} = 68 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Nous pouvons donc déduire que la présence du CA dans la formulation du géomatériau ne réduit pas ces propriétés physiques. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement par HOUARI [168].

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote obtenues sont données dans la partie Annexe (APPENDICE E).

#### 3.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Vu la similitude entre les différents spectres IRTF, nous nous sommes limités à présenter uniquement les spectres IRTF du matériau hybride (formulation F90%) avant et après sorption du 4-NP et/ou 2-NP en systèmes monosolutés simples et en mélanges binaires (Figure 3.3).

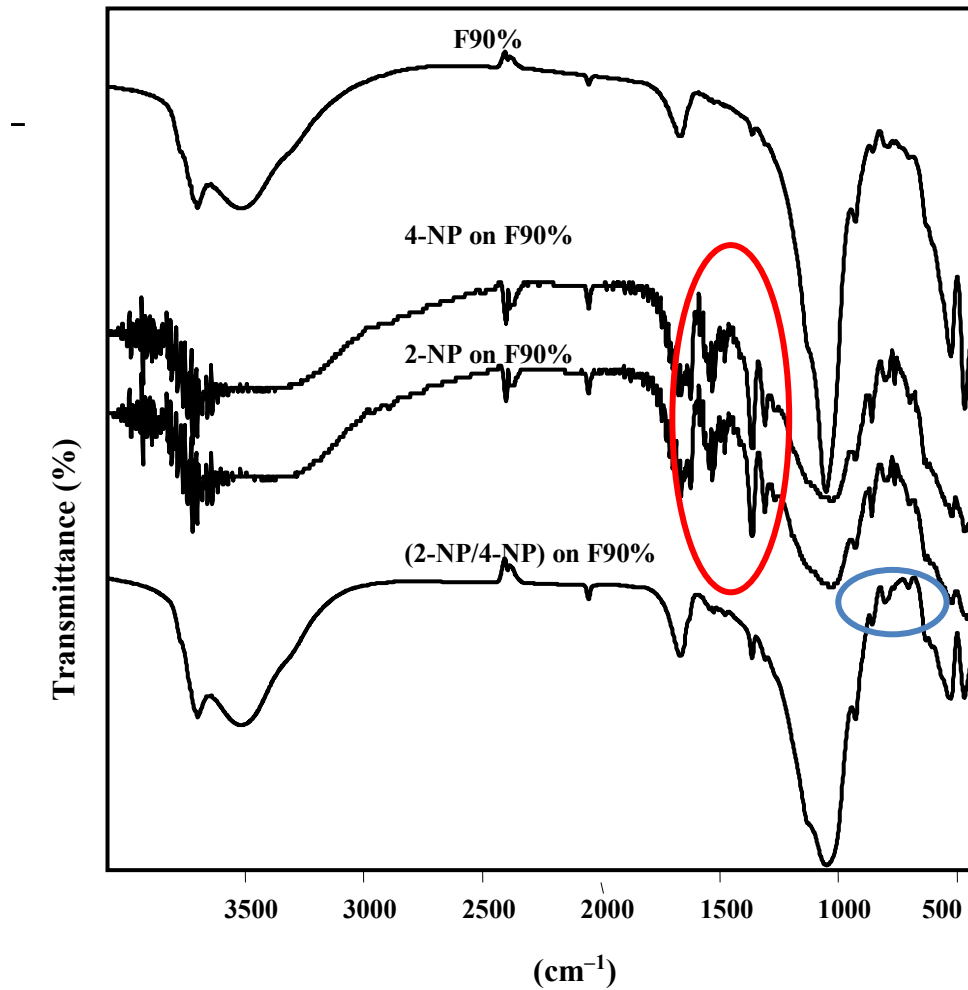


Figure 3.3 : Spectres IRTF de géomatériau hybride F90% avant et après sorption des nitrophénols utilisés.

L'analyse par la spectroscopie IRTF montre clairement des modifications dans les bandes d'absorption confirmant réellement la présence des molécules nitrophénolées (4-NP et/ou 2-NP) sur le matériau hybride F90%. En effet, ces spectres IRTF montrent les phénomènes suivants :

- Apparition de nouveaux pics situés entre 1300-1600 cm<sup>-1</sup>, caractérisant les vibrations de valence attribuées aux liaisons (C = O et C = C) des composés aromatiques.

- Elargissement de la bande localisée entre 700-750  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de déformations du noyau benzénique du nitrophénol.
- Les bandes observées à 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence des groupements OH [169].
- Intensification des pics localisés à 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si – O caractéristique des aluminosilicates [170].

Tous ces phénomènes montrent bien la rétention des molécules des solutés (2-NP et/ou 4-NP) sur le géomatériau hybride F90%. Ils confirment aussi les résultats de sorption que nous présenterons un peu plus loin dans la section résultats et discussion.

### 3.1.5.Zétamétrie :

Pour plus d'informations sur les propriétés de surface, nous avons effectué une série de mesures de potentiel  $\zeta$  sur les suspensions des différents matériaux adsorbants utilisés.

Les résultats expérimentaux du potentiel électrocinétique des différentes suspensions étudiées sont donnés dans le Tableau 3.2 suivant.

Tableau 3.2 : Potentiel Zeta des différents adsorbants étudiés.

<i>Adsorbants</i>	<i>Potentiel Zéta (mV)</i>
Charbon actif	-33
COIM-Al	+38,38
F10%	+9,99
F50%	-
F90%	+21,75

L'examen de ce Tableau montre que les valeurs du potentiel zêta  $\zeta$  sont positives pour les différentes formulations préparées.

L'ajout du charbon actif ( $\zeta = -33$  mV) dans le mélange avec le support COIM-Al ( $\zeta = +38,38$  mV) semble affecter complètement les charges de surface de ces trois géocomposites.

En effet, une augmentation de quantité du CA dans la formulation F90% par exemple entraîne une diminution de son potentiel zêta de  $+38$  mV à  $+22$  mV mais qui reste toujours positive.

### 3.1.6. Point de charge nulle (pHpzc)

Le titrage acide-base fournit une information macroscopique sur la charge de surface; il révèle, non seulement, la manière par laquelle la charge protonique de surface varie avec le pH, mais aussi, le pH pour lequel la charge protonique devient nulle.

Ainsi donc, le signe de la charge varie avec le pH pour chaque suspension étudiée. Le pHpzc ne signifie pas qu'il y a absence de charges, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives [171].

Ces charges deviennent négatives à des valeurs de  $\text{pH} > \text{pHpzc}$  et positives pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pHpzc}$ .

Les résultats de l'évolution du pHpzc des cinq suspensions d'adsorbants préparés en fonction du pH sont représentés sur la Figure 3.4 ci-après.

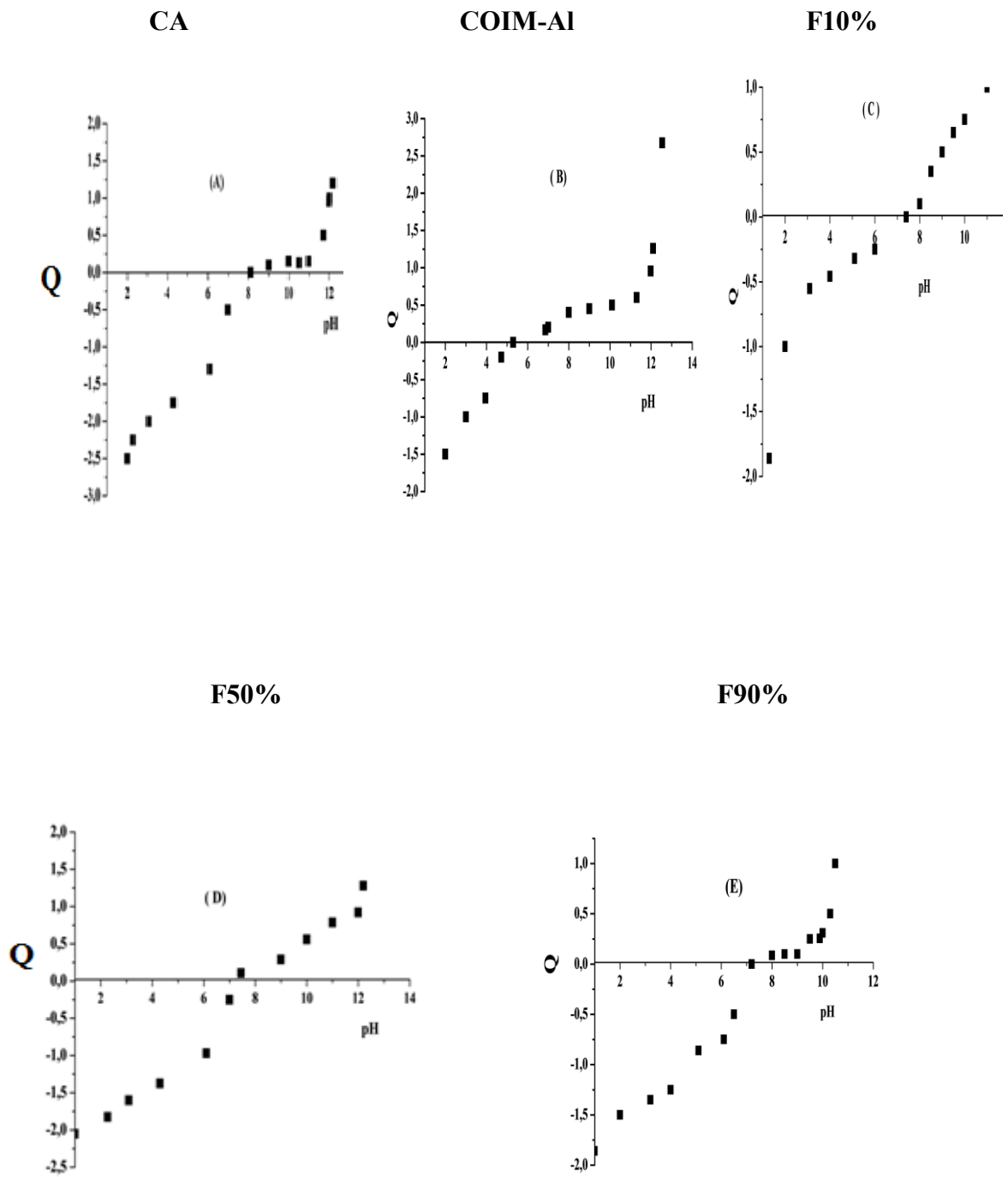


Figure 3.4 : Evolution de charge de la surface des adsorbants en fonction du pH

Les calculs des  $pH_{pzc}$  ont été effectués en se rapportant aux équations définies précédemment. Les points de charge nulle apparents ont été déterminés à partir des courbes dont les valeurs correspondantes sont données dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Valeurs des  $pH_{pzc}$  des différents solides adsorbants

<i>Adsorbants</i>	<i><math>pH_{pzc}</math></i>
CA	8,1
COIM-Al	5,3
F10%	7,52
F50%	7,45
F90%	7,23

### 3.1.7. Analyse thermique

#### 3.1.7.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, ou une variation de volume, ..., etc.

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température.

Vu la similitude entre les différentes courbes, nous nous limiterons à présenter uniquement la courbe thermogravimétrique (ATG) du géomatériau F90% allant de 0 jusqu'à 500 °C avec un gradient thermique de 10 °C/minute.

Les résultats correspondants obtenus sont donnés sur la Figure 3.5 :

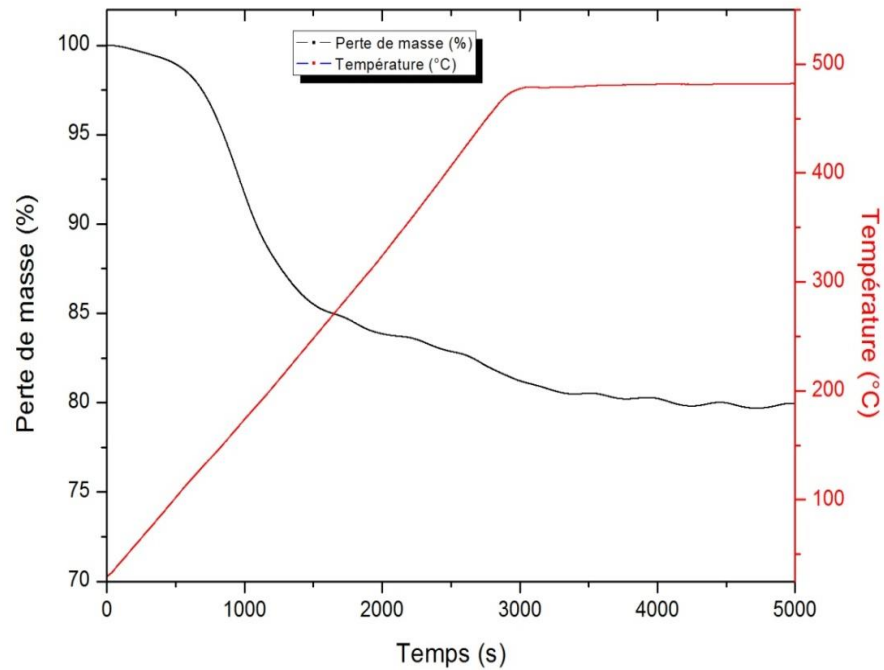


Figure 3. 5: Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) du F90%

La courbe relative à la Formulation F90% présente un seul palier relatif à la perte de masse endothermique qui s'étend entre 100 à 250 °C.

La première perte de masse observée dans les échantillons F90% correspond, en général, à la déshydratation (élimination des molécules H<sub>2</sub>O à partir de 100 °C) pour suivie par une déshydroxylation (élimination des ions OH<sup>-</sup>) du geomatériau hybride [172].

Les pertes de masse totales enregistrées à 475 °C à cette élimination est de l'ordre de 20,30 %. Plusieurs études similaires sur des matériaux argileux d'origines différentes ont montré que la déshydroxylation des feuillets s'étend entre 400 et 500 °C, ( KHALAF et al., [57], [173] ).



### 3.1.7.2. Analyse thermique différentielle (DTG)

L'analyse thermique différentielle consiste à suivre en continu la variation de la dérivée de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle nous permet de connaître la température maximale où se passe la réaction de la perte.

Les résultats correspondants sont présentés dans les Figure 3.6 ci-après.

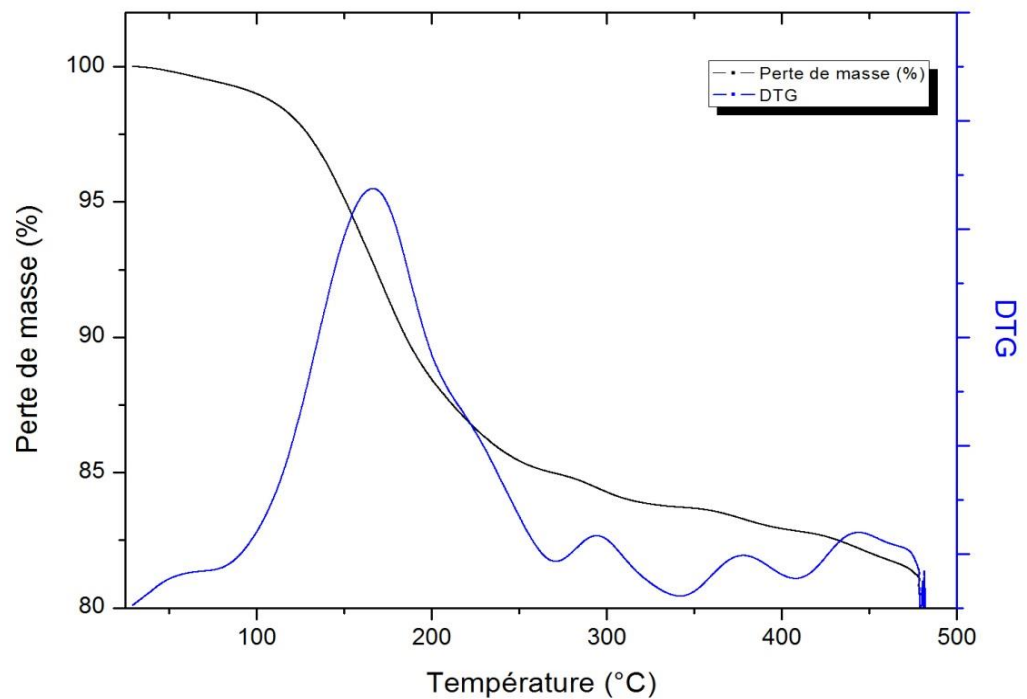


Figure 3.6 : Courbes d'analyses thermiques différentielles (ATD) du F90%

D'après l'allure de cette courbe nous constatons que la température maximale de la réaction de la déshydroxylation endothermique est de l'ordre de 180 °C.

- La destruction des molécules tensioactives CTAB dans F90% est mise en évidence par la bande située à 350 °C, confirmant, par-là, la réelle co-adsorption des chaînes CTAB dans la matrice argileuse COIM-Al.

### 3.1.8. Distribution granulométrique

La courbe de distribution granulométrique par laser de F90% est représentée sur la Figure 3.7 ci-dessous. Celle-ci montre bien qu'il s'agit d'une poudre fine ayant une distribution de taille large et indique un diamètre moyen de chaque matrice correspondant à un volume cumulé 10% ( $d_{10}$ ), 50% ( $d_{50}$ ) et 90% ( $d_{90}$ ) du volume total des particules.

Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 3.4 ci-dessous :

Tableau 3.4 : Paramètres granulométriques caractéristiques de géomatériau hybride F90%

Adsorbant	F90%
$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	< 5 $\mu\text{m}$
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	< 30 $\mu\text{m}$
$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	< 70 $\mu\text{m}$

En se basant sur ces résultats relatifs à la formulation F90%, nous pouvons distinguer deux populations :

- La première dominante dont les particules possèdent un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .
- La deuxième population est de diamètre moyen de 30  $\mu\text{m}$  environ.

De façon globale, le diamètre moyen des particules de géomatériau hybride F90% est de 29  $\mu\text{m}$ .

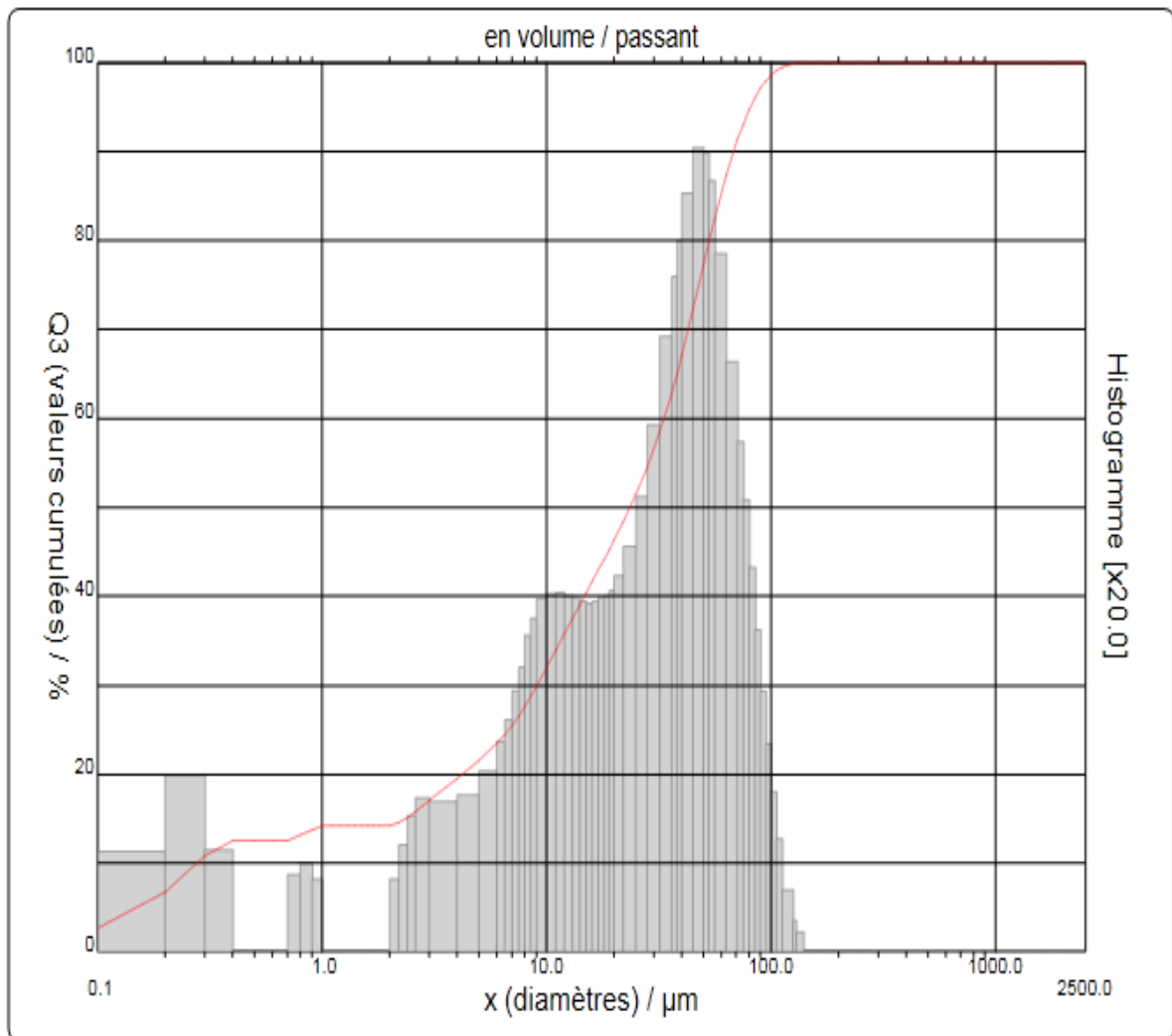


Figure 3.7 : Distribution de taille des particules du géomatériau hybride F90%.

