

# POSSIBILITES DE RETENTION DE SUBSTANCES HUMIQUES PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE

S. ACHOUR, N. SEGHAIRI

## RESUME

Les procédés utilisant l'adsorption constituent souvent une technique complémentaire à une filière de potabilisation conventionnelle lorsqu'on veut éliminer les substances humiques, généralement à l'état dissous.

Compte tenu des inconvénients rencontrés lors de la mise en œuvre du charbon actif, il nous a paru intéressant d'étudier la rétention des substances humiques par adsorption sur la bentonite.

Après la connaissance des caractéristiques de cette argile largement produite en Algérie, nos essais ont porté sur des solutions synthétiques de substances humiques (humate de sodium) dont quelques propriétés ont été préalablement déterminées (composition élémentaire, fonctions acides phénoliques et carboxyliques, absorbance en U.V).

Nous avons ensuite été amenés à évaluer l'influence de paramètres réactionnels tels les masses d'adsorbant ou d'adsorbât et le pH sur le rendement d'élimination des substances humiques en solution d'eau distillée.

Il est apparu qu'une dose optimale de bentonite pouvait être déterminée pour une teneur donnée en substances humiques. De même, le pH a semblé conditionner fortement l'efficacité de l'adsorption des substances humiques par des phénomènes d'ionisation des groupements fonctionnels de ces substances humiques et/ou celle de la surface de l'argile.

Quant à la minéralisation de l'eau, son impact s'est traduit par une nette amélioration du rendement d'élimination des substances humiques, en prenant comme référence les résultats obtenus en eau distillée. L'effet promoteur de cations tels le calcium ou le magnésium pourrait être à l'origine de cette amélioration.

L'évaluation des capacités d'adsorption dans le cas des différents milieux de dilution a confirmé ces résultats en les exploitant grâce aux lois de Freundlich et de Langmuir.

La capacité maximale d'adsorption a été observée pour l'eau de source de M'Chounèche, moins chargée en chlorures et sulfates que l'eau de Drauh.

L'étude cinétique a par ailleurs montré qu'un phénomène de diffusion apparaissait après deux heures de réaction, quelque soit le milieu de dilution des substances humiques. Toutefois, cette phase serait peu influencée par la minéralisation de l'eau.

Les différences de rendement entre eau distillée et eaux minéralisées apparaîtraient essentiellement durant la phase rapide de la réaction et seraient liées à des phénomènes de surface (pontage, complexation,...).

## I. INTRODUCTION

Les eaux de surface qui alimentent les usines de production d'eau potable contiennent, à des concentrations très différentes, des composés organiques dont une quantité non négligeable en substances humiques.

Ces substances doivent être éliminées au maximum afin de prévenir les problèmes de qualité liés essentiellement à la formation de sous-produits organohalogénés potentiellement toxiques (*Doré, 1989; Meier, 1988*).

En Algérie, le matériel humique peut représenter une part importante de la charge organique des eaux superficielles, notamment dans le cas d'eaux de barrage (60 à 90% du COT de ces eaux). Il en découle que ce type d'eau présente souvent des potentiels de réactivité considérables vis-à-vis du chlore (*Achour et Moussaoui, 1993*). Le traitement conventionnel de clarification qui pourrait efficacement éliminer ces macromolécules de type humique n'est pas toujours suffisant. Il nécessite des conditions optimales souvent peu compatibles avec les conditions pratiques d'exploitation et de traitement ainsi qu'avec les critères de potabilité.

Les procédés utilisant l'adsorption constituent alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité. Mais, en Algérie, son emploi reste limité, voire rare, du fait des difficultés de sa régénération et de son coût élevé (*Achour, 1997*).

Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants comme l'alumine activée (*Bouanga et al., 1986*), certaines résines macromoléculaires (*Lebrere et al., 1994*) mais surtout les argiles.

Il est en effet bien connu que les bentonites furent les premiers adsorbants utilisés empiriquement pour le dégraissage de la laine, puis pour la floculation d'eaux turbides (*Ebba et al., 1986; Robert, 1989*).

Pour notre part, notre choix s'est porté sur cette argile riche en montmorillonite du fait de ses propriétés particulières à fixer de nombreuses substances (*Abdelouahab et al., 1987; Essington, 1994; Ioannou et al., 1994*) et de sa disponibilité en Algérie.

