

Adsorption du pentachlorophenol sur divers matériaux : Influence de co-adsorbats organiques (Substances humiques et lindane)

Removal of pentachlorophenol by adsorption onto various materials : The effect of organic co-adsorbates (Humic substances and lindane)

B. FABRE¹, J. AYELE¹, M. MAZET¹, P. LAFRANCE²

RÉSUMÉ

Nous avons réalisé, pour de faibles concentrations, l'étude de l'adsorption d'un pesticide le pentachlorophénol, sur plusieurs matériaux adsorbants : le charbon actif, la kaolinite et la bentone. Les résultats montrent que l'adsorption du pentachlorophénol sur la kaolinite reste négligeable tandis que la bentone SD-3 (argile traitée) permet d'obtenir des résultats intéressants avec toutefois une capacité maximale d'adsorption 10 à 100 fois plus faible que celle du charbon actif. Le charbon actif reste le meilleur matériau adsorbant pour le pentachlorophénol. La solubilité de ce composé étant très variable en fonction du pH du milieu on constate que l'adsorption du pentachlorophénol-pentachlorophénate (5 mg.l^{-1}) diminue pour des valeurs de pH supérieures au pKa du couple acide-base que nous avons déterminé expérimentalement, égal à $5,9 \pm 0,1$. L'adsorption du pentachlorophénol n'est pas affectée par la présence d'acides humiques (obtenus à partir de substances commerciales) utilisés comme coadsorbats (10 mg.l^{-1}) alors que les acides fulviques (20 mg.l^{-1}) extraits de sols semblent provoquer une promotion de l'adsorption. On observe d'autre part que le pentachlorophénol n'affecte pas l'adsorption des acides humiques mais augmente légèrement celle des acides fulviques. Ces remarques suggèrent la possible formation d'un « complexe » acides fulviques-pentachlorophénol. Lorsqu'on utilise le lindane, pesticide hydrophobe comme coadsorbant ($0,65 \text{ mg.l}^{-1}$), on observe encore d'une façon systématique pour tous les nombreux essais une légère promotion de l'adsorption.

Mots clés : *Pentachlorophénol, adsorption, charbon actif en poudre, bentone SD-3, acides humiques, acides fulviques, lindane.*

SUMMARY

Adsorption studies for the removal of the pesticide pentachlorophenol found in a number of water supplies (BELAMIE and GIROUD, 1986) were carried out

1. Laboratoire de génie chimique traitement des eaux, Faculté des sciences, Université de Limoges, 123, Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France.
2. INRS Eau, Université du Québec, 2700, rue Einstein, CP 7500, Ste Foy Québec, Canada, G1V 4C7.

using various materials including kaolinite, bentone SD-3 and powdered activated carbon (WEBER and GOULD, 1966 ; WEBER and JODELHAY, 1985). It was found that adsorption on kaolinite was negligible, whereas bentone SD-3 presented an adsorption efficiency from 10 to 100-fold less than equivalent quantities of powdered activated carbon (LOTSE *et al.*, 1968 ; SHAROM *et al.*, 1980). The effect of the pH on the removal of pentachlorophenol by activated carbon was studied. The removal efficiency of pentachlorophenol by activated carbon is better in acidic media. A clear dependence of adsorption on the pH appeared to be the result of a marked variation of the pesticide solubility as a function of the pH (*fig. 3*). Adsorption of pentachlorophenol/phenate (5mg.l^{-1}) diminishes markedly at pH values above the pKa of this weak acid (that we found equal to $5,9 \pm 0,1$) when the pentachlorophenol exists almost entirely in ionic form in aqueous solution, and is enhanced at low pH when the percentage of molecular species (whose concentration can be determined from pKa value) becomes significant (WARD and GETZEN, 1970). These remarks and the adsorptive capacities ($163\text{ mg.g}^{-1} = 0,6\text{ mmol.g}^{-1}$ at pH = 5,2 and $79\text{ mg.g}^{-1} = 0,3\text{ mmol.g}^{-1}$ at pH = 12,7), suggest a $\pi-\pi$ interaction between pentachlorophenol and activated carbon which seems to be confirmed by the results with bentone SD-3 (tables 1 to 4), and the values of the electrokinetic potential of these materials. This study emphasizes the effect of organic coadsorbates (e.g., dissolved humic substances and the pesticide lindane) on the adsorption capacity of activated carbon for pentachlorophenol. Two different natural organic matters were studied as coadsorbates : purified humic acids from a commercial source (at 10 mg.l^{-1}) and fulvic acids extracted from a top soil horizon (at 20 mg.l^{-1}) (SCHNITZER and SKINNER, 1963 ; THURMAN and MALCOLM, 1981). Pentachlorophenol adsorption was not affected by humic acids, whereas an increase of adsorption seemed to be observed in the presence of fulvic acids (*fig. 6*). Pentachlorophenol does not affect the adsorption of humic acids, but improves slightly the removal of fulvic acids. This suggests an association between the two kinds of organic compounds (WERSHAW *et al.*, 1969 ; KHAN, 1972 ; OGNER and SCHNITZER, 1970), the resulting « complex », fulvic acids/pentachlorophenol, being more adsorbed than the compounds themselves. The coadsorbate lindane ($0,65\text{ mg.l}^{-1}$) which is easily adsorbed by activated carbon (GOMELLA and BELLE, 1975...) seemed also to improve slightly the removal efficiency of pentachlorophenol by activated carbon (*fig. 7*).

Key words : Pentachlorophenol, adsorption, activated carbon, bentone SD-3, humic acids, fulvic acids, lindane.

