

Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à
base d'argile

par

Khouloud JHIMI

MÉMOIRE PAR ARTICLE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAITRISE EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 20 NOVEMBRE 2018

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Khouloud Jhimi, 2018

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme Claudiane Ouellet Plamondon, directrice de mémoire
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jean Sébastien Dubé, codirecteur de mémoire
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Frédéric Monette, président du jury
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. François Duhaime, membre du jury
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 18 OCTOBRE 2018

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier Dieu qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

J'adresse ici ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à ma directrice et mon codirecteur de recherche Mme Claudiane Ouellet-Plamondon et M Jean-Sébastien Dubé pour leurs conseils avisés et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. Je les remercie également pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'offrant l'opportunité de réaliser ce travail. Je vous suis sincèrement reconnaissante du temps et des efforts que vous avez consacrés tout au long de notre recherche.

Je remercie très vivement mon collègue Anas Himmad pour sa collaboration et son amitié. Je n'oublierai jamais les longues heures qu'on a passées ensemble au laboratoire et tous les bons moments partagés.

Mes remerciements vont aux techniciens de l'application technologique et informatique de l'ÉTS, particulièrement à M. Michael Dubois pour son aide technique, sa disponibilité, et ses conseils avisés.

Je tiens à remercier ma famille qui a fait preuve de beaucoup de patience et de résignation. Je suis très reconnaissante envers mes parents et ma sœur pour le support tout au long de mon parcours académique et pour avoir cru en moi. Mes plus grands remerciements vont à mon mari. Tes sacrifices et ton soutien moral m'ont fourni un cadre de vie stimulant. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

ADSORPTION DU PENTACHLOROPHÉNOL PAR DES NANOMATÉRIAUX À BASE D'ARGILE

Khouloud JHIMI

RÉSUMÉ

La technique de stabilisation/solidification (S/S) est généralement incapable d'immobiliser les polluants organiques lorsqu'elle repose sur une simple utilisation du ciment Portland comme liant hydraulique. L'utilisation d'agents préadsorbant comme additifs au ciment représente une voie possible d'utilisation de la S/S pour traiter les sols contaminés par des polluants organiques. Ce projet de recherche traite de la possibilité de synthèse des agents préadsorbants à partir des argiles ayant la capacité d'adsorption des polluants organiques en vue de S/S. Dans ce contexte, l'adsorption d'un pesticide organique très toxique, le pentachlorophénol, a été étudiée sur deux nanomatériaux hybrides d'argile. Les deux matériaux ont été synthétisés, caractérisés et leur adsorption du PCP a été évaluée en laboratoire. Les nanomatériaux à base d'argile sont une argile organophile (Bt-HDTMA) synthétisée à partir de bentonite et d'un tensioactif, le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) et un nanocomposite carboné (Bt-GL) synthétisé à partir de saccharose et de bentonite. La caractérisation des matériaux a été réalisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), la détermination de l'hydrophobicité par la mesure de l'angle de contact ainsi que la mesure de la charge de surface par le potentiel zêta. Cette caractérisation nous a permis de confirmer l'intercalation de tensioactif dans l'espace interfoliaire et la formation du graphène entre les particules argileuses. L'étude d'adsorption montre que les deux matériaux étudiés possèdent une capacité d'adsorption de PCP importante. L'étude de la cinétique montre que le processus d'adsorption suit le pseudo-second ordre et les résultats d'équilibre d'adsorption sont décrits par le modèle de Langmuir pour les deux matériaux. L'influence du pH de la solution a également été étudiée. L'augmentation de pH affecte négativement le processus d'adsorption en raison de la charge nette négative de l'adsorbant et de l'adsorbat à un pH plus élevé. La présence d'arsenic As (V) avec une concentration de $50 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a amélioré le processus d'adsorption. Les mécanismes d'adsorption peuvent être décrits par l'interaction π - π et la liaison d'hydrogène pour Bt-GL et l'interaction hydrophobe, électrostatique et la liaison d'hydrogène pour Bt-HDTMA.

Mots clés : bentonite, argile organophile, nanocomposite carboné, graphène, pentachlorophénol, adsorption, caractérisation

Adsorption of pentachlorophenol to clay hybrid nanomaterials

Khouloud JHIMI

ABSTRACT

The stabilization/solidification (S/S) technique is generally unable to immobilize organic pollutants when it relies on the simple use of Portland cement as a hydraulic binder. The use of pre-adsorbent agents as cement additives represents a possible way of using S/S to treat soils contaminated with organic pollutants. This research project deals with the possibility of synthesis of pre-adsorbent agents from clays having a good adsorption capacity of organic pollutants. In this context, the adsorption of a highly toxic organic pesticide, pentachlorophenol, was studied on two hybrid nanomaterials of clay. Both materials were synthesized, characterized and their adsorption of PCP was evaluated. The clay-based nanomaterials are an organophilic clay synthesized from bentonite and a surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) and a carbon nanocomposite synthesized from sucrose and bentonite. The characterization allowed us to confirm the intercalation of surfactants in the interfoliar space and the formation of graphene between the clay particles. The characterization was performed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), small angle X-ray scattering (SAXS), the determination of hydrophobicity by measuring the contact angle as well as the measurement of the surface charge by the zeta potential. The adsorption study showed that the two materials studied have a high PCP adsorption capacity. The kinetics study showed that the adsorption process followed the pseudo-second order and the adsorption equilibrium results were described by the Langmuir model for both materials. The influence of the pH of the solution was also studied. The pH increase adversely affected the adsorption process due to the negative net charge of the adsorbent and the adsorbate at a higher pH. The presence of arsenic As (V) improved the adsorption process. The adsorption mechanisms can be described by the π - π interaction and hydrogen bonding for Bt-GL and the hydrophobic, electrostatic interaction and hydrogen bonding for Bt-HDTMA.

Key words: bentonite, organoclay, carbon nanocomposite, graphene, pentachlorophenol, adsorption, characterization.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
1.1 Généralités sur le pentachlorophénol et son utilisation	5
1.2 Techniques d'assainissement des sols contaminés	6
1.2.1 Technique de stabilisation /solidification	7
1.2.1.1 Solidification.....	7
1.2.1.2 Stabilisation.....	7
1.2.1.3 Stabilisation des contaminants organiques	8
1.3 Minéralogie et propriétés des argiles naturelles et modifiées	9
1.3.1 Argiles naturelles	9
1.3.2 Nanocomposites à base d'argile.....	11
1.3.3 Argiles organophiles	13
1.4 Concepts et théorie de l'adsorption.....	15
1.4.1 Définition	15
1.4.2 Physisorption et chimisorption	15
1.4.2.1 Physisorption.....	15
1.4.2.2 Chimisorption	15
1.4.3 Modélisation du processus d'adsorption	16
1.4.3.1 Cinétique d'adsorption	16
1.4.3.2 Études des isothermes d'adsorption à l'équilibre	18
1.5 Application des nanomatériaux hybrides d'argile dans l'assainissement environnemental.....	21
1.5.1 Argiles organophiles	21
1.5.2 Nanocomposites carbonés.....	22
1.6 Récapitulatif.....	23
CHAPITRE 2 ADSORPTION OF PENTACHLOROPHENOL ON TWO CLAY HYBRID NANOMATERIALS: A GRAPHENE-LIKE NANOCOMPOSITE AND AN ORGANOCLAY	25
2.1 Introduction.....	27
2.2 Experimental program	28
2.2.1 Materials	28
2.2.2 Preparation of organoclay and graphene - like hybrid nanomaterial	28
2.2.3 Characterization methods.....	29
2.2.4 Adsorption tests	29
2.3 Result and discussion.....	33
2.3.1 Characterization	33
2.3.2 Adsorption study.....	38
2.3.2.1 Effect of pH.....	38
2.3.2.2 Effect of contact time.....	39

2.3.2.3	Effect of initial concentration and isotherm study.....	41
2.3.2.4	Study of adsorption mechanism.....	44
2.3.2.5	Effect of As and Cu on PCP adsorption.....	45
2.4	Conclusions.....	47
CHAPITRE 3	DISCUSSION.....	49
3.1	Relation entre la technique de S/S et l'applicabilité des résultats	49
3.2	L'aspect environnemental de l'étude	50
CONCLUSION	53
RECOMMANDATION	55
ANNEXE I	SUPPORTING INFORMATION.....	57
ANNEXE II	RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES.....	67
BIBLIOGRAPHIE	71

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Argiles organiques utilisées dans l'élimination des dérivées phénoliques21
Table 2.1	Kinetic parameters for the adsorption of PCP onto Bt-HDTMA and Bt- GL40
Table 2.2	Isotherm parameters for the adsorption of PCP by Bt-HDTMA and Bt- GL42
Table 2.3	Comparison of the PCP maximum adsorption capacities (q_{\max}) of Bt- HDTMA and Bt-GL with Reported Adsorbents.....43

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1	La méthodologie de l'étude	3
Figure 1.1	formule chimique de PCP	6
Figure 1.2	(a) Représentation de la structure cristalline d'une smectite (b) Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O-T [tiré de Paumier (2007)]	10
Figure 1.3	Représentation schématique des phases intermédiaires dans la production de graphène supporté par les feuillets d'argile [tirée de Ruiz-García et al. (2014)]	13
Figure 1.4	Différentes structures adoptées par les chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets [tirée de Lagaly (1981)]	14
Figure 1.5	Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un absorbant. L'étape 1 est la diffusion à travers film et l'étape 2 est la diffusion dans les pores [tirée de (Tan & Hameed, 2017)]	17
Figure 2.1	(a) FTIR spectra and (b) SAXS patterns of Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL	35
Figure 2.2	(a) TG and (b-d) DTG of Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL	36
Figure 2.3	(a) Zeta potential values as a function of pH for Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL (b- c) contact angle of Bt-HDTMA and Bt-GL	37
Figure 2.4	(a) Effect of solution pH on the adsorption of PCP onto Bt-HDTMA and Bt-GL (initial concentration: 200 mg.L ⁻¹ ; temperature: 25°C; adsorbent dosage: 5.0 g.L ⁻¹ ; contact time: 24 h) (b) Distribution species of PCP in aqueous solution (C ₀ = 200 mg.L ⁻¹ , T = 25 ±1°C).	39
Figure 2.5	Effect of contact time on PCP adsorption on (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL (initial concentration: 200 mg.L ⁻¹ ; temperature: 25°C; adsorbent dosage: 5.0 g.L ⁻¹)	40
Figure 2.6	(a) Pseudo-first-order kinetics model (b) pseudo-second order kinetics model and (c) intra-particle diffusion model of PCP removal from an aqueous solution by Bt-HDTMA and Bt-GL	41

Figure 2.7	Removal capacity of PCP on Bt-HDTMA and Bt-GL with corresponding Langmuir and Freundlich isotherms (initial concentration: 30-250 mg.L ⁻¹ ; temperature: 25°C; adsorbent dosage: 5.0 g.L ⁻¹ ; contact time: 24 h)42
Figure 2.8	FTIR spectra of (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL before and after PCP adsorption.....45
Figure 2.9	Isotherms for the sorption of PCP to (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL in the absence and presence of As(V).....47
Figure 2.10	Adsorption capacity of As(V) on Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL47

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

Bt	Bentonite
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylène
Bt-GL	Graphène à base de bentonite
Bt-HDTMA	Bentonite modifiée avec HDTMA
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
DODMA	Bromure de dioctadécyl diméthylammonium
DTG/TGD	Dérivé thermogravimétrique/Thermogravimetric derivative
EQC	Critère de qualité environnementale
HDTMA	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium/Hexadecyltrimethylammonium bromide
ICP-OES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif/Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
IRTF/FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier/Fourier transform infrared spectroscopy
PCP	Pentachlorophénol
PLS	Polymère silicate en couche
PTMA	Phényle tri-méthyle ammonium
S/S	Stabilisation et solidification
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles/Small-angle X-ray scattering
XPS	Spectrométrie photoélectronique X/X-ray photoelectron spectroscopy
2MBHT	Chlorure de diméthylbenzyle ammonium de sulfure hydrogéné
T-O-T	Empilement des couches tétraédriques, octaédrique et tétraédrique

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

C_e	Concentration à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
C_0	Concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
E	Énergie libre par molécule d'adsorbant/Free energy per molecule of adsorbate ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
K	Constante de vitesse de modèle de diffusion intra-particule ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-0.5}$)
K_{DR}	Coefficient d'activité lié à l'énergie libre moyenne de sorption (mol^2/kJ^2)
K_F	Constante d'adsorption de Freundlich
K_L	Constante d'équilibre de Langmuir
K_1	Constante de vitesse de modèle de pseudo-premier ordre (min^{-1})
K_2	Constante de vitesse de modèle de pseudo-second ordre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
n	Constante liée à l'intensité d'adsorption
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$),
Q_{max}	Quantité d'adsorption maximale ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$)
T	Température (K)
θ	Angle de diffraction des rayons X

INTRODUCTION

Parallèlement aux progrès réalisés dans les domaines industriels et technologiques, la pollution est l'une des principales préoccupations dans le monde entier. Son impact sur l'environnement a conduit au développement de différentes approches pour détecter, prévenir ou minimiser ses effets néfastes. Les chercheurs sont, par conséquent, toujours intéressés à développer et améliorer des méthodes et des techniques visant à contrôler de différentes manières l'impact de la pollution sur la santé humaine et les écosystèmes.

En Amérique du Nord, de nombreux sites contaminés par des composés organiques et inorganiques, y compris des sites de l'industrie de la préservation du bois, nécessitent des mesures d'assainissement. Depuis les années 1970, des agents de conservation ont été appliqués aux structures en bois pour les protéger des insectes et des attaques fongiques (Metahni et al., 2017). Au cours des dernières décennies, les agents de préservation du bois les plus couramment utilisés ont été l'arséniate de cuivre chromaté (CCA) et le pentachlorophénol (PCP) (Metahni et al., 2017). La lixiviation de ces agents de conservation à partir de structures en bois traité a entraîné la contamination du sol. En effet, la gestion inappropriée et le stockage du bois traité au cours des dernières décennies sont responsables de la contamination de plusieurs sites à travers le monde (Hasan et al., 2010). Ces sols sont souvent contaminés par des composés inorganiques tels que l'arsenic, le chrome ou le cuivre, ainsi que des composés organiques, tels que le PCP. Certains de ces composés présentent une toxicité élevée de sorte que leur élimination de différents milieux est une question de première importance (Rodrigo, Oturan, & Oturan, 2014)

Un large éventail de techniques de traitement des sols a donc été développé. Parmi les multiples options de traitement des déchets sous forme solide, liquide ou boueuse, on cite la stabilisation/solidification (S/S), une technique relativement peu coûteuse, qui consiste à stabiliser les contaminants dans une matrice cimentaire pour obtenir un résidu monolithique (Paria & Yuet, 2006). Ce type de traitement permet une élimination plus sûre par la réduction de la mobilité des contaminants. Généralement, la S/S à base de ciment est souvent efficace

dans le traitement des déchets inorganiques. Cependant, cette technique ne peut pas traiter les déchets contenant des contaminants organiques de manière adéquate, car les contaminants organiques peuvent interagir avec la matrice cimentaire en affectant le processus d'hydratation du ciment et par la suite les propriétés microstructurales et mécaniques (Gallo Stampino et al., 2009). Plusieurs études antérieures montrent que l'ajout d'agents de préadsorption, ayant une bonne capacité d'adsorption des contaminants organiques, peut aider à résoudre ce problème (Paria & Yuet, 2006).

Au cours des trois dernières décennies, les argiles ont suscité un intérêt en raison de leurs propriétés catalytiques, adsorbantes et échangeuses d'ions. Leur grande disponibilité, leurs excellentes propriétés d'adsorption (Zhu et al. 2016) et leur compatibilité avec la matrice cimentaire (Kalpokaitė-Dičkuvienė, Lukošiuūtė, Čėsniėnė, Brinkienė, & Baltušnikas, 2015; Papatzani, 2016) font donc des argiles une solution intelligente et écologique dans un tel problème de dépollution.

Les hypothèses que cette étude cherche à vérifier sont :

- la synthèse des adsorbants (des nanomatériaux organophiles et des nanomatériaux carbonés) à partir des argiles est possible ;
- l'adsorption de PCP par les nanomatériaux à base d'argile est importante.

L'objectif principal de la présente recherche consiste donc à synthétiser des agents préadsorbant à base d'argile capable d'adsorber des composés organiques notamment le PCP (figure 1).

Les objectifs spécifiques sont :

- synthétiser deux différents types d'argiles modifiées, soit une argile organophile et un nanocomposite carboné à base d'argile présentant une structure de graphène ;
- caractériser ces argiles modifiées et étudier leurs propriétés physico-chimiques et structurales ;
- étudier l'adsorption du pentachlorophénol par ces argiles modifiées

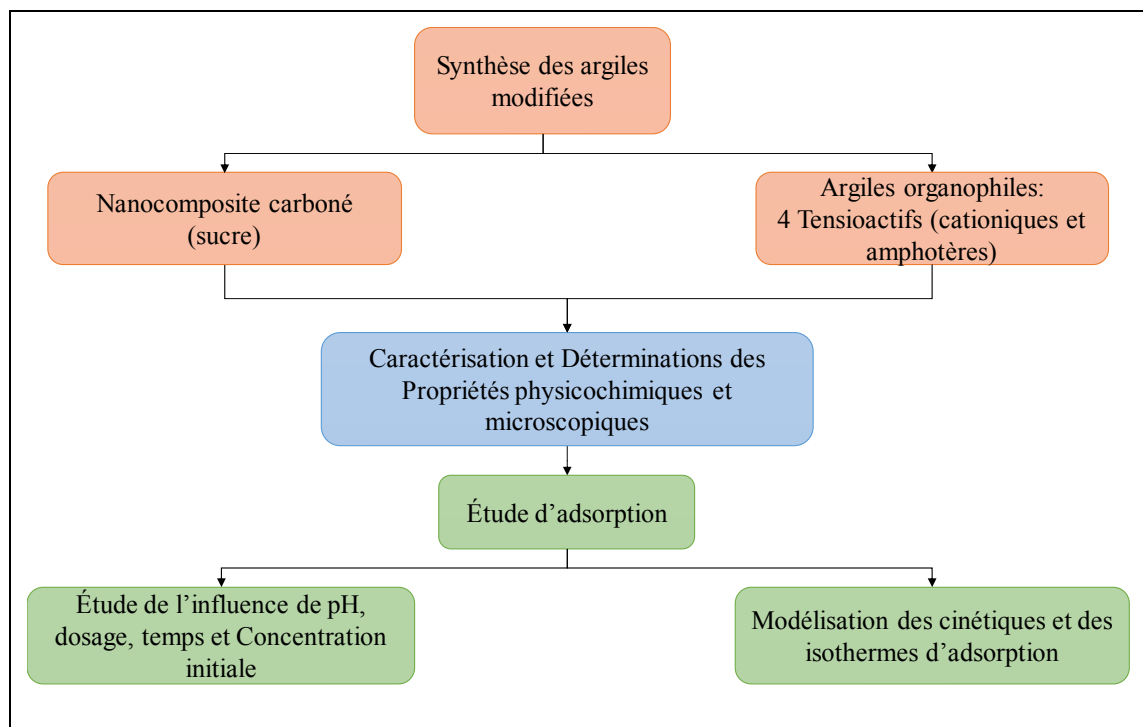


Figure 1. La méthodologie de l'étude

Cette recherche met l'accent également sur la capacité d'adsorption du PCP de matériaux carbonés à base d'argile puisqu'il n'y a aucune étude portant sur ce sujet dans la littérature. Ce mémoire se divise en deux chapitres. Le premier chapitre propose une revue bibliographique sur la contamination des sols et de l'eau par le pentachlorophénol, ainsi que sur la minéralogie et les principales caractéristiques des argiles naturelles et modifiées. Un aperçu de la technique de stabilisation/solidification est également présenté. Les principaux modèles d'isotherme d'adsorption servant à étudier les propriétés de rétention des contaminants par les minéraux argileux sont également mentionnés.

Le deuxième chapitre est présenté sous forme d'un article de revue rédigé dans le cadre de cette recherche. Ce chapitre est consacré à la méthodologie et la discussion des résultats obtenus. Le chapitre 2 présente l'étude de deux matériaux synthétisés à partir de la bentonite (une argile organophile et un nanocomposite carboné). Or, durant cette recherche, quatre argiles organophiles ont été synthétisées en utilisant quatre tensioactifs. Suite à leur caractérisation, seulement deux argiles ont été retenues, sur la base de leur capacité

d'adsorption. L'organigramme (figure 1) présente les différentes étapes suivies durant le présent travail. Les résultats de caractérisation préliminaires des différents matériaux synthétisés ainsi que la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés sont présentés en annexe II.

Ce travail se termine par une conclusion qui résume les principaux résultats obtenus. Des perspectives et des recommandations sont proposées à la fin afin d'ouvrir de nouveaux horizons pour de futures recherches.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La présente étude s'intéresse à la capacité d'adsorption du pentachlorophénol par des argiles modifiées. Ce chapitre aborde d'abord la contamination des sols par le pentachlorophénol et la technique de stabilisation/solidification. Ensuite, il présente la minéralogie des argiles et les propriétés des argiles organophiles et carbonées ainsi que l'aspect théorique des procédés d'adsorption. Enfin, il propose une vue d'ensemble de l'application des nanomatériaux d'argile dans l'assainissement environnemental.

1.1 Généralités sur le pentachlorophénol et son utilisation

Le pentachlorophénol (PCP), de formule chimique (C_6Cl_5OH), est un pesticide organochloré largement utilisé pour la préservation du bois (figure 1.1). En raison de sa toxicité aiguë et de sa cancérogénicité (Puglisi et al., 2009), le PCP a été classé comme polluant prioritaire dans l'eau par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis, qui a fixé son niveau maximal dans l'eau potable à $1 \mu g L^{-1}$ (Brixie & Boyd, 1994). Au Canada, le critère de qualité pour le PCP dans l'eau de consommation est fixé à $42 \mu g L^{-1}$ (Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018).

