

Article

« Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs »

J. Ayele, A. Mahi et M. Mazet

Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 8, n° 3, 1995, p. 355-370.

Pour citer cet article, utiliser l'information suivante :

URI: <http://id.erudit.org/iderudit/705228ar>

DOI: 10.7202/705228ar

Note : les règles d'écriture des références bibliographiques peuvent varier selon les différents domaines du savoir.

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter à l'URI <https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/>

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche. Érudit offre des services d'édition numérique de documents scientifiques depuis 1998.

Pour communiquer avec les responsables d'Érudit : info@erudit.org

Étude de l'adsorption de l'atrazine sur le charbon actif en poudre en présence de tensioactifs

Study of atrazine adsorption onto powdered activated carbon with surfactants

J. AYELE, A. MAHI et M. MAZET¹

Reçu le 13 juillet 1993, accepté le 18 mai 1995*.

SUMMARY

Atrazine, in spite of the restrictions concerning its use, remains one of the most prevalent pesticides in natural surface waters. If a sudden pollution incident occurs, powdered activated carbon (PAC) is used during the flocculation step of water treatment; under such circumstances, atrazine might be in adsorption competition with surfactants included in commercial formulations. The aim of this study was thus to determine the influence of three surfactants [anionic (sodium dodecylsulphate, SDS), cationic (hexadecyl-trimethylammonium bromide, HTAB) and nonionic (2-dodecyloxy-pentaethoxy)-ethanol, DE6] on atrazine adsorption onto PAC.

At pH 5.5, adsorption onto PAC of atrazine alone was estimated to be 230 mg. g⁻¹; it was inhibited whatever the nature of the surfactant (cationic anionic or nonionic: Figures 2,3 and 4). The adsorption capacities (Langmuir) and the kinetic constants (Adams et Bohart) decreased in the presence of the surfactants (tabl. 4) and this diminution was most important for HTAB (fig.5), perhaps the consequence of a steric effect.

The adsorption onto PAC of the molecular form of atrazine (pK = 1.68) was not affected by the pH variations. However, when the pH was increased (3.5 to 10) in the presence of SDS, adsorption onto PAC of the anionic surfactant decreased and atrazine adsorption increased (fig. 9). In contrast, for the same experimental conditions but with the cationic surfactant HTAB, adsorption of the surfactant increased over the pH range 3.5 to 10 and the relative adsorption of atrazine diminished (fig. 9). The nonionic surfactant DE6 had no influence.

A study of the introduction order of the different components (atrazine, SDS surfactant and PAC) showed the same final equilibrium distribution of atrazine was obtained (fig. 10), regardless of the order of introduction. A similar result was obtained for the adsorption of SDS (fig. 11).

1. Laboratoire Traitement des Eaux et des Déchets, Faculté des Sciences, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 2 mai 1996.

For all these cases, the Langmuir equation yielded the adsorption capacity for atrazine and the equilibrium constant. However, competitive and noncompetitive adsorption models (*table 1*) were unsuccessful in predicting the nature of the interactions between atrazine and the surfactants (*table 5*).

Key-words : *adsorption, co-adsorption, powdered activated carbon, atrazine, surfactants.*

RÉSUMÉ

Les tensioactifs, adjuvants participant à la formulation des pesticides peuvent se trouver en compétition avec ces derniers lors de l'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) utilisé au cours du traitement de potabilisation des eaux. L'adsorption de l'atrazine, qui reste l'un des produits phytosanitaires le plus souvent détecté dans les eaux de surface malgré les réglementations sur son utilisation, a été étudiée en présence de trois tensioactifs afin de déterminer l'influence de ces derniers ; il a été choisi un tensioactif anionique (DSS), cationique (BHTA), et un non ionique (DE6). Les résultats ont montré que, quelle que soit la nature du tensioactif, celui-ci diminue toujours l'adsorption de l'atrazine pour des pH variant de 3,5 à 10 ce qui a pour conséquence une diminution à la fois de la constante de vitesse (Adams et Bohart) et de la capacité d'adsorption (Langmuir). L'étude de l'influence de l'ordre d'introduction des différents éléments participant à l'adsorption (CAP, atrazine, tensioactif) a montré que la fixation préalable de DSS anionique, favorisée en milieu acide, inhibe davantage l'élimination de l'atrazine. L'application des modèles d'adsorption compétitive et non compétitive de Langmuir n'a pas permis de définir avec certitude la nature des interactions entre l'herbicide et les différents tensioactifs.

Mots clés : *adsorption, co-adsorption, charbon actif en poudre, atrazine, tensioactifs.*

INTRODUCTION

Parmi les principaux polluants liés à l'activité humaine, les pesticides (surtout les herbicides et les fongicides) tiennent une place importante. Les normes actuelles sont très strictes et indiquent une quantité de 0,1 $\mu\text{g. l}^{-1}$ par substance isolée et 0,5 $\mu\text{g. l}^{-1}$ pour l'ensemble des pesticides. Dans une filière de production d'eau de consommation, si les étapes de floculation-décantation et filtration sont peu intéressantes pour éliminer les pesticides, un traitement par oxydation et adsorption sur charbon actif est très efficace (PAILLARD *et al.*, 1990), de même que certains procédés membranaires (MANDRA *et al.* 1993). Toutefois, la simple addition de charbon actif en poudre au niveau du décanteur reste la solution d'élimination la plus fréquente dans le cas de pointe de pollution.

L'atrazine, herbicide de la famille des S-triazines, a été utilisée intensivement jusqu'à ces dernières années aussi bien en agriculture qu'en milieu industriel. Elle reste, même si son usage semble actuellement plus limité, l'un des principaux pesticides retrouvés dans les eaux (MAUPAS et GILLET, 1992).

La préparation de produits physosanitaires commerciaux à base d'atrazine est réalisée selon de nombreuses formulations dans lesquelles on retrouve notamment des composés tensioactifs de synthèse. Ces tensioactifs et pesticides vont se trouver en contact avec les végétaux et seront transportés par les eaux destinées à être traitées.

