

Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II)

Adsorption of organic matter, from urban wastewater, onto bentonite modified by Fe(III), Al(III) and Cu(II)

Z. Meçabih, S. Kacimi and B. Bouchikhi

Volume 19, Number 1, 2006

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/012261ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/012261ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

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

ISSN

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Meçabih, Z., Kacimi, S. & Bouchikhi, B. (2006). Adsorption des matières organiques des eaux usées urbaines sur la bentonite modifiée par Fe(III), Al(III) et Cu(II). *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 19(1), 23–31. <https://doi.org/10.7202/012261ar>

Article abstract

Clay functions as a recyclable surfactant support for the adsorption and subsequent combustion of organic pollutants. The fact that this technology is coupled with general water treatment processes is in itself advantageous. The adsorption of organic matter (OM) from the urban wastewater of Sidi Bel-Abbes City (western Algeria) onto modified clays was investigated in this study. Bentonite from Maghnia (western Algeria) was used in a purified form. The natural clays were washed several times with distilled and deionised water and were completely dispersed in water. After 17 hours at rest, the dispersion was centrifuged for one hour at 2400 rpm. The size of the clay particles obtained was $< 2 \mu\text{m}$.

These clay particles were dispersed in water and heated at 75°C in the presence of a solution composed of the sodium salts of bicarbonate (1 M), citrate (0.3 M), and chloride (2 M). The purpose of this operation was to eliminate inorganic and organic compounds, aluminium found in the inter-layer spaces and various free cations. Carbonates were removed by treatment with HCl (0.5 M) and chloride was eliminated after several washings. The organic matter was eliminated completely by treatment with H_2O_2 (30% v/v) at 70°C . The purified clay was dried at 110°C , and then saturated with sodium (Na^+). To ensure complete transformation into the sodium form, all samples were washed several times with a NaOH solution (1 M).

The exchanged clay was examined by X-Ray Diffraction (XRD), infrared (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained demonstrated that the clay had a conductance of $66.4 \mu\text{S}$, a cation exchange capacity of 0.9 meq/g (CEC) and contained 12.2 % organic matter. These techniques also show that the purified bentonite of Maghnia (B) was composed essentially of Na-montmorillonite and some illite ($\sim 7\%$).

The clay was associated with iron (III), aluminium (III) and copper (II). These metals were inserted in couples (Al-Cu, Fe-Cu and Fe-Al; 50/50% on an atomic basis) in the interlayer space of the montmorillonite. The mass ratio of metals/bentonite was 0.0625. The obtained structures were based on the intercalation of metals into the clay, thus ensuring uniform porosity with a high interlayer pore volume.

These systems (metals/bentonite) were applied to fix the organic matter (OM) present in urban wastewater from the city of Sidi Bel-Abbes (western Algeria). The samples of wastewater were taken from the effluent of the wastewater treatment station located on the Mekerra River at the exit of the city. Wastewater was sampled at 1:00 PM on four dates (June 1998, September 1998, April 1999 and December 1999) and preserved according to standard protocols (AFNOR). Water quality parameters of this effluent were indicative of pollution: suspended solids (675 - 940 mg/L), Chemical Oxygen Demand (COD 340 - 1000 mg O_2 /L), Biological Oxygen Demand (DBO_5 190 - 520 mg O_2 /L), Total Kjeldahl Nitrogen (79.8 - 82.6 mg N/L) and total phosphates (20 - 47 mg P/L). The treatments were carried out on diluted wastewater; the dilution factors were 3.16, 1.92, 3.72 and 4.53 respectively for the four dates cited above. These dilutions were used so as to obtain an initial organic matter concentration 126 mg OM/L. For the four sampling periods the average dilution factor was 3.33. At ambient temperature, a mass (10 - 30 mg) of bentonite alone (B) or modified (Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B) was added to 50 mL of the polluted and diluted water.

The adsorption of organic matter was followed by spectrophotometry at 470 nm, using batch equilibration, under various conditions established by controlling the following parameters: adsorbate/adsorbent ratio, contact time, pH and temperature. This adsorption was adjusted to the Freundlich model in the case of bentonite alone and to the Elovich model in the case of the modified bentonite. Indeed, the isotherm studies showed that the adsorption of organic matter was best described by the Freundlich isotherm equation (with a correlation coefficient $R = 0.98$ and an adsorption coefficient $K_F = 70.91 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$) for bentonite alone and the Elovich isotherm equation for the modified clay (with $R > 0.96$ and $K_F = 2 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$ and $11 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively for Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B). The adsorption was in monolayers on bentonite and in multilayer form on the other systems. The degree of OM removal was 67.1, 76.0, 82.6 and 87.7% respectively for bentonite (B), Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B. The maximal adsorption capacities (q_m) for these systems were: 570, 860, 890 and 1010 mg $\text{OM} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively for the four sorbents. The q_m values indicate the degree of surface covering of the solid phase (θ); this coverage was 0.80, 0.72 and 0.86 respectively for Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B.

The systems containing iron were powerful, particularly Fe-Al/B; this system was able to completely remove the organic matter found in the wastewater. The result was confirmed by the abatement of the COD. This parameter decreased from 537 to 55 mg/L in a trial where one litre of wastewater was treated with 0.67 g of bentonite and 42 mg of Fe-Al/B (50/50 atomic ratio).

ADSORPTION DES MATIÈRES ORGANIQUES DES EAUX USÉES URBAINES SUR LA BENTONITE MODIFIÉE PAR Fe(III), Al(III) ET Cu(II)

*Adsorption of organic matter, from urban wastewater,
onto bentonite modified by Fe(III), Al(III) and Cu(II)*

Z. Meçabih, S. Kacimi and B. Bouchikhi*

Laboratoire de matériaux et catalyse, Faculté des Sciences,
Université Djilali Liabès, B.P. 89, Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie

Reçu le 16 juin 2002, accepté le 17 mai 2005

ABSTRACT

Clay functions as a recyclable surfactant support for the adsorption and subsequent combustion of organic pollutants. The fact that this technology is coupled with general water treatment processes is in itself advantageous. The adsorption of organic matter (OM) from the urban wastewater of Sidi Bel-Abbès City (western Algeria) onto modified clays was investigated in this study. Bentonite from Maghnia (western Algeria) was used in a purified form. The natural clays were washed several times with distilled and deionised water and were completely dispersed in water. After 17 hours at rest, the dispersion was centrifuged for one hour at 2400 rpm. The size of the clay particles obtained was $< 2 \mu\text{m}$.

