

Réf. : P.93.57.01

Agence de l'eau RHIN-MEUSE

* * *

Etude des phénomènes d'adsorption en milieu aquatique.

Etude bibliographique finale.

* * *

Faustin BOUANGA
Docteur en chimie et microbiologie de l'eau.

AVRIL 1994

Phénomènes d'adsorption en milieu aquatique.

Etude bibliographique préliminaire.

I - Présentation.

II - Généralités sur l'adsorption.

II.1 - Isotherme de LANGMUIR.

III.2 - Isotherme de FREUNDLICH.

III - Nature et rôle des sédiments en milieu aquatique.

IV - Mécanisme de la rétention de la matière dissoute sur les sédiments.

IV.1 - Particules présentes dans les eaux naturelles.

IV.2 - Propriétés chimiques d'oxydes et d'hydroxydes présents dans les eaux naturelles - Conséquences.

IV.3 - Nature des liaisons lors de la rétention des matières dissoutes sur les sédiments.

V - Paramètres influant le partage entre phases.

V.1 - La température et la solubilité.

V.2 - le pH.

V.3 - La force ionique.

V.4 - La composition en matière organique.

V.5 - Les phénomènes de compétition et les agents complexants.

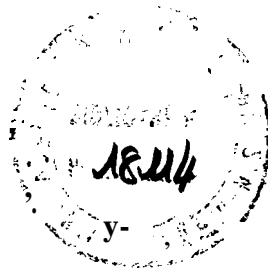
V.6 - La granulométrie des sédiments

V.7. L'activité bactérienne.

V.8. Les coefficients de distribution ou de partage.

VI - Conclusion.

Références bibliographiques.



Phénomènes d'adsorption en milieu aquatique

Etude bibliographique préliminaire.

I - Présentation.

Pour assurer de façon convenable les ressources, l'approvisionnement et la qualité en eau, l'Agence de l'eau Rhin-Meuse participe à des études concernant la pollution des eaux.

La présente étude bibliographique se rapporte à la connaissance du milieu naturel et, plus précisément, à celle des phénomènes d'adsorption en milieu aquatique. Elle traite aussi de l'identification des paramètres qui influent sur la répartition des micro-polluants entre phase solide et liquide.

II - Généralités sur l'adsorption.

Les phénomènes d'adsorption sont considérés comme importants pour la dynamique de nombreux éléments en milieu aquatique.

Ils ont une influence importante sur la dégradation, le transport et l'activité de certains micro-polluants.

Les phénomènes d'adsorption ont fait et font encore l'objet d'un très grand nombre de travaux au point de faire croire qu'il s'agit là d'un sujet bien connu où tout est clairement décrit.

La réalité est cependant différente car une abondance de travaux ne signifie pas nécessairement une abondance de connaissance.

Des modèles d'adsorption, fondés sur des mécanismes précis ou établis empiriquement, existent depuis un siècle.

Nous notons, toutefois, un développement remarquable des premiers depuis environ vingt ans.

Ils sont appliqués le plus souvent au charbon actif et aux surfaces d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques mais sont également essayés sur des systèmes naturels et hétérogènes [EVERETT D.H. (1973,1975 et 1979), STUMM W. ET all (1970, 1976, 1980 et 1987), BOUANGA (1986), DE LAAT (1988)].

Ainsi, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en fonction des énergies mises en jeu.

L'adsorption est dite "physique" quand ces énergies sont faibles et "chimique" quand elles sont élevées (supérieure à 10 kcal.mol^{-1}).

11.1 - Isotherme de LANGMUIR.

Dans l'hypothèse la plus simple pour l'adsorption, on admet que les sites d'adsorption, S, à la surface d'un corps solide (adsorbant) sont occupés par les espèces adsorbantes, A (adsorbat) avec une stoechiométrie 1/1.



Une illustration de cette réaction est schématisée dans la figure suivante :

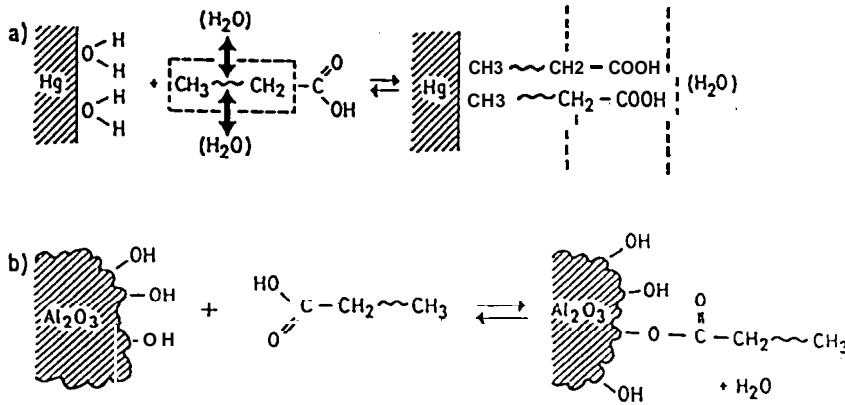


Fig.1: Adsorption d'acides gras sur deux types de surface.

En a) l'adsorption se fait à la surface d'un sédiment de type hydroxyde de mercure non polaire. L'interaction hydrophobe entre la chaîne d'hydrocarbure et la phase aqueuse conduit à un déplacement direct des molécules H_2O et à l'adsorption des acides gras à la surface de Hg.

En b) les acides gras sont adsorbés à la surface d'un sédiment de type alumine (Al_2O_3) polaire. Les groupes carboxyles, par échange de ligands, remplacent les groupes OH de la surface de Al_2O_3 [ULRICH and all, 1988].

Lorsque les activités des espèces de surfaces S et SA sont proportionnelles à leurs concentrations, on peut appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre :

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

$$\text{soit : } [SA] = sT \cdot \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]}$$

Si on définit une concentration de surface $\Gamma = [SA] / \text{masse d'adsorbant}$
 et la concentration de surface maximale possible $\Gamma_{max} = sT / \text{masse d'adsorbant}$,
 il en résulte :

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{K_{ads} \cdot [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad (\text{isotherme d'adsorption de Langmuir}).$$

Γ_{max} et K_{ads} sont définis en exprimant l'inverse de Γ , soit :

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{K_{ads} \cdot \Gamma_{max} [A]}$$

L'isotherme de Langmuir est souvent formulé par :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \cdot [A] \quad \text{ou } \theta = \frac{[SA]}{sT}$$

L'isotherme de Langmuir est applicable s'il y a un équilibre thermique et si l'énergie d'adsorption est indépendante de θ .

II.2 - Isotherme de FREUNDLICH.

Partant d'observations expérimentales, FREUNDLICH avait constaté que les isothermes d'adsorption pouvaient être décrites par une formule empirique du type :

$$Q = \frac{X}{m} = K \cdot C_e^{1/n} \text{ [FREUNDLICH, 1926].}$$

Cette relation donne des courbes de fixation, suivant les valeurs de n, représentée par la figure suivante :

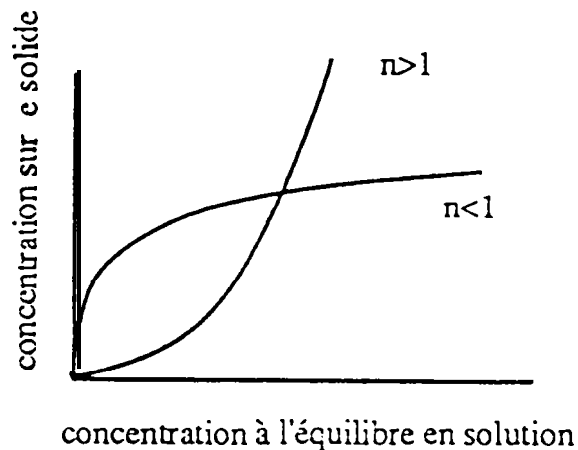


Fig. 2 : Représentation des courbes de fixation de type Freundlich.

$$\text{Soit } \log Q = \log \frac{X}{m} = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

Q = quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,
 K et n sont des constantes avec n < 1.

L'adsorption sur des surfaces hétérogènes (cas des MES en milieu aquatique) peut être ainsi décrite à l'aide de la relation de FREUNDLICH.

