

Adsorption de molécules organiques azotées sur les systèmes kaolin-hydroxydes métalliques : un modèle d'interaction entre substances humiques et surfaces minérales des sols

F. THOMAS*, F. ANDREUX* et J.-Y. BOTTERO**

SOMMAIRE

L'hétérogénéité énergétique d'un kaolin a été quantifiée par des méthodes physico-chimiques et par l'étude thermodynamique de l'adsorption d'ions dodécylammonium. Une approche similaire a permis d'étudier les interactions de la glycine, la triglycine et un acide humique de synthèse, avec ce kaolin naturel ou revêtu d'hydroxydes de fer ou d'aluminium.

I. INTRODUCTION

Les associations organo-minérales des sols et des sédiments sont le résultat, quel que soit le milieu, ou les matériaux considérés, de réactions de complexation, adsorption, floculation. Si l'on excepte les associations solubles ou pseudo-solubles, qui font participer essentiellement des composés salins ou complexes de cations métalliques, la plupart des inventaires des constituants organo-minéraux sont effectués par référence à la notion de distribution granulométrique (TITOVA, 1976; YOUNG et SPYCHER, 1979; TURCHENEK et OADES, 1979; ANDREUX *et al.*, 1980; ANDREUX et CORREA, 1981). Il n'est donc pas surprenant qu'une grande place ait été faite dans ces inventaires, aux études concernant les interactions matière organique-argiles (SCHNITZER et KODAMA, 1967; GREENLAND, 1971; RASHID *et al.*, 1972; THENG, 1976; CHASSIN, 1976; VICENTE et ROBERT, 1977, 1981; ANDREUX, 1981).

De nombreux travaux, publiés sur ce type d'associations, visent à préciser et à quantifier l'affinité des différents types d'argiles pour différentes catégories d'adsorbats dans des conditions de milieu définies. Pourtant, au niveau des mécanismes de la fixation des molécules organiques, de nombreuses lacunes existent soit parce que la structure de ces molécules reste mal connue (ce qui est le cas notamment des acides humiques), soit plus généralement, parce que les surfaces des adsorbants ne sont pas suffisamment définies. Cette imprécision, soulignée dans le cas des smectites (LAGALY *et al.*, 1976) a été en partie comblée dans le cas des kaolinites, grâce à un certain nombre de travaux récents (YVON *et al.*, 1982; THOMAS *et al.*, 1983).

* Centre de pédologie biologique, C.N.R.S., B.P. 5, 54501 Vandœuvre Cedex.

** Centre de Valorisation des Minerais, LA 235, rue du Doyen ROUBAULT, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy.

Mais la réactivité des argiles ne se limite pas aux composés organiques : la charge négative de ces minéraux favorise également la fixation des colloïdes minéraux électropositifs, principalement des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, ou des gels mixtes silico-alumineux (SCHWERTMANN, 1969; GREENLAND, 1971; GIOVANNINI et SEQUI, 1976; BARTOLI *et al.*, 1980). L'importance de ces colloïdes minéraux comme facteurs de la stabilité des sols a été soulignée depuis longtemps (GREENLAND, 1965; RUSSELL, 1971), mais c'est seulement pour certains d'entre eux que l'on commence à recueillir des informations concernant leur structure et leurs propriétés de surface. GREENLAND et OADES (1968) et EL SWAIFY et EMERSON (1975) ont obtenu la précipitation d'hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes en présence d'argiles, dont les propriétés sont fortement modifiées. En particulier, la charge de ces associations est nulle, voire positive aux pH des sols, et leur surface spécifique peut être considérablement augmentée (EL SWAIFY et EMERSON, 1975). L'adsorption d'anions minéraux et organiques devient considérable : par exemple, les nitrates, sulfates, phosphates et carbonates (PA HO HSU, 1965; SERNA *et al.*, 1977), ainsi que les anions d'acides organiques (HINGSTON *et al.*, 1972; PARFITT *et al.*, 1977) sont abondamment et fortement retenus. De même, la présence de polyhydroxydes métalliques sur les surfaces argileuses accroît leur affinité pour les colloïdes humiques, par le jeu de l'abaissement du caractère électronégatif de leur surface, et de l'accroissement de la couche d'hydratation (GREENLAND, 1971; SCHARPENSEEL et KRUSE, 1972; THENG, 1976; PARFITT *et al.*, 1977).

Ces affinités ont été largement étudiées dans le cas des smectites, qui, par les valeurs élevées de leur surface spécifique et de leur charge indépendante du pH, favorisent la fixation de quantités importantes de molécules humiques (THENG, 1976; SCHARPENSEEL et KRUSE, 1972; ANDREUX, 1981). Cependant, la plupart de ces travaux ont davantage porté sur l'étude des quantités fixées, que sur l'étude des modifications consécutives des propriétés de surface du minéral.

Pour la présente étude sur modèles, nous avons choisi un kaolin, qui nous a paru approprié pour une étude cristallochimique, morphologique et superficielle approfondie. On a particulièrement insisté sur l'hétérogénéité énergétique superficielle, en recourant à la théorie de l'adsorption de tensioactifs sur surface hétérogène (CASES, 1979; CASES *et al.*, 1982). Nous avons tenté d'étendre cette démarche à des modèles d'interaction organo-minérale se rapprochant des milieux naturels en étudiant l'adsorption de molécules de complexité croissante sur le même kaolin sous sa forme naturelle ou enrobé d'hydroxydes de fer ou d'aluminium.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES

A. MATÉRIEL

1. Les adsorbants

Le support minéral est un kaolin des Charentes (GZA), traité sur le gisement par broyage à sec et sélection pneumatique à 15 μ . Il contient 86,7 % de kaolinite, 6,6 % de mica, 2,9 % de quartz et 1,4 % de rutil (LIETARD, 1977; THOMAS, 1982).

La préparation des argiles enrobées par les hydroxydes s'inspire des méthodes décrites par EL SWAIFY et EMERSON (1975). A une suspension de 3 % de kaolin violemment agitée, à la température du laboratoire, on a ajouté, goutte à goutte, une solution de FeCl_3 ou AlCl_3 , de concentration telle que la quantité finale de fer et d'aluminium soit respectivement 100 et 300 m.e. pour 100 g de kaolin. Le pH est maintenu entre 6 et 7 jusqu'à la fin de la réaction, par apport simultané de NaOH 1 N. Les suspensions sont alors dialysées contre l'eau distillée, puis lyophilisées; elles sont notées respectivement « Kaolin Al » et « Kaolin Fe ».