Le but de ce travail est l'étude des interactions pouvant s'établir entre l'atrazine et les tensioactifs (anionique, cationique, non ionique) lors de leur adsorption sur charbon actif en poudre. A l'aide des résultats des cinétiques d'adsorption et des isothermes seront abordés les mécanismes de l'adsorption des solutés seuls et en mélange sur charbon actif en poudre. A notre connaissance, la littérature ne comporte aucune indication sur ce sujet.

PRODUITS ET MÉTHODES

Produits

Les tensioactifs utilisés sont :

le dodécylsulfate de sodium (DSS) $C_{12}H_{25}SO_4Na$, Merck France, n° 13760, à 99 % de pureté ;

le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (BHTA) (Fluka Company n° 52370, 98 % de pureté)

et le 2- (dodécyloxy pentaéthanoxy) - éthanol (DE6) Nikko Chemicals Japan, n° 830819).

Les solutions à 100 mg. L^{-1} de tensioactifs sont préparées 24 h avant utilisation, dans l'eau distillée, puis agitées continuellement à l'abri de la lumière et de l'air ; elles sont renouvelées chaque semaine.

L'atrazine ou le 2-chloro, 4-N-éthylamino, 6-N-isopropylamino, s-triazine est un produit Jansen n°16 168 66, à 99 % de pureté. La solution mère est préparée par dissolution de 21,6 mg de produit par litre d'eau distillée, soit 100 $\mu mol. L^{-1}$, à l'abri de la lumière et sous agitation. Une semaine est nécessaire pour obtenir une dissolution complète. La solubilité généralement admise pour l'atrazine est de 35 mg. L^{-1} Cette solution dont la concentration est contrôlée par absorbance UV à 222 nm. est conservée au froid et à l'abri de la lumière ; elle est utilisée pour la préparation des solutions de travail par dilution.

Le charbon actif en poudre (CAP) provient du broyage et tamisage du charbon actif Filtrasorb F 400 de Chemviron ; sa granulométrie est inférieure à 50 μm . La poudre est lavée à l'eau distillée (24 heures) et séchée à 115 °C puis conservée en flacons hermétiquement fermés.

Adsorption sur charbon actif en poudre

Les essais d'adsorption sont réalisés à température ambiante ($20 \pm 2^\circ C$) dans des flacons (125 mL) hermétiquement fermés et agités par un même appareil (secoueur) pendant des temps variables connus (cinétiques) ou cons-

tants (isothermes) et au pH de l'eau distillée (5,5) ; aucune variation significative du pH n'est enregistrée au cours des essais. Le pH acide ou basique des essais est fixé à l'aide de solution molaire d'acide chlorhydrique ou de soude.

Le volume final des solutions pour les essais d'adsorption est de 100 mL, la quantité de CAP variant de 0 à 40 mg. L⁻¹. Les concentrations des solutés, lorsqu'ils sont en mélange, sont choisies de façon à obtenir des rapports molaires correspondant à 1, 2, 10 et 100, ou des concentrations 25 micromolaires pour les solutés seuls. Les points expérimentaux notés sur les figures sont la moyenne de 3 essais.

Méthodes analytiques

L'atrazine est en général dosée par spectrophotométrie UV au maximum de son spectre d'absorption (222 nm) à l'aide d'un appareil Shimadzu UV 160. Il a été vérifié que les tensioactifs, dans les rapports de concentration de ce travail n'influencent ni l'intensité de l'absorbance, ni la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'atrazine (MAHI, 1992).

L'atrazine a été également dosée par chromatographie liquide haute pression (HPLC) pour contrôle ; les dosages HPLC ont été effectués à l'aide d'un appareil Hitachi 655A-12 équipé d'un détecteur UV LC 313 et d'un intégrateur Hitachi 2000. La phase éluante est un mélange (80/20) acétonitrile/eau, le débit d'éluant 0,8 ml. min⁻¹, le volume injecté 20 µl et la pression 27,5. 10⁶ Pascals. La colonne de 25 cm est garnie de silice greffée octadécyle (RP 18).

Le dosage du DSS est réalisé selon la norme AFNOR NFT (90039-1984) et celui du BHTA selon la méthode décrite par LAYARD *et al.*, en 1984. Le DE6 n'est pas dosé dans ce travail.

Modèles mathématiques

Les résultats des cinétiques et des isothermes ont été exploités à l'aide des modèles de LANGMUIR et ADAMS et BOHART.

Le modèle de Langmuir pour un soluté seul est employé sous la forme linéarisée donnée par STUMM et MORGAN (1981).

$$1/\Gamma = 1/\Gamma^\infty + 1/\Gamma^\infty \cdot KC$$

Γ = capacité d'adsorption (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹)

Γ^∞ = capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹ ou mol. g⁻¹)

K = constante de l'équilibre thermodynamique de l'adsorption (L. mol)⁻¹

C = concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg. L⁻¹ ou mol. L⁻¹).

Cad = concentration du soluté adsorbée (mg. L⁻¹ ou mol. L⁻¹) obtenue par différence entre Co la concentration initiale et C la concentration résiduelle dosée.

Rappelons que cette équation suppose la formation d'une monocouche lors de l'adsorption d'un soluté sur CAP.

L'équation d'Adams et Bohart (1920) pour un soluté seul, est utilisée sous la forme $d\Gamma/C \cdot dt = K_a (\Gamma^\infty - \Gamma)$, où K_a est la constante de vitesse d'adsorption. Cette équation n'est appliquée que pour la phase rapide d'adsorption lorsque

la désorption très faible peut être négligée. Lorsque deux solutés sont en présence, deux autres modèles de Langmuir ont été appliqués (*tabl. 1*) : le premier est un modèle traduisant une coadsorption compétitive sur des sites identiques et accessibles à chacun des solutés et le second un modèle d'adsorption compétitive pour lequel il est supposé que les coadsorbats se fixent sur des sites accessibles différents et spécifiques ; dans ce dernier cas, la fixation d'un soluté empêche la fixation de l'autre par encombrement stérique ou modification des propriétés de surface du CAP.