Le PCP est faiblement acide, ionisable ($pK_a = 4,7$) et sa solubilité aqueuse augmente avec le pH. Il est assez hydrophobe ($\log K_{ow} = 5,0$) et il a tendance à rester dans le sol ou les sédiments (Subramanian, Namboodiri, Khodadoust, & Dionysiou, 2010). Les sols contaminés par le PCP sont généralement présents à proximité des usines de traitement du bois. Sa lixiviation à partir des sites de traitement de bois et de structures en bois traité a entraîné la contamination du sol ainsi que de l'eau souterraine et de surface (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999). Par exemple, plus de 700 sites de préservation du bois ont été contaminés par le PCP aux États-Unis (Park & Bielefeldt, 2005). Le critère de qualité environnementale du PCP (EQC) au Canada dans les sols a été fixé à $7,6 mg/kg$ (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999).

Dans l'industrie de préservation de bois, le bois est souvent traité avec différentes techniques d'imprégnation en utilisant des produits chimiques toxiques qui sont essentiellement des éléments métalliques (arséniate de cuivre chromaté (ACC)) et des produits organiques (pentachlorophénol (PCP)). L'utilisation du bois traité est généralement associée au risque de lixiviation naturelle de différents contaminants tel que le PCP, l'arsenic, le chrome, le cuivre, les hydrocarbures aromatiques ainsi que les dioxines et furanes. La lixiviation de ces contaminants cause la contamination mixte des sols et des nappes phréatiques par des composants organiques (PCP) et inorganiques (ACC) et représente un risque pour l'environnement et la santé humaine.

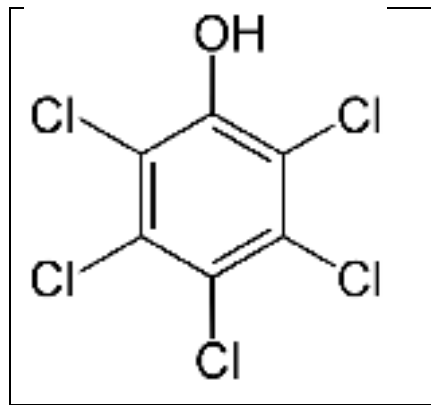


Figure 1.1 formule chimique de PCP

1.2 Techniques d'assainissement des sols contaminés

Généralement, des mesures correctives doivent être prises quand l'évaluation des risques indique que les limites de la contamination dans l'écosystème sont dépassées. L'assainissement repose principalement sur deux approches : l'extraction des polluants ou la réduction de leur mobilité et leur stabilisation *in situ* (Metahni et al., 2017). Actuellement, plusieurs techniques d'élimination, y compris les technologies thermiques, biologiques et physico-chimiques, ont fait l'objet de plusieurs études pour permettre la réhabilitation des sols contaminés par le PCP (Metahni et al., 2017). La stabilisation/solidification (S/S) des sols contaminés constitue l'une des techniques de traitement utilisé pour la réduction de la mobilité des polluants dans les sols contaminés (Bone et al., 2004). Cette technique est généralement

appliquée pour traiter des sols contaminés par des métaux en excès des normes réglementaires et pour stabiliser la matière dangereuse résiduelle avant son élimination dans les sites d'enfouissement afin d'augmenter à long terme la sécurité environnementale de l'enfouissement (St-Laurent, Burelle, & Ouellette, 2011).

1.2.1 Technique de stabilisation /solidification

La S/S est une technologie corrective relativement peu coûteuse, facile d'utilisation, largement utilisée aux États-Unis pendant des décennies pour traiter les sols contaminés (Bone et al., 2004). Les liants hydrauliques cimentaires sont les plus utilisés dans cette technique (Paria & Yuet, 2006). Le ciment est capable de traiter une variété de déchets en améliorant les caractéristiques physiques et en réduisant ou/et empêchant la mobilité des contaminants (Batchelor, 2006; St-Laurent et al., 2011).

1.2.1.1 Solidification

Le terme « solidification » réfère à l'encapsulation physique de la matière contaminée dans la matrice sol-ciment et aux changements des propriétés physiques du sol traité (la résistance à la compression et la perméabilité) (Batchelor, 2006). L'encapsulation assure le piégeage des contaminants dans la matrice cimentaire durcie en prévenant la lixiviation des contaminants traités (Natali Sora, Pelosato, Botta, & Dotelli, 2002).

1.2.1.2 Stabilisation

Le terme « stabilisation » désigne les changements de mobilité, de solubilité et/ou de toxicité des contaminants et implique habituellement la réaction chimique des sols contaminés avec le liant afin de produire des produits chimiquement plus stables et moins dangereux (Paria & Yuet, 2006).

La stabilisation consiste à altérer chimiquement ou à « lier » le contaminant présent dans le sol contaminé. Selon la nature du contaminant, plusieurs mécanismes peuvent contribuer au processus de stabilisation (Batchelor, 2006) :

- précipitation : résulte du pH alcalin résultant de l'hydratation du ciment causant la précipitation de plusieurs contaminants métalliques sous formes d'hydroxyde;
- sorption : les particules du ciment, du sol ou d'un additif attirent les contaminants par la formation des liaisons chimiques ou physiques entre la surface de la particule et le contaminant. La sorption réduit la concentration en contaminant dans l'eau libre du déchet traité. Plusieurs additifs sont utilisés dans la S/S assurant la sorption des contaminants ;
- oxydation-réduction : les réactions d'oxydoréduction peuvent être des mécanismes d'immobilisation importants pour les contaminants toxiques. Les ciments présentent souvent un environnement moyennement oxydant. Des agents réducteurs peuvent être ajoutés pour favoriser la réduction des contaminants et leur immobilisation.

1.2.1.3 Stabilisation des contaminants organiques

Bien que le traitement par S/S de contaminants inorganiques ait été pratiqué pendant de nombreuses années, l'utilisation de la S/S avec des contaminants organiques est comparativement moins étendue (Paria & Yuet, 2006). Le traitement des contaminants organiques par la S/S peut être classé en trois catégories :

- Immobilisation directe de contaminants organiques : plusieurs auteurs ont montré des difficultés dans la S/S des contaminants organiques par le ciment (Natali Sora et al., 2002; Yilmaz, Ünlü, & Cokca, 2003). En effet, les composés organiques présentent généralement un effet néfaste sur les propriétés du ciment (Paria & Yuet, 2006) et peuvent être lessivés après le processus de solidification. La présence de quantités plus au moins importantes des composés organiques provoque un ralentissement du durcissement du ciment

(Karamalidis & Voudrias, 2007). Ceci est expliqué par l'interférence des nombreux composés organiques avec la réaction de l'hydratation du ciment causée par la formation d'un film protecteur autour du grain de ciment. Ce film gêne la formation d'hydroxyde de calcium et le silicate de calcium hydraté (C-S-H), ce qui entraîne la diminution de la résistance à la compression et un retard de l'ensemble de la réaction de l'hydratation ;

- Immobilisation des contaminants organiques après adsorption : le traitement par la S/S des contaminants organiques peut être amélioré en utilisant des adsorbants. Ces adsorbants peuvent être incorporés dans le mélange de ciment comme additifs ou ils peuvent être utilisés comme agents préadsorbants (Gallo Stampino et al., 2009). Plusieurs types de matériaux ont été utilisés comme adsorbants dans le traitement de contamination organique par S/S, comme les argiles (Mohebbi, Gitipour, & Madadian, 2013), la fumée de silice (Coz et al., 2009), les cendres volantes (Minocha, Jain, & Verma, 2003) et le charbon actif (Hebatpuria et al., 1999);
- Immobilisation des contaminants organiques par des agents d'oxydoréduction : ce type d'immobilisation consiste à transformer les déchets organiques en déchets stables et moins dangereux en présence d'agents oxydants ou réducteurs.

1.3 Minéralogie et propriétés des argiles naturelles et modifiées

1.3.1 Argiles naturelles

Les minéraux argileux, parmi les minéraux les plus abondants de la croûte terrestre, ont été exploités dans le monde entier (Bergaya & Lagaly, 2006). Les argiles naturelles sont classées en fonction de leur origine géologique et leur structure cristallographique. Les argiles appartiennent généralement à la famille des phyllosilicates. Elles ont des structures en couches bien définies constituées de plusieurs feuillets dont la surface porte des charges électriques. Parmi celles-ci, les phyllosilicates du type 2 : 1 présentent une morphologie en feuillets constituée par un feuillet octaédrique d'aluminium (O) entre deux feuillets tétraédriques de silice (T) (figure 1.1.a). Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont reliés par un plan

d'atomes d'oxygène. Les phyllosilicates de type 2 :1 comprennent notamment la bentonite, la montmorillonite, l'hectorite et la saponite, etc.

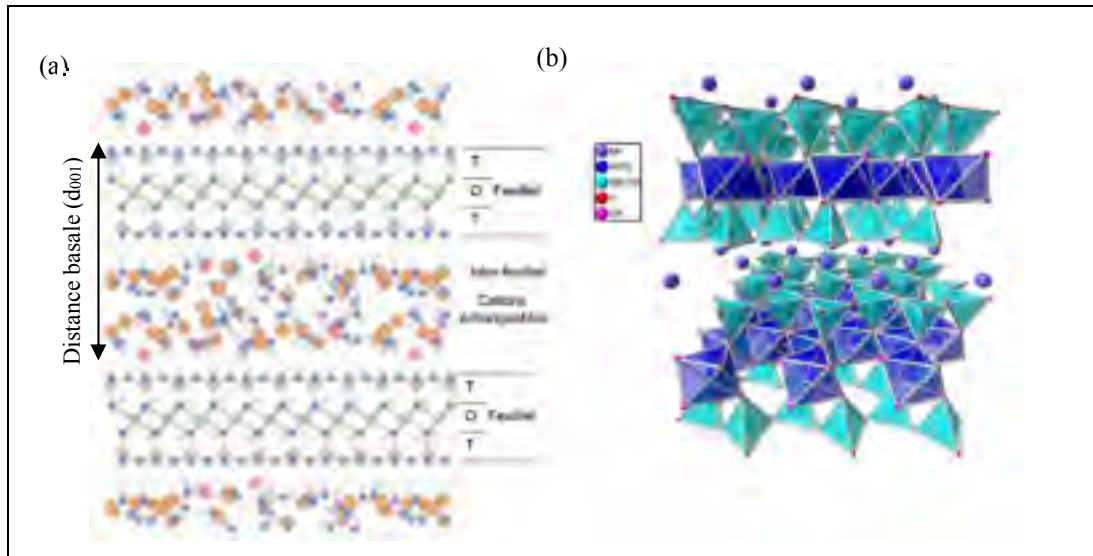


Figure 1.2 (a) Représentation de la structure cristalline d'une smectite (b) Modes d'empilements des couches tétraédriques et octaédriques pour les argiles T-O-T [tiré de Paumier (2007)]

Dans le cas de la montmorillonite, la structure unitaire a des dimensions moyennes de $100 \times 100 \times 0,93 \text{ nm}^3$ pour les feuillets individuels, correspondant ainsi aux spécifications des nanoparticules (Zhu, He, Guo, Yang, & Xie, 2003). Une autre caractéristique importante de l'argile est la substitution dite isomorphe correspondant à la substitution d'un élément chimique, souvent les atomes situés au centre des octaèdres, par un autre. Bien que la substitution isomorphe n'affecte pas considérablement la structure en couches de l'argile, elle induit une charge négative nette. Pour respecter le principe général de la neutralité électrique, le déficit en charge est équilibré dans la structure de l'argile par l'intercalation des cations comme Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} dans l'espace interfoliaire (Paumier, 2007). L'ensemble de feuillets (T-O-T) et l'espace interfoliaire est appelé « unité structurale » et l'épaisseur de celle-ci, nommée « distance basale (d_{001}) », constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux argileux (figure 1.1.b). Les cations présents dans l'espace interfoliaire peuvent être facilement échangés avec d'autres espèces ioniques, à condition que celles-ci soient chargées

positivement, plutôt hydrophiles et de dimensions atomiques ou moléculaires compatibles avec les dimensions moléculaires des argiles (Wang, Schuman, Vuppalapati, & Chandrashekhara, 2014). La composition chimique, la structure en couches de cristaux de dimensions nanométriques et la capacité d'échange ionique sont des paramètres clés et responsables de certaines propriétés uniques des argiles, telles qu'une grande surface spécifique ($300\text{-}800\text{ m}\cdot\text{g}^{-1}$) et une capacité d'hydratation interfoliaire.

1.3.2 Nanocomposites à base d'argile

Les nanocomposites sont basés sur la combinaison de solides inorganiques et de polymères. Ils ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques intéressantes. Récemment, les nanocomposites polymères/silicate en couches (PLS) ont entraîné une amélioration considérable des propriétés des matériaux. Ces améliorations comprennent une résistance accrue, une augmentation de la stabilité thermique et une diminution de la perméabilité au gaz (Tripathy & Sahoo, 2017).

Dans ce sens, de nouvelles approches ont été explorées, notamment dans le but de développer des nanocomposites carbonés. Les minéraux argileux ont été largement utilisés comme matrices pour produire des matériaux carbonés de différentes caractéristiques (Fernández-Saavedra, Darder, Gómez-Avilés, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2008; Gómez-Avilés, Darder, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2010; Ruiz-Hitzky et al., 2011; Santos et al., 2010). Ce type de nanocomposites peut être obtenu en intercalant directement des nanomatériaux dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux (Tsoufis et al., 2013) ou en transformant les matériaux préintercalés en nanomatériaux (Ruiz-Garcia et al., 2013; Zhang, Liao, Xia, & Li, 2012).

Grâce à leur structure en feuillets, leur capacité d'expansion et l'inertie chimique de leurs surfaces de siloxane, les smectites ont été utilisées comme support pour la transformation *in situ* de composés organiques préintercalés en nanomatériaux contenant une monocouche de carbone présentant une structure de graphène (Bakandritsos, Steriotis, & Petridis, 2004; Sakintuna & Yurum, 2005; Zhang, Liao, et al., 2012). Le graphène, composé d'une seule couche atomique de carbone disposée dans une structure en nid d'abeilles, est un allotrope de

carbone. Il est caractérisé par une grande surface spécifique (Meyer et al., 2007), de bonnes propriétés électriques et mécaniques (Rasool, Ophus, Klug, Zettl, & Gimzewski, 2013), d'une excellente mobilité des porteurs de charge (Latil & Henrard, 2006), et d'une bonne conductivité thermique (Balandin et al., 2008). Il est utilisé dans de nombreux domaines, tels que les supercondensateurs (Stoller, Park, Zhu, An, & Ruoff, 2008), les cellules solaires (Wang, Zhi, & Müllen, 2008) et les adsorbants (Deng, Lü, Li, & Luo, 2010; Xu, Wang, & Zhu, 2012). Cependant, la préparation du graphène, qui repose généralement sur les méthodes de Hummer modifiées (Ferrari et al., 2015), présente certains inconvénients en raison des quantités importantes d'acides inorganiques concentrés utilisés au cours de la procédure de préparation. Les nanocomposites carbonés d'argiles présentent donc des solutions alternatives pour préparer un nanomatériau semblable au graphène à partir de minéraux argileux en mélangeant des précurseurs organiques avec des argiles.

Des nombreux précurseurs organiques moléculaires ou polymères ont été utilisés, tels que le pyrène, la safranine (Duclaux, Frackowiak, & Béguin, 1999), le propylène (Barata-Rodrigues, Mays, & Moggridge, 2003), l'acrylonitrile (Melnik, Povitsky, & Srivastava, 2008) et l'acétate de polyvinyle (Aranda, Darder, Fernández-Saavedra, López-Blanco, & Ruiz-Hitzky, 2006). Après calcination à haute température (autour de 400 à 900°C) sous une atmosphère inerte d'azote ou d'argon, le polymère intercalé peut être transformé en monocouche de carbone, ayant une structure de type graphène, dans les espaces interfoliaires (endogène) ou dans les micropores entre les particules argileuses (exogène) comme illustrées dans la figure 1.2 (Ruiz-García, Darder, Aranda, & Ruiz-Hitzky, 2014; Xu et al., 2013). Toutefois, l'utilisation de précurseurs naturels peu coûteux présente une alternative intéressante d'un point de vue écologique. (Bakandritsos et al., 2004). Anadão et al. (2011) ont réussi à synthétiser des nanocomposites de graphène par l'incorporation de saccharose dans les feuillets de montmorillonite et d'halloysite. Les biochars sont aussi l'un des matériaux obtenus à partir des précurseurs organiques. Ils sont obtenus par la pyrolyse des résidus organiques et ils poreux et riches en carbone de faible densité (Xie, Reddy, Wang, Yargicoglu, & Spokas, 2015). L'application des matériaux carbonés dans le traitement des eaux et des sols contaminés est détaillée dans la section 1.5.



Figure 1.3 Représentation schématique des phases intermédiaires dans la production de graphène supporté par les feuillets d'argile [tirée de Ruiz-García et al. (2014)]

1.3.3 Argiles organophiles

La fabrication des argiles organophiles est assurée par la modification des propriétés surfaciques des argiles. Cette modification nécessite de remplacer les cations interfoliaires par des molécules organiques, souvent des tensioactifs. Celle-ci peut être réalisée par plusieurs méthodes, par exemple l'échange cationique, le greffage d'organosilanes, ainsi que par l'utilisation de polymères polaires ou de copolymères à bloc (Lertwimolnun, 2006). Néanmoins, la méthode la plus utilisée et la plus pratique est l'échange cationique. Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles dipolaires. En effet, ils ont une partie hydrophile (tête polaire), qui est soluble dans l'eau et les milieux polaires, et une partie hydrophobe, formée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau (Katz, Calzola, & Mbindyo, 2008). Pour la plupart des argiles organophiles commercialisées, les sels d'ammoniums quaternaires sont les plus utilisés.

Après l'échange cationique, les molécules de tensioactifs se placent dans l'espace interfoliaire en s'accrochant à la surface par la tête polaire et en laissant la chaîne hydrocarbonée plus ou moins libre. Cela cause un accroissement de la distance interfoliaire et améliore l'hydrophobicité superficielle de l'argile.

L'augmentation de l'espace interfoliaire dépend de la disposition des chaînes organique dans l'espace interfoliaire, résultant généralement de la longueur et la concentration des tensioactifs

utilisées. Elle est d'autant plus importante que la concentration et la longueur des chaînes hydrocarbonées augmentent (Zhao, Tang, Qin, & Huang, 2003).

Le lien entre la distance interfoliaire et l'arrangement des chaînes hydrocarbonées a été étudié par (Lagaly, 1981). Quatre modèles ont été proposés (figure 1.3) :

- monocouche : Les chaînes organiques sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette configuration est observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- bicouche : Cette configuration apparaît quand la surface couverte par les chaînes organiques est supérieure à la moitié de la surface du feuillet.
- pseudo-tricouche : Cette configuration est observée quand les molécules à intercaler n'ont plus de place pour former une bicouche.
- paraffinique : Cette structure peut apparaître quand la concentration des tensioactifs est importante.

L'utilisation des argiles organophiles dans l'assainissement des médias contaminés est mentionnée dans la section 1.5.

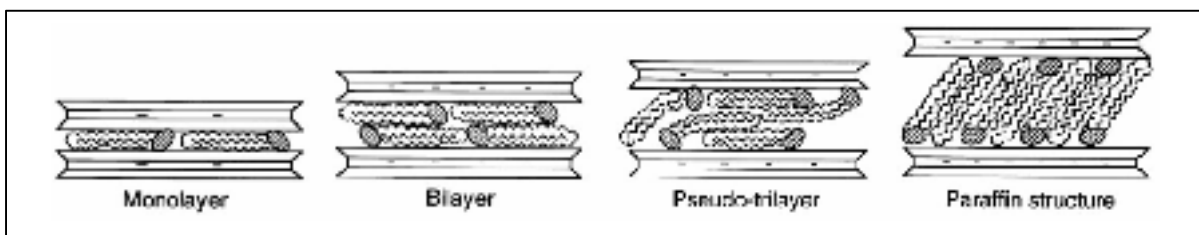


Figure 1.4 Différentes structures adoptées par les chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets [tirée de Lagaly (1981)]

1.4 Concepts et théorie de l'adsorption

1.4.1 Définition

L'adsorption est un processus dans lequel une molécule, un atome ou un ion (adsorbat) est retenu à la surface d'un matériau solide (adsorbant). Ce processus est basé sur le phénomène de transfert de masse dû à différentes interactions entre les molécules et la surface de l'adsorbant (Girish & Murty, 2016). L'adsorption peut être un processus chimique ou physique ou une combinaison de ceux-ci, qui se produit à la frontière commune de deux phases solide-liquide, solide-gazeux, liquide-gazeux ou liquide-liquide.

1.4.2 Physisorption et chimisorption

La nature de l'adsorption dépend des forces qui agissent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les forces d'adsorption sont un facteur clé pour déterminer si l'adsorption est physique ou chimique. Il est parfois difficile d'identifier quel type d'adsorption prédomine dans une situation donnée. Parfois, cela peut être une combinaison de chimisorption et de physisorption.

1.4.2.1 Physisorption

L'adsorption physique est réversible et rapide. Les molécules se maintiennent à la surface par les forces d'attraction de Van der Waals. Par conséquent, le manque d'énergie d'interaction peut rompre la liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les paramètres les plus importants pour la physisorption sont la taille, la structure et le volume des pores et la surface spécifique (Erkey, 2011).

1.4.2.2 Chimisorption

Le processus s'appelle adsorption chimique ou chimisorption lorsque la force d'attraction est contrôlée par des réactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant entraînant la formation de liaisons chimiques irréversibles. Avec la chimisorption, les forces d'adsorption sont très fortes puisqu'il existe un transfert d'électrons entre les molécules et l'adsorbant. Ces interactions sont

à la fois plus fortes et plus spécifiques que les forces de physisorption, car une liaison chimique est formée (Poirier, 2006).

1.4.3 Modélisation du processus d'adsorption

La modélisation du processus d'adsorption permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude d'adsorption comprend deux aspects principaux : l'équilibre et l'étude cinétique (Tan & Hameed, 2017). L'atteinte de l'équilibre d'adsorption par l'adsorbant est régie par la thermodynamique. Une grande variété d'isothermes peut être appliquée pour décrire l'adsorption à l'équilibre. L'étude cinétique permet de décrire le taux d'adsorption par l'application des modèles mathématiques. La modélisation de l'adsorption est ainsi appliquée pour décrire les données expérimentales en utilisant des modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption et de cinétique.