Etudiant l'adsorption de la matière organique dont l'évolution est suivie par celle du Carbone Organique Total (C.O.T.), issu d'un composé relargué par les algues, sur les sédiments d'une rivière, *NORDIN et MEADE (1981)* ont obtenu des résultats traduits par la représentation suivante :

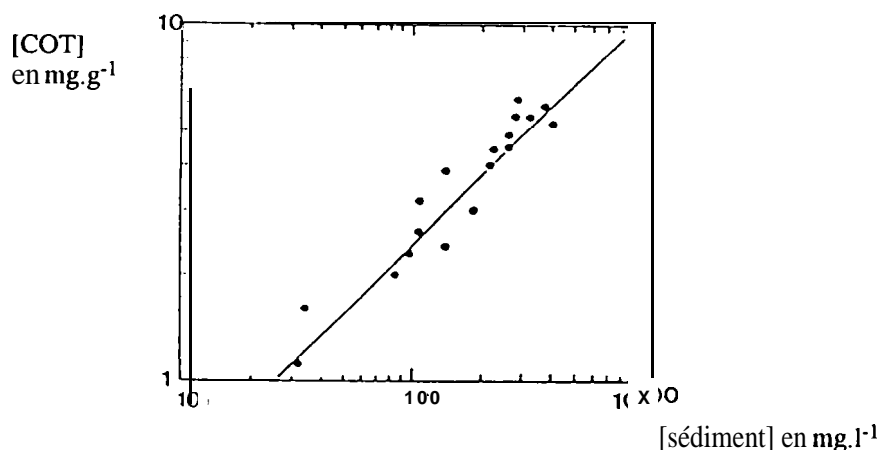


Fig. 3 : Représentation log - log de la concentration en C.O.T. et en sédiments d'une eau de rivière [*NORDIN ET MEADE, 1981*]

La répartition des points observés résulte de nombreux facteurs.

Les plus importants sont :

- Les variations des débits d'eau dans la rivière.
- La production du composé étudié en fonction de la production d'algues (faible en hiver et au printemps).
- Les modifications susceptibles d'intervenir sur les possibilités de fixation du composé étudié par les sédiments.

III - Nature et rôle des sédiments en milieu aquatique.

Les sédiments jouent un rôle très important dans les processus biologiques et géochimiques qui se développent dans les milieux aquatiques.

Les sédiments en suspension dans les rivières et les fleuves sont généralement diverses particules constituées d'argiles, de boues et de sable.

Dans les lacs et les étangs, certains sédiments sont des fragments d'organismes biologiques principalement du phytoplancton et du zooplancton.

Les sédiments sont d'autant plus divers que leur rapport matière organique / matière minérale varie dans leurs compositions respectives.

Les sédiments sont aussi bien de la matière minérale simple telle que les argiles et les boues mais aussi plus complexe comme les silices, les alumines et les carbonates auxquels sont associés de la matière organique et des oxydes de fer et de manganèse.

La matière organique est chimiquement liée aux argiles et aux boues par des liaisons covalentes, des liaisons hydrogènes et des échanges d'ions.

La présence de matière organique sur les sédiments génère une activité bactérienne qui se traduit par la formation d'une couche due à la polymérisation des polysaccharides.

La figure suivante donne les compositions et l'importance des principales couches organiques et minérales dans deux types de sédiments selon *LION and all (1982)*.

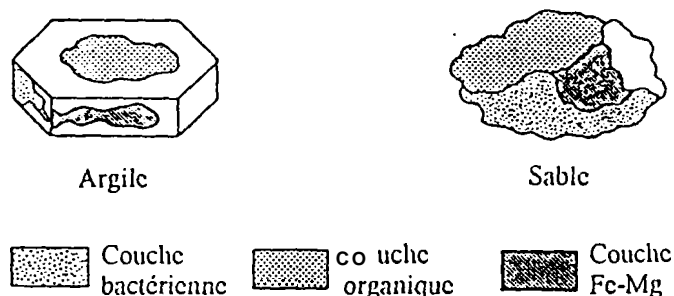


Fig. 4 : Nature des couches organiques et minérales sur des sédiments de rivières et de ruisseaux.

Les sédiments jouent donc un rôle d'adsorbant de la matière organique et minérale présente dans les eaux naturelles mais ils servent aussi de support à l'activité bactérienne.

IV - Mécanisme de la rétention de la matière dissoute sur les sédiments.

Trois modes de fixation sont possibles : l'adsorption chimique (chimisorption), l'adsorption physique (physisorption) et une adsorption qu'on pourrait qualifier de biologique puisqu'elle résulte de la fixation sur des micro-organismes présents dans les sédiments [DRNDARSKI and all(1990), THOMANN and all (1992)].

Dans tous les cas, c'est un phénomène superficiel, d'autant plus important que le solide est divisé et/ou microporeux.

Les travaux de DUBININ (1955), SNOEYINK (1967) et MATTSON (1971) l'ont démontré pour le charbon actif.

La chimisorption met en jeu, entre le soluté et certains sites placés à la surface du solide des liens très forts analogues à des liaisons chimiques.

Dans la physisorption, les molécules sont retenues dans les pores du matériau adsorbant. Elles peuvent se lier à la surface du solide par des forces faibles dites de Van Der Waals.

IV.1 - Particules présentes dans les eaux naturelles.

Les particules solides présentes dans les eaux naturelles sont nombreuses et diverses. Elles se composent, d'une part, de matières biologiques (algues, bactéries...) et, d'autre part, de composés inorganiques (minéraux argileux, oxydes, hydroxydes, carbonates...).

La taille de ces particules s'étend sur plusieurs ordres de grandeur, avec des diamètres $< 0,1 \mu\text{m}$ jusqu'à plusieurs mm.

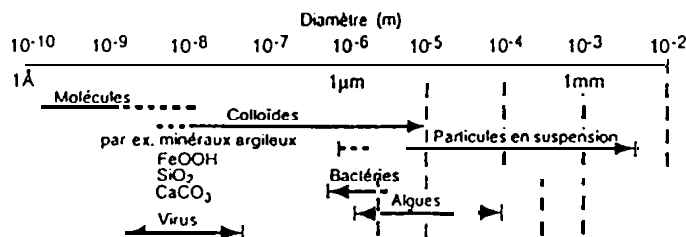


Fig. 5 : Spectre de taille des particules dans les eaux naturelles (SIGG L. et all, 1992).

La réactivité de ces particules vis à vis des processus d'adsorption est liée à leur surface spécifique, laquelle est inversement proportionnelle à leur diamètre.

Les petites particules, en quantité très faible, peuvent jouer un rôle fondamental pour les réactions superficielles.

L'adsorption résulte de l'aptitude de nombreux solides à fixer et concentrer à leur surface des substances présentes initialement dans une solution.

Les sédiments présents dans un milieu naturel peuvent fixer (mais aussi relarguer) des molécules par adsorption (ou désorption).

En milieu aquatique, un grand nombre de processus chimiques importants se déroulent à l'interface solide / liquide.

D'une manière générale, les sédiments qui constituent la phase solide dans ces processus sont composés :

- de particules colloïdales,
- d'argiles,
- d'oxydes et d'hydroxydes (particulièrement de silicium, d'aluminium et de fer),
- de carbonates,
- de débris organiques.

L'ordre de grandeur de ces particules est du dixième de millimètre.

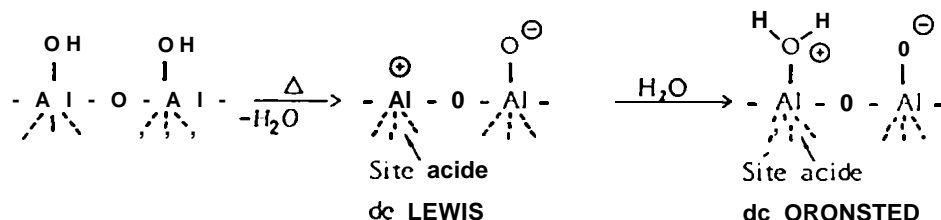
Les surfaces spécifiques sont donc importantes et les possibilités d'interactions avec les matières dissoutes sont nombreuses.

IV.2 - Propriétés chimiques d'oxydes et d'hydroxydes présents dans les eaux naturelles - Conséquences.

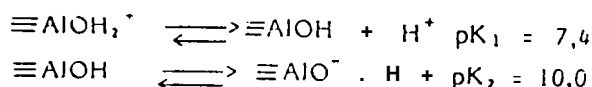
Les sédiments présents dans les eaux naturelles sous forme majoritaire d'oxydes et d'hydroxydes possèdent de grandes surfaces spécifiques (10 - 100 m².g⁻¹).

Leurs propriétés chimiques sont dues en grande partie aux ions situés en surface.

Dans le cas d'un sédiment de type alumine, en fonction de l'état d'hydratation de la surface, les ions aluminium constituent des sites acides de LEWIS ou de BRÖNSTED et les ions oxygénés des sites basiques selon le mécanisme suivant :



En milieu aqueux, *KUMMERT* (1979) a établi que seuls les sites acides de BRÖNSTED sont actifs et les constantes d'équilibre, au point de charge nulle, sont :



Le point de charge nulle (PCN) est la valeur du pH pour laquelle on a une égalité entre les charges positives et négatives.

La figure suivante montre la détermination du PCN pour une alumine, réalisée par *THOMAS*.

