

# Influence du dodécylsulfate de sodium sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre

The influence of sodium dodecylsulphate on the adsorption of humic acids onto powdered activated carbon

J. AYELE, A. MAHI, M. MAZET<sup>1</sup>

## RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence d'un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (DSS) sur l'adsorption d'acides humiques (AH), sur le charbon actif en poudre (CAP).

L'adsorption sur CAP, en fonction du temps, des AH seuls, puis du DSS seul, a été effectuée en réacteur discontinu, à différents pH (7,0 et 10,5). Les mêmes expériences ont été réalisées avec le mélange des deux composés et l'on a pu constater une inhibition réciproque de leur adsorption, moins importante à pH basique (10,5).

L'influence de l'ordre d'introduction des coadsorbats, sur l'adsorption de chacun d'eux, a permis de montrer que l'inhibition de l'adsorption des AH sur CAP par le DSS est encore plus importante lorsque les AH sont ajoutés sur une suspension DSS-CAP déjà en équilibre. Aucune désorption du DSS n'a pu être mise en évidence après 24 heures. Ces résultats pourraient permettre de conclure à une adsorption « compétitive » des AH et du DSS sur les mêmes sites superficiels du charbon actif.

Ce travail permet de préciser les phénomènes d'adsorption pouvant intervenir entre divers micropolluants susceptibles de s'adsorber simultanément soit sur des sédiments naturels, soit sur charbon actif lors du traitement des eaux naturelles.

**Mots clés :** *Dodécylsulfate de sodium (DSS), Adsorption, Acides humiques, Charbon actif en poudre.*

## SUMMARY

The removal of humic acids (HA) from natural waters is a very old yet modern problem: humic substances are at the origin of the coloration of water but also, they give off nocive trihalomethanes during chlorination.

1. Laboratoire de génie chimique traitement des eaux, Faculté des Sciences, 123, Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex - France.

Humic acids are also known to be a metal micropollutant vector and their behavior is not well defined when there is coadsorption.

The purpose of this work was to study the effect of an anionic surfactant, sodium dodecyl sulphate (SDS), on the adsorption on powdered activated carbon (PAC) of humic substances from a commercial source, as a function of the pH (7.0 or 10.5), as well as the effect of the order of introduction of the coadsorbate.

Results (fig. 1 to 3 and fig. 6) showed an inhibition of the adsorption for both HA and SDS in the presence of the coadsorbate. The inhibition was more significant for a pH = 7.0.

Results of the influence of the order of introduction of the coadsorbate on the adsorption (fig. 4 and 5) showed a more significant inhibition of HA adsorption when HA were introduced into the equilibrium suspension SDS-PAC (the contact time was 24 hours).

Table 1 gives parameter values of the Langmuir equation for the adsorption on PAC of HA alone or with SDS.

All these results suggest that a competition on the same sites occurs during the adsorption on PAC of HA and SDS.

**Key-words :** *Sodium dodécylsulphate (SDS), Adsorption, Humic acids, Powdered activated carbon.*

## INTRODUCTION

La plupart des eaux naturelles contiennent des matières organiques ou minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale. Lors de la préparation des eaux de consommation, toutes ces substances ainsi que les résidus provenant des réactifs utilisés pour le traitement de l'eau doivent être éliminés.

Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, composées principalement d'acides fulviques, occupent une très grande part. Elles sont responsables de la coloration de l'eau (EDWARDS et AMIRTHARAJAH, 1985), possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés de complexation (MANTOURA *et al.*, 1978), elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...) et elles participent à la corrosion du système de distribution d'eau et au colmatage des résines et des membranes. Enfin, lors du traitement des eaux naturelles, le chlore oxyde les substances humiques dissoutes pour donner divers composés haloformes (ROOK, 1974) qui ont une action néfaste sur la santé de l'homme.

Il est bien connu que les substances humiques (SH) sont difficilement adsorbées par le charbon actif lors du traitement des eaux à potabiliser. Des études ont montré que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores du charbon actif ainsi que les caractéris-

tiques physico-chimiques du milieu, affectent d'une manière significative le rendement d'élimination des substances humiques.

En présence de substances humiques, l'adsorption d'autres composés organiques est perturbée. Ainsi MURIN et SNOEYINK (1979) ont constaté une diminution de la capacité d'adsorption (de 30 à 60 %) du dichlorophénol et du trichlorophénol sur charbon actif en présence d'acides fulviques et humiques ; HERZING *et al.* (1977) ont rapporté que l'adsorption de substances comme la géosmine est diminuée de 10 % en présence d'acides humiques, alors que GAUNTLETT et PACKHAM (1973) ont constaté quant à eux, une diminution de l'adsorption de chlorophénol de 40 %. Cependant dans d'autres cas, les substances humiques semblent ne pas avoir d'influence sur l'adsorption de molécules organiques comme le chloroforme (CHUDYK *et al.*, 1979) ou le paradichlorobenzène (PIRBAZARI et WEBER, 1984). Enfin, la présence de substances humiques peut se traduire par une augmentation de l'adsorption de certains pesticides, ce qui est en relation avec la formation possible de complexes substances humiques-pesticides (AYELE *et al.*, 1989).