1.4.3.1 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption est obtenue expérimentalement en suivant dans le temps la quantité adsorbée par l'adsorbant. Elle permet de décrire le mécanisme de la réaction et d'identifier l'étape déterminante du processus d'adsorption en appliquant des modèles cinétiques.

- **Processus d'adsorption**

Généralement, le processus d'adsorption se déroule en trois étapes différentes, comme illustré dans la figure 1.4 (Girish & Murty, 2016) :

Étape 1 : diffusion à travers le film (diffusion externe), qui est le transport de l'adsorbant de la phase aqueuse vers la surface externe de l'adsorbant.

Étape 2 : diffusion dans les pores, qui est le transport de l'adsorbant de la surface externe dans les pores.

Étape 3 : réaction de surface, qui est la fixation de l'adsorbant sur la surface interne du sorbant.

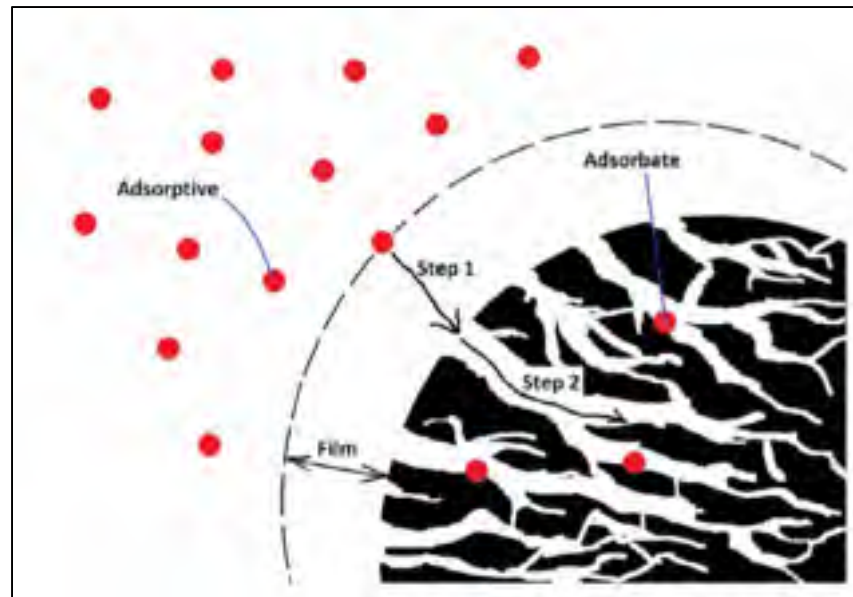


Figure 1.5 Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un adsorbant. L'étape 1 est la diffusion à travers film et l'étape 2 est la diffusion dans les pores [tirée de (Tan & Hameed, 2017)]

- **Modélisation de la cinétique : modèle théorique**

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, trois modèles sont souvent utilisés, soit :

- Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (1.1)$$

où K_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre, Q_e (mg.g^{-1}) représente la capacité d'adsorption à l'équilibre et Q_t (mg.g^{-1}), la capacité d'adsorption à l'instant t (min).

- Modèle cinétique de pseudo-second ordre

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (1.2)$$

où K_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de pseudo-second ordre, Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) représente la capacité d'adsorption à l'équilibre et Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), la capacité d'adsorption au temps t (min).

- Modèle cinétique de diffusion intra-particule

Le modèle de Weber et Morris ou modèle de diffusion intraparticulaire présente un intérêt majeur, car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. L'équation 1.3 est une représentation générale de la cinétique, l'interception est liée au transfert de masse à travers la couche limite. Les différents mécanismes de transfert de masse se traduisent par différentes pentes dans le tracé linéaire de Q_t versus $t^{0.5}$. Ils correspondent à différents stades consécutifs de transport de masse à vitesse décroissante : transfert de masse externe et diffusion intraparticulaire macro, méso et microporeuse de l'adsorbant

$$Q_t = Kt^{0.5} + C \quad (1.3)$$

où K ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0.5}$) est la constante de vitesse du modèle, Q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption au temps t (min) et C est l'interception.

1.4.3.2 Études des isothermes d'adsorption à l'équilibre

Une isotherme d'adsorption est une courbe décrivant le phénomène contrôlant la rétention ou la mobilité de l'adsorbat par l'adsorbant à température et à pH constants. L'équilibre d'adsorption, soit le rapport entre la quantité adsorbée et la quantité restante dans la solution, est établi quand la concentration en adsorbat dans la solution reste constante après avoir mis l'adsorbat en contact avec l'adsorbant pendant une durée suffisante. Les isothermes d'adsorption aident à décrire les processus à la surface de l'adsorbant, le type d'adsorption et la capacité de l'adsorbant en corrélant mathématiquement les résultats expérimentaux avec des modèles d'isothermes.

Différents modèles sont proposés pour interpréter le processus d'adsorption. Parmi les modèles les plus étudiés sont ceux de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin – Radushkevich (Foo & Hameed, 2010). Ces modèles représentent les isothermes expérimentales qui sont la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et la concentration à l'équilibre en phase aqueuse (C_e).

- Modèle de Langmuir

Selon le modèle de Langmuir, l'adsorption se produit uniformément sur la surface de l'adsorbant. Le modèle est donné par l'équation suivante.

$$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (1.4)$$

où K_L est la constante d'équilibre de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$), Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$), Q_{max} est la quantité d'adsorption maximale ($mg \cdot g^{-1}$) et C_e est la concentration à l'équilibre ($mg \cdot L^{-1}$). Le modèle suppose que :

- tous les sites de l'adsorbant ont la même activité d'adsorption (la surface est homogène);
 - chaque lien entre l'adsorbant et l'adsorbat a la même structure et se produit par le même mécanisme;
 - la couche adsorbée est une monocouche, c'est-à-dire que chaque site de l'adsorbant ne peut contenir qu'une seule molécule.
- Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption par une surface hétérogène, soit une surface avec des propriétés variables, c'est-à-dire que toutes les propriétés

de surface sont inégalement réparties. Ceci est applicable à une sorption non idéale ainsi qu'à un processus de sorption multicouche. Le modèle de Freundlich est donné par l'équation suivante

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

où K_F est la constante d'adsorption de Freundlich, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et n est une constante liée à l'intensité d'adsorption. Si la relation $1/n < 1$ l'adsorption est favorable, alors que si $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable.

- Modèle de Dubinin – Radushkevich

L'isotherme de Dubinin – Radushkevich est un modèle empirique initialement conçu pour l'adsorption de vapeurs sous-critiques sur des solides microporeux suivant un mécanisme de remplissage des pores (Foo & Hameed, 2010). Il est généralement appliqué pour exprimer un mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle de Dubinin – Radushkevich est donné par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (1.6)$$

où K_{DR} est la constante d'adsorption de Dubinin – Radushkevich, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), Q_{max} est la quantité adsorbée maximale à l'équilibre ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e est la concentration à l'équilibre ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), R est la constante des gaz ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

Le modèle de Dubinin – Radushkevich a été généralement appliqué pour distinguer l'adsorption physique et chimique en utilisant K_{DR} pour calculer l'énergie libre moyenne par

molécule d'adsorbat, E. Cette dernière correspond à l'énergie requise pour retirer une molécule de sa position dans l'espace de sorption à l'infini et peut être calculée par la relation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (1.7)$$

où E est l'énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

1.5 Application des nanomatériaux hybrides d'argile dans l'assainissement environnemental

L'utilisation des argiles naturelles et de leurs formes modifiées offre comme avantages leur faible coût, leur disponibilité en grande quantité et leur capacité de sorption élevée (Mache, 2013).

1.5.1 Argiles organophiles

L'hydrophobicité des argiles organophiles leur confère une bonne capacité de sorption pour les composés organiques (Lagaly, 1981). Tel que présenté au tableau 1.1, une variété d'argiles organophiles a été utilisée pour le traitement des composés phénoliques. Plusieurs études ont été menées pour l'élimination des impuretés phénoliques à partir de solutions aqueuses avec les argiles organophiles.

Tableau 1.1 Argiles organiques utilisées dans l'élimination des dérivées phénoliques

Type d'argile	Modifiant	Application	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
Bentonite	HDTMA PTMA	Phénol Phénol	8 18	(Alkaram, Mukhlis, & Al-Dujaili, 2009)
Bentonite	HDTMA	Polyphénol	18	(Marsal, Bautista, Ribosa, Pons, & Garcia, 2009)
Bentonite	HDTMA	Phénol	20	(Yaper, Ozbuak, Dias, & Lopes, 2005)
Montmorillonite	2MBHT	p-Nitrophenole	156	(Ko, Fan, Chiang, Wang, & Lin, 2007)

Également, plusieurs recherches ont montré que les argiles organophiles possèdent une capacité de sorption significative vis-à-vis des composés organiques ionisables (Lee & Tiwari, 2012a). Par exemple, (Zhao, Jaynes, & Vance, 1996) Zhao, Jaynes & Vance (1996) ont montré la possibilité de l'adsorption de l'acide 3,6 dichloro-2 méthoxybenzoïque (DICAMBA, pesticide ionisable et soluble) par les smectites modifiées par DODMA et HDTMA.

Les argiles organophiles sont largement étudiées dans les études de S/S. Plusieurs auteurs ont mis en évidence l'efficacité de ces argiles à réduire la lixiviation des contaminants organiques quand elles sont utilisées comme agent de préadsorption dans des mélanges de S/S. Par exemple, l'efficacité des bentonites organophiles dans l'élimination de BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) par le processus de S/S a été étudiée par Gitipour, Bowers & Bodocsi (1997). Ils ont montré qu'en présence des bentonites modifiées, les échantillons solidifiés immobilisaient les BTEX jusqu'à 90 %. Mohebbi, Gitipour & Madadian (2013) ont également montré que l'immobilisation de crésols dans la matrice cimentaire a été considérablement améliorée lorsque l'argile organophile était utilisée comme adsorbant.

1.5.2 Nanocomposites carbonés

L'utilisation de matériaux carbonés comme adsorbants dans la dépollution environnementale est une application bien connue pour ce type de matériaux. Les charbons actifs et les biochars sont parmi les adsorbants les plus utilisés. D'autres matériaux à base de carbone, tels que le graphène ou l'oxyde de graphène, ainsi que les nanotubes de carbone sont également utilisés (Inagaki, Kang, Toyoda, & Konno, 2014; Niu, Liu, Zhang, & Chen, 2014). Les matériaux carbonés peu coûteux préparés à partir de déchets organiques montrent une capacité importante d'adsorption. Dans l'un des premiers travaux sur ce sujet Pollard, Sollars, et Perry (1992) ont utilisé des nanocomposites carbonés pour éliminer les chlorophénols. En outre, la production de matériaux de type graphène dérivés des précurseurs organiques est une méthode peu coûteuse pour produire des adsorbants. Par exemple, le graphène à base d'argile et du saccharose a été évalué comme un bon adsorbant pour l'élimination des colorants, ainsi que des gaz, tels les CO₂, CH₄ et N₂ (Bakandritsos, Kouvelos, Steriotis, & Petridis, 2005). Par rapport à d'autres matériaux carbonés, l'avantage du graphène réside dans sa capacité

d'adsorption sélective des composés aromatiques par leurs noyaux benzéniques par la forte interaction $\pi-\pi$ (Cai et al., 2011). Par conséquent, les nanocomposites de graphène à base d'argile peuvent être un adsorbant prometteur pour l'élimination des composés aromatiques.

1.6 Récapitulatif

La revue de la littérature présentée ci-dessus a mis en évidence les points suivants :

- Le traitement des composés organiques via l'application directe de S/S peut ne pas être efficace;
- Pour traiter les sols contaminés par S/S présentant une contamination organique, il faut avoir recours à l'utilisation des agents préadsorbants afin d'assurer la fixation des contaminants organiques et limiter leurs effets néfastes sur l'hydratation du ciment;
- Plusieurs études ont évalué l'efficacité des additifs dans l'immobilisation des polluants organiques dans des mélanges de S/S à base de ciment, mais peu d'études ont examiné l'interaction entre l'additif et la contamination avant son application dans des mélanges de S/S;
- Les matériaux hybrides à base d'argile présentent une bonne capacité d'adsorption des polluants organiques;
- L'adsorption du PCP par les nanomatériaux à base d'argile est peu documentée.

CHAPITRE 2

ADSORPTION OF PENTACHLOROPHENOL ON TWO CLAY HYBRID NANOMATERIALS: A GRAPHENE-LIKE NANOCOMPOSITE AND AN ORGANOCLAY

Khoulood Jhimi ^{a*},
Claudiane M.Ouellet-Plamondon ^{a*}, Jean-Sébastien Dubé ^a

^a École de technologie supérieure, 1100, rue Notre-Dame Ouest,
Montréal (Qc), H3C 1K3, Canada

Article soumis pour publication dans « Journal of Hazardous Materials », septembre 2018

ABSTRACT

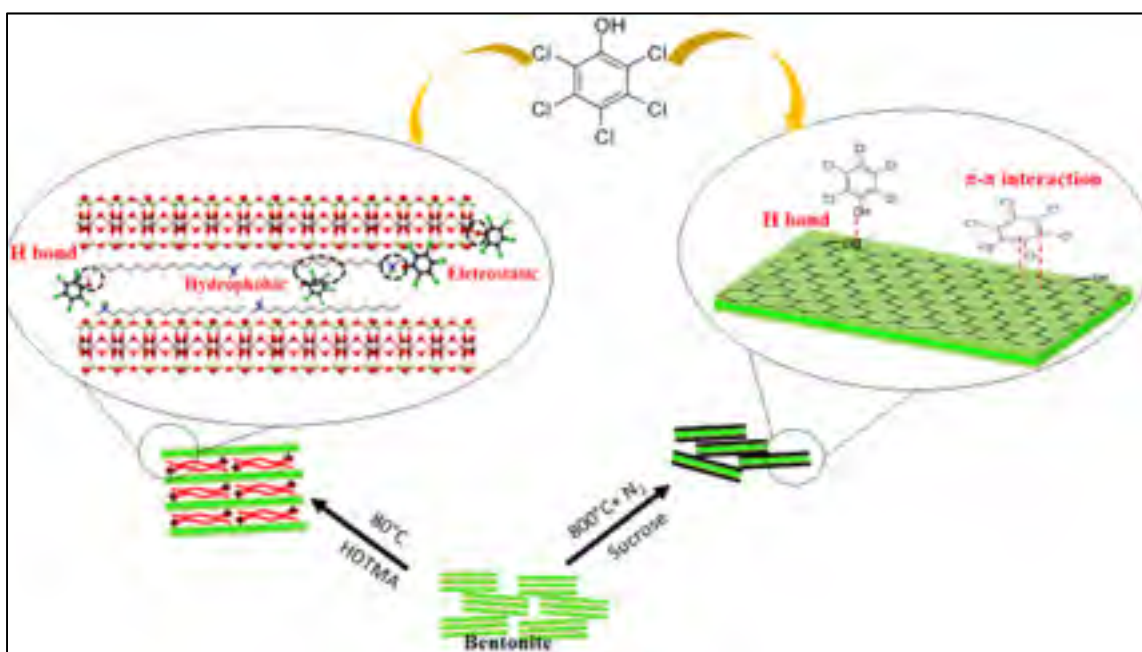
We studied two clay hybrid nanomaterials as potential effective adsorbents for the removal of pentachlorophenol from aqueous solution. The objective of the present work was to evaluate the PCP adsorption capacity of a novel ecofriendly carbonaceous clay hybrid material, a graphene-like clay hybrid, and compare it to a known organoclay. The studied graphene-like clay was successfully prepared from a mixture of sucrose and bentonite (Bt-GL) and the organoclay (Bt-HDTMA) was synthesized from hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA) and bentonite. The characterization, adsorption kinetics, adsorption isotherm, and the effect of pH on pentachlorophenol (PCP) sorption capacity were investigated for both materials. The kinetics and adsorption isotherm were well described by pseudo-second order and Langmuir isotherms for both adsorbent. The diagram speciation of PCP as function of pH was modelled. The alkaline pH was unfavourable for the adsorption of PCP due to the surface charge of both materials. The presence Cu (II) and As (V) improved the removal of PCP. The adsorption mechanism can be described by π - π interactions for Bt-GL and hydrophobic interactions for Bt-HDTMA. These observations indicate that Bt-GL can be suitable as a low cost effective material for PCP-contaminated wastewater.

Keywords: graphene like, organoclay, pentachlorophenol, adsorption, bentonite

HIGHLIGHTS

- Graphene-like bentonite (Bt-GL) was synthesized via a simple ecofriendly method.
- Bt-GL presented a mixture of graphene and clay structure.
- PCP adsorption capacity of Bt-GL was compared to that of a known organoclay bentonite-HDTMA
- Presence of arsenic improve the removal of PCP for both studied nanomaterials.
- PCP adsorption on Bt-GL is controlled by π - π interactions and by hydrophobic interactions on Bt-HDTMA

GRAPHICAL ABSTRACT



2.1 Introduction

Pentachlorophenol (PCP), an aromatic organochlorine compound, is one of the most toxic organic pollutants due to its genotoxic (Tisch, Faulde, & Maier, 2005) and carcinogenic (Cooper & Jones, 2008) effects on human health. PCP and chromated copper arsenate (ACC) has been widely used as a wood preservative agent, fungicide and insecticide over the world. In North America, numerous wood preservation sites are listed as contaminated (Metahni et al., 2017). The wood preservation sector was identified as a potential source of release to the environment of these substances from the wood preservatives causing contamination of aqueous media. As, Cr, Cu and PCP can be found in contaminated soils and groundwater by exposure of treated wood to rainwater (Hingston, Collins, Murphy, & Lester, 2001).

Adsorption is one of the most promising techniques for the removal of organic pollutants from contaminated soil and water (Zhou et al., 2014). Many materials are used for PCP removal from water and soil, such as organoclay (Fukushima et al., 2014; Zhang, Long, et al., 2012), activated carbon (Liu, Zheng, Wang, Jiang, & Li, 2010), carbon black (Luo et al., 2011) and magnetic nanoparticles (Zhou et al., 2014). Smectites, clay minerals composed of alternating octahedral and tetrahedral aluminosilicate layers (TOT), are used in environmental applications due to their abundance (Zhu et al., 2016).

Recently, graphene, a two-dimensional carbon layer with a honeycomb structure (Xu et al., 2012), attracted the attention of researchers in organic and inorganic contaminant removal (Li et al., 2013; Peng, Li, Liu, & Song, 2017; Xu et al., 2012) due to its large surface area (Soavi et al., 2018). However, the preparation of graphene, which is generally based on modified Hummer's methods, presents some downsides because of the important quantities of concentrated inorganic acids used during the preparation procedure (Ferrari et al., 2015). An alternative method is to prepare a graphene-like hybrid from clay minerals by mixing organic precursors and clays (Darder, Aranda, Ruiz-García, Fernandes, & Ruiz-Hitzky, 2018; Darder & Ruiz-Hitzky, 2005; Ouellet-Plamondon, Lynch, & Al-Tabbaa, 2012; Ouellet-Plamondon, Stasiak, & Al-Tabbaa, 2014; Ruiz-García et al., 2014). Organoclays, which are clays modified by surfactant intercalation, are widely used for the removal of organic contaminants from water

and usually show a good capacity of organic compounds adsorption (Lee & Tiwari, 2012b; Ouellet-Plamondon et al., 2012). Nevertheless, earlier studies criticized organoclay toxicity (Maisanaba et al., 2015; Sarkar, Megharaj, Shanmuganathan, & Naidu, 2013). The graphene-like modifications of clay do not leave residual surfactant in the environment.

To our knowledge, no reported works studied the application of carbonaceous clay hybrids on PCP removal. The adsorption properties of graphene-like hybrids and their comparison with organoclay adsorption still need to be documented. In this study, novel carbonaceous clay hybrids and a known organoclay were prepared synthesized from bentonite and characterized. The adsorption properties of Bt-GL and Bt-HDTMA were investigated by studying kinetics and isotherms in order to understand adsorption mechanisms.

2.2 Experimental program

2.2.1 Materials

Sodium bentonite (Bt) was obtained from Canadian clay products inc. (Saskatchewan, Canada). The chemical composition of Bt was as follows: SiO₂ 67.1%, Al₂O₃ 16.43%, MgO 2.09%, Fe₂O₃ 7.76%, CaO 1.30%, K₂O 1.55%, Na₂O 2.32%, TiO₂ 0.43%. The cation exchange capacity (CEC) of Bt was 0.48 meq·g⁻¹, measured by the methylene blue halo test (ASTM, 2014). The cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA), sucrose, sodium pentachlorophenate (C₆Cl₅ONa), anhydrous copper (II) sulfate (CuSO₄), and arsenic trioxide (As₂O₃) were purchased from Sigma Aldrich (USA).

2.2.2 Preparation of organoclay and graphene - like hybrid nanomaterial

The organoclays were synthesized by a hydrothermal cation exchange reaction at 80°C. The required quantity of HDTMA surfactants was first dissolved in distilled water at 80°C and stirred for 30 minutes. Then 20 g of bentonite were slowly added and the resulting suspension was stirred continuously for 5 hours at 80°C. The concentration of surfactants was 1.0 CEC of Bt and the water: clay mass ratio was 25:1. The resulting organoclay (Bt-HDTMA) was washed

several times with distilled water to remove superficially held adsorbate, dried at 60°C in an oven for 24 h, crushed into a powder with a mortar grinder and stored in a vacuum desiccator for subsequent studies.

For the synthesis of graphene-like clay (GL), the bentonite was first allowed to swell by mixing it with distilled water, at a mass ratio of 1:1.2, and then mixed with a solution of sucrose for 20 min using a mixer at a speed of 400 rpm. The amount of sucrose was five times the amount of bentonite. The prepared mixture was dried in an oven at 50°C for two days. After that, the obtained materials were heated at 800°C, under a nitrogen atmosphere, in a furnace with a heating rate of 5°C/min maintained for 1 hour and stored in a vacuum desiccator.