INTRODUCTION

Les pesticides sont des substances chimiques utilisées pour éliminer les organismes nuisibles à la santé ou aux ressources animales et végétales nécessaires à l'alimentation. Ils regroupent des substances d'origines très diverses, minérales, organiques, naturelles ou de synthèse et voient leur usage se développer de plus en plus, non seulement pour l'agriculture mais aussi dans l'industrie pour la protection des matériaux.

Ces produits véhiculés par les eaux, outre leur toxicité sur la faune aquatique, sur l'homme et les animaux, présentent la particularité de pouvoir

s'accumuler notamment dans les écosystèmes aquatiques dont ils sont l'un des polluants majeurs.

Si l'évaluation de la qualité des eaux doit prendre en compte la teneur globale en micropolluants (hydrocarbures, biphényles polychlorés...), la concentration en pesticides demeure l'un des facteurs principaux de cette qualité et leur élimination doit être la plus totale possible dans l'eau de consommation. Ainsi lors du traitement de l'eau naturelle pour la production d'eau potable, l'élimination des micropolluants organiques tels que les pesticides se réalise par les traitements classiques habituels (floculation, ozonation, ...) et notamment par adsorption sur charbon actif (WEBER et GOULD, 1966).

Cette adsorption est très rapide et pour les concentrations de pesticides habituellement trouvées dans les eaux, de faibles quantités de charbon suffisent (GOMELLA et BELLE, 1975). Bien que d'autres milieux adsorbants puissent être également utilisés pour cette élimination (sable, sédiments...), le charbon actif reste le plus efficace et le plus utilisé (LOTSE *et al.*, 1968 ; SHAROM *et al.*, 1980).

Plusieurs auteurs ont mis en évidence la possibilité d'association de certains micropolluants hydrophobes avec les substances organiques naturelles (WERSHAW *et al.*, 1969 ; OGNER et SCHNITZER, 1970 ; KHAN, 1972). Cette association dépend fortement de l'origine des substances organiques naturelles et entraîne une augmentation de la solubilité de certains pesticides dans les eaux naturelles (CARTER et SUFFET, 1983 ; CHIOU *et al.*, 1986 ; CHIOU *et al.*, 1987).

Dans la chaîne de traitement des eaux, les substances humiques dissoutes, précurseurs de trihalométhanes, doivent être éliminées notamment avant la chloration (BEN AMOR *et al.*, 1987) par coagulation-floculation-décantation et adsorption sur charbon actif (WEBER et JODELLAH, 1985) et dans ce cas elles peuvent modifier l'adsorption simultanée des pesticides présents.

Nous avons étudié dans ce travail, le comportement d'adsorption d'un pesticide hydrophobe, le pentachlorophénol (PCP) surtout utilisé dans l'industrie de traitement du bois et susceptible d'être retrouvé en quantité significative dans les eaux (10 à 15 % des cas de pollution des eaux de 1972 à 1984 ; BELAMIE et GIROUD, 1986).

Après avoir déterminé les possibilités d'élimination du PCP sur différents matériaux adsorbants (charbon actif, argiles...) en fonction notamment du pH du milieu (WARD et GETZEN, 1970), nous avons examiné l'influence des substances humiques dissoutes et du lindane sur l'adsorption du PCP. Le lindane (HCH) présente la particularité de s'adsorber très rapidement sur le charbon actif (LOTSE *et al.*, 1968 ; GOMELLA et BELLE, 1975 ; SHAROM *et al.*, 1980...) et reste actuellement un important contaminant potentiel des eaux souterraines.

PRODUITS ET MÉTHODES

Pesticides

Le pentachlorophénol (PCP) utilisé (C_6Cl_5OH) est un produit commercial Merck : (n° 807042, 95 % de pureté) ou Aldrich (P 260-4, 99 % de pureté). La solubilité du PCP dans l'eau sera déterminée ultérieurement lors des études de l'adsorption. Le lindane utilisé est un produit Merck (N° 820628, 98 % de pureté). La solubilité du lindane dans l'eau a été déterminée au laboratoire à l'aide du lindane marqué ^{14}C de Amersham. Nous avons utilisé une concentration en lindane inférieure à 1 mg.l^{-1} qui est nettement inférieure à la solubilité limite déterminée au laboratoire ($1,5 \text{ mg.l}^{-1}$).

Le pentachlorophénol est dosé selon deux techniques différentes :

– par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 215 nm (maximum du spectre d'absorption du produit dans l'eau) à l'aide d'un appareil Shimadzu UV 160 (précision 2 % et détection limite $0,005 \text{ mg.l}^{-1}$) ;

– par chromatographie liquide haute pression (CLHP). L'appareillage (HITACHI) est constitué d'une pompe 655 A12, d'un spectrophotomètre UV-visible LC 313 employé comme détecteur (215 nm), d'un enregistreur D 2000. La séparation s'effectue sur colonne de silice greffée octadécyle, $5 \mu\text{m}$ -25 cm. La phase éluante est un mélange eau distillée/méthanol (85/15) à $0,9 \text{ ml min}^{-1}$ sous $20 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ (0,02 unités d'absorbance pour $20 \mu\text{l}$ injectés à 5 mg.l^{-1} de PCP) (précision 5 %, détection limite $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$).

Toutes les solutions aqueuses ainsi que le solvant sont filtrés sur membranes Sartorius $0,45 \mu\text{m}$ et dégazés sous vide.

Acides humiques et fulviques

Les substances humiques utilisées ont des origines différentes :

Les acides humiques (AH) sont obtenus à partir des substances commerciales Aldrich selon les méthodes de séparation classiques basées sur les différences de solubilité (SCHNITZER et KHAN, 1978 ; THURMAN et MALCOLM, 1981). Ces composés étant insolubles en milieu acide, il est nécessaire de préparer les solutions à des pH voisins de 7. Les acides humiques purifiés ont des pourcentages massiques en carbone, hydrogène, azote et en cendres respectivement de 51-52 ; 4,0 ; 0,7 et 2,8 : leur acidité totale est de $6,4 \text{ méq.g}^{-1}$.

