



EFFET DE L'ACTIVATION CHIMIQUE DE LA BENTONITE SUR L'ADSORPTION DE SUBSTANCES HUMIQUES EN EAUX DE MINERALISATION VARIABLE

N. SEGHAIRI, M. KOUSSA, S. ACHOUR

Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface LARHYSS

Faculté des Sciences et des Sciences de l'Ingénieur, Université de Biskra

B.P. 145, R.P, 07000, Biskra, Algérie

Info@larhyss.net, Info@larhyss.org, Tel/Fax : (+213) 33 74 08 54

I. INTRODUCTION

La présence des matières organiques d'origine naturelle est la caractéristique des eaux de surface. Les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent généralement la catégorie la plus importante dans ces eaux et à des concentrations supérieures à 1 mg/l (THURMAN, 1985). Leur présence doit toujours être prise en considération car elles peuvent détériorer la qualité organoleptique de l'eau et conduisent par chloration à des composés organohalogénés souvent toxiques (MEIER, 1988; ACHOUR et GUERGAZI, 2002). Les procédés d'adsorption tendent à se développer rapidement et sont de plus en plus utilisés pour l'élimination de composés organiques dissous, voire semi- colloïdaux.

Les adsorbants peuvent se présenter soit sous forme de produits finement pulvérisés utilisables pour traiter l'eau dans un clarificateur ou en amont d'un filtre, sous forme de granulés. Le plus courant est le charbon actif utilisé aussi bien sous forme de granulé que de poudre. En pratique, il reste un adsorbant de choix pour son efficacité. Cependant, il présente l'inconvénient de présenter une performance limitée face aux composés polaires et nécessite une régénération complexe et coûteuse (LE CLOIREC, 1985).

Au cours de cette étude, nous testerons donc comme matériau adsorbant, la bentonite dont le constituant majoritaire est la montmorillonite, et est largement disponible dans les gisements de l'ouest algérien. Les travaux réalisés jusqu'à présent (ESSINGTON, 1994; FERRANDON, 1998; SEGHAIRI, 1998) montrent que cette argile possède, à l'état brut, des propriétés adsorbantes vis-à-vis de diverses structures organiques.

L'objectif de cette étude est donc d'améliorer le pouvoir adsorbant de la bentonite par activation chimique en testant des temps et des taux d'activation (masse d'acide/ masse de bentonite) variables. Les essais sont effectués en batch et portent sur des substances humiques (humate de sodium) dissoutes dans des eaux de force ionique variable (eau distillée et eaux de sources de forage du sud algérien). La variation de paramètres tels la masse de bentonite introduite et le temps de réaction permettent une meilleure compréhension des mécanismes de la réaction d'adsorption des substances humiques. Les résultats obtenus avec la bentonite activée sont systématiquement comparés à ceux obtenus par adsorption sur la bentonite brute, non modifiée. Par ailleurs, les eaux du sud algérien et en particulier celles du Sahara septentrional sont caractérisées par une minéralisation totale importante et une dureté excessive (ACHOUR, 1990). Nous avons donc accordé un intérêt particulier à l'incidence de la minéralisation des eaux sur la réaction d'adsorption des substances humiques.

II. PROCEDURE EXPERIMENTALE

II.1 Description du procédé d'activation

II.1.1 Caractéristiques de la bentonite brute

Nous avons travaillé avec la bentonite de Mostaghanem du gisement de M'Zila, en nous basant sur les caractéristiques déterminées par le laboratoire des analyses de la bentonite de l'unité (ENOF) de Mostaghanem. Les caractéristiques physico-chimiques (tableau 1) et minéralogiques (tableau 2), font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite. Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium, elle est donc calcique.

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite (ENOF, 1997)

Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			Na/Ca
		Ca	Mg	Na	
65	9,0	43,6	4,8	25,2	0,58

Tableau 2 : Caractéristiques minéralogiques de la bentonite (ENOF,1997)

Identification des minéraux			
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths	Biotites
45 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %	8 à 10 %

II.1.2 Activation de la bentonite

Dans un réacteur de 500cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre, on introduit la bentonite sèche, puis la solution d'acide sulfurique. Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation, au moyen d'un bain- marie. L'attaque est en outre maintenue sous agitation constante. Le temps de contact est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100 °C. La bentonite activée est par la suite filtrée, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à disparition complète des traces de l'acide. Le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus la réaction des sulfates avec le chlorure de baryum. La bentonite, débarrassée des ions sulfates est alors séchée à 105 à 110 °C, puis broyée et tamisée.