These clay particles were dispersed in water and heated at 75°C in the presence of a solution composed of the sodium salts of bicarbonate (1 M), citrate (0.3 M), and chloride (2 M). The purpose of this operation was to eliminate inorganic and organic compounds, aluminium found in the inter-layer spaces and various free cations. Carbonates were removed by treatment with HCl (0.5 M) and chloride was eliminated

after several washings. The organic matter was eliminated completely by treatment with H_2O_2 (30% v/v) at 70°C . The purified clay was dried at 110°C , and then saturated with sodium (Na^+). To ensure complete transformation into the sodium form, all samples were washed several times with a NaOH solution (1 M).

The exchanged clay was examined by X-Ray Diffraction (XRD), infrared (IR) and scanning electron microscopy (SEM). The results obtained demonstrated that the clay had a conductance of $66.4 \mu\text{S}$, a cation exchange capacity of 0.9 meq/g (CEC) and contained 12.2 % organic matter. These techniques also show that the purified bentonite of Maghnia (B) was composed essentially of Na-montmorillonite and some illite ($\sim 7\%$).

The clay was associated with iron (III), aluminium (III) and copper (II). These metals were inserted in couples (Al-Cu, Fe-Cu and Fe-Al; 50/50% on an atomic basis) in the interlayer space of the montmorillonite. The mass ratio of metals/bentonite was 0.0625. The obtained structures were based on the intercalation of metals into the clay, thus ensuring uniform porosity with a high interlayer pore volume.

*Auteur pour correspondance :
Tél./Fax : (213) 48 54 43 44
Courriel : soufikacimi@yahoo.fr

These systems (metals/bentonite) were applied to fix the organic matter (OM) present in urban wastewater from the city of Sidi Bel-Abbes (western Algeria). The samples of wastewater were taken from the effluent of the wastewater treatment station located on the Mekerra River at the exit of the city. Wastewater was sampled at 1:00 PM on four dates (June 1998, September 1998, April 1999 and December 1999) and preserved according to standard protocols (AFNOR). Water quality parameters of this effluent were indicative of pollution: suspended solids (675 - 940 mg/L), Chemical Oxygen Demand (COD 340 - 1000 mg O₂/L), Biological Oxygen Demand (DBO₅ 190 - 520 mg O₂/L), Total Kjeldahl Nitrogen (79.8 - 82.6 mg N/L) and total phosphates (20 - 47 mg P/L). The treatments were carried out on diluted wastewater; the dilution factors were 3.16, 1.92, 3.72 and 4.53 respectively for the four dates cited above. These dilutions were used so as to obtain an initial organic matter concentration 126 mg OM/L. For the four sampling periods the average dilution factor was 3.33. At ambient temperature, a mass (10 - 30 mg) of bentonite alone (B) or modified (Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B) was added to 50 mL of the polluted and diluted water.

The adsorption of organic matter was followed by spectrophotometry at 470 nm, using batch equilibration, under various conditions established by controlling the following parameters: adsorbate/adsorbent ratio, contact time, pH and temperature. This adsorption was adjusted to the Freundlich model in the case of bentonite alone and to the Elovich model in the case of the modified bentonite. Indeed, the isotherm studies showed that the adsorption of organic matter was best described by the Freundlich isotherm equation (with a correlation coefficient $R = 0.98$ and an adsorption coefficient $K_F = 70.91 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$) for bentonite alone and the Elovich isotherm equation for the modified clay (with $R > 0.96$ and $K_E = 2 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$ and $11 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively for Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B). The adsorption was in monolayers on bentonite and in multilayer form on the other systems. The degree of OM removal was 67.1, 76.0, 82.6 and 87.7% respectively for bentonite (B), Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B. The maximal adsorption capacities (q_m) for these systems were: 570, 860, 890 and 1010 mg OM $\cdot\text{g}^{-1}$, respectively for the four sorbents. The q_m values indicate the degree of surface covering of the solid phase (θ); this coverage was 0.80, 0.72 and 0.86 respectively for Al-Cu/B, Fe-Cu/B and Fe-Al/B.

The systems containing iron were powerful, particularly Fe-Al/B; this system was able to completely remove the organic matter found in the wastewater. The result was confirmed by the abatement of the COD. This parameter decreased from 537 to 55 mg/L in a trial where one litre of wastewater was treated with 0.67 g of bentonite and 42 mg of Fe-Al/B (50/50 atomic ratio).

Key words: *Wastewater - Bentonite - Iron - Aluminium - Copper - Organic Matter - Adsorption.*

RÉSUMÉ

Une argile naturelle, la bentonite de Maghnia (ouest d'Algérie), a été purifiée et caractérisée par calcination, pH-métrie, IR, XRD et SEM. Les résultats obtenus ont montré que l'argile a une conductance de 66,4 μS , une capacité d'échange cationique (CEC) de 0,91 méq/g et contient 12 % de matières organiques. Les caractérisations par IR, XRD et SEM ont montré que la bentonite de Maghnia (B) est composée de quartz comme impureté majeure, d'illite (7 %) et principalement de montmorillonite.

Cette argile a été saturée au sodium (Na^+) et associée au fer (III), à l'aluminium (III) et au cuivre (II). Ces derniers sont insérés, par couple (Al-Cu, Fe-Cu et Fe-Al, 50 - 50 % en atomes), dans l'espace inter-feuillets de la montmorillonite sodée. Le rapport massique métaux/B est égal à 0,0625.

Les échantillons obtenus sont appliqués pour fixer les matières organiques (MO) des eaux usées, très chargées, de la ville de Sidi Bel-Abbès (ouest d'Algérie). Ces matières organiques représentent 60 % des matières en suspension (MES).

L'adsorption des MO a été suivie par photométrie à 470 nm et à température ambiante (20 °C). Cette adsorption a été ajustée au modèle de Freundlich dans le cas de la bentonite et au modèle d'Elovich dans le cas de la bentonite modifiée. Sur l'argile seule l'adsorption des MO est en monocouche, alors qu'elle est en multicouche sur tous les trois autres systèmes. Les taux de fixation des matières organiques sont égaux à 67,1; 76,0; 82,6 et 87,7 % respectivement sur B, Al-Cu/B, Fe-Cu/B et Fe-Al/B. Ces systèmes ont des capacités maximales d'adsorption (q_m), respectives, de 570; 860; 890 et 1 010 mg MO/g. Les systèmes au fer sont les plus performants, en particulier Fe-Al/B.