Les équations de ces modèles sont représentées dans le tableau 1 ; l'exploitation a été réalisée et discutée selon les indications de LAFRANCE (1985).

Tableau 1 Modèles de la coadsorption compétitive et non compétitive

Γ_1^∞ et K_1 paramètres d'équilibre du soluté 1
 Γ_2^∞ et K_2 paramètres d'équilibre du soluté 2.

Table 1 Models of competitive and non competitive adsorption.

Γ_1^∞ and K_1 equilibrium parameters of solute 1
 Γ_2^∞ and K_2 equilibrium parameters of solute 2.

Modèle	Equation	Représentation
Modèle de coadsorption compétitive	$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_1^\infty \cdot K_1 \cdot C_1}{1 + K_1 \cdot C_1 + K_2 \cdot C_2}$	$1/\Gamma_1 = 1/\Gamma_1^\infty + 1/K_1 \cdot \Gamma_1^\infty (1 + C_2 \cdot K_2) (1/C_1)$
Modèle de coadsorption non compétitive	$\Gamma_1 = \frac{\Gamma_1^\infty \cdot C_1}{(1/K_1 + C_1) (1 + C_2 \cdot K_2)}$	$1/\Gamma_1 = 1/\Gamma_1^\infty (1 + C_2 \cdot K_2) + 1/\Gamma_1 \cdot \Gamma_1^\infty (1 + C_2 \cdot K_2) (1/C_1)$

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Adsorption sur charbon actif en poudre des composés seuls

La concentration initiale (C_0) des solutés est arbitrairement fixée à 25 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les essais sont réalisés à pH = 5,5, les résultats des cinétiques sont rassemblés dans la figure 1.

Les cinétiques d'adsorption sur CAP des deux tensioactifs (cationique et anionique) sont sensiblement identiques et, leur adsorption est inférieure à celle de l'atrazine, ce qui est confirmé par l'exploitation des résultats expérimentaux à l'aide du modèle cinétique d'Adams et Bohart (*tabl. 2*) qui donne des valeurs de vitesses d'adsorption voisines pour le DSS et le BHTA et inférieures à celle de l'atrazine.

L'exploitation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir (*tabl. 3*) montre que les capacités d'adsorption du BHTA et du DSS sont voisines et inférieures à celle de l'atrazine.

Les erreurs expérimentales sont dans les deux cas estimées à $\pm 5\%$.

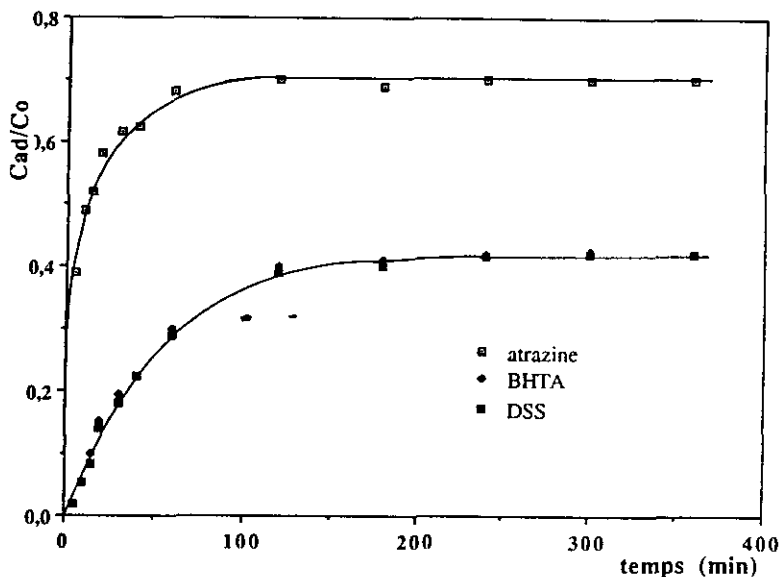


Figure 1 Cinétiques d'adsorption sur CAP (20 mg. L^{-1}), à pH 5,5, des différents solutés ($25 \text{ } \mu\text{M}$).

Adsorption kinetics of different compounds ($25 \text{ } \mu\text{M}$) onto PAC (20 mg. L^{-1}) at pH 5.5.

Tableau 2 Constantes de vitesse (K_a) (modèle ADAMS et BOHART) pour l'adsorption sur CAP (20 mg. L^{-1}) pH 5,5, de l'atrazine, du DSS et du BHTA à $25 \text{ } \mu\text{mol. L}^{-1}$.

Table 2 Rate constant (K_a) (Adams and Bohart model) for the adsorption onto PAC (20 mg. L^{-1}) at pH 5.5 of atrazine, SDS and HTAB ($25 \text{ } \mu\text{mol. L}^{-1}$).

Soluté	Atrazine	DSS	BHTA
K_a $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{min}^{-1}$	2,69	0,92	0,88

Tableau 3 Capacité d'adsorption et constante d'équilibre selon Langmuir pour l'adsorption sur CAP, de l'atrazine, du DSS et du BHTA ; pH = 5,5.

Table 3 Adsorption capacities and equilibrium constants (Langmuir model) for the adsorption onto PAC of atrazine, SDS and HTAB at pH 5.5.

	Atrazine	DSS	BHTA
Γ^∞ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1 066	585	562
$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	230	168	205
K $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$	1,53	2,10	2,76

Adsorption sur CAP de mélanges : Atrazine - tensioactif

Cinétiques et capacités d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption de l'atrazine ($25 \mu\text{mol. L}^{-1}$) sur CAP (20 mg. L^{-1}) sont réalisées à $\text{pH} = 5,5$, en présence de l'un des trois types de tensioactifs représentés respectivement par le DSS, le BHTA et le DE6.

Les résultats indiqués sur les figures 2, 3 et 4 montrent que quelle que soit la nature du tensioactif on obtient une diminution de l'adsorption de l'atrazine lorsque la quantité de tensioactif augmente ; la comparaison des résultats semble indiquer que c'est le DSS qui inhibe le moins cette adsorption (fig. 2, 3 et 4).