2. Les adsorbants organiques

— *Chlorure de dodécylalkylammonium* obtenu par acidification par HCl 12 N en milieu éthanol de la dodécylamine (Merck), d'après RALSTON *et al.* (1941).

— *Glycine, diglycine, triglycine* (Fluka) sous leur forme acide.

— *Leucine* (Fluka) sous forme acide.

Ces quatre acides aminés et oligomères sont sous forme de zwitterion au pH de nos expériences (pH 4,5).

— *Polycondensat synthétique* : une solution aqueuse équimolaire 0,03 M de catéchol et de triglycine, tamponnée à pH 8, est agitée durant 5 jours sous courant d'oxygène. Une coloration brun foncé se développe progressivement et se stabilise au bout de 4 jours. La solution est alors dialysée, puis lyophilisée (ANDREUX *et al.*, 1980). Le polycondensat est caractérisé par une forte acidité carboxylique, entièrement dissociée à pH 4,8, un taux élevé en azote (11 %), et par une solubilité élevée en milieu aqueux (plus de 30 mg. ml⁻¹).

B. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES ADSORBANTS

Une étude portant sur une soixantaine d'échantillons de kaolins a révélé des relations phénoménologiques entre les tests de cristallinité, de morphologie et de surface (LIETARD, 1977; YVON *et al.*, 1982). Ces relations permettent de comprendre l'impact des défauts cristallins du minéral sur ses propriétés de surface.

1. Analyses structurales sur le kaolin

a) *Analyses radiocristallographiques* : sur le diffractogramme des rayons X, réalisé à partir de la poudre brute, deux tests ont été appliqués : le test de HINCKLEY, sensible à l'ensemble des défauts dans le plan des feuillets, et le test R₂ (LIETARD, 1977), reflétant uniquement les défauts aléatoires.

Sur le diffractogramme obtenu à partir de la préparation orientée, la largeur à mi-hauteur de la raie 002 donne une mesure de l'épaisseur du domaine cohérent hc. Après saturation de la préparation par la vapeur d'hydrazine, la proportion de feuillets non expansés à 10,4 Å varie dans le même sens que les défauts affectant l'empilement des feuillets.

b) *Analyse thermique différentielle* : la température (T endo) et le rapport des pentes (S.R.) du pic endothermique de déshydroxylation autour de 550 °C, ainsi que la température du pic exothermique (T exo) de recristallisation ont été déterminés. Dans le cas d'une kaolinite mal cristallisée, T endo est basse, et S.R. augmente.

c) *Spectroscopie infra-rouge* : on a étudié le comportement des bandes de vibration, de valence et de déformation des groupes OH au moyen de deux tests; le test ρ₂, rapport des intensités relatives à 3670 et 3651 cm⁻¹, et le test P₁, pente de la portion de courbe entre le sommet du pic à 938 cm⁻¹, et le minimum qui le joint au pic à 915 cm⁻¹. La valeur de ρ₂ est élevée pour une kaolinite mal cristallisée, et P₁ est basse (LIETARD, 1977).

d) *Analyse granulométrique* : l'appareil « Sedigraph 5000 » de Coultronics donne le pourcentage de particules passant à une maille donnée et calcule leur diamètre statistique moyen \bar{D} et leur hauteur statistique moyenne \bar{H} . Cette analyse n'a pas pu être effectuée sur le kaolin traité par Al et Fe : les échantillons lyophilisés doivent être broyés avant utilisation.

2. Caractérisation de la surface du kaolin et des associations kaolin-Al et kaolin-Fe.

a) *La surface spécifique totale* a été déterminée par la méthode B.E.T. appliquée à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 °K; la surface externe a été déterminée par microcalorimétrie d'adsorption d'eau, par la méthode HARKINS-JURA (HARKINS et JURA, 1944; CASES et FRANÇOIS, 1982).

b) *La proportion de surfaces latérales et basales* des plaquettes de kaolinite a été mesurée par microcalorimétrie d'adsorption d'azote et argon à 77 °K (ROUQUEROL, 1972).

c) *La capacité d'échange cationique* (CEC) et les acidités de surface ont été dosées par potentiométrie, selon ROUILLER et DOIRISSE (1974) et ROUILLER *et al.* (1980).

d) *Les propriétés électrocinétiques* des adsorbants ont été déterminées par électrophorèse sur le Zétameter Riddick.

e) L'extractibilité du fer et de l'aluminium des associations kaolin-Al et kaolin-Fe a été testée par le tampon oxalate à pH 3 (Réactif de TAMM). Ce réactif dissout les polymères amorphes, et est sans effet sur leurs formes cristallines.

C. MÉTHODE D'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Une quantité de 1 g (P) de kaolin naturel ou enrobé d'hydroxyde métallique est mise en contact avec 20 ml (V) d'adsorbat à concentration définie (Co). Le mélange est agité à 28 °C durant 16 heures, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et déterminé auparavant par l'étude cinétique. Le pH est compris entre 4 et 4,5 dans tous les cas. La suspension est ensuite centrifugée pendant 15 minutes à 30000 g et la concentration résiduelle (Ce) du surnageant est déterminée par une méthode spécifique à chaque adsorbat. Le tensioactif est dérivatisé selon la méthode décrite par DEGOUL *et al.* (1976), par greffage d'anhydride trifluoroacétique sur la fonction amine, et dosé par chromatographie en phase gazeuse; les acides aminés sont dosés par photocolorimétrie à 560 nm, après réaction à la ninhydrine; le polycondensat humique est dosé également par colorimétrie à 320 nm, à l'aide d'un photocolorimètre Beckman.

La quantité adsorbée par unité de poids de support est :

$$Q_a = \frac{(C_o - C_e) V}{P}$$

où Co et Ce sont exprimées soit en moles par litre pour les composés de structure définie, soit en milligrammes par litre, lorsque cette structure est imprécise, comme dans le cas du polycondensat humique.

Lorsque l'on connaît l'encombrement (s) des molécules d'adsorbat et la surface spécifique (S) de l'adsorbant, on peut calculer le taux de recouvrement $\theta = Q_a \cdot s \cdot N / S$ avec N, nombre d'Avogadro.