Mots clés : *Eaux usées - Bentonite - Fer - Aluminium - Cuivre - Matières organiques - Adsorption.*

1. INTRODUCTION

En Algérie, la quantité d'eaux usées rejetées annuellement est estimée à environ cinq cent millions de mètres cubes par an. De ces quantités (CHALALI, 1997), seulement 6 % des eaux urbaines et 15 % des eaux industrielles sont actuellement épurées (EEC, Edil inf-eau, 1996).

Le débit journalier des eaux usées urbaines, de la ville de Sidi Bel-Abbès (ouest d'Algérie), varie entre 9 920 et 19 805 m³. Dans la station d'épuration (STEP) de cette ville, les eaux usées résiduaires brutes subissent quatre étapes de traitement avant d'être retournées à l'oued Mekerra (GAID, 1984; DEBILLEMONT, 1996; MECABIH, 2000) : le dessablage, le dégraissage par coagulation – floculation, la filtration biologique et la désinfection par rayons UV. Cependant, les eaux résiduaires urbaines contiennent encore des métaux lourds (zinc, nickel, cuivre, etc.), des matières organiques, des produits azotés (DEBILLEMONT, 1996; MORSLI, 1998) et du phosphore en des quantités élevées.

Les sels de fer (III) et d'aluminium (III) servent de réactifs de coagulation et de floculation (KOBAYASHI et SUZUKI, 1981; LAHOUSINE *et al.*, 1992; EDELINE, 1998; ASTRIDE *et al.*, 1999). Les chlorures de fer (III), d'aluminium (III) et de cuivre (II) ont été utilisés pour flocculer les matières organiques (ROSE *et al.*, 1998; ASTRIDE *et al.*, 1999). La coloration de l'eau traitée par ces sels est réduite de 95 %, les matières en suspension (MES) de 90 % et la demande biologique d'oxygène (DBO₅) de 70 % (DEBILLEMONT, 1996). Ces sels sont également efficaces pour précipiter les ions phosphates (PO₄²⁻), fluor (F⁻) ainsi que les matières humiques (ROSE *et al.*, 1996 et 1997; EDELINE, 1998). Le principal inconvénient résulte de la difficile séparation liquide – solide, car la coagulation fournit des flocs moins compacts pour s'agglomérer et flocculer (KOBAYASHI et SUZUKI, 1981; EDELINE, 1998).

Beaucoup de travaux ont mis à profit les propriétés (acides, absorbantes, échangeurs de cations, etc.) des argiles, en particulier la bentonite, pour traiter des eaux usées. La bentonite convient surtout pour des eaux à pH voisin de 7 ou légèrement acides riches en matières organiques (EDELINE, 1998; ASTRIDE *et al.*, 1999). Les capacités épuratoires de la bentonite sont optimisées si celle-ci est associée aux sels de fer et d'aluminium. La bentonite modifiée par du Al³⁺, Fe³⁺ et Cu²⁺ adsorbe le diclofop de méthyle (herbicide) (PUSINO *et al.*, 1989). Elle fixe des polluants organiques et minéraux des eaux résiduaires (WOLFE *et al.*, 1985; KACHA *et al.*, 1997). Récemment, des résultats très intéressants ont été obtenus (MORSLI, 1998; BELHADI, 2000) sur la fixation des matières organiques des eaux usées des oueds Saïda et Mekerra (ouest d'Algérie) par la bentonite associée aux fer (III), aluminium (III) et cuivre (II).

Dans le présent article, sont présentés les résultats de l'adsorption des matières organiques des eaux résiduaires urbaines de la ville de Sidi Bel-Abbès (ouest d'Algérie) par bentonite associée aux couples de métaux fer (III) – aluminium (III), fer (III) – cuivre (II) et aluminium (III) – cuivre (II).

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Les eaux usées urbaines de ville de Sidi Bel-Abbès

Les échantillons sont prélevés juste à l'entrée de la station d'épuration située sur l'oued Mekerra à la sortie de la ville de Sidi Bel-Abbès (ouest d'Algérie). Les prélèvements ont été effectués à 13 heures suivant quatre périodes (tableau 1) et conservés selon la norme française AFNOR (1994) pour qualité de l'eau. Au mois de septembre (période 4, tableau 1), les conditions en amont de la station d'épuration changent. Celle-ci reçoit des eaux de crues et les rejets des caves vinicoles fortement chargées en matières organiques (MO). Les valeurs des MES, DCO, DBO et NTK sont plus importantes.

Le tableau 1 montre que les eaux résiduaires sont très chargées et présentent de forts paramètres de pollution. Les matières organiques (MO) ont été déterminées par calcination à 625 ± 5 °C et elles représentent 59,1, 58,3, 58,9 et 61,0 % des matières en suspensions (MES) respectivement pour les périodes 1 à 4.

2.2 Les sels de fer, d'aluminium et de cuivre

Les sels utilisés sont des chlorures d'aluminium (III), de fer (III) et de cuivre (II). Le premier est chimiquement pur à 99,0 % et les deux autres à 98,0 %. Ces sels proviennent de Fluka AG, Buchs SG. Les solutions sont : AlCl₃ 0,207M, FeCl₃ 0,1 M et CuCl₂ 0,088 M; l'eau utilisée pour la préparation de ces solutions est distillée et déminéralisée.