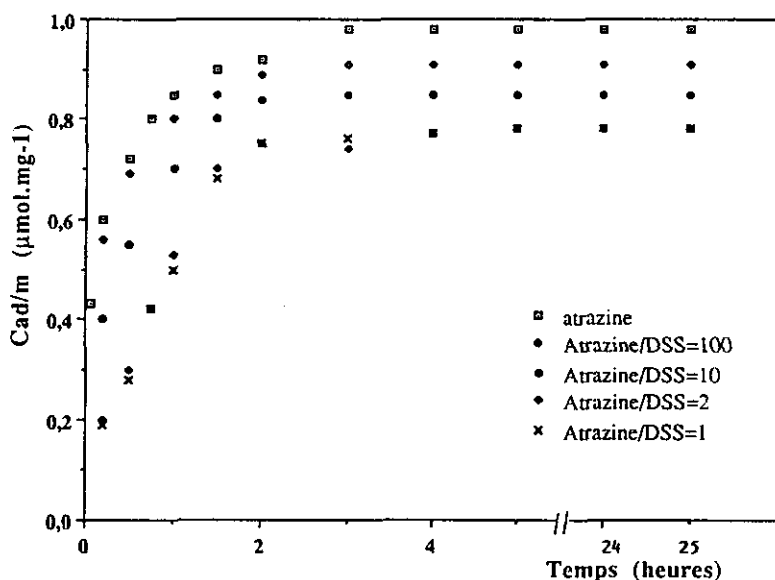


Figure 2 Influence de la concentration du DSS sur la cinétique d'adsorption de l'atrazine ($25 \mu\text{M}$) sur CAP (20 mg. L^{-1}) ; $\text{pH} = 5,5$.

Influence of SDS concentration on the kinetics of atrazine ($25 \mu\text{M}$) adsorption onto PAC (20 mg. L^{-1}) ; $\text{pH} 5.5$.

L'utilisation du modèle cinétique de Adams et Bohart permet de calculer la constante de vitesse K_a de la réaction ce qui montre ainsi l'influence de la quantité du tensioactif sur la constante de vitesse d'adsorption de l'atrazine (tabl. 4).

Le BHTA provoque une diminution de l'adsorption de l'atrazine beaucoup plus importante que le DE6 et le DSS, comme le confirment les évolutions des courbes de la figure 5, ce qui pourrait correspondre à un effet stérique, l'encombrement du BHTA étant plus important que celui du DE6 ou du DSS.

La charge de surface des particules de CAP, en relation avec la mesure du potentiel électrocinétique, devient positive avec la fixation du BHTA (MAH1 et

al., 1992) et devient plus négative avec la fixation du DSS (AYELE *et al.*, 1990) dans ces conditions. Le potentiel négatif du CAP ne semble pas avoir une influence déterminante, à pH = 5,5, sur la fixation de l'atrazine laquelle à ce pH n'est pratiquement pas protonée ($pK = 1,68$).

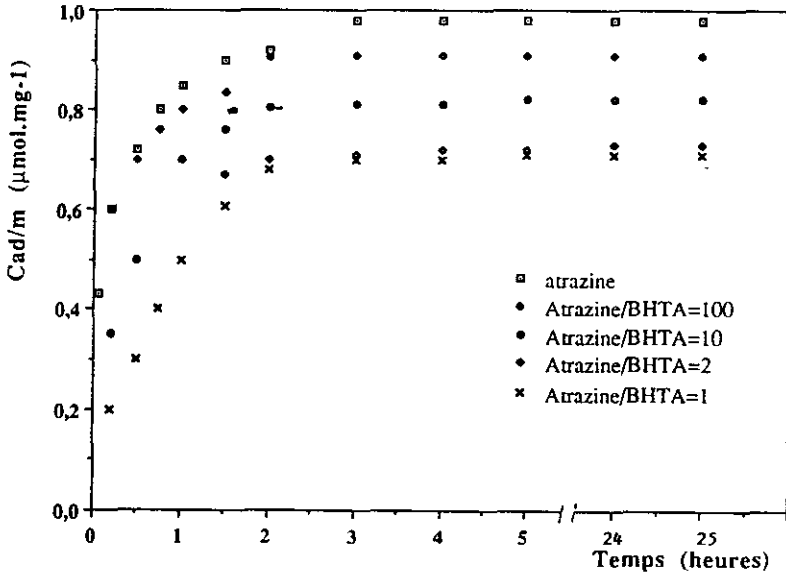


Figure 3 Influence de la concentration du BHTA sur la cinétique d'adsorption de l'atrazine (25 μM) sur CAP (20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); pH = 5,5.

Influence of HTAB concentration on the kinetics of atrazine (25 μM) adsorption onto PAC (20 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); pH 5.5.

Tableau 4 Influence de la quantité des tensioactifs cationique, anionique et non ionique sur la constante de vitesse d'adsorption de l'atrazine (K_a), pH = 5,5.

Table 4 *Influence of the amount of anionic, cationic and nonionic surfactant on the rate constant for atrazine adsorption (K_a) at pH 5.5.*

Rapport	Constante de vitesse de l'adsorption $K_a = \mu\text{mol} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$		
	BHTA	DSS	DE6
Atrazine/Tensioactif			
1	1,4	1,9	1,8
2	1,4	1,8	/
10	1,9	2,1	/
100	2,7	2,7	2,4
Atrazine seule	2,7	2,7	2,7