Les acides fulviques (AF) proviennent du Département Chimie de l'Université de Concordia, Montréal, Canada, extraits de l'horizon Bh d'un sol podzol Armadale (SCHNITZER et SKINNER, 1963) et sont utilisés comme composé de référence par Agriculture Canada. Le sol est d'abord traité avec NaOH 0,5 N, centrifugé, puis le surnageant traité avec HCl (pH = 3) afin de précipiter les acides humiques qui sont récupérés par filtration. Ces composés utilisés pour réaliser des essais en milieu acide ou basique ont des pourcentages en carbone, hydrogène et en cendres respectivement de 51, 5,0 et 2,8 : leur acidité totale est de $7,5 \text{ méq.g}^{-1}$.

Les substances humiques (AH et AF) absorbent en UV à la longueur d'onde à laquelle on dose le PCP (215 nm). Aussi, pour chaque solution analysée, il est nécessaire de réaliser un témoin et d'éliminer l'absorbance correspondant à la quantité de substances humiques présente en solution.

Cette quantité en SH est déterminée au préalable à 270 nm, longueur d'onde pour laquelle il n'y a pas d'interférences dues au PCP. Il a été vérifié que pour les SH employées, le dosage de leurs concentrations résiduelles au cours de l'adsorption sur CAP, ne dépend pas de la longueur d'onde considérée.

Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants utilisés sont :

– le charbon actif de marque Chemviron F400, en grains, de surface spécifique d'environ $1200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est broyé, tamisé pour une granulométrie inférieure à $50 \mu\text{m}$, puis lavé pendant 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique 1 N. Après filtration et rinçage à l'eau distillée jusqu'à pH constant, il est séché à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante puis conservé dans des flacons fermés ;

– la kaolinite (fournie par la société KPCL de Limoges, France) est un phyllosilicate de masse molaire 258, de densité $2,4$ à $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ et de dureté 2 à 2,5 ;

– la bentone SD-3 (NL chemicals, Société Industrielle du Titane-France) est un additif rhéologique à base d'argile organophile type smectite (hectorite) utilisée dans la fabrication des peintures industrielles. La taille des particules à l'état dispersé est inférieure à $1 \mu\text{m}$, la densité est de $1,6 \text{ g.cm}^{-3}$ et la densité apparente de $0,305 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les essais d'adsorption du PCP seul ou en présence des coadsorbats (substances humiques ou lindane) sont réalisés en réacteur discontinu : des volumes de 100 à 500 ml de solutions préparées dans l'eau distillée sont agités (agitation magnétique) à l'abri de l'air et de la lumière à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) pendant un temps correspondant à l'obtention de l'équilibre de l'adsorption en présence de quantités variables d'adsorbants. Des aliquots sont prélevés à des temps déterminés et filtrés sur membrane $0,2 \mu\text{m}$. Le filtrat est ensuite analysé par absorbance UV à 215 nm ou par CLHP pour déterminer la concentration résiduelle en PCP.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1- Évaluation de la solubilité du PCP

Des essais de solubilisation à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ du PCP dans l'eau distillée montrent que cette solubilisation est très lente (fig. 1). Après une semaine, il n'y a plus de variation de l'absorbance de la solution. La quantité de PCP dans l'eau est alors de $7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ pour un pH de 5,2.

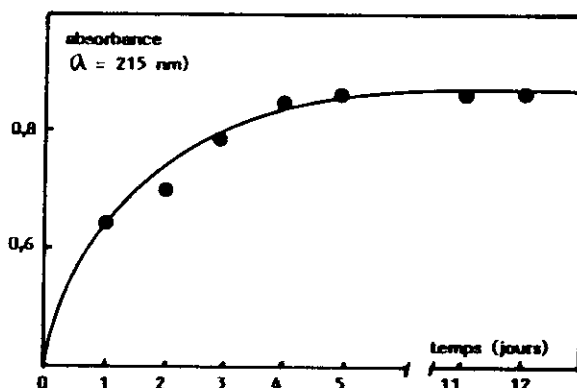
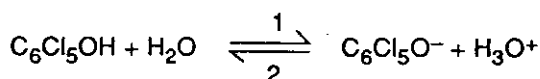


Figure 1 Variation de la solubilité du PCP dans l'eau distillée en fonction du temps.

Time variation of PCP solubility in distilled water.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux trouvés dans la littérature pour différentes températures : 14 mg.l⁻¹ à 20 °C (LOPEZ-AVILA *et al.*, 1986) et 20 mg.l⁻¹ à 30 °C (WORTHING et WALKER, 1983).

La mise en solution dans l'eau du PCP se traduit par l'équilibre chimique suivant :



confirmé par l'existence de points isobestiques (238, 270 nm...) lorsqu'on trace les spectres d'absorption à différents pH.

L'application de la loi d'action de masse donne K_a dont nous avons déterminé la valeur en étudiant l'absorbance en fonction du pH (ajusté par HCl ou NaOH) d'une solution de PCP à 3 mg.l⁻¹ : ces essais à 250 et 300 nm (*fig. 2*) conduisent à une valeur du pk_a égale à $5,9 \pm 0,1$, supérieure à celle de 4,71 proposée par WORTHING et WALKER (1983).