### 3.1. 9. Conclusion

Les matériaux utilisés dans cette présente étude et caractérisées par plusieurs méthodes différentes ont permis de dégager les conclusions suivantes :

- L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des matrices adsorbantes qui ont une morphologie homogène et une distribution bien ordonnée sur les particules du charbon actif sans agrégats physiques.

- L'examen des spectres dans les diffractogrammes montre clairement que l'assemblage de COIM-Al et CA, donne les deux pics situés entre  $2\theta = 20^\circ$  et  $30^\circ$  confirmant les valeurs souvent rencontrées dans la littérature.
- L'analyse texturale par la méthode BET montre que pour l'ensemble des matériaux utilisés il n'existe pas de différences très significatives ( $S_{F10\%} = 78,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $S_{F50\%} = 66,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  et  $S_{F90\%} = 68,57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ).
- Les spectres IRTF montrent clairement des modifications dans les bandes d'absorption du F90% avant et après sorption, confirmant ainsi la présence des molécules nitrophénolées (2-NP et/ou 4-NP) sur le matériau hybride F90%.
- Les mesures de potentiel  $\zeta$  sur les suspensions des différents matériaux adsorbants utilisés ont montré que l'ajout du CA sur les matrices COIM-Al diminue le potentiel zêta de ces dernières, qui baisse de +38 mV à +22 mV pour la formulation F90% et de +38 à +9 pour la F10%.
- Les résultats de l'évolution du pH<sub>pzc</sub> des différentes suspensions d'adsorbants préparés en fonction du pH sont, 7,23 pour F90% ; 5,3 pour COIM-Al et 8,1 pour le CA.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) du F90% indique des pertes de masse totales enregistrées à 475 °C. Le pourcentage de la perte de masse due à cette élimination est de l'ordre de 20,30 %. D'après l'allure de la courbe ATD, il apparaît que la température maximale de la réaction de la déshydroxylation endothermique est de l'ordre de 180 °C.
- L'examen des résultats d'analyse granulométrique par laser a permis de montrer que, les particules de la formulation F90% ont un diamètre moyen de l'ordre de 29  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. Résultats de la sorption

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption de deux nitrophenols (4-NP et 2-NP), deux polluants susceptibles de polluer les eaux, sur CAP (charbon actif en poudre commercial) ; COIM-Al (complexe Organo-Inorgano-Montmorillonite) et COIM-Al-CA (géocomposite hybrides avec des formulations différentes F10%, F50% et F90 %).

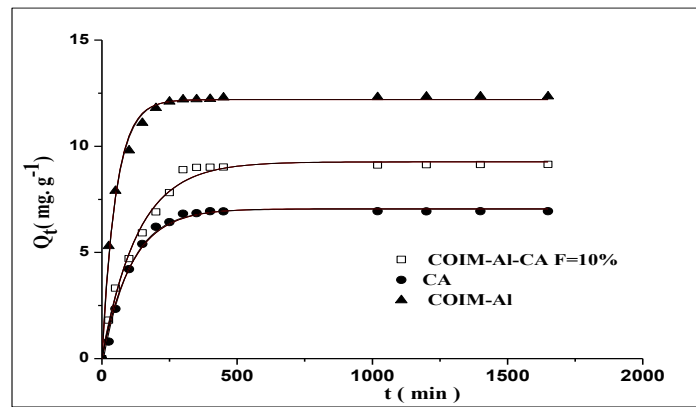
Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour chaque support afin de déterminer les états de pseudo-équilibre d'adsorption et le temps de contact.

#### 3.2.1. Cinétiques de sorption

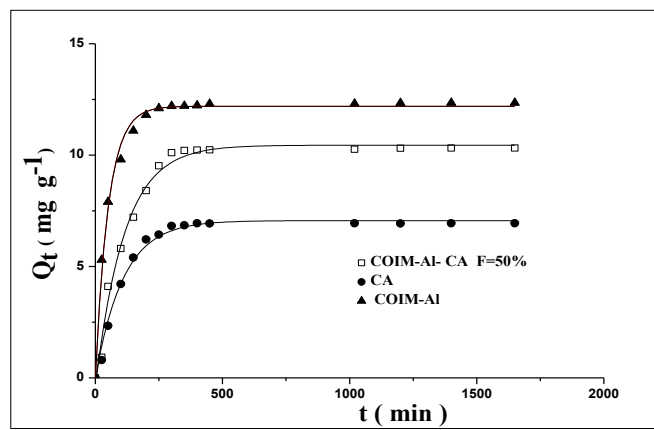
##### 3.2.1.1. Systèmes monocomposés simples

Les cinétiques de sorption montrant les évolutions des concentrations du 4-NP et/ou 2-NP en fonction du temps de contact adsorbant-adsorbat sur CAP; COIM-Al et COIM-Al-CA sont présentées et comparées respectivement sur les Figures 3.8 et 3.9 ci-après. Les concentrations initiales choisies pour les deux solutés sont égales à 20 mg.L<sup>-1</sup>.

## F10%



## F50%



## F90%

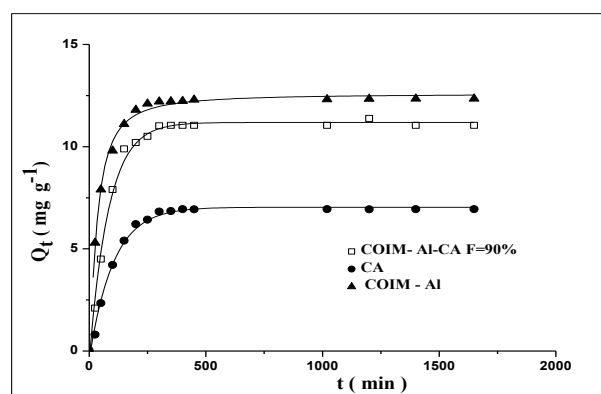
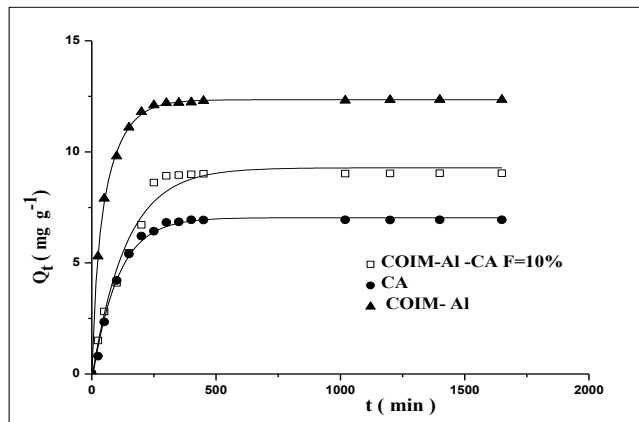
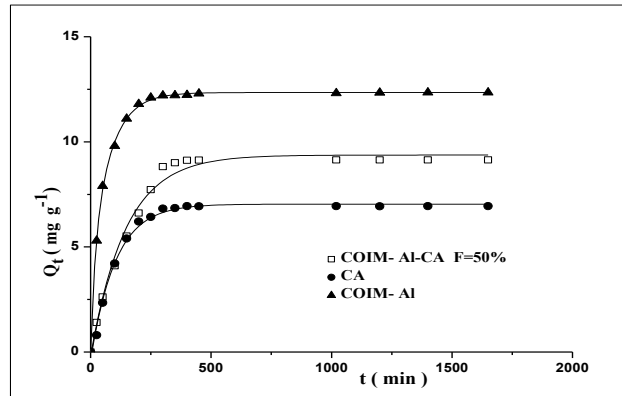


Figure 3.8 : Evolutions des quantités adsorbées du 4-NP en fonction du temps sur les différents supports utilisés

## F10%



## F50%



## F90%

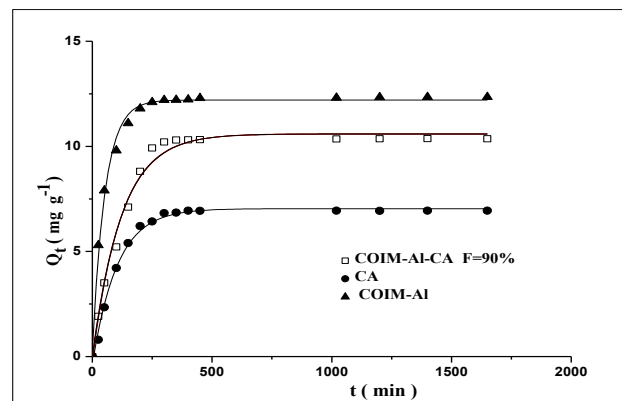


Figure 3.9 : Evolutions des quantités adsorbées du 2-NP en fonction du temps de Contact sur les trois supports utilisés

De façon globale, ces différentes courbes montrent, et de façon très claire, que les rendements d'élimination de chaque adsorbat augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

Ces résultats montrent également que la vitesse d'adsorption des solutés (4-NP et 2-NP) se fait en deux étapes. Elle démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Pour tous les systèmes étudiés, il est apparu qu'un temps de contact de l'ordre de 7 heures est largement suffisant pour atteindre cet état d'équilibre.

Du point de vue efficacité, des différences plus ou moins marquées dans les quantités adsorbées sont observées avec une vitesse d'adsorption nettement plus lente pour charbon actif. Cette différence s'explique par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. Nous constatons également que les quantités adsorbées de 4-NP et 2-NP augmentent lorsque la quantité de COIM-Al augmente dans le matériau hybride. L'étude comparative de toutes ces courbes nous permet de classer les efficacités de ces supports selon l'ordre séquentiel suivant :  $\text{COIM-Al} > \text{COIM-Al-CA} > \text{CA}$ .

A ce stade de notre étude, nous constatons que le géomatériau hybride constitué d'une argile modifiée et de charbon actif réduirait le temps de pseudo-contact par rapport aux deux constituants CA et COIM-Al.

Dans la suite de ce travail, nous nous limiterons à effectuer l'étude de l'adsorption des deux nitrophénols ciblés uniquement sur le géocomposite hybride (formulation F90%). Aussi, nous considérerons qu'un temps de pseudo-équilibre de 600 min est largement suffisant pour tous nos essais d'expérimentations ultérieurs.

### 3.2.1.2. Modélisation des cinétiques de sorption

Plusieurs modèles cinétiques sont disponibles aujourd'hui et permettent, non seulement, de mieux comprendre le comportement des adsorbants vis-à-vis des adsorbats, mais aussi, de bien examiner les mécanismes contrôlant la sorption.



Les données expérimentales de l'adsorption des 2-NP et/ou du 4-NP ont été examinées en utilisant les deux modèles du pseudo-premier et du pseudo second ordre [174].

Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation des adsorbats sur les trois adsorbants pour le pseudo premier et pseudo second ordre sont obtenues par régression non linéaire en utilisant des équations classiques grâce à l'emploi du logiciel Pro ORIGIN 8.

L'ensemble des paramètres cinétiques ainsi que les coefficients d'ajustement déterminés sont dressés dans les Tableaux 3.5 et 3.6.

L'examen de ces valeurs montre que c'est le modèle de pseudo premier ordre qui s'avère le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques de sorption des solutés 4-NP et 2-NP.

En effet, ces résultats ont permis d'effectuer des ajustements avec des coefficients de corrélation compris entre 0,98 et 0,99 pour le modèle pseudo premier ordre et entre 0,91 et 0,96 pour le modèle pseudo second ordre.

Par ailleurs, les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$ , dans le cas du géomatériau hybride F90% sont plus élevées que celles obtenues avec les deux autres matrices.

Tableau 3.5 : Paramètres caractéristiques du modèle pseudo-premier ordre en systèmes monosolutés simples

	<i>Modèle pseudo - premier ordre</i>					
<i>Adsorbants</i>	<b>2-NP</b>			<b>4-NP</b>		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>CA</b>	0,00916	7,0599	<b>0,99</b>	0,00916	7,0599	<b>0,99</b>
<b>COIM-AI</b>	0,01965	12,194	<b>0,99</b>	0,01965	12,194	<b>0,99</b>
<b>F 10%</b>	0,00713	9,29415	<b>0,97</b>	0,99239	9,2618	<b>0,99</b>
<b>F 50%</b>	0,00668	9,38358	<b>0,98</b>	0,00841	10,47573	<b>0,98</b>
<b>F 90%</b>	0,00821	11,5955	<b>0,98</b>	0,01159	11,20697	<b>0,99</b>

Tableau 3.6 : Paramètres caractéristiques du modèle pseudo-deuxième ordre en systèmes monosolutés simples

	<i>Modèle pseudo - deuxième ordre</i>					
<i>Adsorbants</i>	<b>2-NP</b>			<b>4-NP</b>		
	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	Q (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>F10%</b>	9,45 10 <sup>-4</sup>	10,3747	<b>0,90</b>	1,0610 <sup>-3</sup>	10,26858	<b>0,94</b>
<b>COIM-AI</b>	2,4610 <sup>-3</sup>	13,03698	<b>0,96</b>	2,1610 <sup>-3</sup>	13,03698	<b>0,96</b>
<b>CA</b>	3,610 <sup>-5</sup>	7,083	<b>0,99</b>	1,6310 <sup>-3</sup>	7,83415	<b>0,91</b>
<b>F50%</b>	8,58 10 <sup>-4</sup>	10,51826	<b>0,92</b>	1,5510 <sup>-3</sup>	11,6331	<b>0,92</b>
<b>F90%</b>	9,89 10 <sup>-4</sup>	11,74973	<b>0,91</b>	1,6310 <sup>-3</sup>	12,31105	<b>0,91</b>

### 3.2.2. Cinétiques de la sorption compétitive en mélanges binaires

En mélange binaire, il est connu aujourd'hui que la sorption, en milieu aqueux, de deux solutés en compétition sur un même support adsorbant, dépend essentiellement des différentes interactions adsorbats-adsorbant-solvant.

Cette sorption en compétition modifierait donc les paramètres des équilibres, relatifs à chaque soluté, obtenus initialement en systèmes monocomposés simples.

En mélanges binaires (ou en systèmes multicomposés) par contre, l'existence de compétition entre les différents solutés mis en mélange envers les mêmes sites actifs de l'adsorbant entraînerait donc une gêne stérique et/ou électronique selon la nature de la molécule choisie.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisées à effectuer des tests cinétiques en systèmes monosolutés simples à un seul adsorbat (4-NP ou 2-NP). Par la suite, cette étude a été complétée par des tests de sorption en mélanges binaires équimolaires (50% 4-NP et 50% 2-NP). Quoique ce choix est aléatoire, il nous permet, néanmoins, d'examiner les éventuels effets de chaque co-adsorbat sur le temps d'équilibre.

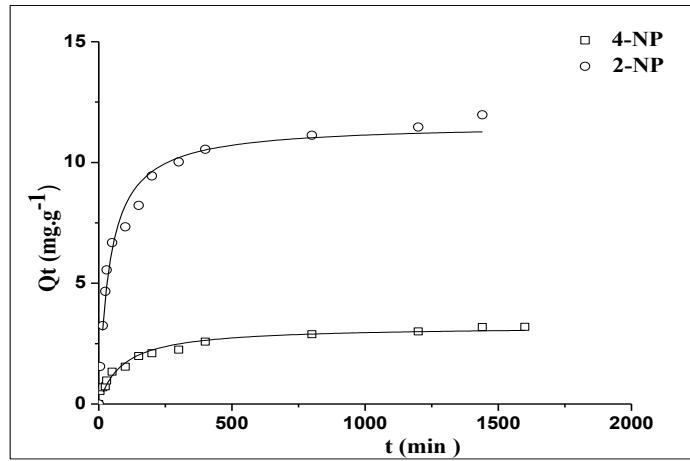
La démarche adoptée pour déterminer le temps de pseudo-équilibre est la même que celle effectuée précédemment en systèmes simples en gardant constants les paramètres suivants :

- Température ambiante ( $22 \pm 2$  °C),
- pH du milieu ( $5 \pm 0,1$ ),
- Vitesse d'agitation ( $200 \text{ cps min}^{-1}$ ).

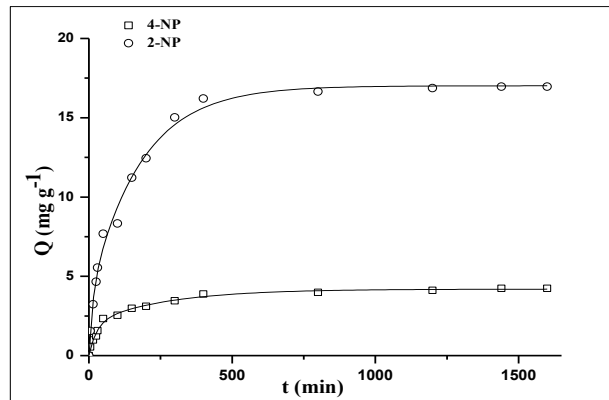
La sorption dans des conditions de traitement d'effluents se fait avec des phénomènes de compétition entre les polluants. Cette étude sur un mélange binaire est d'autant plus importante que les résultats précédents montrent que les deux solutés envisagés sont préférentiellement adsorbés sur matériau hybride préparé.

Sur la Figure 3.10 ci-après, nous présentons les évolutions des quantités adsorbées du 2-NP et 4-NP en mélanges binaires sur les trois formulations F10%, F50% et F90% du géomatériau hybride.

## F10%



## F50%



## F90%

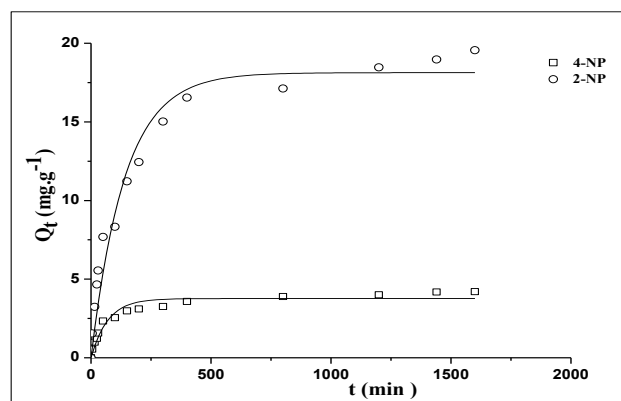


Figure 3.10: Evolution des quantités adsorbées en mélanges binaires sur les trois formulations de géomatériau hybride.

D'une façon générale, toutes les courbes cinétiques présentent les mêmes allures que celles obtenues dans les systèmes monocomposés simples avec des temps de pseudo-équilibre généralement courts.

L'étude comparative de ces courbes cinétiques montre, de façon claire, que les quantités adsorbées de 4-NP ( $Q_e = 3,857 \text{ mg.g}^{-1}$ ) sont plus faibles par rapport à celles obtenues en système monosolutés simples ( $Q_e = 10,234 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Cette diminution peut s'expliquer de la manière suivante : les groupements acides de surface en périphérie des molécules de graphène (CA) ont un effet mésomère attracteur d'électrons qui affaiblit les interactions  $\pi$ - $\pi$  à l'origine du mécanisme de sorption des composés phénolés.

Il semble que la capacité de sorption en mélange ne dépasse pas celles des constituants purs, contrairement à ce que d'autres auteurs ont pu observer pour d'autres mélanges (GARCIA- ARAYA et al., [123]; POLAERT et al., [175]).

De façon générale, les études cinétiques de sorption de ces différents micropolluants sur l'ensemble des matrices adsorbantes indiquent qu'un temps de contact de 700 minutes est largement suffisant pour atteindre un état de pseudo-équilibre. Celui-ci sera maintenu et utilisé pour l'ensemble de nos tests de sorption ultérieurs.

### 3.2.2.1. Modélisation de sorption compétitive

Les différents paramètres cinétiques ainsi que les coefficients de corrélations des deux modèles utilisés, pour la modélisation d'adsorption compétitive en systèmes binaires du couple (4-NP/2-NP) sont exposés dans les Tableaux 3.7 et 3.8 suivants :

Tableau 3.7 : Paramètres caractéristiques de modèle pseudo-première ordre

<i>Modèle pseudo-première ordre</i>						
<i>Adsorbants</i>	<b>2-NP</b>			<b>4-NP</b>		
	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>F10%</b>	0,0189	10,499	<b>0,93</b>	0,0081	2,9196	<b>0,92</b>
<b>F50%</b>	0,070	16,550	<b>0,96</b>	0,060	3,90421	<b>0,94</b>
<b>F90%</b>	0,071	18,129	<b>0,96</b>	0,01434	3,76474	<b>0,94</b>

Tableau 3.8 : Paramètres caractéristiques de modèle pseudo- deuxième ordre

<i>Modèle pseudo-deuxième ordre</i>						
<i>Adsorbants</i>	<b>2-NP</b>			<b>4-NP</b>		
	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>F10%</b>	$2,11 \cdot 10^{-3}$	11,589	<b>0,97</b>	$3,55 \cdot 10^{-4}$	3,213	<b>0,96</b>
<b>F50%</b>	$6,97 \cdot 10^{-3}$	18,06	<b>0,98</b>	$4,16 \cdot 10^{-4}$	4,27735	<b>0,98</b>
<b>F90%</b>	$4,86 \cdot 10^{-3}$	20,043	<b>0,98</b>	$4,52 \cdot 10^{-4}$	4,1432	<b>0,97</b>

L'examen de ces valeurs permet de faire ressortir les phénomènes suivants :

- Les cinétiques de sorption relatives aux deux polluants en mélanges binaires sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre qui semble le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques de sorption du 2-NP et 4-NP par les trois formulations puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,98$ ).

