

ADSORPTION DE NITROBENZENE PAR UNE ARGILE NATURELLE ET UNE ARGILE ACTIVEE

ADSORPTION OF NITROBENZENE BY NATURAL AND ACTIVATED CLAY

IMED ELMIR, MOHAMED BAGANE

Laboratoire des interactions des fluides et milieux poreux
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Université de Gabès, Tunisie.
Route de Medenine 6011, Gabès, Tunisie Tél/Fax : (+216) 75290053/75290041
E-mail : elmirimed9@gmail.com

RESUME

Le nitrobenzène est un intermédiaire de synthèse important utilisé pour la production industrielle des colorants, des matières plastiques, des pesticides, des explosifs et des produits pharmaceutiques. Il est présent sous forme des traces dans les effluents liquides issues de ces industries et constitue donc une pollution potentielle pouvant dégrader la faune et la flore, d'où la nécessité de trouver des techniques de traitement afin de minimiser les concentrations résiduelles de ce produit toxique dans les effluents avant rejets dans l'environnement. L'objectif de ce travail est l'étude de traitement des solutions synthétiques aqueuses de nitrobenzène par adsorption sur une argile naturelle et activée en batch. L'argile activée a été obtenue par l'attaque avec une solution métallique (Chlorure ferrique, FeCl_3). L'équilibre a été atteint après 8 heures d'agitation pour l'argile naturelle et 4 heures pour l'argile activée. Les isothermes d'adsorption correspondantes suivent respectivement le modèle de Dubinin-Radushkevich pour l'argile naturelle et de Langmuir pour l'argile activée. Les rendements maximaux d'adsorption de nitrobenzène par l'argile naturelle et l'argile activée sont respectivement 37,5 % et 50 % à des concentrations initiales allant de 6,5 à 246 mg/L.

MOTS CLES: Nitrobenzène, adsorption, argile naturelle, argile activée.

ABSTRACT

Nitrobenzene is an important chemical which used in the manufacture of many products such as dyes, plastics, pesticides, explosives, pharmaceuticals products, etc. It is very toxic even present as traces in industrial wastewater effluents. It may constitute a potential pollution source of faun and flare. It is necessary to investigate technical treatment in aim to reduce the residual concentration of nitrobenzene in environment.

In this work the removal of nitrobenzene from synthesized aqueous solutions was carried out by adsorption on to natural and activated clays in batch processes. Activated clay was obtained from attacks by metallic solution (ferric chloride FeCl_3). The equilibrium was reached at the end of 8 hours for natural clay and 4 hours for activated clay. The adsorption isotherms are well described by the Dubinin-Radushkevich model for natural clay and Langmuir model for activated clay. The high efficiency of treatment is 37.5% by natural clay and 50% by activated clay at initial concentration of nitrobenzene from 6.5 to 246 mg/l.

Keywords: Nitrobenzene, adsorption, natural clay, activated clay.

1 INTRODUCTION

Les eaux usées issues des industries de production des colorants, des matières plastiques, des pesticides, des explosifs et des produits pharmaceutiques peuvent contenir de nitrobenzène à différentes proportions, qui seront par la suite déchargées après traitement ou non dans le milieu hydraulique. La persistance de ce produit peut causer une toxicité potentielle de l'environnement écologique (la faune et la flore) et de la santé humaine [1-3].

C'est pourquoi, plusieurs techniques de traitement comme l'adsorption, l'ozonation et l'oxydation avancée ont été utilisées pour la diminution de degré de contamination de l'environnement écologique causé par le nitrobenzène [4-8].

Particulièrement, l'adsorption sur charbon actif granulé (CAG) est une méthode efficace et économique pour contrôler le nitrobenzène dans les eaux [9], mais, le CAG est relativement inflammable et difficilement régénérable.

C'est pourquoi, d'autres alternatives des adsorbants ont été l'objet de plusieurs travaux de recherche pour l'élimination de nitrobenzène et d'autres composés organiques [10-13].

Le présent travail consiste à l'étude de l'adsorption de nitrobenzène en solutions aqueuses par une argile naturelle et activée.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 Adsorbants

2.1.1 Préparation de l'argile naturelle (An)

L'argile brute a été collectée de la région d'Elhamma-Gabès-Tunisie. La procédure expérimentale de préparation de cette argile naturelle comprend les étapes suivantes :

- Lavage sous agitation dans l'eau bi-distillée pendant 24 heures.
- Filtration sous vide de la suspension obtenue après lavage.
- Séchage dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures.
- Broyage et tamisage de la masse obtenue.