2.2.3 Characterization methods

The functional groups of the modified clays were measured over the spectral range of 4000–400 cm^{-1} with a PerkinElmer Spectrum Two Fourier transforms infrared (FTIR) spectrometer using KBr pellets. Thermal characterization was conducted on a Pyris Diamond TGA Perkin Elmer instrument. The samples were heated from 25°C to 900°C with a heating rate of 10 °C/min under pure N_2 atmosphere. Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed with a Bruker AXS Nanostar, using the radiation emitted by a Microfocus Copper Anode at an energy of 45 keV in the 2θ range of 0.5 to 10.5°. Zeta potential was measured with a Zeta sizer Nano ZS ZEN 3600 (Malvern Instruments, Ca) at different pH values of 2, 4, 6, 8, 10 and 12. The surface hydrophobicity was estimated through the measurement of the contact angle using a digital camera equipped with a Theta Lite 100 goniometer Attension. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were recorded using a Thermo Scientific K-Alpha spectrometer equipped with a monochromatic Al-K α X-ray source ($h\nu = 1486 \text{ eV}$).

2.2.4 Adsorption tests

The adsorption experimentations were performed using the batch equilibration procedure. In every batch adsorption experiment, a certain amount of studied nanocomposites was immersed into 20 ml of PCP solutions in a rotating shaker for a predefined time with an agitation speed

of 40 rpm per minute at a temperature of $25 \pm 1^\circ\text{C}$. A centrifuge was then used for 5 min at 5000 rpm to separate solids from liquid. The PCP final concentration was measured from the absorbance at the wavelength corresponding to the maximum absorbance ($\lambda = 320 \text{ nm}$) using a UV-Vis spectrophotometer (Thomas & Burgess, 2007). The calibration curve is shown in supplementary figure S1. The adsorption spectra were recorded using a Cary 100 UV-visible spectrophotometer. These results were averaged over three runs with an error of $\pm 5.0\%$.

To estimate the adsorption capacity of PCP, the effects of initial concentration, pH, contact time, and adsorbent dosage on percentage removal were studied. The effect of contact time was studied at pH 6 with an initial concentration of PCP of 200 mg.L^{-1} at various time intervals (0-24h). The influence of pH on the removal of PCP was investigated in the range of pH 2 to 12. The pH solutions were adjusted to the desired pH value using premade standard solutions of 0.1 M NaOH or HCl. The influence of adsorbent dosages was studied at 0.01, 0.05, 0.10, 0.15 g (supplementary figure S2). The removal of PCP by both adsorbents as a function of PCP concentration was investigated within the concentration range from 30 to 250 mg.L^{-1} . The effect of Cu(II) and As(V) at a concentration of 50 mg.L^{-1} on PCP adsorption was assessed through the determination of the PCP isotherm in the presence of Cu(II) and As (V).

To investigate the influence of PCP on the adsorption of As (V) and Cu (II), adsorption of both compounds at concentration of 50 mg.L^{-1} was performed in batch experiments at pH 6 with or without PCP (200 mg.L^{-1}). In the PCP-Cu solution, the PCP concentration decreased, as discussed in section 2.4, and the measured initial concentration was taken in consideration in the calculations. Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES) was used to determine the As (V) and Cu (II) concentration in the supernatant.

The PCP speciation diagram as a function of pH was prepared using the following equation (Diaz-Flores, Leyva-Ramos, Guerrero-Coronado, & Mendoza-Barron, 2006).



where C_6Cl_5OH is the protonated species of pentachlorophenol and $C_6Cl_5O^-$ is the pentachlorophenate ion. The physicochemical properties of PCP were summarized in table S1 (Supporting Information).

PHREEQC software was used for speciation calculations of arsenic and copper and the default MINTEQA2 database was used for thermodynamic parameters. The obtained pH dependent distribution between dissolved species (As and Cu) is presented in figure S5.

The adsorption capacity of PCP, As (V) and Cu (II) was calculated according to the following equations:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.2)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (2.3)$$

where Q is solid-phase concentration of PCP or metals at equilibrium ($mg \cdot g^{-1}$); C_0 and C_e are the initial and the equilibrium aqueous phase concentrations ($mg \cdot L^{-1}$), respectively; m is the mass of adsorbent (g); V is the volume of the solution (L); and R (%) is the removal efficiency.

Three linearized adsorption kinetic models, the pseudo-first order (equation 2.4), the pseudo-second order (equation 2.5) and the intra-particle diffusion (equation 2.6) models, were applied to the experimental data in order to examine the mechanism of the adsorption process (Tan & Hameed, 2017). When the pseudo-first order model fits to experimental data, this indicates that physisorption is the rate controlling step. If the experimental data are described by the pseudo-second order model, chemisorption is the rate controlling step. For intra-particle diffusion model, if the linear plot passes through the origin, then intra-particle diffusion is the rate-controlling step. If else, the intercept C indicates boundary layer diffusion and intra-particle diffusion is not the only rate controlling steps (Ahmad, Ahmad Puad, & Bello, 2014).

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - \frac{K_1}{2.303} t \quad (2.4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2.5)$$

$$Q_t = K t^{0.5} + C \quad (2.6)$$

where Q_e , Q_t are adsorption capacity at equilibrium and at time t , respectively, K_1 (min^{-1}) and K_2 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), K ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) the sorption rate constant of the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model and intra-particle diffusion respectively and C is the intercepts. The sorption rate constants can be estimated from the slopes and the intercepts of the linear plots of the three models.

The adsorption equilibria were investigated by an isotherm equation that expresses the interaction of the pollutants with the adsorbents. The Langmuir model (equation 2.7) assumes surface monolayer sorption, uniform sorption energies and a finite number of binding sites (Foo & Hameed, 2010). Additionally, the Langmuir separation factor (R_L), given in equation (2.8), indicates the type of isotherm: for $R_L > 1$ adsorption is unfavourable, for $R_L = 1$ adsorption is linear, for $0 < R_L < 1$, adsorption is favourable, or irreversible for $R_L = 0$. The Freundlich isotherm (equation 2.9) assumes a heterogeneous surface multilayer adsorption process (Foo & Hameed, 2010). Moreover, the Dubinin–Radushkevich isotherm (equation 2.10) was used to investigate the chemical or physical nature of adsorption by calculating its mean-free energy, E , per molecule of adsorbate (equation 2.11) (Foo & Hameed, 2010). If $E > 8$ kJ/mol, the interaction of pollutant and binding sites can be related to chemical sorption, while $E < 8$ kJ.mol⁻¹ indicates a physical adsorption process (Rafatullah, Sulaiman, Hashim, & Ahmad, 2009). Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich isotherm models and meanfree energy are expressed by equations (2.7), (2.9), (2.10) and (2.11) respectively.

$$Q_e = \frac{K_L Q_{max} C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (2.7)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.8)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.9)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{DR} \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2 \quad (2.10)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (2.11)$$

where Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) is the equilibrium sorption capacity of PCP, C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) is the equilibrium PCP concentration in the solution, K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) is the Langmuir constant, R_L is a dimensionless constant separation factor, C_0 is the adsorbate initial concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), K_F is the Freundlich constant, $1/n$ is an empirical parameter related to the sorption intensity, ranging from 0.1 to 1.0, K_{DR} ($\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$) is the activity coefficient related to the mean free energy of sorption, R ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$) is the ideal gas constant, and T (K) is the absolute temperature.

2.3 Result and discussion.

2.3.1 Characterization

In order to examine the functional groups of each studied material, the FTIR spectra of raw Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL were compared (figure 2.1a). A few new bands appeared in Bt-HDTMA spectra compared to the raw Bt spectra, showing the existence of the characteristic functional groups of the surfactant. The band at 1472 cm^{-1} corresponded to the scissoring modes of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ (Madejovà, 2003). Another band occurred at 2926 and 2854 cm^{-1} corresponding to asymmetric and symmetric stretching vibration of $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ (He & Zhu, 2017). Moreover, a small decrease of the free OH of water molecules bands and OH bands at $3450\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ was observed, confirming the decreased amount of water caused by the hydrophobic nature of the organobentonite (Liu et al., 2017). These results suggested that HDTMA and hydrated cations were exchanged and HDTMA got into the interlayer space (Rytwo, 2008). Bt-GL spectra showed weak bands at 796 , 1069 , and 484 cm^{-1} assigned to Si-O quartz stretching vibration, Si-O stretching vibration, and Si-O-Al bending vibration respectively (Madejovà, 2003). These bands were related to clay functional groups. Besides,

the OH adsorption band at 3476 cm^{-1} was perceptible. These results suggested that there were small modifications in the silicate structure. Thus, the chemical structure of bentonite was conserved after heat treatment which agreed with reported results (Chen et al., 2014). The small bands at 1627 and 1578 cm^{-1} were assigned to the vibration of aromatic C=C and C=O bonds. They indicated the formation of phenolic rings, which is explained by the formation of graphene sheets (Hu et al., 2011). The decrease of the Si-O band intensity could be attributed to the formation of carbon layers between bentonite particles (Anadão et al., 2011).

The small angle patterns indicated that the raw Bt had a basal spacing of 1.12 nm (figure 2.1b). After modification with HDTMA surfactants, the d_{001} value increased to 1.78 nm , indicating the intercalation of the surfactant. The expansion in the basal spacing of raw Bt after the modification could be calculated as 0.82 nm by subtraction of the thickness of the phyllosilicate layer (TOT), which is equal to 0.96 nm . In fact, the height of the alkyl chain of HDTMA is 0.4 nm when HDTMA is lying flat (Zhu et al., 2003). Therefore, a randomly lateral-bilayer arrangements of the intercalated alkylammonium cation into bentonite can be considered (Sarkar et al., 2012). The Bt-GL small angle pattern showed that the nanomaterial was amorphous with no evident crystalline phase. The vanishing of interlayer d-spacing was due to the loss of crystallinity of the initial clay by the delamination of clay sheets and a partial clay dihydroxylation after the thermal treatment, which is confirmed by the thermogravimetric results (figure 2.1b) (Ruiz-Garcia et al., 2013). As the SAXS results do not exhibit any basal spacing, the formed carbon layers could be situated inside the Bt micropores as well as on the external surface of this clay. A comparable distribution of the graphene layers was described for carbon-clay nanocomposites prepared from montmorillonite and liquid caramel (Melnik et al., 2008).

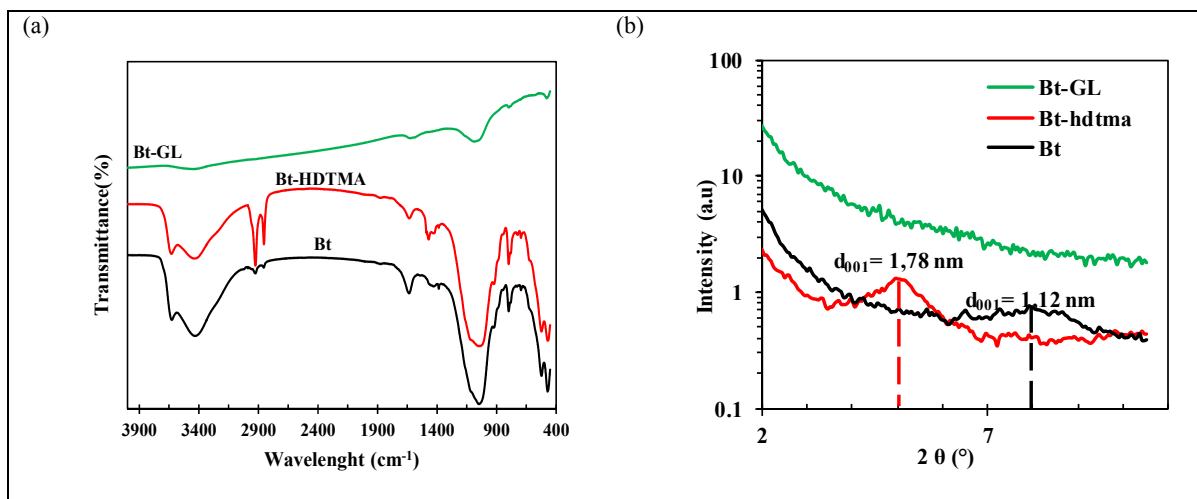


Figure 2.1. (a) FTIR spectra and (b) SAXS patterns of Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL

Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) analysis of the three materials are shown in figure 2.2. Bt-HDTMA showed a moderately low mass loss from 50 to 200°C compared with Bt, which suggested that Bt-HDTMA had less free water than Bt. Thus, the intercalated surfactants reduced the interfacial free energy of bentonite indicating the formation of a hydrophobic surface (Gu, Gao, Lu, Liu, & Yang, 2015), which was in accordance with the FTIR results. Furthermore, the two conspicuous peaks of the Bt-HDTMA curve at 289 and 467°C were due to the pyrolysis decomposition of intercalated and interlayer-adsorbed surfactants (Liu, Wang, Yang, & Sun, 2011). The mass losses of Bt and Bt-HDTMA at 649°C and 603°C were all from bentonite dihydroxylation (Xi, Frost, & He, 2007). The absence of the previous peak in the Bt-GL DTG curve confirmed the dihydroxylation of bentonite during the thermal treatment. The mass loss of Bt-GL, between 400°C and 600°C, was due to the framework decomposition causing the main release of carbon (mostly as CO₂, CO, and C₆H₆) (Gadipelli & Guo, 2015).

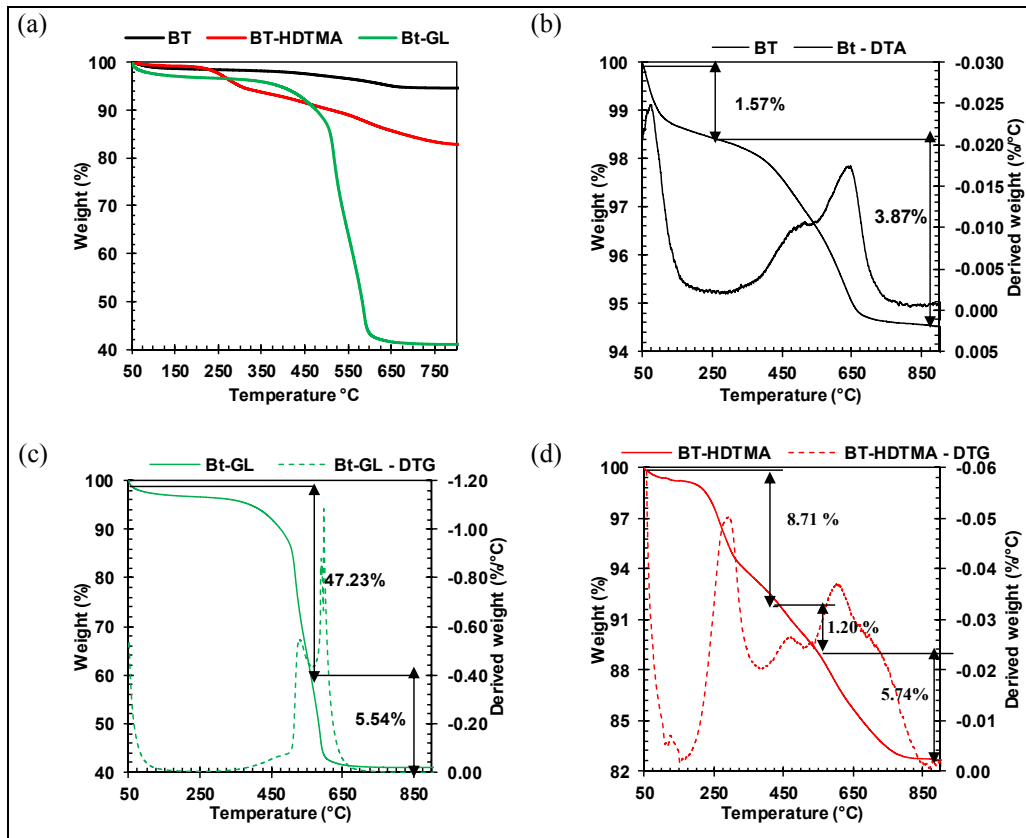


Figure 2.2. (a) TG and (b-d) DTG of Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL

The surface charge of modified clay was dependent on the pH and could be calculated by plotting zeta potential value of samples versus pH. As illustrated in figure 2.3a, Bt had a high negatively charged surface within the whole range of pH due to the protonation or deprotonation of hydroxyl groups at the edges of the clay particles (Hu & Luo, 2010). After modification with HDTMA, the zeta potential remained positive at acidic pH. The isoelectric point (pH_{PZC}) was at pH 6.3. The positive charge which developed after HDTMA modification is due to the combination of hydrophobic and Van der Waals interactions between the alkyl tails of HDTMA cationic surfactants (Rathnayake, Martens, Xi, Frost, & Ayoko, 2017; Sarkar, Megharaj, Xi, & Naidu, 2011). At $\text{pH} > 6$, the increasing concentration of OH^- ions led to negative zeta potential.

The zeta potential of Bt-GL was pH dependent. It was positive at pH 2–4, after which the surface became negatively charged, with an isoelectric point (pH_{PZC}) at pH 4.5. Since the

bentonite was dehydroxylated during the thermal treatment, the dependence of zeta value on pH was not due to hydroxyl groups on the sides of particles, but rather to acidic groups (i.e. carboxylic acid, lactone, and phenol groups) and basic groups (i.e. chromene, pyrone, and quinones) of graphene-like layers (Tran, Lee, Nguyen, & Chao, 2017) (Xu, Liu, Ye, Guo, & Wiezorek, 2017). Thus, Bt-GL had an amphoteric nature and its charge depended on acidic and basic properties of the suspensions.

In addition to the surface charge of the nanocomposite, contact angle was measured to evaluate the degree of the hydrophobicity of its surface. The contact angle measurements are shown in figure 2.3b and figure 2.3c. The raw Bt is a hydrophilic material (Zheng & Zaoui, 2017), but after the modification with HDTMA, the contact angle of Bt-HDTMA reached 130° indicating its superhydrophobicity (McHale, Herbertson, Elliott, Shirtcliffe, & Newton, 2007). This indicates the successful intercalation of HDTMA into the interlayer of Bt. On the other hand, Bt-GL had a contact angle of 30° . However, pure carbon materials are typically superhydrophobic (Dong et al., 2012). The resulting value was possibly related to the presence of polar oxygen-containing groups (Zhao et al., 2017), as shown by X-ray photoelectron spectroscopy characterization (supplementary figure S3).

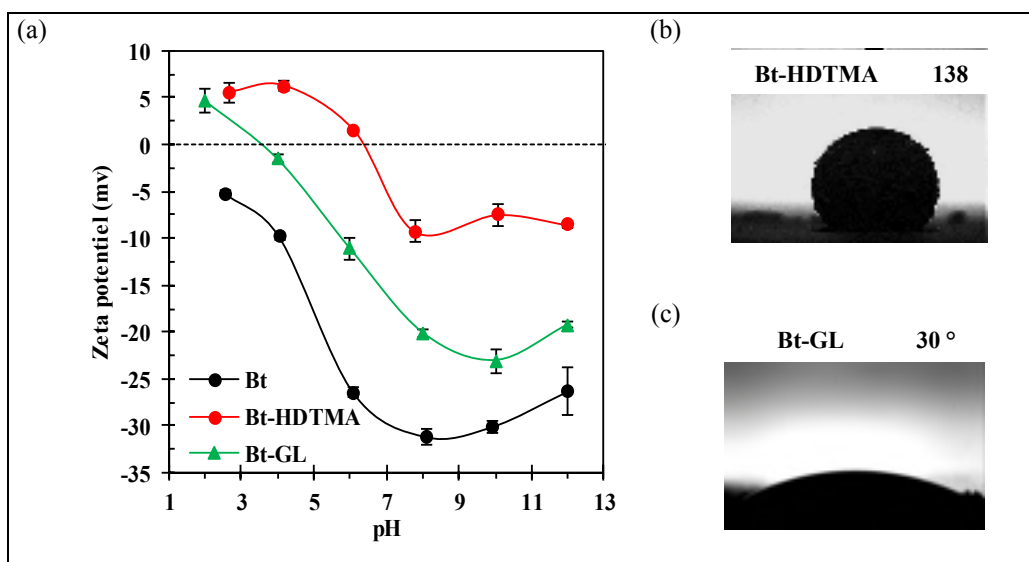


Figure 2.3. (a) Zeta potential values as a function of pH for Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL (b- c) contact angle of Bt-HDTMA and Bt-GL.

2.3.2 Adsorption study

2.3.2.1 Effect of pH

The solution pH is one of the main factors influencing adsorption performance due to its control over the speciation of the adsorbate and the surface charge of the adsorbent. Figure 2.4a shows the influence of pH on the sorption of PCP with the initial pH ranging from 2 to 12. Clearly, the nanocomposite materials showed nearly comparable pH dependent adsorption curves. The removal efficiency of PCP declined rapidly with pH increasing from 4 to 12. This could be explained by the PCP species present and the change of surface charge of the adsorbent with the pH. At $\text{pH} < \text{pK}_a$, the nondissociated neutral species PCP^0 was abundant (figure 2.4b), while the pentachlorophenate ion, PCP^- , was dominant at $\text{pH} > \text{pK}_a$ ($\text{pK}_a = 4.75$) (Dong et al., 2012; Zhou et al., 2014). The significant adsorption at low pH could have been caused by the formation of hydrogen bonds between the surfaces of the adsorbent and the OH group of PCP^0 molecules for both studied materials (Park et al., 2013; Peng, Lang, & Wang, 2016). The pH_{PZC} of Bt-HDTMA (6.32) and Bt-GL (4.18) indicated that the surface of both materials was mainly negatively charged at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$. The reduced sorption of PCP at alkaline pH was essentially due to the increase of repulsive electrostatic interactions between the dissociated PCP and the negatively charged adsorbent surface. The Bt-HDTMA exhibited a higher uptake of PCP as compared to Bt-GL for the same pH value. This might be due to the fact that the surface of Bt-GL was more negatively charged than Bt-HDTMA. Therefore, the strong electrostatic repulsion between the Bt-GL surface and PCP led to lower removal.