- D'après les résultats obtenus indiqués dans les Tableaux (3.7 et 3.8), nous remarquons que les valeurs de  $q_e$  citées dans ces Tableaux calculées par le modèle de pseudo deuxième-ordre sont très proches de celles déterminées expérimentalement.

Pour le géomatériau hybride F10%, la quantité adsorbée du 4-NP est de l'ordre de 2,91 mg. g<sup>-1</sup> et 3,21 mg.g<sup>-1</sup>.

- Les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$  sont élevées dans le cas de 2-NP que dans celui du 4-NP puisque nous obtenons des valeurs de l'ordre de 0,070 et 0,010 min<sup>-1</sup> respectivement. Ceci indique bien la rapidité de la vitesse de sorption et la meilleure rétention du 2-NP notamment dans les mélanges binaires du couple (2-NP/4-NP).

### 3.3. Isothermes de sorption en systèmes monocomposés simples

Le temps d'équilibre a été choisi sur la base des résultats des cinétiques de sorption de chaque nitrophénol par les différents adsorbants utilisés.

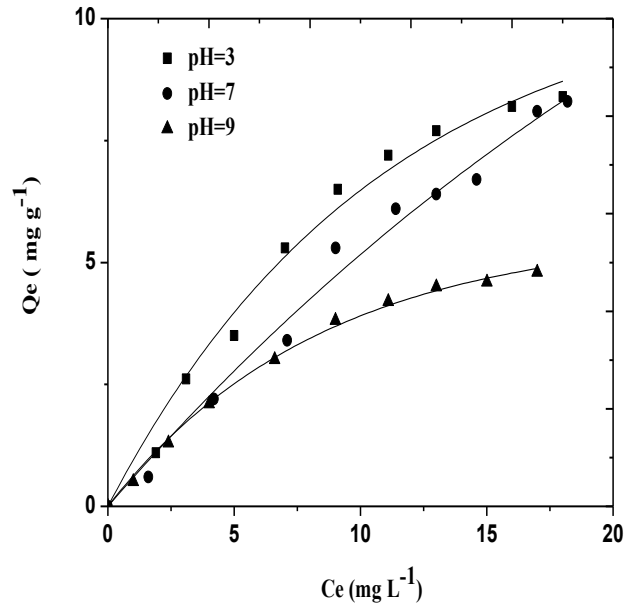
Afin de mieux cerner notre sujet et exploiter encore davantage nos résultats, nous nous sommes proposé d'effectuer des tests de sorption comparatifs sur le géomatériau hybride (F90%) COIM-Al-CA et ses deux constituants CA, COIM-Al séparément.

Dans cette partie, nous nous intéresserons particulièrement à la matrice principale COIM-Al-CA.

#### 3.3.1 Sorption sur charbon actif

Les isothermes d'adsorption du 4-NP et 2-NP sur le charbon actif en poudre commercial sont présentées sur les courbes de la Figure 3.11 ci-dessous.

## 2-NP



## 4-NP

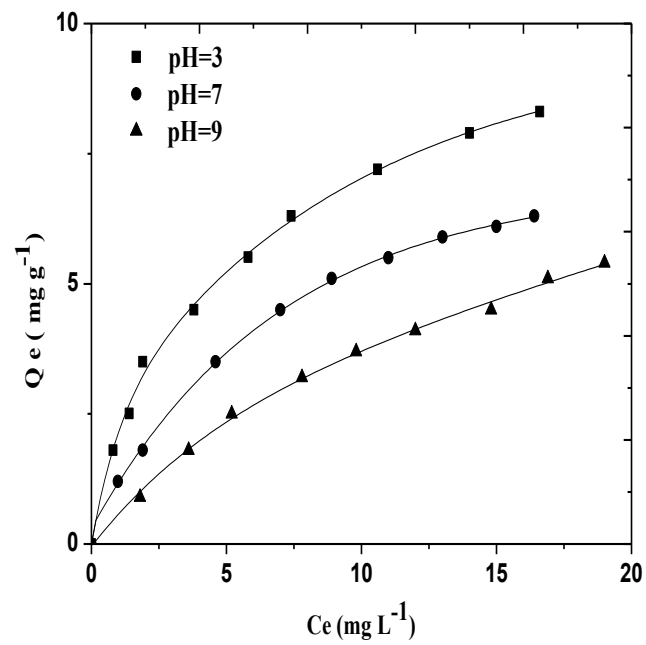


Figure 3.11 : Isothermes de sorption des nitrophénols utilisés sur CA à différents pH



L'examen de ces courbes qu'elles ont des allures classiques de type L caractéristiques d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. Dans de tels supports, la saturation des sites de sorption se fait progressivement dès les faibles concentrations.

La forme de l'isotherme est caractérisée par une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir qui sera abordé plus loin.

Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux (SUN et MEUNIER, [176]). Comme la taille des pores est de l'ordre de celle des molécules des nitrophénols, il n'y aurait pas donc la possibilité de former des couches supplémentaires.

En milieu acide ( $\text{pH} = 3$ ), des quantités de l'ordre de 4 et 4,58  $\text{mg. g}^{-1}$  sont obtenues, à la même concentration résiduelle de 5  $\text{mg.L}^{-1}$ , respectivement pour les adsorbats 2-NP et 4-NP.

### 3.3.2 Sorption sur COIM-Al

Les isothermes de sorption représentant les quantités adsorbées en fonction des concentrations résiduelles de 4-NP et 2-NP sur les complexes COIM-Al sont données dans la Figure 3.12 ci-après.

L'étude de ces courbes montre que les isothermes sont de type S et indique clairement que le taux de rétention de chaque nitrophénol varie avec le pH.

L'évolution de la capacité de sorption ( $q_e$ ) à l'équilibre en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre ( $C_e$ ) montre globalement une bonne capacité de sorption des deux solutés aux pH très acides.

L'interprétation scientifique de ce phénomène sera donnée un peu plus loin dans la section isotherme de sorption sur géomatériau. L'objectif étant de faire une étude comparative entre les trois matrices adsorbantes utilisées.

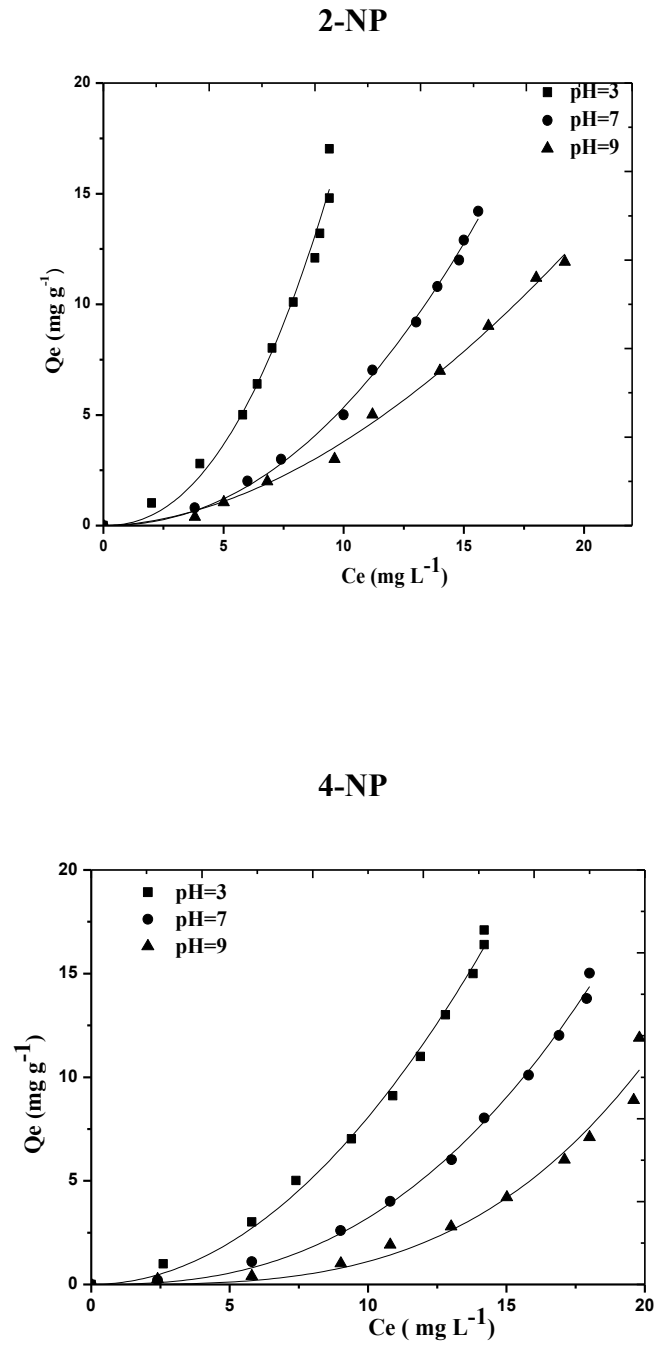


Figure 3.12 : Isothermes de sorption des nitrophénols sur COIM-Al à différents pH

### 3.3.3. Sorption sur géomatériau hybride COIM-Al-CA

Les isothermes de sorption du 4-NP et 2-NP en systèmes monosolutés simples sur le géomatériau hybride préparé (COIM-Al-CA) à différents pH et à température ambiante, sont présentées sur les courbes de la Figure 3.13 ci-dessous.

De façon générale, les isothermes sont de types S semblables à celles obtenues précédemment par les matrices COIM-Al et CA.

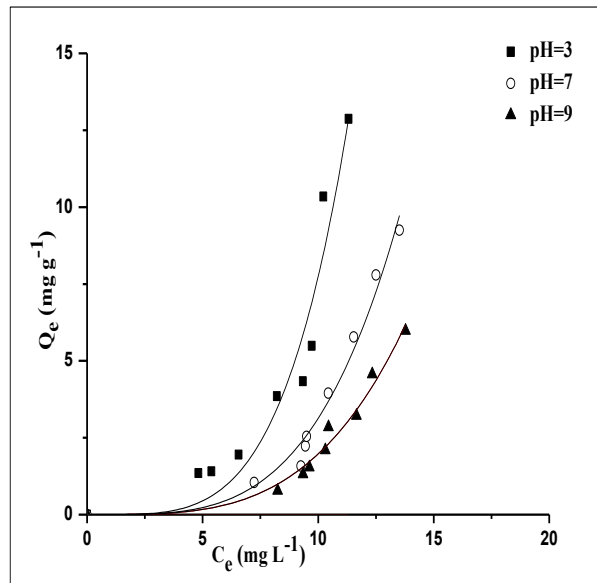
Le changement dans les propriétés de surface du géomatériau hybride a un effet non négligeable sur l'évolution des capacités de sorption surtout pour le 2-NP. Il a été remarqué particulièrement une augmentation dans la capacité de rétention des nitrophénols par rapport au charbon actif et COIM-Al.

La modification des fonctions qui se trouvent sur la surface de l'adsorbant, due principalement à l'assemblage des deux constituants (COIM-Al et le CA), pourrait être l'un des facteurs responsables à cette augmentation des quantités d'adsorption sur le nouveau adsorbant préparé.

L'étude de l'effet du pH du milieu montre que la sorption de ses deux adsorbats est favorisée en milieu acide (pH = 3) sur les trois matrices adsorbantes (CA, COIM-Al et COIMI-Al-CA). Ce dernier support semble, en effet, avoir une influence directe sur la nature des interactions mises en jeu comme le propose MORENO-CASTILLA, [177].

En milieu acide (pH = 3) et neutre (pH = 7) qui sont inférieurs au pKa (7,15) et inférieurs au pH<sub>pzc</sub> (8,1 pour CA, 5,3 pour COIM-Al et 7,23 pour COIM-Al-CA), les matrices présentent des charges de surface positives et les interactions mises en jeu sont donc de nature dispersive (interactions  $\pi$ - $\pi$ , complexe  $\pi$ ). A ce niveau, le rendement de la rétention atteint son maximum et est relativement élevé.

## 4-NP



## 2-NP

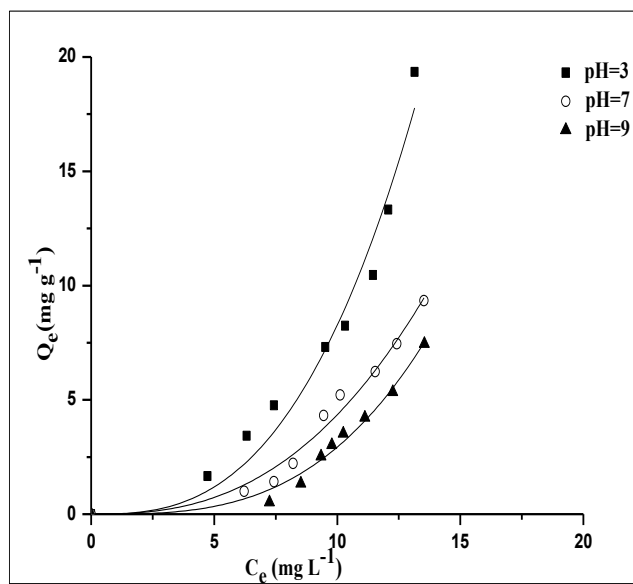


Figure 3.13 : Isothermes d'adsorption de 4-NP et 2-NP sur le géomatériau hybride préparé F90% à différents pH

Pour une même concentration d'équilibre  $C_e = 12 \text{ mg.L}^{-1}$ , les quantités adsorbées sur le géomatériau hybride ( $Q_{2\text{-NP}} = 15 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $Q_{4\text{-NP}} = 14,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ) sont bien supérieures à celles obtenues sur le support CA ( $Q_{2\text{-NP}} = 7,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $Q_{4\text{-NP}} = 6 \text{ mg.g}^{-1}$ ) et sur la matrice COIM-Al ( $Q_{2\text{-NP}} = 16,3 \text{ mg.g}^{-1}$ ,  $Q_{4\text{-NP}} = 12 \text{ mg.g}^{-1}$ ).

Dans ces conditions d'expérimentation, les solutés 4-NP et 2-NP existent sous formes moléculaires et ils sont donc hydrophobes. D'après HU et al., [178] l'hydrophobicité de l'adsorbat est un facteur favorable à la sorption et peut entraîner une augmentation de l'hydrophobicité. Celle-ci peut être, en effet, corrélée avec l'augmentation de la capacité d'adsorption en parfaite concordance avec les propositions de BAHARAT et al., [179].

Pour un milieu légèrement basique  $\text{pH} = 9$  ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PIE}}$ ) et qui est supérieur au  $\text{pK}_a$ , la charge de surface est négative pour les trois adsorbants. La faible hydrophobie du 4-NP et 2-NP justifie donc les faibles capacités obtenues ( $Q \leq 10 \text{ mg.g}^{-1}$ ) sur les adsorbants étudiés.

Les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique et la concentration des ions hydrogène  $\text{H}^+$  libérés affecte, à la fois, le degré d'ionisation des adsorbats et les propriétés de surface de l'adsorbant entraînant ainsi des changements au niveau des comportements cinétiques du processus de sorption.

Dans ces conditions, les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes et les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption (DABROWSKI et al., [180]).

#### 3.3.4. Modélisation des isothermes de sorption dans les systèmes monocomposés

La modélisation des isothermes de sorption de deux solutés ciblés sur les différentes matrices adsorbantes préparées par les modèles exposées dans le Tableau (2.4) a été ajustée par régression non linéaire.

Vu la similitude dans les résultats de modélisation et pour plus de clarté, nous nous limiterons à présenter uniquement ceux du géomatériau hybride (Tableaux 3.9, 3.10).

Les résultats relatifs aux CA et COIM-Al sont donnés plus loin dans la partie Annexe (APENDICE C).

L'étude comparative de ces résultats nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Le modèle de Langmuir-Freundlich est le plus fiable et représente mieux nos résultats expérimentaux relatifs à la sorption sur les trois adsorbants (CA, COIM-Al et COIM-Al), avec des coefficients de corrélations  $R^2$  égale à 0,99.
- ✓ A l'exception des résultats de sorption de 4-NP et 2-NP, tous les autres résultats montrent de façon plus claire que seul le modèle de Toth paraît n'être pas représentatif avec des coefficients d'ajustement jugés très faibles ( $R^2 < 0,50$ ).
- ✓ Les valeurs du paramètre de Freundlich ( $n > 1$ ), indique que les molécules 2-NP et 4-NP s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants à travers des liaisons relativement faibles entre les molécules des solutés et les sites de sorption sur la surface indiquant, par-là, que le mécanisme de sorption est de type physique comme le proposent certains auteurs [165,181].
- ✓ Pour l'ensemble des résultats relatifs à l'adsorption du 2-NP et 4-NP sur les différents adsorbants, les paramètres de Langmuir ont été calculés avec des coefficients de corrélation satisfaisants.
- ✓ Les valeurs de  $K_L$  ( $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ L.g}^{-1}$ ) du géomatériau hybride COIM-Al-CA sont beaucoup plus faibles que celles des supports COIM-Al et CA qui sont respectivement de l'ordre de 0,1 et 0,2  $\text{L.g}^{-1}$ .
- ✓ Dans le but de quantifier cette sorption et d'avoir des informations sur le phénomène de sorption, nous avons jugé utile de calculer la constante  $R_L$  par ce modèle  $R_L = 1/(1+K_L C_0)$ , dont les valeurs sont données de la manière suivante :
  - $0 < R_L < 1$  : L'adsorption est favorable
  - $R_L > 1$  : L'adsorption n'est pas favorable

Les valeurs de  $R_L$  pour les trois adsorbants (CA, COIM-Al et COIM-Al-CA) sont comprises entre 0 et 1 montrant que la sorption est favorable et que l'isotherme de Langmuir s'adapte mieux aux résultats expérimentaux.

Tableau 3.9 : Paramètres des deux modèles de Freundlich et Langmuir pour geomateriau hybride F90%

		<i>Modèle de Freundlich</i>			<i>Modèle de Langmuir</i>			
	<b>pH</b>	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$ )	n	$R^2$	$K_L$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$R_L$	$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	$R^2$
<b>4-NP</b>	<b>3</b>	0,00058	4,11	<b>0,91</b>	0,000013	0,99	75359	<b>0,74</b>
	<b>7</b>	0,00054	3,75	<b>0,97</b>	0,000011	0,99	39525	<b>0,38</b>
	<b>9</b>	0,00054	3,55	<b>0,96</b>	0,000012	0,99	21457	<b>0,37</b>
<b>2-NP</b>	<b>3</b>	0,01	2,79	<b>0,95</b>	0,000012	0,99	69807	<b>0,62</b>
	<b>7</b>	0,01	2,57	<b>0,97</b>	0,000014	0,99	40389	<b>0,59</b>
	<b>9</b>	0,002	3,114	<b>0,97</b>	0,000011	0,99	30880	<b>0,46</b>

Tableau 3.10: Paramètres des modèles de Langmuir – Freundlich et Javanovic - Freundlich pour geomateriau hybride F90%

		<i>Langmuir – Freundlich</i>				<i>Javanovic - Freundlich</i>			
	<b>pH</b>	$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{L .mg}^{-1}$ ) <sup>n</sup>	$\gamma_{LF}$	$R^2$	$Q_{\text{max}}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	$K$	$\gamma_{JF}$	$R^2$
<b>2-NP</b>	<b>3</b>	175,1959	0,034567	2,816544	<b>0,98</b>	8,565375	7,554108	7,55410	<b>0,46</b>
	<b>7</b>	15,09079	0,081685	4,069904	<b>0,99</b>	4,64862	2,84828	2,84288	<b>0,48</b>
	<b>9</b>	12,71335	0,078458	4,821082	<b>0,99</b>	3,498038	1,912405	1,91124	<b>0,49</b>
<b>4-NP</b>	<b>3</b>	114,8589	0,054122	4,271049	<b>0,96</b>	5,200063	1,504193	3,48110	<b>0,39</b>
	<b>7</b>	14,17630	0,081972	6,399535	<b>0,99</b>	4,270343	1,182625	2,79283	<b>0,44</b>
	<b>9</b>	10,90939	0,075259	5,388634	<b>0,99</b>	121,66	0,0498	0,04697	<b>0,76</b>

Tableau 3.11: Paramètres des modèles de Toth et Javanovic pour geomateriau hybride F90%

		<i>Toth</i>				<i>Javanovic</i>		
	<b>pH</b>	Qmax (mgg <sup>-1</sup> )	k	$\gamma$	R <sup>2</sup>	Qmax (mgg <sup>-1</sup> )	K	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	<b>3</b>	8,5653	4,073	4,078	<b>0,46</b>	14072	0,0000259	<b>0,59</b>
	<b>7</b>	4,6514	2,132	2,4081	<b>0,48</b>	32741	0,0000301	<b>0,71</b>
	<b>9</b>	5,1063	0,495	0,8790	<b>0,58</b>	18310	0,0000276	<b>0,69</b>
<b>4-NP</b>	<b>3</b>	6,6236	3,191	0,5779	<b>0,47</b>	32300	0,0000233	<b>0,74</b>
	<b>7</b>	4,2727	2,202	2,5306	<b>0,44</b>	17502	0,0000252	<b>0,51</b>
	<b>9</b>	6,669	0,744	0,401	<b>0,59</b>	96000	0,0000288	<b>0,53</b>

Tableau 3.12 : Paramètres des modèles de Redlich-Peterson et Radke- Prausnitz pour geomateriau hybride F90%

		<i>Redlich-Peterson</i>				<i>Radke- Prausnitz</i>			
	<b>pH</b>	K <sub>RP</sub> L .mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ L. g <sup>-1</sup>	$\beta$	R <sup>2</sup>	Qmax (mgg <sup>-1</sup> )	K	$\gamma_{RP}$	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	<b>3</b>	0,15811	-0,784	0,0312	<b>0,89</b>	1,711193	1,1544	0,0001	<b>0,68</b>
	<b>7</b>	0,78040	0,5326	0,00004	<b>0,85</b>	0,5094	1,9906	0,0012	<b>0,85</b>
	<b>9</b>	0,52992	0,4497	0,00001	<b>0,80</b>	1,14255	0,6462	0,0072	<b>0,80</b>
<b>4-NP</b>	<b>3</b>	0,76369	0,0875	0,00198	<b>0,77</b>	1,77119	1,1544	0,0001	<b>0,86</b>
	<b>7</b>	0,06623	-0,298	0,4266	<b>0,97</b>	0,5094	1,990	0,0001	<b>0,86</b>
	<b>9</b>	0,01244	-0,733	0,1074	<b>0,97</b>	1,14255	0,646	0,007	<b>0,80</b>



### 3.4. Isothermes de sorption en systèmes binaires

#### 3.4.1. Sorption du 4-NP en présence de 2-NP

Dans cette partie, nous avons effectué des isothermes de sorption du couple d'adsorbats (4-NP/2-NP) en mélanges binaires sur le géomatériau hybride synthétisé.

