

Elimination of nitrates contained in leachate by adsorption on mixture bentonite-lime and on thermally chemically bentonite under microwave irradiation

Elimination des nitrates contenus dans le lixiviat par adsorption sur un mélange bentonite-chaux et sur une bentonite activée thermiquement chimiquement sous irradiation micro-onde



Conférence Scientifique
Internationale sur
l'Environnement et
l'Agriculture

B. BEN HAMOUDA^{1*}, M. KEMIHA², N. AZZOUZ¹

¹ Laboratoire des Interactions Matériaux-Environnement (LIME),
Université de Jijel, Algérie.

² Laboratoire de Biotechnologies Végétales et EthnoBotanique,
Université de Bejaia, Algérie

*Corresponding author: soumias44@yahoo.com

Abstract – In this work, we studied the possibility of removing the nitrate contained in the leachate of a technical landfill (Boumergued/Algeria) by adsorption on a Maghnia bentonite activated thermally chemically by phosphoric acid and on a bentonite-lime mixture under microwave irradiation. We have firstly prepared our clay-based adsorbents. As a result, these adsorbents are characterized by different techniques such as X-ray diffraction (XRD). In a second step, we studied the adsorption of nitrate on clay samples, in order to determine the optimum adsorption conditions; we carried several experiments of different pH and different masses. The tests have been realized in synthetic solutions of distilled water. The adsorption results show rapid kinetics at the end of a time which does not exceed 40 min for the activated bentonite, this time decreases to 10 min for the clay-lime mixture with elimination rates equal to 65% for activated bentonite and 98% for clay-lime mixture.

Keywords : Adsorption, nitrate, activated bentonite, lime, microwave irradiation.

Résumé – Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité d'élimination du nitrate contenu dans le lixiviat d'un centre d'enfouissement technique (CET de Boumergued/Algérie) par adsorption sur une bentonite de Maghnia activée thermiquement chimiquement par l'acide phosphorique et sur un mélange bentonite-chaux sous irradiation micro-onde. Nous avons dans un premier temps préparé nos adsorbants à base d'argile. Par suite, ces adsorbants sont caractérisés par différentes techniques tels que diffractions des rayons X (DRX). Dans un second temps nous avons étudié l'adsorption du nitrate sur les échantillons d'argiles, afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption, nous avons effectué plusieurs expériences de différents pH et de différentes masses. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée. Les résultats d'adsorption montrent des cinétiques rapides aux bouts d'un temps qui ne dépasse 40 min pour la bentonite activée, ce temps diminue à 10min pour le mélange argile-chaux avec des taux d'éliminations égaux à 65% pour la bentonite activée et 98% pour le mélange argile-chaux.

Mots clés : adsorption, nitrate, bentonite activée, chaux, irradiation micro-onde.

1. Introduction

En Algérie, la quantité de déchets ménagers et assimilés a considérablement augmenté au cours des dernières décennies en raison de la croissance démographique rapide de la population associée d'une urbanisation non maîtrisée. Ceci est accentué en raison du manque de ressources et d'équipements appropriés. Pendant ce temps, la composition des déchets est en ligne pour passer d'un profil organique (déchets alimentaires) à des matériaux complexes (emballages, plastiques, produits de fin de vie, etc...). Qui présentent des risques majeurs pour l'environnement et la santé publique. Malgré la mise dans un centre d'enfouissement technique est la méthode la plus pratique pour l'élimination des ces déchets a cause de son faible coût par rapport à d'autres secteurs, mais ces centres présentent un risque potentiel de dégradation de l'environnement par la production de biogaz et surtout de lixiviat qui peut contenir beaucoup de polluant organique, inorganique, des substances humiques, des métaux lourds, Les organochlorés, les sels inorganiques (Kang et al., 2002) et les nitrates présentant des risques majeurs (Wang et al., 2002; Chemlal et al 2014). Ces lixiviats sont donc une source de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines s'ils ne sont pas traités correctement (Zume et al., 2006 ; Khalil et al., 2005 ; El kharmouz et al., 2013).