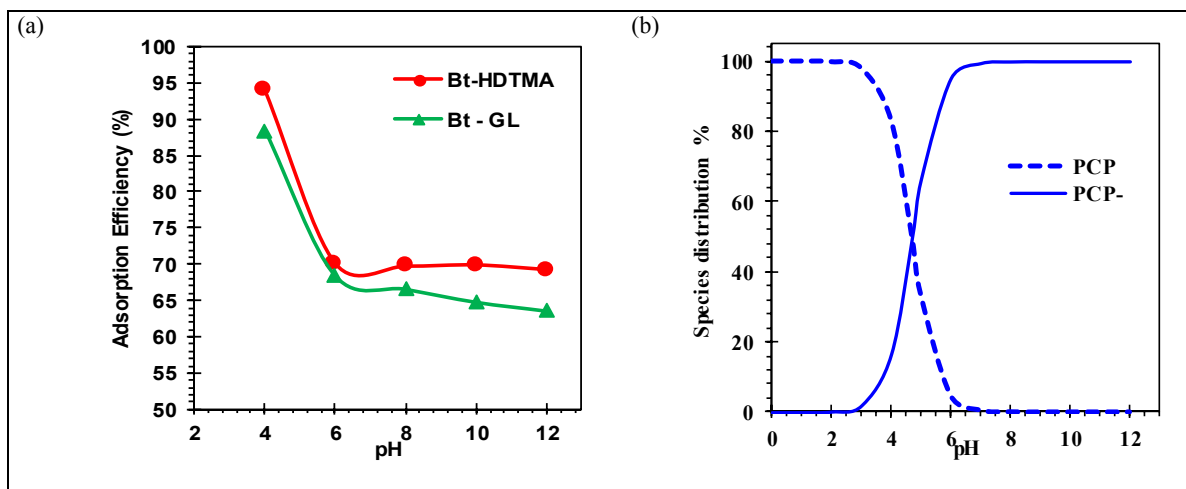


Figure 2.4. (a) Effect of solution pH on the adsorption of PCP onto Bt-HDTMA and Bt-GL (initial concentration: $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; temperature: 25°C ; adsorbent dosage: $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; contact time: 24 h) (b) Distribution species of PCP in aqueous solution ($C_0 = 200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

2.3.2.2 Effect of contact time

To better understand the mechanism of adsorption, adsorption kinetics was studied. The rate of adsorption was initially fast and then slowed gradually until an equilibrium was reached. Thus, 24 hours was selected for further adsorption studies as a sufficient contact time to reach adsorption equilibrium. In order to examine adsorption kinetics, the pseudo-first order (equation 2.3) and the pseudo-second order models (equation 2.4) were applied to the experimental data (figure 2.5). The correlation coefficients and adsorption kinetic parameters are summarized in table 2.1. These results showed that PCP sorption onto Bt-HDTMA and Bt-GL could be described by pseudo-second-order kinetics (figure 2.6a and figure 2.6b). Hence, chemisorption was the rate-limiting step in the PCP adsorption process for both materials (Ho & McKay, 1999).

To determine if a diffusion mechanism is involved in the sorption process, the intraparticle diffusion model was also applied. As presented in figure 2.6c, two linear phases were identified for both materials, which indicated that the process proceeded in two stages. Furthermore, the linear regression model did not pass through the origin. In the first stage, adsorption occurred

by the migration of PCP from the solution to the external surface of the adsorbent. The slowest rate in the second stage was attributed to the gradual adsorption stage. The observed multilinearity indicated that the adsorption process was controlled by a boundary layer and intraparticle diffusion played an important role, but it was not the rate-controlling step (Tan & Hameed, 2017).

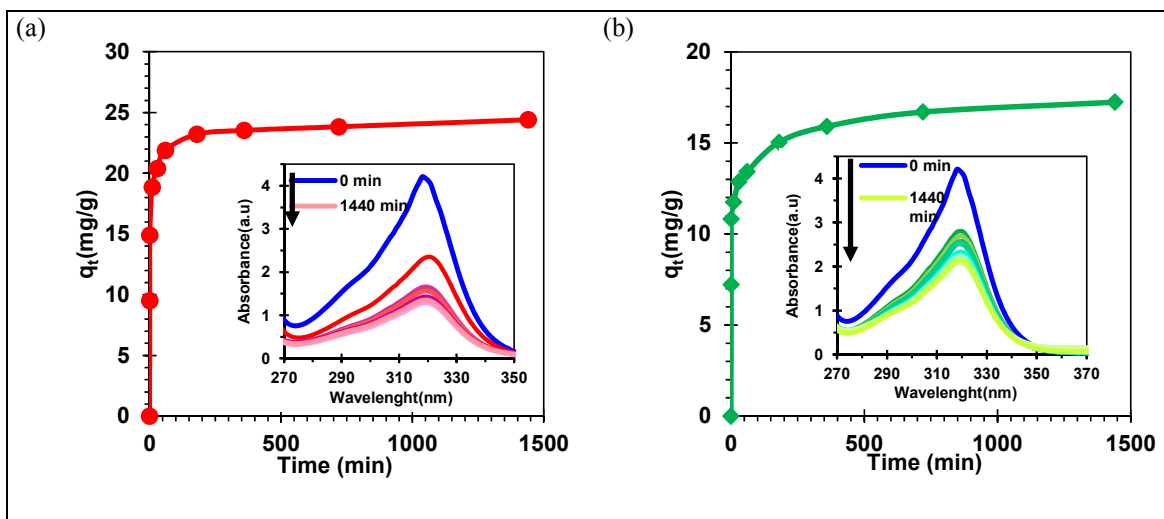


Figure 2.5. Effect of contact time on PCP adsorption on (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL (initial concentration: $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; temperature: 25°C ; adsorbent dosage: $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2.1. Kinetic parameters for the adsorption of PCP onto Bt-HDTMA and Bt-GL

Samples	Pseudofirst order			Pseudosecond order			intraparticle diffusion			
	Q_e (exp)	Q_e (cal)	k_1	Q_e (cal)	k_2	R^2	k_{id}	C	R^2	
	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	min^{-1}	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$		$\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		
Bt-HDTMA	24.40	5.53	0.0038	0.70	24.40	0.0058	1.00	14.64	14.69	0.92
Bt-GL	17.24	5.04	0.0033	0.96	17.29	0.0038	1.00	10.70	10.49	0.98

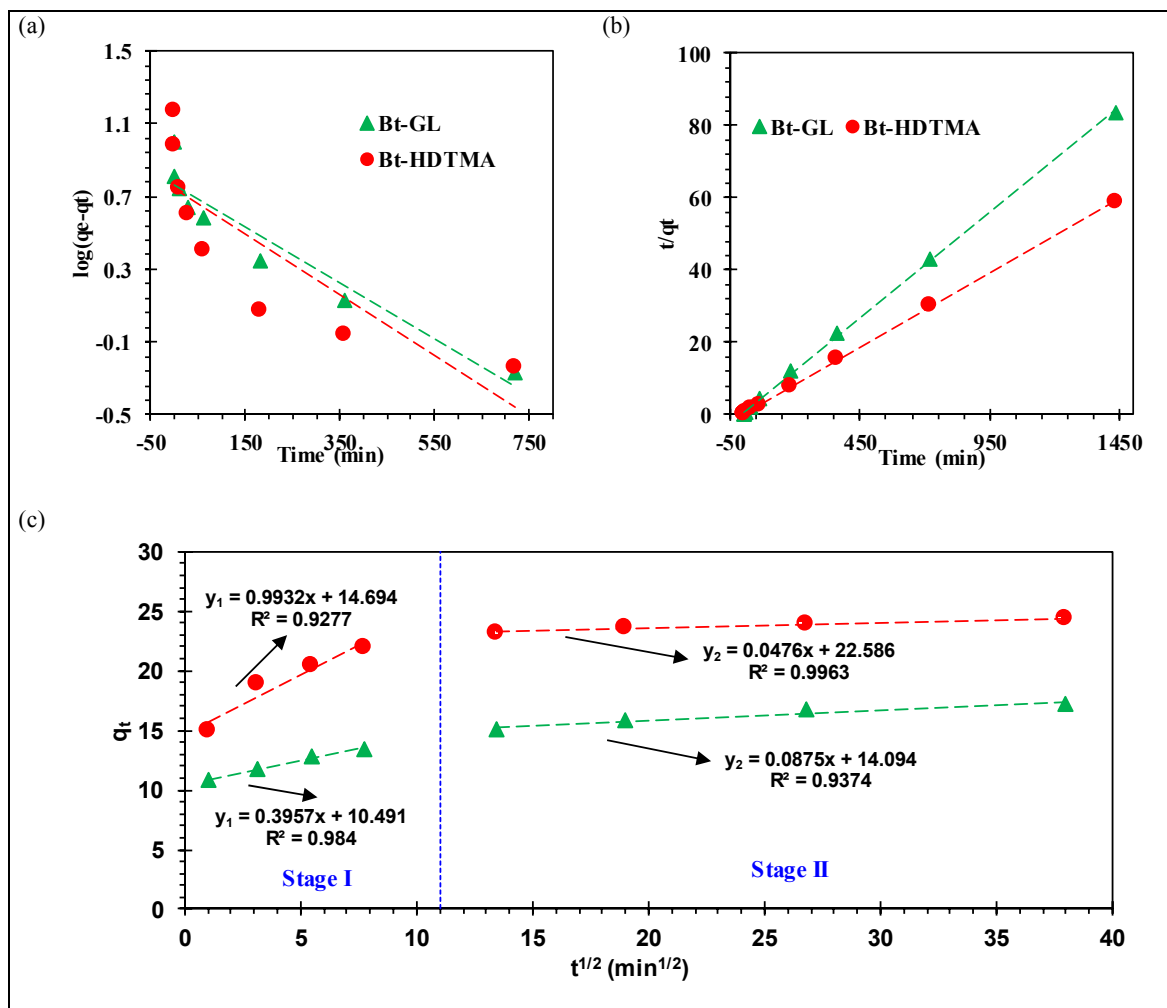


Figure 2.6. (a) Pseudo-first-order kinetics model (b) pseudo-second order kinetics model and (c) intra-particle diffusion model of PCP removal from an aqueous solution by Bt-HDTMA and Bt-GL

2.3.2.3 Effect of initial concentration and isotherm study

The experimental equilibrium data from PCP adsorption on Bt-HDTMA and Bt-GL were modeled with the Langmuir, Freundlich, and Dubinin–Radushkevich isotherms. A comparison between the experimental PCP adsorption data and theoretical plots of the Langmuir and Freundlich isotherms for both materials is shown in figure 2.7. Table 2 illustrates the optimal parameters of each model. The fitted linear lines derived from the Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich isotherms are shown in supplementary figure S4.

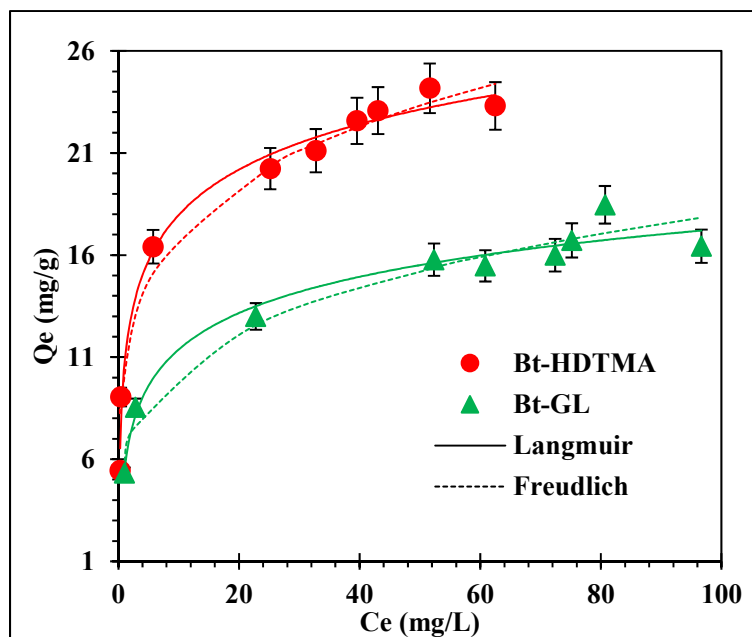


Figure 2.7. Removal capacity of PCP on Bt-HDTMA and Bt-GL with corresponding Langmuir and Freundlich isotherms (initial concentration: 30-250 mg.L⁻¹; temperature: 25°C; adsorbent dosage: 5.0 g.L⁻¹; contact time: 24 h)

Table 2.2. Isotherm parameters for the adsorption of PCP by Bt-HDTMA and Bt-GL

Isotherms	Parameters	Adsorbents	
		Bt-HDTMA	Bt-GL
Langmuir	Q_m (mg.g ⁻¹)	24.04	17.55
	K_L (L.mg ⁻¹)	0.4571	0.2209
	R_L	0.07	0.14
	R^2	0.9947	0.9880
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹) (mg.L ⁻¹) ^{-1/n}	10.61	5.89
	1/n	0.2012	0.2421
	R^2	0.9491	0.9684
Dubinin Radushkevich	X_m	1.99E-04	1.23E-04
	K_{DB} (mol ² .kJ ⁻²)	0.0018	0.0013
	E (kJ.mol ⁻¹)	16.56	20.00
	R^2	0.9602	0.8941

Based on R^2 (table 2), the three adsorption isotherm models fitted the Bt-HDTMA. Langmuir isotherm and the Freundlich isotherm fitted better the Bt-GL. But the Langmuir model for both materials coincides with the experimental data better than the Freundlich model with $R^2 = 0.99$. Furthermore, R_L was greater than zero indicating a favourable adsorption for the two studied modified clays. This indicated that a monolayer adsorption of PCP took place on a surface that is homogenous in adsorption affinity. Free energy values, E , calculated from the Dubinin–Radushkevich isotherm, were all above $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, suggesting that chemical adsorption controlled the adsorption process between the PCP and clay nanocomposites.

In this study, the maximum adsorption capacities (Q_{\max}) of Bt-HDTMA and Bt-GL, obtained from the Langmuir model, were found to be 24.04 and $17.55 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. A comparison of the maximum adsorption capacities of PCP removal onto Bt-HDTMA and Bt-GL with other adsorbents as previously reported in the literature is shown in table 3. Bt-GL and Bt-HDTMA had a moderately high adsorption capacity.

Table 2.3. Comparison of the PCP maximum adsorption capacities (q_{\max}) of Bt-HDTMA and Bt-GL with Reported Adsorbents

Adsorbents	pH	$Q_{\max} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	References
Bt-HDTMA	6	24.04	This study
Bt-GL	6	17.55	This study
Coconut shell activated carbon	2	72.76	(Radhika & Palanivelu, 2006)
Multi-walled carbon nanotubes	-	8.18	(Abdel Salam & Burk, 2009)
Soot	-	10.91	(Luo et al., 2011)
Chitosan flakes	5	15.57	(Zheng, Yang, Jo, & Park, 2004)
Activated carbons prepared from corn nodes	6	7.14	(Abdel-Ghani, El-Chaghaby, & Zahran, 2015)

2.3.2.4 Study of adsorption mechanism

In order to better understand the interaction of PCP with both studied materials, FTIR studies were carried out by comparing the spectra of Bt-HDMA and Bt-GL before and after PCP adsorption. For Bt-HDTMA, peaks at 1533, 768 and 727 cm^{-1} appeared in the spectrum after adsorption. They corresponded to PCP characteristic peaks (figure S7) indicating PCP molecules had been adsorbed (figure 2.8). The mechanism of PCP adsorption is related to the organic intercalated surfactants and mineral surface (Rawajfih & Nsour, 2006). In the FTIR spectroscopy measurement, the band corresponding to C-H regions at 2700–2900 cm^{-1} decreased after PCP adsorption, which suggested the involvement of C-H groups in hydrophobic interactions between PCP molecules and the surfactant hydrophobic tail through intermolecular attraction forces. The bands for water hydrogen decreased in intensity and shifted slightly from 3434 to 3428 cm^{-1} suggesting the possible hydrogen bonding between the hydroxyl group of undissociated PCP and ketonic oxygen of HDTMA (Park, Ayoko, & Frost, 2011), as mentioned in section 2.3.2.1.

The sorption mechanism of PCP by Bt-GL was different. After adsorption, a characteristic peak of PCP (1428 cm^{-1}) appeared in Bt-GL spectra indicating the adsorption of PCP. Furthermore, the stretching vibration of O-H shifted to lower wavelength from 3443 to 3430 cm^{-1} , which show the contribution of hydrogen bonding between hydroxyl groups of PCP and oxygen containing groups of Bt-GL. The C=C double bonds of the Bt-GL shifted from 1627 to 1637 cm^{-1} and was slightly enlarged. This suggests the presence of π - π interaction between PCP and Bt-GL (Wei et al., 2014). The C=C double bonds of the phenol ring of graphene like layers provide π electrons that interrelate with the π electrons of PCP rings through π - π electron coupling.

The effect of pH revealed that the electrostatic interaction could control the sorption mechanism, since the sorption behaviour followed the change of surface charge of Bt-HDTMA and Bt-GL. Electrostatic attraction might occur between PCP and protonated silanol and aluminol groups on the edge of bentonite and quaternary ammonium groups for Bt-HDTMA

and between PCP and acidic phenol rings of Bt-GL. On the basis of the presented experimental data and earlier studies and as proposed in the hypothetical schematic adsorption of PCP (figure S8), mixed mechanisms of hydrophobic interaction, hydrogen bonding and electrostatic attraction for Bt-HDTMA and π - π interaction and hydrogen bonding for Bt-GL were suggested to explain pentachlorophenol adsorption on these modified hybrid clays.

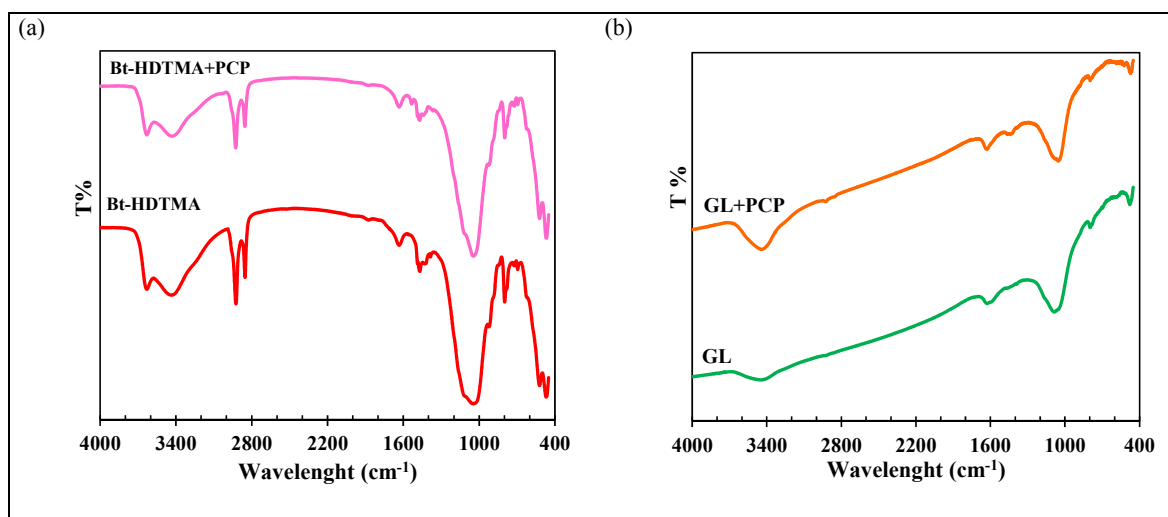


Figure 2.8. FTIR spectra of (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL before and after PCP adsorption

2.3.2.5 Effect of As and Cu on PCP adsorption

Pentachlorophenol from wood preservation sites is usually found with arsenic, copper and chromium in aqueous media. Thus, the effect of arsenic and copper ions on the adsorption of PCP by Bt-HDTMA and Bt-GL was studied (figure 2.9). The effect of chromium was not studied herein because chromium spectra peaks interfered with PCP spectra peaks. So, PCP could not be quantified in the presence of chromium by UV-Vis method. The data from sorption experiments were fitted with Langmuir isotherm (supplementary table S2).

Geochemical equilibrium modelling was performed to determine the dominant species of PCP, As and Cu present in the solutions at pH 6.0 (supplementary figure S6). Moreover, adsorption experiments were conducted at pH 6.0 with single solutions, i.e. with each compound or element separately, and with binary solutions, i.e. with PCP and As or PCP and Cu.

The effect of Cu(II) on PCP adsorption could not be quantified because Cu(II) and PCP formed an insoluble reddish brown precipitate in the initial solution (supplementary figure S5), namely copper(II) pentachlorophenolate, a known pesticide (Melnikov, 1971). Measurement of PCP concentration in the initial binary solution of PCP and Cu revealed a concentration of $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, compared to $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the single solution of PCP.

The presence of As(V) only slightly enhanced the adsorption of PCP for Bt-GL, while this effect was within experimental variability for Bt-HDTMA. In the single As solution, species were 90% H_2AsO_4^- and 10% HAsO_4^{2-} at pH 6.0 (figure S6a). Therefore, while As adsorption was limited on all clay surfaces, its adsorption was greater on Bt-HDTMA which had a slightly positive surface charge at pH 6.0 (figure 2.3). However, when PCP was present with As in the initial solution, the adsorption of As decreased significantly (figure 2.9). PCP preferentially occupied surface sorption sites, independently of surface charge, which would have decreased the amount of As that could interact with the surface. Since electrostatic repulsion was a likely factor in limiting the adsorption of the anionic As species, PCP may have preferentially adsorbed through non electrostatic mechanisms as described in section 2.3.2.4. Moreover, when monolayer adsorption describes the adsorption process, competition between the organic contaminant and the inorganic ions is an expected result (Oyanedel-Craver, Fuller, & Smith, 2007).