Dans les mélanges binaires étudiés, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- Le pH des solutions allant de 3 à 9.
- Rapports molaires  $r = (4\text{-NP}/2\text{-NP})$  sont, 30/ 70 ; 50/50 et 70/ 30.

Les isothermes d'adsorption du 4-NP en compétition avec le 2-NP sur le géomatériau hybride sont présentées sur la Figure (3.14) suivante :

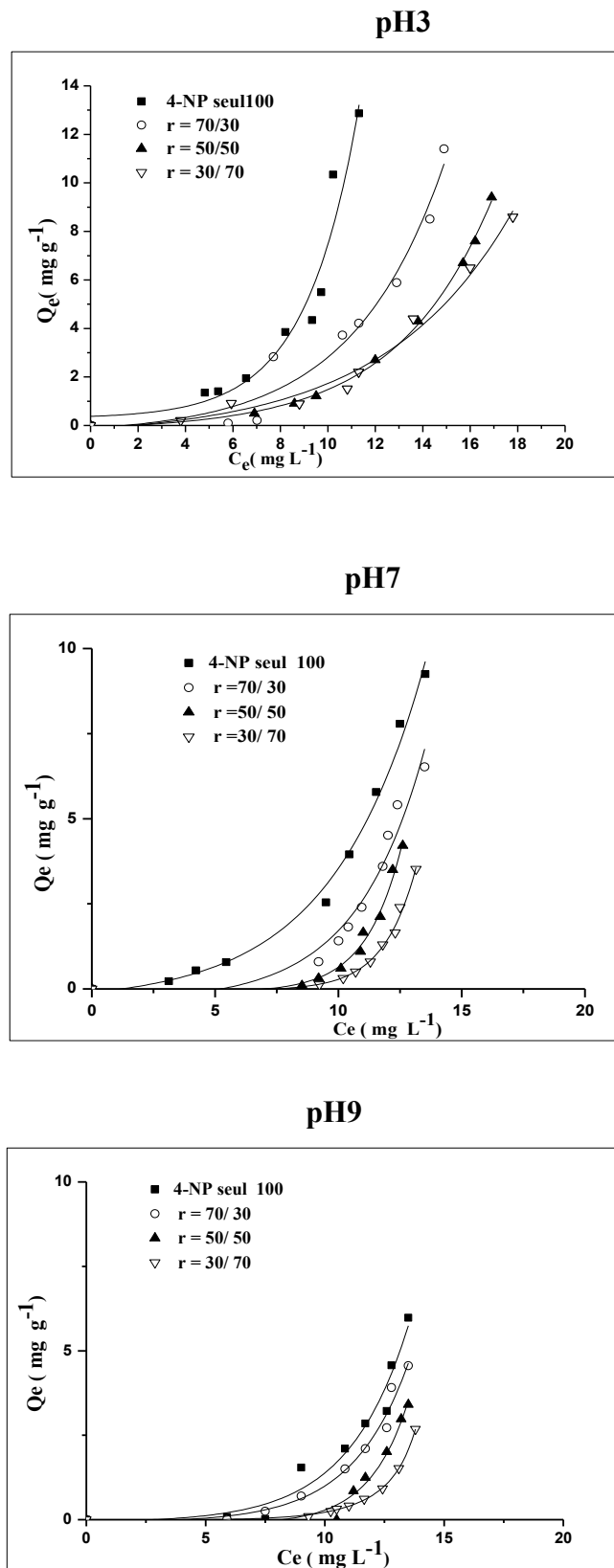


Figure 3.14: Isothermes de sorption compétitive de 4-NP en présence de 2-NP à différents pH

Les isothermes qui sont de type S décrivent la plupart du temps une sorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-co-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbant. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion.

D'une manière générale et pour tous les rapports molaires utilisés ( $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$ ), il apparaît que les capacités de sorption en systèmes binaires sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque les deux solutés sont testés séparément en systèmes monocomposés simples. Ces constatations semblent contredire certains auteurs ayant travaillé antérieurement avec d'autres types de mélanges de couples (organiques/organiques) [142, 175].

Pour tous les adsorbants utilisés, les résultats obtenus montrent aussi et de façon plus claire que la présence d'un co-soluté en systèmes binaires peut gêner la sorption de l'adsorbant principal.

#### 3.4.1.1. Effet du pH sur la sorption compétitive du 4-NP en présence de 2-NP

De façon générale et globale, ces courbes montrent clairement que le pH du milieu a un effet significatif sur l'adsorption compétitive des deux polluants ciblés. En effet, l'adsorption de 4-NP en présence de 2-NP est favorisée en milieu très acide ( $\text{pH} = 3$ ) et diminue lorsque le pH du milieu augmente de 3 à 9.

Pour des pH fortement acides ( $\text{pH} = 3$ ) et neutres ( $\text{pH} = 7$ ) qui sont inférieurs au  $\text{pK}_a = 7,15$  ( $\text{pH} < \text{pK}_a$ ), des charges positives supplémentaires se créent sur les sites de bord de l'adsorbant ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 7,23$ ) et la forme prépondérante prise par le 4-NP est la forme non ionique. Dans ce cas, les interactions deviennent plus fortes entraînant ainsi des capacités d'adsorption plus élevées en parfaite concordance avec certains résultats obtenus antérieurement [103].

De plus, il a été remarqué que la rétention du soluté 4-NP ( $\text{pK}_a = 7,15$ ) dans le mélange diminue dans le sens contraire du pH. En milieu très acide ( $\text{pH} = 3$ ) par exemple, les quantités maximales obtenues atteignent seulement  $13 \text{ mg.g}^{-1}$  à cause des effets antagonistes exercés par les molécules 2-NP sur celles de 4-NP.

En milieu légèrement basique, la surface de support devient chargée négativement ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}} = 7,23$ ) et les molécules de 4-NP existent majoritairement sous forme anionique ( $\text{pH} > \text{pK}_a$ ). Il se produit alors des interactions répulsives entre adsorbant-adsorbant entraînant ainsi de faibles affinités constatées entre le géocomposite préparé et la molécule de 4-NP.

Dans ce domaine de pH, il est difficile de relier la forte adsorption du 4-NP uniquement à la force des interactions  $\pi$ - $\pi$  comme le soulignent certains auteurs (GARCIA-ARAYA et al., [123]).

#### 3.4.1.2. Effet du rapport $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$ sur la sorption du 4-NP

Les courbes représentées dans la Figure (3.14) présentent les isothermes de sorption du 4-NP en présence du 2-NP.

L'examen de ces courbes montre que la présence de 2-NP comme co-adsorbant dans le mélange binaire semble inhiber la rétention des molécules 4-NP quel que soit le rapport molaire utilisé.

Cette rétention augmente dans le même sens que le rapport  $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$  ( $r = 30/70, 50/50$  et  $70/30$ ).

D'une façon générale et pour tous les rapports molaires ( $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$ ) utilisés, les quantités adsorbées dans le système binaire sont nettement inférieures à celles obtenues lorsque le 4-NP est utilisé seul dans le système monocomposé simple. Cette décroissance de la quantité de 4-NP adsorbée est expliquée à travers la très forte sorption préférentielle du 2-NP par rapport à celle du 4-NP.

A ce stade de notre étude, il apparaît clairement que, lorsque les deux nitrophénols 4-NP et 2-NP sont mis en compétition envers un même site de sorption du géocomposite, ce sont toujours les molécules du 2-NP qui s'adsorbent préférentiellement à cause de la différence de solubilité ( $S_{4\text{-NP}} = 16 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $S_{2\text{-NP}} = 1,7 \text{ g.L}^{-1}$ ) en parfaite concordance avec les propositions de GARCIA et al., [123] et SINGH et al., [128]. Ainsi donc, plus une espèce est soluble et moins elle est adsorbable.

En solution aqueuse, il est connu que l'hydrophobicité des substituants fixés présente sur le noyau aromatique augmente les capacités de sorption. SINGH et al., [128])

montrent qu'un substituant hydrophobe situé près d'un substituant  $-OH$  d'une molécule phénolique peut empêcher la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité de sorption du soluté. Ceci justifie bien la sorption préférentielle de 2-NP par rapport au 4-NP dans les mélanges binaires.

Arrivés à ce stade, nous pouvons donc mettre en évidence quatre paramètres qui pourraient présenter des effets antagonistes dans les systèmes de sorption compétitive.

Ces paramètres sont :

- la solubilité de la molécule,
- l'hydrophobicité de la molécule
- l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique
- le pH de la solution.

#### 3.4.2. Etude de la sorption du 2-NP en présence de 4-NP

La sorption dans des conditions de traitement d'effluents se fait avec des phénomènes de compétition entre les polluants. Cette étude sur un mélange binaire est d'autant plus importante et les résultats obtenus précédemment montrent que les deux solutés (2-NP et 4-NP) s'adsorbent préférentiellement sur le géomatériau hybride préparé.

Dans cette étude de sorption compétitive, nous avons étudié les effets du pH et du rapport  $r = [2-NP] / [4-NP]$  sur l'adsorption du soluté principal 2-NP.

##### 3.4.2.1. Influence du pH sur l'adsorption du 2-NP en présence du 4-NP

Sur la Figure 3.15 ci-après, sont présentées les isothermes de sorption du 2-NP sur le matériau hybride F90% en présence de 4-NP ainsi que l'isotherme d'adsorption du 2-NP en système monosoluté simple à titre purement comparatif.

L'examen de ces courbes nous a permis de faire ressortir en relief les phénomènes suivants :

- ✓ le pH du milieu a un effet significatif sur la sorption compétitive des deux solutés ciblés. Selon la nature du pH du milieu, le 2-NP peut prendre deux formes : une forminitiale non chargée et une forme anionique appelée nitrophénolate [123].
- ✓ Dans ces conditions et pour un adsorbant donné, la nature des interactions et la capacité de sorption vont être modifiées en fonction de la valeur du pH. Aussi, les groupements fonctionnels exercent des interactions dépendantes de pH avec l'eau et entraînent par conséquent une transformation au niveau des sites actifs comme le proposent GARCIA-ARAYA et al., [123].
- ✓ En milieu très acide, (pH = 3) et neutre (pH = 7), l'augmentation de la sorption du 2-NP de ( $Q = 16 \text{ mg.g}^{-1}$ ) dans le système monocomposé simple à ( $Q = 22 \text{ mg.g}^{-1}$ ) en mélanges binaires, s'explique par le fait que d'autres interactions de nature dispersive (interactions  $\pi-\pi$ , complexe  $\pi$ ) entre la charge positive du support (pH < p $H_{pzc}$ ) et la présence des groupements attracteurs d'électrons ( $-\text{NO}_2$ ) viennent s'ajouter en augmentant ainsi l'efficacité du matériau hybride.

Selon la nature des groupements fonctionnels liés au cycle aromatique, la densité électronique peut être modifiée. Les groupements nitro ( $-\text{NO}_2$ ) situés sur les noyaux aromatique ont des effets inductifs et mésomères attracteurs d'électrons : Dans ces conditions, la diminution de la densité électronique favorise l'interaction de type donneur - accepteur. (DABROWSKI et al., [180]).

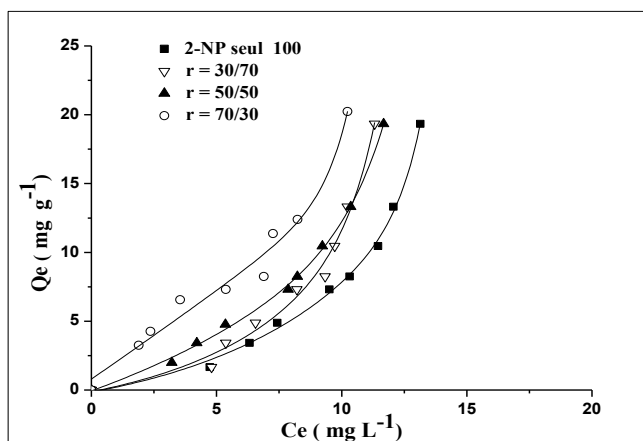
- ✓ En milieu basique (pH = 9), lorsque le pH est supérieur au pKa (pH > pKa = 7,15), les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique et les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans ce cas, la charge de la surface du géocomposite hybride sera négative (pH > p $H_{pzc}$ ) et les fonctions de surface prennent aussi la forme anionique. Les effets de répulsion entraînent la diminution dans la capacité de sorption.

Pour leur part, TERZYK, [89] précisent que les molécules d'eau s'adsorbent, elles aussi, sur les sites du surface du support diminuant ainsi le nombre de sites qui ne seront plus accessibles aux molécules du 2-NP.

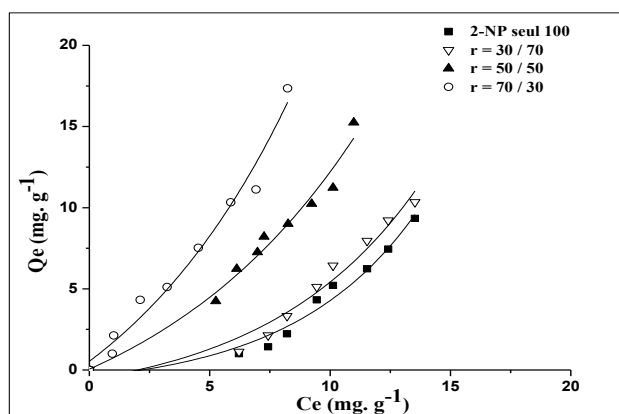
Ces auteurs montrent particulièrement que la nature des interactions est la même aussi bien pour les molécules d'eau que celles des phénols.

Il s'agit d'une liaison hydrogène entre le proton de chaque molécule et l'oxygène de la fonction acide présent sur le charbon, (GARCIA-ARAYA et al., [123]).

pH 3



pH7



pH9

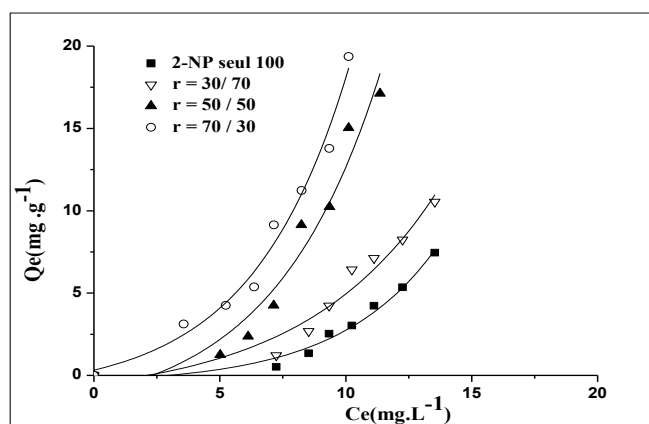


Figure 3.15: Isothermes de sorption compétitive de 2-NP en présence de 4-NP à différents pH



### 3.4.2.2. Influence du rapport $r = [2\text{-NP}] / [4\text{NP}]$ sur la sorption 2-NP

Pour étudier l'influence de la présence de 4-NP sur la sorption du 2-NP en mélanges binaires, nous avons utilisé des rapports molaires  $r = [2\text{-NP}] / [4\text{-NP}]$ , (0, 30/70, 50/50, 70/30 et 100). Les résultats correspondants obtenus sont représentés sur la Figure 3.15.

Pour tous les rapports molaires utilisés ( $r = [2\text{-NP}] / [4\text{-NP}]$ ), L'étude comparative de ces courbes indiquent que les capacités de sorption en systèmes binaires sont nettement supérieures à celles obtenues lorsque le 2-NP est testé séparément en systèmes monocomposés simples. Par ailleurs, la présence de 4-NP en systèmes binaires semble intensifier la rétention des molécules de 2-NP à travers un effet de synergie.

La rétention des molécules de 2-NP augmente dans le même sens que le rapport molaire  $r$ , quel que soit le pH du milieu.

Dans cette présente étude, il apparait que la solubilité s'avère être un paramètre significatif puisque les molécules du 2-NP s'adsorbent préférentiellement par rapport à celles du 4-NP.

Cette conclusion est en parfait accord avec celles proposées par d'autres études effectuées dans le même domaine (SINGH et al., [128]; MONNEYRON et al., [117]).

Dans ce même contexte, MORENO-CASTILLA et al., [177] ont rapporté que la capacité de sorption de solutés organiques augmente lorsque leurs solubilités diminuent.

Dans un autre laboratoire, GARCIA-ARAYA et al., [123] ont reporté des résultats où la solubilité de l'adsorbat joue un rôle décisif dans les systèmes binaires.

A ce stade de notre étude, Il n'est pas dénué d'intérêt de préciser que la texture de l'adsorbant joue, elle aussi, un rôle non négligeable dans l'adsorption des composés phénoliques. En effet, d'après les travaux de TERZYK [89], PODKOSCIELNY et al., [182]), les sites des pores les plus étroits sont de plus grandes énergies et ce sont eux qui adsorbent préférentiellement le phénol aux plus basses concentrations. Ceci explique bien la forte rétention des molécules du 2-NP sur le matériau hybride à des faibles concentrations allant de 0 à 20 mg L<sup>-1</sup>.

Dans notre cas, les résultats obtenus montrent que les substituants supplémentaires tels que les groupements nitro (ou chloro) sur la molécule de phénol ont une influence directe sur les capacités de sorption du géomatériau hybride (COIM-Al-CA).

En guise de conclusion, nous pouvons prétendre qu'il existe six paramètres qui pourraient exercer des effets antagonistes dans le domaine de l'adsorption compétitive en mélanges binaires.

Ces paramètres sont :

- la solubilité de la molécule,
- l'hydrophobicité mesurée par le coefficient de partage octanol/eau,
- l'effet des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique,
- la taille de la molécule
- la configuration de la molécule,
- la tendance à s'oligomériser
- le pH de la solution.

### 3.5. Modélisation de la sorption compétitive

La prédiction de la sorption simultanée de plusieurs constituants est l'un des problèmes les plus complexes dans le domaine de l'adsorption. Beaucoup de modèles utilisés pour décrire la co-adsorption ont été dérivés de données d'équilibre obtenues pour un seul composant (LE VAN et al., [183]; FRITZ et al., [184]; MCKAY et al., [185]).

Certains de ces modèles sont basés sur des hypothèses peu réalistes ou sur des équations empiriques (ALKHAMSI et al., [186]).

Dans cette partie liée à la modélisation de nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé deux modèles pour décrire les différentes isothermes d'adsorption compétitive en mélanges binaires. Il s'agit des modèles de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) ou Freundlich modifié et celui de Langmuir généralisé.

### 3.5.1. Modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (Freundlich modifié)

SHEINDORF et al., [187] ont développé leur modèle à partir de l'équation de Freundlich et l'ont appelé modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (ou modèle SRS).

Le modèle SRS permet de quantifier les coefficients d'interaction  $a_{24}$  (sorption du 2-NP en présence de 4-NP) et  $a_{42}$  (sorption 4-NP en présence de 2-NP) en fonction du rapport molaire utilisé.

