Document generated on 04/25/2024 12:39 a.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre
Influence of the origin and nature of humic substances on atrazine adsorption onto powdered activated carbon

J. Ayele, B. Fabre and M. Mazet

Volume 6, Number 4, 1993

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705181ar
DOI: https://doi.org/10.7202/705181ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Ayele, J., Fabre, B. & Mazet, M. (1993). Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *6*(4), 381–394. https://doi.org/10.7202/705181ar

Article abstract

Though the subject was copiously and oldly studied, this work is bringing a new contribution to the study of the influence of the origin and the nature upon their properties and in particular with atrazine, the more used herbicide these fast years.

In order to study this influence of the origin and nature of various humic substances upon the removal of atrazine by adsorption onto powdered activated carbon (PAC), humic substances were obtained from different sources :

- Natural aquatic fulvic (F1) and humic (H1) acids isolated from Beaune Lake (Limoges, France).

- Natural aquatic fulvic (F2) and humic (H2) acids extracted from hydroxyde sludges of the water treatment plant of La Bastide (Limoges, France).

- Soil fulvic acids (F3) extracted from a canadian top soil horizon.

- Commercial humic acids (Aldrich. H4 and Jansen H5) obtained from commercial sodium humates.

The results of adsorption test of humic acids, fulvic acids and atrazine (alone or together) onto powdered activated carbon (PAC) at three different pH (5,6 ; 7,0 ; 8,8) were expressed by Freundlich's and Langmuir's models and permitted us to note that :

- According to the increasing of water solubility of humic substances with basic pH, their adsorption was better in acidic medium.

- Natural aquatic humic substances (H1, H2, F1, F2) were more adsorbed onto PAC than humic substances tram soil (H3) or commercial origines (H4, H5).

- Atrazine adsorption capacity was 260 mg.g-1 according to Langmuir's model.

- Atrazine adsorption decreased with F1 for all pH ; the same result was also observed with the other natural aquatic humic substances.

- Commercial humic acids didn't importantly affect atrazine adsorption.

These differences appeared to be derived from the nature and the origin of fulvic and humic acids. The rose of atrazine on the humic substances adsorption showed a difference between humic and fulvic acids whose adsorption was not influenced by atrazine even humic acids only presented an increasing of adsorption.

All these results showed the importance of the selection of humic substances to evaluate the interaction SH-Pesticides during adsorption onto PAC and let us think to a competitive adsorption between fulvic acids and atrazine onto PAC.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1993

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, 6(1993) 381-394

Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre

Influence of the origin and nature of humic substances on atrazine adsorption onto powdered activated carbon

J. AYELE[1], B. FABRE, M. MAZET

Reçu le 14 mai 1993, accepté pour publication le 10 septembre 1993*.

SUMMARY

Though the subject was copiously and oldly studied, this work is bringing a new contribution to the study of the influence of the origin and the nature upon their properties and in particular with atrazine, the more used herbicide these last years.

In order to study this influence of the origin and nature of various humic substances upon the removal of atrazine by adsorption onto powdered activated carbon (PAC), humic substances were obtained from different sources :
– Natural aquatic fulvic (F1) and humic (H1) acids isolated from Beaune Lake (Limoges, France).
– Natural aquatic fulvic (F2) and humic (H2) acids extracted from hydroxyde sludges of the water treatment plant of La Bastide (Limoges, France).
– Soil fulvic acids (F3) extracted from a canadian top soil horizon.
– Commercial humic acids (Aldrich H4 and Jansen H5) obtained from commercial sodium humates.

The results of adsorption test of humic acids, fulvic acids and atrazine (alone or together) onto powdered activated carbon (PAC) at three different pH (5,6 ; 7,0 ; 8,8) were expressed by Freundlich's and Langmuir's models and permitted us to note that :
– According to the increasing of water solubility of humic substances with basic pH, their adsorption was better in acidic medium.
– Natural aquatic humic substances (H1, H2, F1, F2) were more adsorbed onto PAC than humic substances from soil (H3) or commercial origines (H4, H5).
– Atrazine adsorption capacity was 260 mg.g^{-1} according to Langmuir's model.
– Atrazine adsorption decreased with F1 for all pH ; the same result was also observed with the other natural aquatic humic substances.
– Commercial humic acids didn't importantly affect atrazine adsorption.

1. Laboratoire de génie chimique, Traitement des eaux ENSIL et Faculté des sciences, 123, avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 29 juin 1994.

These differences appeared to be derived from the nature and the origin of fulvic and humic acids. The role of atrazine on the humic substances adsorption showed a difference between humic and fulvic acids whose adsorption was not influenced by atrazine even humic acids only presented an increasing of adsorption.

All these results showed the importance of the selection of humic substances to evaluate the interaction SH-Pesticides during adsorption onto PAC and let us think to a competitive adsorption between fulvic acids and atrazine onto PAC.

Key-words : *adsorption, humic acids, fulvic acids, atrazine, activated carbon.*

RÉSUMÉ

Les essais d'adsorption sur charbon actif en poudre, de sept acides humiques (H) ou fulviques (F) et pour trois pH (5,6 ; 7,0 ; 8,8) marquent que ces acides ont un comportement différent suivant leur origine.