Les particules d'argile obtenues ont un diamètre inférieur à 0,2 mm.

2.1.2 Préparation de l'argile activée (Aa)

L'argile naturelle déjà préparée précédemment a été activée par une solution métallique à base de fer (FeCl_3) dont l'objectif est d'augmenter sa surface spécifique [14,15].

La composition chimique des deux types d'argiles (naturelle et activée) est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Analyse chimique de l'An et l'Aa

| Elément | Composition massique (%) | |
|-------------------------|--------------------------|-------|
| | An | Aa |
| Al_2O_3 | 28,55 | 30,74 |
| SiO_2 | 50,43 | 47,95 |
| FeO_3 | 5,94 | 6,93 |
| MgO | 1,13 | 1,11 |
| CaO | 4,04 | 2,21 |
| Na_2O | 1,67 | 0,6 |
| MnO | 0,019 | 0,022 |
| ZnO | 0,011 | 0,013 |
| Humidité | 8,18 | 10,4 |

2.2 Adsorbat (le nitrobenzène)

Le nitrobenzène (99,5%) est un liquide incolore et inflammable. Le tableau 2 présente quelques propriétés physicochimiques de ce réactif en question (ACROS 12842-0010).

Tableau 2 : Principales caractéristiques physicochimiques de nitrobenzene

| | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| Formule moléculaire | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ |
| Etat physique | Liquide |
| Masse molaire | 123 g/mol |
| Point de fusion | 5,7 °C |
| Point d'ébullition | 211°C à 1 atm |
| Solubilité dans l'eau à 20°C | 1900 mg/L |
| Densité à 20°C | 1,2 |
| Indice de réfraction à 20°C | 1,5513 |

2.3 Description des essais

Dans cette partie on est intéressé par l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de nitrobenzène en solutions aqueuses sur les deux types d'argiles précitées (An et Aa). Afin de réaliser cette partie, on a étudié l'effet des paramètres suivants sur le processus d'adsorption :

- Temps de contact (t) ;
- pH du milieu ;
- Concentration initiale de nitrobenzène (C_0) et dose d'argile ajoutée (D_A).

Les essais expérimentaux ont été réalisés en batch, dans des flacons de 250 mL et dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentrations initiales des solutions de nitrobenzène : $6,15 \leq C_0 \leq 246$ mg/L ;
- Volume de la solution de nitrobenzène à traiter :

$V_0 = 100 \text{ mL}$;

- Dose d'argiles ajoutées : $0,5 \leq DA \leq 2 \text{ g/L}$;
- pH des solutions de nitrobenzène : $2 \leq \text{pH} \leq 13$;
- Vitesse d'agitation : $N = 280 \text{ tr/min}$;
- Température de milieu de contact : $T = 298\text{K}$.

Le pH des solutions de nitrobenzène a été ajusté par l'acide sulfurique H_2SO_4 (10M) et par la soude caustique NaOH (10M).

L'eau bi-distillée a été préparée par distillation de l'eau distillée à l'aide d'une unité de distillation (Pignat 20002029).

Les solutions de nitrobenzène avant et après adsorption ont été analysées par un spectrophotomètre UV/visible T60 à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ (le coefficient d'extinction molaire de nitrobenzène dans ces conditions est $\epsilon = 6 \text{ L mmol}^{-1} \text{ cm}_1$).

Les échantillons après adsorption ont été filtrés à l'aide d'un filtre de porosité $0,45 \mu\text{m}$.

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Etude cinétique

3.1.1 Effet du temps de contact

La figure 1 illustre l'effet de temps de contact sur la concentration de nitrobenzène après adsorption par l'argile naturelle et activée.