La représentation des isothermes dans le plan (θ , log Ce) permet leur normalisation en vue de leur comparaison ultérieure.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. PROPRIÉTÉS DES ADSORBANTS

1. Le kaolin naturel

Les tests en rayons X, en ATD et en spectroscopie infra-rouge indiquent une cristallinité médiocre de notre échantillon, par comparaison avec des kaolins de référence (GB₃ bien cristallisé et FU, mal cristallisé) (tableaux I et II). La taille moyenne des particules est basse, et leur surface spécifique est donc élevée. La CEC est relativement importante pour un kaolin. La surface externe Harkins-Jura étant très proche de la surface BET, la microporosité de l'échantillon est négligeable. La proportion de surfaces latérales sur les particules de kaolinite se situe entre 18 et 30 %.

2. Les associations kaolin-Al et kaolin-Fe (tableau III).

L'hydroxyde de fer s'organise partiellement en structures sphériques distinctes, mises en évidence par microscopie électronique à balayage (THOMAS, 1982; THOMAS *et al.*, 1983), alors que le revêtement d'hydroxyde d'aluminium apparaît plus uniforme (McATEE et WELLS, 1967). C'est probablement cette différence dans le mode de précipitation de l'hydroxyde qui explique que la surface spécifique BET est peu modifiée dans le cas de l'aluminium, alors qu'elle augmente dans le cas du fer.

La totalité du fer et de l'aluminium introduits dans les traitements a été précipitée. Les précipités obtenus sont organisés en gels amorphes, totalement réextractibles dans le tampon oxalate pH 3 (TAMM, 1922). La plupart des propriétés superficielles du kaolin sont modifiées : l'augmentation de l'acidité superficielle par le traitement Fe et, plus encore, par le traitement Al, va de pair avec la diminution du caractère électronégatif dans le premier cas, et l'apparition d'un caractère électropositif dans le deuxième cas, ainsi qu'avec la diminution de la CEC dans les deux cas. On peut, au vu de ces nouvelles propriétés, s'attendre à une aptitude accrue à adsorber les anions organiques.

TABLEAU I : Propriétés cristallines du kaolin.
TABLE I : Crystalline properties of the kaolin used in these experiments.

Tests et mesures	GZA	GB3	FU7
Hinckley	0,07	1,43	0,065
R ₂	0,74	1,12	0,58
hc (Å)	210	429	103
Hyd. (% à 7,15 Å)	10	2	37
T endo °C	512	551	510
S.R.	1,74	0,97	2,9
T exo °C	971	1000	971
ρ ₁	1,333	0,973	1,226
P ₁	0	1,6	- 0,857
D̄ (nm)	212	410	n.d.
H̄ (nm)	41	120	36

TABLEAU II : Propriétés superficielles du kaolin.
TABLE II : Surface properties of the kaolin used in these experiments.

	Surface spécifique (m ² /g)	Surfaces latérales (%)
BET	26,8	-
Azote 77 °K	20	30
Argon 77 °K	21	18
Harkins-Jura	26,7	-

TABLEAU III : Propriétés superficielles comparées du kaolin, du kaolin-Fe et du kaolin-Al.
TABLE III : Comparison of some surface properties of the natural kaolin and of the kaolin coated with polymeric Fe and Al hydroxides.

	Kaolin	Kaolin-Fe	Kaolin-Al
Granulométrie	50 % < 0,15μ	n.d.	n.d.
BET m ² .g ⁻¹	26,8	44	25,1
CEC m.e./100g	9,2	4,2	4,0
Potentiel ζ pH 5,5 mV	- 45	- 17	+ 23
Acidité pH 8 m.e./100 g	1,2	5,04	7,8

B. ISOTHERMES D'ADSORPTION

1. Thermodynamique de l'adsorption des tensio-actifs

Dans la grande majorité des travaux réalisés sur l'adsorption à l'interface solide-liquide c'est l'équation de Langmuir — sous sa forme linéaire, le « Langmuir plot » — qui est utilisée pour calculer un maximum d'adsorption ainsi qu'un terme d'affinité souvent relié à l'énergie d'interaction. Sa commodité d'application, alliée à la forme L (GILES et al., 1960) très fréquente des isothermes en ont fait un outil courant pour l'étude quantitative de l'adsorption, aussi bien pour des modèles simples que pour des systèmes aussi complexes que les sols. Cependant, des anomalies dans le tracé du Langmuir-plot ont été signalées par plusieurs auteurs (HARTER et BAKER, 1977; VEITH et SPOSITO, 1977; POSNER et BOWDEN, 1981, entre autres) qui rappellent que cette théorie a été élaborée pour expliquer l'adsorption de gaz sur des surfaces supposées homogènes (verre, mica) et qui proposent diverses adaptations.

En tout état de cause une théorie de l'adsorption à l'interface solide-liquide nécessite que l'on prenne en compte deux facteurs fondamentaux :

— Dans la nature il n'existe pas de surface énergétiquement homogène.

— Des molécules en solution exercent entre elles et par l'intermédiaire du solvant des interactions qui interviennent également lors de l'adsorption.

La théorie de la condensation bidimensionnelle à l'interface solide-liquide (CASES, 1979; CASES et al., 1982) formulée à partir de l'étude thermodynamique de l'adsorption des tensio-actifs ioniques (alkylamines et sulfonates de 8 à 16 maillons carbonés) (POIRIER, 1984) sur différents minéraux (kaolin, quartz), permet de quantifier l'hétérogénéité énergétique superficielle des adsorbants et de préciser le rôle des interactions normales et latérales dans les mécanismes d'adsorption. La démarche repose sur les bases suivantes :

1. Une surface hétérogène peut être décomposée en domaines homogènes dont chacun est caractérisé par une aire propre et une énergie due à la présence de groupements superficiels réactifs (par exemple des hydroxyles plus ou moins dissociés).