Le but de notre étude est donc, d'observer les capacités de rétention d'une bentonite algérienne vis-à-vis de substances humiques commerciales (SH) dont quelques propriétés auront préalablement été déterminées. Concernant l'évolution des rendements d'élimination des SH, sera prise en compte l'influence de divers paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant ou d'adsorbât, le pH, le temps de réaction et plus particulièrement la minéralisation du milieu de dilution des SH.

Nous pourrions ainsi évaluer différents paramètres relatifs aux lois et aux cinétiques des réactions bentonite-substances humiques.

## II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

### II.1. Caractéristiques de la bentonite

La bentonite utilisée provient du gisement de M'Zila, district de Mostaghanem, au Nord-Ouest de l'Algérie. Les caractéristiques minéralogiques (tableau 1) et physico-chimiques (tableau 2) font apparaître que cette bentonite est essentiellement composée de montmorillonite calcique. Une analyse granulométrique a par ailleurs montré un degré de dispersion assez élevé des dimensions des particules avec toutefois 46,2% inférieures à 1.µm (Enof, 1997).

Tableau 1: Caractéristiques minéralogiques de la bentonite de M'Zila (Mostaghanem)

Montmorillonite	Quartz	Carbonates	Feldspaths	Biotites
45 à 60%	15 à 20%	8 à 10%	3 à 5%	8 à 10%

Tableau 2: Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de M'Zila (Mostaghanem)

Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Poids spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Capacité d'échange (meq/100g)	Cations échangeables (meq/100g)		
				Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
65,0	2,71	9,00	75,8	43,6	25,2	4,8

### II.2. Caractéristiques des substances humiques

Les essais ont été effectués sur un humate de sodium (Jansen Chimica) dont quelques propriétés sont présentées dans le tableau 3.

Les valeurs des différents paramètres (Achour, 1996) peuvent permettre de conclure que la substance commerciale choisie a des caractéristiques suffisamment proches de celles de substances humiques aquatiques et notamment la fraction fulvique soluble.

Le dosage des SH en solutions synthétiques est réalisé par corrélation de leurs teneurs en mg/l avec l'adsorbance à une longueur d'onde de 270 nm (Spectrophotomètre Shimadzu UV-visible 120-01). Les courbes d'étalonnage sont établies pour chaque milieu de dilution des SH.

Tableau 3: Caractéristiques de l'humate de sodium

Analyse élémentaire (%)	Fonctions carboxyles (meq/mgSH)	Fonctions hydroxyles (meq/mgSH)	Aromaticité Unités DO/mgSH $\lambda = 254 \text{ nm}$
C : 51,0 ; O : 35,3 H : 6,5 ; N : 1,1	5,2	1,8	0,026

### II.3. Description des milieux de dilution

L'eau distillée utilisée a une conductivité de 0,1 à 0,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un  $\text{pH} = 6,0 \pm 0,2$ . Les milieux minéralisés sont représentés par deux eaux de source exemptes initialement de toute matière organique. Les principaux paramètres physico-chimiques relatifs à la qualité de ces eaux (Drauh et M'Chounèche) apparaissent dans le tableau 4.

Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution (Drauh et M'Chounèche)

Paramètres	Eau de Drauh	Eau de M'Chounèche
pH	7,5	7,9
Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1284	1210
TH ( $^{\circ}\text{F}$ )	55	43,5
TAC ( $^{\circ}\text{F}$ )	15,9	15
$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	136	102
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	48	43,2
$\text{Cl}^{-}$ (mg/l)	263	105
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	475	234

### II.4. Essais d'adsorption

Ils sont réalisés en réacteur statique. L'évaluation du rendement d'élimination  $R = (1 - C_e/C_0)$  ( $C_0$ : concentration initiale en SH,  $C_e$ : concentration des SH à l'équilibre) est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de SH avec des quantités croissantes de bentonite dans des bechers de 01 litre. Le temps d'agitation nécessaire pour obtenir l'équilibre est de 06 heures (Seghairi, 1998). Les prélèvements au cours du temps et le dosage du soluté permettent de suivre les cinétiques d'adsorption en utilisant une dose optimale de bentonite. Les concentrations des solutés sont déterminées sur des échantillons centrifugés à 2000 tr/min. pendant 45 minutes. L'influence du pH est observée par ajustement du pH des solutions d'eau distillée par ajout d'acide sulfurique ou de soude.