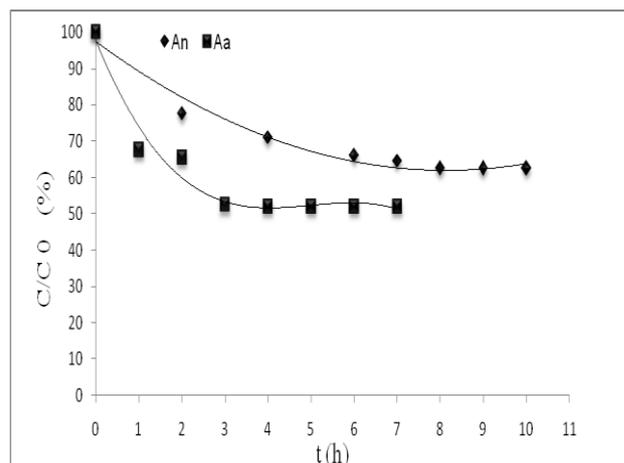


Figure 1: Effet de temps de contact sur l'adsorption de nitrobenzène par l'Aa et l'An.

$C_0 = 246 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 8$; $D_{An} = D_{Aa} = 1 \text{ g/L}$; $N = 280 \text{ tr/mn}$; $T = 298\text{K}$

Les résultats montrent l'existence de deux phases d'adsorption de nitrobenzène par les deux types d'argile :

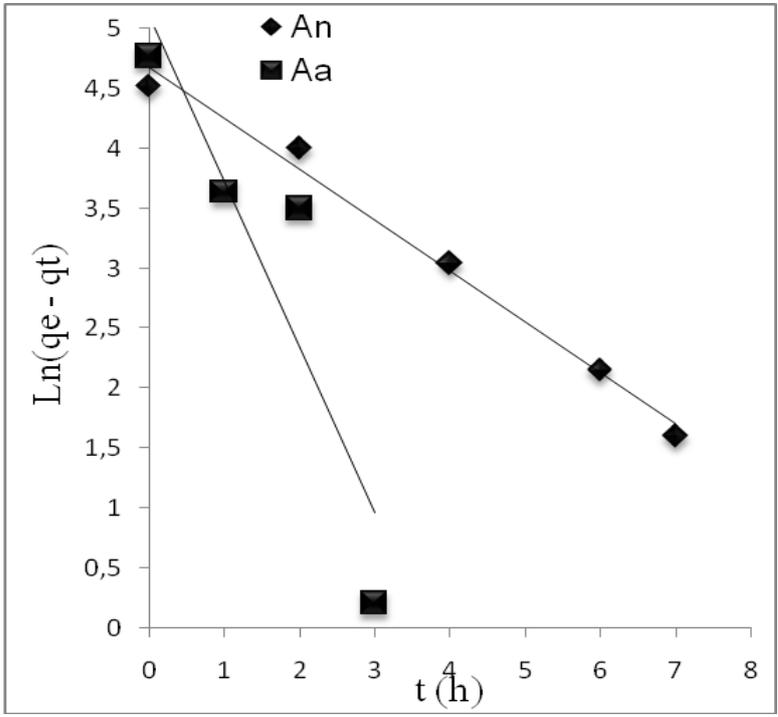
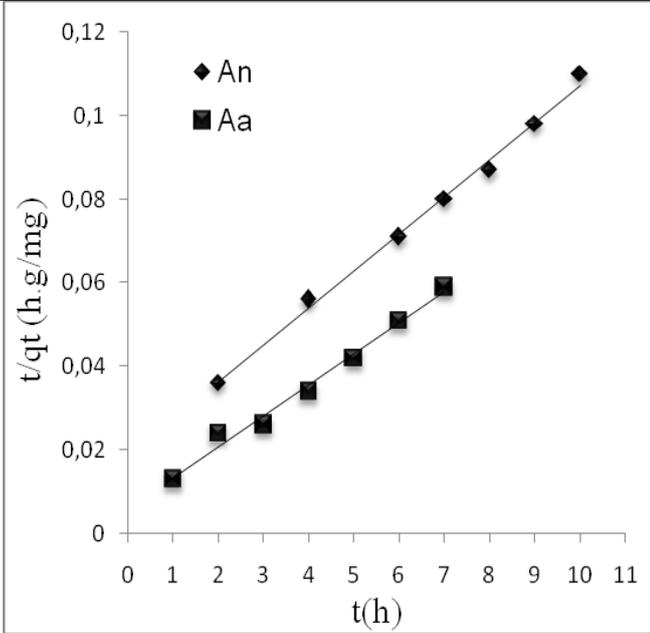
- Une première phase rapide correspondant à l'élimination de 22,5% de la quantité initialement introduite de nitrobenzène après 2 heures pour l'An et 32,5% après 1 heure pour l'Aa.
- Une deuxième phase lente a été achevée après 8 heures de contact pour l'argile naturelle et 4 heures pour l'activée.