Parmi les substances fabriquées industriellement, les tensioactifs peu volatils et souvent polaires, sont retrouvés en quantité notable dans des eaux de diverses origines, industrielles ou domestiques. Ils participent à de nombreuses formulations (engrais, détergents, pesticides etc.) et sont utilisés à grande échelle. Ils peuvent se retrouver dans le sol et lors de leur transit entrer en contact avec les substances humiques avec lesquelles ils sont susceptibles de former des complexes (DE NOBILI *et al.*, 1989).

La présence simultanée de ces diverses substances et de leurs complexes aura pour conséquence une modification du comportement de chaque espèce, notamment lors de l'adsorption sur les sédiments et sur le charbon actif utilisé dans les filières de potabilisation des eaux.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence d'un tensioactif de type anionique le dodécylsulfate de sodium (DSS) sur l'adsorption sur charbon actif en poudre, d'acides humiques isolés de substances commerciales. Cette étude est réalisée par l'établissement des cinétiques d'adsorption des produits seuls ou en mélange ainsi que par les isothermes de Langmuir. Par suite de l'importance du pH sur l'adsorption des acides humiques, les essais de coadsorption DSS-acides humiques ont été menés pour deux valeurs de pH différentes.

## PRODUITS ET MÉTHODES

### Produits

Les substances humiques (SH) proviennent du commerce (Aldrich Chemical Company) et se trouvent sous forme d'humates de sodium. Les acides humiques (AH) sont obtenus à partir des SH Aldrich selon le mode

opérateur de SCHNITZER et KHAN (1972). Après séparation, leurs caractéristiques sont : % C = 51,6 ; % H = 4,0 ; % N = 0,7 ; % cendres = 2,8 ; acidité totale = 6 méq.g<sup>-1</sup>.

Les solutions d'AH (10 mg.l<sup>-1</sup>) dans l'eau distillée sont préparées à partir d'une solution mère (100 mg.l<sup>-1</sup>, pH = 8,5 obtenu par de la soude 0,1N) agitée continuellement à l'abri de la lumière et renouvelée chaque semaine.

La solution mère à 100 mg.l<sup>-1</sup> dans l'eau distillée de dodécylsulfate de sodium (DSS) C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na (M = 288 g.mol<sup>-1</sup>) 99 % de pureté (MERCK, France, Art. 13760) est préparée chaque semaine et continuellement agitée à l'abri de la lumière. Le DSS est considéré comme totalement ionisé dans l'eau.

Le charbon actif utilisé est le charbon en grains Filtrasorb 400 de CHEMVIRON. Sa surface spécifique est d'environ 1 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dont 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> correspondent aux pores de transition (1,5 à 100 nm).

Le charbon actif en grains subit un broyage et tamisage pour obtenir un matériau de granulométrie inférieure ou égale à 50 µm lequel subit un lavage à l'eau distillée pendant 24 heures, puis un séchage à 115 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Il est ensuite conservé dans un flacon fermé.

## Méthodes

L'étude de l'adsorption des AH seuls ou en présence de DSS a été réalisée en réacteur discontinu. Les essais d'adsorption sont effectués en ajoutant des quantités variables de charbon actif en poudre (CAP) (0 à 2.10<sup>3</sup> mg.l<sup>-1</sup>) dans des flacons contenant des volumes déterminés de solution d'AH (10 mg.l<sup>-1</sup>) et dans lesquels on introduit des quantités croissantes en DSS (de 0 à 20 mg.l<sup>-1</sup>). Les ajustements de pH sont effectués à l'aide de solutions de HCl ou NaOH, avant l'introduction du CAP. Les flacons fermés sont alors agités soit à l'aide d'un secoueur (flacons de 20 à 40 ml) soit agités magnétiquement (flacons de 1 l) pendant des temps déterminés. La température des expériences est de 20 °C ± 2. Lorsque l'équilibre apparent de l'adsorption est atteint, (en général 24 h), les suspensions sont filtrées sous vide sur membrane de nitrate de cellulose 0,3 µm. La concentration résiduelle en AH est déterminée par spectrophotométrie UV.

## Dosages

Pour les AH, deux méthodes de dosage sont généralement utilisées : par analyse spectrophotométrique UV-visible et par analyse du carbone organique total (COT). Plusieurs auteurs (Mc CREARY et SNOEYINK, 1980 ; LEE *et al.*, 1981 ; RANDTKE et JEPSEN, 1982 ; WEBER *et al.*, 1983) ont mis en évidence une relation linéaire entre les résultats obtenus à partir de ces méthodes de dosage des SH avant et après adsorption sur charbon actif. DE LAAT (1988) a constaté que le dosage du carbone organique dans les solutions d'acides humiques peut être peu précis en raison de l'oxydation incomplète des acides humiques dans l'analyseur, ce que nous avons effectivement vérifié, les différences pouvant atteindre jusqu'à 70 %. Le

dosage des AH a donc été effectué par spectrophotométrie U.V. à 254 nm à l'aide d'un appareil SHIMADZU UV 160 (cellule 1 cm).