II.2 Caractéristiques des substances humiques

Les essais ont été effectués sur un humate de sodium 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'absorbance à une longueur d'onde de 270 nm (Spectrophotomètre Light Wave WPA). 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

La solution mère des SH est préparée à raison de 100 mg/l. les milieux de dilution sont d'une part l'eau distillée (pH = 6.8 ; conductivité de 3 $\mu\text{s/cm}$) et d'autre part trois eaux de source exemptes initialement de toute matière organique. Les principaux paramètres physico- chimiques relatifs à la qualité de ces eaux (Sidi Khelil, M'chounèche et eau de Biskra) apparaissent dans le

tableau 4. Le dosage des paramètres physico- chimiques de qualité est réalisé selon les méthodes analytiques standard (RODIER, 1984).

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de dilution

Paramètres	Eau Sidi Khelil	Eau de M'chounèche	Eau de Biskra
pH	7,90	8,05	7,53
Conductivité (μ s/cm)	1680	1750	4910
TAC (°F)	10,20	15	21
TH (°F)	151	116	222
Ca ⁺² (mg/l)	352	152	736
Mg ⁺² (mg/l)	151,20	187,20	91,20
Cl ⁻ (mg/l)	1278	710	1419,56
SO ₄ ⁻² (mg/l)	870	400	570

II.4 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique. L'évolution du rendement d'élimination est suivie par le paramètre $R=(1-C_e/C_0)$ avec C_0 la concentration initiale en SH (mg/l) et C_e la concentration des SH à l'équilibre (mg/l). L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de SH (10 mg/l) avec des quantités croissantes de bentonite dans des bechers d'un 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 30 minutes.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

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

III.1.1 Détermination des conditions optimales d'activation de la bentonite de Mostaghanem

Pour chacun des paramètres d'activation étudiés (rapport massique et temps de l'activation), nous avons déterminé le point où le taux des SH adsorbé est maximum. Pour ce faire, nous avons adopté pour les trois rapports 0,2, 0,4 et 0,6 les temps d'activation de 15 minutes, 30 minutes, une heure et 3 heures. Les résultats obtenus (tableau 5) montrent que les rendements d'élimination des SH

changent avec la masse de bentonite activée mise en jeu et avec le temps d'activation. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un rapport acide/bentonite égal à 0,2 et un temps d'activation d'une heure.

Tableau 5 : Détermination des conditions optimales d'activation de la bentonite de Mostaghanem

Bentonite	Masse de bentonite (mg)	Temps d'activation (minutes)	Rendements (%) d'élimination des substances humiques
Brute	500	0	22
Activée H ₂ SO ₄ /Bentonite= 0,2	500	60	89
Activée H ₂ SO ₄ /Bentonite= 0,4	1000	30	50
Activée H ₂ SO ₄ /Bentonite=0,6	1000	15	27

Des différences notables sont observées entre les rendements d'élimination des substances humiques en présence d'une bentonite brute (22% d'élimination pour une dose optimale de 500 mg/l de bentonite) et ceux relatifs à la bentonite activée (plus de 89% à l'optimum). Elles mettent en évidence l'influence bénéfique du traitement chimique de la bentonite vis-à-vis de la rétention des SH. Cette amélioration des rendements peut être justifiée par les transformations que peut provoquer l'attaque acide concernant les caractéristiques de la bentonite (formation de bentonite H⁺).

III.1.2 Détermination des isothermes d'adsorption

L'exploitation des résultats de chaque cas (bentonite brute et activée) par les lois de Freundlich et de Langmuir et la détermination des capacités ultimes d'adsorption est présentée sur le tableau 6 et les figures 1 et 2 pour le rapport 0,2. Rappelons que ces lois s'expriment par (LEGUBE, 1996).

Loi de Freundlich :

$$q = \frac{x}{m} = kC_e^{1/n}$$

où k et n sont des constantes.