2. Pour une concentration d'équilibre C_e , donnée de la solution un tel domaine homogène est, soit vide, soit recouvert d'une monocouche dense de molécules de tensio-actif. Cette condensation bidimensionnelle (isotherme de Frumkin-Fowler) a lieu si les interactions latérales entre les molécules sont supérieures à 4 kT (valeur atteinte pour une chaîne aliphatique à partir de 8 maillons carbonés) (CASES, 1979). Les molécules adsorbées possèdent alors la même organisation structurale que : 1) celle de leur propre phase micellaire ou lamellaire lyotrope qui interviennent aux très fortes concentrations pour des températures supérieures à la température de Krafft : 2) celle du cristal hydraté pour des températures inférieures à la température de Krafft (CASES et al, 1982, RAKOTONARIVO et al, 1984).

3. Pour les tensio-actifs on peut définir une fonction $\Delta\mu$ caractérisant la sous-saturation par rapport à la concentration à laquelle apparaît la phase micellaire prise comme référence :

$$\Delta\mu = \varphi_0^o - \varphi^o a_i - kT \ln \frac{C_e}{CMC}$$

φ_0^o : interactions normales dans la phase lamellaire

$\varphi^o a_i$: interactions normales dans la phase adsorbée sur un domaine i .

k : constante de Boltzman

T : température.

CMC : concentration micellaire critique.

La forme de l'isotherme sur surface hétérogène dans le plan (taux de recouvrement θ , en fonction de la sous-saturation $\Delta\mu$) ne dépend alors que de la double distribution :

— sur l'axe des abscisses, des énergies normales adsorbat-adsorbant. Les sites se remplissent par ordre décroissant d'énergie;

— sur l'axe des ordonnées, des aires des différents domaines homogènes.

2. Adsorption du dodécylalkylammonium sur le kaolin naturel

L'isotherme expérimentale (fig. 1) s'étend sur un vaste domaine de concentrations. Son allure est caractérisée par deux changements de pente : aux faibles concentrations d'équilibre ($2 \cdot 10^{-5}$ M.l⁻¹) une marche brusque atteint la valeur $\theta = 0,2$ et correspond à l'adsorption du tensio-actif sur des sites d'énergie élevée et homogène. Le deuxième changement de pente intervient aux concentrations élevées (10^{-3} M.l⁻¹) et atteint la valeur de $\theta = 1$, qui correspond à la monocouche. La première classe des sites, les plus réactifs, peut être localisée sur les faces latérales des plaquettes de kaolinite qui portent des groupements silanol dissociés à l'origine de la capacité d'échange cationique (LIETARD, 1977); par ailleurs, la proportion de la surface totale qu'elles occupent (20 %) correspond à la valeur obtenue en microcalorimétrie d'adsorption d'argon. La deuxième classe de sites peut être localisée sur les faces basales qui ne présentent pas de sites dissociés : elles sont donc moins réactives et apparaissent plus hétérogènes d'après la faible pente de la deuxième marche (CUNIN, 1977; POIRIER, 1984).

La pente verticale au-dessus de $5 \cdot 10^{-3}$ M.l⁻¹ représente la condensation tridimensionnelle du tensio-actif : deux ou plusieurs couches peuvent se former et les interactions entre molécules y prédominent.

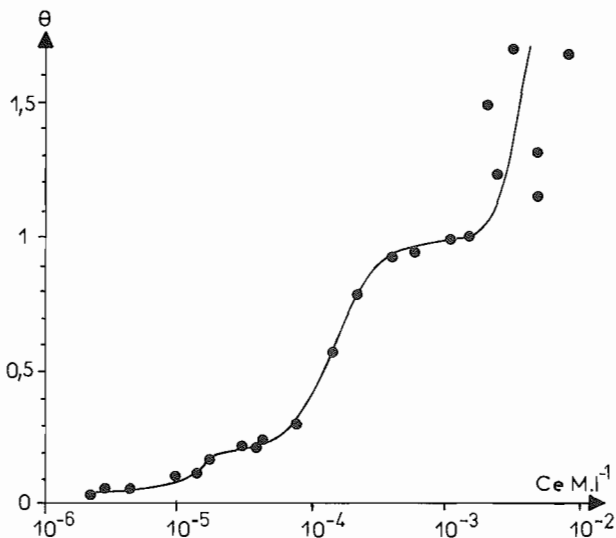


FIGURE 1 : Isotherme d'adsorption du dodécylammonium sur le kaolin.

FIGURE 1 : Adsorption isotherm of dodecylammonium on kaolin.

3. Adsorption d'acides aminés et d'oligopeptides sur le kaolin naturel

Toutes les isothermes de la figure 2 sont tracées dans le plan (Q_a , $\log C_e$). Les courbes a, b et c sont analogues : l'adsorption débute pour des valeurs de $C_e = 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$. L'isotherme 2 d débute pour des valeurs de C_e plus faibles et les quantités adsorbées sont plus élevées que dans les autres cas. La pente verticale à 10^{-1} M.l^{-1} marque la limite de solubilité des adsorbats dans les conditions de l'expérience. Leur précipitation peut être le fait des ions Ca^{2+} qui représentent 80 % de la C.E.C. de ce kaolin (POCHET, 1982 ; POIRIER, 1984).

Ces isothermes montrent une faible affinité entre le kaolin et ces molécules de bas poids moléculaire. Seule la triglycine montre une affinité légèrement supérieure.

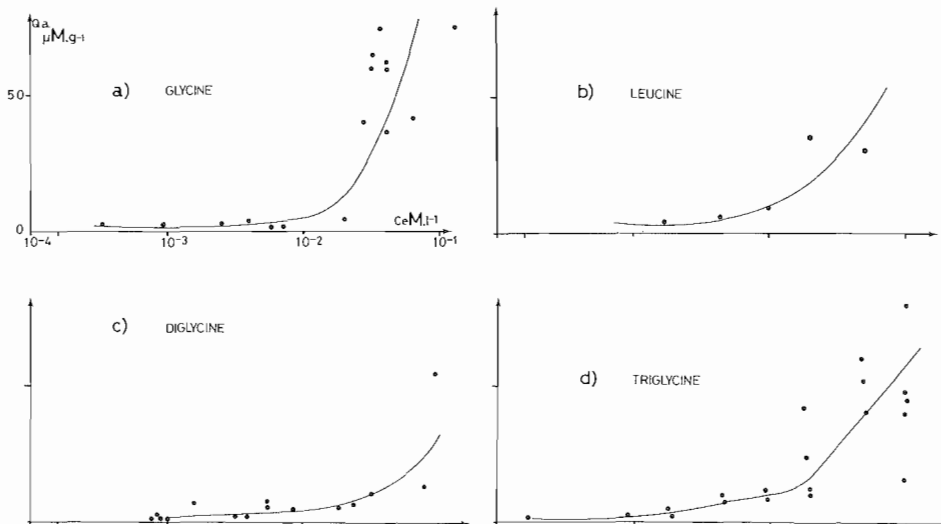


FIGURE 2 : Isothermes d'adsorption d'acides aminés neutres et d'oligopeptides sur le kaolin.