Lorsque le pH de la suspension de charbon est basique, l'adsorption des différentes fractions humiques diminue, ce qui est en relation avec l'augmentation de leur solubilité. Pour un même pH de la suspension, les acides humiques et fulviques d'origine aqueuse s'adsorbent mieux que ceux d'origine *commerciale ou que ceux extraits de sol.*

La capacité maximale d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre : 260 $mg.g^{-1}$ (Langmuir), est plus fortement diminuée en présence d'acides fulviques que d'acides humiques d'une part, et plus inhibée (jusqu'a 40 %) par les acides fulviques extraits d'eau (F1, F2) que par ceux extraits de sol (F3) d'autre part.

Par contre, les acides humiques provenant de substances commerciales (H4, H5) influencent moins l'adsorption de l'atrazine.

L'ensemble des essais montre que l'origine et la nature des substances humiques joue un rôle prépondérant sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif, le pH ayant une influence limitée.

Enfin l'étude de l'influence de l'atrazine sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre indique également une différence de comportement entre les acides fulviques, pour lesquels on note peu de variation, et les acides humiques, pour lesquels on note à la fois une promotion de l'adsorption et une meilleure affinité d'adsorption sur le charbon actif en poudre en présence d'atrazine.

Ce travail met en évidence l'importance du choix des substances humiques pour des essais d'évaluation des interactions substances humiques - pesticides lors de l'adsorption sur charbon actif en poudre.

Mots clés : *adsorption, acides humiques, acides fulviques, atrazine, charbon actif.*

INTRODUCTION

Les substances humiques constituent la fraction organique la plus importante des eaux naturelles (50 % en moyenne du carbone organique total, Thurman, 1985). Leur rôle est important : associées aux argiles elles constituent l'humus composé vital pour l'agriculture et, solubles dans l'eau, elles lui donnent sa couleur jaune brun. Outre le fait qu'elles soient génératrices de trihalométhanes lors de la chloration des eaux à potabiliser, les substances humiques ont un fort pouvoir complexant vis-à-vis des métaux (Dauthuile, 1982), des polluants organiques (Mc CARTHY et JIMENEZ, 1985 ; CHIOU *et al.*, 1987).

Les pesticides, provenant de l'activité agricole et des rejets industriels et urbains, recouvrent un ensemble de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisées pour détruire diverses espèces animales ou végétales considérées comme nuisibles. Ces composés étant peu solubles dans les eaux, les risques de pollution par ruissellement ou drainage sont donc limités. Leurs associations avec les substances humiques (Khan, 1972) peut cependant modifier leur activité entraînant notamment une augmentation de leur solubilité et donc de la pollution des eaux (WERSHAW *et al.*, 1969 ; CHIOU *et al.*, 1986 ; CHIOU *et al.*, 1987 ; AYELE *et al.*, 1989 ; FABRE *et al.*, 1990).

Toutefois ces associations ne dépendent pas seulement de la nature du pesticide, mais sont fortement influencées par l'origine même des substances humiques (MALCOLM et Mc CARTHY, 1986 ; AYELE *et al.*, 1989).

Bien que le sujet interaction substances humiques – pesticides soit abondamment traité depuis longtemps, ce travail apporte une preuve de l'influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'élimination de l'atrazine entraînant des résultats complètement différents selon l'utilisation de substances humiques de sources commerciales ou de sources naturelles. Antérieurement à toute étude il est donc nécessaire d'obtenir des substances humiques bien définies tant par leur nature (acides humiques, acides fulviques) que par leur provenance (eaux naturelles, tourbes, sols...) ou leur mode de purification (extraction, chromatographie sur résines, échanges d'ions...).

L'atrazine, l'un des herbicides ayant été le plus utilisé en agriculture (5 500 t. par an) en particuliers pour les cultures céréalières mais aussi pour le désherbage industriel (SAUVEGRAIN, 1981) a été choisi pour ce travail car on le retrouve dans presque toutes les eaux brutes (10 à 40 $ng.l^{-1}$ dans les retenues d'eau potable de la ville de Limoges ; 0,5 à 0,6 $\mu g.l^{-1}$ dans les eaux de Seine) en 1989.

Dans un premier temps l'étude de l'élimination de l'atrazine seule a été réalisée à partir de solutions aqueuses à différents pH sur du charbon actif en poudre.

Dans un deuxième temps, l'influence des substances humiques sur l'élimination de l'atrazine a été déterminée ; pour cela des acides humiques et des acides fulviques ont été extraits à partir de substances commerciales,

de sol, d'eau de lac, de flocs hydroxydes de stations de traitement d'eau à potabiliser ; ces flocs permettent d'obtenir des substances humiques d'origine naturelle à partir d'un milieu plus concentré que les eaux de retenues ce qui évite la manipulation d'importantes quantités d'eaux.