L'incidence de la minéralisation est appréhendée par l'utilisation des deux eaux de source Drauh et M'Chounèche.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1. Rendements d'élimination de substances humiques en solutions synthétique d'eau distillée

#### III.1.1. Influence de la masse de bentonite introduite

Au cours de nos essais, la teneur initiale en SH a été fixée à 10 mg/l et la masse de bentonite a été variée de 50 à 1600 mg par litre de solution.

Les résultats obtenus (figure 1) montrent que les rendements d'élimination de SH, exprimés en pourcentages, restent globalement assez faibles et ne dépassent pas 31,60%. Toutefois, ces rendements augmentent régulièrement

avec la masse de bentonite jusqu'à une dose optimale de 1000 mg à partir de laquelle un palier est observé.

### III.1.2. Influence de la concentration initiale de SH

En fixant la masse de bentonite introduite à 1 g, la concentration des SH est variée dans une gamme de 5 à 15 mg/l. Sur le tableau 5 apparaissent les pourcentages d'élimination des SH à l'équilibre.

Il en ressort que les SH sont plus fortement adsorbées aux concentrations les plus faibles et l'on obtient un maximum de rétention de 55,55% pour une teneur initiale de 5 mg/l en SH.

Tableau 5: Rendements d'élimination (R%) des SH en fonction de la concentration initiale des SH (Co)

Co (mg/l)	5,0	6,0	8,0	10,0	15,0
R%	55,55	52,0	42,86	31,61	24,85

Compte tenu de la forme partiellement dissociée des SH au pH de l'eau distillée, des phénomènes électrostatiques pourraient intervenir entre les groupements fonctionnels des SH et certains sites actifs chargés de l'argile. Des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogène pouvant apparaître et les SH ayant une flexibilité suffisante pour adhérer à la surface de l'argile, les mécanismes d'adsorption peuvent être essentiellement physiques.

Les interactions bentonite-SH en eau distillée apparaissent donc comme assez médiocres et rejoignent les résultats de travaux concernant l'adsorption de SH sur d'autres argiles telles la Kaolinite (Jekel, 1986; Mazet et al., 1990) ou plus souvent sur charbon actif mésoporeux (Lecloirec, 1985).

### III.1.3. Influence du pH

Les résultats du tableau 6 montrent quelques valeurs des rendements d'abattement des SH pour différents pH. La gamme de pH choisie ( $4,6 \leq \text{pH} \leq 8,7$ ) se veut suffisamment proche de celle des conditions de potabilisation d'une eau naturelle.

Tableau 6: Rendements d'élimination (R%) des SH (10 mg/l) en eau distillée en fonction du pH

pH	4,6	6,0	7,0	8,7
R%	42,33	31,61	12,0	6,13

A travers ces résultats, nous pouvons constater que la rétention des SH sur la bentonite est influencée par la variation du pH des solutions. En particulier, il est à noter que les rendements augmentent au fur et à mesure que le pH diminue. Ceci peut s'expliquer par une modification, en fonction du pH, de la charge ionique à la surface de l'argile et du degré d'ionisation de l'adsorbât. A

faible pH, les protons  $H^+$  libérés pourront ainsi diminuer la densité de charge induite par les groupements fonctionnels carboxyliques et phénoliques des SH et celle présente à la surface de la bentonite qui se manifeste habituellement sous forme d'un colloïde négatif.

L'effet électrostatique répulsif entre l'argile et le composé organique pourra être notablement amoindri et les SH auront des possibilités de diffusion dans les espaces interlamellaires de l'argile. L'équidistance entre feuillets de la bentonite serait par ailleurs fortement influencée par le pH de la solution (Mortland, 1970).

### III.1.4. Influence de la minéralisation sur l'adsorption des substances humiques

#### III.1.4.1 Rendements d'élimination des SH en fonction des doses de bentonite

En considérant des milieux de dilution de minéralisation différente (eau distillée, eau de Drauh, eau de M'Chounèche), nous pouvons constater, à travers les résultats de la figure 1, un changement appréciable dans les rendements d'élimination des SH.

