

Effet de l'agrégation sur le transport de la kaolinite recouverte d'acide humique à travers un sable de quartz d'origine naturelle

Rachid Ait Akbour^a, Jamaâ Douch^a, Mohamed Hamdani^a, Philippe Schmitz^{b,*}

^a Département de chimie, faculté des sciences, université Ibn-Zohr, BP 28/S 80000 Agadir, Maroc

^b Unité mixte de recherche 5502, CNRS–INP/ENSEEIH–UPS, allée du Professeur-Camille-Soula, 31400 Toulouse, France

Reçu le 1^{er} février 2002 ; accepté le 3 septembre 2002

Présenté par Robert Corriu

Abstract – Aggregation effect on the transport of humic-coated kaolinite colloids through a natural quartz sand. To evaluate the risk of contaminant transport by mobile colloids, it is necessary to understand how colloids and associated pollutants behave during their migration through uncontaminated soil or groundwater. In this study, we investigated the influence of aggregation induced by Ca^{2+} and trace metals (Pb^{2+} , Cu^{2+}) concentrations on the transport of humic-coated kaolinite colloids through a natural quartz sand at $\text{pH} = 4$. Adsorbed divalent cations reduce the colloids surface charge and thereby induce aggregation and deposition in porous media. *To cite this article: R. Ait Akbour et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 981–985.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

kaolinite / humic acid / divalent cations / aggregation

Résumé – Pour évaluer le risque que peut engendrer le transport des contaminants par les colloïdes mobiles, il est nécessaire de comprendre leur devenir ainsi que celui des polluants associés, lors de leur migration à travers les sols et les eaux souterraines non contaminés. Dans cette étude, nous avons examiné, à $\text{pH} = 4$, l'influence de l'agrégation induite par Ca^{2+} et des métaux en trace (Cu^{2+} , Pb^{2+}), sur le transport de la kaolinite recouverte d'acide humique à travers un sable de quartz naturel. L'adsorption du cation divalent réduit la charge de surface du colloïde et provoque son agrégation, puis son dépôt dans le milieu poreux. *Pour citer cet article : R. Ait Akbour et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 981–985.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

kaolinite / acide humique / cations divalents / agrégation

1. Introduction

Des études récentes montrent que le transport des contaminants à travers des sols et des eaux souterraines peut être facilité par la présence de colloïdes mobiles, qui agissent comme des transporteurs de contaminants [9, 15]. Dans la nature, les surfaces de particules minérales sont souvent recouvertes de matières organiques naturelles et notamment de substances humiques. Les groupements carboxyliques et phénoliques sont les groupements fonctionnels prédominants dans les substances humiques [10]. Ces grou-

pements sont responsables de la formation de complexes avec les ions métalliques et les surfaces chargées des particules. Il est bien connu que les substances humiques forment des complexes extrêmement stables avec certains métaux présents en trace dans l'environnement, ce qui a pour effet de diminuer la charge globale de ces substances [3, 5]. En revanche, peu d'études sont consacrées à l'effet des ions métalliques sur la stabilité des colloïdes en présence de substances humiques [11]. L'adsorption des métaux en trace à la surface colloïdes–substances humiques peut entraîner, après réduction de la charge de

* Correspondance et tirés à part.
Adresse e-mail : schmitz@imft.fr (P. Schmitz).

surface, l'agrégation puis le dépôt de la suspension dans le milieu poreux. Le transport de colloïdes, en tant que vecteurs de contaminants, peut donc être limité par l'agrégation que peuvent induire ces métaux.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériels

L'argile utilisée dans ce travail, est la kaolinite des Charentes, de type GZA IV. Ses principales caractéristiques ont été identifiées par Nabzar [13]. Le point de charge nulle (PCN), déterminé à l'aide d'un titrage potentiométrique, est de 7,2 environ [1, 13]. Cette valeur est supérieure à celle obtenue généralement (entre 3 et 4) pour une kaolinite pure [6, 14]. Ce résultat est probablement dû aux impuretés dans la kaolinite. La surface spécifique obtenue par BET (N_2) est de l'ordre de $27 \pm 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [7]. L'acide humique utilisé est un acide commercial fourni par Aldrich Chimie sous forme de humate de sodium. Quelques caractéristiques de cet acide ont été identifiées [8]. Sa précipitation commence à des pH inférieurs à 2. La présence d'acides fulviques à des concentrations ne dépassant pas 8% a été mise en évidence. Le milieu poreux est constitué d'un sable de quartz d'origine naturelle fourni par la société Quartz d'Alsace (Kaltenhouse, Bas-Rhin, France). Il est composé de 99% de quartz, 0,1% d'argile (kaolinite, illite et chlorite) et de traces d'oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al [4]. Pour des pH > 2, sa charge de surface est négative [12] et sa surface spécifique est estimée à $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tous les réactifs utilisés dans cette étude sont de qualité « pour analyse » (p.a.). Les solutions sont préparées en utilisant de l'eau bidistillée, préalablement bouillie et conservée sous atmosphère d'azote.