FIGURE 2 : Adsorption isotherms of neutral amino-acids and oligopeptides on kaolin.

4. Adsorption de glycine et de triglycine sur le kaolin traité par les hydroxydes

a) Adsorption sur le kaolin Fe

Les isothermes de la figure 3A sont tracées dans le plan (Q_a , $\log C_e$). Celle de la glycine indique une adsorption à des concentrations d'équilibre plus basses et en quantité légèrement plus élevée que sur le kaolin naturel. L'isotherme de la triglycine révèle des quantités adsorbées très importantes aux valeurs de C_e supérieures à 10^{-2} M.l^{-1} .

b) Adsorption sur le kaolin Al

Les deux isothermes tracées dans le plan (Q_a , $\log C_e$) (fig. 3B) comportent une première marche à $C_e = 210^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ pour la glycine et $C_e = 810^{-4} \text{ M.l}^{-1}$ pour la triglycine. Les quantités adsorbées sont respectivement de 25 et $15 \mu\text{M.g}^{-1}$. Une deuxième marche intervient dans les deux cas pour $C_e > 9.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ pour la glycine et $5.10^{-3} \text{ M.g}^{-1}$ pour la triglycine et se poursuit par un plateau correspondant à des quantités adsorbées de 150 et $80 \mu\text{M.g}^{-1}$ respectivement.

5. Normalisation des isothermes sur kaolin Al et kaolin Fe

L'existence du deuxième plateau sur les isothermes d'adsorption de glycine et de triglycine sur le kaolin Al nous permet de formuler une hypothèse sur la position de la monocouche. Pour la glycine elle interviendrait à $150 \mu\text{M.g}^{-1}$ et pour la triglycine à $80 \mu\text{M.g}^{-1}$. Les isothermes peuvent être normalisées à partir de l'équation :

$$\theta = Q_a \cdot s \cdot N/S$$

et tracées dans le plan (θ , $\log C_e$). Les valeurs d'encombrement moléculaire calculées sont respectivement de 30 et 56 \AA^2 pour la glycine et la triglycine et correspondent aux estimations faites à partir de leur représentation tridimensionnelle (RAUEN, 1964; LEHNINGER, 1970), ce qui apporte une justification à l'hypothèse sur la position de la monocouche. Ces valeurs de l'encombrement des adsorbats permettent de normaliser également les isothermes sur kaolin Fe.

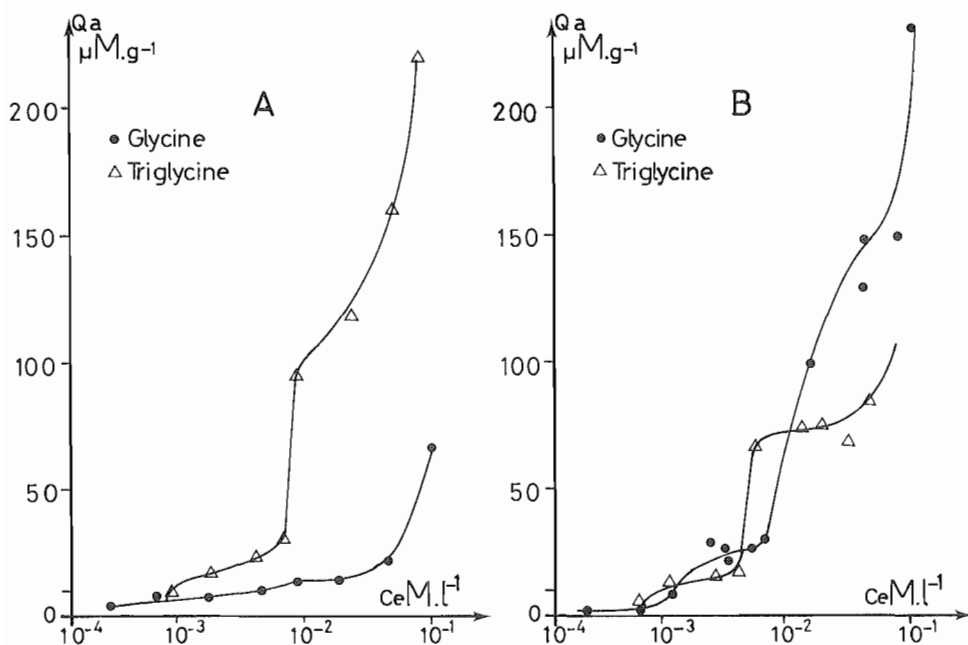


FIGURE 3 : Isothermes d'adsorption de la glycine et de la triglycine : A : sur kaolin-Fe
B : sur kaolin-Al.

FIGURE 3 : Adsorption isotherms of glycine and triglycine on Fe-Kaolin (A) and Al - Kaolin (B).

La forme des isothermes sur kaolin Al (fig. 4) présente une forte similitude avec celle du tensio-actif sur le kaolin naturel. On retrouve la distribution en faces latérales et basales représentant respectivement 20 et 80 % de la surface spécifique. Malgré l'inversion du signe de la charge superficielle la distribution des énergies d'interaction sur les surfaces latérales et basales est donc intégralement conservée.

L'isotherme d'adsorption de la triglycine est décalée vers les faibles concentrations par rapport à celle de la glycine. Or les interactions latérales sont, semble-t-il, du même ordre pour les deux molécules, comme le montre la limite de solubilité qui est sensiblement la même dans les deux cas. Le décalage des isothermes peut alors provenir d'une différence entre les mécanismes d'adsorption des deux molécules impliquant une liaison normale plus forte pour la triglycine que pour la glycine.