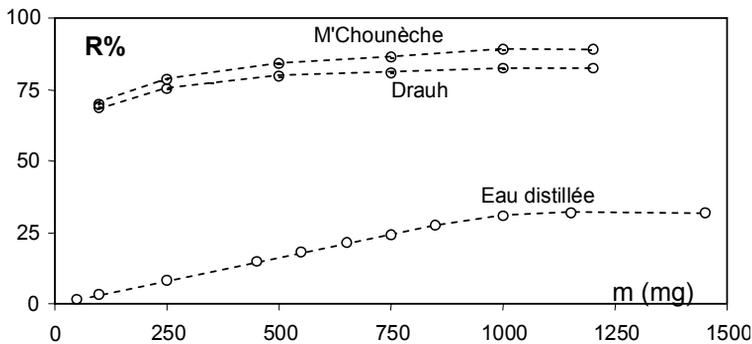


Figure 1: Influence de la masse de bentonite ( $m$ ) sur les rendements d'élimination des SH dans différents milieux de dilution.

L'efficacité de rétention des SH sur la bentonite est nettement améliorée en présence de l'eau de M'Chounèche avec un rendement de 88,90% et de l'eau de Drauh avec 82,38%. L'effet maximum est toutefois atteint pour la même dose de bentonite qu'en eau distillée, soit 1 gramme.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en eau distillée permet de dire que la nature et la quantité des ions minéraux présents dans les milieux de dilution influent directement sur les possibilités d'adsorption des substances humiques sur la bentonite.

Compte tenu des caractéristiques des eaux de Drauh et de M'Chounèche, nous pouvons aussi penser que les ions liés à la dureté totale (calcium, magnésium) ou permanente (chlorures, sulfates) jouent un rôle important dans les mécanismes d'adsorption. La taille des cations et leur tendance à s'hydrater influence largement l'arrangement des molécules d'eau et leur épaisseur.

La mobilité de ces couches d'eau joue sur la possibilité d'approche des SH des sites d'adsorption et elle est favorisée en présence d'ions calcium et magnésium à effet polarisant fort (*Mortland, 1970*).

Concernant la bentonite testée, le cation échangeable prédominant étant le calcium, les molécules d'eau qui leur sont liées pourront facilement être déplacées, ce qui pourra donner lieu à des phénomènes de fixation ou d'échange d'autres ions. Les cations des eaux de dilution peuvent par ailleurs servir de pont entre les particules d'argiles et les SH et la formation de complexes adsorbant-cation-adsorbât entraînera l'augmentation de l'adsorbabilité.

### III.1.4.2 Isothermes d'adsorption

L'exploitation des isothermes relatives aux lois de Freundlich et de Langmuir (tableau 7) permet de constater que ces lois peuvent décrire de façon satisfaisante l'adsorption des SH sur la bentonite testée. Ceci rejoint les résultats de diverses études indiquant que l'adsorption de substances aussi bien minérales, telles les phosphates ou des métaux (*Abdelouahab et al., 1987; Ioannou et al., 1994*) qu'organiques telles les amines, protéines (*Essington, 1994; Marchal et al., 1995*) pouvait être correctement décrite par ces deux types d'isothermes. Les valeurs des constantes de Freundlich et de Langmuir ainsi que celles des coefficients des ajustements linéaires apparaissent sur le tableau 7 et sont en accord avec les résultats de rendements d'élimination des SH. En particulier, le paramètre adimensionnel  $R_L = (1 + bC_0)^{-1}$ , où  $C_0$  est la concentration initiale de SH, permet de confirmer que l'adsorption des SH est globalement favorable sur la bentonite puisqu'il est largement inférieur à 1.

Tableau 7: Constantes de Freundlich et de Langmuir

Eaux de dilution	FREUNDLIC H		Coefficient de corrélation R	LANGMUIR			Coefficient de corrélation R
	n	k		$q_m$ mg/g	b l/mg	$R_L$	
Eau distillée	3,846	1,913	0,997	4,473	0,347	0,224	0,993
Eau Drauh	0,271	1,060	0,996	7,220	0,307	0,245	0,933
Eau M'Chounèche	0,481	6,563	0,993	21,29	0,273	0,273	0,987

Toutefois, des différences de comportement semblent apparaître compte tenu de la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  relative à chaque milieu de dilution. La meilleure capacité d'adsorption est observée lorsque les SH sont dissoutes dans l'eau de M'Chounèche avec  $q_m = 21,30$  mg/g alors qu'elle ne dépasse guère 7,72 mg/g pour l'eau de Drauh.