Cette valeur du pk_a permet de calculer les proportions relatives du pentachlorophénol moléculaire acide [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$] et de sa forme basique [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$]. On trouve ainsi à pH = 5,2 : [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$] = 6,3 [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$] et en milieu basique pour un pH = 12,7 : [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$] = $5 \cdot 10^6$ [$\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$].

Nous avons également déterminé la solubilité du PCP dans l'eau à différents pH (ajustés par HCl ou par NaOH), les gammes d'étalonnage étant préparées, pour chaque pH, dans les mêmes conditions que les solutions.

On constate (*fig. 3*) que la solubilité du PCP dans l'eau à 20 °C augmente avec le pH (11 mg.l⁻¹ à pH = 6, et 34 mg.l⁻¹ à pH = 8).

La solubilité du PCP varie brusquement pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 7 (*fig. 3*), ce qui correspond à la transformation du pentachlorophénol en pentachlorophénate de sodium.

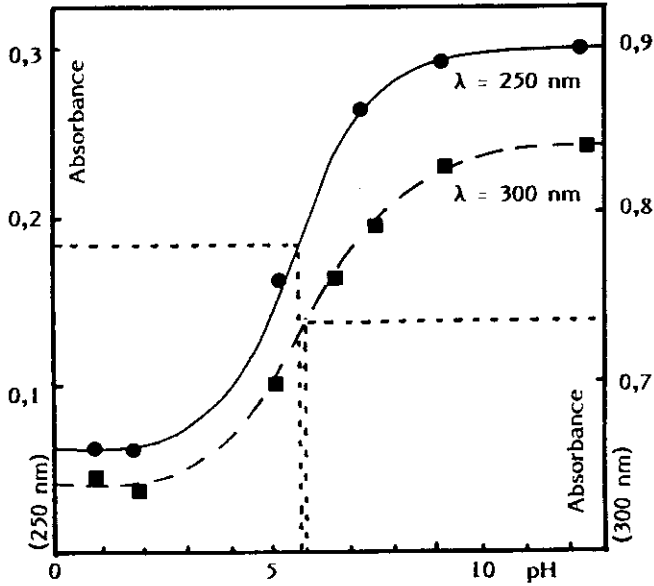


Figure 2 Variation de l'absorbance du PCP (3 mg.l^{-1}) en fonction du pH.
The PCP (3 mg.l^{-1}) absorbance variation with pH.

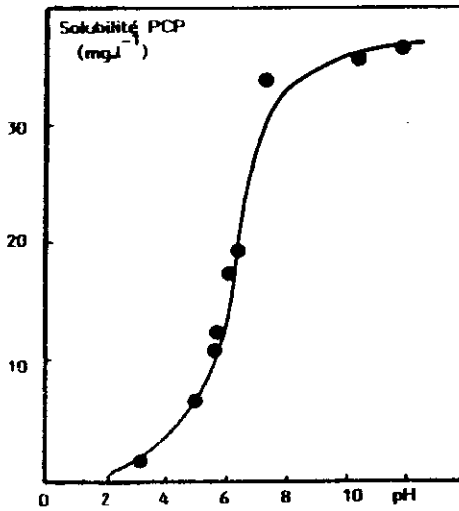


Figure 3 Variation de la solubilité du PCP dans l'eau distillée en fonction du pH.
Effect of pH on PCP solubility in distilled water.

2 - Etude de l'adsorption du PCP sur charbon actif en poudre : influence du pH

Pour une concentration initiale C_0 en PCP de 5 mg.l^{-1} inférieure au maximum de solubilité du PCP pour les différentes valeurs de pH étudiées, les résultats des cinétiques d'adsorption sur charbon activé en poudre (CAP) sont rassemblés dans le tableau 1 où l'on donne le pourcentage d'élimination du PCP (5 mg.l^{-1}) par des concentrations croissantes de CAP et le temps au bout duquel cette élimination ne subit plus de variation significative.

Tableau 1 Pourcentage d'élimination (et temps de contact) du pentachlorophénol (5 mg.l^{-1}) sur charbon actif en poudre.

Table 1 *Percents of elimination (and contact time) of PCP (5 mg.l^{-1}) on powdered activated carbon (PAC).*

CAP (mg.l^{-1})	pH				
	5,2	7	8,5	10,7	12,7
10	-	73(60)	54(60)	50(60)	-
14	-	-	77(45)	60(45)	-
20	-	60(30)	86(30)	-	-
25	94(12)	-	92(20)	85(20)	18(5)
30	-	93(15)	-	-	-
50	-	96(15)	96(15)	93(15)	-
70	98(10)	-	-	-	28(< 5)
100	-	-	-	-	28(< 5)

La figure 4 montre un exemple des courbes de cinétique obtenues en fonction du pH.

Ces résultats (pour des pH respectivement de 7,0 ; 8,5 et 10,7 et pour des masses de charbon en poudre différentes) indiquent que pour des masses de CAP identiques la quantité de PCP adsorbée décroît lorsque le pH augmente.

A pH = 5,2 la solubilité du PCP est minimale et l'adsorption est pratiquement totale en 5 minutes pour une quantité de charbon de 70 mg.l^{-1} et 10 minutes pour une quantité de CAP de 25 mg.l^{-1} .

Pour un pH de 12,7 la quantité de PCP adsorbée est faible et correspond à 25 % de la concentration initiale de PCP pour 100 mg.l^{-1} de CAP.

Les capacités maximales d'adsorption (obtenues en réacteur discontinu) du PCP sur charbon actif, déterminées par l'application de l'équation de Freundlich, sont données dans le tableau 2.

Lorsque l'on examine ces résultats on peut penser que seule la forme non ionisée est adsorbée sur le CAP avec des interactions de type $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques du CAP et le cycle aromatique du PCP.