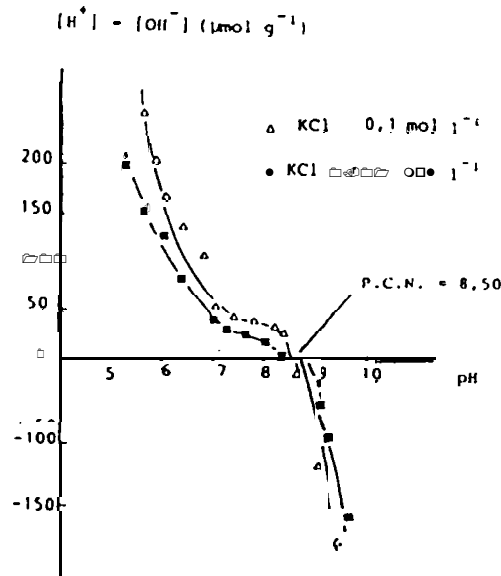


Fig. 6 : Détermination du PCN pour une alumine [THOMAS (1984)].

Un sédiment de type alumine est donc susceptible de fixer des **anions** comme des **cations**. A cet effet, les mécanismes invoqués sont divers et qualifiés d'adsorption, précipitation, complexation, polymérisation ou échange d'ions.

IV.3 - Nature des liaisons lors de la rétention des matières dissoutes sur les sédiments.

La formation de liaisons hydrogènes constitue un important mécanisme dans l'adsorption de la matière organique naturelle à la surface des sédiments.

Les atomes d'hydrogène constituent un "pont" entre, d'une part, un élément électronégatif de la surface du sédiment et, d'autre part, un élément électronégatif auquel il est relié dans la molécule adsorbée.

La figure suivante montre deux exemples de liaisons hydrogènes qui se forment entre des molécules de matière organique naturelle et les éléments de la surface de deux types de sédiments.

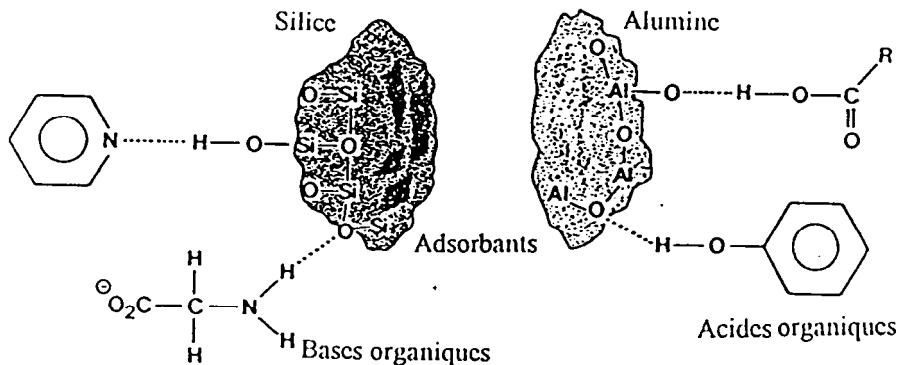


Fig. 7 : deux importants types de liaisons hydrogènes formés entre la matière organique et les surfaces minérales des sédiments [THURMAN, (1985)].

Ces deux exemples permettent aussi de considérer ces liaisons comme une forme d'échange d'ions, similaire au phénomène observé avec les résines échangeuses d'ions.

Les sédiments de type goethite dont la surface contient majoritairement du fer adsorbent les substances humiques dissoutes.

Le mécanisme de cette adsorption, étudié par *TIPPING et COOKE (1982)*, montre qu'il ne se forme pas de liaisons hydrogènes comme précédemment.

On observe plutôt un échange de ligands.

Un exemple est donné par la figure suivante.

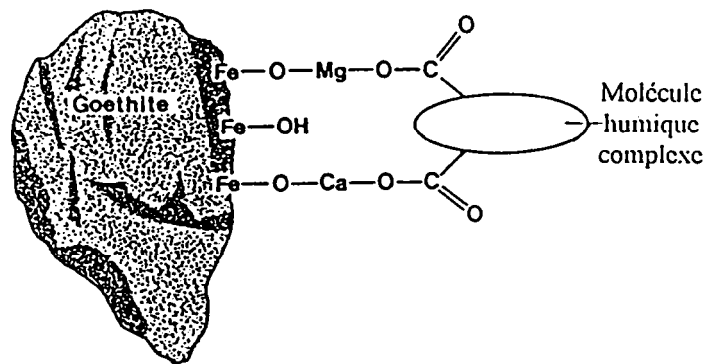


Fig. 8 : Modèle d'adsorption de la matière organique dissoute par un sédiment type goethite proposé par *TIPPING et COOKE (1982)*.

V - Paramètres influant le partage entre phases.

Les phénomènes d'adsorption en milieu aquatique présentent une complexité relative aux compositions chimiques des phases liquides et solides.

Les variations de ces compositions s'effectuent en fonction des divers paramètres agissant sur ces deux phases.

En effet, les interactions physico-chimiques entre un milieu poreux naturel et les solutés qui entrent en contact avec lui sont réglées par deux types de processus :

- Les lois d'équilibre entre les solides composant le milieu poreux et les solutés contenus dans les fluides au contact de la surface de ces solides.
- Les lois cinétiques de mise à l'équilibre.

Le premier type de processus relève de la thermodynamique chimique mais surtout de la cinétique physique c'est à dire des phénomènes de diffusion aux échelles microscopiques et moléculaires.

L'établissement de modèles **prédictifs** semble donc s'imposer, en vue de définir des moyens qui permettront la mise en oeuvre des objectifs des Agences de l'eau.

Cette modélisation devra répondre aux principaux objectifs suivants :

- Comprendre la nature des interactions mettant en jeu tel ou tel soluté,
- Prévoir et maîtriser le comportement du ou des solutés,

- Représenter les interactions par des paramètres indépendants dans des conditions expérimentales, c'est à dire des paramètres aussi constants que possibles.

Parallèlement à ces objectifs, la modélisation doit être adaptée à deux contraintes :

- La complexité des solides naturels qui ne répondent pas à une formule chimique et à une structure physique unique.
- La diversité des solutés qui peuvent interagir [*SCHWEICH et all (1988), SARDIN M. (1990)*].

Etant données la nature et la complexité des phénomènes mis en jeu (*WEBER, 1992*), toute modification des conditions du milieu entraîne une évolution quantitative et qualitative des rapports soluté/adsorbant.

Une analyse détaillée des mécanismes est donc rendue très difficile en raison de l'existence simultanée de plusieurs interactions.

D'importants travaux ont toutefois montré l'influence de certains paramètres sur les phénomènes d'adsorption en milieu aquatique.

Les plus importants sont :

V.1 - La température et la solubilité.

L'effet de la température est très variable; l'adsorption pouvant augmenter, diminuer ou rester constante.

Etudiant les effets de la température sur l'adsorption de quelques pesticides sur certains adsorbants, de nombreux auteurs, dont *HARRIS and WARREN (1964), WEBER and all (1965) et DAO and LAVY (1978)* ont constaté les trois types de conséquences.

En milieu synthétique, *DE LAAT (1988)* a obtenu des variations considérables des quantités de produit adsorbé dans une colonne de charbon actif en grains.

Cet effet de la température, très difficile à expliquer, même en prenant en compte les développements thermodynamiques, permet néanmoins de donner des explications concernant l'influence sur l'adsorption d'autres paramètres tels la solubilité des molécules organiques.

En effet, la solubilité, donc l'affinité de l'eau pour les molécules organiques, est une fonction croissante de la température.

Plus la solubilité d'un composé est importante, plus les forces reliant le soluté et l'eau seront fortes et plus l'adsorption sera faible [*WEBER (1972), EL DIB and all (1979)*].

V.2 - le pH.

Les phénomènes d'adsorption sont fortement influencés par le pH.

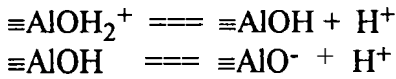
En effet, les variations du pH entraînent, au niveau du soluté, une évolution des formes moléculaires et ionisées et niveau de l'adsorbant, une évolution des fonctions de surface [*HOHL and all (1980), STUMM and all (1980)*].

De ce fait, on observe des modifications de la nature des interactions entre les solutés et les sites superficiels des adsorbants.

En effet, l'adsorption de la matière dissoute sur la surface d'un sédiment résulte en grande partie d'interactions d'ordre électrostatique entre les charges à la surface du sédiment et les formes ioniques de la matière dissoute.

En considérant un sédiment de type alumine, les propriétés électrochimiques de ce matériau permettent d'expliquer les phénomènes d'adsorption par la réactivité de la surface du matériau liée à la présence de charges provenant de la dissociation des groupements hydroxyles superficiels.

En milieu aqueux, ces groupements se comportent comme des bases de BRÖNSTED selon les équilibres suivants :



KUMMERT et STUMM (1980) ont établi l'évolution du comportement des groupes $\equiv\text{AlOH}$, en fonction du pH, en milieu aqueux.