L'équilibre d'adsorption a été établi après 8 heures de contact pour l'argile naturelle et 4 heures pour celle activée.

Le rendement maximal de fixation de nitrobenzène par l'argile naturelle est de 37,5% et de 48% par l'argile activée.

3.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption de nitrobenzène

Plusieurs modèles cinétiques (modèles de diffusion dans les surfaces homogènes, surfaces hétérogènes et dans les pores et le modèle d'Elovich) ont été testés afin de décrire le mécanisme de processus de l'adsorption de nitrobenzène dans l'argile naturelle et celle activée. Les résultats des quatre modèles sont représentés dans les figures 2, 3, 4 et 5.

| Modèles cinétiques (formes linéaires) [16] | Résultats de calcul et modélisations cinétiques |
|--|---|
| <p>Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre):</p> $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$ <p>Où :</p> <p>-q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g), calculée par l'expression suivante :</p> $q_t = \frac{(C_0 - C)V_0}{D_A} \quad (2)$ <p>Avec :</p> <p>-C : Concentration de nitrobenzène après adsorption à l'instant (t) (mg/L) ;</p> <p>-D_A : Dose d'argile ajoutée (g) ;</p> <p>-q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;</p> <p>-k_1 : Constante de vitesse d'adsorption de premier ordre (h^{-1}).</p> |  <p>Figure 2 : Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa</p> |
| <p>Modèle de HO et Mc Key (pseudo second ordre) :</p> $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$ <p>Où :</p> <p>-q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;</p> <p>-q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;</p> <p>-k_2 : Constante de vitesse d'adsorption de second ordre (g/mg h).</p> |  <p>Figure 3 : Modèle cinétique de second ordre d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa</p> |

Modèle d'Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \text{Ln}(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \text{Ln } t \quad (4)$$

Où :

- q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- α : Vitesse initiale d'adsorption (mg/g h) ;
- β : Constante liée à la surface externe et l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg).

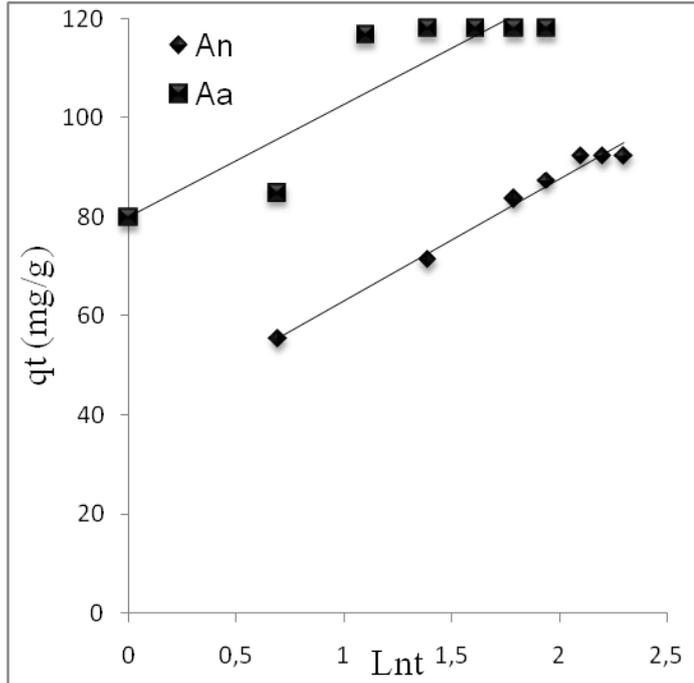


Figure 4 : Modèle cinétique d'Elovich d'adsorption de nitrobenzene par l'An et l'Aa

Modèle de la couche diffuse

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad (5)$$

Où :

- q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;
- k_{int} : Constante de diffusion inter-particulaire (mg/g h^{1/2}).