La formation de complexes AH-composés organiques de synthèse serait susceptible de modifier l'absorbance des solutions d'acides humiques. Nous avons d'une part constaté, que les solutions de DSS seul, présentent en UV une absorbance nulle, même à des concentrations élevées ( $100 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et d'autre part, mesuré l'absorbance de mélanges AH-DSS. Dans ce cas, les mesures à 254 nm ont été effectuées sur deux séries d'essais ( $\text{pH} = 7,0$  et  $10,5$ ) :

- solutions d'AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) contenant des quantités croissantes de DSS pour un temps de contact de 72 h,
- solutions d'AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) contenant une quantité de DSS constante mais pendant des temps de contact différents.

Dans tous les cas, aucune interférence du DSS sur l'absorbance des solutions de AH n'a pu être mise en évidence, de même que la formation de précipité lors d'une filtration sur membrane de  $0,3 \mu\text{m}$ .

Tous les dosages sont effectués en tenant compte des modifications de l'absorbance en fonction de pH (courbes d'étalonnage réalisées en fonction du pH).

Le DSS est dosé selon la norme française NFT 90 039 utilisée pour le dosage des tensioactifs anioniques. Aucune interférence, due à la présence de quantités variables en AH ( $2$  à  $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ), n'a été observée.

## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX – DISCUSSION

### Cinétique d'adsorption des acides humiques seuls sur charbon actif en poudre

Les cinétiques d'adsorption des AH sur CAP sont réalisées pour deux valeurs de pH initiales ( $7,0$  et  $10,5 \pm 0,1$ ) et pour deux concentrations de CAP ( $0,5$  et  $1 \text{ g.l}^{-1}$ ). Le temps choisi pour obtenir l'équilibre est de 24 heures (fig. 1), et l'adsorption des AH sur CAP s'accompagne d'une légère variation de pH :  $+ 0,4$  à  $\text{pH} = 7,0$  et  $- 0,7$  à  $\text{pH} = 10,5$ . On retrouve par la suite cette même variation de pH lorsque l'on réalise l'adsorption des mélanges AH-tensioactif.

Les résultats des cinétiques rassemblés sur la figure 1 montrent que la vitesse d'adsorption des AH ainsi que la quantité adsorbée augmentent en milieu acide. Ces augmentations seraient en relation avec la diminution de la solubilité des macromolécules d'acides humiques en milieu acide. Plusieurs auteurs ont souligné l'influence du pH sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif (RANDTKE et JEPSEN, 1982 ; WEBER *et al.*, 1983).

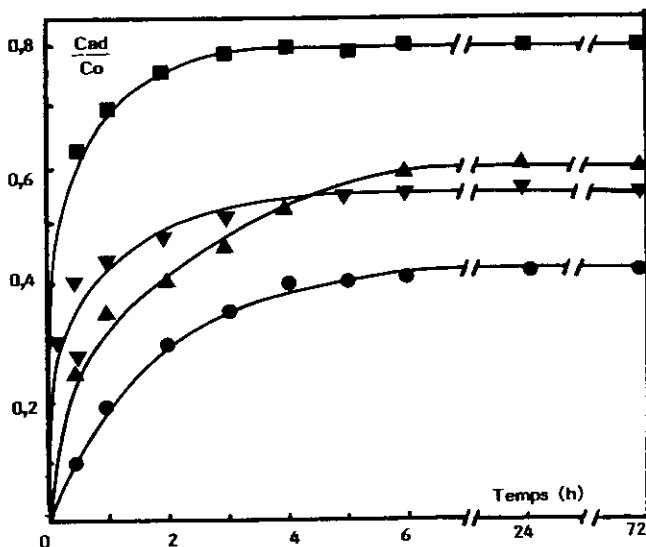


Figure 1 Influence du pH sur la cinétique d'adsorption des AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) sur CAP.

CAP =  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  (●) pH = 10,5    CAP =  $1 \text{ g.l}^{-1}$  (▲) pH = 10,5  
(▼) pH = 7,0    (■) pH = 7,0

*The pH influency upon the kinetics of adsorption of HA ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) onto PAC.*

PAC =  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  (●) pH = 10,5    PAC =  $1 \text{ g.l}^{-1}$  (▲) pH = 10,5  
(▼) pH = 7,0    (■) pH = 7,0

### Influence du DSS sur la cinétique d'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre

Les essais ont été réalisés avec les AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) en présence de CAP ( $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ ) pour les mêmes valeurs de pH que précédemment (7,0 et 10,5). On peut constater (fig. 2) que, quelle que soit la concentration du DSS, l'augmentation de pH défavorise l'adsorption des AH, ce résultat étant vraisemblablement lié, comme il a été déjà signalé, à l'augmentation de la solubilité.

Toutefois l'effet inhibiteur du DSS, plus marqué à pH 7,0 qu'à pH 10,5 incite à effectuer des essais sur une gamme de pH plus importante, les adsorbats et le CAP étant en contact pendant 24 heures.