Ce modèle, est particulièrement adapté dans le cas des systèmes (adsorbants contenant des surfaces hétérogènes/Mélanges d'adsorbats) particulièrement dans le cas où les adsorbats en mélange présentent des caractéristiques physico-chimiques voisines.

Dans cette étude, l'emploi du modèle de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) semble bien s'adapter à nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation  $R^2$  très satisfaisants ( $R^2 > 0,90$ ).

Les valeurs des constantes de compétition estimées à partir des résultats de la modélisation mathématique sont obtenues en utilisant des régressions non-linéaires. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau 3.13.

Ces résultats donnent des informations, non seulement, sur les capacités d'adsorption relatives à chaque espèce dans les systèmes binaires étudiés, mais aussi, sur les coefficients d'interactions entre adsorbat-co-adsorbat et adsorbant-adsorbat (et/ou co-adsorbat).

Pour les milieu acides (pH = 3) et neutres (pH = 7), les valeurs du coefficient d'interaction  $a_{42}$  sont généralement élevées par rapport à celles obtenues en milieu basique à pH = 9.

Tableau 3.13: Paramètres du modèle SRS du couple (4-NP/2-NP) sur le géomatériau hybride à différents pH

	$r = [4\text{-NP} / 2\text{-NP}]$	$a_{42}$	$R^2$	$a_{24}$	$R^2$
<b>pH3</b>	30/70	0.16	<b>0.99</b>	0.20	<b>0.98</b>
	50/50	8.37	<b>0.93</b>	0.51	<b>0.97</b>
	70/30	9.84	<b>0.72</b>	0.85	<b>0.90</b>
<b>pH7</b>	30/70	3.52	<b>0.95</b>	0.128	<b>0.99</b>
	50/50	5.33	<b>0.90</b>	1.160	<b>0.89</b>
	70/30	9.35	<b>0.76</b>	2.240	<b>0.88</b>
<b>pH9</b>	30/70	8.28	<b>0.97</b>	0.644	<b>0.99</b>
	50/50	7.25	<b>0.98</b>	1.200	<b>0.98</b>
	70/30	5.82	<b>0.80</b>	1.500	<b>0.97</b>

De façon globale et générale, les valeurs de ces coefficients de compétition augmentent au fur et à mesure que le rapport molaire  $r = [4\text{-NP}/2\text{-NP}]$  augmente.

En effet, un rapport  $r = [4\text{-NP}/2\text{-NP}]$  élevé dans le mélange binaire entrainerait une importante compétition et favoriserait donc l'accessibilité des molécules de 4-NP dans les sites d'adsorption du support adsorbant au détriment des molécules du 2-NP.

Par contre, en milieu légèrement basique ( $\text{pH} = 9$ ), les valeurs de ces coefficients d'interaction  $a_{42}$  sont faibles. Dans ce cas, les formes anioniques des molécules du 4-NP et 2-NP défavorisent l'adsorption.

Pour les valeurs de  $a_{24}$ , les coefficients d'interactions entre le 2-NP en présence du 4-NP augmentent dans le même sens que le rapport  $r = [2\text{-NP}/ 4\text{-NP}]$  pour toute la gamme de pH étudié.

En milieu très acide de (pH = 3), l'étude comparative entre les valeurs des coefficients  $a_{42}$  (9,84) avec celles des  $a_{24}$  (0,85) montre des différences bien marquées.

En généralisant cette comparaison pour les milieux neutres (pH=7) et milieux légèrement basiques (pH = 9) sur toute la gamme du rapport molaire  $r$  étudié, nous constatons la grande affinité du géomatériau hybride vis-à-vis des molécules de 2-NP par rapport à celle envers les molécules de 4-NP.

### 3.5.2. Modèle de Langmuir généralisé

Pour un mélange binaire à deux solutés, l'emploi du modèle de Langmuir généralisé se base sur les mêmes hypothèses que celles à un seul constituant (une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales) [188].

En systèmes multicomposés, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients du modèle de Langmuir obtenus pour chaque soluté en système monocomposé simple.

Dans les systèmes binaires, on considère que ce modèle est satisfaisant si les capacités maximales des deux espèces en systèmes simples restent sensiblement les mêmes c'est-à-dire  $q_{\max_1} = q_{\max_2}$  [167].

Il est à signaler que ce modèle a été déjà modifié antérieurement par MCKAY et AI-DURI [186] en introduisant un autre facteur appelé facteur d'interaction  $\eta$ .

Son application aujourd'hui est basée sur le calcul des paramètres en systèmes monosolutés simples.

Dans notre cas, les valeurs correspondantes obtenues par le modèle de Langmuir généralisé avec les facteurs d'interaction sont présentées dans les Tableaux (3.14 et 3.15) suivants :

Tableau 3.14 : Paramètres de modèle de Langmuir généralisé

		<i>2-NP en présence de 4-NP</i>		<i>4-NP en présence de 2-NP</i>	
		Q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mgg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>pH3</b>	<b>30/70</b>	81129,66	<b>0,97</b>	35538,85	<b>0,81</b>
	<b>50/50</b>	39343,03	<b>0,92</b>	27124,15	<b>0,82</b>
	<b>70/30</b>	52292,81	<b>0,95</b>	23882,61	<b>0,84</b>
<b>pH7</b>	<b>30/70</b>	442440,88	<b>0,83</b>	289482,3	<b>0,69</b>
	<b>50/50</b>	81651,49	<b>0,92</b>	574840,5	<b>0,77</b>
	<b>70/30</b>	130743,9	<b>0,98</b>	953529,6	<b>0,92</b>
<b>pH9</b>	<b>30/70</b>	50316,25	<b>0,86</b>	4432,784	<b>0,47</b>
	<b>50/50</b>	96373,33	<b>0,84</b>	7178,909	<b>0,54</b>
	<b>70/30</b>	119808,8	<b>0,90</b>	14921,25	<b>0,71</b>

Tableau 3.15: Paramètres de modèle de Langmuir modifié

		<i>2-NP en présence de 4-NP</i>			<i>4-NP en présence de 2-NP</i>		
		η1	η2	R <sup>2</sup>	η1	η2	R <sup>2</sup>
<b>pH3</b>	<b>30/70</b>	0,140125	0,000073	<b>0,51</b>	1,997	-3,62603	<b>0,81</b>
	<b>50/50</b>	0,122072	0,000081	<b>0,72</b>	2,6231	-0,001449	<b>0,83</b>
	<b>70/30</b>	0,141442	0,000167	<b>0,88</b>	2,9733	-0,00987	<b>0,84</b>
<b>pH7</b>	<b>30/70</b>	0,91352	-0,23012	<b>0,83</b>	0,135256	5,5645	<b>0,69</b>
	<b>50/50</b>	0,49611	0,34930	<b>0,92</b>	0,068140	4,63593	<b>0,77</b>
	<b>70/30</b>	0,308996	0,248314	<b>0,98</b>	0,041009	4,14096	<b>0,92</b>
<b>pH9</b>	<b>30/70</b>	0,128764	0,000036	<b>0,65</b>	4,503619	8,717543	<b>0,47</b>
	<b>50/50</b>	0,298680	0,00200	<b>0,84</b>	2,78100	-0,64250	<b>0,54</b>
	<b>70/30</b>	0,240259	0,0070	<b>0,90</b>	2,780096	-0,0023	<b>0,54</b>

L'examen des valeurs dressées dans les Tableaux (3.14) montre clairement que les quantités de sorption maximales calculées par le modèle de Langmuir généralisé sont très loin par rapport à celles obtenues expérimentalement.

En milieux neutre (pH = 7) et légèrement basique (pH = 9) par exemple, les coefficients de corrélations dans le cas de la sorption compétitive du couple (2-NP/ 4-NP) sont très élevés ( $R^2 = 0,97$ ) contrairement au système (4-NP/2-NP) où le coefficient  $R^2 < 0,90$ .

Malgré sa facilité d'emploi, ce modèle n'a malheureusement pas permis de décrire, de façon totalement satisfaisante les équilibres d'adsorption de certains mélanges étudiés antérieurement comme ceux à base de colorants basiques [189], de composés phénoliques [190] ou de métaux lourds [191].

En se basant sur les résultats obtenus par le modèle de Langmuir modifié dressés dans le Tableau (3.15), nous pouvons tirer les phénomènes suivants :

- En mélange binaire (2-NP/4-NP), les valeurs de  $\eta_1$  qui représente le facteur d'interaction entre les deux solutés en compétition, sont supérieures à celles de  $\eta_2$  qui augmentent dans le même sens aussi bien avec le rapport molaire  $r = [4\text{-NP}]/[2\text{-NP}]$  qu'avec le pH.
- L'examen des valeurs de  $\eta_1$  pour le cas de sorption du 4-NP en présence de 2-NP montre qu'à pH = 9, nous obtenons les plus grandes valeurs des coefficients d'interaction entre 4-NP et 2-NP.

### 3.6. Interprétation statistique de l'équation de Freundlich

Les paramètres de Freundlich obtenus ont été confirmés grâce à une modélisation statistique effectuée en collaboration avec le mathématicien Jean Debord (Université de Limoges) et Michel Harel (Institut de mathématiques de Toulouse).

Le détail de cette modélisation est présenté un peu plus loin dans la partie Annexe (APPENDICE D).

### 3.7. Mécanisme de sorption

En se basant sur les études cinétiques d'adsorption des deux solutés (4-NP et 2-NP) sur les trois solides adsorbants (CA, COIM-Al et COIM-Al-CA) utilisés, il apparait de façon claire des différences de comportement plus ou moins marquées entre ces supports solides.

Les résultats montrent que l'efficacité du géomatériau hybride est comprise entre celles du CA et du COIM-Al comme le montrent les Figures (3.8 et 3.9).

Par ailleurs, l'emploi du modèle d'Abraham (Abraham, 1993), nous a permis d'estimer la partition des deux solutés (2-NP et/ ou 4-NP) entre l'eau, les pores du CA ou les micelles de CTAB du support COIM-Al qui semblent être le composant actif dans la matrice COIM-Al.

Ces coefficients de partage sont estimés grâce à l'emploi du modèle d'Abraham (ci-après) selon la relation linéaire de l'énergie libre suivante:

$$\text{Log } P = vV + eE + sS + aA + bB + C \quad \text{Eq. 3.1}$$

Où les paramètres suivants représentent

logP : Logarithme du coefficient de partage considéré ;

V : Volume caractéristique de l'McGowan (en  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}/100$ );

E et S : Réfraction molaire en excès (en unités de  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}/10$ ) et dipolarité / descripteurs de polarisabilité, respectivement ;

A et B : Mesures respectives de l'acidité et de la basicité de liaison hydrogène,

Les cinq coefficients (v, e, s, a, b) sont spécifiques du système considéré. Dans notre cas relatif au système (CA / eau) ou (CTAB / eau).

C : Terme constant dans l'équation de corrélation.

Dans ce même contexte, ENDO et GOSS [192] ont montré récemment à travers une étude détaillée, l'importance de l'emploi de ce modèle pour des études environnementales.

En se basant sur la littérature scientifique, nous avons choisi les équations suivantes :



$$\text{Log } P_{CA/W} = 3,81V + 0,59S - 3,06B - 1,83 \quad \text{Eq. 3.2}$$

(Où  $e = a = 0$ ) à partir de la compilation par POOLE et POOLE [193] en utilisant les données originales obtenues par KAMLET et al., [194].

$$\begin{aligned} \text{Log } P_{CTAB/W} = 2,918V + 0,808 - 0,628ES + 0,808A - B + 2,612B \\ + 1,434 \quad \text{Eq. 3.3} \end{aligned}$$

A partir de l'équation (14) dans SPRUNGER et al., [195], nous pouvons calculer les valeurs correspondantes pour 2-NP et 4-NP qui sont calculées de la manière suivante:

$$\text{Pour 2-NP : } \text{Log } P_{CA/w} = 1,27 \quad \text{Log } P_{CTAB/w} = 3,80.$$

$$\text{Pour 4-NP : } \text{Log } P_{CA/w} = 2,00 \quad \text{Log } P_{CTAB/w} = 3,97.$$

En se basant sur tous ces résultats présentés précédemment, nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les solutés 2-NP et 4-NP existent majoritairement sous forme d'espèces moléculaires à  $\text{pH} < 7$ . Dans la nouvelle géo-matrice hybride, ces molécules seront donc de préférentiellement solvatées dans CTAB et donc dans COIM-Al que dans CA. Ceci est vérifié expérimentalement sur les Figures (3.8 et 3.9).
- ✓ Le soluté 4-NP sera plus fortement solvaté que 2-NP dans CTAB (donc dans COIM-Al) que dans CA.

Il est bon de rappeler que l'équation d'Abraham est liée à l'énergie libre standard pour la désorption, qui est, elle-même, inversement proportionnelle au paramètre  $\alpha$ , tel que présenté lors de notre traitement théorique (Eq.D.7, APPENDICE D). Ce paramètre  $\alpha$  représente aussi une partie de l'exposant du modèle de Freundlich (Eq.D.25 et Eq.D.33).

L'énergie libre standard  $E_0$  de désorption peut être déterminée comme suit :

$$\alpha = RT / E_0 \quad \text{et} \quad E_0 = 2.3 RT \text{ Log } P$$

$$\text{et } \alpha = 1 / (2,3 \log P)$$

A partir de toutes ces valeurs calculées du coefficient de partage, nous pouvons donc estimer les valeurs de  $\alpha$  pour chaque soluté.

Pour 2-NP,  $\alpha = 0,34$  (CA) et  $\alpha = 0,11$  (avec CTAB).

Pour 4-NP,  $\alpha = 0,22$  (CA) et  $\alpha = 0,11$  (avec CTAB).

L'effet de solvation de deux solutés, par rapport à l'eau, est plus élevé pour 4-NP que pour 2-NP.

De plus, une faible valeur de  $\alpha$  correspond à une énergie libre de désorption plus élevée. Cependant, le fait que l'exposant empirique de Freundlich est plus élevé pour 4-NP que pour 2-NP suggère que d'autres facteurs autres que  $\alpha$  contribuent à sa détermination. C'est le cas par exemple de l'isotherme de Langmuir-Freundlich locale (Eq. D.33, APPENDICE D).

En définitive et pour conclure, le mécanisme de sorption des composés nitrophénoliques sur le matériau hybride est généralement très complexe.

Nous pouvons supposer qu'il existe une concurrence dans la rétention des molécules envers les petits sites actifs de surface à l'intérieur des micropores ainsi que dans ceux situés dans les grands micropores.

Dans les micropores les plus petits, il existe des interactions de dispersion plus fortes  $\pi - \pi$ . On peut supposer toutefois que le groupement carbonyle C = O existant sur la surface du CA pourrait former des complexes donneur-accepteur avec les molécules 2-NP et 4-NP qui sont principalement situées dans les micropores de plus grandes dimensions (RADOVIC et al., [196] ; DABROWSKI et al., [180] ).

# **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Cette présente étude avait pour objectif principal, la préparation de nouveaux supports adsorbants à partir d'un mélange de deux matériaux (charbon actif et argile modifiée) et leur application dans l'adsorption vis-à-vis de deux nitrophénols susceptibles d'être présents dans les eaux.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de fixer les molécules des solutés 4-NP et 2-NP sur une nouvelle génération de matériaux hybrides renforcés que nous avons préparé.

- La caractérisation de ces nouvelles géo-matrices par la microscopie électronique à balayage MEB nous a permis d'examiner leur morphologie et d'avoir plus d'informations sur la nature physique de leur surface solide. Nous avons pu conclure, en effet, que les particules de l'argile à piliers se caractérisent par une distribution homogène et ordonnée sur celles du charbon actif sans formation d'agrégats physiques.
  
- L'examen des raies dans les différents diffractogrammes de ces géomatériaux hybrides montre clairement que l'assemblage des deux supports (COIM-Al et CA) donne les deux pics situés entre  $2\theta = 20$  et  $30^\circ$ , correspondant à la formation des espèces polycationiques dans les solutions pontantes, ainsi à la présence du CA dans le géomatériau hybride.
  
- Les mesures texturales (BET) des différentes formulations montrent qu'il n'existe pas de différences très significatives ( $S_{F10\%} = 78,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ,  $S_{F50\%} = 66,13 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  et  $S_{F90\%} = 68,57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) entre les surfaces spécifiques des trois formulations.
  
- Les spectres IRTF du géomatériau F90% montrent clairement des modifications dans les bandes d'absorption avant et après sorption confirmant, par-là, la présence des molécules nitrophénolées (4-NP et/ou 2-NP) qui sont retenues sur ce géomatériau.

- Les résultats du potentiel  $\zeta$  montrent que l'ajout du CA dans les trois formulations COIM-Al entraîne une diminution de ce potentiel zêta qui baisse de +38 à +22 mV pour la formulation F90% et de +38 à +9 mV pour la formulation F10%.
- Les résultats de l'évolution du pH<sub>pzc</sub> des différentes suspensions sont de l'ordre de 7,23 pour F90% ; 5,3 pour COIM-Al et 8,1 pour le CA.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) de la formulation F90% indique des pertes de masse totales enregistrées à 475°C. Le pourcentage de la perte de masse due à cette élimination est de l'ordre de 20,30 %. D'après l'allure de courbe d'Analyse thermique différentielle (ATD), nous constatons que la température maximale de la réaction de la déshydroxylation endothermique est de l'ordre de 180 °C.
- L'examen des résultats d'analyse granulométrique par laser obtenus montre que, les particules de la formulation F90% ont un diamètre moyen de l'ordre de 29  $\mu\text{m}$ .
- ❖ Les courbes cinétiques expérimentales de la sorption du 2-NP et du 4-NP sur le matériau hybride sont globalement bien décrites par une équation de pseudo premier ordre (coefficients d'ajustement  $R^2$  proches de l'unité).
- La modélisation a montré que le modèle de Freundlich reste le plus fiable pour décrire nos résultats expérimentaux notamment pour les complexes COIM-Al et matériau hybride F90%, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  supérieur à 0,90.
- ❖ A l'exception des résultats du sorption de 4-NP et 2-NP sur le géomatériau hybride F90%, tous les autres résultats obtenus montrent de façon plus claire que seul le modèle de Toth paraît non pas représentatif avec des coefficients d'ajustement jugés non satisfaisants ( $R^2 < 0,50$ ).
- ❖ Les isothermes en systèmes monosolutés simples et systèmes binaires (4-NP/2-NP) sur le géomatériau hybride F90% sont toujours favorisées en milieu acide.
- ❖ L'étude de sorption simultanée du 4-NP est influencée par la présence du 2-NP avec une diminution par effet antagoniste de la capacité de sorption de 4-NP.

- ❖ Par contre, l'ajout de 4-NP dans la solution en présence du 2-NP augmente fortement la rétention du 2-NP par effet synergique.
- Les valeurs des coefficients d'interaction  $a_{42}$  et  $a_{24}$  obtenus par le modèle SRS sont généralement élevées au pH acide (pH = 3) et neutre (pH = 7) par rapport au pH basique (pH = 9).
- 
- Les valeurs de ces coefficients de compétition augmentent dans le même sens que le rapport molaire  $r = [4\text{-NP}] / [2\text{-NP}]$ , montrant la forte compétition des molécules 4-NP pour occuper plus de sites d'adsorption par rapport aux molécules de 2-NP.

Ce travail prospectif confirme l'intérêt et la faisabilité de matériaux composites basés sur un mélange de deux matériaux adsorbants disponibles. La sorption sélective de composés nitrophenoliques permet d'envisager l'emploi de ces nouveaux géomatériaux hybrides dans le traitement des eaux polluées.

Des études sur le traitement d'une eau naturelle de surface contenant un certain nombre de micropolluants (pesticides, rejets industriels, métaux lourds) peuvent être envisagées. Ce développement passe également par une évaluation de la régénération de l'adsorbant préparé, de manière à les mettre en œuvre dans des systèmes continus. Ces procédés continus, en systèmes multiples, devront également faire l'objet de futures études.

En guise de recommandations, il est souhaitable de poursuivre ce travail par les études suivantes :

- Adsorption en systèmes ternaires de plusieurs mélanges d'adsorbats organiques et/ou inorganiques en mode discontinu et continu.
- Utilisation des géomatériaux hybrides pour le Confinement des Installations de Stockage de Déchets (ISD).