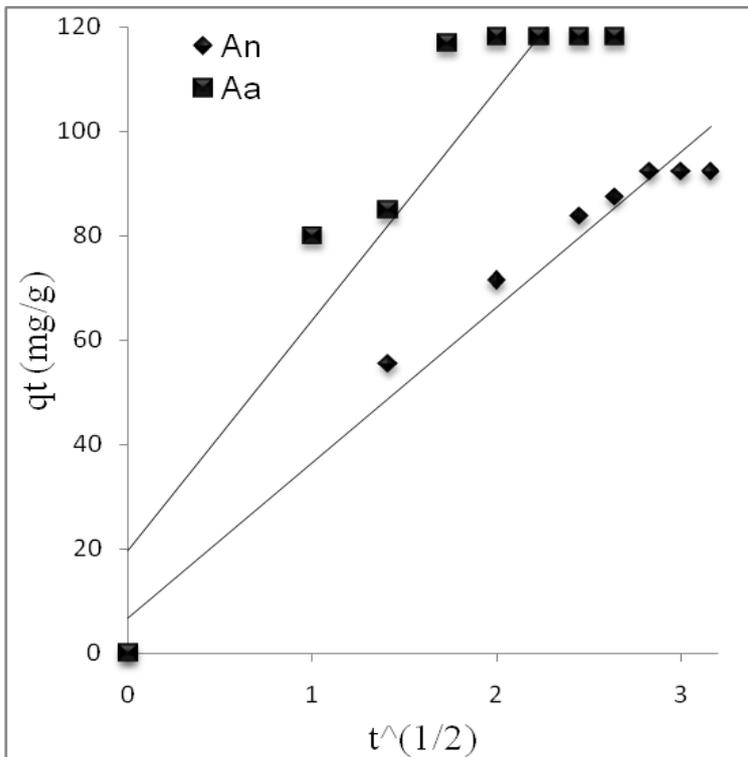


Figure 5 : Modèle cinétique de la couche diffuse d'adsorption de nitrobenzene par l'An et l'Aa

Les coefficients de corrélation et les constantes des quatre modèles sont représentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Constantes des modèles cinétiques d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa

| Modèle cinétique | Constantes de modèles | An | Aa |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Modèle de Lagergren | K_1 (h^{-1}) | 0,424 | 1,382 |
| | q_e (mg/g) | 107,125 | 164,51 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,988 | 0,825 |
| Modèle de HO et Mc Key | K_2 (g/mg h) | 0,00356 | 0,01 |
| | q_e (mg/g) | 125 | 142,857 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,995 | 0,986 |
| Modèle d'Elovich | α (mg/g h) | 116,428 | 765,803 |
| | B (g/mg) | 0,04 | 0,044 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,985 | 0,809 |
| Modèle de la couche diffuse | k_{int} (mg/g $h^{1/2}$) | 29,76 | 44,26 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,968 | 0,865 |

Le tableau 3 montre bien que la cinétique d'adsorption de nitrobenzène par l'argile naturelle et activée est de second ordre.

3.2 Effet de la concentration initiale de nitrobenzène

La figure 6 montre l'effet de la concentration initiale de nitrobenzène sur l'efficacité d'adsorption par l'argile naturelle et activée.

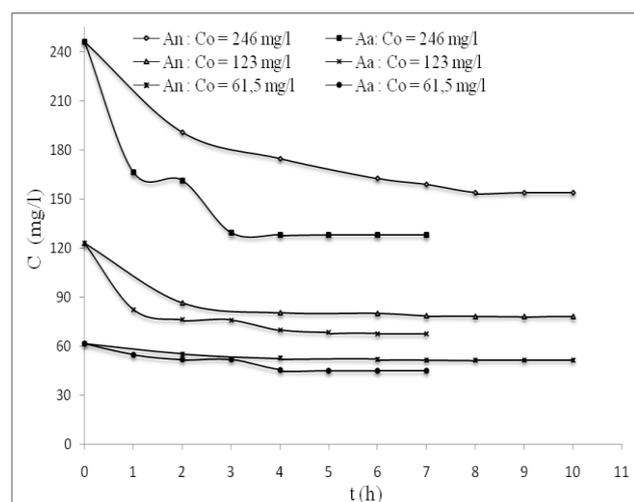


Figure 6 : Effet de la concentration initiale de nitrobenzène sur l'adsorption par l'An et l'Aa. pH = 8 ; $D_{An} = D_{Aa} = 1$ g/L ; $N = 280$ tr/mn ; $T = 298K$

La figure 6 montre que la quantité de nitrobenzène adsorbée par les deux types d'argile augmente avec la concentration initiale (de 61,5 à 246 mg/L) de cet effluent.