2.2. Étude de spéciation

Un calcul de spéciation des éléments plomb et cuivre a été réalisé à l'aide du logiciel MINTEQA2/PRODEFA2 [2], dans les mêmes conditions de concentrations et de pH que celles utilisées dans l'expérimentation. Dans ce calcul, nous avons introduit, en outre, une concentration en carbonates totale égale à 10^{-5} M (concentration correspondant à peu près à celle du système ouvert d'une eau en équilibre avec le CO_2), afin de tenir compte d'éventuelles précipitations de ces éléments, même si toutes les précautions ont été prises pour minimiser la présence de CO_2 dans les solutions et au cours de l'expérimentation. Les résultats de ce calcul ont montré que le plomb est à 99,6% sous forme de Pb^{2+} et à 0,4% sous forme de PbOH^+ ; le cuivre est totalement sous forme de Cu^{2+} . Aucune précipitation de ces métaux n'a été mise en évidence par ce calcul.

2.3. Expériences en colonne

Après le remplissage de la colonne par le sable, le milieu est tiré sous vide, puis saturé par de l'eau bidistillée, préalablement dégazée. Le lavage du sable de la colonne est réalisé par l'injection en continu de cette même eau, jusqu'à l'obtention du même pH à l'entrée et à la sortie de la colonne. Le traçage est effectué par l'injection de 2 ml de traceur (KI , 20 mg l^{-1}); il est suivi par UV-visible à 234 nm. Pour l'ensemble des expériences, le volume poreux, V_p , est de $18 \pm 1 \text{ ml}$, la porosité cinématique est trouvée égale à $0,40 \pm 0,02$. Le nombre de Péclet, Pe , reste toujours supérieur à 100. Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante à pH = 4 et avec un débit d'injection de 1 ml min^{-1} .

Les expériences sur le transport/dépôt de la kaolinite en présence d'acide humique sont effectuées en injectant 2 ml (environ $0,1 V_p$) à pH = 4. L'effluent est suivi par UV-visible à 280 nm. Toutes les expériences ont été répétées au moins deux fois. Pour plus de clarté, seuls les résultats d'une expérience sont représentés sur les figures. Pour chaque expérience, il a été vérifié que tous les points expérimentaux (en symboles sur les figures) suivent la distribution de Gauss (en trait continu), avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,98$ et une déviation standard moyenne inférieure à 0,01. La fraction de colloïdes recueillie dans l'effluent est déterminée par l'intégration numérique du pic de restitution en coordonnées réduites $C/C_0 = f(V/V_p)$. La quantité totale de colloïdes injectée est déterminée avec le même dispositif expérimental, mais sans colonne.

2.4. Stabilité et potentiel électrocinétique de colloïdes

La stabilité d'une suspension constituée de 30 mg l^{-1} de kaolinite et de 4 mg l^{-1} d'acide humique à différentes concentrations en CaCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou en $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a été évaluée, après un temps de repos de 20 h, par la mesure de la densité optique au moyen d'un spectrophotomètre UV-visible (Type HP 8453) à 280 nm. L'évaluation de l'influence des ions divalents sur la charge de surface de la kaolinite recouverte d'acide humique a été réalisée afin de déterminer le potentiel zêta (ζ). Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil Zetasizer 4000 (Malvern Instruments), dans les mêmes conditions que lors de l'étude de la stabilité.

3. Résultats et discussion

L'influence de la concentration en ions divalents Me^{2+} (Ca^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) sur la stabilité d'une suspension de 30 mg l^{-1} de la kaolinite et 4 mg l^{-1}

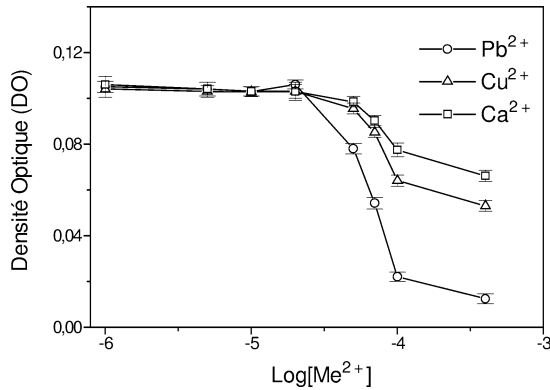


Figure 1. L'influence de la concentration en Ca²⁺, Cu²⁺ et Pb²⁺ sur la stabilité, après 20 h de repos, d'une suspension de 30 mg l⁻¹ de kaolinite et de 4 mg l⁻¹ de AH à pH = 4.