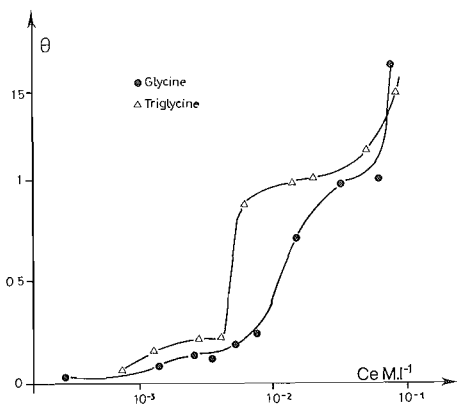


FIGURE 4 : Isothermes d'adsorption normalisées de la glycine et de la triglycine sur kaolin-Al.

FIGURE 4 : Adsorption isotherms of glycine and triglycine on Al - kaolin based on the coverage of the clay surface by the organic molecules.

$$\theta = Q_a \cdot s \cdot \frac{N}{S} ; \text{ Where}$$

Q_a = quantity adsorbed in $\mu\text{M} \cdot \text{g}^{-1}$.

s = surface area occupied by each molecule

N = Avogadro number

S = Total specific surface area of the clay.

Cette différence est encore plus marquée sur le kaolin Fe (fig. 5). Dans ce cas on est en présence d'une phase minérale composée de kaolin partiellement recouvert d'hydroxydes de fer, avec une charge de surface négative, et d'hydroxydes de fer amorphes à charge de surface positive (EL SWAIFY et EMERSON, 1975; THOMAS, 1982). La résultante de ces charges est à l'origine du potentiel ζ négatif mesuré. Il est possible que plusieurs mécanismes interviennent simultanément dans l'adsorption de la glycine et de la triglycine sur ces surfaces complexes.

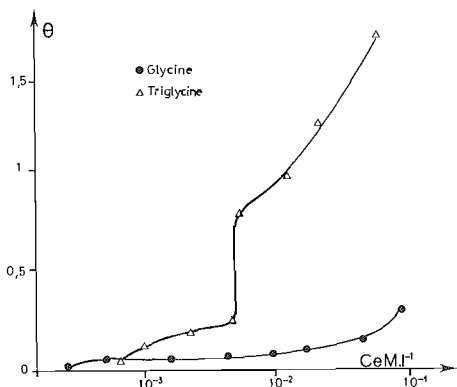


FIGURE 5 : Isothermes d'adsorption normalisées de la glycine et de la triglycine sur kaolin-Fe.

FIGURE 5 : Adsorption isotherms of glycine and triglycine on Fe - kaolin. (See figure 4 for details).

6. Adsorption du polycondensat sur le kaolin naturel ou revêtu d'hydroxydes

Les isothermes d'adsorption (figure 6) ont été construites dans le plan (Q_a , $\log C_e$). Ici, C_e a dû être exprimée en $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, étant donnée l'imprécision existant sur la masse moléculaire du polycondensat, comprise entre 20000 et 50000.

Les quantités maximales adsorbées sur le kaolin naturel sont faibles, même aux plus fortes concentrations d'équilibre utilisées, pour lesquelles le polycondensat reste soluble dans l'eau. Les interactions électrostatiques entre le polycondensat, dont le caractère est acide, et la surface minérale d'électronégative sont peu probables, si ce n'est par l'intermédiaire des cations d'échange.

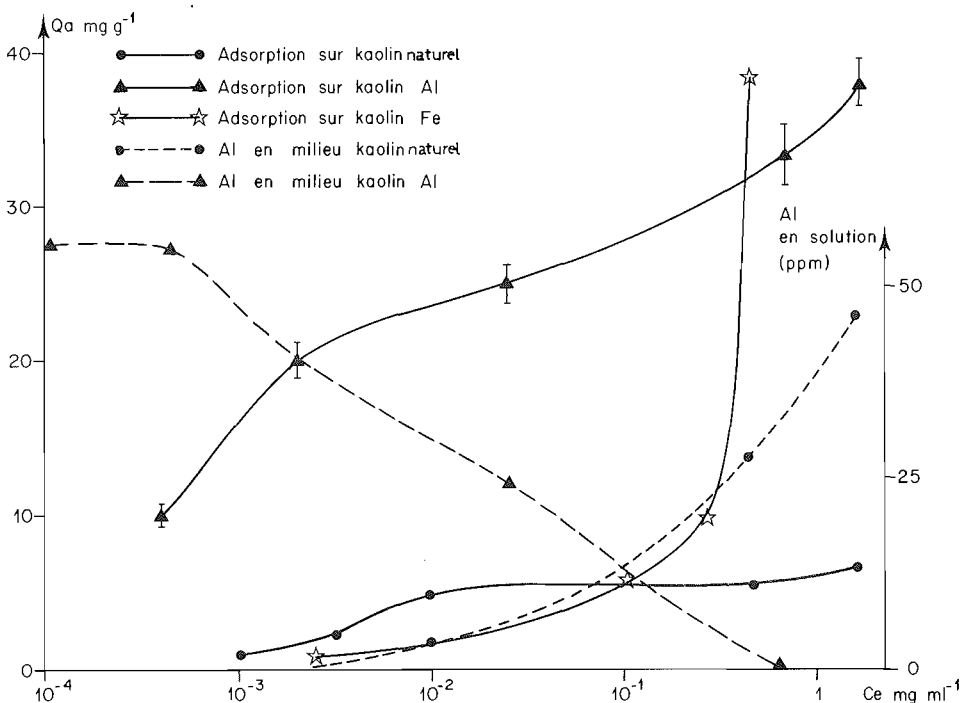


FIGURE 6 : Isothermes d'adsorption du modèle synthétique d'acide humique sur le kaolin neutre et sur les kaolins-Al et -Fe.

FIGURE 6 : Adsorption isotherms of the synthetic humic acid on the natural kaolin and on kaolin coated with polymeric Fe and Al hydroxides.

On observe une solubilisation d'aluminium qui croît avec les quantités de polycondensat ajoutées : les ions Al ne sont pas flocculants lorsque leur concentration est très inférieure à celle des groupements acides du polycondensat, mais il est probable qu'à des concentrations plus élevées, aurait lieu une coprécipitation de ces deux espèces (ANDREUX, 1981).

Sur le kaolin Fe l'adsorption est très faible aux concentrations d'équilibre les plus basses et croît rapidement lorsque C_e dépasse 10⁻¹ mg.ml⁻¹. Comme avec la triglycine on obtient une pente verticale traduisant la brusque précipitation de l'adsorbat. En raison de l'acidité du polycondensat il est probable que suffisamment d'ions Fe soient libérés pour provoquer la formation d'un complexe insoluble. Si tel est le cas une telle isotherme devrait admettre un palier lorsque la plus grande partie du fer actif a été libérée.