Pour l'élimination des nitrates dans le lixiviat, le procédé d'adsorption est la méthode la plus efficace. Mais sont coûts très élevés, encourageant des travaux de recherches pour trouver des nouveaux matériaux adsorbants et en particulier les argiles activées.

Ceci nous a suggéré l'idée d'étudier les propriétés adsorbantes de la bentonite de Maghnia activée sous irradiation micro-onde et mélangé avec la chaux sous irradiation micro-onde avec le nitrate comme élément polluant important du CET sus-indiqué, préparé en solutions synthétiques.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Préparation des adsorbants

120g de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1.5 L d'eau distillée. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 3 à 4h. Après centrifugation de 3000 tour/min pendant 20 à 30 min, le culot est récupéré dans 1 L de solution d'acétate de sodium (CH_3COONa) 1M à $\text{pH} = 5$ (l'ajustement est fait à l'aide de l'acide acétique 0.1 M), la suspension est chauffée à 80°C et agitée pendant 3h et demi puis refroidie sous agitation. Cette phase permet d'éliminer les carbonates. Le mélange est centrifugé et le culot de bentonite est lavé par HCl (0.1M, 1.5L) pendant 3 à 4h. Après centrifugation, la bentonite est dispersée dans 2.5 L de H_2O_2 (10 volume) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 min pour éliminer la matière organique. L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution de NaCl (1M), donc on obtient de la bentonite sodique. Les ions Cl^- sont éliminés par lavage plusieurs fois avec l'eau distillée (test d' AgNO_3). La fraction de la bentonite dont la taille des particules est inférieure à $2\ \mu\text{m}$ est recueillie par sédimentation au bout de 8 h car les particules les plus lourdes (impuretés) sédimentent plus vite (loi de Stokes). Après centrifugation, la bentonite sodique recueillie est séchée à 40°C dans une étuve pendant 3 jours. Deux bentonites modifiées sont utilisées, la première sodique activée thermiquement chimiquement par l'acide phosphorique (Ben-H^+) selon le mode opératoire suivant : La bentonite sodique est placée dans un four à 600°C pendant 4h, 20g de cette bentonite est mise dans un erlen, l'ajout de la solution de l'acide phosphorique se fait goutte à goutte (250ml, $d=1.68$) sous agitation vigoureuse pour éviter qu'une attaque vive ne détruise les minéraux argileux. Le mélange est chauffé à 90°C , cette température reste constante durant le processus d'activation au moyen d'un bain marie. Le temps de contact est fixé à 6 heures et détermine à partir de l'instant où la température atteint 90°C . La bentonite activée subit plusieurs lavages avec l'eau distillée chaud jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (élimination des ions phosphate), puis séchée à 80°C et broyée. Alors que la deuxième est mélangé avec la chaux (Ben-chaux) selon le mode opératoire suivant : Dans un Becher contient 1L d'eau, on ajoute 40g de mélange (bentonite et chaux), le mélange est porté à la température de 80°C , ce mélange est agité fortement pendant 24h avec un rapport argile/chaux = 1,6. Après la décantation (pendant une nuit), le culot est séché à 105°C . Les deux bentonites modifiées sont soumises à l'irradiation micro-onde (650W) pendant 10min.

2.2. Application de l'adsorption

2.2.1. Préparation des solutions

Les solutions de nitrate ont été préparées à partir d'une solution mère contenant le polluant solubilisé dans l'eau distillée avec des concentrations bien définies et confirmées par analyse par UV-Visible.

2.2.2. Méthodes de dosage

Après les tests d'adsorption, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux modèle 1700 pouvant mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues par balayage automatique entre 190 et 1100 nm. Des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur sont utilisées en prenant comme solution de référence l'eau distillée.