1 - PRODUITS ET METHODES

1.1 Les substances humiques

Elles ont été extraites, selon différents protocoles, à partir de matières premières d'origine variée :

• Eau du lac de Beaune (Haute-Vienne, France) : ce lac constitue l'une des réserves utilisées pour l'alimentation en eau potable de la ville de Limoges. L'eau est acidifiée à pH < 2 avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le surnageant est traité sur résines XAD 8 selon la méthode décrite par Thurman et Malcolm (1981). Les acides fulviques (F1) retenus sur la résine sont élués par NaOH 0,1 mol.L^{-1} l'éluat concentré est traité sur des résines IR 120 pour obtenir les composés humiques sous forme acide ; ces derniers sont ensuite lyophylisés.

Les acides humiques (H1) qui précipitent au moment de l'acidification sont séparés des argiles par dissolution dans NaOH 0,1 mol.L^{-1} et centrifugés ils sont reprécipités à pH = 2, et lavés jusqu'a élimination des ions chlorure.

Cette méthode d'extraction nécessite de traiter plusieurs mètres cubes d'eau pour obtenir quelques mg de substances humiques (SH).

La présence d'atrazine n'a pu être mise en évidence dans l'eau de la retenue de Beaune pendant la durée des prélèvements (octobre à décembre 1988), contrairement à l'analyse de juin 1989.

• Boues hydroxydes de la station de traitement d'eau de Limoges-La Bastide : Le floc hydroxydes (pH = 6,5) est traité en milieu acide, seuls les acides humiques et les argiles précipitent. Les acides humiques (H2) et le filtrat contenant les acides fulviques (F2) sont ensuite purifiés (AYELE et MAZET, 1990).

• Sol podzol armadale canadien : Les substances humiques sont extraites de l'horizon Bh par NaOH 0,5 mol.L^{-1} Le surnageant est traité par HCl (pH = 3), seuls les acides fulviques (F3) restent en solution et sont ensuite extraits (SCHNITZER et SKINNER, 1963) ; ils constituent la référence de « Agriculture Canada ».

• Sels de sodium de substances humiques commerciales Aldrich et Jansen. La séparation est basée sur la différence de solubilité des acides humiques et fulviques en fonction du pH (Mc CARTHY *et al.*, 1979). Après dissolution à pH = 12 les humines précipitent et sont éliminées ; les acides humiques et fulviques restent en solution : à pH = 2 les acides fulviques restent solubles et les acides humiques Aldrich (H4) et Jansen (H5) précipitent (60 % des substances commerciales).

L'atrazine (2-chloro, 4-éthylamino, 6-isopropylamino, S-triazine) est un produit commercial Jansen (n° 1616866) à 99 % de pureté. Les solutions mères à 25 $mg.L^{-1}$, renouvelées toutes les semaines, sont préparées par agitation du composé dans l'eau distillée pendant 72 heures ; cette concentration est inférieure à la solubilité limite généralement admise : 35 $mg.L^{-1}$ (ALBANIS *et al.*, 1988 ; AYELE *et al.*, 1989.). Le pH de la solution est de 5,5 ± 0,2, (eau distillée) ; aucune variation de la concentration en atrazine de la solution n'a été observée, au cours du temps d'utilisation.

Le charbon actif en poudre commercial est le F 400 de Chemviron, de surface spécifique environ 1200 cm^2g^{-1}, broyé puis tamisé pour une granulométrie inférieure à 50 µm, lavé 24 heures dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 $mol.L^{-1}$, rincé à l'eau distillée (pH constant) et séché à 110 °C.

1.2 Dosage des composés par spectrométrie d'absorption U.V.

Les dosages sont réalisés à l'aide d'un appareil SHIMADZU UV 160. L'atrazine est dosée à son maximum d'absorption à 223 nm à l'aide d'une courbe d'étalonnage de 0 à 5 $mg.L^{-1}$ dans l'eau. Les substances humiques sont dosées à 254 nm à l'aide de courbes d'étalonnage établies pour chaque pH ; ces dosages sont vérifiés à 270 nm.

Lorsque les deux substances sont en solution, on réalise un témoin correspondant à la concentration de la substance non dosée, l'appareil effectuant la correction. Une telle méthode de dosage est également utilisée par RAMAN *et al.*, (1988). Des dosages classiques de l'atrazine, réalisés par HPLC, ont permis de confirmer ce mode de dosage par UV.

1.3 Expériences d'adsorption

Elles sont réalisées en réacteurs discontinus dans des flacons de 250 ml dans lesquels sont introduits des quantités connues des solutions d'adsorbat puis d'adsorbant. Les suspensions sont agitées mécaniquement à température de 20 °C ± 1 °C. Pour des temps déterminés, le surnageant est filtré sur membrane Sartorius 0,3 µm et la concentration résiduelle Cr déterminée par absorption UV. Les concentrations adsorbées (Cad) sont obtenues par différence entre la concentration initiale (Co) et la concentration résiduelle. Afin de s'assurer de la reproductibilité de la méthode, chaque essai est effectué au moins trois fois.

1.4 Equations utilisées

Les équations de Freundlich et de Langmuir ont été utilisées sous leur forme linéarisée pour l'exploitation des isothermes d'adsorption :

Freundlich : $qe = K\,Cr^{1/n}$

K et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un charbon donné vis à d'un soluté donné.

qe : Capacité d'adsorption par unité de masse de charbon ($mg.g^{-1}$).