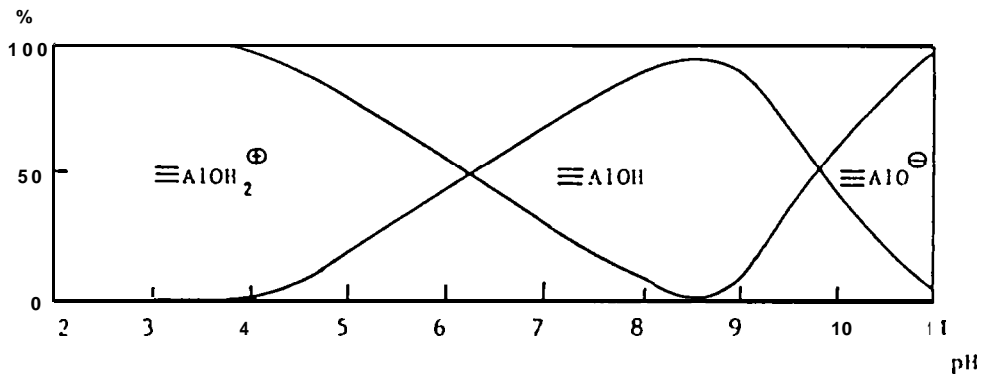
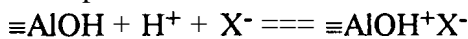


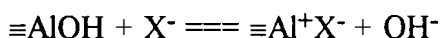
Fig. 9 : Répartition des groupes superficiels $\equiv\text{AlOH}$ d'une alumine en fonction du pH [KUMMERT et STUMM (1980)].

RHOMANN et SONTHEIMER (1982), analysant le phénomène d'adsorption sur l'alumine activée dans le domaine du pH situé au-dessous du point isoélectrique, aussi bien pour les produits organiques que minéraux, relèvent que ce phénomène dépend de trois facteurs.

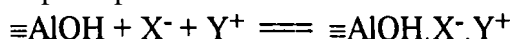
- La protonation des groupements superficiels de l'alumine qui détermine l'adsorption d'anions par la réaction suivante :



- L'affinité que peut avoir un anion pour le cation Al^{3+} fait que son adsorption peut se faire directement, entraînant le déplacement d'un groupement hydroxyle OH^- par la réaction suivante :



- Du fait de l'électroneutralité, une adsorption spécifique d'anions s'accompagne d'une adsorption parallèle de cations selon la réaction :



L'étude de l'adsorption des acides organiques réalisée par *KUMMERT et STUMM (1980)* montre que l'adsorption se fait par l'intermédiaire de réactions de coordination à l'interface solide - liquide.

En considérant les différentes formes de l'état de la surface de l'alumine et du soluté organique, en fonction du pH, ils proposent le modèle d'adsorption schématisé dans la figure suivante :

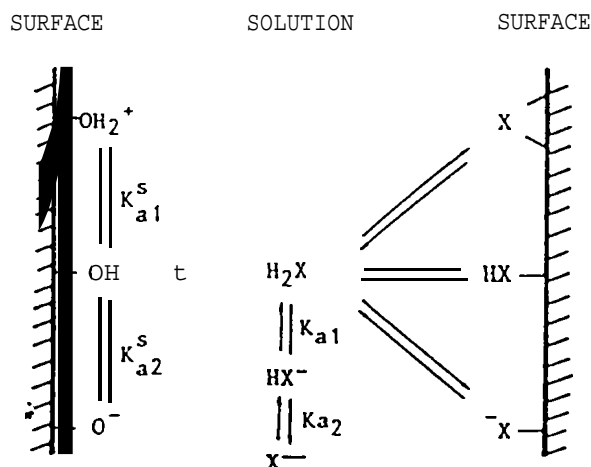


Fig. 10 : Représentation schématique des différents équilibres pour les réactions de complexation entre un composé de type H_2X et les fonctions de surface d'une alumine [*KUMMERT et STUMM, (1980)*].

La plupart des eaux de rivières ont leur pH compris entre 6,5 et 8,5 en dessous du point de charge nulle.

Les trois facteurs ci-dessus décrits déterminent les phénomènes d'adsorption dont l'importance dépend du type de molécules dissoutes.

Les résultats des travaux effectués avec les matières dissoutes et les sédiments du milieu aquatique par *THURMAN et all* (1978) et *TIPPING* (1981) confirment l'influence considérable du pH sur les phénomènes d'adsorption.

TIPPING a montré que les sédiments de type goéthite adsorbent la matière organique naturelle et que cette adsorption était fortement dépendante du pH.

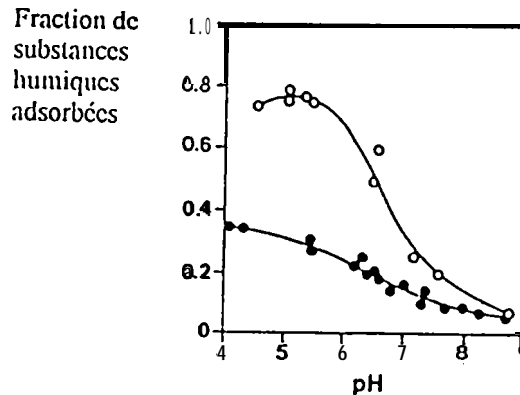


Fig. 11 : Influence du pH sur l'adsorption des substances humiques d'une eau naturelle sur des sédiments de type goéthite (*TIPPING, (1982)*).

Selon de nombreux auteurs, dont *THURMAN et all* (1978), la matière organique dissoute dans les eaux naturelles, telles les acides organiques, est bien adsorbée quand le pH est deux unités en dessous de la valeur du **pKa**.

Comme le **pKa** des acides organiques est généralement compris entre 4 et 5, le maximum d'adsorption d'acides organiques est obtenu pour un pH = 2 ou moins et la désorption à partir de pH = 6.

Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 6, les capacités d'adsorption peuvent être calculées par l'équation d'*HENDERSON-HASSELBACK* :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{A}}{\text{HA}}$$

et le coefficient de distribution des formes ionique's et non-ioniques :

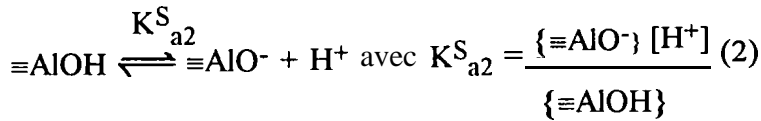
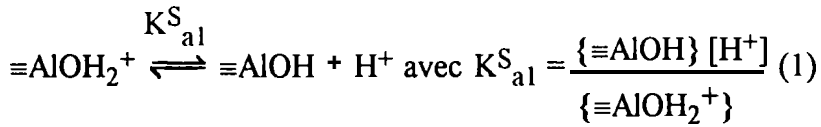
$$K'_{\text{soluté}} = K'_{\text{fraction ionique}} + K'_{\text{fraction non ionique}}$$

Pour les solutés apolaires, le pH, bien qu'il ait un effet sur la nature et la surface de l'adsorbant, a une moins grande influence.

En effet, la couche de matière organique qui entoure les sédiments naturels et qui comprend majoritairement des groupements fonctionnels carboxyliques, est chargée négativement au-dessus de pH = 5.

Les résultats obtenus avec des solutés minéraux, généralement des métaux lourds [*Mc LAREN and all* (1983), *DUQUETTE and ail* (1990), *HALEN and all* (1991), *BOEKHOLD and all* (1992)] et avec des solutés organiques, généralement des pesticides [*YAMANE and all* (1972), *WEBER and all* (1986, 1986), *CAMBIER and SPOSITO* (1991)] confirment les résultats précédemment cités.

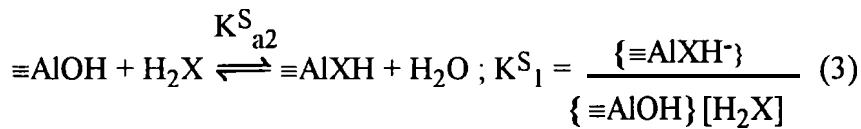
Cette influence du pH sur le comportement d'un segment de type alumine est rendue possible par les propriétés amphotères du matériau qui sont caractérisées par les équilibres suivants et leurs constantes :



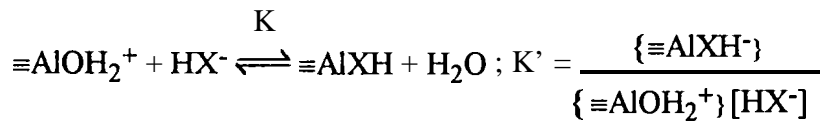
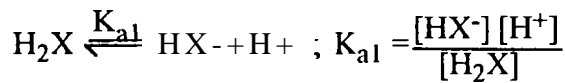
HOHL et STUMM (1976) ont déterminé les valeurs de $\text{p}K_{a1}^S$ et $\text{p}K_{a2}^S$ pour un type d'alumine et qui sont de 7,2 et 9,5.