2.3 La bentonite

L'argile utilisée est une bentonite naturelle de Maghnia (ouest d'Algérie). Celle-ci, notée B, a été purifiée pour obtenir des particules inférieures à 2 µm (ROBERT et TESSIER, 1974). La purification a été :

a) physique :

Des quantités de 50 g d'argile broyée et lavée plusieurs fois à l'eau (distillée et déminéralisée) sont totalement dispersées dans 5 litres d'eau. Après 17 heures de repos, le surnageant de la dispersion est centrifugé (HETTICH Rotana/s) pendant une heure à 2 400 tours. On obtient ainsi des particules argileuses < 2 µm.

b) Chimique :

Les particules argileuses sont dispersées et chauffées à 75 °C en présence d'une solution composée de bicarbonate (1 M), de citrate (0,3 M), et de chlorure (2 M) de sodium. Cette opération a pour but d'éliminer les composés minéraux et organiques, l'aluminium de l'espace inter-feuillets et les

Tableau 1 **Caractéristiques des eaux usées urbaines de Sidi Bel-Abbès**
Table 1 **Urban wastewater characteristics of Sidi Bel-Abbès.**

Paramètre	Période 1 Prélèvement du 01/06/98	Période 2 Prélèvement du 06/09/98	Période 3 Prélèvement du 11/04/99	Période 4 Prélèvement du 22/12/99
MES (mg/L)	675	417	798	939
MO (mg/L)	398,9	243,1	469,8	572,8
DCO (mg.O ₂ /L)	340	335	470	1000
DBO ₅ (mg.O ₂ /L)	192	143	227	521
Azote (NTK) (mg/L)	79,8	35,0	50,4	82,6
Nitrates-Nitrites (mg/L)	12 – 0,03	17 – 0,13	6 – 1,30	11-0,35
Phosphate total (mg/L)	20,16	26,60	41,0	46,5
Température (°C)	25	25	26	25
pH	7	7	7,5	7,5

divers cations libres. L'élimination des carbonates se fait à froid avec HCl (0,5 M), le chlorure étant éliminé après plusieurs lavages. Les matières organiques sont éliminées totalement à leur tour avec H₂O₂ (30 % vol.) à 70 °C pendant une nuit.

L'argile purifiée est séchée à 110 °C dans une étuve. Ensuite elle est caractérisée par DRX, EDS, SEM, pH - métrie, conductimétrie et calcination. Les résultats obtenus, reportés dans le tableau 2, montrent que l'argile est interstratifiée, composée essentiellement (93 %) de montmorillonite (Si/Al = 2,62) et 7 % d'illite.

La saturation de l'argile par des ions Na⁺ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution NaOH 1M, le pH ne dépassant pas 9. L'argile sodée est ensuite séchée dans une étuve puis broyée.

Du fer (III), de l'aluminium (III) et du cuivre (II) sont insérés, par couple (Al-Cu, Fe-Cu et Fe-Al, 50 – 50 % en atomes), dans l'espace inter-feuillets de la bentonite sodée. À une masse (10 à 30 mg) d'argile saturée en sodium, dispersée à 20 °C dans de l'eau distillée et déminéralisée, on ajoute sous agitation simultanément les solutions contenant les deux métaux. Le choix du rapport atomique entre les métaux est dû aux activités comparables de Fe³⁺ et Al³⁺ en floculation – coagulation. Les systèmes métaux/B contiennent 6,25 % de métaux en masse.

Tableau 2 **Composition chimique et principales propriétés de la bentonite de Maghnia purifiée (B).**

Table 2 **Chemical composition and main properties of the purified Maghnia bentonite.**

Composition chimique (% massique)			Principales caractéristiques	
	SEM	EDS	Perte au feu (%)	12,19
SiO ₂	57,96	52,51	Densité	1
Al ₂ O ₃	22,05	21,25	Granulométrie (µm)	2 à 1
Fe ₂ O ₃	2,83	2,25	Capacité gonflement Cg	8,27
CaO	8,49	15,0	pH pour 10 g/L	10,7
Cl ₂ O	1,138	1,25	Conductance (µS) pour 0,5 g/L	66,4
MgO	2,37	2,37	CEC (meq/g)	0,90
Na ₂ O	1,91	1,25		
K ₂ O	2,84	1,25		
TiO ₂	0,12	2,50		

2.4 Traitements des eaux usées :

L'eau à traiter est placée dans un réacteur de 50 mL à 20 °C, et est ensuite ajoutée ensuite la solution contenant l'argile et les métaux. L'ensemble est complété (à 50 mL), sous agitation, avec de l'eau distillée et déminéralisée. Les traitements sont réalisés donc sur des eaux usées diluées. Les eaux des périodes 1 à 4 sont, respectivement, diluées 3,16, 1,92 , 3,72 et 4,53 fois. Ces dilutions sont telles que la concentration initiale des MO est 126,4 mg/L pour les quatre périodes, soit une dilution moyenne de 3,33 fois. Après 30 min, temps qui correspond à l'obtention de l'équilibre de l'adsorption (MECABIH, 2000), on arrête l'agitation et on laisse décanter pendant deux heures. On prélève environ les deux tiers de la partie supérieure de la solution. On filtre sur une membrane de 1,2 µm en fibre de verre. Les matières organiques (MO), contenues dans le surnageant (30 mL), sont titrées par KMnO₄ 10⁻³M. Ce titrage est suivi par photométrie à 470 nm ($\lambda_{\max}$ d'absorption

des MO). L'appareil utilisé est un Speckol 10 comprenant en particulier une cellule de 30 cm³ avec agitation magnétique et burette de dosage. Les figures 1a, 1b, 1c et 1d montrent la variation de la densité optique des MO en fonction du

volume de la solution KMnO_4 10^{-3} M. Sur ces figures, chaque point représente la moyenne de douze mesures (3 essais x 4 périodes).