Loi de Langmuir

$$q = \frac{x}{m} = q_m \times \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

où : q_m est la capacité ultime d'adsorption

b : constante liée à l'équilibre de l'adsorption

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre

Tableau 6 : Constantes de Freundlich et de Langmuir pour les bentonites brute et activées

Bentonite	Freundlich		coefficient de corrélation	Langmuir		coefficient de corrélation
	n	k		q_m mg/g	b l/mg	
Bentonite brute	0,153	$1,38 \cdot 10^{-5}$	0,96	1,15	0,099	0,91
Bentonite activée $H_2SO_4/B=0,2$ $T_a=1$ heure	5,160	1,086	0,99	27,69	1,644	0,97
Bentonite activée $H_2SO_4/B=0,4$ $T_a=30$ minutes	0,116	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0,98	1,93	0,149	0,95
Bentonite activée $H_2SO_4/B=0,6$ $T_a=15$ minutes	0,178	$2,43 \cdot 10^{-5}$	0,99	1,36	0,098	0,97

Des différences de comportement semblent apparaître compte tenu de la capacité maximale d'adsorption q_m relative à chaque cas. La meilleure capacité d'adsorption est observée sur la bentonite activée avec un rapport égal à 0,2 et qui est de l'ordre de 27,69 mg/g, alors qu'elle ne dépasse guère 1,15 mg/g pour la bentonite brute. Ceci rejoint les résultats se rapportant aux rendements obtenus pour les mêmes conditions. Les argiles sont souvent considérées comme ayant des surfaces hétérogènes et leurs sites d'adsorption ne sont pas énergétiquement homogènes. Toutefois, nous avons pu observer que l'isotherme expérimentale pouvait être linéarisée selon la loi de Langmuir.

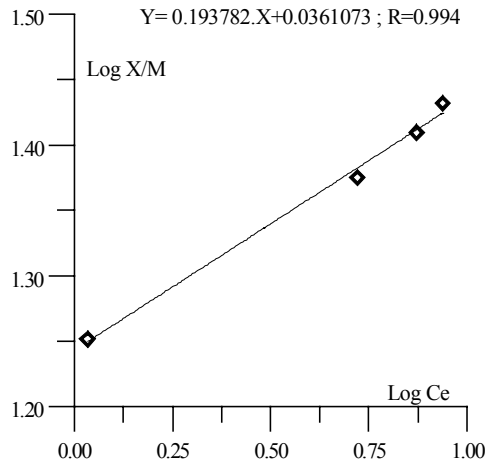


Fig.1 : Isotherme de Freundlich des substances Humiques sur bentonite activée en eau distillée $H_2SO_4/B = 0,2$

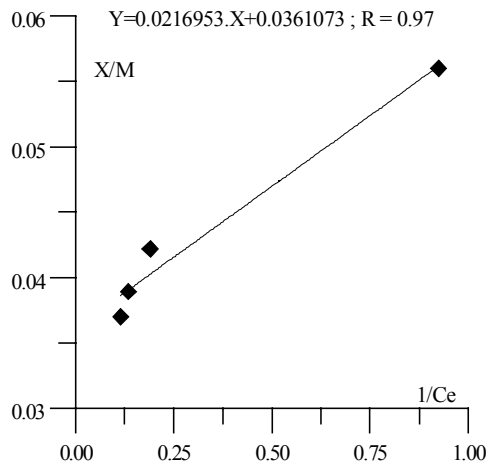


Fig.2 : Isotherme de Langmuir des substances humiques sur bentonite activée en eau distillée $H_2SO_4/B = 0,2$

III.2 Effet de la minéralisation des eaux sur les rendements d'élimination des substances humiques

Les essais ont pour objectif de tester l'impact des sels minéraux présents dans les eaux de dilution des substances humiques (eau de Sidi Khelil, M'chounèche et de Biskra), ceci par rapport au pouvoir adsorbant de chacune des bentonites brute et activée. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 3 et 4.

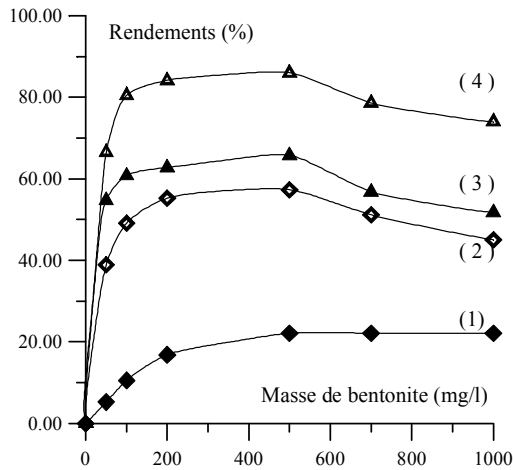


Fig.3 : rendements d'élimination des substances humiques sur une bentonite brute sur des eaux de minéralisation variable (1) Eau distillée, (2) Eau Sidi Khelil, (3) Eau M'Chounèche, (4) Eau Biskra