D'autre part, il est possible de déterminer les constantes d'équilibre des diverses réactions possibles et donc d'évaluer la tendance à la formation de complexes superficiels.

En considérant le cas suivant de la réaction d'un acide H_2X avec un groupe $\equiv\text{AlOH}$, on a :



Soient, K' la constante d'équilibre de la réaction des entités $\equiv\text{AlOH}_2^+$ et HX^- , traduisant donc la possibilité de formation d'un complexe superficiel, et K_{a1} la première constante de dissociation de l'acide H_2X .



$$K' = \frac{\{\equiv\text{AlXH}^-\}}{\{\equiv\text{AlOH}\} [\text{H}_2\text{X}]} \cdot \frac{\{\equiv\text{AlOH}\} [\text{H}_2\text{X}]}{\{\equiv\text{AlOH}_2^+\}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{X}]}{[\text{HX}^-] [\text{H}^+]}$$

$$K' = \frac{K_{a1}^S \cdot K_{a1}}{K_{a1}}$$

V.3 - La force ionique.

Selon la nature des adsorbants, la force ionique peut plus ou moins modifier les capacités adsorbantes d'un matériau.

En milieu synthétique, les travaux réalisés montrent que les propriétés adsorbantes d'une alumine activée sont considérablement diminuées (BOUANGA, 1986).

Le tableau suivant rapporte des résultats d'une étude de l'influence du chlorure de sodium (NaCl) sur les capacités d'adsorption d'une alumine vis à vis de deux produits modèles : les acides benzoïque et salicylique.

a)				b)			
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (11 000 mg l ⁻¹)				$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (1340 mg l ⁻¹)			
[NaCl] ₀ μmol l ⁻¹	pH _e	C _e μmol l ⁻¹	x/m μmol g ⁻¹	[NaCl] ₀ μmol l ⁻¹	pH _e	C _e μmol l ⁻¹	x/m μmol g ⁻¹
0	3,9	46,2	53,8	0	5,00	53,5	136,8
100	4,1	66,2	33,8	100	5,00	55,1	132,1
500	4,8	81,1	18,9	500	5,25	58,7	121,5
2 500	5,4	94,0	6,0	2 500	5,30	63,3	107,9
10 000	5,6	98,8	1,2	10 000	5,40	66,8	97,6

Tableau I: Influence du chlorure de sodium sur la fixation de l'acide benzoïque (a) et de l'acide salicylique (b) à c₀ = 100 μmoles.l⁻¹ sur une alumine [BOUANGA, (1986)].

Selon THURMAN *et al* (1978), pour l'adsorption de solutés organiques d'une eau naturelle sur une résine organique, l'effet de la force ionique sur le coefficient de distribution k' est de l'ordre de 10 à 25 % pour une augmentation de la force ionique de 0,01 à 1,0.

Ces effets observés au laboratoire sont probablement les mêmes pour l'adsorption des solutés organiques à la surface des sédiments.

Les modifications d'adsorption d'une alumine activée peuvent s'expliquer par les considérations suivantes : la légère augmentation du pH, l'affinité de l'anion minéral pour les sites superficiels du matériau et la modification de la force ionique.

Des résultats similaires ont été obtenus par ZACHARA (1992).

V.4 - La composition en matière organique.

Les composés appartenant à la matière organique non vivante peuvent être classés en deux groupes : les composés humiques et les composés non humiques.

Ces derniers sont essentiellement constitués par des résidus végétaux en voie de décomposition et par des composés issus des micropolluants d'origine agricole (pesticides et herbicides).

Les substances humiques sont des composés dont la structure et les propriétés sont encore mal connues.

Les acides humiques et fulviques sont des composés de masses moléculaires élevées et leur structure apparemment très complexe reste à définir clairement.

Toutefois, *CHRISTMAN et GHASSEMI* (1966) ont proposé que "ces substances soient formées par polycondensation d'acides hydroxy-benzoïques, d'acides aminés, de peptides, de métaux et diverses autres entités organiques.

Le schéma général de leur structure serait le suivant :

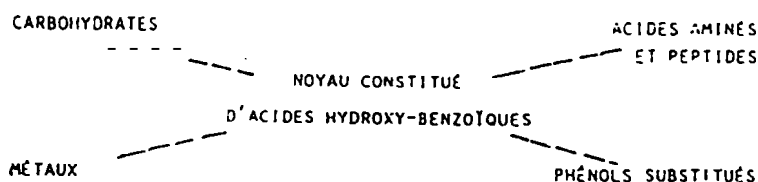


Fig.12: Schéma général de la structure des substances humiques [*CHRISTMAN, (1966)*].

Il est d'usage de les répartir en deux fractions basées sur les critères d'extraction en milieu acides ou alcalins.

C'est ainsi que l'on distingue les acides humiques et les acides fulviques [*SCHNITZER et KHAN (1972), THURMAN et MALCOLM (1981)*].

Les structures des acides humiques et fulviques telles que définies par *CHRISTMAN (1966)* et *SCHNITZER (1972)* sont présentées dans les figures suivantes :

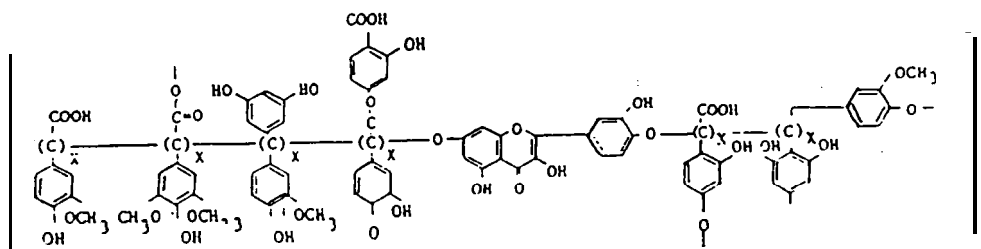


Fig. 13 : Structure d'acides humiques [*CHRISTMAN, (1966)*].

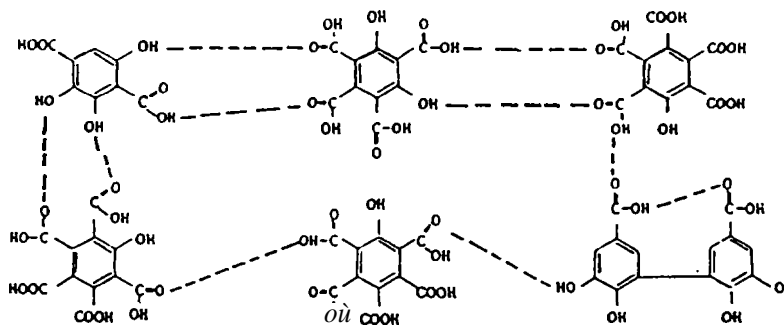


Fig. 14 : Structure d'acides fulviques [*SCHNITZER, (1972)*].

Des résultats d'essais d'adsorption, sur alumine, de substances humiques et fulviques extraits d'eaux naturelles montrent que la loi empirique de FREUNDLICH est suivie pour des concentrations de 7,65 mg de COT par litre (Eau des Landes) et 22,5 mg de COT par litre (Eau du Pinail).

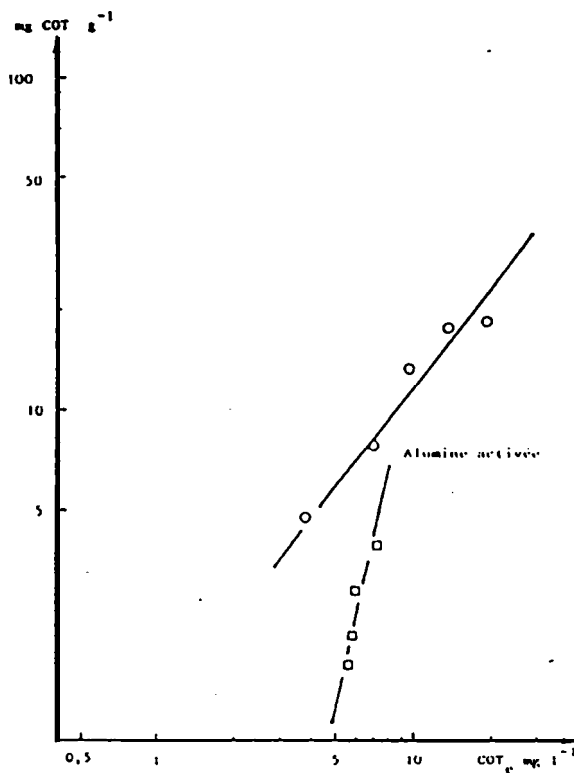


Fig. 15 : Isothermes d'adsorption de substances humiques et fulviques extraits d'eaux naturelles sur une alumine [BOUANGA, (1986)].
Eau des Landes (COT = 7,65 mg.l⁻¹; pH = 8; 72 h.).
Eau du Pinail (COT = 22,5 mg.l⁻¹; pH = 7,2; 14 jours.).