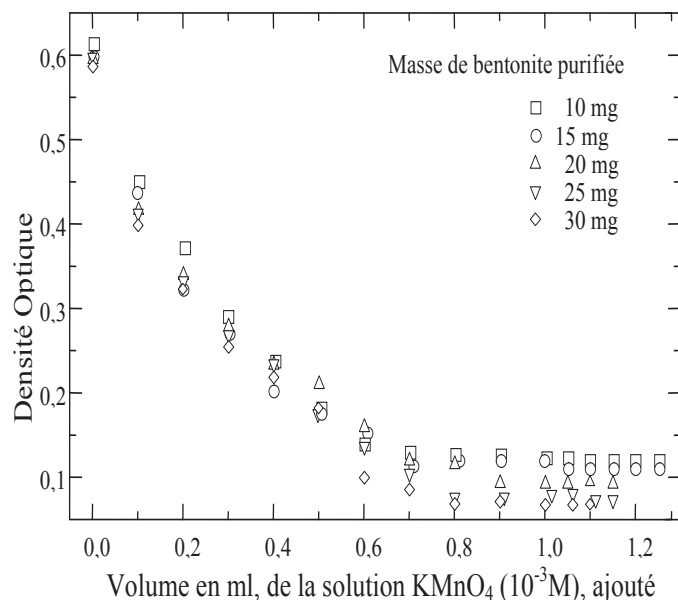


Figure 1a

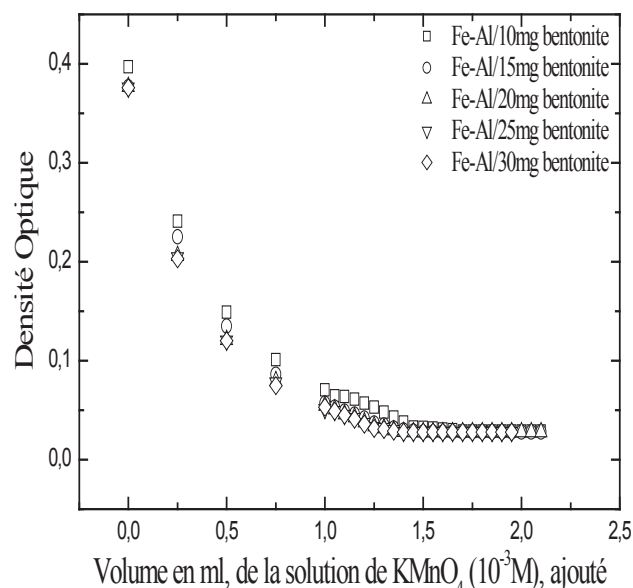


Figure 1b

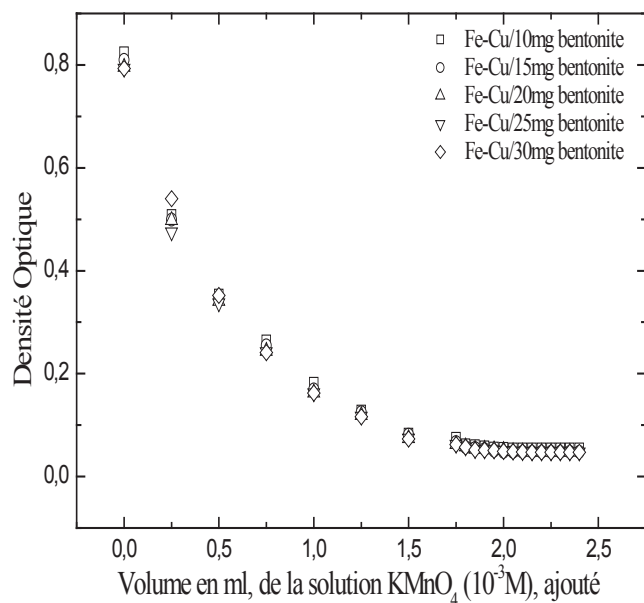


Figure 1c

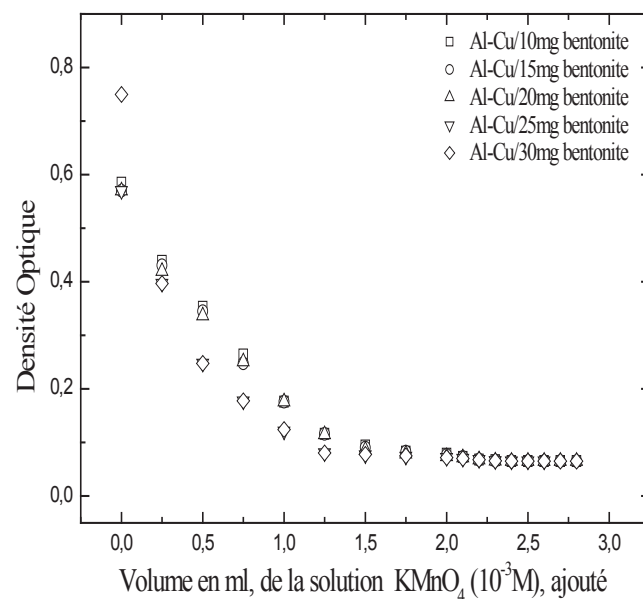


Figure 1d

Figures 1 Variation de la densité optique (DO , $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) des MO résiduelles en fonction du volume de KMnO_4 (10^{-3} M), après traitement de l'eau usée par la bentonite (1a), Fe-Al/B (1b), Fe-Cu/B (1c) et Al-Cu/B (1d). Variation of the absorbance (DO , $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) of residual OM as a function of the volume of KMnO_4 (10^{-3} M), after treatment of wastewater by bentonite (1a), Fe-Al/B (1b), Fe-Cu/B (1c) and Al-Cu/B (1d).

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Parmi les modèles d'adsorption qui conviennent bien dans le cas des interfaces liquides – solides et des milieux dilués, mentionnons le modèle de Freundlich (1) et celui d'Elovich (2) (FERRANDON *et al.*, 1995). Ces modèles permettent de déterminer des grandeurs thermodynamiques telles que les constantes d'adsorption, les capacités d'adsorption, etc. Ils permettent aussi de déduire le type d'adsorption : en monocouche pour le premier et en multicouche pour le second.

$$q = \frac{x}{m} = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

$$\frac{q}{q_m} = K_E C \exp \frac{q}{q_m} \quad (2)$$

Dans ces équations, x et m désignent respectivement les masses de l'adsorbât et de l'adsorbant, C la concentration de l'adsorbât à l'équilibre thermodynamique, q la capacité d'adsorption et q_m la capacité maximale d'adsorption. Ces dernières sont reliées entre elles (3) par le taux de recouvrement θ des sites d'adsorption. K_F et K_E sont les constantes d'adsorption Freundlich et Elovich. Dans l'équation (1), n est une constante proportionnelle à l'énergie d'adsorption Q_0 ; cette relation est représentée par l'équation (4) où R et T sont la constante des gaz parfaits et la température Kelvin.