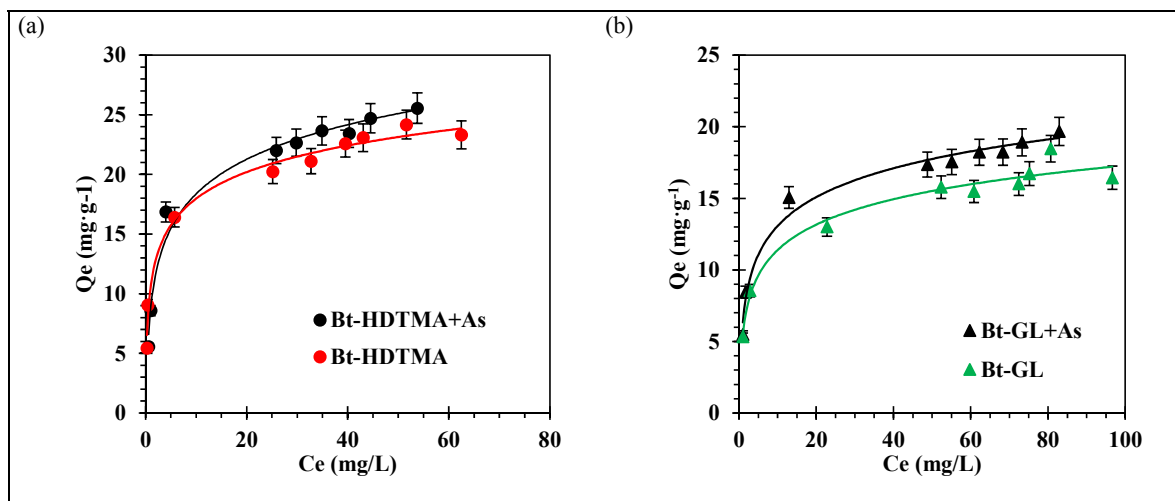


Figure 2.9. Isotherms for the sorption of PCP to (a) Bt-HDTMA and (b) Bt-GL in the absence and presence of As(V).

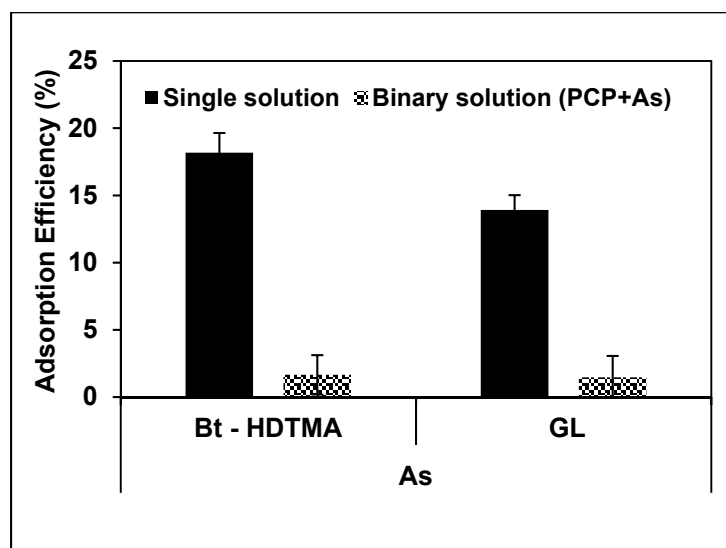


Figure 2.10. Adsorption capacity of As(V) on Bt, Bt-HDTMA and Bt-GL

2.4 Conclusions

The PCP adsorption properties of a novel graphene-like hybrid were evaluated. Compared to Bt-HDTMA, Bt-GL exhibited a good removal capacity of PCP. The maximum adsorption capacity of Bt-GL and Bt-HDTMA was 17.6 and 24.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The kinetics and

adsorption isotherm were well described by pseudo-second order and Langmuir isotherms respectively for both adsorbent. The alkaline pH was unfavourable for the adsorption due to the negative net charge of adsorbate and adsorbant at higher pH. Moreover, the presence of As (V) did not have a clear effect on the adsorption of PCP at pH 6. However, PCP clearly decreased As(V) adsorption on all clay surfaces. The mechanism of adsorption of PCP is explained by hydrophobic interaction, hydrogen bonding and electrostatic attraction for Bt-HDTMA and π - π interaction and hydrogen bonding for Bt-GL. Bt-GL is an alternative and cost effective material and can be a promising biosorbent for water treatment.

Acknowledgement

The Ministry of Higher Education and Scientific Research in Tunisia and The National Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) are acknowledged for supporting this study. The technical support of Mrs Samia Mahouche Chergui (UPEC, France) during XPS measurements, of Mr Michael Dubois (ETS, Canada) and of Anas Himmad (ETS, Canada) are gratefully acknowledged.

CHAPITRE 3

DISCUSSION

3.1 Relation entre la technique de S/S et l'applicabilité des résultats

La bentonite modifiée peut être utilisée comme un agent pré-adsorbant dans les mélanges de S/S des sols contaminés en contribuant à la fixation des contaminants dans la matrice cimentaire grâce à son pouvoir adsorbant. La quantification du pouvoir adsorbant et l'identification de la nature de la réaction d'adsorption en dehors de la matrice cimentaire de S/S nous permet de comprendre la relation entre le contaminant et l'argile modifiée et de maîtriser dans une prochaine étape les facteurs affectant la S/S. À cet égard, nous avons étudié l'adsorption de PCP par une argile organophile (Bt-HDTMA) et une argile carbonée (Bt-GL) en phase aqueuse. Les résultats obtenus lors de chapitre 2 mettent en évidence le pouvoir adsorbant des matériaux synthétisés vis-à-vis le PCP avec des quantités adsorbées maximales de $17,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Bt-GL et $24,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Bt-HDTMA. Ces résultats nous confirment donc que nos matériaux sont des bons adsorbants pour le PCP et qui peuvent être efficaces comme des agents de pré-adsorbants dans la S/S.

Toutefois, il reste encore quelques informations manquantes à l'égard de l'applicabilité des résultats obtenus dans un contexte de S/S. En effet, compte tenu de l'environnement alcalin du ciment dans une matrice cimentaire de S/S, la désorption du PCP, en raison de ses propriétés acides, pourrait bien se produire. En regardant les résultats de l'influence de pH sur l'adsorption de PCP, on remarque qu'on a toujours une diminution de l'adsorption de PCP pour les deux matériaux étudiés. Ce résultat peut être préoccupant car le pH alcalin de la matrice cimentaire peut causer le relargage du PCP adsorbé. Donc pour mieux comprendre ce phénomène de la possibilité de désorption, il faut faire des tests de désorption de PCP dans une solution alcaline de NaOH ou de ciment.

En outre, vu qu'il n'y a pas de documentation concernant l'application des nanocomposites carbonés à base d'argile dans le ciment, il serait intéressant d'étudier son effet sur le ciment

avant de l'appliquer dans une matrice de sol-ciment. En fait, l'efficacité de la technique de S/S est liée à la nature de la contamination, de l'ajout et leur interaction avec la matrice cimentaire.

Ainsi, les résultats obtenus sont des résultats introductifs au contexte de S/S qui nécessitent d'être complétés par une étude de S/S des sols contaminés par le PCP afin de faire le lien entre les résultats obtenus et la technique de la S/S.

Grace à leur pouvoir adsorbant, il sera intéressant aussi de tester ces matériaux synthétisés dans des autres contextes de dépollution. Ils peuvent être utilisés comme des amendements aux sols contaminés et dans des procédés de traitement des eaux polluées.

3.2 L'aspect environnemental de l'étude

Durant ce présent travail, la bentonite a été utilisée comme agent adsorbant afin de garder un aspect environnemental de cette étude. En effet l'origine naturelle et la grande disponibilité de bentonite nous ont encouragés à utiliser ce matériau. Cependant les propriétés d'adsorption des composés organiques par la bentonite brute sont faibles à cause de sa nature hydrophile. C'est pour cette raison, la modification de ce matériau était la solution pour avoir un matériau écologique et adsorbant à la fois.

Mais la question qui s'appose est : « Est-ce qu'en modifiant l'argile naturelle, garde-t-on l'aspect écologique de notre matériau ? » La réponse à cette question dépend de la nature de la modification de l'argile. Les argiles modifiées par les tensioactifs chimiques sont parfois critiquées dans la littérature à cause de la nature toxique des tensioactifs introduits dans l'argile. C'est pour cela on a essayé un produit naturel pour la modification de l'argile qui est la lécithine liquide de soja, mais malheureusement il a montré une capacité d'adsorption de PCP quasiment nul à pH alcalin (pH=12). On a envisagé donc de la difficulté à trouver un tensioactif non toxique et performant pour l'obtention d'une argile organophile, absorbante et écologique pour l'adsorption de PCP seul ou en présence d'arsenic, chrome et cuivre.

Ensuite, la synthèse de nanocomposite carboné à base des matériaux naturels comme le sucre garde un certain aspect environnemental de ce travail, même s'il y a une étape de pyrolyse à

basse température. Ce matériau a été considéré comme une solution alternative à l'argile modifiée par les tensioactifs, qui peuvent laisser des traces dans l'environnement. Une étude de cycle de vie de deux matériaux pourrait permettre de comparer les alternatives, si les données sont disponibles. Nous pouvons nous attendre que les impacts des matériaux soient différents.

CONCLUSION

L'application directe de la technique de stabilisation/solidification des sols contaminés par des déchets organiques tels que le pentachlorophénol est non efficace. L'ajout des agents préadsorbant est l'une des solutions qui rendre possible l'application de cette technologie en présence des contaminants organiques.

Ce travail avait pour objectif principal la synthèse des agents de préadsorption à base d'argile et l'évaluation de leur capacité d'adsorption de pentachlorophénol dans un milieu aqueux afin de les appliquer ultérieurement dans une étude de S/S de sols contaminés par des déchets organiques. Notre méthodologie consiste à modifier de la bentonite par des tensioactifs et de fabriquer un nanocomposite carboné en mélangeant la bentonite et le sucre. Les matériaux obtenus sont ensuite caractérisés par des différentes techniques d'analyses minéralogiques et chimiques interconnectées. Ensuite, on a étudié la capacité d'adsorption du pentachlorophénol des différents matériaux dans des solutions aqueuses.

Cette étude a permis d'une part de dégager des conclusions sur les caractéristiques et les propriétés microscopiques des matériaux synthétisés, et d'autre part de mettre en évidence l'adsorption importante du PCP par les deux matériaux.

Les résultats ont montré qu'il est possible de synthétiser du graphène à partir d'un mélange de saccharose et de bentonite et de préparer de la bentonite hydrophobe par l'intercalation d'un tensioactif d'ammonium (hexadecyltrimethylammonium bromide HDTMA). La spectroscopie infrarouge (IRTF) et la diffraction de rayon X (DRX) ont permis de définir les groupes fonctionnels de tensioactifs et du graphène et de déterminer l'espacement basal des matériaux étudiés. Quant à l'argile organophile (Bt-HDTMA), l'intercalation de tensioactif dans l'espace interfoliaire avec une configuration bicouche a été démontrée. Pour l'argile carbonée (Bt-GL), une formation d'une monocouche de carbone entre les particules argileuses a été confirmée. La caractérisation par DRX et IRTF des nanomatériaux synthétisés ont été complétée par des analyses thermogravimétriques et la détermination de l'hydrophobicité qui viennent confirmer

les résultats obtenus. Les résultats obtenus ont démontré que la charge de surface de deux matériaux change en fonction du pH en montrant une charge positive dans le milieu acide et une charge négative en milieu basique.

Une étude cinétique d'adsorption de PCP a été réalisée. La modélisation des cinétiques montre que les résultats expérimentaux pour les deux matériaux sont décrits par le pseudo-second ordre. Ceci implique un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de Langmuir avec des quantités adsorbées maximales de $17.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Bt-GL et $24.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Bt-HDTMA. L'influence de pH de la solution a été également étudiée. L'augmentation de pH affecte négativement le processus d'adsorption en raison de la charge nette négative de l'adsorbat et de l'adsorbant au pH basique. Par ailleurs, la présence de cuivre et de l'arsenic améliore l'adsorption pour les deux matériaux. À partir de l'analyse des résultats et des spectres de IRTF obtenus avant et après l'adsorption de PCP, les mécanismes d'adsorption par l'interaction π - π et les liaisons hydrogène pour Bt-GL et l'interaction hydrophobe, électrostatique et hydrogène bond pour Bt-HDTMA sont proposés. Sur la base de l'ensemble de résultats, les matériaux Bt-GL et Bt-HDTMA montrent une capacité d'adsorption importante vis-à-vis le PCP.

RECOMMANDATION

A la lumière de cette étude, plusieurs pistes de recherches complémentaires sont proposés.

- Méthodes analytiques

Des analyses complémentaires telles que les essais de la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET et l'analyse de la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique à transmission (MET) sont nécessaires afin de confirmer les résultats obtenus

- Stabilisation/solidification

Les fortes capacités d'adsorptions obtenues encouragent à appliquer ces adsorbants dans des futures études de stabilisation/solidification des sols contaminés par le PCP et peuvent être utilisés comme agent de préadsorption. Pour la méthodologie à suivre dans l'étude de stabilisation/solidification des sols contaminés par le PCP, on recommande l'application d'un plan factoriel complet à trois niveaux dont les facteurs sont le pourcentage de la quantité d'argiles modifiés, la concentration de la contamination par PCP et la quantité de ciment. Également, des tests de lixiviation, de perméabilité ainsi que de résistance à la compression seront nécessaires afin de comprendre le mécanisme de rétention de PCP dans la matrice cimentaire en présence des argiles modifiées

- Autre applications

L'application de Bt-GL comme un nouveau matériau dans des études de dépollution des effluents contaminés pourrait également s'avérer une avenue prometteuse en raison son pouvoir dépolluant.

ANNEXE I

SUPPORTING INFORMATION

Adsorption of Pentachlorophenol to clay hybrid nanomaterials: A comparative study using Graphene-Like and organoclay

Khouloud Jhimi ^{a*},

Claudiane Ouellet-Plamondon ^a, Jean-Sébastien Dubé ^a

Table S1. Physicochemical properties of PCP

Properties	PCP (C ₆ Cl ₅ OH)
Molar mass (g/mol)	266.32
Log Kow*(pH=6)	5.18
Solubility (pH=6, 20 °C) (mg/L)	120
pKa	4.75

* Octanol-water partition coefficient

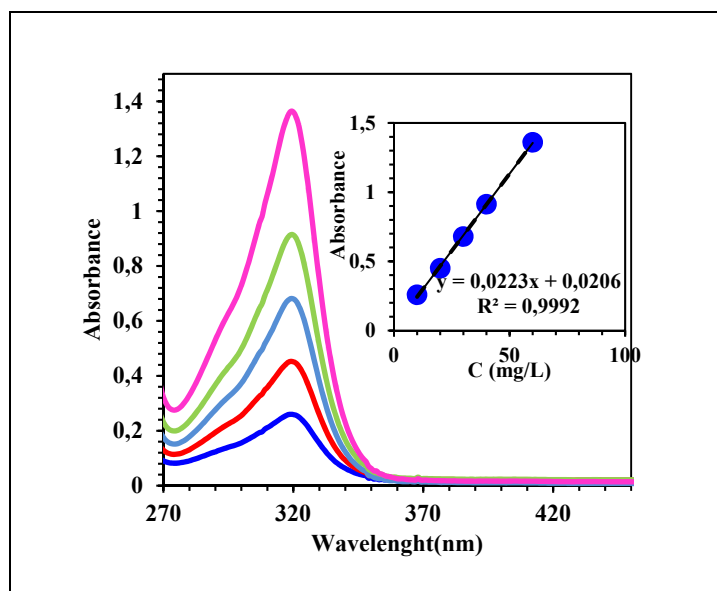


Figure S1. Standard curve equation of PCP solutions

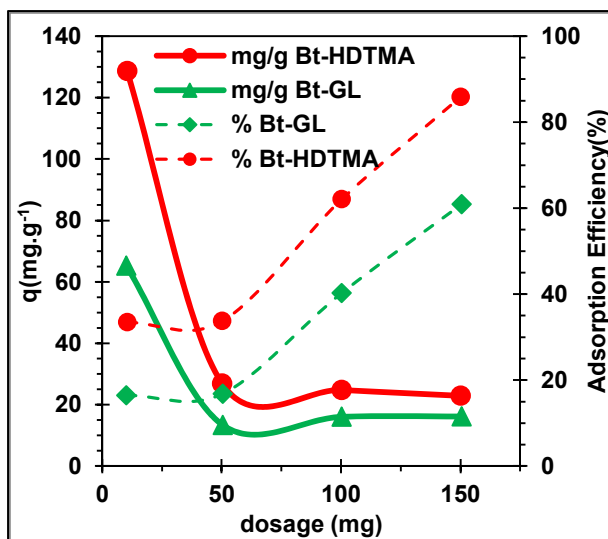


Figure S2. Effect of adsorbent dosage on the adsorption amount of PCP

Adsorbent dosage is one of the essential parameters in adsorption processes since it decides the utilization efficiency and economic value of adsorbents.

The result showed that an increasing amount of adsorbent dosage from 10 to 150 mg, lead to an increase in removal capacity of PCP from 16 to 61% and from 33 to 85% for Bt-GL and Bt-HDTMA respectively. This was related to the accessibility of active adsorption sites for adsorbed molecules, which was directly proportional to the adsorbent mass.

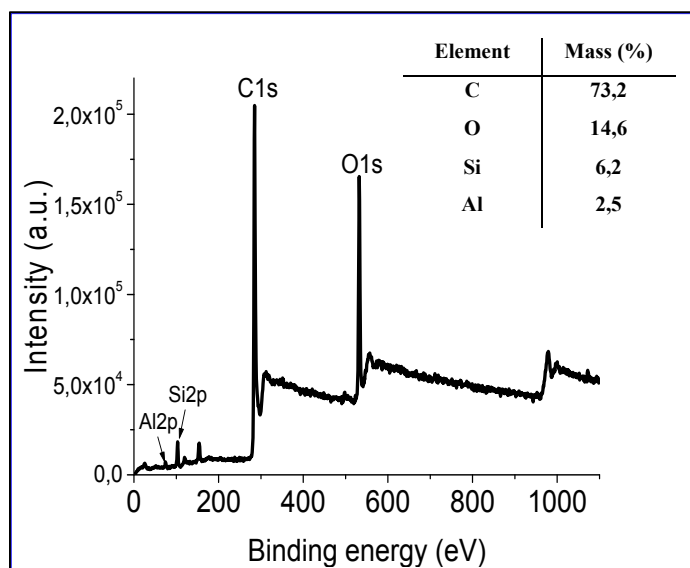


Figure S3. XPS spectrum of graphene-like hybrid nanomaterials

XPS spectrum of the Bt-GL contained four main elements, namely C, O, Si and Al. The presence of a large band of sp^2 carbon 284–290 eV showed the successful preparation of the graphene layers in the bentonite network. The presence of sp^2 oxygen band was related to structural clay chemical composition.

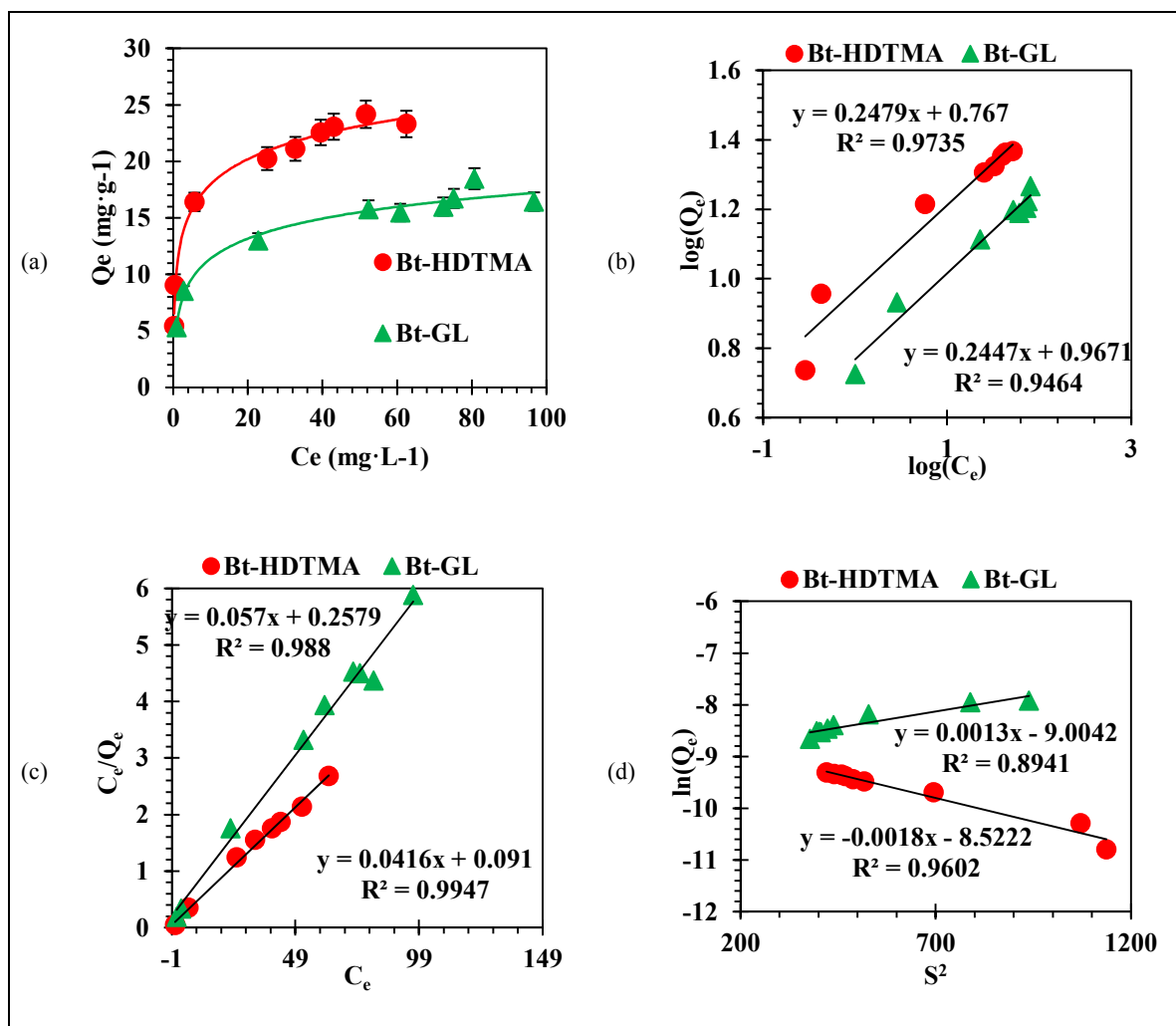


Figure S4. (a) Removal capacity of PCP on Bt-HDTMA and Bt-GL (b) Freundlich isotherm model, (c) Langmuir isotherm model, and (d) Dubinin Radushkevich isotherm model of PCP removal

Table S2. Isotherm parameters for the adsorption of PCP by Bt-HDTMA and Bt-GL in the presence of As (V) and Cu (II)