On exploite cette équation en évaluant la capacité d'adsorption qe obtenue pour Cr = Co.

Langmuir : $$\Gamma = \Gamma\infty \, . \, \frac{K.Cr}{1 + K.Cr}$$

Γ : Capacité d'adsorption ($mg.g^{-1}$).
$\Gamma\infty$: Capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$).
K : Constante d'équilibre thermodynamique ($L.mg^{-1}$).

2 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - DISCUSSIONS

2.1 Caractéristiques des substances humiques

Les échantillons d'acides fulviques (F) et humiques (H) obtenus sont notés : – F1, H1 (milieu aqueux naturel) – F2, H2 (flocs d'hydroxydes) – F3 (sol) – H4, H5 (produits commerciaux). Leurs caractéristiques sont réunies dans le tableau 1.

Les acides fulviques, quelle que soit leur provenance, présentent toujours une acidité totale supérieure à celles des acides humiques ce qui est en accord avec les résultats de la littérature (CHRISTMAN et GJESSING, 1983). Par contre les différences entre les pourcentage de carbone sont peu significatives, et pourraient en partie correspondre à des différences de traitement subis par les substances humiques.

Une étude complémentaire a donc été réalisée à l'aide des spectres infrarouge de chaque fraction *(fig. 1)* obtenus sur un appareil Interféromètre à transformée de Fourrier Nicolet (longueurs d'onde : 4 000 à 400 cm^{-1} ; résolution 2 cm^{-1}).

Tableau 1 Caractéristiques des substances humiques utilisées.

Table 1 *Characteristics of the humic substances.*

Echantillons	% Eléments				Acidité totale
	C	H	N	Cendres	méq.g^{-1}
F1	50,8	4,5	1,4	2,8	
F2	47,1	4,9	2,4	5,0	
F3	51,0	5,0	2,8	2,8	7,5
H1	39,4	5,2	4,2	3,0	
H2	44,6	5,5	5,02	3,0	
H4	51,4	4,2	0,8	2;8	6,0
H5	49,2	4,1	0,7	2,8	6,8

Quelle que soit leur origine, tous les acides humiques et fulviques présentent la bande intense, mais non caractéristique, située vers 3 400 cm^{-1}, correspondant aux vibrations OH des groupements phénol, alcool, carboxyle...

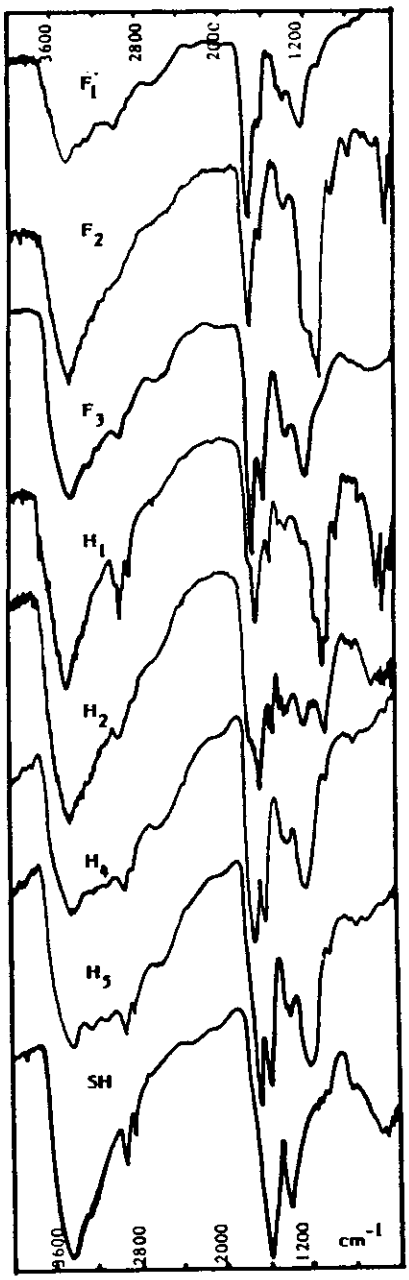

Figure 1
Spectre infrarouge des substances humiques.

Infrared spectrum of humic substances.

La bande OH des H liés des acides carboxyliques (2 600 cm^{-1}) et des OH des phénols (3 500-3 000 cm^{-1}) s'observe également. Toutefois pour les sels de sodium (substances commerciales), la présence de fonctions carboxyle est confirmée par l'adsorption à 1 386 cm^{-1} correspondant bien aux groupements COO–.

Les parties aliphatiques des molécules sont également caractérisées par la présence des bandes d'absorption des vibrations des C-H (3 000-2 800 cm^{-1}) et des CH3 (1 450-1 380 cm^{-1}).

Les acides humiques commerciaux H4, H5 provenant vraisemblablement de tourbe présentent deux très fortes bandes d'absorption (1 715 et 1618 cm^{-1}) qui sembleraient provenir des vibrations des C=O (acides, cétones), des C=C (aliphatiques) et peut être d'une conjugaison. Ces mêmes caractéristiques se retrouvent sur les spectres des acides fulviques canadiens (F3) extraits de sol. Par contre ces bandes se distinguent beaucoup moins pour les substances humiques d'origine aqueuse (F1, F2, H1, H2).