Figure 1. Influence of Ca²⁺, Cu²⁺, and Pb²⁺ concentrations on the stability of suspension after 20 h. The suspensions contain 30 mg l⁻¹ kaolinite and 4 mg l⁻¹ humic acid at pH = 4.

d'AH, conservée au repos pendant 20 h, est représentée sur la Fig. 1. Dans cette étude, les résultats montrent que l'évolution de la stabilité dépend à la fois de la concentration et de la nature du cation. Pour des concentrations supérieures à 2 × 10⁻⁵ mol l⁻¹ en Me²⁺, la suspension s'aggrave, puis sédimente plus ou moins rapidement, suivant la nature de l'ion.

Le plomb est l'élément qui provoque la sédimentation la plus rapide, suivi du cuivre, puis du calcium. Nous supposons que Pb²⁺ favorise des agrégats relativement volumineux ou denses, qui sédimentent plus facilement que ceux produits par les autres éléments. Cette différence d'agrégation peut influencer le transport de colloïdes à travers le milieu poreux.

Les valeurs du potentiel électrocinétique de la même suspension sont données dans le Tableau 1. D'une façon générale, l'augmentation de la concentration en cations divalents conduit à une diminution de la valeur négative de ζ. Cette diminution s'explique par la combinaison de deux facteurs : (i) l'augmentation de la force ionique, due à l'introduction du cation, a pour effet de réduire l'épaisseur de la double couche de diffusion et la diminution du potentiel électrique au plan de cisaillement ; (ii) l'augmentation de la concentration en ions divalents entraîne, par complexation avec les groupements fonctionnels d'AH, l'accroissement du nombre de sites complexés et, par conséquent, une diminution globale de la charge négative du polyélectrolyte [3]. Pour une concentration donnée, les trois cations divalents ont presque la même influence sur la charge de surface des colloïdes.

Pour illustrer l'influence des phénomènes d'agrégation sur le transport de colloïdes, deux études comparatives mettant en jeu les trois ions divalents (Ca²⁺, Cu²⁺ et Pb²⁺) ont été réalisées. La première concerne une suspension de 30 mg l⁻¹ de kaolinite et 4 mg l⁻¹

Tableau 1. Influence de la concentration en Me²⁺ (Ca²⁺, Cu²⁺ et Pb²⁺) sur le potentiel zêta (ζ) de la kaolinite recouverte d'acide humique (30 mg l⁻¹ kaolinite, 4 mg l⁻¹ AH à pH = 4).

Table 1. Influence of Me²⁺ (Ca²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺) concentration on the zeta potential (ζ) of humic-coated kaolinite colloids (30 mg l⁻¹ kaolinite, 4 mg l⁻¹ AH at pH = 4).

Me ²⁺	Concentration (mol l ⁻¹)	ζ
Ca ²⁺	0	-27,1
	10 ⁻⁶	-26,7
	5 × 10 ⁻⁵	-16,7
Cu ²⁺	0	-26,9
	10 ⁻⁶	-26,4
	5 × 10 ⁻⁵	-16,4
Pb ²⁺	0	-27,7
	10 ⁻⁶	-25,9
	5 × 10 ⁻⁵	-16,1

de AH, en présence de 10⁻⁶ mol l⁻¹ de Me²⁺. La seconde fait intervenir la même suspension à 5 × 10⁻⁵ mol l⁻¹ en Me²⁺. Avant l'injection des suspensions, la colonne garnie de sable naturel est préalablement saturée avec une solution de CaCl₂, de même concentration que celle de Me²⁺ dans les suspensions. La Fig. 2 présente les pics de restitution consécutifs à l'injection-impulsion des différentes suspensions.

Dans toutes les expériences, les colloïdes traversent plus rapidement la colonne que le traceur.