A pH acide les particules de CAP, dont le potentiel zêta évolue jusqu'à -20 mV à pH = 7, tout en restant négatif, fixeraient une certaine quantité de PCP sous forme moléculaire ce qui favoriserait encore un déplacement de l'équilibre vers cette forme non ionisée.

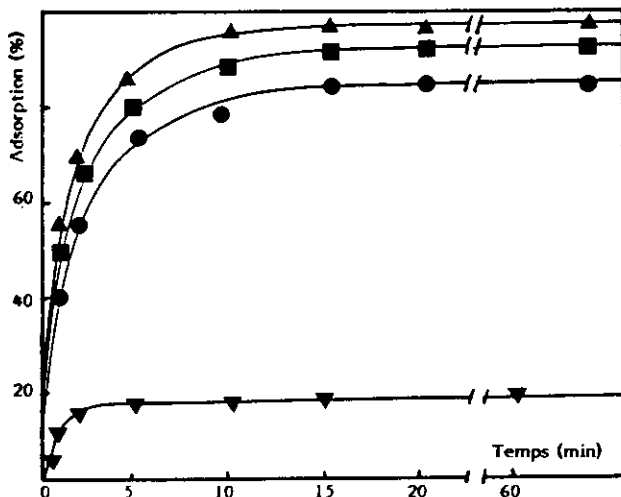


Figure 4 Cinétique d'adsorption du PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) sur CAP (25 mg.l^{-1}) en fonction du pH : (▲) pH = 5,2 ; (■) pH = 8,5 ; (●) pH = 10,7 ; (▼) pH = 12,7.

Kinetics of adsorption of PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) on powdered activated carbon (PAC) (25 mg.l^{-1}) (▲) pH = 5,2 ; (■) pH = 8,5 ; (●) pH = 10,7 ; (▼) pH = 12,7.

Tableau 2 Paramètres de l'adsorption (type Freundlich) du PCP sur CAP.

Table 2 *Freundlich's equation parameters for the PCP adsorption onto PAC.*

pH	G_{∞} (mg.g ⁻¹)	K	1/n	r
5,20	163	3,26	7,83	0,991
12,7	79	0,015	5,34	0,989

($t^{\circ} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

En milieu basique la forme ionisée négative du PCP, serait repoussée par les charges négatives du charbon malgré l'effet d'attraction Π - Π d'autant plus, comme nous l'avons vérifié, qu'en milieu basique le charbon voit son potentiel électrocinétique évoluer vers des valeurs plus négatives par adsorption d'ions OH^- (le potentiel zêta passe de -20 mV à pH 7 à -40 mV à pH = 9). Enfin pour les pH basiques l'augmentation de la solubilité du PCP se traduit par une moins grande aptitude à l'adsorption.

3 - Etude de l'adsorption du PCP sur d'autres matériaux

Kaolinite

Différents essais d'adsorption ont montré qu'à pH = 5,2 (pH correspondant à la plus faible solubilité) l'élimination du PCP ne dépasse pas 6 % de la

quantité initiale (temps pour l'équilibre 10 minutes) en présence de kaolinite à 10 g.l^{-1} . Le faible taux d'élimination du PCP ne permet pas d'envisager l'utilisation de ce matériau pour le traitement d'eaux chargées en pesticides hydrophobes mais doit entrer pour une bonne part dans le stockage de PCP par les argiles dans les milieux naturels.

Bentone SD-3

Des cinétiques d'adsorption obtenues à $\text{pH} = 5,2$ et à $\text{pH} = 8,5$ montrent que la bentone SD-3 est un matériau intéressant pour l'adsorption car à $\text{pH} = 5,2$, l'élimination du PCP peut atteindre 95 % de la quantité initiale (5 mg.l^{-1}) pour une concentration en bentone égale à 1 g.l^{-1} . Ce résultat demeure toutefois bien en deçà des performances du charbon actif, la quantité de bentone nécessaire étant de 10 à 100 fois supérieure à celle du CAP (tableau 4).

Un exemple de courbes de cinétiques d'adsorption du PCP sur la bentone SD-3, ($\text{pH} = 5,2$) est présenté sur la figure 5.

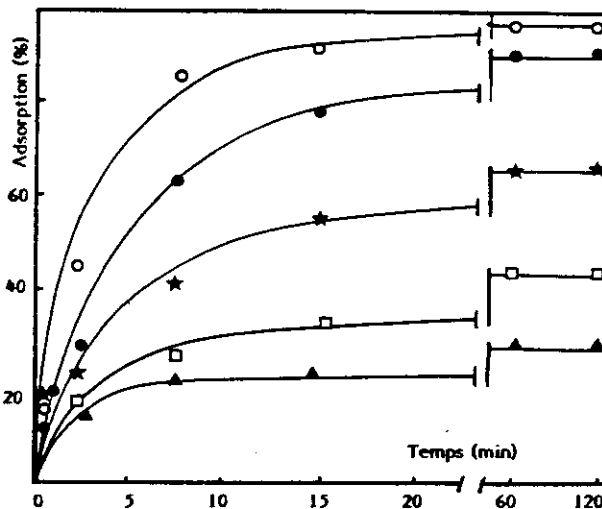


Figure 5 Cinétique d'adsorption du PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) sur bentone SD-3 à $\text{pH} = 5,2$. [Bentone SD-3] mg.l^{-1} : (○) 1000 ; (●) 500 ; (*) 200 ; (□) 100 ; (▲) 50.

Kinetics of adsorption of PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) on bentone SD-3 at $\text{pH} = 5,2$. [Bentone SD-3] mg.l^{-1} : (○) 1000 ; (●) 500 ; () 200 ; (□) 100 ; (▲) 50.*

Le tableau 3 rassemble les valeurs des différentes constantes d'adsorption calculées d'après les équations de Freundlich et Langmuir ainsi que la corrélation obtenue.