# **APPENDICES**

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

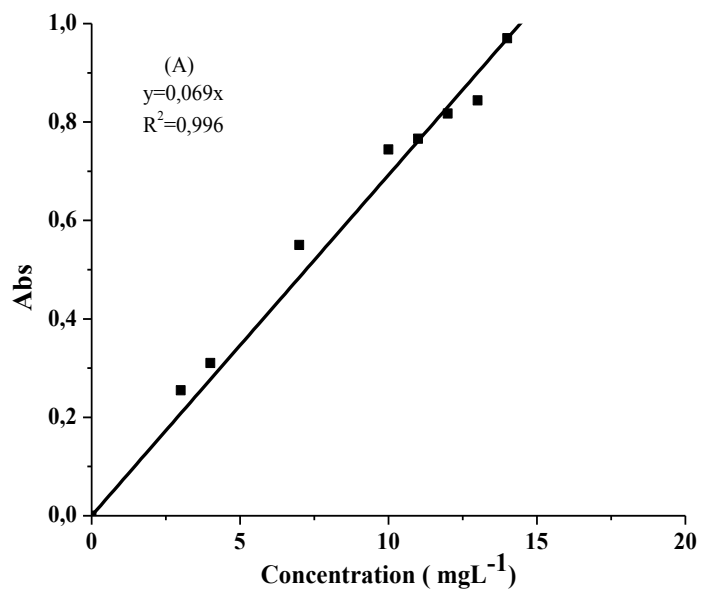
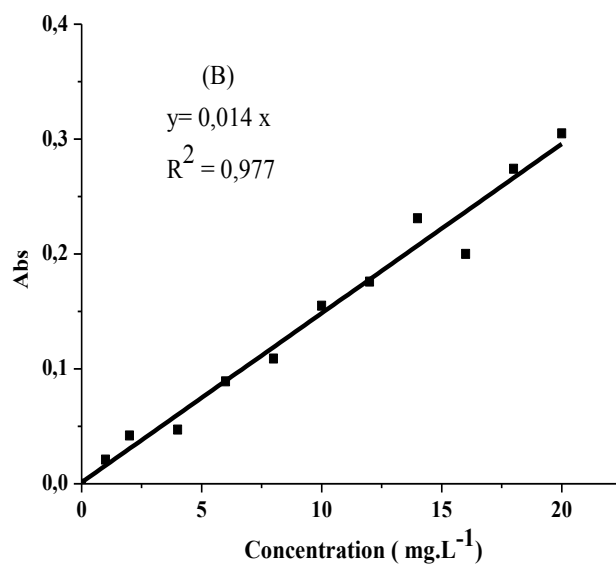
A	:	Mesure de l'acidité de liaison hydrogène
B	:	Mesures de la basicité de liaison hydrogène
CAP	:	Charbon actif en poudre
C <sub>2</sub>	:	Concentration de 2-NP
C <sub>4</sub>	:	Concentration de 4-NP
C <sub>i</sub>	:	Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.
C <sub>0</sub>	:	Concentration initiale en adsorbat
CIM	:	Complexe- Inorgano-Argileux
COIM-Al	:	Complexe Organo Inorgano Argileux
COIM-Al-CA	:	geomateriau hybride
CTAB	:	Cetyl trimethyl Ammonium de Bromure
E	:	Réfraction molaire en excès
F10%	:	Formulation de geomateriau hybride à 10% de COIM-Al
F50%	:	Formulation de geomateriau hybride à 50% de COIM-Al
F90%	:	Formulation de geomateriau hybride à 90% de COIM-Al
K <sub>1</sub>	:	Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre
K <sub>2</sub>	:	Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre
K <sub>F</sub>	:	Coefficient de l'isotherme de Freundlich
K <sub>L</sub>	:	Coefficient de l'isotherme de Langmuir
K <sub>44</sub>	:	Constantes de calibration de 4-NP dans $\lambda_4$
K <sub>42</sub>	:	Constantes de calibration 4-NP dans $\lambda_2$
K <sub>24</sub>	:	Constantes de calibration de 2-NP dans $\lambda_4$
K <sub>22</sub>	:	Constantes de calibration de 2-NP dans $\lambda_2$
LogP <sub>CA/E</sub>	:	Logarithme du coefficient de partage CA / Eau
LogP <sub>CTAB/E</sub>	:	Logarithme du coefficient de partage CTAB/ Eau
S		Dipolarité / descripteurs de polarisabilité
V	:	Volume caractéristique de l'McGowan
2-NP	:	2-nitrophenol
4-NP	:	4-nitrophénol
$\lambda_4$	:	Longueur d'onde maximale de 4-NP
$\lambda_2$	:	Longueur d'onde maximale de 2-NP
a <sub>ij</sub>		Coefficient de compétition (modèle de Freundlich multicomposé)



A	:	Coefficient spécifique du système considéré. Dans notre cas soit le système (CA / eau) ou (CTAB / eau).
B	:	Coefficient spécifique du système considéré. Dans notre cas soit le système (CA / eau) ou (CTAB / eau).
e	:	Coefficient spécifique du système considéré. Dans notre cas soit le système (CA / eau) ou (CTAB / eau).
$d_2$	:	Densités optiques à longueurs d'onde $\lambda_2$ .
$d_4$	:	Densité optique à longueur d'onde $\lambda_4$ .
m	:	Masse d'adsorbant
$q_i$ ou $q_e$	:	Concentration en adsorbat (i) à la surface du l'adsorbant
$q_m$	:	Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)
r	:	Rapport molaire
s	:	Coefficient sont spécifique du système considéré. Dans notre cas soit le système (CA / eau) ou (CTAB / eau).
v	:	Coefficient spécifique du système considéré. Dans notre cas soit le système (CA / eau) ou (CTAB / eau).

## APPENDICE B

## LES COURBES D'ETALONAGE

Figure B.1 : Courbe d'étalonnage de 4-NP à  $\lambda_{\max} = 315\text{nm}$ .Figure B.2 : Courbe d'étalonnage de 2-NP à  $\lambda_{\max} = 352\text{nm}$

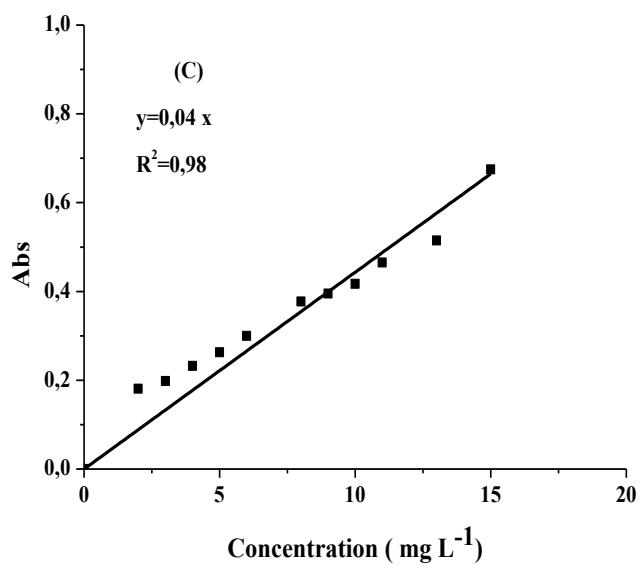


Figure B.3 : Courbe d'étalonnage de 4-NP à  $\lambda_{\max} = 352$  nm

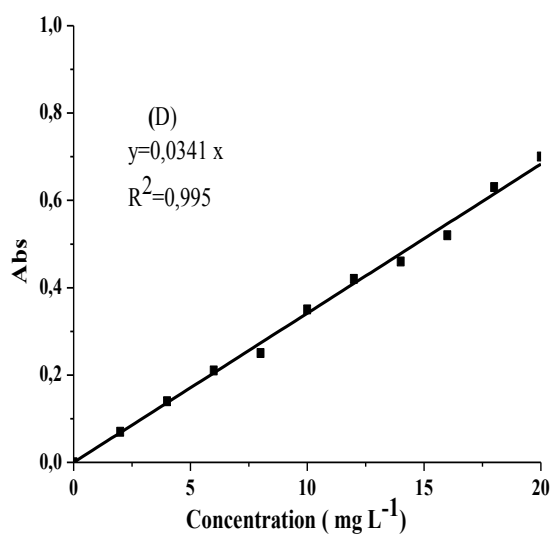


Figure B.4 : Courbe d'étalonnage de 2-NP à  $\lambda_{\max} = 315$  nm

**APPENDICE C**

**MODELISATION DES ISOTHERMES DE SORPTION EN SYSTEMES**

**MONOSOLUTES SIMPLES**

C.1.Cas du charbon actif

Tableau C. 1: Paramètres des modèles Freundlich et Langmuir

		<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>			
		$K_F$ ( $m \cdot g^{1-n} L^n g^{-1}$ )	n	$R^2$	$K_L$ ( $L g^{-1}$ )	$R_L$	$Q_{max}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
<b>4-NP</b>	pH3	2,43483	0,44941	0,98	0,22536	0,181	10,27914	0,98
	pH7	1,51657	0,52546	0,97	0,1387	0,264	9,10415	0,99
	pH9	0,8134	0,64705	0,98	0,0607	0,451	9,91142	0,99
<b>2-NP</b>	pH3	1,32821	0,66685	0,94	0,01679	0,742	35,8561	0,98
	pH7	0,68232	0,87012	0,97	0,06236	0,444	16,681	0,97
	pH9	0,88778	0,62008	0,96	0,08643	0,366	8,31505	0,99

Tableau C.2 : Paramètres de modèle Langmuir – Freundlich et Javanovic- Freundlich

		<i>Langmuir – Freundlich</i>				<i>Javanovic- Freundlich</i>			
		Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	γ <sub>LF</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K	γ <sub>JF</sub>	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	pH3	10,16158	0,150601	1,642132	0,99	8,68544	0,13541	1,38538	0,99
	pH7	14,55011	0,066633	1,384918	0,99	10,77441	0,73241	1,27810	0,99
	pH9	6,204059	0,152295	1,333770	0,99	5,113189	0,142452	1,15953	0,99
<b>4-NP</b>	pH3	14,07832	0,099205	0,73933	0,99	8,116766	0,477197	0,47119	0,99
	pH7	9,064368	0,140044	1,004491	0,99	6,694791	0,40285	0,40285	0,99
	pH9	10,74494	0,051654	0,956743	0,99	6,57801	0,291430	0,29207	0,99

Tableau C.3: Paramètres des modèles Toth et Javanovic

		<i>Toth</i>				<i>Javanovic</i>		
		Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k	γ	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	pH3	5,6122	1,74081	23,03862	0,57	19,8547	0,0301	0,98
	pH7	5,2333	1,73560	23,1193	0,55	5,6353	0,1181	0,99
	pH9	5,3152	0,10124	2,3682	0,99	10,7831	0,0332	0,98
<b>4-NP</b>	pH 3	17,040	0,27935	0,51918	0,99	8,1167	0,2277	0,98
	pH7	8,7916	0,13854	1,057841	0,99	6,6947	0,1622	0,99
	pH9	12,370	0,0530	0,820184	0,99	6,5780	0,0851	0,99

Tableau C.4 : Paramètres de modèles de Redlich-Peterson et Radke- Prausnitz

		<i>Redlich-Peterson</i>				<i>Radke- Prausnitz</i>			
		$K_{RP}$ L .mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ L. g <sup>-1</sup>	$\beta$	$R^2$	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	K(L/g)	$\gamma$	$R^2$
<b>2-NP</b>	pH3	1,6011	0,3559	0,6352	0,98	17,2197	0,0469	2,1108	0,99
	pH7	0,5675	0,0028	1,5138	0,99	3,561884	0,34831	0,2868	0,99
	pH9	1,0131	0,3302	0,0395	0,99	2,13681	0,7048	0,5645	0,99
<b>4-NP</b>	pH 3	2,4207	0,2715	0,9480	0,99	5,6807	0,64341	0,7747	0,99
	pH7	1,2116	0,1163	1,0430	0,99	2,042897	1,60807	0,606	0,99
	pH9	0,9173	0,3940	0,5849	0,99	2,13681	0,6222	0,5281	0,99

## C.2. Cas du COIM-AI

Tableau C.5 : Paramètres de Freundlich et Langmuir

		<i>Modèle de Freundlich</i>			<i>Modèle de Langmuir</i>			
	pH	$K_F$ ( m.g <sup>1-n</sup> L <sup>n</sup> g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$	$K_L$ (L g <sup>-1</sup> )	$R_L$	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>2-NP</b>	pH3	0,08058	2,00081	0,99	0,00251	0,995	5450	0,78
	pH7	0,00913	2,5468	0,99	0,11529	0,302	14,2	0,51
	pH9	0,00059	3,27124	0,96	0,110423	0,452	51152	0,85
<b>4-NP</b>	pH3	0,009733	2,25437	0,97	0,2098	0,192	4770	0,84
	pH7	0,003878	2,14399	0,99	0,316	0,136	7600	0,76
	pH9	0,006007	1,8003	0,99	0,000671	0,986	5680	0,65

Tableau C.6: Paramètres des modèles de Langmuir – Freundlich et Javanovic- Freundlich

		<i>Langmuir - Freundlich</i>				<i>Javanovic- Freundlich</i>			
		Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	K (L .mg <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	$\gamma_{LF}$	R <sup>2</sup>	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	K	$\gamma_{JF}$	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	pH3	89,51430	0,050453	2,24146	0,99	8,16111	3,95907	3,959075	0,49
	pH7	73,84507	0,033577	2,32451	0,99	6,97094	2,42205	4,624515	0,46
	pH9	43,83862	0,033198	2,14061	0,99	5,62342	1,550344	4,130234	0,39
<b>4-NP</b>	pH3	82,58644	0,035159	2,10510	0,99	8,95094	2,766489	6,151233	0,48
	pH7	60,83977	0,03517	2,71958	0,99	6,431944	2,158857	4,278605	0,40
	pH9	46,19623	0,031926	3,08833	0,99	4,284954	0,100306	1,267951	0,66

Tableau C.7 : Paramètres des modèles de Toth et de Radke- Prausnitz

		<i>Toth</i>				<i>Javanovic</i>		
		Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	k	$\gamma$	R <sup>2</sup>	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	K	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	pH3	8,1652	3,996	3,4413	0,49	9,047	0,00596	0,14
	pH7	6,97196	3,0609	3, 7335	0,46	22500	0,00003	0,85
	pH9	5,6284	2,5045	2,96096	0,39	26000	0,00002	0,88
<b>4-NP</b>	pH 3	8,9509	4,3088	4,25704	0,48	22900	0,000043	0,88
	pH7	6,4373	2,8870	3,26076	0,40	27800	0,000023	0,80
	pH9	10,51348	0,0310	2,84337	0,86	23920	0,000015	0,80

Tableau C. 8: Paramètres des modèles de Redlich Peterson et Radke- Prausnitz

		<i>Redlich Peterson</i>				<i>Radke- Prausnitz</i>			
		$K_{RP}$ L .mg <sup>-1</sup>	$\alpha$ L. g <sup>-1</sup>	$\beta$	R <sup>2</sup>	Qmax (mg.g <sup>-1</sup> )	K	$\gamma$	R <sup>2</sup>
<b>2-NP</b>	pH3	1,5049	0,1676	0,00016	0,93	2,50061	1,0272	0,000229	0,93
	pH7	0,9026	0,2723	0,00013	0,93	1,388630	1,023052	0,000619	0,93
	pH9	0,8227	0,5315	0,00005	0,94	1,591080	0,666270	0,000635	0,94
<b>4-NP</b>	pH 3	1,0667	0,1119	0,00005	0,94	2,00362	0,96409	0,002313	0,94
	pH7	0,8602	0,4301	0,00021	0,91	1,053433	1,145986	0,000160	0,91
	pH9	0,40275	0,2232	0,00005	0,88	0,612580	1,074437	0,000494	0,88

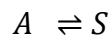


## APPENDICE D

### INTERPRETATION STATISTIQUE DE L'EQUATION DE FREUNDLICH

#### D.1. Aspects thermodynamiques :

D'après SALVESTRINI et al., [118], nous considérons la réaction entre un adsorbant (A) et un adsorbant (S) :



La constante d'équilibre pour la formation de AS est :

$$b = \frac{\theta}{(1 - \theta) \left( \frac{C}{C^0} \right)} \quad \text{Eq. D. 1}$$

Où

b : est la fraction de sites sur l'adsorbant occupé par A,

C : est la concentration d'un dans la solution,

C<sup>0</sup> : est la concentration correspondant à l'état standard, e. g. 1 mol/L.

Mettant  $P = C / C^0$  (ou  $p / p^0$  si nous utilisons des pressions au lieu des concentrations) nous obtenons l'équation Langmuir :

$$\theta(b, P) = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{Eq. D. 2}$$

$$b = \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad \text{Eq. D. 3}$$

Notez que toutes les quantités dans cette équation sont sans dimensions.

$E$  : représente l'énergie libre de transfert de 1 mol de (A), vers AS, exprimé dans  $\text{J mol}^{-1}$ .

$R$  : est la constante de gaz ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) et  $T$  est la température absolue de l'expérience. Nous assumons  $E \geq 0$ , pour que  $b \geq 1$ .

## D.2. Aspects probables

D'après BROUERS et al., [197], nous supposons que l'adsorbant a beaucoup de sites de liaison, correspondant à une distribution statistique d'énergies  $E$ . Chaque site réagit selon une isotherme de Langmuir. Nous avons donc un ensemble d'isothermes locales, caractérisé par une constante d'équilibre  $b$ .

En assumant une distribution exponentielle des énergies, la fonction de densité de probabilité (f. d. p) est :

$$f_E(E) = \frac{1}{E_0} \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right) \quad \text{Eq. D. 4}$$

Où  $E_0$  est l'énergie moyenne. Notez que, pour une distribution exponentielle, l'écart-type est égal au moyen.

$f$  est la f. d. p. des valeurs de  $b$  est tel que :

$$f_b(b) = f_E(E) \cdot \frac{dE}{db} \quad \text{Eq. D. 5}$$

$$f_E(E)dE = f_b(b)db \quad \text{Eq. D. 6}$$

Cette équation montre que la probabilité d'observer l'énergie entre  $E$  et  $(E + dE)$  est égale à la probabilité d'observer l'équilibre constant entre  $b$  et  $(b + db)$ .

De l'équation. (Eq.3.3), nous arrivons à :  $E = RT \ln b$  et  $dE/db = RT/b$  pour que l'équation (Eq.3.4) devient :

$$f_E(E) = \frac{1}{E_0} \exp\left(-\frac{RT \ln b}{E_0}\right) = \frac{b^{-\alpha}}{E_0} \quad \text{Eq. D. 7}$$

Avec  $\alpha = \frac{RT}{E_0}$

$\alpha$  est un paramètre adimensionnel qui est l'inverse de l'énergie moyenne exprimée dans les unités de RT avec  $E_0$ , la valeur numérique de  $\alpha$  dépend de l'état standard choisi. Avec ces résultats, l'équation (Eq. D.5) devient :

$$f_b(b) = \alpha b^{-\alpha-1} \quad (b \geq 1) \quad \text{Eq. D. 8}$$

Avec  $f$  est une f. d. p. d'une distribution PARETO [198].

### D.3. Isotherme globale

L'isotherme globale est la somme de toutes les isothermes, chaque isotherme étant donnée par la probabilité du paramètre  $b$  :

$$\Theta(\alpha, P) = \int_1^{\infty} \theta(b, P) f_b(b) db = \alpha P \int_1^{\infty} \frac{b^{-\alpha}}{1 + bP} dP \quad \text{Eq. D. 9}$$

On utilise un changement de variables :

$$t = 1 - \frac{1}{b} \Rightarrow b = \frac{1}{1-t} \quad \text{et} \quad db = \frac{1}{(1-t)^2} \quad \text{Eq. D. 10}$$

$$\int_1^{\infty} \frac{b^\alpha}{1 + bP} db = \int_0^1 \frac{(1-t)^\alpha dt}{\left(1 + \frac{P}{1-t}\right) (1-t)^2} \quad \text{Eq. D. 11}$$

$$= \int_0^1 \frac{(1-t)^{\alpha-1} dt}{1-t+P} = \frac{1}{P+1} \int_0^1 (1-t)^{\alpha-1} \left(1 - \frac{t}{P+1}\right)^{-1} dt \quad \text{Eq. D. 12}$$

De la représentation intégrale d'Euler de la fonction hypergéométrique GAUSS F. [199], nous obtenons :

$$F(a, b, c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c-b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-1} (1-zt)^{-a} dt \quad \text{Eq. D. 13}$$

Où  $\Gamma$  est la fonction de Gamma célèbre, tel que :

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty t^{a-1} e^{-t} dt \quad \Gamma(\alpha+1) = a\Gamma(\alpha) \quad \Gamma(1) = 1 \quad \text{Eq. D. 14}$$

Si on compare les équations (Eq.3.14) et (Eq.3.15), on obtient :

$$\alpha = 1 \quad b = 1 \quad c = \alpha + 1 \quad z = \frac{1}{P+1} \quad \text{Eq. D. 15}$$

$$\Gamma(c) = \Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha) \quad \Gamma(b) = 1 \quad \Gamma(c-b) = \Gamma(\alpha) \quad \text{Eq. D. 16}$$

L'intégration de l'équation (Eq.3.9) devient :

$$\int_1^\infty \frac{b^{-\alpha}}{1+b^P} db = \frac{1}{\alpha(P+1)} \cdot F\left(1, 1, \alpha+1; \frac{1}{P+1}\right) \quad \text{Eq. D. 17}$$

Et on obtient:

$$\Theta(\alpha, P) = \frac{P}{P+1} F\left(1, 1, \alpha+1; \frac{1}{P+1}\right) \quad \text{Eq. D. 18}$$

BROUERS [197] a proposé une solution semblable (Eq.D.10) mais avec une expression différente pour la fonction hypergéométrique. Puisque ces auteurs n'ont pas donné la dérivation de leur équation nous ne pouvons pas expliquer la divergence.