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (3)$$

$$n = \frac{Q_0}{RT} \quad (4)$$

Les concentrations résiduelles à l'équilibre des MO, des eaux usées diluées traitées par les différents systèmes, sont

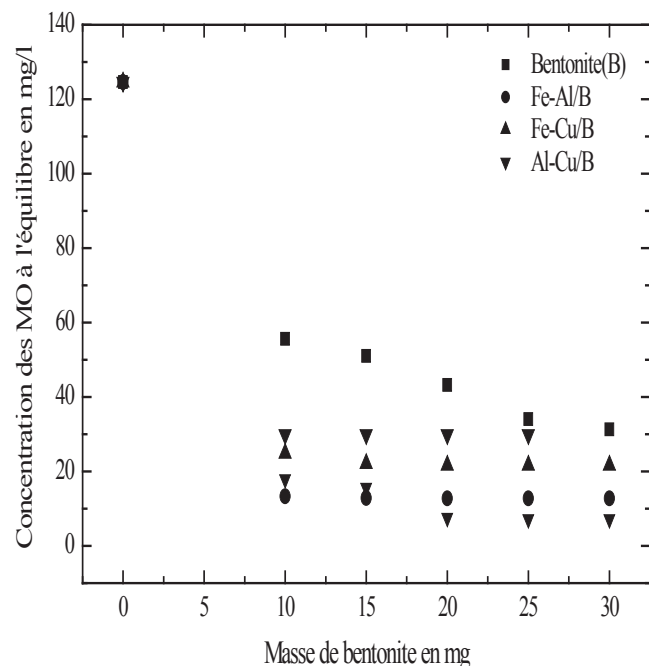


Figure 2 Variation de la concentration des MO à l'équilibre, pour différents systèmes.
Variation of OM concentrations at equilibrium for different systems.

reportées sur la figure 2. L'adsorption des MO augmente avec la masse d'argile et elle est limitée selon l'adsorbant utilisé. Ramenés pour le traitement d'un litre d'eau usée brute (non diluée), les taux de fixation des MO en fonction des masses des systèmes adsorbants sont reportés sur le tableau 3. Ces taux sont meilleurs lorsque la bentonite est associée aux métaux, résultats comparables à ceux obtenus par PUSINO *et al.* (1989).

L'isotherme (20 °C) d'adsorption des MO sur bentonite seule est ajustée au modèle de Freundlich (KACHA *et al.*, 1997; MORSLI, 1998). Cet ajustement montre que l'adsorption des MO est en monocouche. La constante

Tableau 3 Taux de fixation des MO et masses d'adsorbants par litre d'eau usée non diluée. Les masses en mg sont celles des métaux, et en g, celle de la bentonite.

Table 3 Degree of abatement of OM and mass of sorbents per litre for undiluted wastewater. Masses in mg represent those of metals; masses in g are those of the clay.

Système	Taux de fixation des MO (%)	Masses de bentonite en mg, pour le traitement de 50 cm ³ d'eau usée diluée soit 15,01 cm ³ d'eau non diluée	Masses d'adsorbant pour 01 litre d'eau usée sans dilution.	
			métaux en mg + bentonite en g	
B	67,16	25	0,00	1,67
Fe-Al/B	87,74	10	41,87	0,67
Fe-Cu/B	82,66	15	62,50	1,0
Al-Cu/B	76,06	20	81,25	1,3

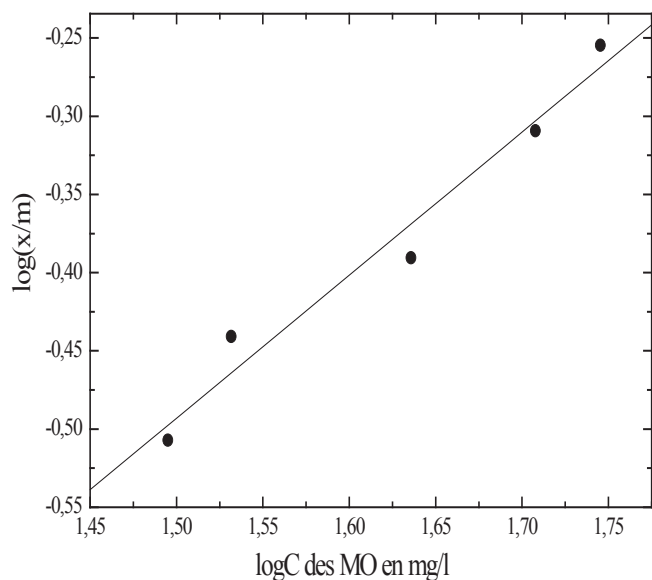


Figure 3 Ajustement de l'adsorption des MO, sur bentonite seule, au modèle de Freundlich.
Adjustment of OM adsorption, on bentonite alone, to the Freundlich model.

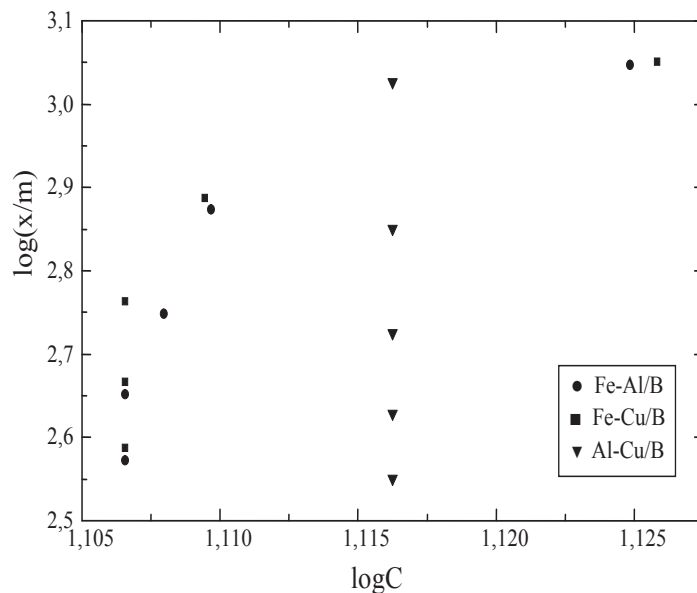


Figure 5 Représentation de l'équation de Freundlich, pour différents systèmes.
Representation of the Freundlich equation, for different systems.

d'adsorption K_F et le paramètre n , tirés de la linéarisation (figure 3) de cette isotherme, sont respectivement $70,91 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ et $1,09$. La constante énergétique de distribution numérique des sites d'adsorption (Q_0), la bentonite, est $2\,669,9$ joules/g. Cette valeur est déduite (équations 1 et 4) des conditions limites d'adsorption des MO sur l'argile seule (figure 2). La concentration des MO résiduelles à l'équilibre est

de 34 mg/L , soit 90 mg (x) de matières organiques adsorbées sur 30 mg (m) d'argile. Le modèle de Freundlich ne permet pas d'accéder à la capacité maximale d'adsorption (q_m) de l'argile, mais une régression polynomiale d'ordre 2 (figure 4) indique que celle-ci est de $571 \text{ mg} \cdot \text{MO} \cdot \text{g}^{-1}$.