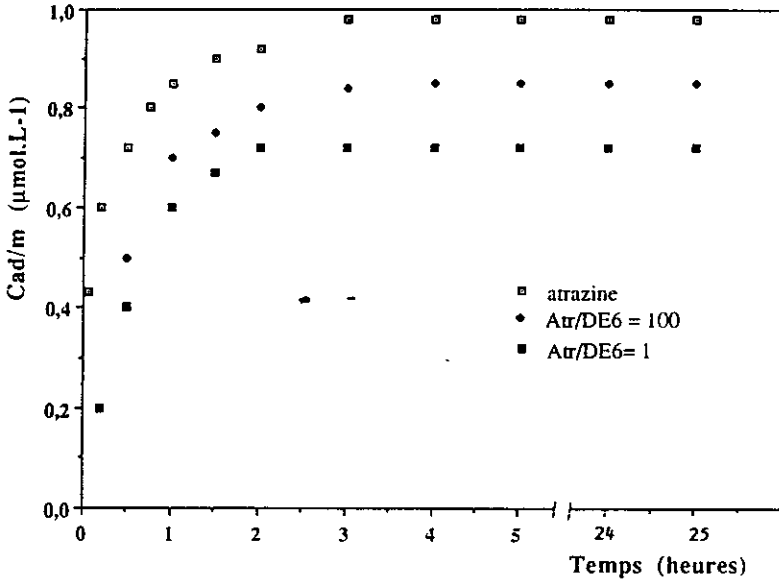


Figure 4 Influence de la concentration du DE6 sur la cinétique d'adsorption de l'atrazine (25 μM) sur CAP (20 mg. L⁻¹) ; pH = 5,5.
Influence of DE6 concentration on the kinetics of atrazine (25μM) adsorption onto PAC (20 mg. L⁻¹) ; pH 5.5.

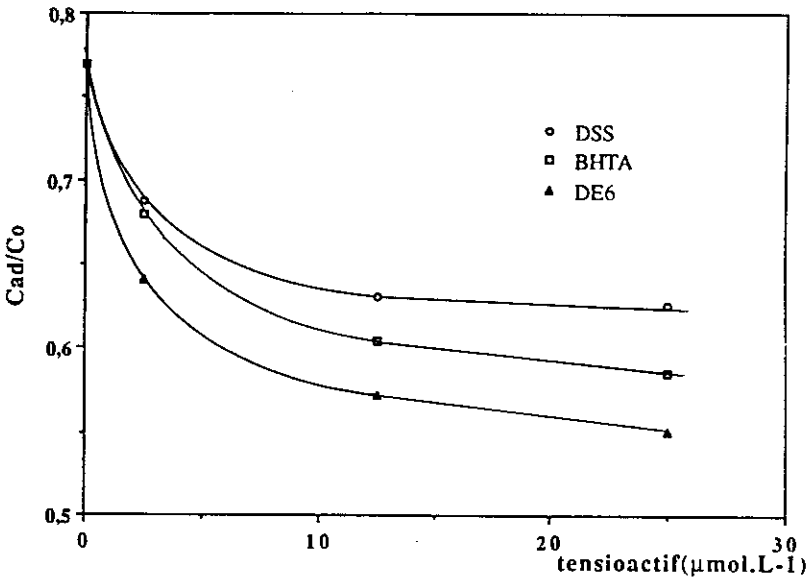


Figure 5 Influence des tensioactifs sur le rendement d'élimination de l'atrazine (25 μM) sur CAP (20 mg. L⁻¹) ; pH = 5,5 ; temps de contact : 5 h.
Influence of surfactants on the removal ratio of atrazine (25μM) onto PAC (20 mg. L⁻¹) ; pH 5.5 with a contact time of 5h.

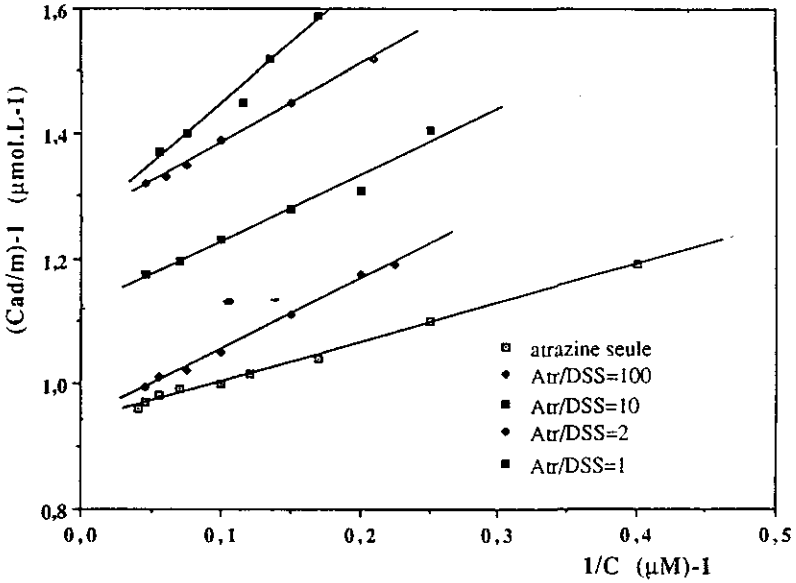


Figure 6 Isotherme d'adsorption (Langmuir) de l'atrazine en présence de concentrations croissantes en DSS, pH = 5,5.
Atrazine adsorption isotherm (Langmuir) with increasing SDS concentrations at pH 5.5.

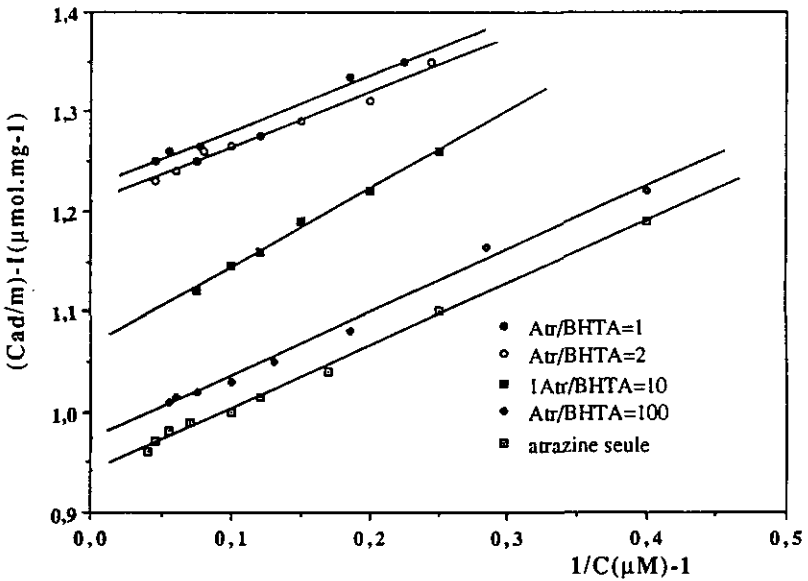


Figure 7 Isotherme d'adsorption (Langmuir) de l'atrazine en présence de concentrations croissantes en BHTA, pH = 5,5.
Atrazine adsorption isotherm (Langmuir) with increasing HTAB concentrations at pH 5.5.