Tableau 3 Résultats des isothermes de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du PCP sur bentone SD-3.**Table 3** The results from Langmuir's and Freundlich's isotherms for PCP adsorption onto bentone SD-3

pH	Langmuir			Freundlich			
	Γ_{∞} (mg.g ⁻¹)	K (l.mg ⁻¹)	r	Q _e /m (mg.g ⁻¹)	1/n	K	r
5,2	54,5	0,258	0,9963	33,5	0,727	10,39	0,9944
7	40,9	0,446	0,9996	28,4	0,603	10,70	0,9721
8,5	28,5	0,697	0,9975	23,6	0,550	9,74	0,9911

Tableau 4 Pourcentage d'élimination (et temps de contact) du pentachlorophénol (5 mg.l⁻¹) sur bentone SD-3.**Table 4** Percents of elimination (and contact time) of PCP (5 mg.l⁻¹) on bentone SD-3.

Bentone (mg.l ⁻¹)	pH		
	5,2	7,0	8,5
50	32 (30)	28 (25)	22 (20)
100	44 (30)	42 (25)	40 (20)
200	61 (30)	76 (25)	
500	87 (20)	87 (20)	87 (20)
1 000	97 (20)	96 (20)	96 (20)

Il est à remarquer que les cinétiques d'adsorption dans ce cas sont plus lentes que pour le CAP, le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre étant souvent supérieure à 1 heure.

La comparaison des résultats notés dans les tableaux 1 et 4 indique que, pour une même quantité de CAP et de bentone et pour une même valeur de pH, on obtient une élimination trois à quatre fois plus importante par le CAP. Comme pour le CAP le rendement d'élimination par la bentone SD3 diminue avec l'augmentation de la basicité de la solution, c'est-à-dire avec l'augmentation concomitante de la solubilité du PCP. Dans les deux cas (CAP et bentone SD3) cette diminution de l'adsorption s'accompagne d'une baisse relative du potentiel zêta (- 21 mv (pH = 7,0) à - 40 mv (pH = 8,5) pour le CAP et + 15 mv (pH = 7,0) à 0 mv (pH = 8,5) pour la bentone).

La kaolinite et la bentone SD-3 ne se comportent donc pas de la même façon comme adsorbant du PCP et cette différence a pour origine la structure de ces deux argiles.

La kaolinite Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ est caractérisée par l'ordonnance des couches qui la composent (JOUENNE, 1979), alors que la bentone SD-3 est une argile organophile (hectorite) à structure type mica, qui contient des groupements organiques greffés.

En milieu acide, $\text{pH} = 5,5$ la kaolinite possède un potentiel zêta négatif (-12 mv) ce qui est à rapprocher du potentiel zêta du CAP mais elle se présente sous forme purement minérale et la fixation du PCP sous sa forme moléculaire prédominante par liaison $\Pi-\Pi$ n'est pas possible.

Par contre, au même pH , la bentone possède un potentiel zêta positif égal à $+15 \text{ mv}$, ce qui permet d'envisager à la fois :

- un mécanisme de fixation par forces électrostatiques de la forme basique $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$, peu importante mais sa disparition va créer un déplacement de l'équilibre et,

- un mécanisme de fixation par liaison $\Pi-\Pi$ par interactions avec les molécules greffées à la surface de la bentone SD-3, molécules non identifiées mais dont le spectre IR révèle la présence de doubles liaisons.

Bien que ces matériaux (kaolinite, bentone) possèdent des caractéristiques physicochimiques bien différentes de celles du CAP, l'étude de leur pouvoir adsorbant en fonction du pH nous permet d'étayer notre hypothèse d'adsorption du PCP par liaison $\Pi-\Pi$ entre ce pesticide et des fonctions de surface du CAP.

4 - Adsorption du PCP sur charbon actif en présence de substances humiques

Des essais d'adsorption du PCP (5 mg.l^{-1}) sur charbon actif (50 mg.l^{-1}) ont été réalisés en milieu $\text{pH} \approx 7$ en utilisant comme coadsorbats les acides humique (AH) extraits de produit commercial Aldrich, à une concentration de 10 mg.l^{-1} , et les acides fulviques (AF) extraits d'un sol, à une concentration de 20 mg.l^{-1} .

Bien qu'à cette valeur de pH , l'adsorption du PCP soit déjà très importante (96%), des essais répétés conduisant systématiquement aux mêmes résultats, sembleraient être, compte-tenu de la précision des dosages (2%), en faveur d'une promotion de l'adsorption en présence d'acides fulviques (AF) ; la figure 6 traduit ces remarques : il y a augmentation de la vitesse d'adsorption et aucune concentration résiduelle de PCP n'a pu être détectée en présence d'acides fulviques. Le même phénomène a pu être également observé, mais de façon moins importante, avec les acides humiques utilisés.

Par ailleurs, le dosage en spectrophotométrie UV (254 nm) des quantités résiduelles en AH et AF, au cours des expériences précédentes a montré une différence dans l'adsorption de ces composés en présence de PCP :

- Aucune modification de l'adsorption des AH sur charbon actif n'est observée en présence de PCP, ceci à $\text{pH} = 8,7 ; 10 ; 11$. Ce résultat est obtenu d'une part lorsque l'équilibre d'adsorption des AH est d'abord réalisé puis suivi de l'ajout du PCP.

- Une légère promotion de l'adsorption des AF est observée en présence de PCP aux mêmes pH .