Le volume poreux traversé par les particules colloïdales ne représente que 85% du volume poreux total. Cette différence est attribuée à l'exclusion chromatographique (ou exclusion volumique). Ce phénomène est dû au fait que, en raison de leurs tailles, les particules colloïdales ne peuvent pas traverser les pores de dimensions plus petites. Dans ce travail, le volume d'exclusion est estimé à 15% du volume total de pores.

À des concentrations de cations de 10⁻⁶ mol/l, les taux de dépôt de colloïdes sont relativement faibles, seulement 47, 48 et 50% de colloïdes étant retenus en présence respectivement de Pb²⁺, Cu²⁺ et Ca²⁺. Ces taux, pratiquement identiques, sont considérés comme indépendants ; ils ne dépendent pas non plus de la nature du cation. Pour des concentrations de 5 × 10⁻⁵ mol l⁻¹ en ions divalents, les taux de rétention sont beaucoup plus élevés : 97, 89 et 77% de colloïdes déposés respectivement en présence de Pb²⁺, Cu²⁺ et Ca²⁺. Ces taux sont suffisamment différents pour qu'on puisse supposer qu'ils dépendent du cation divalent mis en jeu.

La différence de comportement observée en fonction de la concentration en Me²⁺ ne peut être interprétée uniquement en termes d'interactions électrostatiques (théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek (DLVO)) et/ou spécifique (présence de Ca²⁺ en tant qu'électrolyte de fond), mais aussi en terme d'agrégation. En effet, on avait observé (Fig. 1)

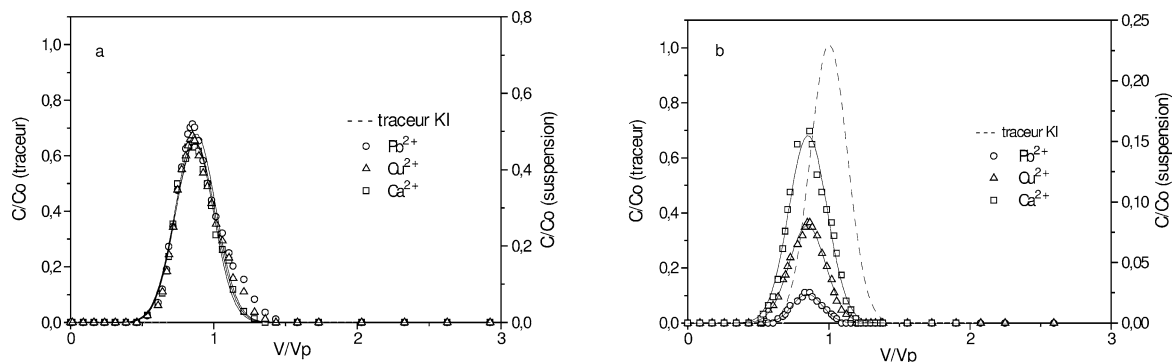


Figure 2. Courbes de restitution démontrant l'effet de l'agrégation sur le transport de colloïdes, à travers une colonne de sable de quartz naturel, en fonction de la nature et la concentration du cation divalent Me^{2+} (Ca^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{2+}) : (a) pics de restitution du traceur (KI) et des suspensions contenant 30 mg l^{-1} kaolinite, 4 mg l^{-1} de AH et $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ de Me^{2+} à $\text{pH} = 4$; (b) mêmes conditions que précédemment, la concentration en Me^{2+} étant de $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$.

Figure 2. Breakthrough curves demonstrating the aggregation effects on the deposition of humic-coated kaolinite colloids in columns packed with natural quartz sand as a function of both nature and concentration of divalent cations Me^{2+} (Ca^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+}): (a) breakthrough curves for a conservative solute tracer (KI), and the suspensions containing 30 mg l^{-1} kaolinite, 4 mg l^{-1} AH and $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ Me^{2+} at $\text{pH} = 4$; (b) same conditions than above, with $5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ as Me^{2+} concentrations.

qu'à des concentrations supérieures à $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ en Me^{2+} , les suspensions s'agrègent plus ou moins rapidement, suivant la nature du cation. Pour des concentrations inférieures à $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ en Me^{2+} , les suspensions sont stables et leur transport à travers une colonne de sable est régi principalement par les forces électrostatiques entre la charge de surface du collecteur et celle de colloïdes et par la présence du sel de fond. Or, la charge de surface de la kaolinite en présence de AH et de $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ de Me^{2+} (estimée par la mesure du potentiel zêta, Tableau 1) est pratiquement identique, quelle que soit la nature de l'ion divalent. Il en résulte que les taux de dépôt, lors de l'injection de ces suspensions dans la colonne, sont comparables et indépendants de la nature du cation. Lorsque la concentration en Me^{2+} dans la suspension est supérieure à $2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, les phénomènes d'agrégation prédominent sur les interactions électrostatiques. Les taux de dépôt varient en fonction de l'importance des agrégats induits par les cations divalents. Le plomb est l'élément le plus déstabilisant, suivi du cuivre et du calcium. Il s'ensuit

un taux de dépôt plus important pour Pb^{2+} que pour Cu^{2+} et Ca^{2+} .