Les courbes obtenues (fig. 3) montrent que, quelle que soit la concentration en DSS, on observe une diminution de l'adsorption des AH en milieu de plus en plus basique. Cette diminution est beaucoup plus importante pour des valeurs de pH voisines de 7 ou inférieures et elle s'accroît avec des concentrations croissantes de DSS. A partir d'une certaine concentration ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et pour des pH supérieurs à 7, l'influence du DSS, sur l'adsorption des AH sur CAP, du point de vue cinétique et pourcentage d'adsorption (fig. 2) devient moins importante.

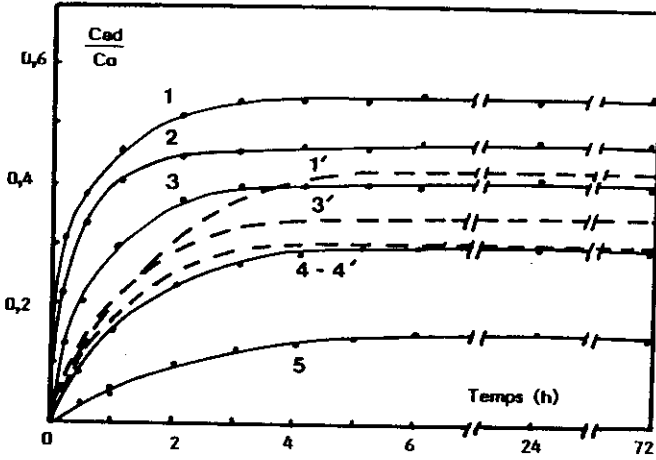


Figure 2 Influence du DSS sur la cinétique d'adsorption des AH (10 mg.l<sup>-1</sup>) sur CAP (0,5 g.l<sup>-1</sup>).

pH 7,0 (—) pH 10,5 (---)  
 DSS (mg.l<sup>-1</sup>) 1 et 1' : 0 ; 2 : 1 ; 3 et 3' : 5 ; 4 et 4' : 10 ; 5 : 20.

*The DSS influency upon the kinetics of adsorption of HA (10 mg.l<sup>-1</sup>) onto PAC (0.5 g.l<sup>-1</sup>).*

pH 7,0 (—) pH 10,5 (---)  
 SDS (mg.l<sup>-1</sup>) 1 & 1' : 0 ; 2 : 1 ; 3 & 3' : 5 ; 4 & 4' : 10 ; 5 : 20.

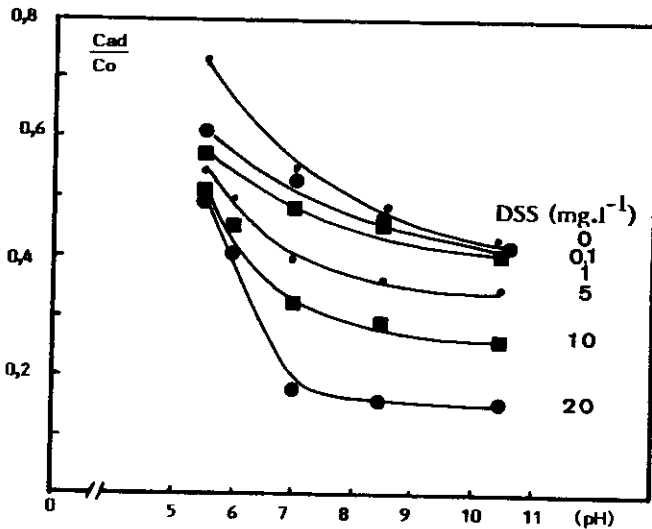


Figure 3 Influence du pH sur l'adsorption des AH (10 mg.l<sup>-1</sup>) sur CAP (0,5 g.l<sup>-1</sup>) en présence de différentes concentrations en DSS. Temps de contact 24 h.

*The pH influency of the adsorption of HA (10 mg.l<sup>-1</sup>) onto PAC (0.5 g.l<sup>-1</sup>) with different SDS concentrations, contact time = 24 h.*

L'inhibition de l'adsorption des AH par le DSS pourrait provenir de la diminution de la tension superficielle de la suspension, ce qui provoquerait une meilleure solvatation des AH. Cependant, comme d'une part l'inhibition est plus marquée pour certaines valeurs de pH (la diminution de la solubilité des AH favorise l'augmentation de l'adsorption) et que, d'autre part la tension superficielle due au DSS est pratiquement constante (pour une concentration constante en DSS) sur une plage de pH allant de 2 à 11 (PERINEAU *et al.*, 1982), il semblerait que la tension superficielle ne joue pas un rôle déterminant dans l'adsorption des AH.

La diminution de l'adsorption des AH en présence de doses croissantes en DSS montre qu'il n'y a pas formation de complexe AH-DSS plus adsorbable. L'effet inhibiteur du DSS pourrait résulter à la fois d'une compétition d'adsorption, entre le DSS et les AH, pour des sites identiques à la surface du charbon et de l'encombrement moléculaire résultant de la présence du DSS (empêchement de la diffusion intraparticulaire des molécules des AH). En effet, la cinétique d'adsorption du DSS sur CAP est, dans des conditions expérimentales semblables, beaucoup plus rapide que celle des AH (30 % des AH adsorbés en 15 minutes à pH 6,0 contre 90 % pour le DSS, et 5 % de AH adsorbés à pH 10,5 en 15 minutes contre 85 % de DSS).