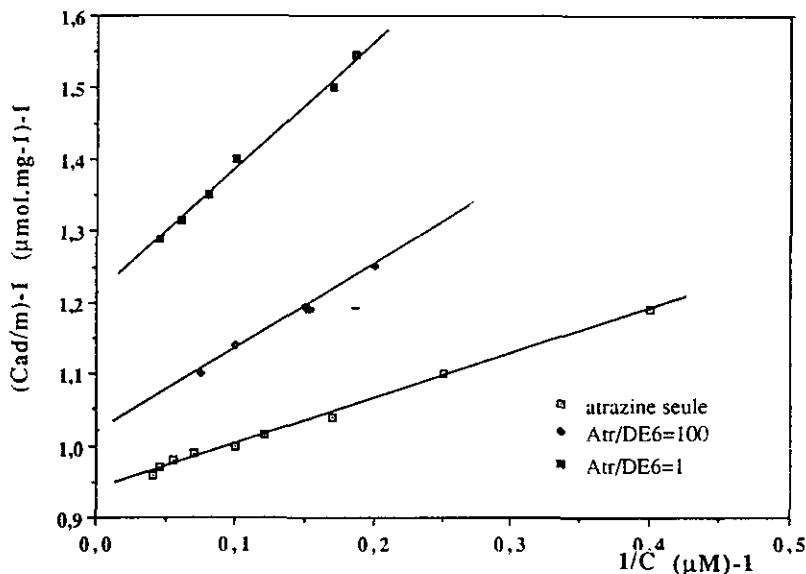


Figure 8 Isotherme d'adsorption (Langmuir) de l'atrazine (25 μM) en présence de concentrations croissantes en DE6, pH = 5,5.

Atrazine adsorption isotherm (Langmuir) with increasing DE6 concentrations at pH 5.5.

Variation des paramètres de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de l'atrazine sur CAP

Les droites des figures 9, 10 et 11 concernent les isothermes correspondant à l'équation linéarisée de Langmuir pour l'adsorption de l'atrazine sur CAP. Les paramètres d'équilibre Γ^∞ et K sont obtenus par régression linéaire avec une corrélation toujours supérieure à 0,96.

A partir des isothermes sont déterminées les capacités d'adsorption Γ^∞ et les constantes d'équilibre (K).

Essais d'application des modèles de Langmuir

Le tableau 5 permet de suivre l'évolution des paramètres Γ^∞ et K de Langmuir en fonction de la concentration de chacun des tensioactifs.

Les résultats de ce tableau montrent que quelle que soit la nature du tensioactif en compétition d'adsorption avec l'atrazine, la capacité d'adsorption de l'atrazine sur CAP diminue lorsque la concentration du tensioactif augmente.

Cette diminution de la capacité d'adsorption de l'atrazine apparaît dès l'ajout de tensioactif ; par la suite lorsque la concentration en tensioactif augmente, la capacité d'adsorption de l'atrazine diminue mais la constante d'équilibre reste sensiblement constante. On ne note pas de différences vraiment significatives entre le comportement des trois tensioactifs.

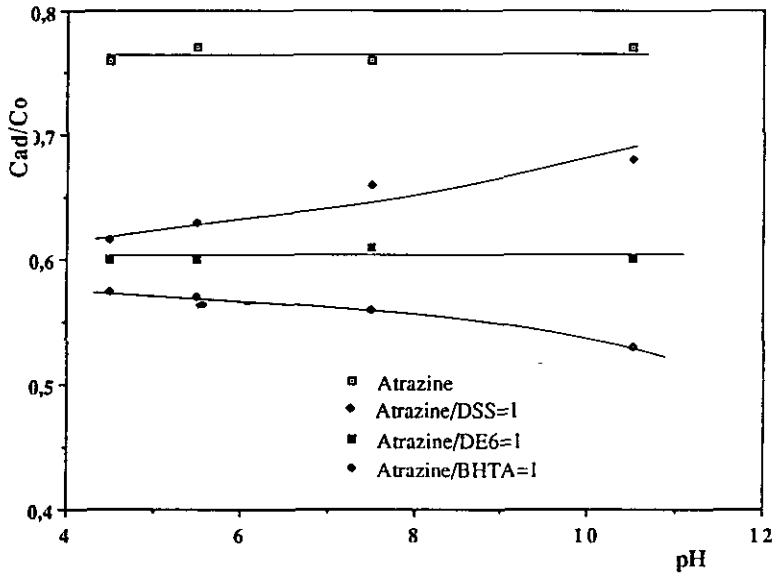


Figure 9 Influence du pH sur la coadsorption atrazine ($25 \mu\text{M}$) et tensioactifs ($0,25 \mu\text{M}$) sur CAP ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ; temps de contact = 5 h.
Influence of pH on the coadsorption of atrazine ($25 \mu\text{M}$) and surfactants ($0.25 \mu\text{M}$) onto PAC ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) with a contact time of 5 h.