2.2.3. Cinétique d'adsorption

Le protocole consiste à ajouter une masse d'adsorbant à un volume de 100 ml de chaque solution polluée de concentration initiale égale à 225 mg.L⁻¹. Les mélanges sont introduits dans des Erlenmeyers de 100 ml placés dans un bain thermostaté à une température égale à 25°C et maintenus sous une agitation moyenne. A la fin de chaque période d'agitation, que l'on a fait varier de 1 min à 1h, les échantillons sont filtrés plusieurs fois, mélangés avec dix gouttes d'acide 2,4-phénoldisulfonique (la solution prend une coloration jaune) puis analysés par UV-Visible à une longueur d'onde de 410nm. Le calcul des quantités adsorbées est effectué pour chaque temps de contact considéré.

2.2.4. Les isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption, courbe représentant la réaction entre la quantité d'impureté adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impureté restant en solution. Les isothermes sont tracées pour chaque ajout de 2 g d'adsorbant à 100 ml de solution à traiter (solution de nitrate) avec une concentration initiale variant de 45 à 1000 mg.L⁻¹. Les mélanges sont versés dans des Erlenmeyers de 100 ml et placés dans un bain thermostaté à température constante égale à 25° C pendant un temps de contact constant et égale à 6 h pour tous les échantillons.

Après filtration (et ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique) les solutions sont analysées par UV-Visible pour déterminer les quantités adsorbées.

2.2.5. Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$qs = (Ci - Ce) V / m \quad (1)$$

Les taux de rétention sont calculés à l'aide de la relation :

$$(Ci - Ce) 100 / Ci \quad (2)$$

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe : $qs = f(Ce)$.

2.2.6. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

2.2.7. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. A une température constante, la quantité adsorbée qs est liée à la capacité maximale d'adsorption M , à la concentration à l'équilibre Ce du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$qs / M = KCe / (1 + KCe) \quad (3)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$1/qs = 1/M + 1/KM Ce \quad (4)$$

2.2.8. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$qs = K_f Ce^{1/n} \quad (5)$$

K_f et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

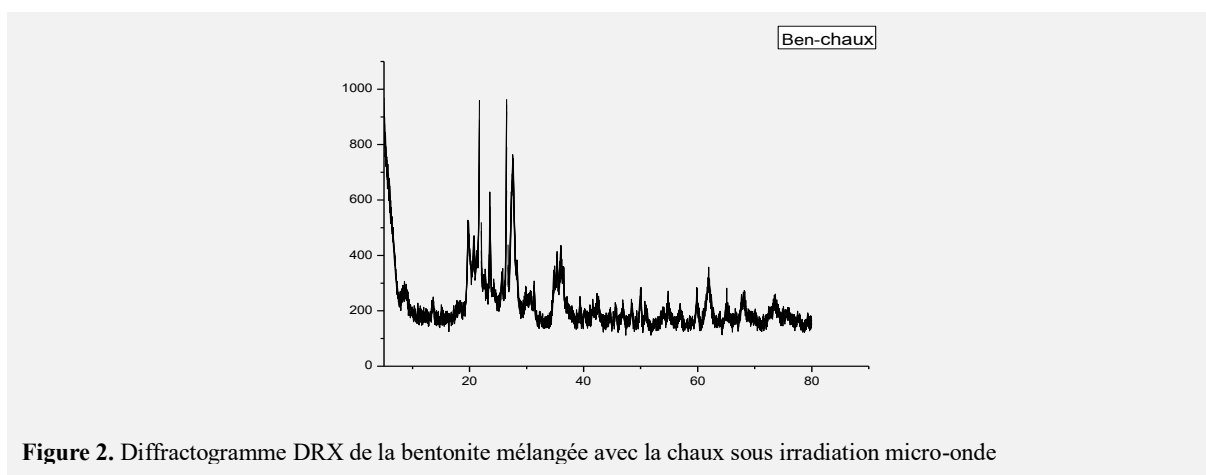
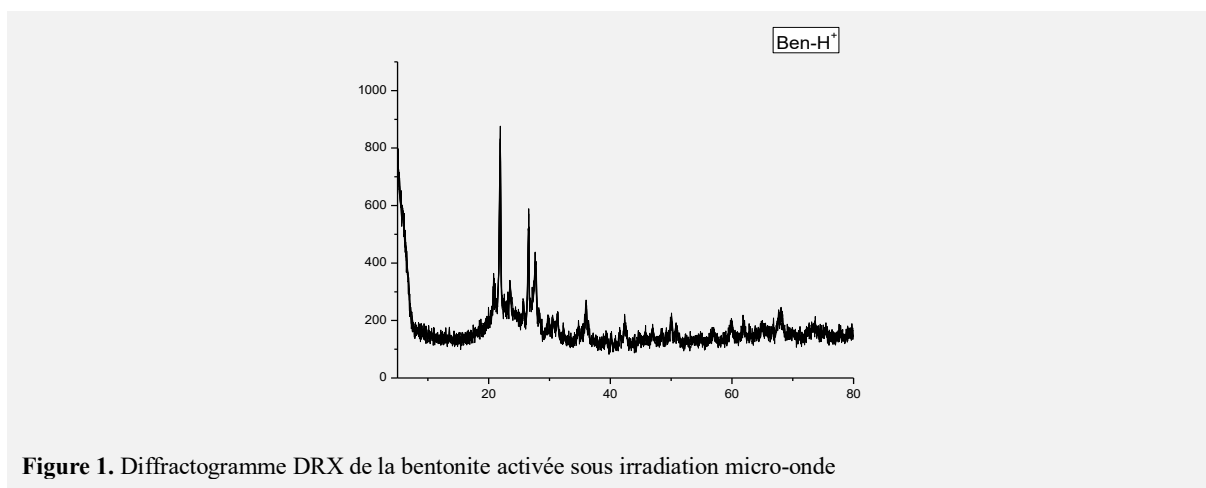
La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique :

$$\ln qs = \ln K_f + 1/n \ln Ce \quad (6)$$

3. Résultats et Discussion

3.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de DRX nous ont permis d'identifier les minéraux présents. On remarque la présence de raies caractérisant la bentonite sur les deux diffractogrammes. On remarque aussi la présence des nouveaux pics dus au traitement. D'autre part, la présence de calcite et de dolomite est mise en évidence.



3.2. Résultats d'adsorption

3.2.1. Détermination des conditions optimales

Pour déterminer les conditions optimales tel que le pH du milieu et la masse d'adsorbant, nous avons étudiés l'effet de chaque paramètre sur la quantité de polluant adsorbé. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 3 et 4.

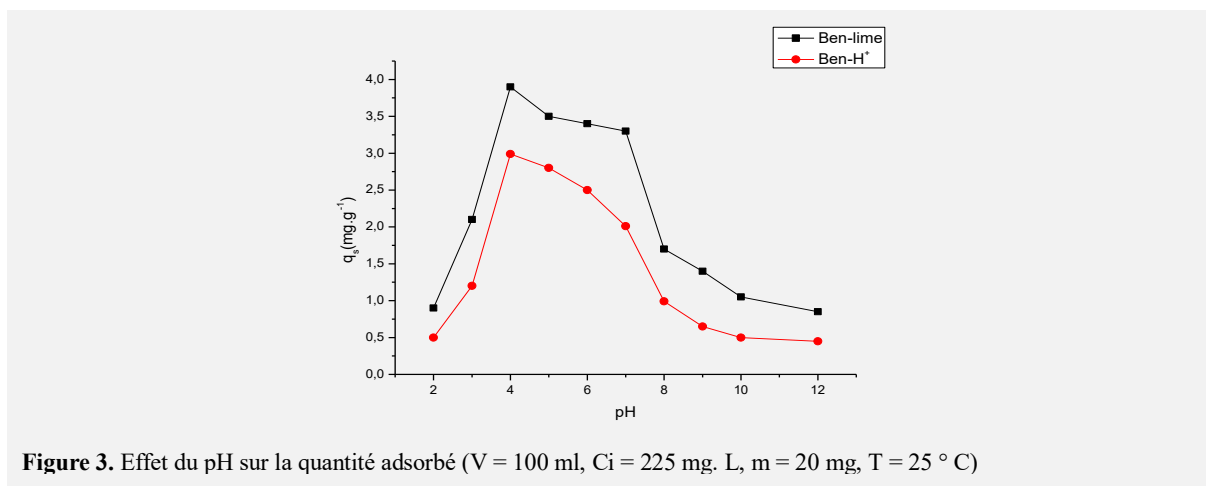


Figure 3. Effet du pH sur la quantité adsorbé (V = 100 ml, Ci = 225 mg. L, m = 20 mg, T = 25 ° C)