Sur une gamme étroite de  $P$  estimé et dans la limite d'erreur expérimentale, la solution (Eq.D.18) complète peut souvent être rapprochée par une fonction de puissance, par exemple, si  $\alpha < 1$  et  $P \ll 1$  nous avons le résultat suivant [198] :

$$\lim_{z \rightarrow 1^-} \frac{F(a, b, c, z)}{(1-z)^{c-a-b}} = \frac{\Gamma(c)\Gamma(a+b-c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \quad \text{si } (c-a-b) < 0 \quad \text{Eq. D. 19}$$

Mais, dans notre cas :

$$a = b = 1 \quad c = \alpha + 1 \quad c - a - b = \alpha - 1 < 0 \quad \text{si } \alpha < 1 \quad \text{Eq. D. 20}$$

$$\Gamma(a) = \Gamma(b) = 1 \quad \Gamma(c) = \Gamma(\alpha + 1) \quad \Gamma(\alpha + b - c) = \Gamma(1 - \alpha) \quad \text{Eq. D. 21}$$

$$z = \frac{1}{P+1} \quad 1 - z = \frac{P}{P+1} \quad (1-z)^{c-a-b} = \left(\frac{P}{P+1}\right)^{\alpha-1} \quad \text{Eq. D. 22}$$

Si  $P \rightarrow 0$ , i. e.  $z \rightarrow 1$ :

$$F\left(1, 1, \alpha + 1, \frac{1}{P+1}\right) \approx A(\alpha) \left(\frac{P}{P+1}\right)^{\alpha-1} \quad \text{Eq. D. 23}$$

Avec  $A(\alpha) = \Gamma(1+\alpha) \Gamma(1-\alpha)$

Eq. D.18 devient:

$$\Theta(\alpha, P) = \frac{P}{P+1} F\left(1, 1, \alpha + 1; \frac{1}{P+1}\right) \approx A(\alpha) \left(\frac{P}{P+1}\right)^{\alpha} \quad \text{Eq. D. 24}$$

Avec l'approximation  $P + 1 \approx 1$  on obtient l'équation une équation de type de Freundlich :

$$\Theta_{app}(\alpha, P) = A(\alpha)P^{\alpha} \quad \text{Eq. D. 25}$$

#### D.4. D'autres isothermes

Les équations (Eq.D.18) et Eq.D.25) peuvent être étendues aux isothermes locales de la forme :

$$\theta(b, P) = \frac{b f(P)}{1 + b \cdot g(P)} \quad \text{Eq. D. 26}$$

Où  $f(P)$  et  $g(P)$  sont les fonctions positives de  $P$  seulement (pas  $b$ ). L'isotherme globale devient :

$$(\alpha, P) = \alpha f(P) \int_1^{\infty} \frac{b^{-\alpha}}{1 + b \cdot g(P)} db \quad \text{Eq. D. 27}$$

$$= \frac{f(P)}{1 + g(P)} \cdot F \left[ 1, 1, \alpha + 1; \frac{1}{1 + g(P)} \right] \quad \text{Eq. D. 28}$$

Et dans la forme approximative (si  $g(P) \ll 1$ ):

$$\Theta_{app}(\alpha, P) = A(\alpha) \cdot f(P) \cdot [g(P)]^{\alpha-1} \quad \text{Eq. D. 29}$$

Les cas suivants sont particulièrement intéressants :

##### 1. L'équation de Langmuir pour deux adsorbats

$$\theta(b, P_1) = \frac{b_1 P_1}{[1 + b_1(P_1 + \alpha P_2)]} \quad \text{Eq. D. 30}$$

Avec des approximations, l'équation devient :

$$\Theta_{app}(\alpha, P_1) = A(\alpha)P_1(P_1 + \alpha P_2)^{\alpha-1} \quad Eq. D. 31$$

Et cette équation a été utilisée dans A1 et dans ce travail

2. l'équation de Sips :

$$\theta(P) = \frac{bP^n}{1+bP^n} \quad Eq. D. 32$$

L'équation devient:

$$\Theta_{app}(\alpha, P) = A(\alpha)P^{n\alpha} \quad Eq. D. 33$$

Ainsi, si n est assez haut, nous pouvons avoir  $n\alpha > 1$  même si  $\alpha < 1$ . Cette équation peut représenter les isothermes globales qui sont concaves vers le haut, tandis que les courbes prévues par l'équation (Eq.D.18) sont toujours concaves vers le bas.

## APPENDICE E

### RESULTATS DE L'ANALYSE BET

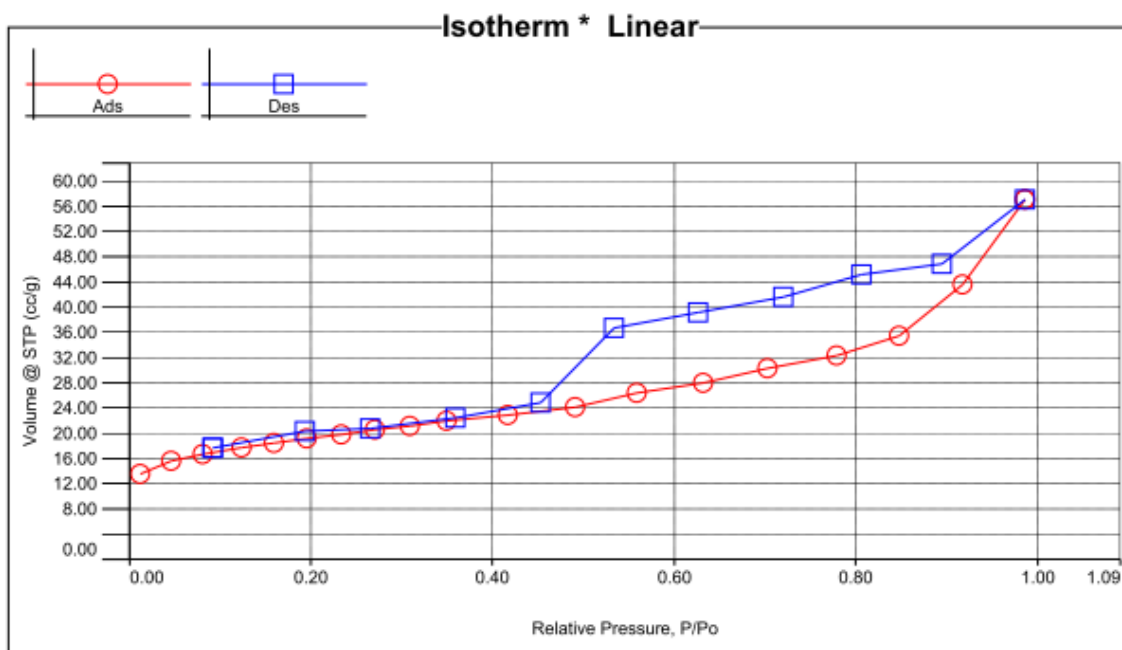


Figure E.1 : Isothermes d'adsorption- désorption de l'azote sur le géomateriau hybride F90%.



## **REFERENCES**

## REFERENCES

1. Mc Bride M. B., Pinnavaia J. J. & Mortland M. M. "Adsorption of aromatic molecules by clays in aqueous suspension", *Adv. Environ. Sci. Technol.*, V. 8, (1977), 145-154.
2. Karichoff S. W., Brown D. S. & Scott T. A., "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments", *Water Reserch.*, V. 13, (1979), 241-250.
3. Mortland Max M., Shaobai S. & Boyd S. A., "Clays organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols", *Clays Clay Miner.*, V. 34, (1986), 581-585.
4. Wolfe T. W., Demirel T. & Baumann E. R., "Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants", *Clays Clay Miner.*, V. 33, (1985), 301-311.
5. Wolfe T. W., Demirel T. & Baumann E. R., "Adsorption of organic pollutants on montmorillonite treated with amines", *J. Water Pollut. Control. Fed.*, V. 58, (1986), 68-76.
6. Stochmeyer M. R., "Adsorption of organic compounds on organophilic bentonites", *Appl. Clay Sci.*, V.6, (1991), 39-57.
7. Jaynes, W.F. and S.A. Boyd, "Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water". *Clays Clay Miner.*, V. 38, n° 4, (1991), 428 - 436.
8. Jaynes, W.F. and S.A. Boyd, "Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethyl ammonium-Exchanged" *Clays. Soil Sci Soc Am J*, V.55, n° 1(1991), 43-48.
9. Bottero J. Y., Bruat M., Cases J. M., Canet D. & Fiessinger F., "Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, zeta potential, turbidity, enthalpie of adsorption data and carbon 13-NMR in aqueous solution", *J. Colloid Interface Sci.*, V. 124, (1988), 515-527.
10. Bottero J. Y., Cases J. M., Fiessinger F. & Poirier J. E., "Studies of the hydrolysed aluminum chloride solution: Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions", *J. Phys. Chem.*, V.84, (1980), 2933-2939.
11. Boyd S. A., "In situ clay modification for environmental remediation", *Book of abstracts, 21 th ACS National meeting, New orléans, . (March, 1996) 24-28.*
12. Boyd S. A., Mikesell S. M. D. & Lee J. F., *Chlorophenols in soils, Soil Sci. Soc. Amer..J.*, Special publication N°22 (React. Mov. Org. Chem. Soils), (1989), 209-228.
13. Boyd S. A., Shaobai S., Lee J. F. & Mortland Max. M., "Pentachlorophenol sorption by organoclays", *Clays Clay Miner.*, V.36, (1988), 125-130.
14. Boyd S. A., Sheng G., Treppen B. J. & Johnston C. T., "Mechanisms of the adsorption

- of substituted nitrobenzenes by smectites clays”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 35, (2001), 4227-4234.
15. Bojemuller A., Nennemann A. & Lagaly G., “Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites”, *Appl. Clay Sci.*, V.18, (2001), 277-284.
  16. El Dib M. A, Moursy A. S. & Badawi M. I., “Role of adsorbents in removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters”, *Water Res.*, V.12, (1978), 1131-1137.
  17. Lawrence M. A. N., Kukkadapu R.K. & Boyd S. A., “Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite”, *Appl. Clay Sci.*, V. 13, (1998)13-20.
  18. Sang M. K. & Dixon J. B., “Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene”, *Appl. Clay Sci.*, V.18, (2001), 111-122.
  19. Rodriguez S.C. & Pinzon Bello J.A., “Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites”, *Appl. Clay Sci.*, V.18, (2001), 173-181.
  20. Banat, F.A., B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, and O. Hayajneh, “Adsorption of phenol by bentonite. *Environ. Pollut.*, V. 107, n° 3, (2000), 391-398.
  21. Yilmaz, N., H. Yilmaz, and S. Yapar, “Removal of Phenol Using TDTAB- and HDTAB-Bentonites”. *Energy Sources, Part A*, V.29, n° 1, (2007), 67 - 77.
  22. Yapar, S., V. Özbudak, A. Dias, and A. Lopes, “Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite”. *J. Hazard. Mater.*, V.121, n° 1-3, (2005), 135-139.
  23. Zhou, Q., R.L. Frost, H. He, and Y. Xi, “Changes in the surfaces of adsorbed p-nitrophenol on methyltrioctadecyl ammonium bromide organoclay--An XRD, TG, and infrared spectroscopic study”. *J. Colloid Interface Sci.* V. 314, n° 2, (2007), 405-414.
  24. Xu, L. and L. Zhu, “Structures of hexamethonium exchanged bentonite and the sorption characteristics for phenol”. *J. Colloid Interface Sci.* V.307 n° 1-3, (2007), 1-6.
  25. Ruey-Shin J., Su-Hsia L. and Kung-Hsuen T., “Mechanism of Sorption of Phenols from Aqueous Solutions onto Surfactant-Modified Montmorillonite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 254, (2002), 234–241
  26. Lin, S.H. and M.J. Cheng, “Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organo bentonites and repeated thermal regeneration”. *Waste Manage.*, V. 22, n° 6, (2002), 595-603.

27. Zhou, Q., R.L. Frost, H. He, Y. Xi, and M. Zbik, "TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay". *J. Colloid Interface Sci.*, V.311, n°1, (2007), 24-37.
28. Akçay. M., "Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 296, (2006), 16–21.
29. Anirudhan T.S, M. Ramachandran, "Removal of 2,4,6-trichlorophenol from water and petroleum refinery industry effluents by surfactant-modified bentonite", *Journal of Water Process Engineering*, 1, (2014), 46–53.
30. Zhou, Q., He, H. P., Zhu, J.X, Shen, W., Frost, R. L., Yuan, P., "Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution by HDTMA+-pillared montmorillonite Implications for water purification", *J. Hazard. Mater.*, V. 154, (2008), 1025–1032.
31. Lee, S.Y., S.J. Kim, S.Y. Chung, and C.H. Jeong, "Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays". *Chemosphere*, V. 55, n° 5, (2004), 781-785.
32. Didi M.A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D., "Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study". *Applied Clay Science*, (2008).
33. Onali M. et al., "Isolation and Characterization of a Smectite as a Micro Mesoporous Material from a Bentonite". *Turk. J. Chem.*, V. 27, (2003), 683–693.
34. El Guendi, M. S.," Adsorption kinetics of cationic dyes stuffs onto natural clay", *Ads. Sci. Technol.*, V.13, (1995), 295-303.
35. Lebek J. & Wardyslaw W., "Adsorption of some textiles dyes on post vanillinlignin during its precipitation", *Cell. Chem. Technol.*, V. 30, (1996), 213- 221.
36. Choi Y. S. & Cho J. H., "Color removal dyes from wastewater using vermiculite", *Environ. Technol.*, V. 17, (1996), 1169-1180.
37. Yariv S. & Heller L. "Sorption of hexylamine by montmorillonite", *Isr. J. Chem.*, V. 8, (1970), 935-945.
38. Rytwo G., Yotam G, shmuel A . and Dultz.. S, " Interactions of pendimethalin with organo-montmorillonite complexes". *Appl.Clay Sci.*, V. 28. n° 1-4, (January 2005), 67-77.
39. Nahal J.Y., Undabeytia T., Polubesova T., Michael Y.G., Nir S. and Rubin B. "Organo-clay formulations of pesticides : reduced leaching and photodegradation ", *Appl. Clay Sci.*, V., 18, (2001), 309-326.
40. Carrizosa M.J., Koskinen W.C., Hermosin M.C. and Cornejo J."Dicamba adsorption desorption on organoclays" *Appl.Clay Sci.*, V.18, (2001), 223-231.
41. Herwig U., Klumpp E., Nares H.D and Schmuiger M. J. "physicochemical interactions

- between atrazine and clay minerals”, *Appl. Clay Sci.*, V. 18, (2001), 211-222.
42. Lagaly G. ”Pesticide-clay interactions and formulations”, *Appl. Clay Sci.*, V. 18 (2001), 205-209.
  43. Pal O R and Vanjara A.K. ”Removal of malathio and butachlor from aqueous solution by clays and organo clays”, *Sep. Purif. Technol.*, V.24, (2001), 167-172.
  44. Oyanedel C., Fuller M., and Smith J.A., “Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays”. *J. Colloid Interface Sci.*, V. 309, n°2, (2007), 485-492.
  45. Brindley G. W. & Ray S., “Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols”, *Amer. Mineral.*, V. 49, (1964), 106-115.
  46. Brindley G. W. & Semples R. E., “Preparation and properties of some hydroxyaluminum beidellite”, *Clay. Miner.*, V. 12, (1977), 229-237.
  47. Brindley G. W. & Yamanaka S., A, “study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers”, *Amer. Mineral.*, V. 64, (1979), 830-835.
  48. Lahav N., Shani U. & Shabtai J., “Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum montmorillonite”, *Clays Clay Miner.*, V. 26, (1978), 107-115.
  49. Vaughan D. E. W., Lussier R. J. & Magee S. J., “Pillared interlayered clay materials usefull as catalyts and sorbents”, *U.S. Patent*, n°4, 176 090, (1979).
  50. Vaughan D. E. W. & Lussier R. J., “Preparation of molecular sieves based in pillared interlayered clays (PILC)”, *Proc. Intern. Conf. Zeolites 5th*, (1980), 94-101.
  51. Occelli M. L. & Tindwa R. M. “Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars”, *Clays Clay Miner.*, V. 31, (1983), 22-28.
  52. Fripiat J. J., Servais A. & Leonard A., “Etude de l’adsorption des amines par la montmorillonite”, *Bull . Soc. Chim. France*, (1962), 617-644.
  53. Fripiat J. J., Chaussion J. & Jelli A., “Chimie physique des phénomènes des surfaces. Application aux oxydes et aux silicates”, *Ed Masson et Cie.* (1971).
  54. Lahodny S., Khalaf H., “Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions of the properties of Al-pillared clays”, *Appl. Clay Sci.*, V. 8, (1994), 405-415.
  55. Shu H. T., LI D., Scala A. A. & Yi Y.M., Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.*, V. 11, (1997), 27-36.

56. Michot L. J. & Pinnavaia, J. J., "Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant modified pillared clays", *Clays Clay Miner.*, V. 39, (1991), 634-641.
57. Khalaf H., Bouras O., & Perrichon V. "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite", *Microporous Mater.*, V. 8, (1997), 141-150.
58. Zielke I R. C. & Pinnvaia J. J., "Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite", *Clays Clay Miner.*, V. 36, (1988), 403-408.
59. Srinivasan K. R. & Fogler S. H., "Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters, Structural aspects", *Clays Clay Miner.*, V. 38, (1990), 277-286.
60. Mhotic L. J. & Pinnavaia, J. J., "Improved synthesis of alumina-pillared montmorillonite by surfactant modification", *Chem. Mater.*, V. 4, (1992), 1433-1437.
61. Bouras O., Khalaf H., Houari M. & Moustiri F, "The adsorption of the textile colorants thio acid pink and violet cibacete by algerian bentonite", *Jordan International Chemical Engineering, Conference III, Amman (Jordan), 27-29 Sept. (1999), 225-241.*
62. Montarges E., Moreau A. & Michot L. J., "Removing of organic toxicants from water by Al13-pluronic modified clay", *Appl. Clay Sci.*, V.13, (1998), 165-185.
63. Antonio D. M., Marianna I. , Paul D. P. , Danielle R., Hassan K. O., Michele A., "Adsorption of phenols from olive oil waste waters on layered double hydroxide, hydroxyl aluminium-iron-co-precipitate and hydroxylaluminium-iron-montmorillonite complex" *Applied Clay Science*, V.80-81, (2013), 154-161
64. Bouras, O., "Propriétés absorbantes d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation", thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
65. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A. , Ghribi, D., " Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif" , *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, V. 8, (1998), 57-66.
66. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H., "Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite", *Toxico. Envi. Chem.*, V. 70, (1999), 221-227.
67. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H. "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", *Environ. Technol.* V. 22, (2000), 69- 74.
68. Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu, M., "Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared

- montmorillonites”, *Applied Clay Science*, V. 50, (2010), 58-63.
69. Bouras O., Chami T., Houari M., Khalaf H., Bollinger J.C. and Baudu M., “Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant modified Ti-pillared montmorillonite”, *Environ. Technol*, V. 23, (2002), 405-411.
  70. Zermame F., Bouras O., Baudu M., Basly JP., “Cooperative coadsorption of 4-nitrophenol and basic yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared montmorillonite clay ”, *Journal of colloid and interface science*, V. 350, n° 1 (2010), 315-319.
  71. Bouras O, JC Bollinger, M Baudu, H Khalaf , “Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays ”, *Applied Clay Science*, V. 37, n° 3, (2007), 240-250.
  72. Cheknane B., Bouras O., Baudu M., Basly JP. , A Cherguielaine, “Granular inorgano-organopillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, V.158, n° 3, (2010), 528-534.
  73. Lezehari M., Basly JP., Baudu M., Bouras O., “Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions ”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, V. 366, n° 1, (2010), 88-94.
  74. Mattson JA, Mark HB, Malbin MD, Weber WJ, Crittenden JC., “Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols”. *Journal of Colloid and Interface Science* V. 31, (1969), 116-130.
  75. Ezra FS, Coughlin RW., “Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environmental Science & Technology*, V. 2, (1968), 291-297.
  76. Vidic RD, Suidan MT, Brenner RC., “Oxidative coupling of phenols on activated carbon: impact on adsorption equilibrium”. *Environmental Science & Technology*, V. 27, (1993), 2079-2085.
  77. Tessmer CH, Vidic RD, Uranowski LJ., “Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols”. *Environmental Science & Technology*, V. 31, (1997), 1872-1878.
  78. Derylo-Marczewska A, Swiatkowski A, Biniak S, Walczyk M., “Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* V. 327, (2008), 1-8.
  79. Ahmaruzzaman M., Laxmi G. S., “Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies” , *Chemical Engineering Journal*, V. 158, (2010), 173–180.