L'effet de temps de contact sur la rétention de nitrobenzène par les deux argiles montre une première phase d'adsorption plus au moins rapide (au bout de 3 heures) pour l'argile activée et lente (au bout de 6 heures) pour l'argile naturelle à des concentrations initiales allant de 61,5 à 246 mg/L.

La vitesse d'adsorption diminue graduellement et l'équilibre d'adsorption a été établi après 8 heures pour l'argile naturelle et 4 heures pour l'activée pour les différentes concentrations initiales de nitrobenzène.

Les capacités maximales d'adsorption de l'argile activée sont plus importantes que celles de l'argile naturelle pour les différentes concentrations initiales de nitrobenzène.

La technique d'activation utilisée dans ce présent travail a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de l'argile naturelle et de diminuer à moitié le temps d'équilibre.

3.3 Effet de pH

Au cours de l'adsorption sur les surfaces solides, il existe six mécanismes d'adsorption [17] :

- Interactions électrostatiques ;
- Echanges ioniques ;
- Interactions dipolaire – ions ;
- Coordination par les cations métalliques ;
- Liaisons hydrogène ;
- Interactions hydrophobes.

Puisque le nitrobenzène est un composé non ionique, les trois premiers mécanismes sont donc négligeables. La coordination par les cations métalliques est importante lorsque le composé organique est un excellent donneur des électrons à l'eau.

La figure 7 indique la variation de la capacité d'adsorption (q_e) de l'An et l'Aa à l'équilibre en fonction du pH.

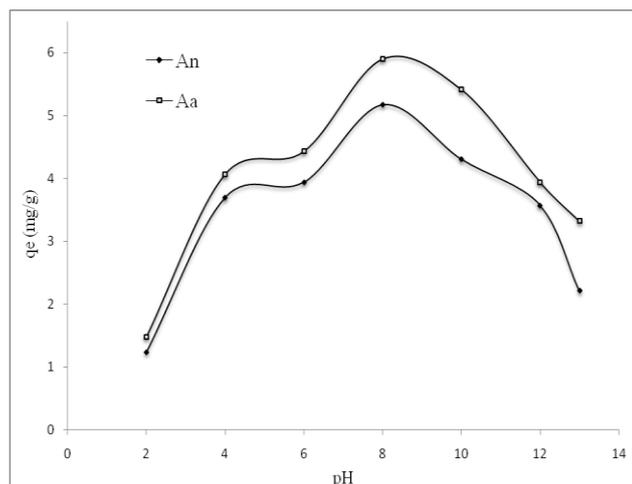


Figure 7 : Effet de pH sur l'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa, $C_0 = 12,3 \text{ mg/L}$; $D_{An} = D_{Aa} = 1 \text{ g/L}$; $N = 280 \text{ tr/mn}$; $t_{eq}(An) = 8 \text{ h}$; $t_{eq}(Aa) = 4 \text{ h}$; $T = 298K$

La figure 7 montre que la variation de la quantité de nitrobenzène adsorbée à l'équilibre en fonction de pH par les deux adsorbants est de type gaussien. La quantité maximale adsorbée par les deux adsorbants est obtenue à un pH = 8, d'où le mécanisme d'adsorption de nitrobenzène par les deux types d'argiles correspond à des interactions hydrophobes.

3.4 Isothermes d'adsorption

Dans l'objectif de la détermination de type et la nature des isothermes d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa, on a varié la concentration initiale de cet effluent entre 6,15 et 246 mg/L. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 8.

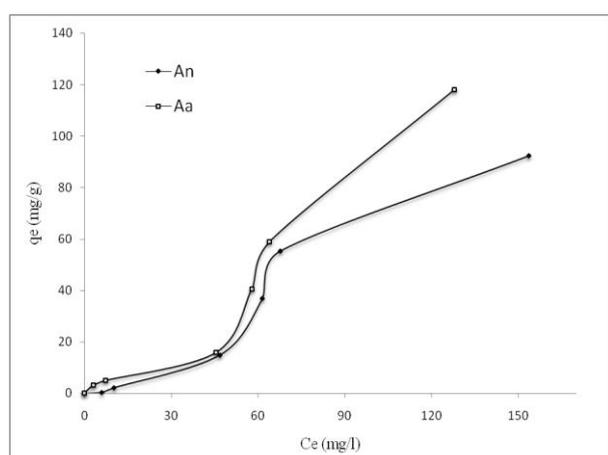


Figure 8 : Isothermes d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa, $6,5 \leq C_0 \leq 246 \text{ mg/L}$; $D_{An} = D_{Aa} = 1 \text{ g/L}$; $N = 280 \text{ tr/mn}$; $t_{eq}(An) = 8 \text{ h}$; $t_{eq}(Aa) = 4 \text{ h}$; $pH = 8$; $T = 298K$