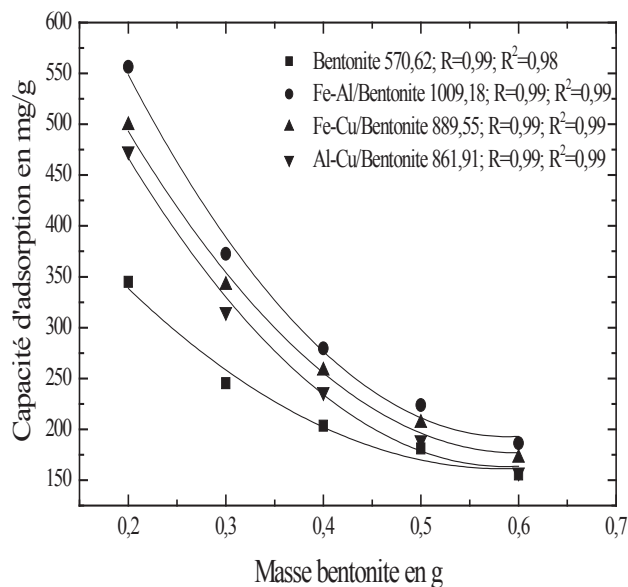


Figure 4 Capacités d'adsorption (q), pour différents systèmes.
The adsorption capacity (q) for different systems.

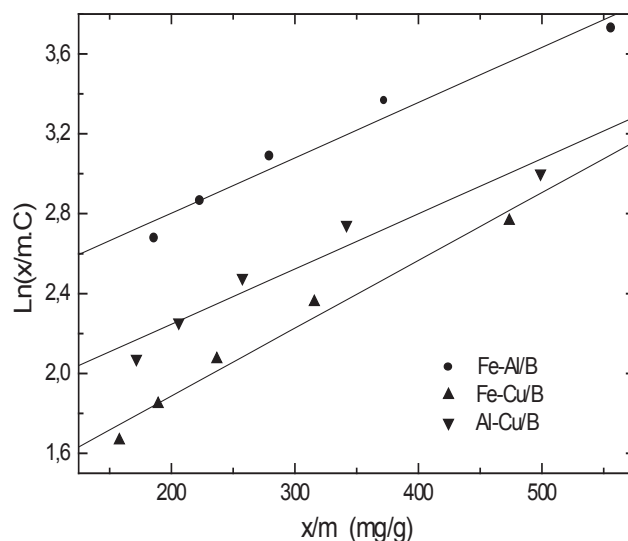


Figure 6 Ajustement de l'adsorption des MO, sur bentonite modifiée, au modèle d'Elovich.
Adjustment of OM adsorption, on modified bentonite, to the Elovich model.

Les isothermes d'adsorption des MO sur la bentonite modifiée par les métaux ne s'ajustent pas au modèle de Freundlich (figure 5) mais plutôt au modèle d'Elovich. L'adsorption des MO est en multicouches sur Fe-Al/B, Fe-Cu/B et Al-Cu/B avec, respectivement, des taux de recouvrement des sites d'adsorption (θ) 0,86, 0,72 et 0,80, et des capacités maximales d'adsorption q_m , sont 1009, 890 et 862 mg MO $\cdot$ g $^{-1}$ (figure 4). Les constantes d'équilibre d'Elovich, K_E , obtenues par régression linéaire avec une corrélation supérieure à 0,96 (figure 6), sont $26\cdot 10^{-3}$, $15\cdot 10^{-3}$ et $11\cdot 10^{-3}$ L $\cdot$ g $^{-1}$ pour ces systèmes. Ces résultats montrent que le système Fe-Al/B fixe bien et plus rapidement les matières organiques.

Les résultats de l'adsorption des matières organiques MO des eaux usées diluées, sur les différents systèmes adsorbants, peuvent être ramenés à l'eau sans dilution. La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre épuratoire important. Sur la figure 7 sont reportés les résultats de la DCO, après traitement, de l'eau usée sans dilution. L'abattement de la DCO est excellent pour l'ensemble des systèmes, en particulier pour Fe-Al/B. Pour ce système, cet abattement est supérieur à 90 % (la DCO est abaissée de 537 à 55 mg/L), si l'eau est traitée avec 0,67 g/L de bentonite et 42 mg/L de Fe-Al (50 – 50 % en atomes). Autrement dit il faut 712 g d'adsorbant Fe-Al/B pour épurer un (01) mètre cube d'eaux usées.

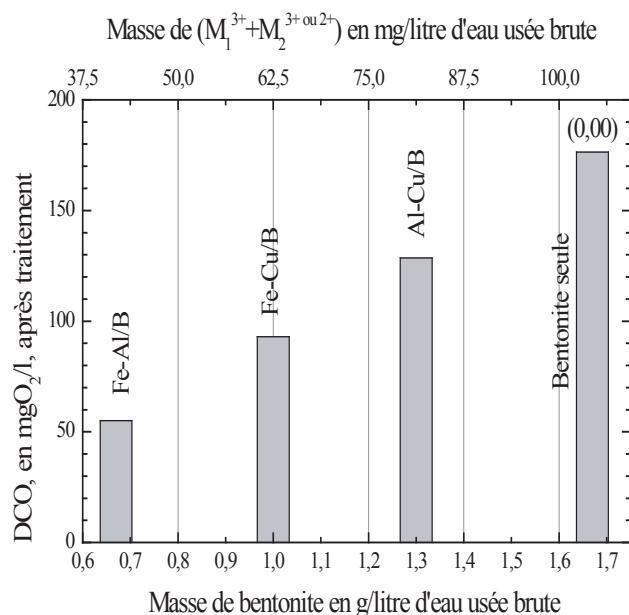


Figure 7 DCO résiduelle d'eau usée urbaine après traitement.
Residual COD of urban wastewater after treatment.