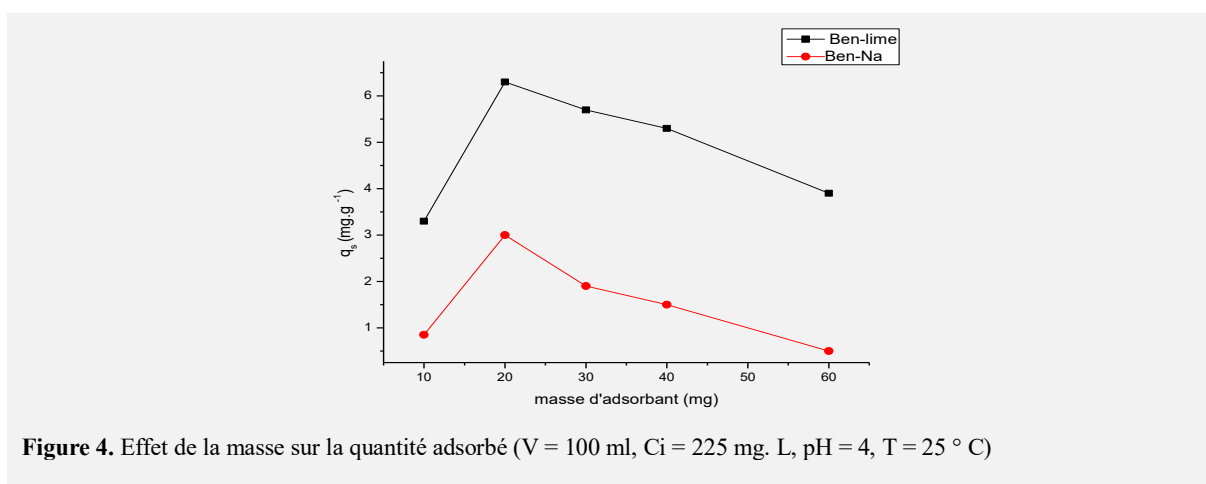


Figure 4. Effet de la masse sur la quantité adsorbé (V = 100 ml, Ci = 225 mg. L, pH = 4, T = 25 ° C)

3.2.2. Cinétiques d'adsorption

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $q_s = f(t)$. Elles montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 40 min de contact pour la Ben-H⁺ et de 10min pour Ben-chaux (figure 5).

L'allure de la courbe représentant les cinétiques d'adsorption de nitrate sur les deux supports permet de mettre en évidence deux zones bien distinctes (Bouras 1999):

- La première zone correspond à une adsorption rapide.
- La deuxième zone se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

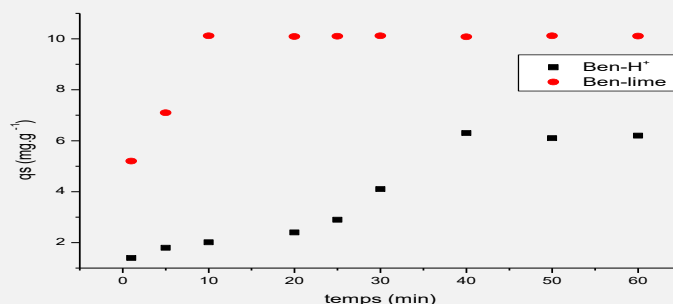


Figure 5. Cinétique d’adsorption de nitrate sur les deux bentonites modifiées

Le tableau 1 résume les différents résultats obtenus lors de l’étude de la cinétique d’adsorption de nitrate sur les deux supports argileux préparés.