80. Shuai H., Feng Z., Jian S., Bin W., Rongyan W., Shiqiang Y., “Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by magnetically modified activated carbon” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V. 341, (2013), 133–137.
81. Luis M. C., Maria D. M., Francisco J. D., Jose R., Juan J. R., Tomas C., “Adsorbent ability of lignin-based activated carbons for the removal of p-nitrophenol from aqueous solutions”, *Chemical Engineering Journal*, V. 184, (2012), 176–183.
82. Bilyana P., Boyko T., Temenuzhka B., Nartzislav P., Leticia F. V., Conchi O. A., “Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol”, *Chemical Engineering Journal*, V. 172, (2011), 102–108.
83. Suresha S., Vimal C. S., Indra M. M., “Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, V. 171, (2011), 997–1003.
84. Arinjay K., Shashi K., Surendra K., Dharam V., “Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 147, (2007), 155–166.
85. Dengyong T., Zheng Z., Kui L. J. L., Jibiao Z. “Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 143 (2007), 49–56.
86. Yan S., Huiping Z., Ying Y., “Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrillar entrapped activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, V. 225, (2013), 481–488.
87. Sabio E., Zamora F., Gan˜an J., Gonzal˜ez-Garcı˜a C.M., Gonzal˜ez J.F., “Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed”, *Water Research*, V. 40, (2006), 3053 – 3060.
88. Jia-Ming C., Yi-Wen C., “Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves”, *Water Research*, V. 36, (2002), 647–655.
89. Terzyk AP. “Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption”. *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 268, (2003), 301-329.
90. Villacanas, F., Pereira, M.F.R., Orf˜ao, J.J.M., Figueiredo, J.L., “Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2002), 128-136
91. Alvares, P.M., Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Masa, F.J., Medina, F. “Ozonation of activated carbons: effect on the adsorption of selected phenol compounds from aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 283, (2005), 503-512.
92. Nevskaya, D.M., Castillejos-Lopez, E., Guerrero-Ruiz, A., Munoz, V. “Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol – aniline mixture



- from water”, *Carbon*, V. 42, (2004), 653-665.
93. Ayele, J., Lavavasseur, P., Mazet, M., “Adsorption de triazines sur charbon actif en poudre”, *Journal of Water SRT-Aqua.*, V.45, (1996), 28-34.
  94. Daifullah, A.A .M., Girgis, B.S., “Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste”, *Water. Research.*, V. 32, (1998), 1169-1177.
  95. Solision, C., Lodi, A., Del-Borghi, M., “Treatment of effluent containing micropollutants by means of activated carbon”, *Waste Management.*, V. 21, (2001), 33-40.
  96. Ake et al., “Development of porous clay-based composite for the sorption of lead from water”, *J. Toxicol Environ Health A*; V. 63, n° 6, (2001), 459-475.
  97. Didier Francine “ Mécanismes d’interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement”, Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, n° 97, (1997), 257, <http://www.ensg.inplnancy.fr>
  98. Zhu et al., “Development of composite adsorbents of carbon and intercalated clay for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Adsorption: A preliminary study” . *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 210, n° 2, (1999).
  99. Mingd J., “Development of zeolite / carbon composite adsorbent”; *Journal of Chemical Engineering*, V. 39, n° 2, (2006), 154-161.
  100. Leone V. , Canzano S. , Iovino P., Salvestrini S., Capasso S., “A novel organo-zeolite adduct for environmental applications: Sorption of phenol” *Chemosphere*, V. 91, (2013), 415–420.
  101. Rui H., Songyuan D., Dadong S., Ahmed A., Bashir A., XiangkeW., “ Efficient removal of phenol and aniline from aqueous solutions using grapheme oxide/polypyrrole composites”, *Journal of Molecular Liquids*, V. 203, (2015), 80-89.
  102. Nedal M., Asher B., Chaim S., Yuri H., Isam S., “ Enriching composite hydrophilic polyurethane foams with PAC to enhance adsorption of phenol from aqueous solutions” *Chemecal Engineering Journal*, V. 280, (2015), 283-292.
  103. Houari M., Hamdi B., Bouras O., Bollinger J.C, Baudu M., “ Static sorption of phenol and 4-nitrophenol onto composite geomaterials based on montmorillonite, activated carbon and cement”, *Chemical Engineering Journal.*, V 255, (2014), 506–512.
  104. Kim, T. Y., Jin H. J., Park S. S., Kim S. J. and Cho S. Y). “Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate activated carbon bead.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 14, n° 6, (2008), 714-719.

105. Park, H. G., Kim T. W., Chae M. Y. and Yoo I. K.. "Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics." *Process Biochemistry*, V. 42, n° 10, (2007), 1371-1377.
106. Lin, Y. B., Fugetsu B., Terui N. and Tanaka S. "Removal of organic compounds by alginate gel beads with entrapped activated carbon." *Journal of Hazardous Materials*, V. 120, n° 1-3, (2005).237-241.
107. Choi, J. W., Yang K. S., Kim D. J. and Lee C. E.. "Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon." *Current Applied Physics* V. 9, n° 3, (2009), 694-697.
108. Fernandez-Pérez, M., Villafranca-Sanchez M., Gonzalez-Pradas E., Martinez-Lopez F. and Flores-Céspedes F.. "Controlled release of carbofuran from an alginate-bentonite formulation: Water release kinetics and soil mobility." *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V. 48, n° 3, (2000 ou 2001), 938-943.
109. Eladio A Ferreiro, Silvia G. de Bussetti. "Apparent and partial specific adsorption of 1,10- phenanthroline on mixtures of Ca-montmorillonite , activated , and silica gel", *Journal of Colloid and interface Science*, V. 292, (2005), 54-62.
110. Hamdi B., Houari M., Ait Hamoudi S., Kessaissia Z., "Adsorption of some volatile organic compound on geomaterials", *Desalination*, V. 166, (2004), 449-455.
111. Houari M., Hamdi B., Brendle J., Bouras O., Bollinger J.C., Baudu M., "Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite", *Journal of Hazardous Materials*, V. 147, (2007), 738-745.
112. Pirbazari, M., Weber, W.J.J, "Reprinted for chemistry in water Reuse", edited by W.J.Cooper, by Ann. ARBOR Sc. Publisher, Michigan., V. 2, (1981), 285-307.
113. Layard, M., Dusart, O., Mazet, M., "Adsorption d'un tensioactif cationique en quantité équimolaire sur charbon actif. Influence des sels et du 2-naphtol", *J.Ch.Phys.*, 82, (1985), 415-419.
114. Yaccoubi, A., Mazet, M., Dusart, O., "Competitive effect in bi-solute adsorption onto activated carbon: DSS, Alcohols and phenols as solute". *Wat. Res.*, V. 25, (1991), 929-937.
115. Costarramone, N., Hazourli, S., Bonnacaze, G., Asrtuc, M., "Competitive adsorption and electrosorption of organic compound (chloroform, benzoic acid and phenol) on granular activated carbon", *Environ.Technol.*, V. 15, (1994), 199-218.
116. Sorial, G.A., Cerminara, P., Suidan, M.T., Speth, T., "Competitive adsorption of VOCs and BOM: The role of molecular oxygen", *J. Am. Water. works Assoc.*, (1994), 80-90.
117. Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P.,

- “Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data”, *Langmuir*, V. 18, (2002), 5163-5169.
118. Knettig E., Thomson B.M., Hrudey S.E., “Competitive activated carbon adsorption of phenolic compounds”, *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, Available, (2003), 281–299.
  119. Jia-Ming C., Yi-Wen C., “Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves”, *Water Research*, V. 37, (2003), 2347–2356.
  120. Lillo M.A.; Rodenas and a., “Competitive adsorption of benzen –toluene mixture on activated carbons at low concentration”, *Carbon*, V.44, (2004), 1455-1463.
  121. Lee SM, Choi BJ, Kim DH, Lee IY, Kim WG., “Competitive adsorption for binary mixture of 4-nitrophenol and phenol on RSTA using GAC”, *Water Sci Technol*. V. 47, n° 1, (2003), 229-35.
  122. Suresh S., Vimal C. S. , Indra M.M., “Adsorptive removal of phenol from binary aqueous solution with aniline and 4-nitrophenol by granular activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, V.171, (2011), 997– 1003.
  123. Garcia-Araya J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J., “Activated carbon adsorption of some phenolic compounds”, *Adsorption*, V. 9, (2003), 107-115.
  124. Bansal, R.C., Goyal, M. “Activated Carbon Adsorption”, Taylor & Francis Group, (2005).
  125. Fabre, B., “Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l’adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines”, Thèse de l’Université de Poitiers, n° d’ordre 381, (1990).
  126. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., “Adsorption of binary mixtures of cationic dyes”, *Journal of Dyes and pigments*, V. 76, (2008), 784-791.
  127. Renato Baciocchi , Maria Rosaria Boni, Roberto Lavecchia “Modeling of chlorophenols competitiveadsorption on soils by means of the ideal adsorbed solution theory” *Journal of Hazardous Materials* V.118, (2005), 239–246.
  128. Singh, S., Yenkie, M.K.N., “Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon”, *J. Chinese Chem. Soc.*, V. 53, (2006), 325-334.
  129. Qing F.J., Zili Y. , Daohui L. , Lizhong Z., Kun Y., “Enhanced sorption of naphthalene and p-nitrophenol by Nano-SiO<sub>2</sub> modified with a cationic surfactant”, *Water Research*, V. 47, (2013), 4006- 4012.
  130. Lee, J.-J., J. Choi, and J.-W. Park, “Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene

- by organo bentonite”. *Chemosphere*. V. 49, n° 10, (2002), 1309-1315.
131. Liang-guo Yan and al., “Effect of lead on the sorption of onto montmorillonites and organo-montmorillonites”, *Journal of Colloid and interface Science*, V. 308, (2007), 11-17.
  132. Shaobin Wang, , Eko Ariyanto “Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite” *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 314, (2007), 25–31.
  133. Choi, J. W., Yang K. S., Kim D. J. and Lee C. E., “Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon”, *Current Applied Physics*, V. 9, n°3, (2009), 694-697.
  134. Harry I.D. and al., “Effet of electtrochemical oxidation of activated carbon fiber on non competitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution”, *Journal of Colloid and interface science*, V. 304, (2006), 9-20.
  135. S.Berber- M., . Leyva-Ramos R., Cerino-Cordoba F.J., Mendpoza –BarronJ., Amezcuita Garcia H.J.. Flores-Cano J.V.; “ Role of carboxylic sites in the adsorption of Nickel (II) and Zinc ( II) onto plain and oxidized activated carbon fibers” *Water Air Soil Pollut*, ( 2013), 224-1604.
  136. Hiroki Yanagisawa, Yuki Matsumoto, Motoi Machida. “ Adsorption of Zn( II) and Cd ( II) ions onto magnesium and activated carbon composite in aqueous solution” *Applied Surface Science*, V. 256, (2010), 1619- 1623.
  137. Jin Hur, Jaewon Shin, Jeseung Yoo, and Young-Soo Seo,. “Competitive Adsorption of Metals onto Magnetic Graphene Oxide: Comparison with Other Carbonaceous Adsorbents”. *TheScientificWorldJournal*, ID 836287, (2015), 11.
  138. Cybelle Morales Futralan, Chi-Chuan Kan, Maria Lourdes Dalida, Kuo-Jung Hsien, Chelo Pascua, Meng-Wei Wan, “Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite” *Carbohydrate Polymers*, V. 83, (2011), 528–536.
  139. C. Pérez-Novo, M. Pateiro-Moure, F. Osorio, J.C. Nóvoa-Muñoz, E. López-Periago, M. Arias-Estévez, “Influence of organic matter removal on competitive and noncompetitive adsorption of copper and zinc in acid soils” *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 322, (2008), 33–40.
  140. Iyer, K.P.D., Wariyar, N.S. J. *Proc. Inst. Chem. (India)*, V. 38, (1966). 221.
  141. Peng G., Yujie F., Zhaohan Z., Junfeng L., Nanqi R., “Comparison of competitive and synergetic adsorption of three phenolic compounds on river sediment” *Environmental Pollution*, V. 159, ( 2011), 2876-2881.
  142. Yuehong S. , Peihong L., Qiuyun Z., Dongyang W., “Competitive sorption between 1,2,4-trichlorobenzene/tetrachloroethene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene by soils/sediments from South China”, *Science of the Total Environment*, V. 463–464,

- (2013), 258–263.
143. Saidi F., et al., “Modélisation des transferts advectifs dans les étanchéités composites comportant un géosynthétique bentonitique” [www.lisc.clermont.cemagref.fr](http://www.lisc.clermont.cemagref.fr), séminaire (2005).
  144. Brown K.W., Thomas J.C., “A comparison of the convective and diffusive flux of organic contaminants through landfill liner systems”, *Waste Management and Research*, V. 16, n° 3, (1998), 296- 301.
  145. Durin, L., “Transfert d’eau et de contaminants organiques dans les structures d’étanchéité synthétiques et minérales des centres de stockage de déchets ménagers”, thèse de doctorat ; (1999).
  146. Oscarson D.W., “Comparaison of measured and calculated diffusion coefficients for iodide in compacted clays”, *Clay Minerals*, V. 29, (1993) 145-151.
  147. Rowe R.K., Hrapovic L., Armstrong M.D., “Diffusion of organic pollutants through HDPE geomembrane and composite liners and its influence on groundwater quality, *Geosynthetics: Applications, Design and Construction*”; (1996).
  148. Rowe R.K., “Geosynthetics and the minimization of contaminant migration through barrier systems beneath solid waste”, *Sixth international conference on geosynthetics*, 27- 102; (1998).
  149. Bordier Christine, “Colmatage bio-physico-chimique des systems drainants de centres de stockage de déchets ménagers: Approche des mécanismes et des conséquences hydrauliques ”, thèse soutenue le 5 Avril (2001).
  150. Lim T et al., “Effects of cement on redistribution of trace metals and dissolution of organics in sewage sludge and its inorganic waste-amended products. “*Waste Manag.*, V.26, n°11, (2001), 1294-1304.
  151. Mukunoki, T., Rowe, R.K., Li, H.M., Sangam, H.P., Hurst, P.”Hydraulic conductivity and diffusion characterisation of GCLs.56th Canadian Geotechnical Conference, pp 6; (2003).
  152. Lake, C.B., Rowe, R.K., “Volatile organic compound diffusion and sorption coefficients for a needle- punched GCL”. *Geosynthetics International*, V. 11, n° 4, (2004), 257-272.
  153. Rowe, R.K., Lake C.B., Petrov, R.J. “Apparatus and procedures for Assessing Inorganic Diffusion Coefficients for Geosynthetic Clay Liners”. *The American Society for testing and materials*, (2000), 206-214.
  154. Lorenzetti, R.J., Bartelt- Hunt, S.L., Burns, S.E., Smith, J.A. “Hydrolic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments”. *Geotextiles and Geomembranes*, V. 23, (2005), 385-400.

155. Rowe, R.K., Mukunoki, T., Li, M.H., Bathurs, R.J. "Effect of freeze-thaw on the permeation of arctic diesel through a GCL". *Journal of ASTM International*, V. 2, (2004), 13 pages.
156. Koerner, G.R. and Koerner, R.M. "Long-term temperature monitoring of geomembranes at dry and wet landfills". *Geotextiles and Geomembranes* 24; (2006).
157. Cartaud François., "Modélisation des écoulements dans les interfaces des barrières d'étanchéité composites des installations de stockage de déchets", thèse de doctorat (2005).
158. Hui F. et al., "Isothermes d'adsorption de polluants organochlorés volatils sur des géomatériaux", [http:// cat.inist.fr/](http://cat.inist.fr/) CNRS Ecole supérieure physique chimie industrielle Ville, Paris, URA 437 lab. Chimie analytique, 75005 Paris, V.23, n°6, (1995), 268-273.
159. Gaucher EC. Et al., "Cement / clay , interactions a review : experiments, natural analogues, and modeling", *Waste Manag.*, V. 26, n° 7, (2006), 776-788.
160. Perronnet M. , Villieras F., Jullien M., Razafitianamaharavo A., Raynal J., Bonin D. "Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, V. 71, n° 6, (2007), 1463–1479.
161. Zhu, R., Wang, T., Ge., F. Chen, W., You, Z., "Intercalation of both CTAB and A113 into montmorillonite", *J. Colloid and Interface Sci.*, V.335, (2009), 77–83.
162. Schoth B.K., Sposito G., "Surface charge properties of kaolinite". *Clays and Clay Min.* V. 45 n° 1, (1997), 85-91.
163. Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
164. Ohshima, H., Henry's., "function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.*, V.180, (1994), 299-301.
165. Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthese V. et Krimissa M. "Sorption isotherms": a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, V. 22, (2007), 294-275.
166. Ozdemir A. and Keskin C. S., "Removal of abinary dye mixture of congored and malachite green from aqueous solutions using a bentonite adsorbent", *Clays and Clay Minerals*, V.57, n°6, (2009), 695-705.
167. Suzuki, M. *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company, (1991).
168. Houari M., "Elaboration, caractérisation et application de matériaux à base d'argiles," thèse de doctorat, 2010.
169. Russell J.D., Farmer V.C., Velde B. "Replacement of OH by OD in layer silicates

- and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra”. *Mineral. Mag.*, V.37, (1970), 869–879.
170. Amritphale S.S., Bhasin S., Chandra N. “Energy efficient process for making pyrophyllite-based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers”. *Ceramics International*, Article in press, (2005).
  171. Kosmulski M., “Surface Charging and Points of Zero Charge”, *Surfactant science series*. CRC Press, V. 145, (2009), 1064.
  172. Erdemoglu M., Sarykaya M. “The effect of grinding on pyrophyllite flotation”, *Minerals Engineering*, V. 15, (2002), 723–725.
  173. J. Temuujin. - *Journal of the European Ceramic Society*, V. 23, (2003), 127-1282.
  174. Ho, Y. S. and McKay G, “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, V. 34, n° 5, (1999), 451-465.
  175. Polaert I, Wilhelm AM, Delmas H., “Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption- oxidation process on activated carbon”, *Chemical Engineering Science*, V. 57, (2002), 1585-1590.
  176. Sun, L.M., Meunier, F. “Adsorption. Aspects théoriques”, *Les Technique de l’Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*, (2003), J 2 730.
  177. Moreno-Castilla C., “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”. *Carbon*, V. 42, (2004), 83-94.
  178. Hu, J. Y., Aizawa T., Ookubo Y., Morita T. and Magara Y., “Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon”, *Water Research*, V. 32, n° 9, (1998), 2593-2600.
  179. Bharat, G.J., Yenkie, M.K.N., Natarajan, G.S., “Influence of physic-chemical characteristics of adsorbent and adsorbate on competitive adsorption equilibrium and kinetics”, *5th International Conference of Fundamental Adsorption.*, (1995), 91-99.
  180. Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. “Adsorption of phenol compounds by activated carbon – a critical review”, *Chemosphere*, V. 58, (2005), 1049-1070.
  181. K.Y. Foo, B.H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm Systems”, *Chem. Eng. J.* 156, (2010), 2–10.
  182. Podkoscielny P, Dabrowski A, Marijuk OV., “Heterogeneity of active carbons in adsorption of phenol aqueous solutions”. *Applied Surface Science*, V. 205, (2003), 297-303.

183. LeVan, M.D., Vermeulen, T., "Binary Langmuir-like and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions", *J. Phys. Chem.*, V. 85, (1981), 3247-3250.
184. Fritz, W., Schlünder, E.U. "Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon", *J. Chem. Eng. Sci.*, V. 36, (1981), 721-730.
185. McKay, G., Al Duri, B., "Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations", *Chem. Eng. J.*, V. 41, (1989), 9-23.
186. Alkhamis, K.A., Wurster, D.E. "Prediction of Adsorption from Multicomponent Solutions by Activated Carbon Using Single-Solute Parameters". Part II - Proposed Equation, *AAPS Pharm Si Tech*, V. 3, (2002), article23.
187. C. Sheindorf, M. Rebhun, M. Sheintuch, "A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm", *J. Colloid Interface Sci.*, V. 79, (1981), 136-142.
188. Kock, D. van Deventer, "An evaluation of isotherms in the description of competitive adsorption equilibria", *Chemical. Eng. com.*, V. 160, (1997), 35-58.
189. Yesuf, J.N., DeVantier, B.A., Chevalier, L.R. "Bisolute equilibrium studies for the sorption of basic dyes on a GAC from Almond Shells: A nonlinear approach" *Water Air Soil Pollut.*, V. 8, (2008), 387-393.
190. Wang R.C., Yang J.J., "Competitive adsorption of bisolute phenols onto granular activated carbon", *J of chinese Chemical Institute Eng.*, V. 28, (1997), 185-195.
191. Srivastava, V. C., Mall, I. D., Mishra, I. M., "Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash" *Chemical Eng J.*, V. 117, (2006), 79-91.
192. Endo S., Goss K.U., "Applications of polyparameter linear free energy relationships in environmental chemistry", *Environ. Sci. Technol.*, V. 48, (2014), 12477-12491.
193. Poole S.K., Poole C.F., "Retention of neutral organic compounds from solution on carbon adsorbents", *Anal. Commun.*, V. 34, (1997), 247-251.
194. Kamlet M.J., Doherty R.M, Abraham M.H., Taft R.W., "Linear solvation energy Relationships. An analysis of the factors that influence adsorption of organic compounds on activated carbon", *Carbon*, V. 23, (1985), 549-554.
195. Sprunger L.M., Gibbs J., Acree W.E, Abraham M.H., "Linear free energy relationship correlation of the distribution of solutes between water and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) micelles", *QSAR Comb. Sci.*, V. 28, (2009), 72-88.
196. Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor", *Chemistry and physics of carbon*, V. 27, (2000), 227-405.



197. Salvestrini S., Leone V., Iovino P., Canzano S., Capasso S., “Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms”, *J. Chem. Thermo.*, V.68, (2014), 310-316.
198. Brouers F., Sotolongo O., Marquez F., Pirard, “Microporous and heterogeneous surface adsorption isotherms arising from Levy distributions”, *Physica A*, V. 349, (2005), 271-282.
199. Fahidy T. Z., “Applying Pareto distribution theory to electrolytic powder production, *Electrochem.* Comm., V. 13, (2011), 262–264.