Les vibrations C-O (1 230-1 180 cm^{-1} et 1 040-1 030 cm^{-1}) ainsi que les déformations OH des COOH apparaissent également sur tous les spectres sauf sur celui des substances humiques commerciales sous forme de sels. Ces dernières présentent un spectre relativement simple.

Les bandes situées vers 1 100 cm^{-1} et 1 030 cm^{-1} pourraient correspondre à une vibration Si-O.

A l'examen de ces données il paraît toutefois utopique d'identifier les substances humiques uniquement par leur spectre infra rouge.

2.2 Adsorption des substances humiques sur CAP

L'étude de l'adsorption des substances humiques (H et F) sur CAP a été réalisée en fonction du pH (ajusté par HCl ou NaOH) en réacteur discontinu à partir de solutions aqueuses (eau distillée) de concentration initiale Co = 10 $mg.L^{-1}$. Le temps d'équilibre a été évalué à environ 3 heures à partir d'études cinétiques préalables.

Les capacités maximales d'adsorption ainsi que les constantes respectives *(tableau 2)* ont été obtenues à partir des équations de Freundlich et Lamgmuir.

Les capacités maximales d'adsorption présentent des variations comparables et notamment elles diminuent lorsque le pH des solutions devient basique c'est-à-dire lorsque la solubilité des SH augmente.

Cependant l'origine des substances humiques semble avoir une influence plus importante, celles d'origine aqueuse naturelle (F1, F2, H2) s'adsorbant beaucoup mieux que celles d'origine commerciale (H4, H5) ou que celles extraites de sol (F3) et ceci pour les mêmes conditions expérimentales.

Enfin il semblerait également, lorsque l'on compare les résultats des tableaux 1 et 2, que l'adsorption soit liée au pourcentage de carbone des substances humiques et qu'elle augmente lorsque le pourcentage de carbone diminue.

Tableau 2 Capacités maximales d'adsorption des substances humiques (10 mg.L^{-1}) sur CAP et paramètres des équations de Freundlich et de Langmuir.

Table 2 *Ultimate adsorption capacity of humic substances (10 mg.L^{-1}) onto PAC and the relevant Freundlich' and Langmuir' parameters.*

SH	pH	Langmuir		Freundlich		
		Γ^{∞} (mg.g^{-1})	K (l.mg^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	K	n
	5,6	40,3	0,31	36,0	9,82	1,77
F1	7,0	30,5	1,71	33,4	15,7	3,05
	8,8	24,9	0,98	24,5	12,5	3,42
	5,6	61,0	0,21	56,9	10,7	1,38
F2	7,0	38,8	1,06	40,3	20,4	3,38
	8,8	29,0	1,65	33,6	16,6	3,42
	5,6	28,5	0,21	20,4	5,79	1,82
F3	7,0	11,5	1,38	11,1	7,61	6,06
	8,8	11,4	0,81	10,5	6,28	4,48
	5,6	–	–	–	–	–
H2	7,0	39,2	1,63	47,5	22,2	3,09
	8,8	24,7	0,10	12,7	2,65	1,47
	5,6	35,9	0,07	16,6	2,41	1,19
H4	7,0	12,6	0,41	10,8	4,35	2,54
	8,8	9,2	1,13	10,7	4,29	2,52
	5,6	45,2	0,06	25,5	0,71	1,02
H5	7,0	19,4	0,21	14,4	3,95	1,78
	8,8	11,2	0,56	11,4	4,43	2,43

2.3 Adsorption de l'atrazine sur charbon actif

Les essais sont réalisés aux pH = 5,6 ; 7,0 et 8,8, pour lesquels l'atrazine n'est pas transformée en hydroxyatrazine (maximum d'absorption à λ = 240 nm au lieu de 223 nm) (LI et FELBECK, 1972). Des études cinétiques d'adsorption en réacteur discontinu montrent que cinq heures de contact sont nécessaires afin d'obtenir l'équilibre de l'adsorption.

Les isothermes tracées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich sont réalisées aprés 6 heures de temps de contact et ne donnent pas de variation notable de la capacité d'adsorption en fonction du pH *(tableau 3)*. L'atrazine (pK = 1,68) n'est pas sous forme ionique pour les pH des solutions utilisées et l'adsorption sur charbon actif chargé négativement se fait vraisemblablement par intervention de liaisons π-π entre les sites aromatiques du CAP et le cycle triazine sous forme moléculaire.

Tableau 3 Capacités maximales d'adsorption de l'atrazine sur CAP et paramètres des équations de Freundlich et de Langmuir.