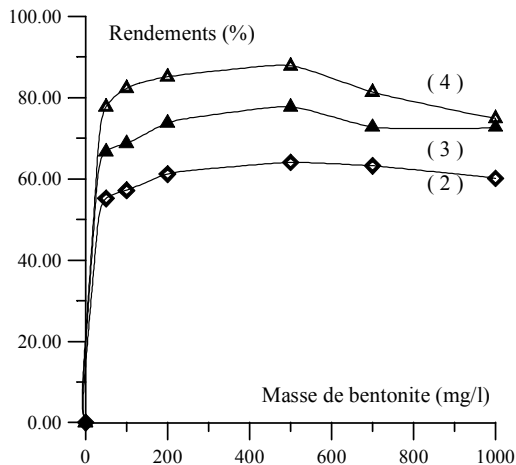


Fig. 4 : Rendements d'élimination des substances humiques sur une bentonite activée sur des eaux de minéralisation variable (2) Eau Sidi Khelil, (3) Eau M'Chounèche, (4) Eau Biskra

Le comportement des substances humiques vis-à-vis de la bentonite a varié selon la nature de la bentonite (brute ou activée) et selon celle du milieu aqueux (eau distillée ou eau naturelle minéralisée).

a) *En présence d'une bentonite brute non traitée*

La minéralisation des eaux de dilution améliore de façon évidente la fixation des substances humiques sur l'argile. Ainsi, pour la même dose optimale de bentonite, les rendements augmentent de 22% dans le cas de l'eau distillée à 86% pour l'eau la plus minéralisée (eau de Biskra). La composante minérale de ces eaux et notamment la dureté pourrait favoriser un effet de pontage entre les substances humiques et les sites généralement négatifs de la bentonite brute.

b) *En présence d'une bentonite activée*

Lorsque la bentonite est activée, nous observons également une amélioration des rendements d'élimination des substances humiques pour chaque eau de dilution. Cependant, la minéralisation présente dans ces eaux semble diminuer l'affinité de la bentonite brute/bentonite activée. L'augmentation des rendements est moins remarquable en eaux minéralisées qu'en eau distillée. Les modifications de structure de l'argile activée ont probablement induit d'autres interactions avec les constituants minéraux des eaux. En particulier, des composés tels les sulfates et les chlorures, présents en fortes concentrations dans les eaux testées, pourraient entrer en compétition avec les substances humiques pour les sites d'adsorption sur la bentonite activée.

La minéralisation du milieu de dilution des substances humiques, et notamment la nature et les proportions relatives en certains éléments minéraux, pourrait donc être déterminante pour l'optimisation de l'adsorption des substances humiques sur une bentonite activée.

III.3 Cinétiques d'adsorption des SH sur des eaux de minéralisation variable

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la teneur des SH restant en solution. Les résultats sont donnés sur les figures 5 et 6. Les courbes exprimant la cinétique de la fixation des SH sur la bentonite activée, montrent qu'au bout de 6 heures, l'équilibre est atteint. L'étude des cinétiques d'adsorption a montré également que les mécanismes de fixation des SH pouvaient notablement varier par le fait de l'activation de la bentonite. En particulier, des phénomènes de complexation ou d'échanges ioniques en surface pourraient se prolonger compétitivement à la phase de diffusion du composé organique entre les feuillets de l'argile.

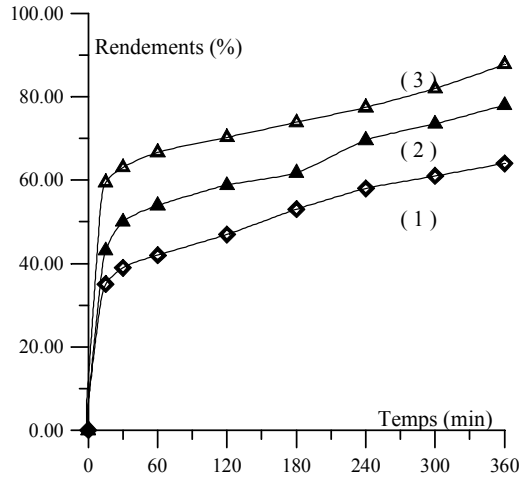


Fig. 5 : Influence du temps de contact sur les rendements d'élimination des substances humiques dans différents milieux de dilution (1) Eau de Sidi Khelil, (2) Eau de M'Chounèche, (3) Eau de Biskra