Sur le kaolin Al, l'adsorption du polycondensat apparaît plus importante que précédemment, dès les faibles concentrations. Cependant, on note que la concentration d'aluminium en équilibre avec l'hydroxyde est de 50 ppm en l'absence de polycondensat, et décroît à mesure que la quantité de polycondensat fixée augmente. Finalement, pour une valeur de C_e voisine de 1000 ppm, la concentration en aluminium soluble tend à s'annuler, tandis que la fixation du polycondensat continue à augmenter.

Ce comportement des polycondensats de type humique en présence d'argile, discuté notamment par CHASSIN (1976) et ANDREUX (1981), évoque davantage un phénomène de floculation sur support qu'une adsorption sensu stricto.

IV. CONCLUSION

Bien qu'une grande variété de combinaisons organo-minérales des sols ait été inventoriée, et que de nombreux modèles aient été proposés pour les décrire, il faut convenir que les termes de « complexes » utilisés pour les qualifier, ou d'« adsorption », employés pour interpréter leurs conditions de formation, sont souvent présentés avec une certaine imprécision. Ceci tient en général à trois facteurs imprécis : la nature du support, la nature des adsorbats organiques, la nature des réactions organique-organique et organique-minéral.

1. *Le support* : l'interprétation des isothermes nécessite la connaissance approfondie du support adsorbant. Cette connaissance ne peut être acquise que par la modélisation à l'aide de molécules-traceurs, telles que les alkylamines, permettant d'atteindre la répartition énergétique des sites à la surface de l'adsorbant, parce que l'organisation de la couche adsorbée est connue.

Nous avons vu que la surface du kaolin naturel peut être divisée en deux grands domaines : les surfaces latérales, homogènes et très énergétiques, et les surfaces basales, plus hétérogènes et moins énergétiques. Au pH des expériences (pH 4 à 5), ces surfaces fixent seulement de très faibles quantités de glycine et de triglycine. Lorsque ces particules sont traitées par un gel d'hydroxyde de fer, seule la triglycine présente une affinité importante avec le support, sans qu'on puisse déterminer la part respective de l'hydroxyde libre et de celui effectivement présent à la surface.

Sur les particules recouvertes d'hydroxyde d'aluminium, l'adsorption de l'acide aminé et du peptide est traduite par des isothermes présentant la même allure que celle de l'adsorption de l'ion dodécylammonium sur le kaolin naturel. L'isotherme d'adsorption de la triglycine dans le plan (θ , $\log C_e$) est déplacée vers les faibles concentrations d'équilibre, par rapport à la glycine, du fait de l'augmentation des interactions normales. Une hypothèse logique, faite sur la position de la monocouche, et s'appuyant sur la valeur de la surface spécifique après traitement, permet de calculer un encombrement de 30 \AA^2 pour la glycine et de 56 \AA^2 pour la triglycine. Il est à noter que les interactions adsorbant-adsorbant sont faibles dans le cas des acides aminés, les isothermes commençant à des concentrations supérieures à $2 \cdot 10^{-4} \text{ M.l}^{-1}$.

2. *Les adsorbats* : l'interprétation que nous proposons nécessite également une bonne connaissance de l'adsorbant, de son encombrement moléculaire et de l'état de la phase de référence notamment. Il est évident qu'actuellement, dans des cas complexes comme les molécules humiques, ces propriétés sont mal définies, mais les résultats des recherches effectuées sur les propriétés physiques des acides humiques devraient permettre une meilleure interprétation de leurs isothermes d'adsorption.

3. *Les réactions à l'interface adsorbant-adsorbant* : en comparant la réaction avec les surfaces de molécules simples et de polycondensats complexes, on a pu voir que, si dans certains cas une liaison chimique (par protonation, échange de cations, liaison ionique) peut conduire à des *adsorptions sensu stricto*, on doit également accorder une place importante aux phénomènes de *précipitation sur support*. Ces derniers sont de règle en système binaire solide-liquide, lorsque la concentration d'équilibre atteint la limite de solubilité dans les conditions de l'expérience. En conditions naturelles la solution d'équilibre contient, outre l'adsorbant considéré, un mélange d'espèces organiques variées, et d'ions minéraux. Des coélutions entre ces différents solutés peuvent se produire au voisinage des surfaces minérales. La part effective de ces dernières dans le piégeage des molécules organiques ne peut alors être établie sans une analyse détaillée des constituants, et le recours à une reconstitution sur modèles.

SUMMARY

ADSORPTION OF NITROGEN-CONTAINING ORGANIC MOLECULES ON KAOLIN COATED WITH POLYMERIC METALLIC HYDROXIDES : A MODEL OF INTERACTION BETWEEN HUMIC SUBSTANCES AND MINERAL SURFACES IN SOILS.

Adsorption isotherms of alkylammonium ions on kaolinite (figure 1) were interpreted in terms of thermodynamics. Such an interpretation was based on the comparison between the organization of the adsorbed layer and the organization of the micellar phase. Since the lateral interactions between the molecules were equal in both cases, the distribution of the energies of the normal adsorbent/adsorbate interactions were indicative of the surface heterogeneity of the adsorbent. Crystallochemical and physicochemical methods were also used to quantify this heterogeneity, especially the distribution of the adsorption sites on the lateral and basal surfaces of the kaolinite particles (tables I and II).

A similar approach was used to study the adsorption of glycine and triglycine (figures 2, 3, 4 and 5), and of a synthetic humic acid (figure 6) on kaolin that had been either untreated or coated with polymeric iron or aluminium hydroxides (table III). Adsorption of glycine and triglycine on untreated kaolin involved weak interactions and occurred only at high equilibrium concentrations, whereas adsorption on the coated kaolin was stronger, especially with aluminium hydroxide (figures 4 and 5).

A significant amount of the synthetic humic acid was removed from the solution only when the clay was coated with iron or aluminium hydroxides (figure 6). An attempt was made to determine the relative contribution of adsorption and precipitation of the synthetic humic acid in the presence of the polymeric coatings.