Table 3 *Ultimate adsorption capacity of atrazine (5 mg.L^{-1}) onto PAC and the relevant Freundlich' and Langmuir' parameters.*

	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir	
	q_e (mg.g^{-1})	K	n	Γ^{∞} (mg.g^{-1})	K (l.mg^{-1})
5,6	306	220	6,8	258	7,4
7,0	305	224	5,2	262	7,5
8,8	300	224	5,5	262	8,0

2.4 Influence de l'origine des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur CAP

Les substances humiques *(tableau 1)* sont utilisées à des concentrations de 0 à 30 mg.L^{-1} en mélange avec l'atrazine (5 mg.L^{-1}) sur CAP (20 mg.L^{-1}) pour des pH de 5,6 ; 7,0 et 8,8.

Lorsque l'on compare les constantes de vitesse k calculées d'après les cinétiques d'adsorption *(tableau 4)*, on aperçoit, bien qu'il y ait une certaine dispersion des résultats, un effet plus important du pH sur l'adsorption de l'atrazine, en présence qu'en l'absence de substances humiques. Dans ce dernier cas, la constante de vitesse d'adsorption de l'atrazine seule sur CAP avait été trouvée égale à 5,1.10^{-2}s^{-1}, et indépendante du pH (AYELE *et al.*, 1989).

De façon générale, à pH acide, la vitesse d'adsorption de l'atrazine est plus importante en présence de substances humiques. Il semble qu'une augmentation de pH ait tendance à diminuer la vitesse d'adsorption de l'atrazine sur CAP, ce qui est observable avec les acides F1 et H4 (diminution de 60 % à pH basique) mais non confirmé avec les F2 pour lesquels le pH ne semble pas avoir d'influence sensible.

Tableau 4 Constante de vitesse k (10^{-2}.s^{-1}) pour l'adsorption de l'atrazine sur CAP, à différents pH, en présence de substances humiques.

Table 4 *Rate constant k (10^{-2}.s^{-1}) for the adsorption of atrazine onto PAC, at different pH, with humic substances.*

SH (mg.l^{-1})	pH = 5,6			pH = 7,0			pH = 8,8		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
F1	8,9	6,5	8,2	7,6	–	6,9	4,8	6,5	9,4
F2	4,8	4,6	9,6	4,8	6,0	5,8	6,3	6,5	8,7
F3	7,5	5,3	–	4,1	6,2	–	3,2	5,5	–
H1	–	–			–		6,5	11,6	–
H2		–	–	–	–	–	5,5	5,3	3,9
H4	–	5,6	6,3	3,8	3,3	3,2	1,8	1,8	3,3
H5	6,3	7,3	5,9	7,1	6,9	7,6	3,0	–	4,8

Les capacités expérimentales d'adsorption de l'atrazine sur CAP *(fig. 2* et *3)*, évaluées d'après les cinétiques, montrent que la présence de substances humiques diminue la fixation de l'herbicide.

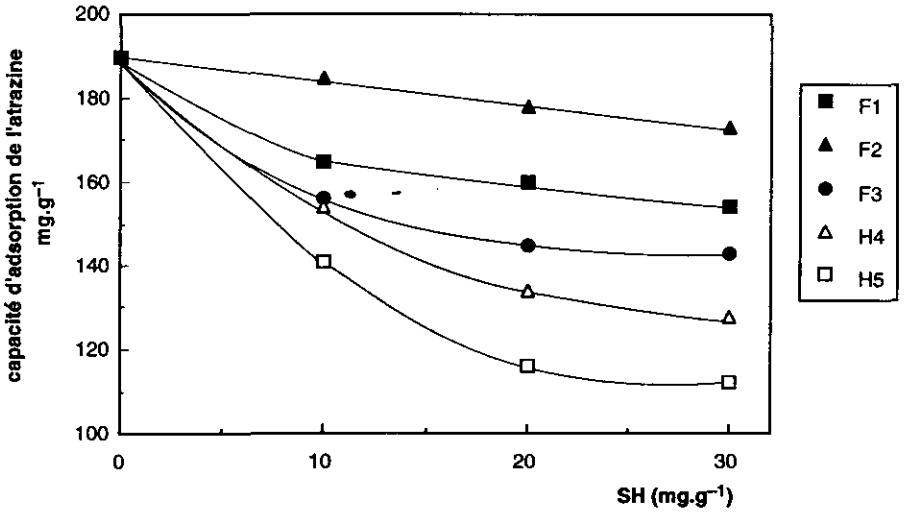

Figure 2 Influence des acides humiques et des acides fulviques sur l'adsorption de l'atrazine (5 mg.L^{-1}) sur CAP (20 mg.L^{-1}).

The influence of humic acids and fulvic acids on the adsorption of atrazine (5 mg.L^{-1}) onto PAC (20 mg.L^{-1}).