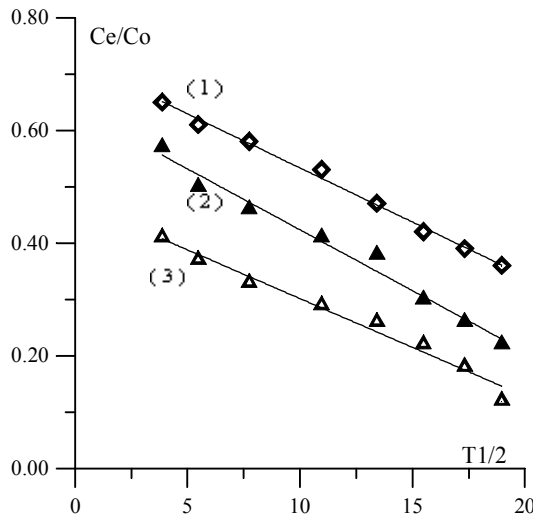


Fig.6 : Adsorption-diffusion des substances humiques dans différents milieux de dilution. (1) Eau de Sidi Khelil, (2) Eau de M'Chounèche, (3) Eau de Biskra

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 de Sidi Khelil : $K' = 0,019 \text{ min}^{-0,5}$
- Eau de M'chouneche : $K' = 0,021 \text{ min}^{-0,5}$
- Eau de Biskra : $K' = 0,017 \text{ min}^{-0,5}$

Ces pentes sont quasiment identiques et pourraient indiquer que la minéralisation de l'eau influe peu sur le mécanisme de diffusion.

IV. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'étudier l'effet de la minéralisation totale sur l'adsorption des substances humiques sur une bentonite brute et activée. Nos essais ont eu pour but de tester d'une part le pouvoir adsorbant de la bentonite brute et d'autre part d'améliorer les performances de cette argile, après traitement à l'acide sulfurique. Différentes conditions d'activation ont été appliquées et ont porté plus spécialement sur la variation du taux massique acide/bentonite et celle du temps d'activation. Les meilleurs résultats concernant l'élimination des SH en eau distillée ont été obtenus avec un rapport égal à 0,2 et pour un temps d'activation d'une heure. L'efficacité de cette activation et l'accroissement de la capacité d'adsorption de la bentonite sont clairement apparus grâce à l'exploitation des isothermes de Freundlich et de Langmuir. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu et notamment sa minéralisation semblent 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.

MOTS CLES : Substances humiques, bentonite, adsorption, activation, minéralisation

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACHOUR S. , GUERGAZI S. (2002). Incidence de la minéralisation des eaux algériennes sur la réactivité de composés organiques vis-à-vis du chlore, *Rev. Sci. Eau*, 15, 3, 649-668.
- ACHOUR S. (1990). La qualité des eaux du Sahara septentrional : Etude de l'excès en fluor, *Tribune de l'Eau*, 42, 542, 53-57.
- ACHOUR S. (1996), Formation de composés organohalogénés au cours de la chloration de substances humiques, 2^{ème} séminaire national sur l'hydraulique, Biskra, Algérie.
- ENOF (1997). Rapport du laboratoire de Mostaghanem, Entreprise Nationale des produits miniers non-férreux et des substances utiles .
- ESSINGTON M.E. (1994). Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite, *Soil Sciences*, 3, 181-188.

- FERRANDON O., MAS G., WAIS MOSSA M.T. (1998). Utilisation des argiles en dépollution des eaux, *Tribune de l'Eau*, 526, 6, 25-34.
- LE CLOIREC P. (1985). Etude des interactions soluté – charbon actif – Modélisation de réacteurs biotiques, Thèse de Doctorat Es-Sciences physiques, ENSC. Rennes, France.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- MEIER J. R. (1988). Genotoxic activity of organic chemicals in drinking waters, *Mutat. Res.* , 196, 211-245.
- RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau ; Eaux naturelles, Eaux résiduares, Eaux de mer, 7^{ème} édition, Ed Dunod, Paris.
- SEGHAIRI N. (1998). Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra.
- THURMAN E.M. (1985). Developments in biogeochemistry : Organic Geochemistry of Natural Waters, M. N JHOFF, Dr W.junk Publishers.