Tableau 1. Temps d’équilibre, pH finaux et taux de rétention de nitrate sur les deux matrices argileuses.

Adsorbant	Temps d’équilibre (min)	Taux de rétention (%)	pH final
Ben-H ⁺	40	65	5.9
Ben-chaux	10	98	7.2

3.2.3. Les isothermes d’adsorption

Parmi les modèles d’adsorption qui conviennent bien dans le cas des interfaces liquides –solides, nous avons considéré les modèles de Freundlich et de Langmuir. Ces modèles permettent de déterminer les différentes grandeurs telles que les constantes d’adsorption et les capacités d’adsorption sur les différents supports. Les résultats des différents modèles sont représentés sur les figures (6) et (7).

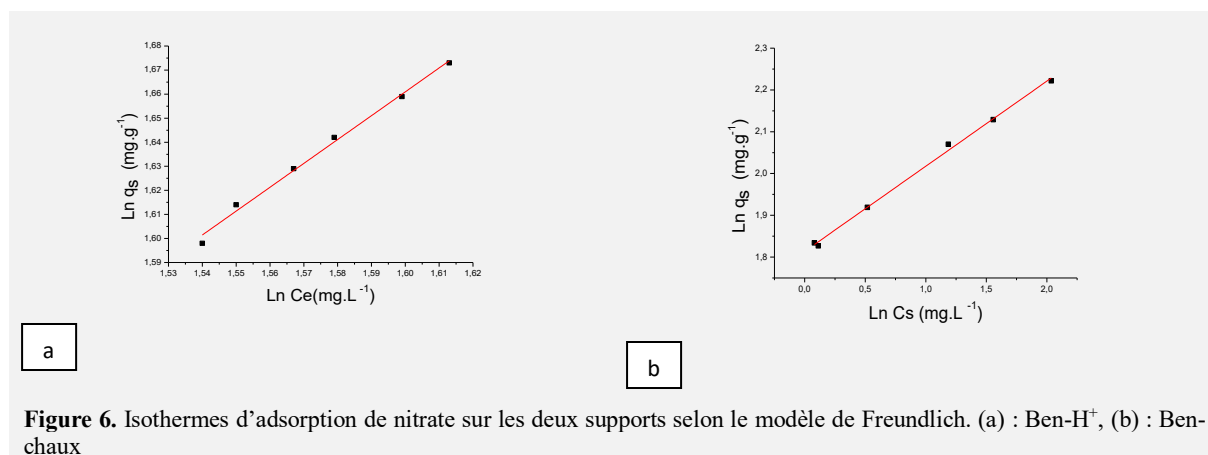


Figure 6. Isothermes d’adsorption de nitrate sur les deux supports selon le modèle de Freundlich. (a) : Ben-H⁺, (b) : Ben-chaux