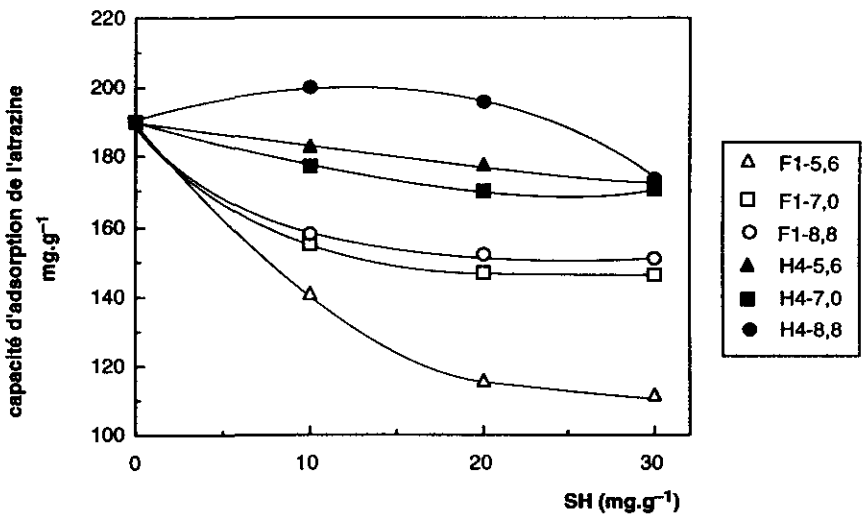

Figure 3 Influence des acides humiques, des acides fulviques et du pH, sur l'adsorption de l'atrazine (5 mg.L^{-1}) sur CAP (20 mg.L^{-1}).

The influence of humic acids, fulvic acids and pH on the adsorption of atrazine (5 mg.L^{-1}) onto PAC (20 mg.L^{-1}).

Cette diminution de l'adsorption de l'atrazine est plus importante :

– lorsque la concentration en substances humiques augmente ;

– avec les acides fulviques d'origine aqueuse qu'avec les acides humiques commerciaux *(fig. 2)* ;

– aux pH acides. Les acides F1 et H5 suivent des variations similaires *(fig. 3)* ; de même les H4 sont voisins des H5, et les F1 des F2.

L'adsorption de l'atrazine seule sur le CAP étant peu sensible à la variation de pH *(tableau 3)* l'origine et donc la nature ou la structure des substances humiques semblent être le facteur prépondérant agissant sur l'adsorption de ce pesticide.

2.5 Influence de l'atrazine sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre

Les essais d'adsorption en discontinu sont menés sur des solutions de SH de 10 mg.l^{-1} en présence de 5 mg.L^{-1} d'atrazine et de quantité de CAP variant de 0,1 à 3 g.L^{-1} aux pH 5,6 ; 7,0 et 8,8. La quantité de 5 mg.L^{-1} a été fixée arbitrairement. Un temps de 3 à 5 heures est nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Il a été vérifié que des quantités d'atrazine de 1 à 20 mg.L^{-1} ne modifient pas les résultats des expériences donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 Capacités maximales d'adsorption des substances humiques (10 mg.L^{-1}) sur CAP en présence d'atrazine (5 mg.L^{-1}) et paramètres des équations de Freundlich et de Langmuir.

Table 5 *Ultimate adsorption capacity of humic substances (10 mg.L^{-1}) onto PAC in the presence of atrazine at pH = 5.6 ; 7.0 ; 8.8.*

SH	pH	Langmuir		Freundlich		
		Γ^{∞} (mg.g^{-1})	K (l.mg^{-1})	q_e (mg.g^{-1})	K	n
	5,6	40,7	0,910	40,4	18,7	2,98
F1	7,0	27,6	1,907	31,7	14,9	3,05
	8,8	–	–	–	–	–
	5,6	30,3	2,640	35,5	20,9	4,37
F2	7,0	35,6	2,010	40,1	21,9	3,80
	8,8	28,1	2,105	30,1	19,0	5,02
	5,6	19,6	0,349	16,4	5,95	2,27
F3	7,0	11,9	1,197	11,3	7,78	6,09
	8,8	12,1	0,972	11,2	7,46	5,71
	5,6	–	–	–	–	–
H2	7,0	55,6	0,446	59,6	17,6	1,89
	8,8	–	–	–	–	–
	5,6	–	–	18,9	2,10	1,05
H4	7,0	15,5	0,332	15,6	3,98	1,68
	8,8	10,3	0,907	10,6	4,72	2,85
	5,6	67,6	0,054	28,3	3,30	1,07
H5	7,0	41,2	0,072	18,7	3,10	1,28
	8,8	11,5	0,680	10,9	5,26	3,16

Pour les acides fulviques, à pH acide, on obtient soit une diminution de l'adsorption (F2, F3), soit une adsorption identique (F1) : la formation du complexe atrazine - AF entraînerait également une moins bonne adsorbabilité des acides fulviques.

Pour les acides humiques, à pH acide, on observe une augmentation de l'adsorption, importante pour les acides humiques Jansen (H5) (isotherme de Langmuir), avec une augmentation des constantes indiquant une meilleure affinité des AH sur le CAP, en présence d'atrazine. On peut penser qu'à pH acide, les AH moins solubles que les AF commenceraient à précipiter, entraînant une adsorption de l'atrazine sur ce précipité.

A pH basique avec ou sans atrazine, l'adsorption des SH varie peu. Les constantes des équations de Freundlich pour les SH ont des valeurs sensiblement identiques ; il en est de même pour les constantes K de Langmuir

Les résultats du tableau 5, (adsorption des substances humiques en présence d'atrazine), comparés à ceux du tableau II, montrent peu de variation des constantes de Freundlich correspondant à l'affinité du CAP pour ces composés ; il paraît donc peu probable qu'il y ait une compétition entre les substances humiques et l'atrazine au niveau de l'adsorption.