Isotherms	Parameters	PCP+As		PCP+Cu	
		Bt-HDTMA	GL	Bt-HDTMA	GL
Langmuir	Q_m (mg g ⁻¹)	25.82	19.56	50.77	34.25
	K_L (L mg ⁻¹)	0.3614	0.2737	0.6489	0.6612
	R_L	0.09	0.11	0.05	0.05
	R^2	0.9957	0.9953	0.9672	0.8179
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{-1/n}	8.10	6.55	23.55	12.73
	1/n	0.30289	0.25223	0.31139	0.35420
	R^2	0.9337	0.9467	0.9500	0.8179
Dubinin Radushkevich	X_m	2.18E-04	1.66E-04	1.53E-02	5.28E-04
	β (mol ² /kJ ²)	0.0019	0.0021	0.0060	0.0025
	E (kJ/mol)	16.28	15.58	9.10	14.07
	R^2	0.9761	0.9611	0.9287	0.8261



Figure S5. Photo of PCP-Cu solution showing the brown reddish color

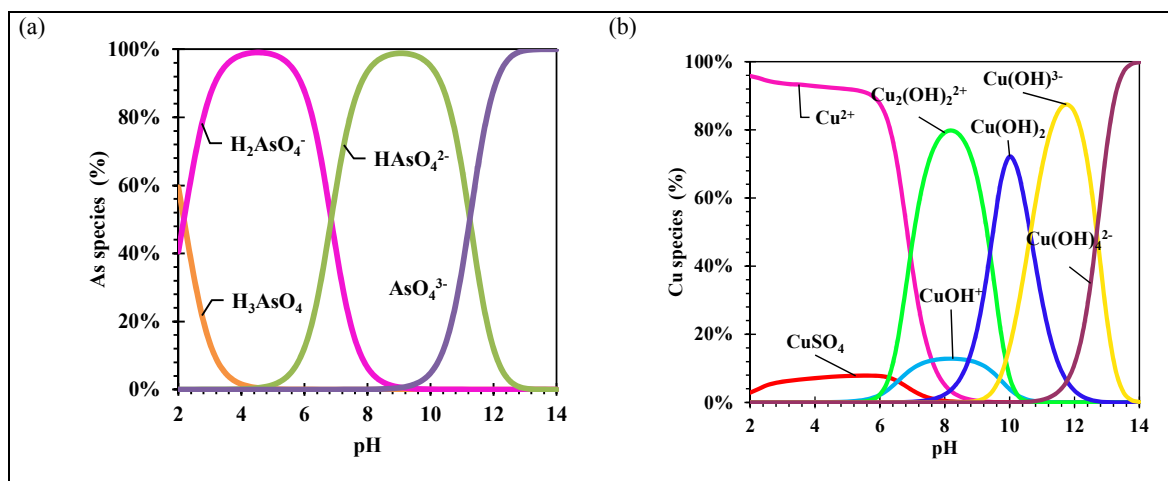


Figure S6. Diagram speciation of (a) As_2O_3 and (b) CuSO_4 , as a function of pH

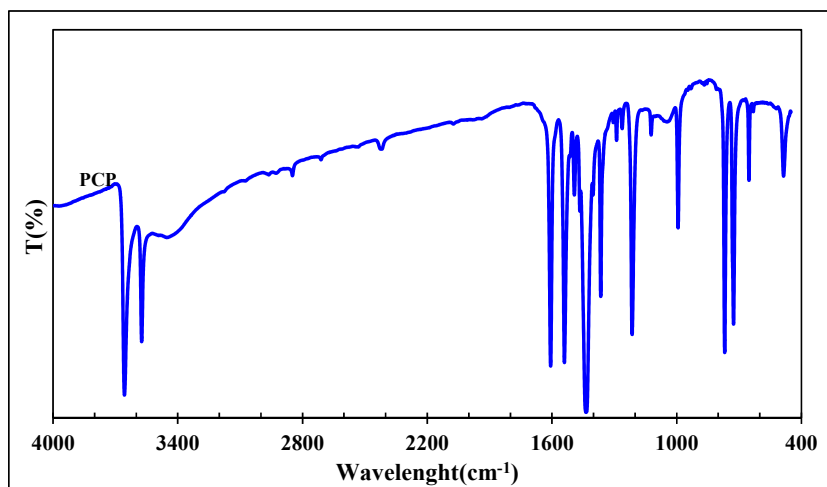


Figure S7. FTIR spectra of PCP

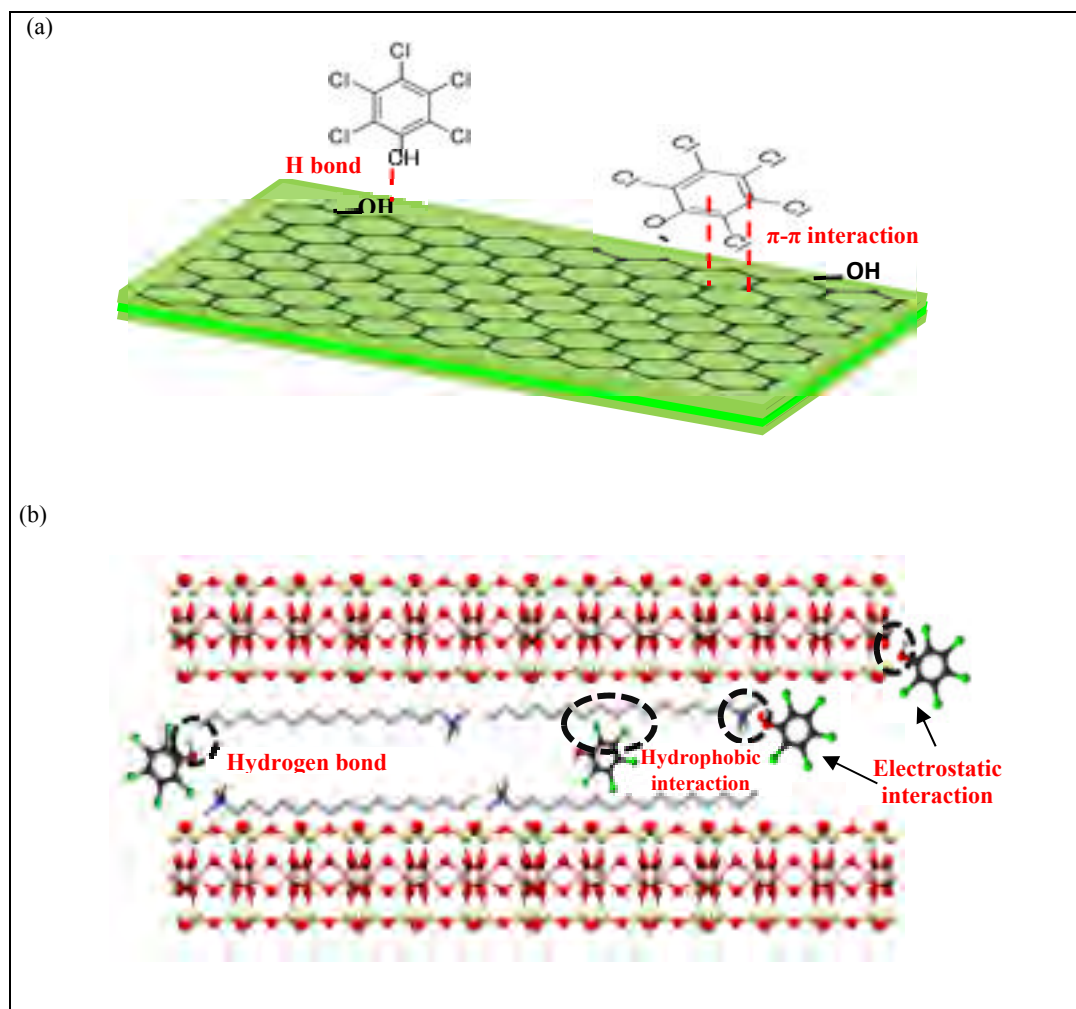


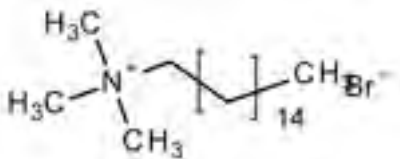
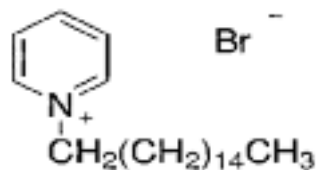
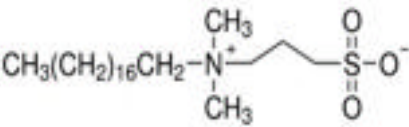
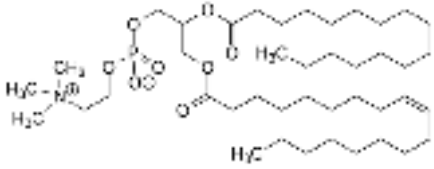
Figure S8. Hypothetical schematic of PCP adsorption on (a) Bt-GL and (b) Bt-HDTMA

ANNEXE II

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

Durant cette étude, on a synthétisé plusieurs argiles organophiles. On a utilisé deux tensioactifs amphotères et deux tensioactifs cationiques lors de la modification des argiles (tableau S3). Le procédé de modification adopté est le même décrit dans la section de matériel et méthode.

Tableau S3. Tensioactifs utilisés durant l'étude

Tensioactifs		
Nature	Nom	Formule chimique
Cationique	HDTMA Bromure de hexadecyltriméthylammonium.	
	CPB : Bromure de cetylpyridinium	
Amphotère	SB3-18: Propanosulfonate de 3-N,NDiméthylcadecyl-ammonium	
	LC : Lécithine liquide de soja	

Afin d'obtenir une description précise et complète des modifications subies par la bentonite, des différents techniques d'analyse minéralogique et chimique interconnectée sont utilisés. Le potentiel zêta et l'angle de contact sont présentés dans les figures S8 et S9.

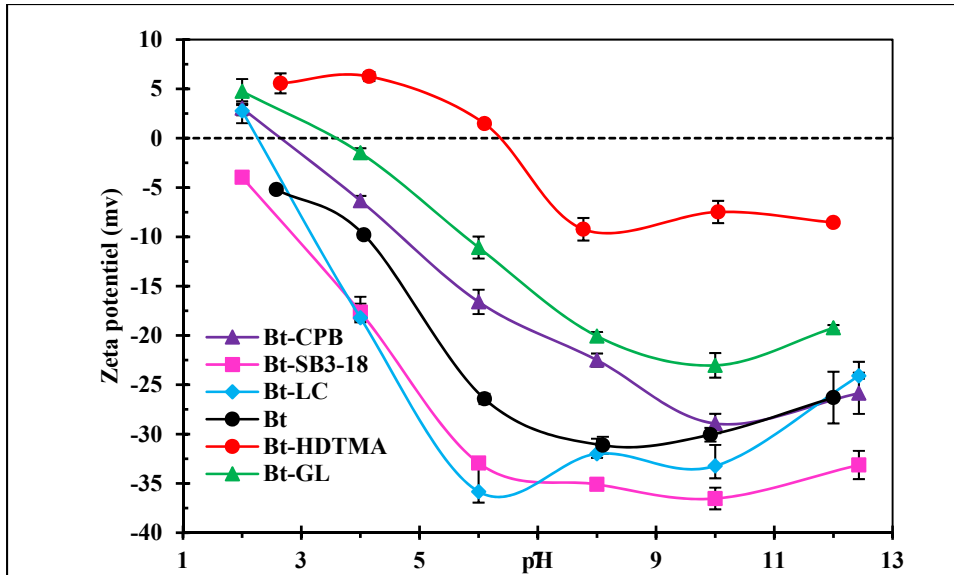


Figure S8: Potentiel zêta de la bentonite brute et des bentonites modifiées

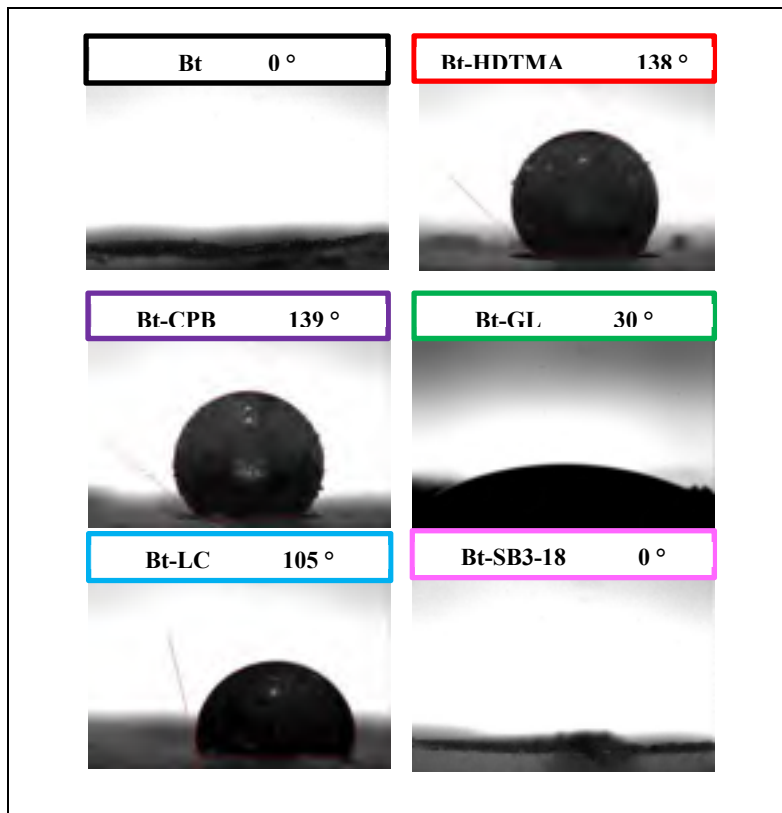


Figure S9. Angle des contacts de la bentonite brute et des bentonites modifiées

Dans la suite de l'étude, on n'a conservé que la bentonite modifiée par le bromure de hexadecyltrimethyl ammonium (Bt-HDTMA), lécithine liquide de soja (Bt-LC) et le nanocomposite carboné à base de sucre et de la bentonite (Bt-GL). En effet, la bentonite modifiée par le bromure de cetylpyridinium (Bt-CPB) présente presque les mêmes propriétés de Bt-HDTMA. En outre, notre objectif était de fabriquer des matériaux hydrophobes capables d'adsorber des contaminants organiques alors que la bentonite modifiée par le propanesulfonate de 3-N,NDiméthylodécyl-ammonium (Bt-SB3-18) présente un caractère hydrophile. Par conséquent, on a éliminé le Bt-CPB et Bt-SB3-18 pour la suite de l'étude. En examinant le pouvoir adsorbant de Bt-LC en variant le pH, on a constaté qu'à pH=12, l'efficacité d'adsorption de Bt-LC est quasiment nulle. C'est pour cette raison qu'on a présenté seulement les résultats obtenus pour le Bt-HDTMA et Bt-GL dans le chapitre 2 .

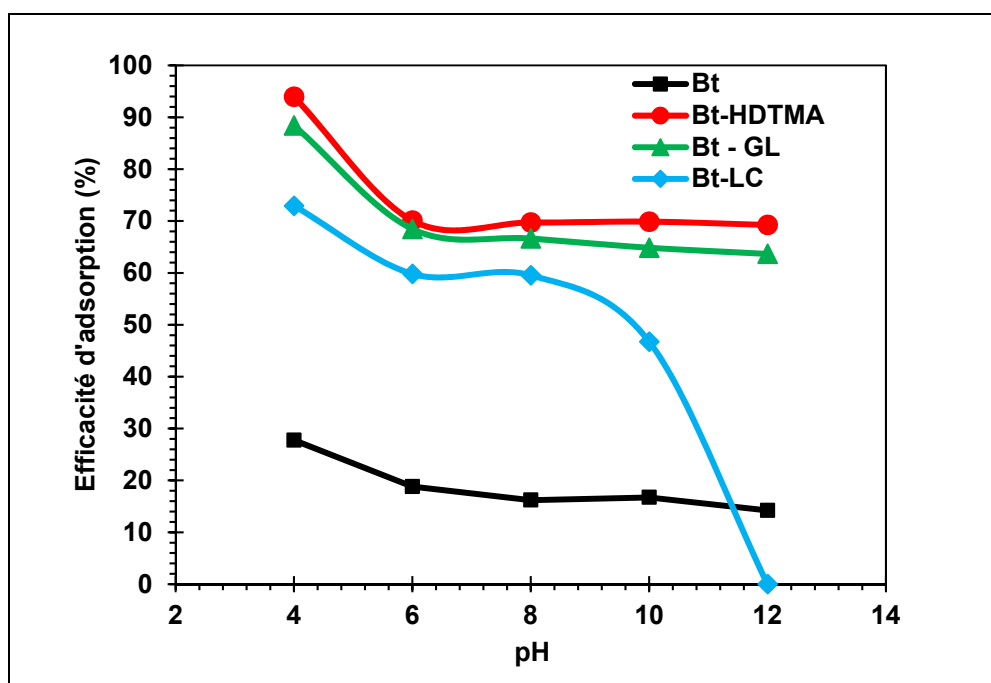


Figure S10. Influence de pH sur l'adsorption de PCP de Bt, Bt-HDTMA, Bt-LC et Bt-GL

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Ghani, N. T., El-Chaghably, G. A., & Zahran, E. M. (2015). Pentachlorophenol (PCP) adsorption from aqueous solution by activated carbons prepared from corn wastes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(1), 211-222. doi: 10.1007/s13762-013-0447-1. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0447-1>
- Abdel Salam, M., & Burk, R. C. (2009). Thermodynamics and Kinetics Studies of Pentachlorophenol Adsorption from Aqueous Solutions by Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Water, Air, & Soil Pollution*, 210(1-4), 101-111. doi: 10.1007/s11270-009-0227-1
- Ahmad, M. A., Ahmad Puad, N. A., & Bello, O. S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and Industry*, 6, 18-35. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221237171400016X>
- Alkaram, U. F., Mukhlis, A. A., & Al-Dujaili, A. H. (2009). The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 169, 324–332.
- Anadão, P., Hildebrando, E. A., Pajolli, I. L. R., de Oliveira Pereira, K. R., Wiebeck, H., & Valenzuela Díaz, F. R. (2011). Montmorillonite/carbon nanocomposites prepared from sucrose for catalytic applications. *Applied Clay Science*, 53(2), 288-296. doi: 10.1016/j.clay.2011.04.022
- Aranda, P., Darder, M., Fernández-Saavedra, R., López-Blanco, M., & Ruiz-Hitzky, E. (2006). Relevance of polymer– and biopolymer–clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications. *Thin Solid Films*, 495(1), 104-112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.284>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005013933>
- ASTM. (2014). *Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay*. doi: 10.1520/c0837-09r14
- Bakandritsos, A., Kouvelos, E., Steriotis, T., & Petridis, D. (2005). Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons. *Langmuir*, 21, 2349-2355.
- Bakandritsos, A., Steriotis, T., & Petridis, D. (2004). High surface area montmorillonite carbon composites and derived carbons. *Chem. Mater. J*, 16, 1551–1559.

- Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 8(3), 902-907. doi: 10.1021/nl0731872. Repéré à <https://doi.org/10.1021/nl0731872>
- Barata-Rodrigues, P. M., Mays, T. J., & Moggridge, G. D. (2003). Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates. *Carbon*, 41(12), 2231-2246. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00252-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00252-5). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303002525>
- Batchelor, B. (2006). Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26(7), 689-698. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.020>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X06000511>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. Dans F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly (Éds.), *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 1-18). Elsevier. doi: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010019>
- Bone, B. D., Barnard, D. I., Boardman, P. J., Carey, C. D., Hills, H. M., Jones, C. L., & MacLeod, D. (2004). *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15212914>
- Brixie, J. M., & Boyd, S. A. (1994). Treatment of Contaminated Soils with Organoclays to Reduce Leachable Pentachlorophenol. *Journal of Environmental Quality*, 23(6), 1283-1290. doi: 10.2134/jeq1994.00472425002300060023x. Repéré à <http://dx.doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300060023x>
- Cai, X., Tan, S., Lin, M., Xie, A., Mai, W., Zhang, X., Liu, Y. (2011). Synergistic Antibacterial Brilliant Blue/Reduced Graphene Oxide/Quaternary Phosphonium Salt Composite with Excellent Water Solubility and Specific Targeting Capability. *Langmuir*, 27(12), 7828-7835. doi: 10.1021/la201499s. Repéré à <https://doi.org/10.1021/la201499s>
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (1999). *Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Pentachlorophenol*. Canadian Council of Ministers of the Environment.
- Chen, Q., Zhu, R., Deng, W., Xu, Y., Zhu, J., Tao, Q., & He, H. (2014). From used montmorillonite to carbon monolayer–montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 100, 112-117. doi: 10.1016/j.clay.2014.04.011

- Cooper, G. S., & Jones, S. (2008). Pentachlorophenol and cancer risk: focusing the lens on specific chlorophenols and contaminants. *Environ Health Perspect*, *116*(8), 1001-1008. doi: 10.1289/ehp.11081. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18709150>
- Coz, A., Andrés, A., Soriano, S., Viguri, J. R., Ruiz, M. C., & Irabien, J. A. (2009). Influence of commercial and residual sorbents and silicates as additives on the stabilisation/solidification of organic and inorganic industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, *164*(2), 755-761. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.079>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408012685>
- Darder, M., Aranda, P., Ruiz-García, C., Fernandes, F. M., & Ruiz-Hitzky, E. (2018). The Meeting Point of Carbonaceous Materials and Clays: Toward a New Generation of Functional Composites. *Advanced Functional Materials*, *28*(27), 1704323. doi: 10.1002/adfm.201704323
- Darder, M., & Ruiz-Hitzky, E. (2005). Caramel–clay nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(35-36), 3913. doi: 10.1039/b505958e
- Deng, X., Lü, L., Li, H., & Luo, F. (2010). The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of Hazardous Materials*, *183*(1), 923-930. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.117>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410010137>
- Diaz-Flores, P. E., Leyva-Ramos, R., Guerrero-Coronado, R. M., & Mendoza-Barron, J. (2006). Adsorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solution onto Activated Carbon Fiber. *Ind. Eng. Chem. Res*, *45*, 330-336.
- Dong, X., Chen, J., Ma, Y., Wang, J., Chan-Park, M. B., Liu, X., Chen, P. (2012). Superhydrophobic and superoleophilic hybrid foam of graphene and carbon nanotube for selective removal of oils or organic solvents from the surface of water. *Chem Commun (Camb)*, *48*(86), 10660-10662. doi: 10.1039/c2cc35844a. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23001335>
- Duclaux, L., Frackowiak, E., & Béguin, F. (1999). Novel carbons from nanocomposites for high lithium storage. *Journal of Power Sources*, *81-82*, 323-327. doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00131-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00131-7). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775399001317>
- Erkey, C. (2011). Chapter 4 - Thermodynamics and Dynamics of Adsorption of Metal Complexes on Surfaces from Supercritical Solutions. Dans C. Erkey (Éd.), *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 1, pp. 41-77). Elsevier. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045329-3.00004-4>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453293000044>

- Fernández-Saavedra, R., Darder, M., Gómez-Avilés, A., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2008). Polymer-Clay Nanocomposites as Precursors of Nanostructured Carbon Materials for Electrochemical Devices: Templating Effect of Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 1741-1750. doi: 10.1166/jnn.2008.001. Repéré à <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2008/00000008/00000004/art00017> <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.001>
- Ferrari, A. C., Bonaccorso, F., Fal'ko, V., Novoselov, K. S., Roche, S., Boggild, P., . . . Kinaret, J. (2015). Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11), 4598-4810. doi: 10.1039/c4nr01600a. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25707682>
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013
- Fukushima, M., Okabe, R., Nishimoto, R., Fukuchi, S., Sato, T., & Terashima, M. (2014). Adsorption of pentachlorophenol to a humin-like substance–bentonite complex prepared by polycondensation reactions of humic precursors. *Applied Clay Science*, 87, 136-141. doi: 10.1016/j.clay.2013.10.022
- Gadipelli, S., & Guo, Z. X. (2015). Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Progress in Materials Science*, 69, 1-60. doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.10.004
- Gallo Stampino, P., Zampori, L., Dotelli, G., Meloni, P., Sora, I. N., & Pelosato, R. (2009). Use of admixtures in organic-contaminated cement–clay pastes. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 862-870. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.056>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408005694>
- Girish, C. R., & Murty, V. R. (2016). Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using *Lantana camara*, Forest Waste. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016, 1-11. doi: 10.1155/2016/5809505
- Gómez-Avilés, A., Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2010). Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 203-211. doi: 10.1016/j.clay.2009.10.004
- Gu, Z., Gao, M., Lu, L., Liu, Y., & Yang, S. (2015). Montmorillonite Functionalized with Zwitterionic Surfactant as a Highly Efficient Adsorbent for Herbicides. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(18), 4947-4955. doi: 10.1021/acs.iecr.5b00438
- Hasan, A. R., Hu, L., Solo-Gabriele, H. M., Fieber, L., Cai, Y., & Townsend, T. G. (2010). Field-scale leaching of arsenic, chromium and copper from weathered treated wood. *Environmental Pollution*, 158(5), 1479-1486. doi:

- <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.027>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749109006356>
- He, H. P., & Zhu, J. (2017). Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals. Dans *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals* (pp. 310-342). doi: 10.1016/b978-0-08-100355-8.00010-2
- Hebatpuria, V. M., Arafat, H. A., Rho, H. S., Bishop, P. L., Pinto, N. G., & Buchanan, R. C. (1999). Immobilization of phenol in cement-based solidified/stabilized hazardous wastes using regenerated activated carbon: leaching studies. *Journal of Hazardous Materials*, 70(3), 117-138. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00128-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00128-4). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389499001284>
- Hingston, J. A., Collins, C. D., Murphy, R. J., & Lester, J. N. (2001). Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environmental Pollution*, 111(1), 53-66. doi: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00030-0). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749100000300>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>
- Hu, B., & Luo, H. (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, 257(3), 769-775. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.062
- Hu, H., Wang, X., Wang, J., Liu, F., Zhang, M., & Xu, C. (2011). Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics. *Applied Surface Science*, 257(7), 2637-2642. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.035>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210014017>
- Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., & Konno, H. (2014). Chapter 2 - Carbon Nanotubes: Synthesis and Formation. Dans M. Inagaki, F. Kang, M. Toyoda & H. Konno (Éds.), *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon* (pp. 15-40). Boston: Butterworth-Heinemann. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407789-8.00002-8>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124077898000028>
- Kalpokaitė-Dičkuvienė, R., Lukošiuūtė, I., Čėsniienė, J., Brinkienė, K., & Baltušnikas, A. (2015). Cement substitution by organoclay – The role of organoclay type. *Cement and Concrete Composites*, 62, 90-96. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.04.021>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515000980>

- Karamalidis, A. K., & Voudrias, E. A. (2007). Cement-based stabilization/solidification of oil refinery sludge: Leaching behavior of alkanes and PAHs. *Journal of Hazardous Materials*, 148(1), 122-135. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.032>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407002373>
- Katz, C. A., Calzola, Z. J., & Mbindyo, J. K. N. (2008). Structure and Solvent Properties of Microemulsions. *J. Chem. Educ.*, 85 (2), 263.
- Ko, C. H., Fan, C., Chiang, P. N., Wang, M. K., & Lin, K. C. (2007). p-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clays. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 275–282.
- Lagaly, G. (1981). Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals*, 16, 1-21.
- Latil, S., & Henrard, L. (2006). Charge Carriers in Few-Layer Graphene Films. *Physical Review Letters*, 97(3), 036803. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.036803. Repéré à <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.036803>
- Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012a). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science* 59-60 (2012), 59-60, 84–102.
- Lee, S. M., & Tiwari, D. (2012b). Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 59-60, 84-102. doi: 10.1016/j.clay.2012.02.006
- Lertwimolnun, W. (2006). *Réalisation de nanocomposites polypropylène / argile par extrusion* (Thèse). paris. France: Ecole de mines de Paris.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., . . . Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361-368. doi: 10.1016/j.cherd.2012.07.007
- Liu, B., Wang, X., Yang, B., & Sun, R. (2011). Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1220-1226. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.064
- Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 348-356. doi: 10.1016/j.cej.2009.11.013
- Liu, S., Wu, P., Yu, L., Li, L., Gong, B., Zhu, N., Yang, C. (2017). Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, 137, 160-167. doi: 10.1016/j.clay.2016.12.002

- Luo, L., Lou, L., Cui, X., Wu, B., Hou, J., Xun, B., Chen, Y. (2011). Sorption and desorption of pentachlorophenol to black carbon of three different origins. *J Hazard Mater*, 185(2-3), 639-646. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.066. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20971557>
- Mache, J. R. (2013). *Mineralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de bana et sabga (Cameroun)* (Université de Liège). Repéré à http://www.ages.ulg.ac.be/pdf/theses/these_jr_m.pdf
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Maisanaba, S., Pichardo, S., Puerto, M., Gutierrez-Praena, D., Camean, A. M., & Jos, A. (2015). Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: a review. *Environ Res*, 138, 233-254. doi: 10.1016/j.envres.2014.12.024. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25732897>
- Marsal, A., Bautista, E., Ribosa, E., Pons, R., & Garcia, M. T. (2009). Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites. *Applied Clay Science*, 44, 151-155.
- McHale, G., Herbertson, D. L., Elliott, S. J., Shirtcliffe, N. J., & Newton, M. I. (2007). Electrowetting of Nonwetting Liquids and Liquid Marbles. *Langmuir*, 23, 918-924.
- Melnik, R., Povitsky, A., & Srivastava, D. (2008). Polymer-Clay Nanocomposites as Precursors of Nanostructured Carbon Materials for Electrochemical Devices: Templating Effect of Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(7), 3626-3627. doi: 10.1166/jnn.2008.001
- Metahni, S., Coudert, L., Chartier, M., Blais, J.-F., Mercier, G., & Besner, S. (2017). Pilot-Scale Decontamination of Soil Polluted with As, Cr, Cu, PCP, and PCDDF by Attrition and Alkaline Leaching. *Journal of Environmental Engineering*, 143(9), 04017055. doi: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001255
- Meyer, J. C., Geim, A. K., Katsnelson, M. I., Novoselov, K. S., Booth, T. J., & Roth, S. (2007). The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446, 60. doi: 10.1038/nature05545 <https://www.nature.com/articles/nature05545#supplementary-information>. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1038/nature05545>
- Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. (2018). Grilles des critères de qualités des eaux souterraines Repéré à <http://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/annexe7.pdf>
- Minocha, A. K., Jain, N., & Verma, C. L. (2003). Effect of organic materials on the solidification of heavy metal sludge. *Construction and Building Materials*, 17(2), 77-

81. doi: [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(02\)00098-3](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(02)00098-3). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061802000983>
- Mohebbi, M., Gitipour, S., & Madadian, E. (2013). Solidification/Stabilization of Cresol-Contaminated Soil: Mechanical and Leaching Behavior. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22(7), 783-799. doi: 10.1080/15320383.2013.768203. Repéré à <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.768203>
- Natali Sora, I., Pelosato, R., Botta, D., & Dotelli, G. (2002). Chemistry and microstructure of cement pastes admixed with organic liquids. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(9), 1463-1473. doi: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00473-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00473-3). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221901004733>
- Niu, Z., Liu, L., Zhang, L., & Chen, X. (2014). Porous Graphene Materials for Water Remediation. *Small*, 10(17), 3434-3441. doi: 10.1002/sml.201400128. Repéré à <https://doi.org/10.1002/sml.201400128> <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml.201400128>
- Ouellet-Plamondon, C., Lynch, R. J., & Al-Tabbaa, A. (2012). Comparison between granular pillared, organo- and inorgano-organobentonites for hydrocarbon and metal ion adsorption. *Applied Clay Science*, 67-68(0), 91-98. doi: 10.1016/j.clay.2012.08.003. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131712002086>
- Ouellet-Plamondon, C., Stasiak, J., & Al-Tabbaa, A. (2014). The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 444(0), 330-337. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.12.032>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713009497>
- Oyanedel-Craver, V. A., Fuller, M., & Smith, J. A. (2007). Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays. *J Colloid Interface Sci*, 309(2), 485-492. doi: 10.1016/j.jcis.2006.10.001. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17292377>
- Papatzani, S. (2016). Effect of nanosilica and montmorillonite nanoclay particles on cement hydration and microstructure. *Materials Science and Technology*, 32(2), 138-153. doi: 10.1179/1743284715y.0000000067
- Paria, S., & Yuet, P. K. (2006). Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literature review. *Environmental Reviews*, 14(4), 217-255. doi: 10.1139/a06-004
- Park, S., & Bielefeldt, A. R. (2005). Non-ionic surfactant flushing of pentachlorophenol from NAPL-contaminated soil. *Water Research*, 39(7), 1388-1396. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.009>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405000308>

- Park, Y., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2011). Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *J Colloid Interface Sci*, 360(2), 440-456. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.085>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979711005339>
- Park, Y., Ayoko, G. A., Horvath, E., Kurdi, R., Kristof, J., & Frost, R. L. (2013). Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds. *J Colloid Interface Sci*, 393, 319-334. doi: 10.1016/j.jcis.2012.10.067. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23207051>
- Paumier, S. (2007). *Facteurs determinant l'organisation et la rheologie du systeme argile-eau pour des suspensions de smectites*. (PhD, L'universite de Poitiers).
- Peng, P., Lang, Y.-H., & Wang, X.-M. (2016). Adsorption behavior and mechanism of pentachlorophenol on reed biochars: pH effect, pyrolysis temperature, hydrochloric acid treatment and isotherms. *Ecological Engineering*, 90, 225-233. doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.01.039
- Peng, W., Li, H., Liu, Y., & Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 496-504. doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064
- Poirier, E. (2006). *Étude du stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone microporeuses* (Université du québec).
- Pollard, S. J. T., Sollars, C. J., & Perry, R. (1992). A clay-carbon adsorbent derived from spent bleaching earth: Surface characterisation and adsorption of chlorophenols from aqueous solution. *Carbon*, 30(4), 639-645. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90183-W](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90183-W). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862239290183W>
- Puglisi, E., Vernile, P., Bari, G., Spagnuolo, M., Trevisan, M., Lillo, E. d., & Ruggiero, P. (2009). Bioaccessibility, bioavailability and ecotoxicity of pentachlorophenol in compost amended soils. *Chemosphere*, 77(1), 80-86. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.022>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509006626>
- Radhika, M., & Palanivelu, K. (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent--Kinetics and isotherm analysis. *J Hazard Mater*, 138(1), 116-124. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.045. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16806675>

- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2009). Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2), 969-977. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.066>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008164>
- Rasool, H. I., Ophus, C., Klug, W. S., Zettl, A., & Gimzewski, J. K. (2013). Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene. *Nature Communications*, 4, 2811. doi: 10.1038/ncomms3811 <https://www.nature.com/articles/ncomms3811#supplementary-information>. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3811>
- Rathnayake, S. I., Martens, W. N., Xi, Y., Frost, R. L., & Ayoko, G. A. (2017). Remediation of Cr (VI) by inorganic-organic clay. *J Colloid Interface Sci*, 490, 163-173. doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.070. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27912114>
- Rawajfih, Z., & Nsour, N. (2006). Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite. *J Colloid Interface Sci*, 298(1), 39-49. doi: 10.1016/j.jcis.2005.11.063. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16442557>
- Rodrigo, M. A., Oturan, N., & Oturan, M. A. (2014). Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chem Rev*, 114(17), 8720-8745. doi: 10.1021/cr500077e. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24983494>
- Ruiz-García, C., Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2014). Toward a green way for the chemical production of supported graphenes using porous solids. *J. Mater. Chem. A*, 2(7), 2009-2017. doi: 10.1039/c3ta13716c
- Ruiz-Garcia, C., Perez-Carvajal, J., Berenguer-Murcia, A., Darder, M., Aranda, P., Cazorla-Amoros, D., & Ruiz-Hitzky, E. (2013). Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage. *Phys Chem Chem Phys*, 15(42), 18635-18641. doi: 10.1039/c3cp53258e. Repéré à <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24080921>
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M., Fernandes, F. M., Zatile, E., Palomares, F. J., & Aranda, P. (2011). Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Advanced Materials*, 23(44), 5250-5255. doi: 10.1002/adma.201101988
- Rytwo, G. (2008). Preparation of Berberine-montmorillonite-metolachlor formulations from hydrophobic/hydrophilic mixtures. *Applied Clay Science*, 41(1-2), 47-60. doi: 10.1016/j.clay.2007.09.006

- Sakintuna, B., & Yurum, Y. (2005). Templated Porous Carbons: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *44*, 2893-2902.
- Santos, C., Andrade, M., Vieira, A. L., Martins, A., Pires, J., Freire, C., & Carvalho, A. P. (2010). Templated synthesis of carbon materials mediated by porous clay heterostructures. *Carbon*, *48*(14), 4049-4056. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.07.010>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310005038>
- Sarkar, B., Megharaj, M., Shanmuganathan, D., & Naidu, R. (2013). Toxicity of organoclays to microbial processes and earthworm survival in soils. *J Hazard Mater*, *261*, 793-800. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.061. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23347724>
- Sarkar, B., Megharaj, M., Xi, Y., & Naidu, R. (2011). Structural characterisation of Arquad(R) 2HT-75 organobentonites: surface charge characteristics and environmental application. *J Hazard Mater*, *195*, 155-161. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.016. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21885189>
- Sarkar, B., Xi, Y., Megharaj, M., Krishnamurti, G. S. R., Bowman, M., Rose, H., & Naidu, R. (2012). Bioreactive Organoclay: A New Technology for Environmental Remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *42*(5), 435-488. doi: 10.1080/10643389.2010.518524
- Soavi, G., Wang, G., Rostami, H., Purdie, D. G., De Fazio, D., Ma, T., . . . Ferrari, A. C. (2018). Broadband, electrically tunable third-harmonic generation in graphene. *Nature Nanotechnology*, *13*(7), 583-588. doi: 10.1038/s41565-018-0145-8. Repéré à <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0145-8>
- St-Laurent, S., Burelle, S., & Ouellette, H. (2011). *Lignes directrices sur la gestion des matières résiduelles et des sols contaminés traités par stabilisation et solidification* Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Québec.
- Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters*, *8*(10), 3498-3502. doi: 10.1021/nl802558y. Repéré à <https://doi.org/10.1021/nl802558y>
- Subramanian, B., Namboodiri, V., Khodadoust, A. P., & Dionysiou, D. D. (2010). Extraction of pentachlorophenol from soils using environmentally benign lactic acid solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1), 263-269. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.046>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409015076>

- Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48. doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Thomas, O., & Burgess, C. (2007). *UV-Visible-Spectrophotometry of Water and Wastewater* (Vol. 27). Elsevier.
- Tisch, M., Faulde, M. K., & Maier, H. (2005). Genotoxic effects of pentachlorophenol, lindane, transfluthrin, cyfluthrin, and natural pyrethrum on human mucosal cells of the inferior and middle nasal conchae. *American Journal of Rhinology*, 19(2), 141-151. Repéré à <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-20144366623&partnerID=40&md5=be3306e542884587f057c44a553a13d3>
- Tran, H. N., Lee, C. K., Nguyen, T. V., & Chao, H. P. (2017). Saccharide-derived microporous spherical biochar prepared from hydrothermal carbonization and different pyrolysis temperatures: synthesis, characterization, and application in water treatment. *Environ Technol*, 1-14. doi: 10.1080/09593330.2017.1365941. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28791934>
- Tripathy, D. K., & Sahoo, B. P. (2017). *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites Clay and Carbon Based Polymer Nanocomposites*. doi: 10.1007/978-3-662-53517-2
- Tsoufis, T., Georgakilas, V., Ke, X., Van Tendeloo, G., Rudolf, P., & Gournis, D. (2013). Incorporation of Pure Fullerene into Organoclays: Towards C60-Pillared Clay Structures. *Chemistry - A European Journal*, 19(24), 7937-7943. doi: 10.1002/chem.201300164. Repéré à <http://https://doi.org/10.1002/chem.201300164>
- Wang, X., Zhi, L., & Müllen, K. (2008). Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters*, 8(1), 323-327. doi: 10.1021/nl072838r. Repéré à <https://doi.org/10.1021/nl072838r>
- Wei, X.-X., Chen, C.-M., Guo, S.-Q., Guo, F., Li, X.-M., Wang, X.-X., . . . Li, W. (2014). Advanced visible-light-driven photocatalyst BiOBr-TiO₂-graphene composite with graphene as a nano-filler. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4667. doi: 10.1039/c3ta14349j
- Xi, Y., Frost, R. L., & He, H. (2007). Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *J Colloid Interface Sci*, 305(1), 150-158. doi: 10.1016/j.jcis.2006.09.033. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17045287>
- Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E., & Spokas, K. (2015). Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: A Review. *Critical Reviews*

- in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939-969. doi: 10.1080/10643389.2014.924180. Repéré à <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.924180>
- Xu, C., Ning, G., Zhu, X., Wang, G., Liu, X., Gao, J., . . . Wei, F. (2013). Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers. *Carbon*, 62, 213-221. doi: 10.1016/j.carbon.2013.05.059
- Xu, J., Wang, L., & Zhu, Y. (2012). Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*, 28(22), 8418-8425. doi: 10.1021/la301476p. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22571829>
- Xu, S., Liu, C., Ye, F., Guo, Y., & Wiezorek, J. (2017). Alkali-assisted hydrothermal route to control submicron-sized nanoporous carbon spheres with uniform distribution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 515, 1-11. doi: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.070
- Yaper, S., Ozbuak, V., Dias, A., & Lopes, A. (2005). Effect of adsorbent concentration to the adsorption of phenol on hexadecyl trimethyl ammonium-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 121, 121, 135-139.
- Yilmaz, O., Ünlü, K., & Cokca, E. (2003). Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4), 366-376. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(366). Repéré à [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2003\)129:4\(366\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:4(366))
- Zhang, Y., Long, Y., Yuancheng, Z., Zhu, Y., Wang, H., Wu, H., & Lu, W. (2012). Effect of a mixed anionic-nonionic surfactant adsorption on bentonite structure and on distribution of pentachlorophenol. *Applied Clay Science*, 69, 93-98. doi: 10.1016/j.clay.2012.09.025
- Zhang, Z., Liao, L., Xia, Z., & Li, C. (2012). Montmorillonite-carbon nanocomposites with nanosheet and nanotube structure: Preparation, characterization and structure evolution. *Applied Clay Science*, 55, 75-82. doi: 10.1016/j.clay.2011.10.007
- Zhao, H., Jaynes, W. F., & Vance, G. F. (1996). Sorption of the ionizable organic compound, DICAMBA (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid), by organo-clays. *Chemosphere*, 33, 2089-2100.
- Zhao, J., Jiang, Y., Fan, H., Liu, M., Zhuo, O., Wang, X., . . . Hu, Z. (2017). Porous 3D Few-Layer Graphene-like Carbon for Ultrahigh-Power Supercapacitors with Well-Defined Structure-Performance Relationship. *Adv Mater*, 29(11). doi: 10.1002/adma.201604569. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28044378>

- Zhao, Z., Tang, T., Qin, Y., & Huang, B. (2003). Relationship between the continually expanded interlayer distance of layered silicates and excess intercalation of cationic surfactants. *Langmuir*, *19*, 9260-9265. doi: 10.1021/la030056h
- Zheng, S., Yang, Z., Jo, D. H., & Park, Y. H. (2004). Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Res*, *38*(9), 2314-2321. doi: 10.1016/j.watres.2004.02.010. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15142792>
- Zheng, Y., & Zaoui, A. (2017). Wetting and nanodroplet contact angle of the clay 2:1 surface: The case of Na-montmorillonite (001). *Applied Surface Science*, *396*, 717-722. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.015
- Zhou, L., Pan, S., Chen, X., Zhao, Y., Zou, B., & Jin, M. (2014). Kinetics and thermodynamics studies of pentachlorophenol adsorption on covalently functionalized Fe₃O₄@SiO₂-MWCNTs core-shell magnetic microspheres. *Chemical Engineering Journal*, *257*, 10-19. doi: 10.1016/j.cej.2014.07.060
- Zhu, J., He, H., Guo, J., Yang, D., & Xie, X. (2003). Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, *48*(4), 368-372.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., & He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, *123*, 239-258. doi: 10.1016/j.clay.2015.12.024