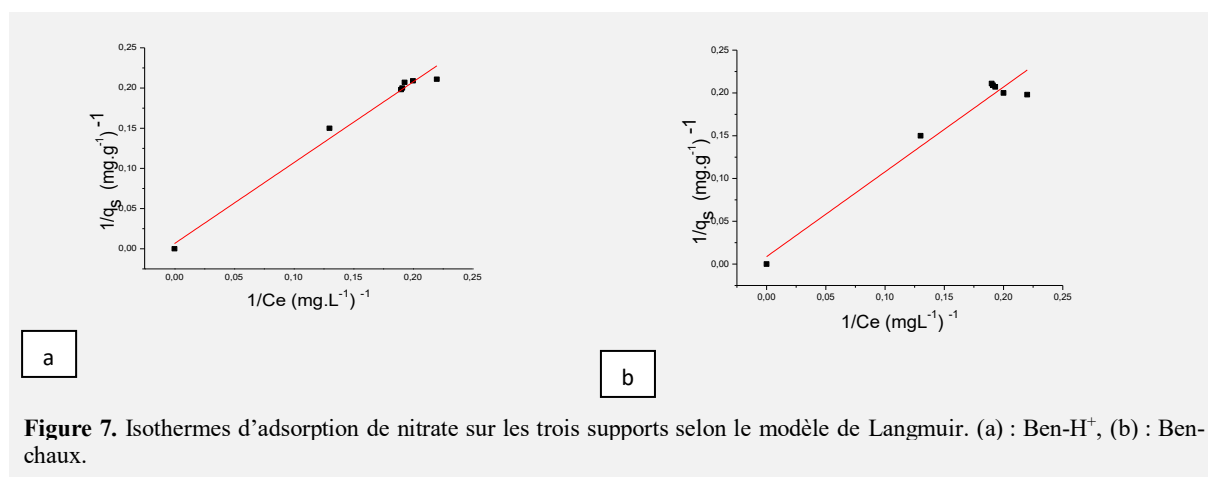


Figure 7. Isothermes d’adsorption de nitrate sur les trois supports selon le modèle de Langmuir. (a) : Ben-H⁺, (b) : Ben-chaux.

Après analyse des courbes, les paramètres de la modélisation sont montrés dans le tableau (2). Dans ce tableau, nous avons donné les différentes constantes des deux modèles étudiés ainsi que les coefficients de corrélation.

Tableau 2. Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de nitrate sur les deux supports.

	Les constantes de Langmuir			Les constantes de Freundlich		
	M	K	R	K _f	1/n	R
Ben-H ⁺	149.66	0.003	0.92	5.34	0.34	0.99
Ben-chaux	357.59	0.157	0.62	12.60	0.63	0.99

D'après les valeurs du tableau, nous remarquons que les paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption varient d'un support à l'autre. Les deux modèles d'adsorption de nitrate sur les deux adsorbants utilisés dans ce travail donnent des coefficients $1/n < 1$. Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations. Des études similaires, (Shu *et al.* 1997), montrent que l'adsorption d'un polluant organique fait apparaître des coefficients $1/n < 0$ et suggèrent une adsorption chimique. Cette dernière a été proposée aussi par (Zielke *et al.* 1988) concernant l'adsorption du PCP sur une AP type montm-Al₁₃, ce qui confirme que l'adsorption du nitrate sur les deux bentonites modifiées est de type physique.

Par ailleurs, la constante de Freundlich k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide (Monarrez 2004). La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, les résultats obtenus de k_f varient entre 5.35 et 12.60. Ces données permettent ainsi de classer les différents adsorbants étudiés selon la capacité d'adsorption.

Un autre classement de l'affinité substrat/adsorbant, basé cette fois sur les critères de (Jamet et al 1974), permet de diviser les solides étudiés en trois catégories :

- $k_f < 1$: indiquant que le support présentent une faible affinité.
- $1 < k_f < 4$: C'est un signe d'une affinité moyenne d'adsorbant.
- $k_f > 4$: traduisant clairement une affinité élevée des polluants envers les adsorbants. C'est notre cas.

En ce qui concerne les résultats du modèle de Langmuir, les valeurs de la constante **M** permettent de classer les deux supports étudiés selon leur affinité d'adsorption. Donc, les résultats obtenus selon les deux modèles sont parfaitement corrélables.

4. Conclusion

Les résultats obtenus dans l'étude de l'adsorption de nitrate sur bentonite de Maghnia activée thermiquement, chimiquement par l'acide phosphorique sous irradiation micro-onde et par mélange avec la chaux sous irradiation micro-onde a montré l'efficacité de celle-ci a éliminé ce polluant avec comme détails les points suivantes :

- Le taux d'élimination de nitrate sur l'activée sous irradiation micro-onde est de l'ordre de 65% et augmente à 98% pour le mélange chaux-bentonite sous irradiation micro-onde.
- La cinétique d'adsorption sur les deux bentonites modifiées sous irradiation micro-onde est très rapide, particulièrement sur le mélange chaux-bentonite (10min).
- Le tracé des isothermes d'adsorption de nitrate nous permettent de classer les deux bentonites modifiées sous irradiation micro-onde selon leur affinité d'adsorption. Elle confirme, par ailleurs, l'homogénéisation des particules des supports.
- Les traitements et conditions opératoires appliqués sur notre argile ont une influence sur le pH final des solutions de l'étude, en d'autres termes, les bentonites modifiées sous irradiation micro-onde ont une influence significative sur le pH des solutions polluées.