On peut donc supposer que les sites d'adsorption hydrophobes du CAP sont occupés préférentiellement par les molécules de DSS, ce qui diminue le potentiel électrocinétique (potentiel zêta) du CAP, (de  $-21$  mv à  $-35$  mv à pH = 7,0 lorsque la concentration de DSS varie de 0 à  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ ) et augmente les forces de répulsion coulombiennes entre la surface du CAP et les molécules de AH chargées négativement.

Des essais portant sur l'ordre d'introduction des solutés sont réalisés afin de préciser le mécanisme de la co-adsorption.

### **Influence de l'ordre d'introduction des solutés sur leur adsorption sur CAP**

Les essais sont systématiquement réalisés à pH =  $7,0 \pm 0,1$ . On étudie l'adsorption des AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) introduits dans une suspension de CAP-DSS ayant déjà atteint l'équilibre d'adsorption. Les résultats des cinétiques portés sur la figure 4 montrent que :

- l'adsorption des AH seuls se réalise avec un rendement d'élimination à l'équilibre de 55 % (courbe 1),
- l'adsorption simultanée du mélange AH-DSS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) conduit à une élimination des AH d'environ 40 % à l'équilibre.
- l'adsorption simultanée du mélange AH-DSS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) laissés en contact 24 heures, conduit au même rendement d'élimination (40 %),
- l'adsorption des AH, ces derniers étant ajoutés à une suspension CAP-DSS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) préalablement en contact pendant 24 heures (temps largement suffisant pour éliminer totalement le DSS de la phase aqueuse) est de 30 % environ.



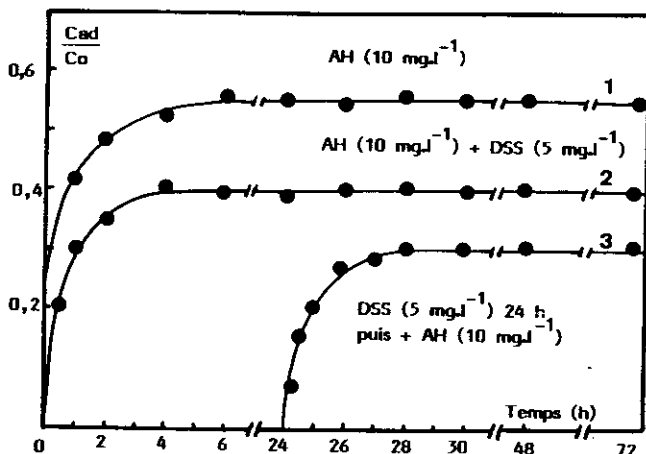


Figure 4 Influence de l'ordre d'introduction des co-adsorbats sur l'adsorption des AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) sur CAP ( $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7,0$ .

- (1) AH seuls ; (2) AH + DSS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ )  
 (3) DSS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) 24 heures sur CAP + AH.

*The influency of co-adsorbats introduction order upon the adsorption of HA ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) onto PAC ( $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ ).*

- (1) HA ; (2) AH + SDS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ )  
 (3) SDS ( $5 \text{ mg.l}^{-1}$ ) 24 hours upon CAP + HA.

La même expérience menée avec différentes concentrations en DSS (fig. 5) confirme ces résultats.

Par ailleurs et lorsque l'on ajoute le DSS ( $10$  et  $20 \text{ mg.l}^{-1}$ ) au mélange CAP-AH ayant atteint l'équilibre d'adsorption (temps de contact 24 heures) on n'observe pas de désorption des AH (l'élimination reste égale à 55 %).

Ces résultats montrent que l'ordre d'introduction des solutés joue un rôle important sur leur adsorption respective : l'adsorption des AH sur CAP est beaucoup plus faible si au préalable du DSS a été adsorbé sur le charbon.

L'adsorption du mélange AH-DSS (dès la mise en contact ou après 24 heures) indique qu'il n'y a pas formation d'un complexe pouvant s'adsorber différemment.

Ceci laisse suggérer un mécanisme d'inhibition de l'adsorption à la fois par répulsion électrostatique comme il a été remarqué précédemment et par encombrement stérique, les sites communs devenant ainsi moins accessibles aux AH.

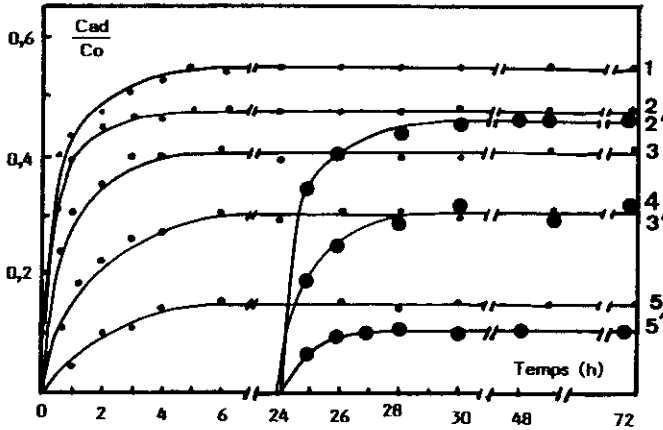


Figure 5 Influence de l'ordre d'introduction des co-adsorbats sur l'adsorption des AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) sur CAP ( $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7,0$ . AH + DSS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) 1 : 0 ; 2 : 1 ; 3 : 5 ; 4 : 10 ; 5 : 20.  
 { DSS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) 2' : 1 ; 3' : 5 ; 5' : 20 ;  
 + AH après 24 heures.