La présence, dans les eaux naturelles, de multiples autres composés organiques a conduit à des études montrant que les capacités d'adsorption étaient fonction de la concentration en matière organique et que la linéarité des isothermes de Freundlich en dépendait aussi [KARICKOFF et all (1979), BOWNAN (1981), JAMET et HOYOUX-ROCHE (1988), CHIN et all (1988), GRILL et all (1991)].

V.5 - Les phénomènes de compétition et les agents complexants.

Les phénomènes de compétitions sont généralement observés quand il y a formation de liaisons ioniques.

Des sédiments retiennent bien certaines entités ioniques par rapport à d'autres [WEBER et WEED (1968), HAYES et All (1975), ZACHARA et All (1987,1989)].

Il existe également une compétition avec les bases faibles. C'est ainsi que l'on note des différences d'adsorbabilité des triazines sur une même argile [HANCE (1969), VALLET et all (1973), BUCHTER et all (1989)].

De nombreux ligands sont présents dans les eaux naturelles.

Les ligands inorganiques les plus abondants sont ; HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- et S^{2-} .

Les ligands organiques sont généralement produits par des processus biologiques.

Ce sont : les acides organiques de faible taille comme les acides aminés et l'acide acétique.

Les ligands organiques macromoléculaires tels les protéines, les glucides, les acides humiques et **fulviques** jouent un rôle important dans la régulation des métaux.

Les nombreux groupes fonctionnels de ces ligands (généralement des groupes carboxyliques et OH phénoliques) ont des **affinités** différentes pour les ions métalliques.

Les acides humiques agissent globalement comme un mélange de différents ligands.

Les figures suivantes représentent quelques types de complexes :

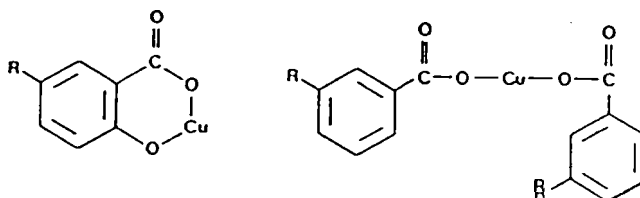


Fig. 16 : Modèles de complexes formés entre des ions métalliques et des ligands de substances humiques.

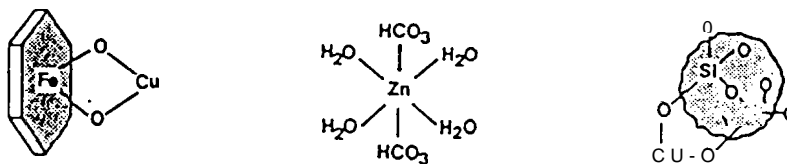


Fig. 17 : Complexation d'ions métalliques par la matière minérale.

La formation de complexes à la surface des particules joue également un rôle significatif. Cela conduit à la fixation des ions métalliques sur une phase solide.

Les oxydes possèdent des groupes OH superficiels sur lesquels peuvent se **complexer** des ions métalliques (fig. 17).

Cette complexation d'ions métalliques par la matière organique et inorganique permet d'avoir de bonnes informations sur la régulation des concentrations en métaux lourds dans les cours d'eau.

On sait que les apports de métaux lourds, sous forme dissoute ou **particulaire**, dans les cours d'eau ont pour origine les précipitations atmosphériques et les rejets industriels.

En milieu aquatique, ces métaux interagissent avec les ligands dissous et les particules.

Ils peuvent être liés à la surface de particules minérales (oxydes de métaux) et à la surface des matières biologiques (algues, bactéries..).

Selon les propriétés des différents ions métalliques, certaines réactions sont favorisées.

Des études sur les sédiments des lacs ont montré que la fixation de certains éléments comme le CU et le Zn sur le matériel biologique était importante.

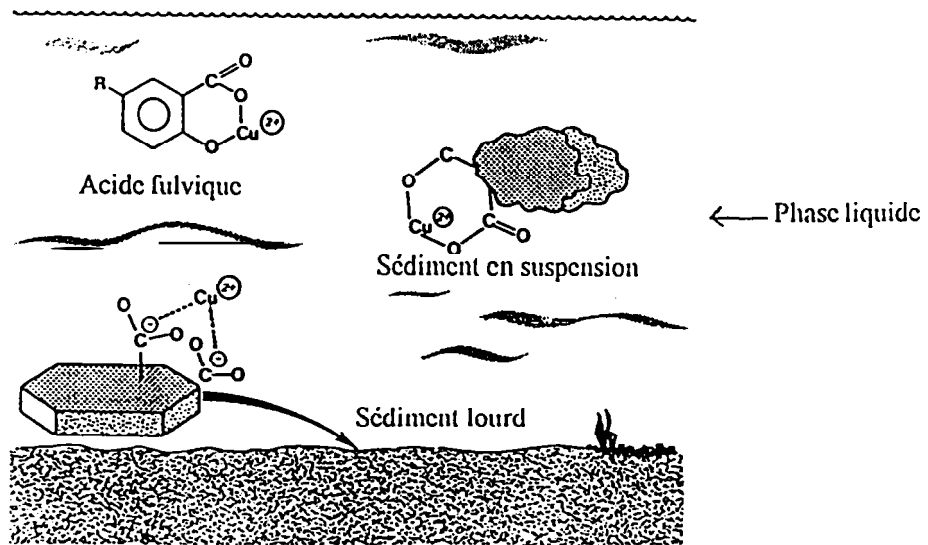


Fig. 18 : Complexation d'ions métalliques par la matière organique sur les sédiments en suspension, les ligands de la phase liquide et les sédiments du fond.

V.6 - La granulométrie des sédiments.

L'influence de la granulométrie réside dans le fait que des fractions différentes transportent généralement des particules différentes. Dans les sédiments, certains paramètres comme le carbone organique et les métaux sont nettement liés à la fraction fine. De ce fait, la fraction fine intervient de façon essentielle dans le transfert des polluants (RAMADE, 1977).

Etudiant les capacités d'adsorption de deux charbons actifs de granulométries différentes, par rapport à un même soluté, DE LAAT (1988) a montré que les quantités adsorbées étaient pratiquement équivalentes.

V.7. L'activité bactérienne.

Les sédiments, en eux-mêmes, ne contiennent pas plus de 2 % de carbone organique en masse.

Les analyses de surfaces spécifiques de sédiments en milieu aquatique montrent que la couche de matière organique qui enveloppe un sédiment représente 90 % de la masse totale [THURMAN, (1985)].

L'activité bactérienne est donc très intense à la surface des sédiments.

Elle se traduit par la formation d'un important film bactérien qui modifie profondément certaines caractéristiques physico-chimiques des sédiments.

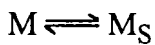
Par exemple, le point isoélectrique d'un sédiment, type alumine, change et passe de pH = 9 à pH = 5 après adsorption de matière organique sur sa surface [DAVIS, (1980)], [KWONG and HUANG, (1981)].

L'activité bactérienne à la surface des sédiments, par les transformations qu'elle entraîne, modifie la composition et les fonctions superficielles des sédiments.

V.8. Les coefficients de distribution ou de partage.

Le coefficient de distribution ou de partage (K_d ou K_p) est une approche simple, souvent utilisée pour décrire les échanges dans le cas d'éléments en traces que ce soient des éléments minéraux, en général des métaux [MAYER, (1981), NYFFELER, (1984)] ou des composés organiques [WA UCHOPE, (1985), GOUY, (1993)].

Cette approche tient compte de la notion d'équilibre représentée par l'équation suivante :



La constante associée à cet équilibre, en ne tenant compte que du soluté étudié, est :

$$K_d = \frac{[M_S]^*}{[M]^*}$$

K_d est le coefficient de distribution.

$[M_S]^*$ et $[M]^*$ désignent les concentrations du métal M à l'équilibre.

K_d est un coefficient qui varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

C'est un facteur global ou macroscopique qui ne peut être utilisé dans la plupart des cas.

Expérimentalement, la valeur de K_d est calculée par la relation empirique de FREUNDLICH :

$$K_d = (X/m) / C_e$$

Où X/m est la quantité de produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant et C_e la concentration du produit à l'équilibre dans la phase liquide.

Puisque les fractions de sédiments différents ont des comportements différents, il convient de définir un autre coefficient par rapport à un facteur commun à toutes les formes de la matière organique : le carbone organique.

$$K_{oc} = K_d / F_{oc}$$

Où F_{oc} est la fraction de masse en carbone organique dans les sédiments.