L'activation de l'argile naturelle par la solution de chlorure ferrique (FeCl_3) a amélioré l'adsorption de nitrobenzène de

manière significative : Les rendements d'adsorption (η_{ad}) de nitrobenzène par l'An et l'Aa à différentes concentrations initiales sont représentés dans le tableau 4.

Tableau 4: Rendements d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa à différentes concentrations initiales

| C_0 (mg/L) | An | Aa |
|--------------|-----------------|-------|
| | η_{ad} (%) | |
| 6,15 | 4,06 | 50 |
| 12,3 | 17,07 | 40,1 |
| 61,5 | 24 | 26 |
| 98,4 | 37,5 | 41,26 |
| 123 | 45 | 48 |
| 246 | 37,5 | 48 |

Dans ces conditions, l'isotherme d'adsorption de nitrobenzène par l'An est de type V par contre par l'Aa est de type II [18].

L'isotherme d'adsorption de nitrobenzène par l'An traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules de nitrobenzène et l'argile naturelle étant faible et l'adsorption est de type monocouche [18].

L'isotherme d'adsorption de nitrobenzène par l'Aa montre que cette argile à une distribution large de taille de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche [18].

Le mécanisme d'adsorption de nitrobenzène par l'An pourrait s'expliquer par la prépondérance de liaison hydrogène et de forces de Van Der Waals, par contre pour l'Aa est absolument le contraire et le mécanisme d'adsorption est expliquer par la présence des forces d'interaction importantes entre les molécules de nitrobenzène et l'argile activée (interactions hydrophobes) [17,18].

Afin de modéliser ces isothermes d'adsorption, quatre modèles ont été testés. Les transformées linéaires de ces modèles sont les suivantes [19,20] :

Transformée linéaire de modèle de Langmuir :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \times \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
- q_m : Quantité maximale adsorbée en monocouche (mg/g) ;
- C_e : Concentration de nitrobenzène à l'équilibre (mg/L) ;
- K_L : Constante de Langmuir.

Transformée linéaire de modèle de Freundlich :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n_F} \text{Ln}C_e \quad (7)$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
- C_e : Concentration de nitrobenzène à l'équilibre (mg/L) ;
- K_F et n_F : Constantes de Freundlich.

Transformée linéaire de modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_D - 2B_D R T \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (8)$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
- C_e : Concentration de nitrobenzène à l'équilibre (mg/L) ;
- q_D et B_D : Constantes de Dubinin-Radushkevich ;
- R : Constante des gaz parfaits (J/mol K) ;
- T : Température absolue de milieu d'adsorption (K).

Transformée linéaire de modèle de Temkin

$$q_e = B \text{Ln} A + B \text{Ln} C_e \quad (9)$$

Où :

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;
- C_e : Concentration de nitrobenzène à l'équilibre (mg/L) ;
- A et B : Constantes de Temkin.

Les coefficients de corrélation et les constantes de ces quatre modèles sont représentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Constantes des modèles des isothermes d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa

| Modèles de l'isotherme | Constantes de modèles | An | Aa |
|------------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Modèle de Langmuir | K_L | -0,02 | 0,018 |
| | q_m (mg/g) | -2,31 | 55,56 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,83 | 0,959 |
| Modèle de Freundlich | K_F | 0,019 | 0,84 |
| | n_F | 0,56 | 1,05 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,952 | 0,929 |
| Modèle de DR | q_D | 69,9 | 49,55 |
| | B_D | $7,4 \cdot 10^{-3}$ | $2,3 \cdot 10^{-3}$ |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,962 | 0,74 |
| Modèle de Temkin | A | 0,11 | 0,19 |
| | B | 25,37 | 24,09 |
| | Facteur de corrélation R^2 | 0,777 | 0,631 |

Le tableau 5 montre bien que l'isotherme d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa suit respectivement la loi de Dubinin-Radushkevich (DR) et de Langmuir.