Cette promotion simultanée de l'adsorption du PCP et des substances humiques pourrait être due à la formation d'un complexe SH-pesticides, moins soluble et qui serait davantage adsorbé que les composés seuls, d'autant plus, qu'en présence de substances humiques la solubilité du PCP augmente (AYELE *et al.*, 1989), ce qui serait en faveur de la formation d'un complexe.

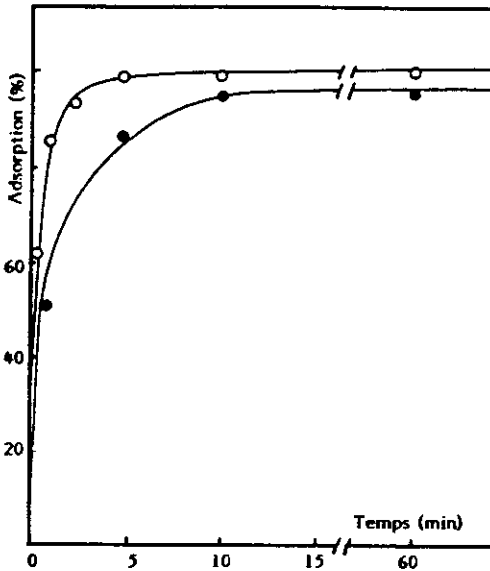


Figure 6 Exemple de promotion de l'adsorption du PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) sur CAP (50 mg.l^{-1}) par les AF ($\text{pH} = 7,0$) [AF] mg.l^{-1} : (●) 0 ; (○) 20.
 Illustration of the promotion of PCP adsorption ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) onto PAC (50 mg.l^{-1}) caused by fulvic acids [AF] mg.l^{-1} : (●) 0 ; (○) 20.

5 - Adsorption du PCP sur charbon actif en présence de lindane

L'étude de l'adsorption a été réalisée avec des concentrations constantes de PCP (5 mg.l^{-1} soit $19 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$) de lindane ($0,65 \text{ mg.l}^{-1}$ soit $2,2 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$) et de charbon actif en poudre (50 mg.l^{-1}). Les dosages ayant été effectués par absorption UV nous avons vérifié que le lindane (non dosé) ne perturbait pas la mesure UV du PCP. Egalement, nous avons vérifié que le lindane ne subissait pas de dégradation et notamment en produits absorbants en UV.

Le rendement d'élimination du PCP respectivement en absence et en présence de lindane à $\text{pH} = 5,2$ est de 96 % et 100 % et à $\text{pH} = 12,7$ de 20 % et 24,5 %. Ces résultats (fig. 7) ont été régulièrement obtenus sur plusieurs séries d'expérience et sembleraient montrer la possibilité d'une promotion de l'adsorption du PCP aussi bien à $\text{pH} = 5,2$ qu'à $\text{pH} = 12,7$ en présence de lindane.

Nous avons montré par ailleurs (AYELE *et al.*, 1989), d'une part que le pH n'avait aucune influence sur la quantité de lindane adsorbé sur le charbon actif en poudre et d'autre part que la cinétique d'adsorption de ce composé était quasi instantanée. Compte tenu de la très faible solubilité du lindane et de l'impossibilité de faire varier la concentration dans de larges proportions, l'augmentation de 4 % environ observée de l'adsorption du PCP pourrait provenir de la vitesse d'adsorption plus importante du lindane par rapport à

celle du PCP (comme nous l'avons vérifié), ce qui pourrait entraîner la formation de sites supplémentaires d'adsorption pour le PCP à la surface du CAP.

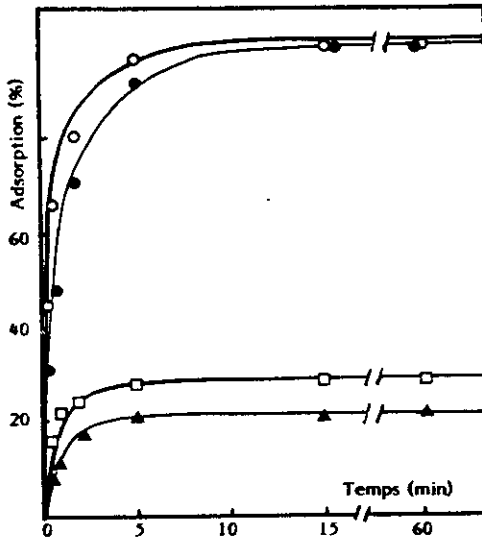


Figure 7 Exemple de promotion de l'adsorption du PCP ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) sur CAP (50 mg.l^{-1}) par le lindane ($0,65 \text{ mg.l}^{-1}$)
 pH = 5,2 : (●) sans lindane ; (○) avec lindane
 pH = 12,7 : (▲) sans lindane ; (□) avec lindane.

*Illustration of the promotion of PCP adsorption ($C_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$) onto PAC (50 mg.l^{-1}) caused by lindane ($0,65 \text{ mg.l}^{-1}$)
 pH = 5.2 : (●) without lindane ; (○) with lindane
 pH = 12.7 : (▲) without lindane ; (□) with lindane.*

CONCLUSION

La détermination spectrophotométrique du pka du pentachlorophénol ($5,9 \pm 0,1$) dans l'eau nous a permis de calculer les proportions relatives de pentachlorophénol moléculaire et de pentachlorophénate en milieu acide et en milieu basique au cours de l'adsorption de ce pesticide sur charbon activé en poudre. En effet le rendement d'élimination de cet acide faible, dissocié aux valeurs de pH des eaux naturelles, augmente de plus en plus en milieu acide (163 mg.g^{-1} à pH = 5,2) et diminue en milieu basique (79 mg.g^{-1} à pH = 12,7) en sens inverse de sa solubilité. Ces résultats, associés aux valeurs du potentiel électrocinétique du charbon activé en poudre nous ont conduit à

proposer un mécanisme d'adsorption du pentachlorophénol préférentiellement par interaction $\Pi-\Pi$.