The influeny of co-adsorbats introduction order upon the adsorption of HA ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) onto PAC ( $0.5 \text{ g.l}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 7.0$ . HA + SDS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) 1 : 0 ; 2 : 1 ; 3 : 5 ; 4 : 10 ; 5 : 20.  
 { SDS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) 2' : 1 ; 3' : 5 ; 5' : 20 ;  
 + HA ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) after 24 hours.

### Influence des AH sur l'adsorption du DSS à $\text{pH} = 7$

L'adsorption du DSS sur CAP en présence de quantités croissantes d'AH introduites simultanément est également diminuée (fig. 6). Il apparaît donc que les AH ont eux aussi un effet inhibiteur sur l'adsorption du DSS ce qui semble confirmer l'hypothèse précédente d'une compétition d'adsorption du DSS et des AH sur des sites identiques rendus moins accessibles par l'adsorption de l'un ou l'autre des co-adsorbats.

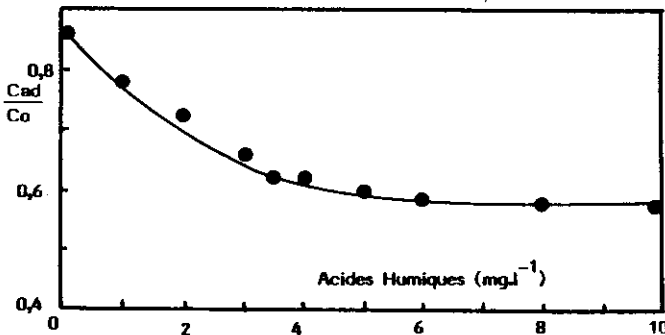


Figure 6 Influence de la concentration en AH sur l'adsorption du DSS ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) sur CAP ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ), à  $\text{pH} = 7,0$ , temps de contact 24 h.

The influeny of HA concentration upon the adsorption of SDS ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) onto CAP ( $50 \text{ mg.l}^{-1}$ ), at  $\text{pH} = 7.0$ , contact time = 24 h.

D'autre part, le charbon préalablement saturé par le DSS (500 mg.l<sup>-1</sup> de CAP en contact pendant 100 heures avec 300 mg.l<sup>-1</sup> de DSS) n'adsorbe plus d'acides humiques, alors que le DSS s'adsorbe avec la même intensité lorsqu'il est introduit dans une suspension CAP-AH ou dans une suspension de CAP préalablement saturé en AH.

Ces résultats confirment l'hypothèse précédente de compétition d'adsorption des AH et du DSS sur des sites identiques du CAP ; la saturation du CAP par le DSS inhibe totalement l'adsorption des AH, vraisemblablement en modifiant la charge de surface du CAP et en gênant l'approche des grosses molécules d'acides humiques. Par contre, ces dernières, lorsqu'elles s'adsorbent, créent à la surface du charbon une structure externe polyaromatique hydrophobe homologue à celle du charbon et permettent ainsi l'adsorption du DSS, par création de sites supplémentaires d'adsorption.

### Isothermes d'adsorption des AH sur CAP

Les modèles utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich (STUMM et MORGAN, 1981), et sont représentés par les équations suivantes :

$$\text{Equation de Langmuir : } \Gamma = \Gamma^{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \text{ (pour un soluté)}$$

où  $\Gamma$  est la capacité d'adsorption (Cad/m), C la concentration à l'équilibre et Cad la concentration adsorbée du soluté en phase liquide, et m la masse de charbon.

$\Gamma^{\infty}$  est la capacité théorique d'adsorption.

**Equation de Freundlich :**  $q_e = K_F \cdot C^{1/n}$  où  $q_e$  est la capacité d'adsorption théorique pour une concentration égale à  $C_0$  (concentration initiale), et  $K_F$  la constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

Les tracés des isothermes d'adsorption obtenus, pour le mélange simultané DSS-AH sont représentés sur la figure 7, pour des concentrations variables de DSS et pour les deux pH principalement considérés (7.0 et 10.5). Par régression linéaire et avec une corrélation toujours supérieure à 0,9, nous avons pu calculer :

- la capacité maximale théorique de l'adsorption  $\Gamma^{\infty}$  et la constante d'équilibre K d'après l'équation de Langmuir,
- la constante de Freundlich (1/n) et, par extrapolation, la capacité maximale théorique d'adsorption  $q_e$ .

Les résultats de ces calculs ainsi que le pourcentage de diminution de l'adsorption maximale des AH en présence de DSS sont rassemblés dans le tableau 1.

La différence entre les deux représentations est peu importante en ce qui concerne les capacités d'adsorption maximale.