4. Conclusion

Ce travail, essentiellement expérimental, a permis de mettre en évidence le rôle important de l'agrégation dans le transport de colloïdes à travers un milieu poreux. En présence de faibles concentrations en cations divalents ($< 2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ dans notre cas), la suspension est stable et la mobilité des colloïdes est favorisée. En effet, dans ces conditions, les interactions répulsives entre la surface du sable et celle de la kaolinite recouverte d'acide humique sont suffisamment importantes pour empêcher le dépôt de colloïdes, ce qui est parfaitement conforme à la théorie de DLVO. À des concentrations plus élevées ($> 2 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$) en sel divalent, la suspension s'agrège et les taux de dépôt sont élevés. Ces taux dépendent de la nature et du pouvoir déstabilisant du cation, ce que la théorie de DLVO ne peut expliquer à elle seule.

Remerciements. Nous remercions E. Pefferkorn de nous avoir fourni gracieusement la kaolinite, C. Zarcone pour son aide, ainsi que le personnel du laboratoire de génie chimique de Toulouse, où les mesures électrophorétiques ont été réalisées. Ce travail a bénéficié du soutien du Programme thématique d'appui à la recherche scientifique (Protars n° P2T3/04).

Références

- [1] R. Ait Akbour, Stabilité et propriétés acido-basiques de la kaolinite et d'une suspension d'argile extraite d'un sable naturel, Mémoire de DEA, université Ibn Zohr, Agadir, 1997.
- [2] J.D. Allison, D.S. Brown, K.J. Novo-Gradac, MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical model for environmental systems, US EPA/600/3-91/02, Athenes, Georgia, USA, 3061, 1991.
- [3] A. Amirbahman, T.M. Olson, Deposition kinetics of humic matter-coated hematite in porous media in the presence of Ca^{2+} , Colloids Surf. A 99 (1995) 1.
- [4] P. Behra, Étude du comportement d'un micropolluant métallique – le mercure – au cours de sa migration à travers un milieu poreux saturé : identification expérimentale des mécanismes d'échanges et modélisation des phénomènes, thèse, université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1987.
- [5] M.F. Benedetti, C.J. Milne, D.G. Kinburgh, W.H. Van Riemdsijk, L.K. Koopal, Metal ion binding to humic substances: appli-

cation of the non-ideal competitive adsorption model, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 446–457.

[6] P. Cunin, Adsorption des ions alkyl ammonium sur les kaolins : cristallinité et hétérogénéité superficielle, thèse, INLP, Nancy, 1977.

[7] F. Elfarissi, Adsorption d'acides humiques sur l'alumine et la kaolinite en présence d'ions aluminium. Stabilité colloïdale des systèmes, thèse, université Louis-Pasteur, Strasbourg, 2000.

[8] F. Elfarissi, L. Nabzar, E. Ringenbach, E. Pefferkorn, *Colloids Surf. A* 131 (1997) 281.

[9] D. Grolimund, M. Borkovec, K. Barmettler, H. Sticher, Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3118–3123.

[10] R. Kretzschmar, H. Sticher, Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: influence of Ca^{2+} and trace metals, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3497–3504.

[11] R. Kretzschmar, H. Sticher, Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3562–3569.

[12] E. Lecarme-Théobald, Comportement du tributylétain en milieu aqueux en présence d'une phase solide hétérogène, thèse, université Henri-Poincaré, Nancy, 1998.

[13] L. Nabzar, Stabilité des colloïdes minéraux en présence de polymères hydrosolubles : étude du système polyacrylamide-kaolin, thèse, université Louis-Pasteur, Strasbourg, 1985.

[14] J.-E. Poirier, J.-M. Cases, Anionic surfactant adsorption onto silicate minerals: the role of cations, *Colloids Surf.* 55 (1991) 333–344.

[15] J.E. Saiers, G.M. Hornberger, The influence of ionic strength on the facilitated transport of cesium by kaolinite colloids, *Water Resour. Res.* 35 (1999) 1713–1727.