Bibliographie

- ANDREUX F. (1981) — *Sc. du sol* (Bull. A.F.E.S.), 4, 271-291.
- ANDREUX F., PORTAL J.-M., NGUYEN QUAT HAO, DOCTEUR MONROZIER Lucile (1980) — *C.R. Assemblée Gén. Groupe Polyphénols*, Neufchâtel, vol. 10, 87-101.
- ANDREUX F. et CORREA Adela (1981) — In : *C.R. Coll. Int. CNRS n° 303* : « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », Nancy, 1979, 329-339.
- BARTOLI F., JOCTEUR MONROZIER Lucile, RAPAIRE J.-L. (1980) — *C.R. Acad. Sci. Paris*, 291 D, 183-186.
- CASES J.-M. (1979) — *Rev. Industrie Minérale*, octobre 1979.
- CASES J.-M. et FRANCOIS M. (1982) — *Agronomie*, 2 (10), 931-938.
- CASES J.-M., CANET D., DOERLER N. et POIRIER J.-E. (1982) — In : *Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface*. J. Rouquerol and K.S.W. Sing Eds., Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam.
- CHASSIN P. (1976) — *Sc. du sol* (Bull. A.F.E.S.), 2, 115-120.
- CUNIN P. (1977) — *Thèse Doct. Etat INPL*, Univ. Nancy I., 193 pages.
- DEGOUL P., CUNIN P. et CASES J.-M. (1976) — *Analisis*, 4 (10), 463-470.
- EL SWAIFY S.A. et EMERSON W.W. (1975) — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 39, 1056-1063.
- GILES C.-H., McEVAN T.-H., NAKHWA S.-N., SMITH D. (1969) — *J. Chem. Soc. Proc.*, 3973-3993.
- GIOVANNINI G. et SEQUI P. (1976) — *The J. Soil Sci.*, 27 (2), 140-147.
- GREENLAND D.-J. (1965) — *Soils & Fertil.*, XXVIII (5).
- GREENLAND D.-J. (1971) — *Soil Science*, 111 (1), 34-41.
- GREENLAND D.-J. et OADES J.-M. (1968) — In : *C.R. 9th Int. Cong. Soil Science*, Adelaide (Australie), 1, 657-658.
- HARKINS W.-D. et JURA G. (1944) — *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 1362-1366.
- HINGSTON F.-J., POSNER A.-M. et QUIRK J.-P. (1972) — *The J. Soil Sci.* 23 (2), 177-192.
- HSU Pa Ho (1965) — *Soil Science*, 99 (6), 398-402.
- LAGLAY G., FERNANDEZ-GONZALEZ M. et WEISS A. (1976) — *Clay Miner.* 11, 173-187.
- LIETARD O. (1977) — *Thèse Doct. Etat*, I.N.P.L. Nancy, 321 p.
- McATEE J.-L. Jr. et WELLS L.-M. (1967) — *J. Coll. Int. Sci.*, 24, 203-210.
- LANGMUIR I. (1918) — *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-132.
- LEHNINGER A.-L. (1970) — *Biochemistry*. Worth Publ. Inc., 833 p.
- PARFITT R.-L., FRASER A.-R. et FARMER V.-C. (1977) — III. *The J. Soil Sci.*, 28 (2), 297-305.
- POCHET B. (1982) — *Rapport stage fin d'études ENSG-INPL Nancy*, 24 p.
- POIRIER J.-E., (1984) — *Thèse Doct. Etat INPL*, Nancy I, (sous presse).
- RAKOTONARIVO E., BOTTERO J.-Y., CASES J.-M. (1984) — *Colloids and Surfaces*, vol. 9, n° 3, 273-292.
- RALSTON A.-W., HOFFMAN E.-J., HOERR C.-W. et SOLBY W.-M. (1941) — *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1598-1601.
- RASHID W.-A., BUCKLEY D.-E. et ROBERTSON K.-R. (1972) — *Geoderma*, 8, 11-27.
- RAUEN H.-M. (1964) — *Biochemisches Taschenbuch*. Tome II. Springer Verlag Publ., 1084 p.
- ROUILLER J. et DOIRISSE M. (1974). — Note technique sur la mesure en série de la CEC. *Doc. Interne C.P.B. n° 18*.
- ROUILLER J., GUILLET B. et BRUCKERT S. (1980) — *Sci. du sol* (Bull. A.F.E.S.) 2, 161-175.
- ROUQUEROL J. (1972) — *Calorimétrie d'adsorption aux basses températures*. Edit. CNRS Paris, 538.
- RUSSELL E.-W. (1971) — *The J. Soil Sci.*, 22 (3), 137-151.
- SCHARPENSEEL H.-W. et KRUSE E. (1972) — In : « Isotopes and radiation in soil-plant relationships including forestry ». *Proc. Symp. IAEA Vienna*, 193-210.
- SCHNITZER M. et KODAMA H. (1967) — *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31 (5), 632-636.
- SCHWERTMANN U. (1969) — Aggregation of aged hydrogen clays. In : *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo I*, 683-690.
- SERNA C.-J., WHITE J.-L., et HEM S.-L. (1977) — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 41, 1009-1013.
- SIESKIND O. (1962) — *Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., mém. n° 22*.
- TAMM O. (1922) — *Medd. Statens Skogsf.* 19, 385-404.
- THENG B.K.G. (1976) — *Geoderma*, 15 (3), 242.
- THOMAS F. (1982) — *Thèse Doct. 3^e Cycle*, Univ. Nancy I, 87 p.
- THOMAS F., ANDREUX F. et BOTTERO J.-Y. (1983) — *Comm. 5^e rencontre Groupes Européens des Argiles, EUROCLAY/Prague. Clay Miner.*
- TITOVA N.-A. (1976) — *Soviet Soil Sci.*, 8 (4), 430-437.
- TURCHENEK L.-W. et OADES J.-M. (1979) — *Geoderma*, 21, 311-343.
- VICENTE M.-A. et ROBERT M. (1977) — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 284 D, 511-514.
- VICENTE M.-A. et ROBERT M. (1981) — *C.R. Acad. Sci. Paris*, II, 1161-1166.
- YOUNG J.-L. et SPYCHER G. (1979) — *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, 324-328.
- YVON J., LIETARD O., CASES J.-M. et DELON J.-F. (1982) — *Bull. Minéral.*, 105, 431-437.