On remarque que la pente des isothermes de Langmuir augmente avec la concentration du DSS, ce qui pourrait traduire un effet compétitif de ce dernier

avec les AH si l'on considère l'équation de Langmuir pour deux solutés (STUMM et MORGAN, 1981), mais cette hypothèse n'entraînerait pas de variation de la capacité théorique  $\Gamma^\infty$ , ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

L'effet inhibiteur du DSS augmente avec sa concentration. Dans ce cas, on constate bien que le nombre potentiel de sites de fixation des AH reste constant puisque l'affinité n'est pas modifiée de façon significative [ $1/n$  (Freundlich) et  $K$  (Langmuir)]. Par contre la diminution de l'adsorption des AH en présence du DSS laisse suggérer un probable recouvrement des sites d'adsorption par le DSS, ce dernier ayant une cinétique d'adsorption plus rapide que celle des AH, il s'ensuit une gêne stérique et électrostatique pour les AH pour accéder aux sites d'adsorption.

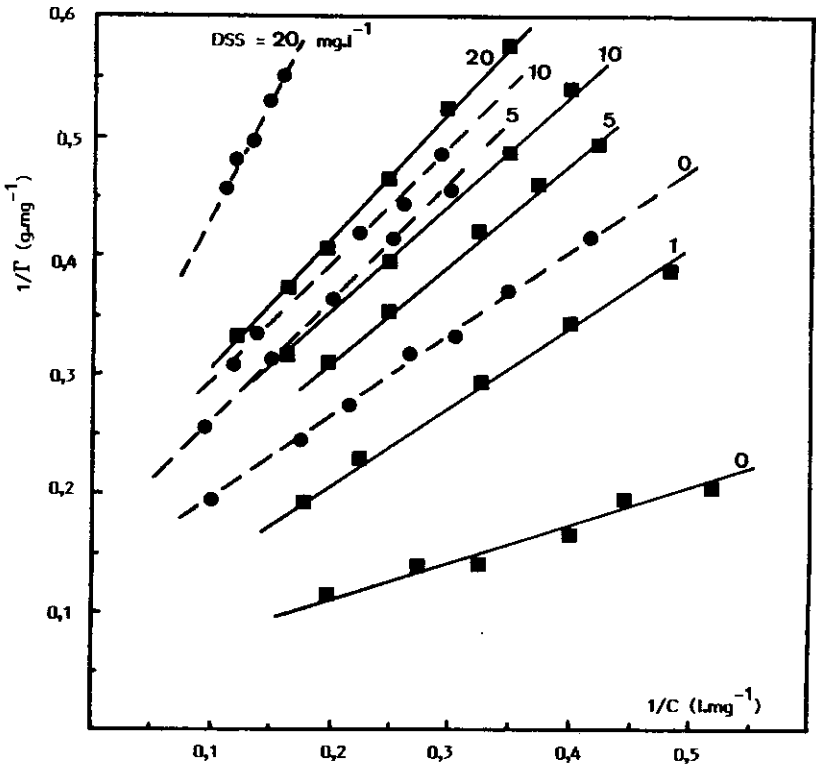


Figure 7 Isothermes d'adsorption de Langmuir pour les AH ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) en présence de DSS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) sur CAP, temps de contact 24 h.

(—) pH = 7,0 (---) pH = 10,5.

Les nombres indiqués sur la figure représentent la concentration du DSS en  $\text{mg.l}^{-1}$ .

*Langmuir adsorption isotherms of HA ( $10 \text{ mg.l}^{-1}$ ) with SDS ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) onto PAC, contact time = 24 h.*

*(—) pH = 7.0 (---) pH = 10.5.*

*The numbers plotted on the figure indicate the SDS concentration ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).*

**Tableau 1** Effet du DSS sur les paramètres d'équilibre de l'adsorption pour les acides humiques (10 mg.l<sup>-1</sup>).**Table 1** The effect of SDS on the adsorption equilibrium parameters for humic acids (10 mg.l<sup>-1</sup>).

DSS (mg.l <sup>-1</sup> )		0	1	5	10	20
<b>Equation de Langmuir</b>						
pH = 7,0	G <sup>m</sup> (mg.g <sup>-1</sup> )	19,0	13,7	7,3	5,7	4,3
	% variation	-	-30	-63	-71	-78
	K (l.mg <sup>-1</sup> )	0,17	0,11	0,16	0,19	0,25
pH = 10,5	G <sup>m</sup> (mg.g <sup>-1</sup> )	8,3	-	6,3	5,3	3,8
	% variation	-	-	-24	-36	-54
	K (l.mg <sup>-1</sup> )	0,12	-	0,16	0,19	0,15
<b>Equation de Freundlich</b>						
pH = 7,0	q <sub>s</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	14,6	8,1	5,0	4,0	3,0
	% variation	-	-44	-64	-72	-79
	1/n	0,66	0,77	0,66	0,58	0,38
pH = 10,5	q <sub>s</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	5,8	-	4,0	3,6	2,3
	% variation	-	-	-31	-37	-60
	1/n	0,80	-	0,54	0,52	0,38

## CONCLUSION

Les résultats obtenus pour l'adsorption d'acides humiques (AH) et de dodécylsulfate de sodium (DSS) sur charbon actif en poudre (CAP), mettent en évidence une interaction de nature compétitive DSS/AH, résultant à la fois :

- d'une compétition sur les mêmes sites d'adsorption, le DSS ayant une meilleure affinité pour le charbon actif en poudre,
- d'une compétition cinétique, la vitesse d'adsorption du DSS sur le charbon actif en poudre étant plus rapide que celle des AH, rendant ainsi les sites disponibles moins accessibles pour ces derniers (répulsion électrostatique et encombrement stérique).