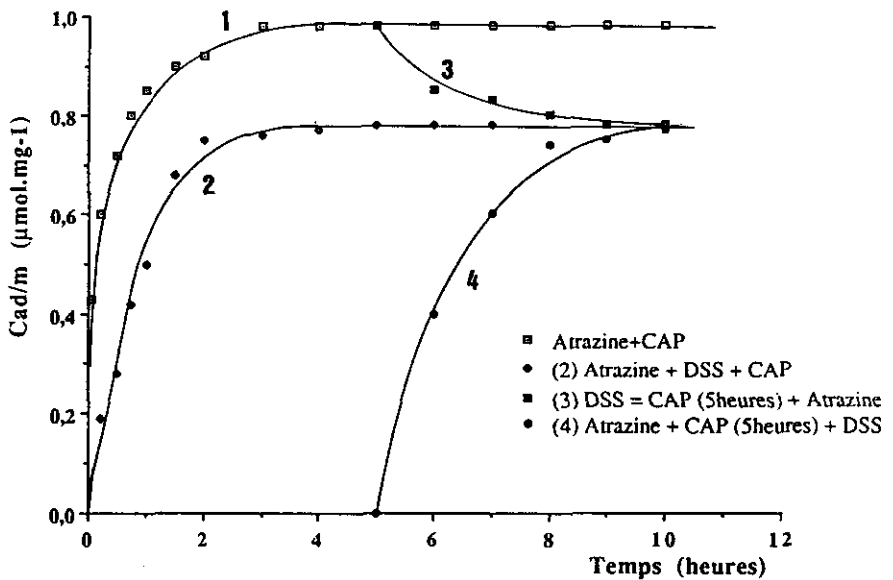


Figure 10 Cinétique d'adsorption de l'atrazine ($25 \mu\text{M}$) en présence du DSS ($25 \mu\text{M}$). Influence de l'ordre d'introduction des solutés.
Adsorption kinetics of atrazine ($25 \mu\text{M}$) with SDS ($25 \mu\text{M}$), showing the influence of the order in which the solutes were introduced.

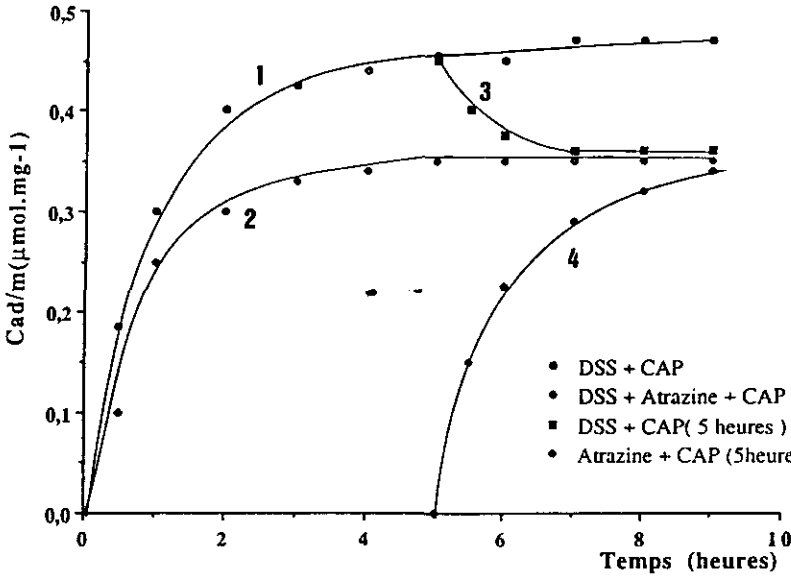


Figure 11 Cinétique d'adsorption du DSS (25 μM) en présence de l'atrazine (25 μM). Influence de l'ordre d'introduction des solutés.

Adsorption kinetics of SDS (25 μM) with atrazine (25 μM) showing the influence of the order in which the solutes were introduced.

Tableau 5 Variations des paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption et constante d'équilibre) de l'atrazine selon le modèle de Langmuir en présence d'un tensioactif à concentration variable ; pH = 5,5.

Table 5 Changes in the adsorption capacity and equilibrium constant for atrazine (Langmuir model) as a function of surfactant concentrations : pH 5.5.

Tensioactifs	Constantes de Langmuir	Concentration en tensioactif $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$				
		0	0,25	2,5	12,5	2,5
Tensioactif/Atrazine		0	0,01	0,1	0,5	1
DSS	Γ^∞ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1 066	1 050	900	800	790
	K $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$	1,53	0,98	1,00	0,97	0,97
DHTA	Γ^∞ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1 066	1 020	930	840	820
	K $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$	1,53	1,61	1,90	2,20	2,20
DE6	Γ^∞ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	1 066	980	890	850	825
	K $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$	1,53	1,35	0,92	0,96	1,12

Si on se réfère aux discussions de Lafrance (1985) sur les caractéristiques générales des modèles compétitifs et non compétitif de Langmuir, on pourrait penser que l'adsorption atrazine + DSS n'est pas de nature compétitive car Γ^∞ est modifié mais K ne semble pas affecté en présence de tensioactif.

Par contre pour le BHTA et le DE6, on observe, à la fois une variation de Γ^∞ (qui diminue régulièrement avec la concentration de tensioactif) ainsi que de K (qui augmente avec le BHTA et passe par un minimum avec le DE6).

Aucun des deux paramètres ne restant constant, on ne peut appliquer ni le modèle compétitif de Langmuir (Γ^∞ constant) ni le modèle non compétitif (K constant).

Dans le cas du DSS, l'adsorption de celui ci sur CAP augmenterait la densité de la charge négative de la surface du CAP ce qui pourrait induire une répulsion entre les charges négatives du CAP et le noyau aromatique de l'atrazine, diminuant ainsi son adsorption.

Influence du pH

Une étude de l'adsorption de l'atrazine successivement en présence de chacun des trois tensioactifs et en fonction du pH (de 3,5 à 10) montre que (fig. 9) :

- l'adsorption de l'atrazine seule n'est pas influencée par le pH car l'atrazine étant essentiellement sous forme moléculaire non ionisée ($pK = 1,68$) sa fixation sur le CAP doit se réaliser par l'intermédiaire de liaison $\pi\pi$ entre les fonctions de surface du CAP et le cycle S-atrazine.

- l'adsorption de l'atrazine (0,25 μM) augmente en présence de DSS (0,25 μM) (anionique) lorsque le pH augmente. Ce résultat est en accord avec des travaux précédents (AYELE *et al.*, 1990) montrant que l'adsorption du DSS diminue lorsque le pH augmente (courbe a).