D'après KARICKOFF et all (1979), pour un mélange de i fractions sédimentaires, on a :

$$K_d = \sum_i K_p^i f_i$$

Où f_i est la masse de la fraction i .

L'expression définitive de la valeur de K_d est :

$$K_d = \sum_i K_{oc}^i f_i (oc)_i$$

Les valeurs du coefficient de distribution K_d dépendent de la nature des sédiments.

Elles diminuent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant [O'CONNOR, (1980)] donc de la concentration en sites de surface, de la concentration en complexants et du pH.

VI - Conclusion.

En milieu aquatique, les sédiments se composent généralement de particules colloïdales d'argiles, **d'oxydes** et d'hydroxydes (de silicium, d'aluminium et de fer), de carbonates (de calcium **et de magnésium**), **de débris organiques, d'algues et de bactéries vivantes.**

Les dimensions de ces particules sont de l'ordre du micromètre et moins.
Les surfaces spécifiques sont donc importantes et les possibilités d'interactions avec les matières dissoutes sont nombreuses.

Des modèles d'adsorption, fondés sur des mécanismes précis (isotherme de LANGMUIR) ou établis de façon empirique (isotherme de FREUNDLICH) permettent de quantifier les phénomènes observés.

L'exploitation de ces isothermes permet de définir des coefficients de distribution ou de partage (K_d) souvent utilisés pour décrire les échanges dans le cas d'éléments en traces.

Les coefficients de distribution varient en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

Par leur composition superficielle, les sédiments jouent un rôle d'adsorbant de la matière organique et minérale présente dans les eaux naturelles.
Ils servent aussi de support à l'activité bactérienne qui se développe en milieu aqueux.

Les importants processus chimiques qui se déroulent en milieu aquatique apparaissent à l'interface solide-liquide.
Les sédiments qui constituent la phase solide, interviennent par l'intermédiaire de leurs propriétés chimiques et électrochimiques superficielles.
Celles-ci sont dues aux ions situés en surface.

Un sédiment de type oxyde-métallique est donc susceptible de fixer des **anions** ou des **cations**.

L'adsorption de la matière organique naturelle à la surface des sédiments est consécutive à la formation de liaisons hydrogène.

Les atomes d'hydrogène constituent un "pont" entre les éléments électronégatifs de la surface du sédiment d'une part et auquel il est relié dans la molécule adsorbée d'autre part.

De nombreux facteurs ont une influence sur les phénomènes d'adsorption, sur les sédiments, en milieu aquatique.
Cette influence résulte de la modification simultanée des fonctions superficielles de l'adsorbant et de la nature chimique des solutés.
En effet, étant donné la complexité des phénomènes mis en jeu, toute modification des conditions du milieu entraîne une évolution quantitative et qualitative des rapports **soluté/adsorbant**. Une analyse détaillée des mécanismes est rendue **difficile** en raison de l'existence simultanée de phénomènes.

Les plus importants facteurs influant la partage entre phases ainsi que leur mode d'action sont :

- Le PH : il entraîne des modifications dans le rapport formes **moléculaires/formes** ioniques du soluté et sur les fonctions superficielles des sédiments.

- La force ionique : son influence résulte de l'**affinité** plus ou moins grande des entités ioniques pour les sites superficiels des sédiments.
- La composition en matière organique : elle influe sur les capacités d'adsorption des sédiments par sa diversité, sa structure et sa concentration.
- Les phénomènes de compétition : des solutés différents présentent généralement des **affinités** plus ou moins grandes pour les mêmes sites superficiels. Toutefois, on retrouve généralement les métaux dans les phases solides et les solutés organiques dans la phase liquide.

Etant donné leur rôle dans les processus chimiques et biochimiques qui interviennent en milieu aquatiques, les matières en suspension, donc leur nature joue un rôle très important. Cette nature est à relier véritablement aux phénomènes d'érosion donc aux problèmes des sols.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

* *BOEKHOLD A.E. and VAN DER ZEE S.E.*

“A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil”.

Soil Science - vol. 154, N° 2 (1992).

* *BOIJANGA F.*

“Contribution à l'étude de l'élimination de quelques micropolluants organiques polaires sur une alumine activée $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en milieu aqueux - Comparaison avec un charbon actif”.

Thèse de Doctorat, Université de Poitiers N° d'ordre 028, sept 1986.

* *BOIJANGA F.*

“Removal of organic acids by activated aluminium $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in an aqueous medium - comparison with an activated carbon”.

Environmental Technology Letters, Vol 7, pp. 239-254 (1986).

* *BOWMAN B.T.*

“Anomalies in the log Freundlich equation resulting in deviation in adsorption K values of pesticides and organic compounds when the system of units is **changed**”.

J. Environ. Sci. Health, B 16 (2), 113-123 (1981).

* *BUCHTER B., DAVIDOFF B., AMACHER M.C., HINZ C., ISKAHDAR I.K. and SELIM H.M.*

“Correlation of Freundlich K_d and n retention parameters with soils and elements”.

Soil Science, vol. 148, N° 5 (1989).

* *CAMBIER P. and SPOSITO G.*

“Adsorption of citric acid by synthetic pseudo boehmite”.

Clays and clays minerals, vol. 39, N° 4, p. 369-374 (1991).

* *CHIN Y. P., PEVEN C. S. and WEBER J. W.*

“Estimating soil/sediment partition coefficients for organic compounds by high performance reverse phase liquid chromatography”.

Water Research, vol. 22, N° 7, pp. 873-881 (1988).

CHRISTMAN R.F. and GHASSEMI M.
"Chemica Nature of organic color in water".

Journal of American Water Works Association, N° 58, pp. 723-741 (1966).

* *DAO T.H. and LAVY T.L.*

"Atrazine adsorption on soil as influenced by temperature moisture content and electrolyte concentration".

Weed Sci. 26. (3), pp. 303-308 (1978).

* *DAVIS J.A.*

"Adsorption of natural organic matter from freshwater environments by aluminium oxide.

Contaminants and sediments, vol 2, pp. 279-304, Ann Arbor Science - baker, R.A. Ed. (1980).

* *DAVIS J.A. and GLOOR R.*

"Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide. Effect of molecular weight.

Environmental Science and Technology, Vol. 15, pp. 1223- 1229 (198 1).

* *DELAAT J.*

"Contribution à l'étude du mode d'élimination de molécules organiques, modèles sur charbon actif en grains: Interactions entre les processus d'adsorption et de biodégradation".

Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, N° d'ordre : 485 - Mai 1988.

* *DRNDARSKI N., STOJIC D, ZUPANCIC M. and CUPIC S.*

"Determination of partition coefficients of metals in the Sava river environment".

Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, Vol. 140, N° 2 , pp. 341-348 (1990).

* *DUBININ M.M.*

Uspekki Khim, 24, 3 (1955).

* *DUQUETTE M. and HENDERSHOT W. H.*

"Copper and zinc sorption on some B Horizons of Quebec soils".

Commun. in Soil Sci. Plant Anol., 21(586), 377-394 (1990).

* *EL DIB M.A., MOURSY A.S. and BADA WY M.I.*

"Role of adsorbents in the removal of soluble aromatic hydrocarbon from drinking water".

Water Research , N° 13, pp. 548-560 (1979).

* *EVERETT D.H.*

"Adsorption at the liquide/solide interface".

Colloïd science : vol. 1, chap. 2 (1973)

vol. 2, chap. 2 (1975)

vol. 3, chap. 2 (1979)

The chemical society, London.

* *FREUNDLICH H.*

"Colloïd and capillary Chemistry".

Methuen, London (1926)

* *GRIL J.J., MUNOZ J.F. et BELAMIE R.*

"Evaluation des risques de transfert des pesticides vers les eaux superficielles"

IIIe Symposium International sur la non culture de la vigne et les autres techniques d'entretien de sols viticoles - Montpellier 18-20 Nov. 1991.

* *GOUY V.*

"Contribution de la modélisation à la simulation du transfert des produits phytosanitaires de la parcelle agricole vers les eaux superficielles".

Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur/Strasbourg, 4 Avril 1993

* *HALEN H., GARCIA-NA VARRO M. et VAN BLADEL R.*

"Adsorption du cadmium dans les sols calcaires du sud-Est de l'Espagne".

Agronomie, N° 11, p. 35-44 (1991) - Elsevier/INRA.

* *HANCE R.J.*

"Influence of pH exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite".

Can. J. Soil. Sci., 49, p. 357-364, (1969).

* *HARRIS C. I. and WARREN G. F.*

"Adsorption and desorption of herbicides by soil".

Weeds, N° 12, p. 120, (1964).

* *HOHL H., SIGG L. and STUMM W.*

"Characterization of surface chemical properties of oxides in natural waters. The role of specific adsorption in determining the surface charge".