Bien que le pouvoir complexant des AH soit important, on peut conclure d'après les résultats de ce travail :

- qu'il n'y a pas formation d'un complexe AH-DSS, car celui-ci devrait mieux s'adsorber sur le charbon actif et conduire ainsi à une promotion de l'adsorption du mélange AH-DSS par rapport aux composés seuls ;
- que l'adsorption du DSS sur CAP n'entraîne pas la création de nouveaux sites d'adsorption pour les AH.

L'adsorption préalable de composé organique sur charbon actif en poudre peut entraîner un conditionnement des sites d'adsorption des AH, de façon favorable ou défavorable. C'est le cas du DSS qui, lorsqu'il s'adsorbe à la

surface du CAP déjà chargée négativement fait varier le potentiel zéta vers des valeurs de plus en plus négatives augmentant ainsi les forces de répulsion entre les AH et le CAP et diminuant leur adsorption. D'autre part, les sites occupés par le DSS ne sont plus disponibles pour les AH : ainsi une saturation du CAP avec du DSS peut même conduire à une inhibition totale de l'adsorption des AH. Par contre l'adsorption préalable des AH sur le CAP, diminue l'adsorption du DSS, sans l'inhiber totalement et semble même créer par la suite des sites supplémentaires pour l'adsorption du tensioactif.

L'affinage des eaux naturelles chargées en micropolluants nécessite l'évaluation des performances d'un charbon activé et devra tenir compte de la sélectivité de rétention induite par la co-adsorption substances humiques-micropolluants organiques.

## 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, I.A.W.P.R.C., Pergamon Press, Guildford, 18-20 avril, 497-504.
- CHUDYK W.A., SNOEYINK V.L., BECKMANN D., TEMPERLY T.J., 1979. Activated carbon versus resin adsorption of 2-methylisoborneol and chloroform. *J. Am. Water Works Assoc.* 71 (9) : 529-538.
- DE LAAT J., 1988. 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 Docteur ès Sciences Physiques n° d'ordre 485, Poitiers.
- DE NOBILI M., CONTIN M., LEITA L., 1989. Investigation of the interactions between humic substances and a cationic detergent (cetyltrimethylammonium bromide). The Science of Total Environment, 81/82 : 635-642.
- EDWARDS G.A., AMIRTHARAJAH A., 1985. Removing color caused by humic acids. *J. Am. Water Works Assoc.*, 77 (3) : 50-57.
- GAUNTLETT R.B., PAKHAM R.F., 1973. The use of activated carbon in water treatment. Proceedings conference : « Activated carbon in water treatment », University of Reading, Water Research Assoc., Med Menham, England (April).
- HERZING D.R., SNOEYINK V.L., WOOD N.F., 1977. Activated carbon adsorption of odorous compounds 2-methylisoborneol and geosmin ». *J. Am. Water Works Assoc.* 69 (4) : 223-228.
- LEE M.C., SNOEYINK V.L., CRITTENDEN J.C., 1981. Activated carbon adsorption of humic substances. *J. Am. Water Works Assoc.*, 73 (8) : 440-446.
- Mc CREARY J.J., SNOEYINK V.L., 1980. Characterization and activated carbon adsorption of several humic substances. *Water Res.*, 14 (2) : 151-160.
- MANTOURA R.F.C., DIKSON A., RITEY J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6 : 387-408.
- MURIN C.J., SNOEYINK V.L., 1979. Competitive adsorption of 2,4 dichlorophenol and 2, 4, 6 trichlorophenol in the nanomolar to micromolar concentration range. *Environ. Sci. Technol.*, 13 (3) : 305-311.
- PERINEAU F., QUIERZY M.T., GASET M.T., 1982. Adsorption de surfactants ioniques et non ioniques sur laine carbonisée. *Bull. Scient. ITF*, 11 (42) : 1-8.
- PIRBAZARI M., WEBER W.J.Jr, 1984. Adsorp-

- tion of paradichlorobenzene from water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 76 (2) : 82-84.
- RANDTKE S.J., JEPSEN C.P., 1982. Effect of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. *J. Am. Water Works Assoc.*, 74 (2) : 84-93.
- ROOK J.J., (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *J. Water Treat. Exam.*, 23 (2) : 234-243.
- SCHNITZER M., KHAN S.U., 1972. *Humic substances in the environment*. Marcel Dekker inc., New York ».
- STUMM W., MORGAN J.J., 1981. *Aquatic chemistry*, 2nd Ed, Wiley – interscience, New York » : 608-610.
- WEBER W.J., VOICE T.C., JODELLAH A., 1983. Adsorption of humic substances : The effects of heterogeneity and system characteristics. *J. Am. Water Works Assoc.*, 75 (12) : 612-619.