- l'adsorption de l'atrazine (0,25 μM) diminue en présence de BHTA (0,25 μM) (cationique) lorsque le pH augmente. Ce résultat est en accord avec les travaux précédents (MAHI *et al.*, 1992) indiquant que l'adsorption du BHTA augmente lorsque le pH augmente (courbe b).

- l'adsorption de l'atrazine (0,25 μM) ne varie pas en présence de DE6 (25 μM) (non ionique) lorsque le pH augmente. Ce résultat est en accord avec les résultats d'expériences que nous avons menées montrant que l'adsorption du DE6 ne varie pas lorsque le pH augmente (MAHI, 1992).

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus indique l'existence d'une compétition de l'adsorption entre l'atrazine et chacun des tensioactifs et ceci en fonction du pH dans le cas où les coadsorbats sont le DSS ou le BHTA.

La charge électrique négative (potentiel zêta = -20 mV environ, pH = 5,5) de la surface des particules de CAP augmentant avec les pH basique (potentiel zêta = -35 mV pour pH = 11) les molécules non ionisés comme l'atrazine et le DE6 ne verront pas leur adsorption modifiée alors que l'adsorption des molécules de DSS (anionique) va diminuer (répulsion électrostatique) et celle des molécules de BHTA (cationique) va augmenter (attraction électrostatique). L'occupation des sites d'adsorption étant variable pour le DSS et le BHTA, l'adsorption de l'atrazine s'en trouvera modifiée.

Influence de l'ordre d'introduction des solutés sur la cinétique d'adsorption de l'atrazine sur CAP

Afin de tenter de mieux préciser le mécanisme de l'adsorption de l'atrazine sur CAP en présence de co-adsorbat, une étude de l'influence de l'ordre d'introduction des solutés a été réalisée avec le DSS, dans un rapport molaire atrazine/DSS = 1.

Quatre courbes traduisant les cinétiques d'adsorption de l'atrazine ($25 \mu\text{mol. L}^{-1}$) sur CAP sont ainsi tracées :

- 1 - atrazine ($-25 \mu\text{M}$) seule sur CAP (20 mg. L^{-1})
- 2 - mélange atrazine/DSS = 1 sur CAP (20 mg. L^{-1})
- 3 - adsorption de l'atrazine seule (1) puis après obtention de l'équilibre d'adsorption (5 h), ajout du DSS
- 4 - adsorption du DSS seul puis après attente de l'équilibre d'adsorption, ajout de l'atrazine.

L'ensemble des résultats d'adsorption de l'atrazine dans ces conditions, sont représentées sur les courbes de la figure 10

Les nouvelles courbes 3 et 4 montrent que quel que soit l'ordre d'introduction il s'établit le même équilibre que lorsque les solutés sont introduit simultanément (courbe 2).

Le même résultat est obtenu si on considère les cinétiques d'adsorption du DSS sur CAP (fig. 11).

Des expériences identiques réalisées avec le BHTA et le DE6 aboutissent au même résultat : l'ordre d'introduction des solutés n'influence pas l'adsorption de l'atrazine sur CAP. Dans tous les cas, pour un pH de 5,5, la diminution de l'adsorption de l'atrazine est la même que lorsque les solutés tensioactif + atrazine sont introduits en même temps.

CONCLUSION

Les résultats d'un grand nombre d'expériences en réacteurs discontinus réalisés au cours de ce travail montrent que l'atrazine seule s'adsorbe plus rapidement que les tensioactifs DSS (anionique), BHTA (cationique), DE6 (non ionique) et que sa capacité d'adsorption est supérieure à celle des tensioactifs. Lorsque l'atrazine est en présence d'un tensioactif, quelle que soit la nature de celui-ci (anionique, cationique ou neutre) on constate expérimentalement, à la fois une diminution de la vitesse d'adsorption, de la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption et de la capacité maximale d'adsorption de l'atrazine. Cependant l'utilisation des modèles de Langmuir ne semble pas suffisante pour caractériser la nature de l'inhibition de l'adsorption de l'atrazine.

Lors du traitement de potabilisation des eaux naturelles ces résultats montrent qu'il sera nécessaire de surdoser le charbon actif en poudre ajouté dans le décanteur, dans le cas où l'atrazine est accompagnée par des tensioactifs.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADAMS E.Q., BOHART C.S., 1920. Behavior of charcoal with respect to Cl. *J. Amer. Chem. Soc.* 42, 523-544.
- AYELE J., MAHI M., MAZET M., 1990. Influence du dodécyl sulfate de sodium sur l'adsorption des acides humiques sur charbon actif en poudre. *Rev. Sci. Eau*, 3, 425-439.
- LAFFRANCE P., 1985. Adsorption en milieu aqueux de composés organiques sur charbon actif. Etude expérimentale et modélisation. Thèse Doct. es Sci. Physiques, Limoges, n° 85-11.
- LAYARD M., DUSART O., MAZET M., 1984. Adsorption d'un tensioactif cationique en quantité molaire sur charbon actif. Influence des sels et du Naphtol-2, *Journal de Chimie Physique*, 82, (4), 415-419.
- MAHI A., 1992. Etude de l'influence des tensioactifs sur l'adsorption des substances humiques et de l'atrazine sur charbon actif. Thèse Doct. Univ. Limoges, n° 21-92.
- MAHI A., AYELE J., MAZET M., 1992. Etude de l'adsorption d'acides humiques sur charbon actif en poudre en présence d'un tensioactif cationique, *Environ. Technol.*, 13, 55-64.
- MANDRA V., ANSELME C., DANIEL L., 1993. Place de la nanofiltration dans une chaîne de traitement d'eau, *L'eau, l'industrie les nuisances*, 161, 54-58.
- MAUPAS M., GILLET M., 1992. Premier bilan de la contamination de quelques rivières de Bretagne par les produits phytosanitaires ; Colloque Phyt'eau, Versailles, 21-22 octobre.
- PAILLARD H., CLERET D., BOURBIGOT M., 1990. Elimination des pesticides azotés par oxydation et par adsorption sur charbon actif. Journées Information Eaux, 9ème Congrès, Poitiers.