M.C. Kavanough and J.O. Leckie (ed.), Particulates in water adv. **chem. series** N° 189, Am. **chem. soc.**, Washington DC. (1980).

* *HOHL H., and STUMM W.*

"Interaction of Pb^{2+} with hydrous Al_2O_3 ".

Journal Colloid Interface Science, N° 55, pp. 281-288 (1976).

* *HOYOIJX-ROCHE D. et JAMET P.*

"**Role** des conditions expérimentales sur l'équilibre d'adsorption d'un pesticide".

Methodological aspects of the study of pesticide behaviour in **soil**, INRA-Versailles, 16- 17 juin 1988.

* *JAMET P., HOYOIJX-ROCHE D.*

"Influence du rapport vol/eau lors de l'étude quantitative de l'adsorption et de la désorption des pesticides".

Symposium pesticides-sols, Phytopharmacie, INRA-Versailles, 16- 17 juin 1988.

* *KARICKHOFF S. W., BROWN A.S. and SCOTT T. A.*

"Sorption of **hydrophobic pollutants** on natural sediments".

Water Research, vol. 13, pp. 241-248 (1979).

* *KUMMERT R.*

"Die oberflächenkomplexbildung von organischen säuren mit Gamma - Aluminiumoxid und ihre bedeutung für natürliche gewässer".

These de Doctorat, ETH Zürich, p. 130 (1979).

* *KUMMERT R. and STUMM W.*

"The **surface** complexation of organic **acids** on hydrous - Al_2O_3 "

Journal of Colloid and interface Science, Vol. 75, N°2, pp. 373-385 (1980).

* *KWONG K.F. and HUANG P.M.*

“Comparison of the influence of **tannic acid** on selected low-molecular-weight organic **acids** on **precipitation products** of aluminium”.

Géoderma, N°26, pp. 179- 193 (1981).

* *LION L. W., ALTMAN R.S. and LECKIE J.O.*

“Trace-métal adsorption characteristics of estuarine particulate **matter** : evaluation of contributions of **Fe/Mn** oxide and organic surface coatings”.

Environmental Science and Technology, vol. 16, pp. 660-666 (1982).

* *MATTSON J. S. and MARK H. B.*

“Activated **carbon** surface **chemistry** and adsorption from solution”

Marcel Dekker Inc., New-York (1971).

* *MAYER L.M. and SCHICK L. L.*

“**Removal** of hexavalent chromium from estuarine waters by **model** substrates and natural sediments”.

Environmental Science Technology, Vol. 15, pp. 1482- 1484 (1981).

* *Mc LAREN R. G., WILLIAMS J. G. and SWIFT R.S.*

“The adsorption of **copper** by **soil** samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations”.

Géodema, N° 31, p. 97- 106 (1983), Elsevier **Sci** Publisher

* *MORDIN C.F. and MEAD R.H.,*

“The flux of organic carbon to the oceans. Some hydrological **considerations**”, in “Flux or organic **carbon** by rivers to the oceans”.

U.S. Department of Energy, MTIS Report, Conf 8009140, UC - 11, Springfield, Virginia, **LIKENS G.F.** (1981).

* *MOREL F.M.M.*

“**Principles** of aquatic Chemistry - Wiley - Interscience”

NEW-YORK (1983).

* *MYFFELER U.P., LI Y. H. and SANTSCI P. H.*

“A Kinetic approach to describe trace-element distribution between particles and solution in natural aquatic systems”.

Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 1513-1522 (1984).

* *O'CONNOR D. and CONNOLLY J.P.*

“The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient”.

Water Research, Vol. 14, pp. 1517-1523 (1980).

* *RAMADE F.*

“Ecotoxicologie”

Collection d'écologie, Ed. Masson, Paris, 1^{ère} édition, 205 pages (1977).

* *ROHMANN U. und SONTHEIMER H.*

“Mechanismen bei der sorption organischer Säuren an Aluminiumoxid”.

Vom Wasser, N°58, pp. 143-164 (1982).

* *SCHNITZER M. and KAHN S. U.*

“Humic substances in the environment”.

Marcel Dekker Inc., New-York (1972).

* *SIGG L., STUMM W., BEHRA P.*

“Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement”.

Ed. Masson, 391 pages, chap. 10 (1992).

* *SNOEYINK V.L. and WEBER W.J.*

“The surface chemistry of activated carbon. A discussion of structure and surface functional groups”.

Environ. Sci. Technology, vol. 1, N° 3, pp. 228-234 (1967).

* *STUMM W., KUMMERT R. and SIGG L.*

“A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces”.

Croat. Chem. Acta, N° 53, P. 291-312 (1980).

* *THOMANN R. V., CONNOLLY J. P. and PARKER TON T. F.*

“An equilibrium **model** of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction”.

Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 11, pp. 615-629 (1992).

* *THOMAS F.*

“Propriétés structurales, texturales et superficielles des **alumine**s”.

Rapport intermédiaire - Groupement Scientifique “Traitements chimiques des eaux” - Nancy
- Octobre 1984.

* *THURNAM E.M.*

“Organic Geochemistry of natural water.

Nijhoff M./Dr JUNK W. Publishers, 1985.

**THURMAN E.M. and MALCOM R.L.*

“Preparative isolation of aquatic humic substances”.

Environ. Sci. Technol., 15, p. 463-466 (1981).

* *THURMAN E.M., MALCOM R.L. and AIKEN G.R.*

“Prediction of **capacity** factors for aqueous organic **solutes** adsorbed on a porous acrylic resin”.

Analytical Chemistry, N°50, pp. 775-779 (1978).

* *TIPPING E.*

“The adsorption of aquatic humic substances by iron **oxides**”.

Geochimica et Cosmochimica Acta, N°45, pp; 191-199, (1981).

* *TIPPING E. and COOKE D.*

“The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite in freshwaters”.

Geochimica et Cosmochimica Acta, N°46, pp. 75-78 (1982).

* *ULRICH H. J., STUMM W. and COSOVIC B.*

“Adsorption of aliphatic fatty **acids** on aquatic interfaces. Comparison between two model surfaces : the **mercury electrode** and Al_2O_3 Colloids”.

Environmental science and technology, Vol 22, pp. 37-41 (1988).

* VALLETM., CALVET R. *et* CHA USSIDON J.

“Remarques complémentaires sur quelques aspects physico-chimiques de l’adsorption de l’atrazine par les montmorillonites”.

Proc. Eur. Weed Res. Coun. Symp. herbicides-soils, (1973).

* WA UCHOPE R.D. *and* MYERS R.S.

“Adsorption-Desorption Kinetics of Atrazine and Linuron in freshwater-sediment Aqueous Slurries”.

Journal of Environmental Quality, Vol. 14, N° 1, pp. 132- 136 (1985)”

* WEBER J.B.

“Molecular structure and pH effects on the adsorption of 13 s-Triazine compounds on montmorillonite clay”.

The American Mineralogist, vol. 51, p. 1657-1670 (1966).

* WEBER J.B., PERRY P. W. *and* UPCHURCH R.P.

“The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat and promatone by clays, charcoal and in anion exchange resin”.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc. , N° 29, p. 678-688 (1965).

* WEBER J.B. *and* WEED S. B.

“Adsorption and desorption of diquat, paraquat and promatone by montmorillonite and kaolinite clay minerals”.

Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 32, p. 485-487 (1968).

* WEBER J.B., SHEA P.H. *and* WEED S. B.

“Fluoridone retention and release in soils”.

Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 50, p. 582-588 (1986).

* WEBER Jr. W. J., McGINLEY P. *and* KATZ L. E.

“Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant. Fate and transport”.

Water Research, vol. 25, N° 5, pp. 499-528 (1991).

* *WEBER W.J.*

“Physico chemical process for water qualite control”.

Ed. R.L. METCAFF and J.N. PITTS, Wiley Interscience 199-242 (1972).

* *YAMANE V.K. and GREEN R.E.*

“Adsorption of **ametryne** and atrazine on an oxisol, montmorillonite and charcoal in relation to pH and solubility **effects**”.

Soil Sci. Soc. Amer. **Proc.**, vol. 36, p. 58-64 (1972).

* *ZACHARA J.M., AINSWORTH C.C., COWAN C.E. and RESCH C. T.*

“Adsorption of **chromate** by subsurface **soil** horizons”.

Soil Sci. Am. J., vol. 53, p. 418-428 (1989).

* *ZACHARA J. M., GIRVIN D. C., SCHMIDT R. L. and RESCH C. T.*

“Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in **presence** of major ground-water ions”.

Envir. Sci. Technology, vol. 21, p. 589-594 (1987).

* *ZACHARA J. M., SMITH S. C., RESCH C. T. and COWAN C.E.*

“Cadmium sorption to **soil** separates containing layer silicates and iron and aluminium **oxides**”.

Soil Sci. Soc. Am. J., N° 56, p. 1074-1084 (1992).