4 CONCLUSION

Cette étude d'adsorption de nitrobenzène en solutions aqueuses par l'argile naturelle et activée a montré que :

- Le pH nécessaire à l'adsorption est de 8 pour les deux types d'argile ;
- Les temps d'équilibre d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa sont respectivement de 8 et 4 heures ;
- La cinétique d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa est de type pseudo second ordre ;
- Les rendements maximaux d'adsorption de nitrobenzène par l'An et l'Aa sont respectivement 37,5 % et 50 % à des concentrations initiales $6,5 \leq C_0 \leq 246$ mg/L.

Le mode d'activation de l'argile naturelle utilisé dans ce travail a amélioré le comportement de matériaux argileux vis-à-vis de nitrobenzène.

REFERENCES

- [1] Qin, Jun. Ma, Ke.Lieu . (2007). Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41. *Col. Int. Sci.*, 315, 80-86.
- [2] Haderlein S.B., Schwarzenbach. R.P. (1993). Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Tech.*, 27, 316.
- [3] Reynoso-Soto E.A., Sicairos. S.P. (2013). Photocatalytic degradation of nitrobenzene using nanocrystalline TiO₂ photocatalyst doped with Zn ions. *Mex. Chem. Soc.*, 57(4) , 298-305.
- [4] Boyd S.A., Sheng GY., Teppen BJ., BJJohnston BJ. (2001). Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sc. Tech.*, 35, 4227.
- [5] Makarova O.V., Rajh T., Thurnae. M.C. , Martin A., Kemme P.A., Crokek D. (2000). Surface modification of TiO₂ nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. *Environ. Sci. Tech.*, 34, 4797.
- [6] Latifoglu A., Gurol M.D. (2003). The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O₃/UV processes. *Water Res.*, 37, 1879.
- [7] Beltran F.J., Encinar J.M., Alonso M.A. (1998). Nitroaromatic hydrocarbon ozonation in water. I. Single ozonation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 25.
- [8] Jiao.W, Liu.Y, Liu.W, Li.J, Shao.F, Wang.C. (2013). Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O₃ and H₂O₂ by high gravity technology. *China. P.P and P. Tech.*, 15, 85-94.
- [9] Franz M., Arafat H.A., Pinto N.G. (2000). Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. *Carbon.*, 38, 1807.
- [10] Anderson M.A. (2000). Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites. *Environ. Sci. Tech.* 34, 725.
- [11] Zhon S.Z., Jun M.A., Libo W., Lei Z. (2005). Degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ozone-ceramic honeycomb. *Environ. Sci. Tech.* 17, 717-721.
- [12] Chang C.Y, Tsai W.T., Ing C.H., Chang C.F. (2003). Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. *Col. Int. Sci.* , 260 , 273.
- [13] Chang C.F., Chang C.Y., Chen K.H., Tsai W.T., Shie J.L., Chen Y.H. (2004). Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *Col. Int. Sci.* 277, 29.
- [14] Boulmouk A., Berredjem Y., Bensid N., Guerif K., Gheid A. (2006). Adsorption des colorants textiles par une argile modifiée. *Annales de la faculté des sciences de l'ingénieur*, 1, 9-13.
- [15] Perry R.H. (1997). *Perry' S Chemical Engineers Handbook*, 6^{ème} édition, Mc Graw-Hill.
- [16] Arris.S, Benceikh M, Miniaia.A. (2012). Batch adsorption of phenol from industrial wastewater using cereal by products as a new adsorbent. *Energy Procedia*, 18, 1135-1144.
- [17] Singh K.P., Mohan D., Sinha S., Tondon G.S., Gosh D. (2003). Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Ind. Eng. Chem.Res.* 42 , 1965.
- [18] Lian.MS, Francis M. (2003). *Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie des Procédés*, 3^{ème} édition, Mc Graw-Hill.
- [19] Itodo.A.U, Itodo.H.U. (2010). Sorption energie estimation using Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. *Life science journal* ,7, 31-39.
- [20] Abdelkreem M. (2013). Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste. *APCBEE Procedia* ,5 , 349-357.