Ainsi, malgré la légère supériorité de la minéralisation de l'eau de Drauh par rapport à celle de M'Chounèche, une différence appréciable est constatée dans les capacités d'adsorption estimées par la loi de Langmuir. Ceci pourrait s'expliquer par des effets antagonistes de certains ions en solution dont certains

auraient un effet promoteur ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) et d'autres un effet inhibiteur tels les chlorures et les sulfates présents en grande quantité dans l'eau de Drauh.

### III.1.4.3 Cinétiques d'adsorption des substances humiques

L'évolution du rendement d'élimination des SH, en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, est présentée sur la figure 2.

Les courbes obtenues montrent que le processus de rétention des SH se déroule globalement en deux étapes :

- Une étape assez rapide qui se prolonge jusqu'à 2 à 3 heures de réaction.
- Une étape plus lente qui se prolonge jusqu'au temps d'équilibre, soit 6 heures.

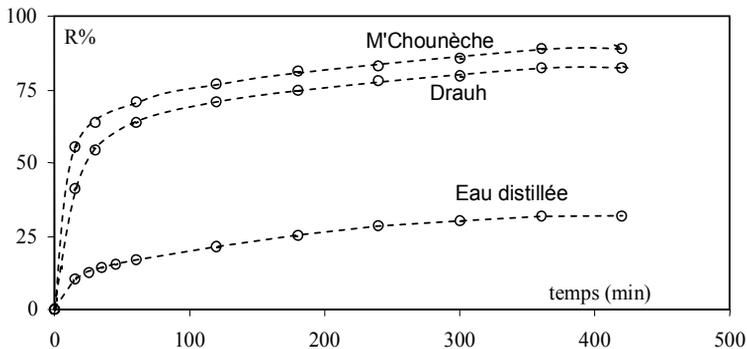


Figure 2 : Influence du temps de contact sur les rendements d'élimination des SH dans différents milieux de dilution.

Ce ralentissement, observé quel que soit le milieu de dilution, peut s'expliquer par l'intervention d'un mécanisme de diffusion intraparticulaire qui constitue généralement l'étape limitante du processus (Robert, 1989). Le phénomène de diffusion des SH entre les feuillets de la bentonite peut être mis en évidence en portant le rapport  $C_t/C_0$  en fonction de la racine carrée du temps (figure 3), où  $C_t$  est la concentration résiduelle des SH au temps  $t$ .

La linéarité observée au cours de la deuxième phase de la réaction est caractéristique de la diffusion au sein de la porosité de l'adsorbant. La pente de chacune des droites conduit à la valeur du coefficient de vitesse de diffusion  $K'$ .

- Eau distillée :  $K' = 0,014 \text{ min}^{-0,5}$ .
- Eau M'Chounèche :  $K' = 0,015 \text{ min}^{-0,5}$ .
- Eau Drauh :  $K' = 0,016 \text{ min}^{-0,5}$ .

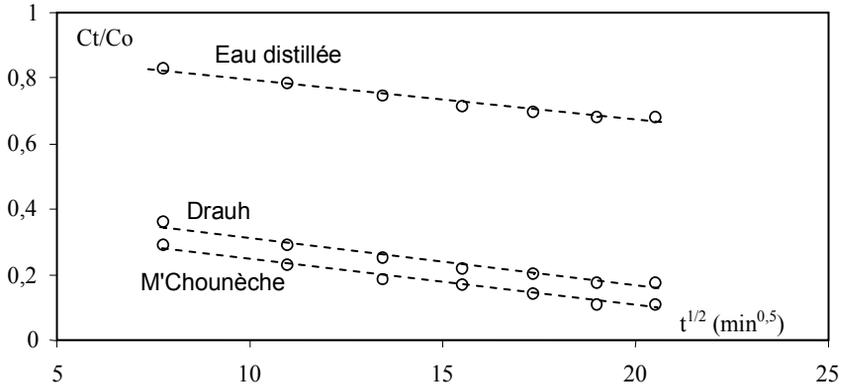


Figure 3: Adsorption-diffusion des SH dans différents milieux de dilution

Ces pentes sont quasiment identiques et pourraient indiquer que la minéralisation de l'eau influe peu sur le mécanisme de diffusion. De ce fait, les différences de rendement d'élimination des SH observées entre eau distillée et eaux minéralisées seraient plutôt liées à la phase rapide de la réaction.