Par suite, il faut envisager la formation d'un complexe entre l'atrazine et les substances humiques, formation qui serait instantanée (SULLIVAN et FELBECK, 1968) ce complexe serait moins adsorbable que l'atrazine seule. Ces résultats tendraient à montrer qu'au cours des traitements de production d'eau de consommation, l'atrazine sera d'autant mieux éliminée, sur charbon actif en poudre ou en grain, que les substances humiques contenues dans l'eau brute seront en faible concentration.

CONCLUSION

Les substances humiques manifestent un comportement différent lors de l'adsorption sur charbon actif en poudre selon leur origine et selon leur nature ou structure. Des modifications de la capacité d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre en présence de substances humiques se traduisent globalement par une inhibition de l'adsorption du pesticide.

Des différences importantes sont observées dans l'adsorption des acides fulviques et humiques sur charbon actif lorsque cette adsorption se déroule en présence d'atrazine : Les AF ne sont pas influencés alors que l'affinité des AH pour le charbon actif est améliorée.

Les résultats de ces essais ont permis de mettre en évidence de façon générale une inhibition de l'adsorption de l'atrazine en présence de substances humiques d'origine naturelle en particulier avec les acides fulviques extraits d'eau de lac, inhibition surtout sensible à pH acide.

Ces résultats montrent le rôle important que peuvent jouer l'origine et la nature des substances humiques lors des essais d'adsorption sur charbon actif menés en présence d'un ou plusieurs autres solutés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALBANIS T.A., Pomonis P.J., Sdoukos A.T., 1988. Movement of methyl parathion, lindane and atrazine through lysimeters in field conditions. *Toxicol. Environ. Chem., 17* (1), 35-45.

AYELE J., FABRE B., MAZET M., 1989. Removal of pesticides by adsorption onto powdered activated carbon. The effect of humic substances. IAWPRC, Advances in Water Pollution Control, *Pergamon Press, 2*, 497-504.

AYELE J., MAZET M., 1990. Obtention de substances humiques à partir de différentes sources. Extraction au tétrahydrofurane. *Environ. Technol., 11*, 555-564.

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* (5), 502-508.

CHIOU C.T., KILE D.E., BRINTON T.J., MALCOLM R.L., LEENHEER J.A., Mc CARTHY P., 1987. A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol., 21* (12), 1231-1234.

CHRISTMAN R.F., GJESSING E.T., 1983. Aquatic and terrestrial humic materials. *Ann Harbor Sci.*, Ann Harbor, Michigan, U.S.A.

DAUTHUILE P., 1982. Etude électrochimique des complexes cuivre (II) acides fulviques en solution aqueuse. Thèse de Docteur Ingénieur, Paris.

FABRE B., AYELE J., MAZET M., LAFRANCE P., 1990. Elimination du pentachlorophénol sur divers matériaux. Influence de co-adsorbats organiques (substances humiques, lindane). *Revue des Sciences de l'Eau, 3* (3), 277-292.

KHAN S.U., 1972. Adsorption of pesticides by humic substances : a review. *Environ. Let.,3* (1), 1-12.

LI G.C., FELBECK G.T.Jr., 1972. Atrazine hydrolysis as catalized by humic acids, *Soil Sci., 114* (3), 202-209.

MALCOLM R.L., Mc CARTHY P., 1986. Limitation in the use of chemical humic acids in water and soil research., *Environ. Sci. Technol., 20* (9), 904-911.

Mc CARTHY J.F., JIMENEZ B.D., 1985. Interaction between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material- Binding and dissociation. *Environ. Sci. Technol., 19* (11), 1072-1076.

Mc CARTHY J.F., PETERSON M.J., MALCOLM R.L., THURMAN E.M., 1979. Separation of humic substances by pH gradient desorption from an hydrophobic resin. *Anal. Chem., 51* (12), 2041-2043.

RAMAN S., KRISHNA M., CHANDRASEKHAR RAO P., 1988. Adsorption-desorption of atrazine on four soils of Hyderabad. *Water Air Soil Pollut., 40*, 177-184.

SAUVEGRAIN P., 1981. Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales. Rapport de synthèse A.F.E.E (95 pp).

SCHNITZER M., SKINNER S.I.M., 1963. Organo-metallic interactions in soils : 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a podzol Bh horizon. *Soil Sci., 96*, 86.

SULLIVAN J.D., FELBECKG.T.Jr., 1968. A study of the interaction of s-triazine herbicides with humic acids from three different soils, *Soil Sci., 106* (1), 42-45.

THURMAN E.M., 1985. Organic geochemistry of natural waters. Nijhoff M. and Junk W., Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

THURMAN E.M., MALCOLM R.L., 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ. *Sci. Technol., 15* (14), 463-466.

WERSHAW A.L., BURCAR J.P., GOLDBERG M.G., 1969. Interaction of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol., 3*, 271-273.