4. CONCLUSION

La bentonite Maghnia (ouest d'Algérie), composée principalement de montmorillonite, a été purifiée, saturée au sodium (Na⁺) et modifiée par du fer (III), de l'aluminium (III) et du cuivre (II). Ces espèces minérales sont insérées par couple (Fe-Al, Fe-Cu et Al-Cu) dans l'espace inter-feuillets de la bentonite (B). Ces produits sont appliqués pour adsorber les matières organiques (MO) des eaux usées de la ville de Sidi Bel-Abbès. Ces eaux sont très chargées et elles présentent de forts paramètres de pollution, en particulier les matières en suspension (MES). Les valeurs de la DCO montrent que la proportion des eaux résiduaires d'origines industrielles est faible. Celles de la DBO₅, dont la valeur moyenne ne dépasse pas 300 mg/L, caractérisent une eau usée domestique purement humaine. Les matières organiques (MO) représentent environ 60 % des MES.

Les systèmes utilisés adsorbent bien les matières organiques des eaux usées. Les taux de fixation des MO sont 76,0, 82,6 et 87,7 % pour Al-Cu/B, Fe-Cu/B et Fe-Al/B. Pour la bentonite seule, ce taux est de 67,1 %.

L'adsorption des MO, contenues dans les eaux usées, est en monocouche sur bentonite seule alors qu'elle est en multicouche sur les autres systèmes. Cette adsorption a été ajustée au modèle de Freundlich dans le cas de la bentonite seule, et au modèle d'Elovich dans le cas de la bentonite modifiée. Les régressions polynomiales d'ordre 2 des capacités d'adsorption (q) en fonction de la masse de bentonite donnent une meilleure appréciation des q_m . Celles-ci sont de 571, 1 009, 890 et 862 mg/g respectivement pour la bentonite, Fe-Al/B, Fe-Cu/B et Al-Cu/B. Les systèmes au fer sont les plus performants.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASTRIDE R.V., MASION A., BOULANGE T., RYBACKI D., BOTTEROS J.Y., 1999. Removal of natural organic matter by coagulation – flocculation: A pyrolysis – GC – MS study. *Environ. Sci. Tech.*, 33, 3027-3032.
- CHALALI H., ENVIROTECH S., 1997. Pollution de l'eau et procédés d'épuration – aspects techniques, institutionnels et économiques. *Comptes rendus Les stations d'épuration d'effluents domestiques – filières – coûts – conditions d'exploitation*. Eau Algérie, 20-23 avril 1997, vol. 2, 9-15.
- BELHADI H., 2000. Traitement des eaux usées de l'oued Mekarra par la bentonite modifiée par des monométaux Fe, Al, Cu, et leurs polymères PhFe, PhAl, et PhCu. Thèse de magister, Univ. Sidi Bel-Abbès.

- DEBILLEMONT P., 1996. Dépollution des eaux industrielles par électroflotation. *Water Res.*, 47, 129-137.
- EDELIN F., 1998. L'épuration physico – chimique des eaux, théorie et technologie, 4^e édition LAVOISIER, Paris.
- ENQUÊTE DU BUREAU AGREE EEC, 1996. Les stations d'épuration en Algérie. Edil inf-eau. Bulletin international de l'eau et de l'environnement (ISSN 1111-4916), 2.
- FERRANDON F., BOUABANE H., MAZET M., 1995. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés, utilisés lors de l'adsorption de soluté de solutés sur charbon actif. *Rev. Sci. Eau*, 8, 183-200.
- GAID A., 1984. Épuration biologique des eaux usées urbaines, T.1, 2^e édition; OPU, Alger.
- KACHA S., OUALI M.S., ELMALEH S., 1997. Élimination des colorants textiles par la bentonite et les sels d'aluminium. *Rev. Sci. Eau*, 2, 233-248.
- KOBAYASHI T., SUZUKI H.I., 1981. Application of pelleting flocculation process to solid-liquid separation. Comptes rendus of the proceedings of the 2nd World Congress of Chemical Engineering. Environnement Canada, Montréal, 5-7 mai 1981, 4, 134-137.
- LAHOUSSE T.V., WIESNER M., BOTTERO J.Y., MALLEVIALLE J., 1992. Coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium : influence sur la filtration par des membranes microporeuses. *Water Res.*, 26, 695-702.
- MECABIH Z., 2000. Traitement des eaux usées de l'oued Mekarra par la bentonite modifiée par des bi-métaux Fe-Al, Fe-Cu, Al-Cu et leurs polymères PhFe-PhAl, PhFe-PhCu et PhAl-PhCu. Thèse de magister, Univ. Sidi Bel-Abbès.
- MORSLI F., 1998. Le choix d'un système d'épuration des eaux usées de l'oued de Saïda « nouvelle approche de traitement de ces eaux par la combinaison bentonite-polyhydroxyaluminium ». Thèse de magister, Université de Sidi Bel-Abbès.
- PUSINO A., MICERA G., GESSA C., PETRETTO S., 1989. Interaction of diclofop and diclofop – methyl with Al^{3+} , Fe^{3+} , and Cu^{2+} saturated montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 37, 558-562.
- ROBERT M., TESSIER D., 1974. Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Ann. Agron.*, 25, 859-882.
- RODIER J., L'analyse de l'eau, 2^e édition; DUNOD, Paris.
- ROSE J., MANCEAU A., BOTTEROS J.V., MASION A., GARCIA F., 1996. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO_4 ions. 1 – Fe.K.-EDGE, EXAFS study. *Langmuir*, 12, 6701-6707.
- ROSE J., FLANK A.M., MASION A., BOTTEROS J.V., EMERICH P., 1997. Nucleation and growth mechanisms of Fe oxyhydroxide in the presence of PO_4 ions. 2 – P.K - EDGE, EXAFS study. *Langmuir*, 6, 1827-1834.
- ROSE J., VILG A., LAUQUET G.O., MASION A., FRECHOU C., BOTTEROS J.V., 1998. Iron speciation in natural organic matter colloids surfaces. A: physicochemical engineering aspects. *Langmuir*, 136, 11-19.
- WOLFE T.A., DEMIREL T., BAUMANN E.R., 1985. Interaction of aliphatic amines with montmorillonite to enhance adsorption of organic pollutants. *Clays Clay Miner.*, 33, 301-311.