5. Références

- Alkan M., Kalay B., Dogan M., Demirbas O. (2008).** Removal of copper ions from aqueous solutions by kaolinite and batch design, *J. Hazard Mater.*, 153, 867–876.
- Bouras O., Houari M., Khalaf H. (1999).** Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite, *Toxicol. Environ. Chem.*, 70, 221-227.

- Chemlal R., Azzouz L., Kernani R., Abdi N., Lounici H., Grib H., Mameri N., Drouiche N. (2014).** Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment, *Ecological Engineering*, 73, 281–289.
- Dipa Ghosh, Krishna G Bhattacharyya (2002). Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite, *Applied Clay Science* 20, 295-300.
- El kharmouz M., Sbaa M., Chafi A., Saadi S. (2013).** L'étude de l'impact des lixiviats de l'ancienne décharge publique de la ville d'Oujda (Maroc oriental) sur la qualité physicochimique des eaux souterraines et superficielles, *Larhyss Journal*, 16, 105-119.
- Jamet P., André M. (1974). Sorption of phenol by selected biopolymers: isotherms, energetics and polarity, *Weed Res.*, 15, 113-121.
- Kang KH., Shin HS., Park H. (2002)** Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications, *Water Res*, 36, 4023-4032.
- Kayode O. Adebawale, Emmanuel I. Unuabonah, Bamidele I. Olu-Owolabi (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb (2+) and Cd (2+) ions on tripolyphosphate-modified kaolinite clay, *Chemical Engineering Journal*, 136, 99–107.
- Khalil F., Bouaouine O., Chtioui H., Souabi S., Aboulhassan M.A., Ouammou A. (2015).** Treatment of Landfill Leachate by coagulation-flocculation, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 1337-1342.
- Krishna Bhattacharyya G. and Sen Gupta. S. (2006).** Adsorption of Chromium (VI) from Water by Clays, *Ind. Eng. Chem*, 45, 7232-7240.
- Mantin I., Glaeser R. (1960).** Fixation des ions Cobaltihexamine par les montmorillonites acides. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, 83-88.
- Mena-Duran C. J., Sun Kou M. R., Lopez T.(2007).** Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Surface Science*, 253, 5762–5766.
- Monarrez I. M. (2004).** Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, Institut agronomique Paris.
- Morel (1957).** Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles, *Bull Gr. Fr., Argiles*, 12, 3-8.
- Nandi B.K., Goswami A., Purkait M.K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J Hazard Mater.*, 161, 387–395.
- Rémy J. C., Orsini L. (1976).** Utilisation du chlorure de Cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol.*, 4, 269-275.
- Shu H. T., Li d., Scala A. A., Yi y. M. (1997).** Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.*, 11, 27-36.
- Townsend M. A., Young D. P.(1995).** Factors affecting nitrate concentrations in ground water in Stafford County, Kansas, *Current Research on Kansas Geology*, 238, 1–9.
- Tsai W.-T, Hsub H.-C., Su T.-Y., Lin K.-Y., Su C.M., Dai T. H. (2007).** The Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solution onto Acid-Activated and Site, *Hazardous Materials*, 147, 1056- 1062.
- Wang Z. P., Zhang Z., Lin Y. J., Deng N. S., Tao T., Zhuo K. (2002).** Landfill Leachate Treatment by a Coagulation- Photooxidation Process, *Hazardous Mater*, 95, 153-159.
- Zielke R. C., Pinnavaia J. J. (1988).** Modified clays for the adsorption of environmental toxicants binding of chlorophenols to pillared and hydroxy-interlayered smectite, *Clays Clay Miner.*, 36, 403-408.
- Zume J T., Tarhule A., Christenson (2006).** Subsurface Imaging of an Abandoned Solid Waste Landfill Site in Norman, Oklahoma, *Ground Water Monitoring and Remediation*, 26, 62- 69.