Ce mécanisme semble être confirmé par les résultats d'adsorption du pentachlorophénol sur d'autres milieux adsorbants :

– la bentone, argile possédant une structure organique greffée particulière qui permet le type de liaison $\Pi-\Pi$, présente une adsorption appréciable du pentachlorophénol ($54,5 \text{ mg.g}^{-1}$ à $\text{pH} = 5,2$; $40,9 \text{ mg.g}^{-1}$ à $\text{pH} = 7,0$ et $28,5 \text{ mg.g}^{-1}$ à $\text{pH} = 8,5$).

– le kaolin dont la structure n'autorise pas ce type de liaison ne permet pas d'éliminer le pesticide de façon appréciable.

Toutefois, le charbon actif demeure le meilleur adsorbant pour ce pesticide.

La présence de coadsorbats organiques naturels, comme les substances humiques (AH ou AF) ne gêne pas l'adsorption du PCP sur charbon actif mais semble, au contraire, la promouvoir ; lors de ces expériences nous avons également observé une légère promotion de l'adsorption des acides fulviques, ce qui laisserait suggérer que cette augmentation simultanée de l'adsorption peut être attribuée à la formation d'un « complexe » entre les deux types de composés, « complexe » davantage adsorbé que le composé seul.

Lorsque le lindane, autre pesticide hydrophobe, est utilisé comme coadsorbant, l'élimination du pentachlorophénol sur charbon actif est également favorisée, principalement en milieu basique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AYELE J., FABRE B., MAZET M., 1989. Removal of pesticides by adsorption onto powdered activated carbon. The effect of humic substances. *Conference « Watershed 89 », the future of water quality in Europe*. IAWPRC Pergamon Press, 17-20 April, Guilford, UK.
- BELAMIE A., GIROUD S., 1986. Aperçu des pollutions liées à l'utilisation des pesticides par l'agriculture en France, CEMAGREF, Groupement de Lyon, Division QEPP.
- BEN AMOR H., DE LAAT H., DORÉ M., 1987. Effects of chlorine preoxydation on halide formation potential. *Proc. of the 5th European Symposium on « Organic micropollutants in the aquatic environment »*, Rome, Italy, 20-22 October.
- CARTER C.W., SUFFET I.H., 1983. Interactions between dissolved humic and fulvic acids and pollutants in aquatic environments. *In* : Swann R.L. and Eschenroeder A. (eds), *Fate of Chemicals in the Environment*, Am. Chem. Soc. Symposium séries 225, Washington DC, 215-229.
- CHIOU C.T., MALCOLM R.L., BRINTON T.J., KILE D.E., 1986. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20 : 502-508.
- CHIOU C.T., KILE D.E., BRINTON T.J., MALCOLM R.L., LEENHEER H.A., 1987. A comparison of water solubility enhancement of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 21 : 1231-1234.
- GOMELLA C., BELLE J.R., 1975. Extraction de micropolluants par le charbon actif. *TSM - L'Eau*, 5 : 193-203.
- JOUENNE C.A., 1979. *Traité de céramiques et de matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris.

- KHAN S.U., 1972. Adsorption of pesticides by humic substances : a review. *Environ. Let.*, 3 : 1-12.
- LOPEZ-AVILA V., HIRATA P., KRASKA S., FLANAGAN M., TAYLOR J.H.Jr., HERN S.C., MELANCON S., POLLARD J., 1986. Movement of selected pesticides and herbicides through column of sandy loam. In : W.Y. Garner, R.C. Honeycutt and H.N. Nigg (Eds), *Evaluation of Pesticides in Groundwater. Am. Chem. Soc. Symposium series 315*, Washington, DC, 311-328.
- LOTSE E.G., GRAETZ D.A., CHESTERS G., LEE G.B., NEWLAND L.W., 1968. Lindane adsorption by lake sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 2 : 353-357.
- OGNER G., SCHNITZER M., 1970. Humic substances : Fulvic acid-dialkyl phthalate complexes and their role in pollution, *Science*, 170 : 317-318.
- SCHNITZER M., KHAN S.U., 1978. *Soil organic matter, Developments in soil Science 8*, Elsevier Sci., Pub. Co., Amsterdam, 319 p.
- SCHNITZER M., SKINNER S.I.M., 1963. Organo-metallic interactions in soils. I. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon, *Soil Sci.*, 96 : 86-93.
- SHAROM M.S., MILES J.A.W., HARRIS C.B., Mc EWEN F.L., 1980. Behaviour of 12 insecticides in soil aqueous suspensions of soil and sediment, *Water Res.*, 14 : 1095-1100.
- THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981 Preparative solution of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 15 : 463-466.
- WARD T.M., GETZEN F.W., 1970. Influence of pH on the adsorption of aromatic Acids on Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 4 : 64-67.
- WEBER W.J.Jr., GOULD J.P., 1966. Sorption of organic pesticides aqueous solutions, In : Gould R.F. (ed), *Organic Pesticides in the Environment, Adv. Chem. Ser.*, 60 : 280-300.
- WEBER W.J.Jr., JODELLAH A.M., 1985. Removing humic substances by chemical treatment and adsorption, *J. Am. Water Works Ass.*, 77 : 132-137.
- WERSHAW A.L. BURCAR J.P., GOLDBERG M.G., 1969. Interaction of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol.*, 3 : 271-273.
- WORTHING C.R., WALKER S.B., [eds], 1983. *The pesticide Manual*, 7th Edition, British Crop Protection Council, Croydon, UK, p. 9420.