Des mécanismes impliquant des phénomènes de surface (pontage, complexation, interactions électrostatiques,...) seraient ainsi favorisés grâce à la présence d'ions minéraux augmentant l'affinité entre les SH et la surface de la bentonite.

#### IV. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'étudier les possibilités d'adsorption sur la bentonite de substances humiques représentées par un humate de sodium.

L'efficacité du procédé s'est avérée variable selon la teneur en substances humiques et la masse de la bentonite introduite. En milieu aqueux distillé et à un pH voisin de 6, les résultats ont montré des possibilités d'élimination des SH assez médiocres. Un milieu acide favoriserait cependant une meilleure rétention des SH.

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu et notamment sa minéralisation semblent par contre déterminants dans l'optimisation de l'élimination des SH par rétention sur la bentonite testée.

La nature des ions en présence et leurs proportions relatives peuvent influencer directement sur le processus d'adsorption. Les cations divalents (calcium et magnésium) pourraient ainsi avoir un rôle promoteur dans l'élimination des SH en facilitant la formation de complexes ou en créant des effets de pontage. Ces phénomènes de surface se produiraient essentiellement durant la première phase, plus rapide, de la réaction compte tenu des cinétiques observées.

Des études complémentaires s'avèrent nécessaires afin de développer tous ces aspects et de déterminer les conditions optimales de l'utilisation de la bentonite dans les installations de production d'eau potable.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- ABDELOUAHAB, C., AÏT AMAR, H., GAÏD, A. (1987), Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Rev.Int.Sci. de l'eau*, 3, 33-40.
- ACHOUR, S., MOUSSAOUI, K. (1993), The chlorination of algerian surface waters and its incidence on the formation of halogenated organic compounds, *Envir.Technol.*, 15, 885-890.
- ACHOUR, S. (1996), Formation de composés organohalogénés au cours de la chloration de substances humiques, 2<sup>ème</sup> séminaire national sur l'hydraulique, Biskra, Algérie.
- ACHOUR, S. (1997), Optimisation des étapes de clarification au cours du traitement des eaux de surface algériennes, *Trib. de l'eau*, 50 (3), 35-39.
- BOUANGA, F., DE LAAT, J., DORE, M. (1986), Mode d'élimination de composés organiques polaires par une alumine activée en milieu aqueux. Comparaison avec le charbon actif, *Envir. Technol. Lett.*, 5, 239-254.
- DORE, M. (1989), Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed. Tech. et Doc., Lavoisier, Paris.
- ENOF (1997), Rapport d'analyse de la bentonite de M'Zila, Mostaghanem, Laboratoire Enof.
- ESSINGTON, M.E. (1994), Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, *Soil Science*, 158 (3), 181-188.
- IOANNOU, A., DIMIRKOU, A. DOULA, M. (1994), Phosphate sorption by calcium-bentonite as described by commonly used isotherms, *commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, 25 (13), 2299-2312.
- JEKEL, M.R. (1986), The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances, *Wat. Res.*, 20 (12), 1543-1554.
- LEBRERE, S., MAURO-HUN, O. (1994), Une nouvelle dimension pour l'adsorption: les résines super-adsorbantes, *l'Eau-L'Ind. Les Nuis.*, 175, 31-33.
- LECLOIREC, P. (1985), Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réacteurs biotiques et abiotiques, Thèse Doctorat Es. Sci. physiques, Université de Rennes, France.
- LUND, E., NISSEN, B. (1986), Low technology water purification by bentonite clay flocculation as performed in sudanese villages, *Wat. Res.*, 20 (1), 37-43.
- MARCHAL, R., BARRET, J. MAUJEAU, A. (1995), Relations entre les caractéristiques physico-chimiques d'une bentonite et son pouvoir d'adsorption, *Jour. Sci. de la Vigne et du Vin*, 29 (1), 27-42.
- MAZET, M., ANGBO, L., SERPAUD, B. (1990), Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxyde d'aluminium préformés, *Wat. Res.*, 24 (12), 1509-1518.
- MEIER, J.R. (1988), Genotoxic activity of organic chemicals in drinking water, *Mutation Res.*, 196, 211-245.
- MORTLAND, M.M. (1970), Clay organic complexes and interactions, *Advan. Agron.*, 22-75.
- ROBERT, L. (1989), *Traité Génie et procédés chimiques – opérations unitaires*, Ed. Tech. de l'Ing., Paris.
- SEGHAIRI, N. (1998), Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra.