



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Présentée en vue de l'obtention de diplôme de DOCTORAT

# Thème

**Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur  
charbon à base de noyaux de dattes activés  
thermiquement et chimiquement**

Option

Chimie Physique

Par : *ZIATI Mounir*

**DIRECTEUR DE THESE :** Mr. S. HAZOURLI Pr. Université d'Annaba

**DEVANT LE JURY**

<b>PRESIDENT :</b>	Mme L. ZOUIOUECHE	Pr.	Université d'Annaba
<b>EXAMINATEURS :</b>	Mr. R. DELIMI	Pr.	Université d'Annaba
	Mr. A.M. AFFOUNE	Pr.	Université de Guelma
	Mr. N. DJELALI	Pr.	Université de Boumerdès
	Mr. M. BOUNOUGHAZ	MCA	Université de Boumerdès

Année 2012

## Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels à la Faculté des Sciences de l'Université Badji Mokhtar, Annaba. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Rachid DELIMI, Directeur de ce laboratoire pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de la réalisation de ce travail. Je suis très honoré qu'il accepte d'examiner mon travail. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma très haute considération.

Je remercie chaleureusement, Monsieur le Professeur Sabir HAZOURLI Directeur de thèse. Il a su me faire découvrir le plaisir et la patience nécessaire dans la recherche. Il a été présent dans mes débuts incertains, dans les moments de découragements où le doute s'installe. Il a su gérer mon stress sans jamais me faire part du sien.

Je remercie Madame Louisa ZOUIOUECHE, Professeur à l'université d'Annaba, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu porter à notre travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur AbdMohamed AFFOUNE, Professeur à l'université de Guelma, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Nacer Eddine DJELALI, Professeur à l'université de Boumerdès pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse ainsi que pour le jugement de ce travail.

Que Monsieur Moussa BOUNOUGHAZ, Maître de Conférences « A » à l'université de Boumerdès, soit remercié d'avoir accepté de juger ce travail.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux membres de laboratoire avec qui j'ai passé des moments agréables.

:

الهدف من هذه الدراسة هو تـمـيـن الفـضـلات الطـبـيعـية اللـيـنـوسـيـلـولـيـلـيـزـية ( ) و اسـتـعـمـاله في نـزـع الزـرنـيـخ (III) المـوجـود في المـيـاه بالإـدـمـصـاص و الإـلـكـتـرـوإـدـمـصـاص.

مـراـحـل الحـصـول عـلـى الفـحـم هـي غـسـل نـوـة التـمـر، تـجـفـيـفـها، طـحـنـها و أخـيـرا مـعـالـجـتـها بـطـريـقـتـيـن مـخـتـلـفـتـيـن:  
مـعـالـجـة حـرـارـيـة بإحـراقـها عـند 900° (CAP1)، و الثـانـيـة مـعـالـجـة كـيـمـيـائـيـة لـنـوـة التـمـر بـأكـسـيـد الحـديـد مـتـبـوع بإحـراقـها عـند 600° (CAP2). اـخـتـيـار أكـسـيـد الحـديـد راجـع إـلـى الأـلـفـة القـويـة بـيـن الزـرنـيـخ (III) و أكـسـيـد و هـيـدروكـسـيـد هـذا المـعـدن. مـن خـلـال دـرـاسـة خـصـائـص الفـحـم المـتـحـصـل عـلـيـه تـبـيـن لـنا أنـه لـديـه مـيـزات مـشـابـهـة مـقـارنـة بـالفـحـم المـتـحـصـل عـلـيـه صـنـاعـيـا. تجـارـب إـدـمـصـاص الزـرنـيـخ (III) في الوـضـع الثـابـت عـلـى الفـحـمـيـن المـحـضـرـيـن أـعـطـت قـدـرة ادمـصـاص قـصـد ( 20° 24 ) : 25 / . بـالنـسـبـة لـلـفـحـم المـنـشـط كـيـمـيـائـيـا و 21 / غ لـلـفـحـم المـنـشـط حـرـارـيـا. تـأثـير pH بـيـنـت أنـه في وـسـط مـعـتـدل و في دـرـجـة حـرـارـة الوـسـط (20° )  
Langmuir Freundlich . حـركـيـة ادمـصـاص بـطـيـئـة و هـي ثـنـائـيـة النـظـام.

الـدـراسـة الـديـنـامـيـكـيـة للـزـرنـيـخ (III) عـلـى الفـحـمـيـن المـحـضـرـيـن حـسـنت مـن قـدـرة الإـدـمـصـاص بـدـون تـطـبـيـق فـرق في الكـمـون حـيـث قـدـرت هـذه الأـخـيـرة بـ: 86 / غ بـالنـسـبـة لـلـفـحـم المـنـشـط عـلـى شـكـل حـبـيـبـات و المـعـالـج كـيـمـيـائـيـا (CAG2) 76 / بـالنـسـبـة لـلـفـحـم المـنـشـط عـلـى شـكـل حـبـيـبـات و المـعـالـج حـرـارـيـا (CAG1). تـطـبـيـق فـرق كـمـون سـالـب (- 2 ) تـزـيـد مـن 111 / (CAG2) : 97 / (CAG1).

الكلمات المفتاحية: نواة التمر، فحم، تنشيط، الزرنـيـخ (III).

## Résumé

L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique « les noyaux de dattes » et son application dans l'élimination par adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) contenu dans les eaux.

Les étapes chronologiques d'obtention du charbon ont été : le nettoyage, le séchage, le concassage et enfin deux types de traitements : un traitement thermique par pyrolyse à 900°C (CAP1), et un prétraitement chimique à l'oxyde de fer du résidu naturel suivi d'une carbonisation à 600°C (CAP2). Le choix de l'oxyde de fer est motivé par le fait que l'arsenic (III) a de fortes affinités pour l'hydroxyde et l'oxyde de ce métal.

La caractérisation de la matière carbonée et activée a montré des propriétés comparables à celles de nombreux charbons obtenus industriellement.

Les essais de rétention en mode statique de l'arsenic (III) sur les deux matériaux obtenus, ont donné une capacité maximale d'adsorption (à 20°C, concentration initiale en arsenic (III) : 150 mg/l et 24 h de temps de contact) de l'ordre de 25 mg/g pour le charbon activé chimiquement et 21 mg/g pour celui activé thermiquement. La capacité d'adsorption du matériau pyrolysé à 600°C sans prétraitement préalable est d'environ 2 mg/g.

L'étude de l'influence du pH et de la température du milieu, a montré qu'à pH neutre et à température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ), l'optimal d'adsorption de l'arsenic (III) suit convenablement les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption est lente et elle est de type pseudo-second ordre.

L'étude dynamique de l'arsenic (III) sur les charbons fabriqués, a montré une nette amélioration de l'adsorption en absence de potentiel appliqué ; soit ~ 86 mg/g pour le charbon actif en grain traité chimiquement (CAG2) et ~ 76 mg/g pour le charbon actif en grain traité thermiquement (CAG1). L'application de potentiel négatif (-2 V) à la saturation, augmente davantage l'adsorption du CAG2 à 111 mg/g et 97 mg/g pour CAG1, la concentration initiale en arsenic (III) étant de 50 mg/l.

**Mots clés :** noyaux de dattes, charbon, activation, adsorption, électrosorption, arsenic (III).

**Abstract :**

The objective of this study is the valorization of a lignocellulosic natural residue «the date stones» and its application in elimination by adsorption of the arsenic (III) contained in water.

The chronological stages of obtaining coal were: cleaning, drying, crushing and finally two types of treatments: a thermal treatment by pyrolysis at 900°C (CAP1), and a chemical pretreatment with iron oxide of the natural residue followed by a carbonization at 600°C (CAP2). The choice of iron oxide is justified by the fact that arsenic (III) has strong affinities for the hydroxide and oxide of this metal.

The characterization of the carbonaceous and activated matter showed properties comparable with those of many industrially produced coals.

The retention tests in static mode of arsenic (III) on the two obtained materials, gave a maximum capacity of adsorption (at 20°C, initial concentration of arsenic (III): 150 mg/g and 24 h of contact time) about 25 mg/g for the chemically activated carbon and 21 mg/g for that thermally activated. The adsorption capacity of pyrolyzed material at 600°C without preliminary pretreatment is approximately 2 mg/g.

The study of the influence of the pH and temperature of the medium showed that with a neutral pH and at ambient temperature ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ), the optimal adsorption of arsenic (III) suitably follows the Langmuir and Freundlich models. The kinetics of adsorption is slow, and it is of type pseudo-second order.

The dynamic study of arsenic (III) on prepared coals, showed a clear improvement of adsorption in absence of applied potential; it is that  $\sim 86$  mg/g for the activated grain carbon chemically treated (CAG2) and  $\sim 76$  mg/g for the activated grain carbon thermally treated (CAG1). The application of negative potential (-2V) at saturation, increases the adsorption of the CAG2 at 111 mg/g and 97 mg/g for CAG1, initial concentration of arsenic (III) being of 50 mg/l.

**Key words:** dates stones, coal, activation, adsorption, electrosorption, arsenic (III).

## Liste des abréviations

CAP1 : charbon actif en poudre traité thermiquement

CAP2: charbon actif en poudre traité chimiquement

CAG1: charbon actif en grain traité thermiquement

CAG2: charbon actif en grain traité chimiquement

SCD : system context diagram

EPA : Environmental Protection Agency

BSR : Bactéries anaérobies sulfato-réductrices

BAR : Bactéries arsenic réductrices

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

$Q_0$  : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$x$  : .quantité d'adsorbat (mg/l ou mol/l)

$m$  : masse de charbon actif (g)

$b$ : constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l).

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerné

$t$ : temps (s)

$C$  : concentration de polluant (mg/m<sup>3</sup>)

$K_1$  : constante de vitesse de la réaction d'adsorption (m<sup>3</sup>/mg.s)

$K_2$  : constante de vitesse de la réaction de désorption (s<sup>-1</sup>)

$K_e$  : constante de l'équilibre d'adsorption : adsorbat-adsorbant (l/mg)

: taux de recouvrement ( $q_e/q_m$ )

$R$  : constante des gaz parfaits (J/mol.K)

$T$  : température (K)

$Q$  : variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol)

$K_0$  : constante d'adsorption (l/mg)

$S_{ABD}$  : surface correspondante à la masse de composé adsorbé par le charbon

$V_S$  : volume à la saturation du charbon (l)

$M$  : masse molaire du soluté (g/mol)

$D_p$  : débit de percolation (l/h)

$t_s$  : temps de saturation de la couche de charbon (h)

$C_0$ : concentration du soluté en amont du lit de charbon (mol/l)

$Q_t$  : capacités d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g)

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 (g/mg.h)

$k_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h)

$K_B$  : constante de Boltzmann ( $1,3807 \times 10^{-23}$  J/K) ;

$h_p$  : constante de Planck ( $6,6261 \times 10^{-34}$  J S) ;

$S^\circ$  : variation de l'entropie (J/mol.K)

$H^\circ$  : variation de l'enthalpie (kJ/mol)

$G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)

$C_0$  et  $C_s$  : les concentrations en entrée et sortie de colonne (mg/l)

E.C.S : électrode au calomel saturée

H : taux d'humidité (%)

$m_0$  : masse initiale du charbon (g)

$m_1$  : masse du charbon après séchage (g)

p : poids de la nacelle avec 1g de charbon avant calcination (g)

P' : le poids de la nacelle avec 1g de charbon après calcination (g)

$\rho_s$  : Densité réelle ( $\text{g/cm}^3$ )

$V_1$  : volume de l'éprouvette seule (sans charbon) ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$  : volume de l'éprouvette (avec charbon) ( $\text{cm}^3$ )

$\rho_{app}$  : densité apparente ( $\text{g/cm}^3$ )

$m_1$  : masse de l'éprouvette seule (g)

$m_2$  : masse de l'éprouvette avec le charbon (g)

V : volume de l'éprouvette ( $\text{cm}^3$ )

$\epsilon$  : porosité (%)

## Liste des tableaux

<b>N° du tableau</b>	<b>Titre du tableau</b>	<b>Page</b>
1	Propriétés physico-chimiques de l'arsenic	3
2	Quelques minéraux riches en arsenic	4
3	Principaux composés arséniés dans l'environnement	8
4	Taux moyen d'enlèvement des deux formes d'arsenic selon le type de membrane	21
5	Facteurs influençant le processus de pyrolyse	26
6	Principales caractéristiques physico-chimiques des deux charbons préparés	60
7	Valeurs des constantes caractéristiques des deux modèles d'adsorption utilisés	69
8	Valeurs des grandeurs thermodynamiques	70
9	Résultats comparatifs des essais d'adsorption et d'électrosorption de l'arsenic (III) aux conditions optimales	84
10	Tableau récapitulatif des résultats correspondant aux figures 31 et 32	107
11	Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur les deux types de charbon actif à températures variables	108
12	Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur les deux types de charbon actif à débits variés	108
13	Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 31 et 36	109
14	Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 37 et 38	110
15	Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) de concentration 100mg/l sur charbon actif CAG2	111
16	Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 40	111

## Liste des figures

N° de figure	Titre de figure	page
1	Spéciation de l'arsenic (V) en fonction du pH	6
2	Spéciation de l'arsenic (III) en fonction du pH	6
3	Diagramme d'équilibre (potentiel, pH)	7
4	Distribution des charges de surface des colloïdes du sol	9
5	Représentation de la microstructure d'un charbon actif	27
6	Vue schématique d'un grain de charbon actif	28
7	Fonctions superficielles à caractère acide	30
8	Fonctions superficielles à caractères basiques	31
9	Représentation graphique de la théorie de la double couche	34
10	Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif	36
11	Classification des isothermes d'adsorption	37
12	Courbe de saturation ou de percée.	41
13	Principe d'électrosorption	42
14	Capacité d'adsorption des quinones en fonction du potentiel imposé	43
15	Courbe d'adsorption de la glucoamylase sur carbone à 25C°	44
16	Electrosorption cyclique entre -1,26 V (désorption) et - 0,26V/E.C.S. (adsorption) chaque 102 seconde	44
17	Installation du traitement chimique des noyaux de dattes	51
18	Schéma simplifié de l'installation de l'électrosorption utilisée	55
19	Schéma descriptif et dimensions de la cellule électrochimique utilisée.	56
20	Observation des charbons préparés par microscopie électronique à balayage a : Charbon traité chimiquement ; b : Charbon traité thermiquement	62
21	Cinétique d'adsorption de l'arsenic (III) pour les deux charbons étudiés	64
22	Détermination de la constante de vitesse selon le modèle de Ho et Mckay	64
23	Isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 à différentes températures	66

24	Isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 à différentes températures	66
25	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 selon l'équation de Langmuir	67
26	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 selon l'équation de Freundlich	67
27	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 selon l'équation de Langmuir	68
28	Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 selon l'équation de Freundlich	68
29	Détermination des grandeurs thermodynamiques	70
30	Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III) pour les deux charbons étudiés	71
31	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à $\pm 2V/E.C.S.$	73
32	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à potentiels variés	74
33	Variation de la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) $Q$ sur charbon actif CAG1 en fonction du potentiel imposé	75
34	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à températures variables	76
35	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à débits variés	77
36	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif (a) CAG2 en milieu $KNO_3$ 0,05M ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C (b) CAG1 en milieu KCl 0,1M ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C (c) CAG2 sans électrolyte support ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C	78
37	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) pH=7 ; 50 mg/l As (III); $KNO_3$ 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C (b) pH=4 ; 50 mg/l As (III); $KNO_3$ 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C	79
38	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG2 (a) pH=7 ; 50 mg/l As (III); $KNO_3$ 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C (b) pH=4 ; 50 mg/l As (III); $KNO_3$ 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C	80

39	Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG2 à concentration initiale de l'arsenic (III) = 100 mg/l.	81
40	Influence du nombre de cycle d'électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b)	82
41	Influence du nombre de cycle d'électrosorption sur la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) sur charbon actif (CAG2)	83

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>PARTIE THEORIQUE</b>	
<b>I- GENERALITES SUR L'ARSENIC</b>	
<b>I- 1- Origines et propriétés de l'arsenic</b>	3
<b>I-2- Les différentes formes arséniées</b>	4
<i>I-2-1- Formes inorganiques</i>	4
<i>I-2-2- Formes organiques</i>	7
<b>I-3- L'arsenic dans les sols</b>	8
<b>I-4- L'arsenic dans les eaux</b>	10
<b>I-5- Toxicité de l'arsenic</b>	11
<i>I-5-1- Effet sur les végétaux</i>	11
<i>I-5-2- Effets sur l'être humain</i>	12
<b>I-6- Aspect réglementaire</b>	12
<b>II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC</b>	
<b>II-1- Introduction</b>	14
<b>II-2- Traitement chimique</b>	14
<b>II-3- Traitement membranaire</b>	20
<b>II-4- Traitement biologique</b>	22
<b>III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF</b>	
<b>III-1- Généralités sur le charbon actif</b>	25
<i>III-1-1- Définition d'un charbon actif</i>	25
<i>III-1-2- Origine et fabrication du charbon actif</i>	25
<i>III-1-3- Structure et texture du charbon actif</i>	27
<i>III-1-4- Fonctions superficielles</i>	29

<i>III-1-5- Régénération du charbon actif</i>	31
<i>III-1-6- Applications du charbon actif</i>	33
<b>III-2- Adsorption sur charbon actif</b>	34
<i>III-2-1- Types d'adsorption</i>	34
<i>III-2-1 -1- L'adsorption physique (physisorption)</i>	34
<i>III-2-1-2 Adsorption chimique (chimisorption)</i>	35
<i>III-2-2- Mécanisme d'adsorption</i>	35
<i>III-2-3- Modèles d'adsorption</i>	36
<i>III-2-3-1- Etude de l'adsorption en statique</i>	36
<i>III-2-3-2- Etude de l'adsorption dynamique</i>	40
<i>III-2-4- Adsorption des ions</i>	41
<b>III-3- Définition de l'électrosorption sur charbon et synthèse bibliographique</b>	42
<i>III-3-1- Définition</i>	42
<i>III-3-2- Synthèse bibliographique</i>	43

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

### **IV- MATERIELS ET METHODES**

<b>IV-1- Introduction</b>	49
<b>IV-2- Préparation et caractérisation du charbon étudié</b>	49
<i>IV-2-1- Activation thermique et chimique du charbon</i>	49
<i>IV-2-2- Caractérisation physico-chimique des charbons obtenus</i>	51
<b>IV-3- Essais d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III)</b>	52
<b>IV-3-1- Essais d'adsorption de l'arsenic (III)</b>	52
<b>IV-3-2- Mise au point de la méthode d'électrosorption</b>	53
<i>IV-3-2-1- Montage d'électrosorption</i>	53
<i>IV-3-2- 2- Paramètres influant sur l'électrosorption de l'arsenic (III)</i>	57

### **V- RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>V-1- Caractérisation physico-chimique des charbons et intérêts de l'activation</b>	59
<b>V-2- Caractéristiques de l'adsorption en statique de l'arsenic (III)</b>	62
<i>V-2-1- Résultat relatif à la cinétique d'adsorption de l'arsenic (III)</i>	62
<i>V-2-2- Equilibres d'adsorption et effet de la température</i>	65

<i>V-2-3- Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption</i>	69
<i>V-2-4- Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III)</i>	71
<b>V-3- Caractéristique de l'électrosorption en mode dynamique de l'arsenic (III)</b>	72
<i>V-3-1- Influence du potentiel appliqué</i>	72
<i>V-3-2- Influence de la température</i>	76
<i>V-3-3- Influence du débit de percolation</i>	77
<i>V-3-4- Influence de l'électrolyte support</i>	78
<i>V-3-5- Influence du pH</i>	79
<i>V-3-6- Influence de la concentration</i>	81
<i>V-3-7- Influence du nombre de cycles</i>	82
<b>V-4- Etude comparative des résultats d'adsorption de l'arsenic (III) en mode statique et dynamique (électrosorption)</b>	83
<b>V-5- Mécanisme d'adsorption et d'électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif</b>	84
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	85
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	87
<b>ANNEXES</b>	103

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire ou valoriser les déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines. Pour le cas des résidus lignocellulosiques (noyaux d'olive, noyaux de pêche, les coques d'amandes, etc.), les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs (**Koby et al. 2005 ; Calero et al. 2009**). Ces charbons sont utilisés à leurs tours dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz, etc. (**Derbyshire et al. 2001**). L'emploi de ces supports filtrants ou adsorbants dans les domaines cités, nécessite cependant une connaissance de la structure et de la texture du matériau fabriqué, à savoir : taux de cendre, surface spécifique, volume poreux, etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé (**Cases et al. 2000**).

Dans le but de valoriser des matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé comme matière première les noyaux de dattes provenant d'une usine de pattes à dattes de la localité d'El-Oued du Sud Algérien. Cette matière première a subi deux types de traitements. Le premier est un traitement thermique à 900°C (CAP1), qui a été déjà appliqué avec succès afin d'améliorer les paramètres de texture (surface d'échange et volume poreux) de plusieurs matériaux (**Suhas et al. 2007 ; Baccar et al. 2009**). Le second est un prétraitement chimique à l'oxyde ferreux (FeO), suivi d'une carbonisation à 600°C (CAP2); le choix de l'oxyde ferreux est motivé par le fait qu'il soit utilisé avec beaucoup de satisfaction dans l'adsorption de l'arsenic (III) et (V) sur du charbon préalablement activé (**Zhang et al. 2007 ; Oliveira et al. 2009**).

Après une caractérisation physico-chimique, les deux charbons obtenus CAP1 et CAP2 seront utilisés pour tester leur aptitude à fixer l'arsenic (III) ; un métalloïde reconnu fortement toxique pour beaucoup d'espèces animales et végétales y compris l'Homme. Par exemple pour l'être humain, la dose létale par ingestion de trioxyde d'arsenic ( $As_2O_3$ ) est comprise entre 70 et 180 mg (**Grossier et Ledrans 1999**). En intoxication aiguë, il peut présenter des vomissements et anomalies cardiaques, et en intoxication chronique, des risques de cancérisation de la peau et des poumons voire d'infertilité (**Milan et Disa 2010**).

Etant donné la présence de cet élément dans les eaux naturelles souterraines ou superficielles (**WHO 2001**), l'intérêt de son élimination par des méthodes non coûteuses, efficaces et d'applications faciles, comme l'adsorption sur charbons actifs, issue des matériaux déchets d'origine naturel, s'avère important dans le contexte environnemental actuel de développement durable.

## INTRODUCTION GENERALE

---

Toutefois, quel que soit le charbon utilisé, sa saturation est irrévocable d'où la nécessité de le régénérer dans le cas d'une application industrielle.

La régénération d'un charbon actif saturé se fait classiquement par voie chimique ou par chauffage à haute température, opération très onéreuse en raison de l'arrêt de l'installation du transport et de la consommation énergétique.

Les applications de certains auteurs parmi lesquels Strohl et Dunlap ou Eisinger et Alkyre permettent d'envisager une méthode complètement différente de régénération en procédant in situ par voie électrochimique.

En effet, de la bonne conductivité électrique du charbon et de sa grande surtension dans les réactions d'électrolyse de l'eau, découle la possibilité de l'utiliser en tant qu'électrode solide en phase aqueuse. Par l'application d'un potentiel adéquat au charbon, on peut donc envisager de modifier sa capacité d'adsorption voire de désorption du polluant (régénération), ce phénomène est appelé électrosorption.

L'objectif de cette étude est donc, d'utiliser les noyaux de dattes comme matière première pour la fabrication d'un charbon actif apte à être utilisé dans une première étape en adsorption statique de l'arsenic (III).

Dans une seconde étape, ce même charbon est utilisé dans l'électrosorption du même polluant en mode dynamique. Il est possible ainsi, de varier in situ la capacité d'adsorption du charbon employé, soit pour augmenter la quantité de produit adsorbé, soit au contraire pour favoriser la régénération.

Le manuscrit comporte trois grandes parties:

Dans la première, nous donnons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur l'arsenic avec son origine, sa localisation, sa toxicité et législation. Les techniques utilisées pour l'élimination de ce polluant sont décrites brièvement, mais en développant explicitement les procédés d'adsorption et d'électrosorption choisis.

La seconde partie, traite de la préparation et la caractérisation des charbons fabriqués à partir des noyaux de dattes.

Enfin la dernière partie, présente les résultats des essais d'optimisation de l'adsorption de l'arsenic (III) en mode statique et dynamique (électrosorption) avec une discussion globale, mettant en relief la performance de l'un ou de l'autre des deux modes, ainsi que l'intérêt d'employer le charbon à base de noyaux de dattes dans le traitement des eaux.

# **PARTIE THEORIQUE**

# **I- GENERALITES SUR L'ARSENIC**

### I- 1- Origines et propriétés de l'arsenic

L'arsenic est largement répandu dans toute la croûte terrestre et représente un élément constituant très important d'au moins 245 espèces minérales. Les sources naturelles d'arsenic comprennent les sédiments volcaniques, les minéraux sulfurés et les oxydes métalliques.

Il existe sous trois formes allotropiques : jaune ( ) ; noire ( ) et grise ( ). Cette dernière, qui est la forme la plus stable et la plus commune, cristallise dans le système rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas, apparaît sous un aspect gris métallique, assez cassant. Cet élément appartient au groupe (Va) de la classification périodique. Il possède de nombreuses propriétés communes avec les éléments voisins (azote, phosphore, bismuth, antimoine). Son électronégativité est trop élevée pour lui donner un caractère métallique : l'arsenic appartient au groupe des métalloïdes, il existe dans la nature sous de nombreux états de valence, du fait de sa structure électronique  $[Ar] 3d^{10}4s^24p^3$  avec 3 électrons non appariés sur la couche électronique la plus externe. L'arsenic peut donc exister dans l'environnement sous différents degrés d'oxydation stables : (+5), (+3), (0) et (-3) (Matera 2001).

Quelques propriétés physico-chimiques de l'arsenic sont présentées dans le **tableau 1**.

**Tableau 1** : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic

Numéro atomique	33
Masse atomique	74,9216
Point de sublimation	613
Densité	5,73
Valence	(+5), (+3), (0) et (-3)
Rayons ioniques (Å°)	
As <sup>+3</sup>	0,58
As <sup>+5</sup>	0,46

Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arséniates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes comme le présente le **tableau 2**.

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

**Tableau 2:** Quelques minéraux riches en arsenic.

Type	Présence	Exemple (nom, formule chimique)	
Arséniate	Représente 60% minéraux riches en As	Scorodite.	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Pharmacosidérite.	$\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		Pharmacolite.	$\text{CaHAsO}_4$
Sulfure, sulfosel	Stabilité en conditions réductrices, 20% minéraux arséniés	arsénopyrite	$\text{FeAsS}$
		Orpiment.	$\text{As}_2\text{S}_3$
		Réalgar.	$\text{AsS}$
Arsénite	Stabilité des conditions thermodynamique restreintes.	Armangite.	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$
		Finnemanite.	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$
Arséniure	Surtout métallurgie extractive.	Skutterudite	$\text{Co As}_3$
		Lollingite.	$\text{Fe As}_2$
Oxyde	Forte solubilité, forme principale de commercialisation.	Claudetite.	$\text{As}_2\text{O}_3$
		Arsenolite.	$\text{As}_2\text{O}_3$

### I-2- Les différentes formes arséniées

L'arsenic est présent dans le milieu aquatique sous diverses formes chimiques dépendantes des propriétés chimiques du milieu. On peut classer les dérivés d'arsenic en deux familles distinctes : les composés organométalloïdiques et les composés minéraux ou inorganiques. Dans la majorité des cas, l'arsenic est majoritairement présent dans l'environnement sous la forme d'arsénite [As (III)] ou d'arséniate [As (V)] (**Masscheleyn et al. 1991**). Ses propriétés bio-physico-chimiques (mobilité, biodisponibilité, et toxicité) sont liées à sa spéciation (**Van Herreweghe et al. 2003**).

#### I-2-1- Formes inorganiques

La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles (-3), (0), (+3), (+5). L'arsenic natif (0) est rare, l'arsenic au degré d'oxydation

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

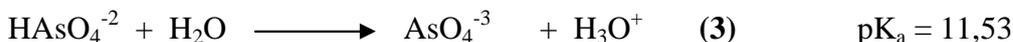
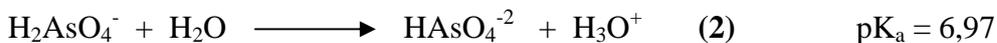
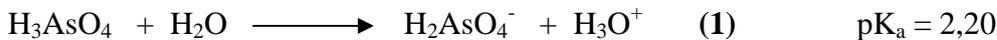
(-3) n'est rencontré que dans les milieux très réducteurs où sa formation sera catalysée par une activité microbiologique (**Tamaki et Frankenberger 1992 ; O'Neill 1995**).

Dans les sols, les composés d'arsenic sont majoritairement présents sous la forme d'espèces inorganiques, correspondants aux arsénites [As (III)] ou aux arséniate [As (V)] (**Masscheleyn et al. 1991**), du fait de leur grande solubilité dans l'eau et de leur possibilité de changer d'états de valence suivants les conditions acido-basiques et oxydo-réductrices du milieu (**Smith et al. 1998**). Les arsénites sont plus toxiques, plus solubles et plus mobiles que les arséniate.

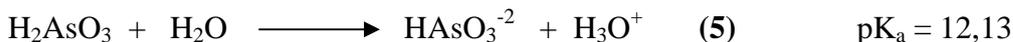
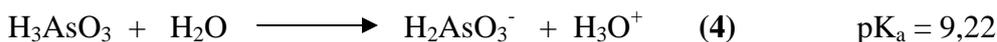
En absence de dioxygène, l'arsénite [As III] peut se présenter dans les sols sous les formes :  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{-2}$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{As}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{AsO}_2(\text{OH})^{-2}$ ,  $\text{AsO}_3^{-3}$ . En présence de dioxygène, la forme oxydée stable de l'arsenic dans les sols est l'arséniate [As (V)], principalement sous les formes :  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{-2}$  et  $\text{AsO}_4^{-3}$ .

Les principales espèces chimiques de l'arsenic présentes dans les eaux sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques (**Laperche et al. 2003**). Les équilibres en solutions aqueuses de l'acide arsénique [As (V)] et de l'acide arsénieux [As (III)] sont donnés dans les équations suivantes (**O'Neill 1995**):

Acide arsénique :

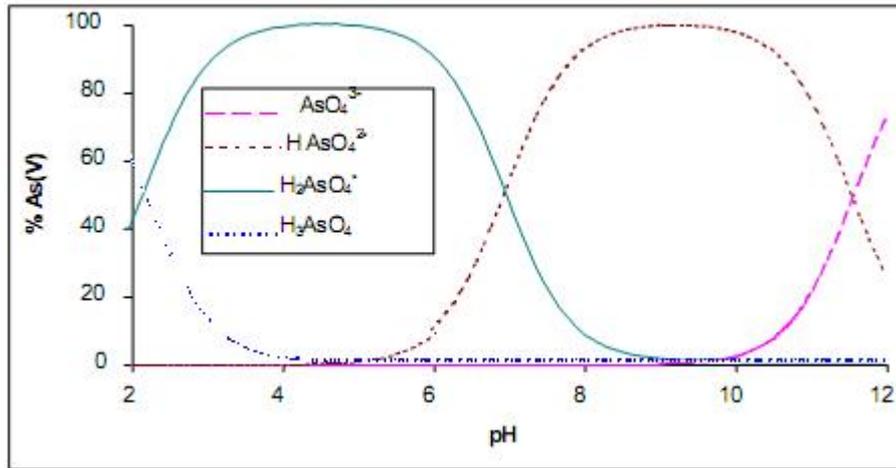


Acide arsénieux :

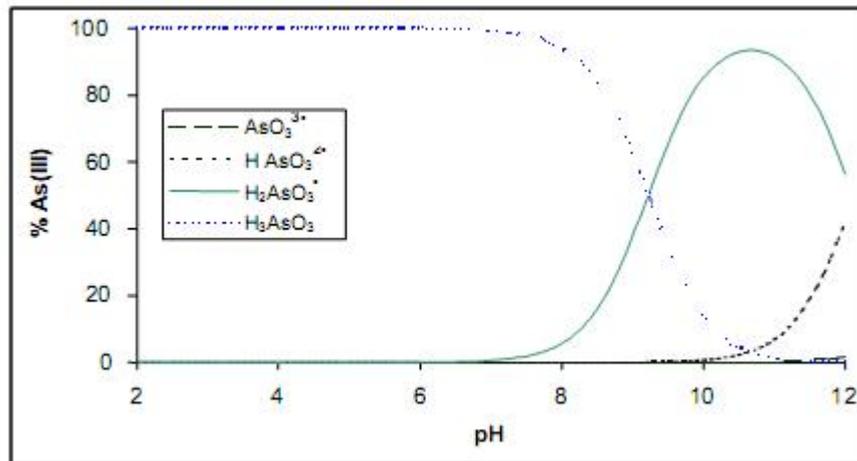


Le pH et le potentiel redox influent fortement sur la spéciation de l'arsenic (**Figures 1, 2 et 3**). Les données proviennent de **Smith et Martell (1976-1982)**, les diagrammes sont tracés avec SCD Base (**Pettit et Powell 1999**).

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC



**Figure 1** : Spéciation de l'arsenic (V) en fonction du pH



**Figure 2** : Spéciation de l'arsenic (III) en fonction du pH

Il apparaît donc que dans les domaines de pH des eaux souterraines (5,5 < pH < 9), les formes majoritaires de l'arsenic (V) sont anioniques :  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , pour l'arsenic (III) il s'agit de la forme non chargée :  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

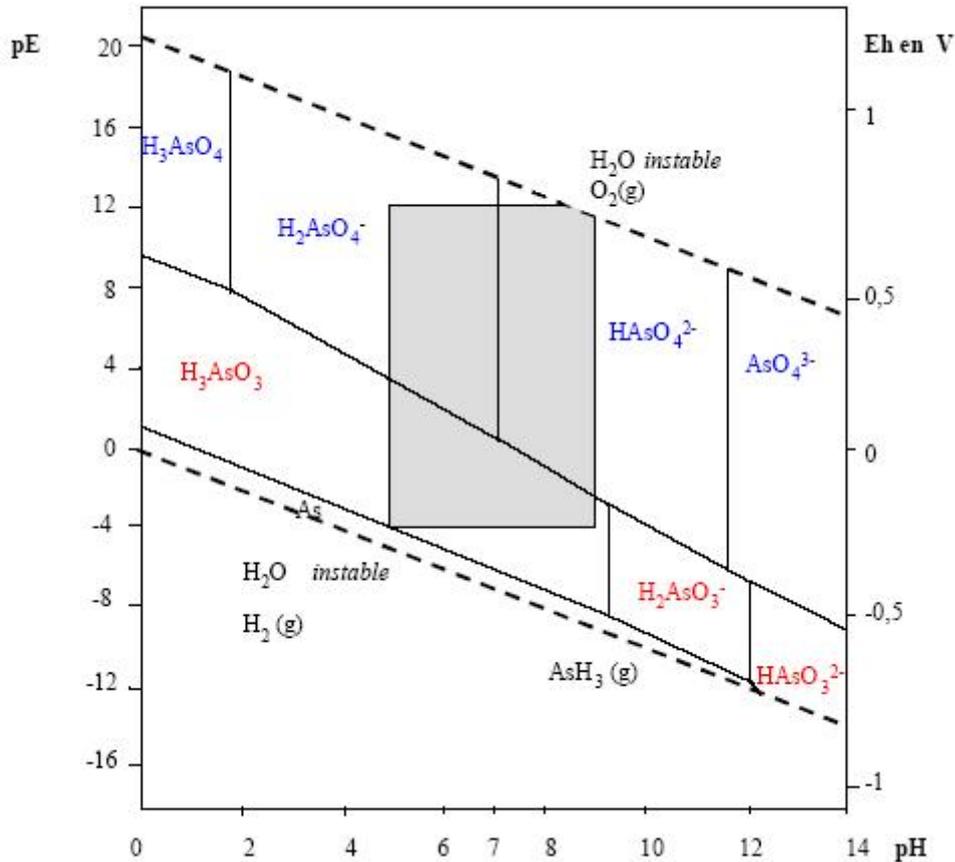


Figure 3 : Diagramme d'équilibre (potentiel, pH), d'après (Lombi et al. 1999)

Lorsqu'on tient compte du potentiel rédox et du pH, dans les conditions naturelles (partie grisée), trois espèces co-existent :  $H_2AsO_4^-$  et  $HAsO_4^{2-}$  et  $H_3AsO_3$ .

### I-2-2- Formes organiques

Des composés arséniés méthylés (acide monométhylarsonique : MMAA, acide diméthylarsonique: DMAA, oxyde triméthylarsine : TMAO) sont présents dans les sols. Leur origine peut être soit une méthylation directe de l'arsenic par les micro-organismes telluriques (Smith et al. 1998), soit un apport anthropique principalement agricole (pesticides, fertilisants...) (Lombi et al. 2000). Ces composés sont également présents dans les milieux aquatiques (eaux naturelles douces ou salines) ; leur origine est moins bien connue car ces composés peuvent être le résultat de la méthylation de l'arsenic minéral par les algues ou de la dégradation microbienne des composés organiques plus complexes comme l'arsénobétaïne et les sucres arséniés excrétés par les organismes à leur mort. Les principaux composés arséniés dans l'environnement sont présentés dans le tableau 3.

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

**Tableau 3** : Principaux composés arséniés dans l'environnement.

Composé	Formule	Valence
Arsine	As H <sub>3</sub>	
Monométhylarsine (MMA)	H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> As	-1
Diméthylarsine (DMA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HAs	-2
Triméthylarsine (TMA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As	-3
Arsénite	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+3
Arséniate	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , HAsO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup>	+5
Acide monométhylarsonique (MMAA)	CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	+5
Acide diméthylarsinique (DMAA)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	+5
oxyde triméthylarsine (TMAO)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AsO	+5
Arsénobétaïne (AB)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As(CH <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub>	+5
Arsénocholine (AC)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> As(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	+5

### I-3- L'arsenic dans les sols

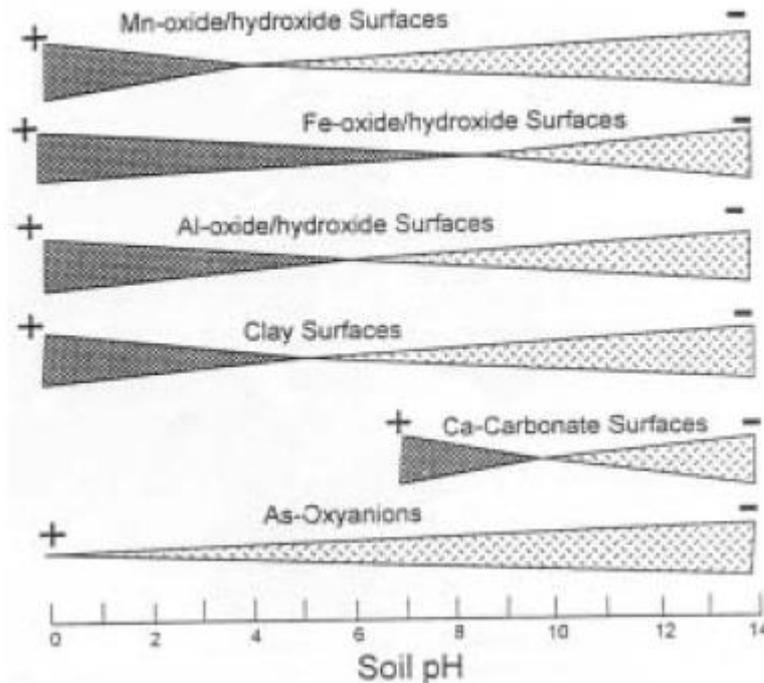
La mobilité de l'arsenic dans les sols est assez limitée (adsorption sur l'argile, les hydroxydes et la matière organique) (**Adriano 1986 ; Kabata-Pendias et Pendias 1992**). Néanmoins, l'arsenic (III) est reconnu comme étant plus mobile que l'arsenic (V) (**Molénat et al. 2000**).

Dans les sols, selon le niveau du potentiel d'oxydoréduction et du pH, l'arsenic sera préférentiellement au degré d'oxydation III ou V, l'activité microbologique pouvant conduire à une méthylation ou déméthylation des composés de l'arsenic ou même à des réactions d'oxydoréduction dans certains cas. La présence de minéraux d'argile, d'oxyde de fer et d'aluminium et la matière organique du sol, peuvent également influencer la solubilité des composés et le niveau d'oxydoréduction (**Alloway 1995**).

Dans les sols, l'arsenic existe principalement sous forme oxydée : arséniate AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ou arsénite AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>. La forme arséniate (degré d'oxydoréduction V) est majoritaire dans des conditions d'aération normale (**Alloway 1995**). Quand les conditions du sol deviennent réductrices (sol inondé), l'arséniate peut être transformé en arsénite (degré d'oxydoréduction III). En situation d'anoxie maximale, la réduction peut aller jusqu'à la formation d'arsine (AsH<sub>3</sub>).

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

L'arsenic peut aussi précipiter après adsorption sur la surface de colloïdes du sol (**Figure 4**). Les ions adsorbés vont graduellement se déplacer au sein des couches hydratées des colloïdes. Cette translocation entraîne une variation de la concentration en arsenic dans le minéral au cours du temps, jusqu'à l'obtention d'un précipité (**Kabata-Pendias et Pendias 1992**).



**Figure 4 :** Distribution des charges de surface des colloïdes du sol (**Sadiq 1997**).

Principalement en conditions réductrices, des bactéries méthanogènes peuvent conduire à la formation de composés organo-arséniés. Ces bactéries peuvent aussi conduire à la formation de composés méthylés (MMAA : acide monométhylarsénique ( $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ), DMAA : acide diméthylarsinique ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ ), TMAO : oxyde de triméthylarsine ( $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ ), TMA : triméthylarsine ( $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ) qui ont été détectés dans les sols. Ces composés peuvent également provenir de l'utilisation de pesticides et fertilisants. Dans les sols oxydants, l'arsenic (V) est retenu par sorption ou précipitation avec l'argile, l'humus, les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Dans les zones réductrices, l'arsenic (III) peut être précipité, par exemple, sous forme de  $\text{As}_2\text{S}_3$ , en présence de sulfures.

Les interactions entre l'arsenic et la matière organique ne sont pas encore bien comprises. Les substances humiques adsorbent préférentiellement l'arsenic (V) avec un maximum d'adsorption vers  $\text{pH} = 5,5$  (**Sadiq 1997**). Le mécanisme d'adsorption est probablement lié à la capacité d'échange anionique des acides humiques. **Sadiq (1997)**

suggère que l'interaction entre les oxyanions d'arsenic et la matière organique est probablement limitée, à cause des charges électriques similaires. Ainsi, une étude a été menée sur l'élimination de différents polluants inorganiques d'une eau par extraction à l'aide d'acides humiques (Yates et Von Wandruszka 1999). Elle révèle que l'arsenic est le composé le plus réfractaire à l'extraction.

### I-4- L'arsenic dans les eaux

La solubilité des composés de l'arsenic est assez variable, certains étant très solubles, d'autres quasiment insolubles. Globalement, la solubilité des dérivés pentavalents de l'arsenic serait supérieure à celle des dérivés trivalents. De même, les concentrations en arsenic organique sont inférieures à 1 µg/l ; et la plupart des eaux de surface ont une concentration en arsenic total inférieure à 10 µg/l (sauf pollution anthropogène particulière). La concentration de cet élément dans l'eau de mer est généralement comprise entre 1 et 2 µg/l.

La présence de cette espèce arsénisée résulte de la mobilisation de l'arsenic des sols. La composition géologique du sol drainé par les eaux douces ou celle des sédiments conditionnent la concentration en arsenic (Kim et al. 2003). Dans le milieu aquatique, les facteurs physico-chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction (Eh), taux de phosphate, fer, sulfure, température...) affectent la capacité d'adsorption de l'arsenic sur les sédiments. De plus, l'activité microbologique est responsable de la dissolution de certains hydroxydes, l'arsenic des sédiments est ainsi relargué dans l'eau.

Dans les eaux naturelles, l'arsenic inorganique est prédominant. Dans les eaux bien aérées (eaux de surface notamment), les arsénates sont largement majoritaires ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ). En conditions réductrices,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  (As III) est en théorie la forme la plus stable. Dans les eaux souterraines, l'arséniate serait la forme prédominante, mais l'arsénite peut être un composé important. En plus des réactions d'oxydoréduction, les microorganismes sont responsables des réactions d'oxydoréduction de l'arsenic inorganique. Les composés arsénisés organiques (MMAA, DMAA et TMAO) sont présents dans les eaux naturelles (douces ou salines) et dans les sédiments. Ils peuvent provenir de la méthylation de l'arsenic minéral par les algues ou par la dégradation microbienne des composés organiques complexés.

### I-5- Toxicité de l'arsenic

L'arsenic est un oligo-élément essentiel à la vie (**Neuzil 1999**). Les besoins en arsenic pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 µg/jour (**Jacotot et Le Parco 1999**). Un apport trop important peut s'avérer néfaste pour les végétaux, les animaux et l'homme. Cependant la concentration totale en arsenic ne suffit pas pour évaluer le risque lié à cet élément.

La toxicité aiguë et chronique de l'arsenic dépend de sa spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il se trouve, mais aussi de la voie d'absorption.

Généralement, les composés d'arsenic (III) sont plus dangereux que les dérivés d'arsenic (V) : ainsi, les arsénites sont 60 fois plus toxiques que les arséniates (**Ferguson et Gavis 1972 ; Jain et Ali 2000**). Le composé minéral le plus toxique est l'arsine  $\text{AsH}_3$ , qui est un gaz à l'odeur alliagée : l'exposition pendant quelques minutes à une concentration de 5 à 10 ppm d'arsine peut déjà être dangereuse pour la santé. Le classement des différentes formes minérales de l'arsenic en fonction de la toxicité est le suivant :  $\text{AsH}_3(\text{g}) > \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) > \text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) > \text{As}(\text{s})$  (**Proust et al. 2000**).

#### *I-5-1- Effet sur les végétaux*

Le seuil de toxicité de l'arsenic sur les plantes est de 40 mg/kg (**Sheppard 1992**). L'absorption des composés de l'arsenic par les plantes, depuis le sol, se fait principalement sous forme passive depuis le flux hydrique (**Juste et al. 1995**).

L'arsenic est un élément phytotoxique. La phytotoxicité de l'ion arsénite est plus importante que celle de l'ion arséniate, elle-même plus importante que celle des composés organométalliques.

La biodisponibilité et l'absorption de l'arsenic par les plantes dépendent de nombreux facteurs. Ils sont liés à la source et à la forme de l'élément, au pH du sol, au potentiel d'oxydoréduction, aux conditions de drainage, au type et à la quantité de matière organique présente. Ainsi, la valence de l'arsenic influence le taux d'absorption. L'absorption des ions arsénates est trois fois plus importante que celle des ions arsénites (**Mitchell et Barr 1995 ; Pitten et al. 1999**).

La disponibilité apparente de l'arsenic dans le sol n'est donc pas nécessairement reliée au taux d'absorption de l'arsenic par les végétaux. Le pH du sol joue aussi un rôle dans l'absorption d'arsenic par les végétaux : les pH acides (inférieurs à 5) favorisent l'absorption, de même que les pH très élevés (supérieurs à 8) tels que ceux rencontrés dans les sols calcaires (**Juste et al. 1995**). Par ailleurs, les ions phosphate et sulfate, dont le

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

---

comportement chimique est similaire à celui de l'arséniate, se présentent comme des compétiteurs efficaces susceptibles de réduire l'absorption et le transfert de ce dernier dans la plante (**Alloway 1995 ; Juste et al. 1995 ; Pitten et al. 1999**).

Lorsqu'elles sont dans un milieu déficient en phosphate et en présence d'arsenic +V, les plantes (maïs, tomates, melons) sont capables de réduire l'arsenic +V et de le méthyler en MMAA et DMAA (**Molénat et al. 2000**).

Enfin, le taux d'absorption varie largement en fonction des espèces culturales et les teneurs dans les racines apparaissent plus importantes que dans les feuilles et dans les tiges.

### *I-5-2- Effets sur l'être humain*

Les hommes sont exposés à l'arsenic par quatre compartiments environnementaux que sont l'air, l'eau, les aliments et le sol (**Caussy 2003**). L'O.M.S. propose une dose journalière maximale admissible de 2 µg d'arsenic inorganique/kg avec un maximum de 150 µg/jour.

L'hyper-pigmentation et les kératoses sur les paumes des mains et les plantes des pieds sont caractéristiques d'une ingestion chronique. Ces symptômes s'accompagnent souvent de problèmes respiratoires et hépatiques. De plus, l'ingestion d'arsenic augmente les risques de cancer des poumons, du foie, de la vessie ou de la peau, entraîne des atteintes cardiovasculaires et peut être génotoxique (**Grossier et Ledrans 1999 ; Kaltreider et Hamilton 2001**).

### **I-6- Aspect réglementaire**

Etant donné le degré de toxicité de l'arsenic pour l'homme, les normes internationales relatives à l'arsenic dans les eaux de boissons sont sévères (**WHO 2006**). Les premières normes de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) relatives à la qualité de l'eau de boisson datant de 1958 fixaient une concentration de 200 µg/l comme concentration maximale admissible d'arsenic. En 1963, la norme fut révisée et ramena la concentration maximale admissible à 50 µg/l. En 1984, cette valeur a été maintenue comme «valeur guide» par l'OMS et de nombreux pays l'ont conservée comme norme nationale ou comme cible intermédiaire. Depuis 1994, l'arsenic inorganique est reconnu cancérigène et une valeur guide provisoire de 10 µg(As)/l a été établie.

Cette dernière valeur est définie comme une « valeur guide provisoire » car elle est conditionnée par les limites de détermination des appareils de mesure utilisés dans les laboratoires d'analyses.

## I- GENERALITES SUR L'ARSENIC

---

Les directives de l'OMS sont destinées à servir de base à l'élaboration de normes nationales, compte tenu des conditions environnementales (aspect géologique des régions étudiées), sociales, économiques et culturelles, locales ou nationales.

Parallèlement à cette directive de l'OMS, l'US EPA a fixé comme norme, en 2001, la valeur de 5 µg/l (**Brown et Ross 2002**). Cette proposition a pour but d'être davantage en adéquation avec la protection de la santé humaine et de protéger les consommateurs contre les effets à long terme dus à la présence d'arsenic dans les eaux de boisson.

De même et depuis janvier 2006, les États-Unis ont fixé la norme d'arsenic dans l'eau potable à 10 µg/l (**United States Environmental Protection Agency 2001**). De plus, il est indiqué dans le règlement que lorsqu'un système de distribution détecte de l'arsenic à des concentrations supérieures à 5 µg/l, le *consumer confidence report* doit fournir des informations supplémentaires.

La Communauté Européenne a aussi imposé 10 µg/l depuis 1998 (**European Council Directive 1998**). Au Canada, la CMA recommandée est de 10 µg/l (**Santé Canada 2006**).

## **II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA DEPOLLUTION DE L'ARSENIC DE L'EAU**

### II-1- Introduction

Il y a assez de recherche fondamentale et appliquée pour la réduction de la concentration de l'arsenic dans les eaux et dans les sols ou boues de traitement. Pour le traitement de l'eau, la partie qui nous concerne le plus, on peut classer les techniques de traitement en :

- Traitement chimique :
  - La coprécipitation (sels de fer ou d'aluminium, chaux, oxydes de manganèse...),
  - L'échange d'ions
  - L'élimination par les sels de fer ou d'aluminium (coagulation-floculation)
  - L'adsorption (alumine, sable de manganèse, oxydes de fer...)
    - Traitement membranaire : l'osmose inverse, nanofiltration, l'électrodialyse.
    - Traitement biologique

### II-2- Traitement chimique

#### - *La coprécipitation*

Cette technique piège l'arsenic au sein d'un précipité (d'un sel de fer, généralement), c'est une technique d'élimination de l'arsenic contraignante car elle nécessite un pré-traitement pour enlever les solides en suspension et son efficacité dépend de nombreux paramètres : la concentration en arsenic, l'abondance des autres ions dissous et le potentiel redox utilisé pour clarifier l'eau (**Meng et al. 2000 ; 2002**). De plus, l'élimination de l'arsenic à des concentrations inférieures à 10 µg/l n'a pas été démontrée par cette technique, la limite de solubilité des composés étant atteinte.

#### - *L'échange d'ions*

Une méthode simple de séparation et de rétention de l'arsenic (III) et (V) est l'échange d'ions (**Ficklin 1983**).

L'échangeur d'ion de type anionique fortement basique donne un bon rendement pour l'enlèvement de l'arsenic pentavalent seulement car l'arsenic trivalent est majoritairement non ionique et est peu enlevé (**Fox 1989**).

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

Une étude réalisée à l'aide d'une résine sélective a permis de démontrer que les ions chlorures n'affectent pas la capacité d'échange (**Guenegou et al. 1998**). Ceci permet l'usage de la technique d'échange d'ions pour un grand nombre d'eaux contaminées.

Cependant, l'utilisation est limitée pour les eaux riches en sulfate à cause de la compétition avec l'arsenic (**Sancha et al. 2000**) : les résines accaparent davantage les ions sulfates que les ions arsenic, et le fer peut rendre les résines inefficaces en s'y déposant (**Trinh Viet et Hiep 1995**). De plus, cette technique n'est pas utilisable en présence de fluorures (**Clifford et Lin 1991**) ou de nitrates (**Korngold et al. 2001**) pour les mêmes raisons. Les inconvénients de cette méthode sont principalement la nécessité de filtrer les échantillons pour éliminer les solides en suspension, le problème de détérioration du support et le devenir des déchets concentrés obtenus (**Korngold et al. 2001**). Par ailleurs, si l'eau considérée contient de l'arsenic organique, il y a un risque de sous-estimer la teneur en arsenic durant la mesure, il faut donc au préalable séparer l'arsenic inorganique et organique (**Pacey et Ford 1981 ; Miller et al. 2000**).

### *- La coagulation-floculation*

C'est une méthode simple dans laquelle des réactifs chimiques sont ajoutés à l'eau pour former des floccs piégeant l'arsenic, qui sont ensuite éliminés par sédimentation et filtration. L'adsorption se traduit par la formation de complexes de surface entre l'arséniate soluble et les sites actifs des hydroxydes formés.

Les coagulants à base de fer (III) sont toujours plus efficaces que ceux à base d'aluminium pour l'élimination de l'arsenic (V), et plus efficaces pour l'élimination de l'arsenic (III) à  $\text{pH} > 7,5$  (**Borho et Wilderer 1996 ; Gregor 2001 ; Thirunavukkarasu et al. 2001**). Ceci est dû aux constantes de dissociation (**Brewster et Lashinger 1992**) et à la stabilité des floccs (**McNeill et Edwards 1997**). Le rendement d'élimination de l'arsenic (V) dans la gamme de concentration de 0,1 à 1 mg As(V)/l approche 95 à 98%, la quantité résiduelle est cependant supérieure à 10  $\mu\text{g/l}$ .

Pour l'arsenic (III), le rendement d'élimination varie entre 50 et 60%; ceci s'explique par la capacité de liaison au fer (III) (**Borho et Wilderer 1996 ; Smedley et Kinniburgh 2002**). Ainsi, l'élimination de l'arsenic de l'eau par l'utilisation de sels de fer (III) nécessite au préalable l'oxydation complète de l'arsenic (III) (**Subramanian et al. 1997**).

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

Les inconvénients de ces méthodes chimiques sont qu'un dosage adéquat du coagulant est nécessaire pour éliminer les formes solubles de l'arsenic (**Sato et al. 2002**). D'autre part, les rendements d'élimination de l'arsenic sont affectés par la présence d'ions compétiteurs tels que  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ , qui perturbent le traitement en occupant directement les sites d'adsorption ou en créant une répulsion de charge, empêchant ainsi les arsénates de s'adsorber (**Brewster et Lashinger 1992 ; Meng et al. 2000 ; Meng et al. 2002**). De plus, ces méthodes produisent des boues non revalorisables (**Paige et al. 1996**).

### - *L'électrocoagulation*

L'efficacité de l'électrocoagulation-floculation sur l'élimination de l'arsenic a fait l'objet de nombreuses études (**Kumar et al. 2004; Parga et al. 2005 ; Hansen et al. 2006**).

**Balasubramanian et Madhavan (2001)**, ont obtenu des taux d'élimination d'arsenic de 90% et 100% pour des concentrations de 100 mg/l, pour une durée d'électrolyse de 12 heures et des densités de courant respectives de 0,50 et 1,25 A/dm<sup>2</sup>.

**Kumar et al. (2004)** ont comparé l'efficacité de trois matériaux constitutifs de l'électrode : l'aluminium, le fer et le titane. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une électrode de fer (près de 99%), alors qu'avec une électrode d'aluminium ou de titane, les rendements étaient respectivement de 37% et 58%. La concentration résiduelle d'arsenic obtenu avec les électrodes de fer est inférieur à 10 µg/l, ce qui représente un intérêt majeur en potabilisation et représente une meilleure performance qu'avec les procédés coagulation-floculation classiques.

**Henrik et al. (2006)** montrent les résultats d'électrocoagulation de solutions contenant l'arsenic. Le traitement de flux continu est constitué d'un réacteur d'électrocoagulation avec deux plaques parallèles de fer et un bassin de sédimentation.

Les résultats ont montré que le processus d'électrocoagulation d'une solution d'arsenic (V) de 100 mg/l pourrait diminuer la concentration d'arsenic à moins de 2 mg/l dans l'effluent avec une densité actuelle de 1,2 A/dm<sup>2</sup> et un temps de séjour d'autour de 9 min. Le débit du liquide est 3 l/h et la densité du courant est variée chaque 2 min.

Lors de l'augmentation de la densité du courant au-delà d'une valeur maximale, le processus d'électrocoagulation ne s'améliorerait pas d'une manière significative. Cela peut être probablement expliqué par la passivation de l'anode.

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

Les taux d'élimination de l'arsenic (V) sont les mêmes pour les procédés classiques de coagulation-floculation ou d'électrocoagulation-floculation (99%), mais en ce qui concerne l'arsenic (III), les rendements obtenus par électrocoagulation-floculation (99%) sont meilleurs que ceux obtenus par coagulation-floculation chimique (90 à 93%) (**Kumar et al. 2004**). Ceci s'expliquerait par les réactions d'adsorption et de co-précipitation qui s'opèrent avec les hydroxydes formés. Une augmentation de l'intensité entre 0,65 et 1,53 A/dm<sup>2</sup> engendre une augmentation de la cinétique d'élimination de l'arsenic, mais au-delà de 1,53 A/dm<sup>2</sup>, le rendement d'élimination de l'arsenic ne s'améliore pas (**Hansen et al. 2006**). Cet effet est attribué à une passivation à l'anode. Pour de plus faibles densité de courants (0,8 A/dm<sup>2</sup>), l'arsenic (V) est mieux éliminé que l'arsenic (III), respectivement 80% contre 8%.

### - *Adsorption/désorption*

L'adsorption/désorption apparaît comme un des processus majeurs relatifs au piégeage de l'arsenic. Cette technique constitue la base d'un grand nombre de méthodes de traitement afin d'abaisser les teneurs en arsenic dans les eaux conformément à la limite de 10 µg/l fixées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Les phases minérales susceptibles de piéger la forme oxydée de l'arsenic sont : les oxyhydroxydes métalliques (Fe, Al, Mn,...), l'alumine activée, les argiles et la matière organique. Cependant, les applications sont souvent limitées ; ainsi, l'utilisation d'alumine activée est limitée du fait de la compétition entre l'arsenic et les sulfate, chlorure, fluorure et orthophosphate (**Sancha et al. 2000**). L'utilisation du charbon actif en poudre quant à lui, nécessite de travailler en présence de fer (II) à pH acide et ce support ne peut être régénéré (**Huang et Fu 1984 ; Pattanayak et al. 2000**).

Dans certaines conditions, cette adsorption pourra être favorisée par la présence d'éléments chimiques tels que le calcium qui vont contribuer à augmenter la charge surfacique positive du minéral et donc l'adsorption de l'arsenic (espèces chargées négativement) : formation de ponts calciques.

#### ▪ *Argiles et sols*

Kaolinite, montmorillonite, illite sont les principales argiles étudiées en matière d'adsorption de l'arsenic. **Manning et Goldberg (1997)** ont étudié l'adsorption de l'arsenic (III et V) sur une kaolinite et sur une montmorillonite. Ils ont attribué l'adsorption de l'arsenic à une fixation sur les groupes aluminols (-AlOH) de surface.

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

**Goldberg et Glaubig (1988)** ont montré que l'adsorption des arsénates sur la kaolinite et sur la montmorillonite passait par un maximum d'adsorption entre pH 4 et 6.

**Frost et Griffin (1977)** ont démontré quant à eux que l'adsorption de l'arsénite sur la montmorillonite augmentait avec le pH, jusqu'à un maximum pour un pH voisin de 7.

Pour la kaolinite, l'adsorption de l'arsénite augmente régulièrement entre pH 4 et 9. **Frost et Griffin (1977)** montrent par ailleurs une adsorption préférentielle des arsénates sur la montmorillonite par rapport à la kaolinite.

Aux pH élevés, le carbonate de calcium (calcite) semble favoriser l'adsorption de l'arsenic par le sol. Lorsqu'un sol est traité afin d'en éliminer le carbonate de calcium, il en résulte une diminution du pic d'adsorption de l'arsenic correspondant au domaine d'action de la calcite.

- *L'alumine activée*

L'adsorption de l'arsenic sur l'alumine activée semble donner un très bon rendement. On arrive en général à maintenir la concentration en dessous de 50 µg/l, et la plupart du temps inférieure à 10 µg/l (**Fox 1989 ; Trinh Viet et Hiep 1995**), même à des concentrations de 500 µg/l dans l'eau d'arrivée. Le fer et le sulfate dans l'eau diminuent l'efficacité du traitement et doivent être enlevés en amont du système. Ici aussi, la cartouche d'alumine usagée est concentrée en arsenic, et doit être changée à intervalles réguliers.

Un réacteur mixte fer-calcium a aussi été réalisé, chacun de ces éléments correspondant à une colonne distincte contenant soit de la sidérite  $\text{FeCO}_3$  soit du calcaire  $\text{CaCO}_3$  (**Wang et Reardon 2001**). Il apparaît que la majorité de l'arsenic est éliminé par le fer, et que la percolation de fer dans la deuxième colonne joue le rôle d'un second piège pour l'arsenic.

Cependant, ce système nécessite la présence d'oxydants pour générer la formation d'(oxy)hydroxydes de fer (III) permettant l'élimination de l'arsenic. Il est à souligner qu'il y a de plus une libération d'ions calcium dans l'effluent.

**Tony Sarvender et Pant (2004)** ont fait une étude sur l'équilibre, la cinétique et démonstration thermodynamique pour l'adsorption de l'arsenic (III) sur l'alumine activée, les résultats obtenus montrent que la cinétique de l'élimination de cette espèce est rapide au bout de 6 heures dans un milieu neutre.

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

D'autres composés mixtes ont aussi été étudiés, comme un sable recouvert d'oxydes de fer et de manganèse (**Chakravarty et al. 2002**). Les expériences menées avec ce support montrent l'adsorption forte de l'arsenic (III et V) à un pH voisin de 6. De plus, les essais de désorption mettent en évidence l'impossibilité de désorber l'arsenic fixé, même avec de fortes variations de pH, ce qui en fait un support stable. La présence de cations bivalents dans l'eau à traiter favorise l'adsorption d'arsenic en augmentant la charge de surface du sable. Par ailleurs, il n'y a aucun relargage de manganèse.

**Soner et al. (2002)**, ont étudié l'élimination de l'arsenic sur une boue rouge traitée thermiquement et chimiquement par un acide. Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption de la boue rouge peut être augmentée par un traitement acide, la gamme optimale de pH a été fixée de 5,8 à 7,5 pour l'arsenic (III) et de 1,8 à 3,5 pour l'arsenic (V), l'efficacité de l'adsorption est d'environ 87,54% et 96,52% respectivement, le temps de contact est fixé à 1 heure et à une température de 25°C.

**Lenoble et al. (2002)** ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur des matériaux simples tels que la goethite et l'hydroxyde de fer et sur des matériaux plus complexes tels que des colonnes d'argiles traitées avec du titane, du fer et de l'aluminium. L'étude de l'élimination de l'arsenic a été faite en fonction du pH qui montre que le milieu acide (pH = 4,5) favorise l'adsorption de l'arsenic. La capacité d'adsorption sur l'hydroxyde de fer est plus élevée par rapport aux autres adsorbants. Des essais de désorption ont été réalisés, les argiles pontées avec le fer et le titane ont donné une désorption plus de 96% pour le premier et 40% pour le deuxième, cependant la désorption de l'hydroxyde de fer n'a pas donné des résultats spectaculaires.

**Gupta et al. (2005)** ont travaillé sur l'élimination de l'arsenic des solutions aqueuses par adsorption sur sable recouvert de l'oxyde de fer, les résultats trouvés sont comparés avec le sable brut, la capacité d'adsorption sur le sable recouvert avec l'oxyde de fer est plus élevée par rapport à l'adsorption sur sable brut (28,57 µg/g contre 5,63 µg/g) à pH = 7,5 pendant un temps de contact de 2 heures. Les mêmes auteurs ont réalisé l'adsorption de l'arsenic sur des colonnes remplies avec du sable recouvert de l'oxyde de fer pour une concentration initiale de 400 µg/l et à pH = 7,5 en fonction du temps de contact, la hauteur du lit, le débit, etc. Les

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

résultats obtenus montrent qu'à un débit de 4 ml/min, un maximum d'adsorption est atteint 94 % pendant 2 heures de contact.

**Nguyen et al. (2006)**, ont fait des technologies de traitement spécifiques pour l'élimination de l'arsenic de l'eau en 2006. Trois techniques ont été évaluées : les résultats des expériences cinétiques ont prouvé que le sable traité par le fer (IOCS-2) peut éliminer plus de 90% de l'arsenic des solutions aqueuses de concentration initiale de 260 µg/l à différentes valeurs de pH : 6,7 et 8. Le second matériau est du ponce enduit par le fer (IOCSp) se sont avérés avoir une capacité d'adsorption élevée pour la rétention de l'arsenic (III et V), elle est de l'ordre de 160 µg/g pendant un temps de contact de 9 heures. La troisième technique est la nanofiltration à basse pression qui a enlevé plus de 94% pour un effluent contenant 440 µg/l d'arsenic, la pression appliquée est entre 85 et 500 kPa.

**Weifang Chen et al. (2007)** ont étudié l'élimination de l'arsenic sur charbon actif traité avec le fer. Les espèces oxyanioniques d'arsenic comme arséniate et arsénite sont adsorbées à la surface de l'oxyhydroxide de fer en formant des complexes avec les sites superficiels. Le but de leur études est de charger autant de fer dans les pores du charbon que possible et rendent tant de fer pour être disponible pour l'adsorption de l'arsenic ; la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) est de l'ordre de 30 mg/g.

### II-3- Traitement membranaire

L'utilisation de techniques membranaires comme l'osmose inverse ou la nanofiltration permet d'obtenir une concentration en arsenic résiduelle très faible mais nécessite un préconditionnement de l'eau à traiter (**Sancha et al. 2000**) et pose des problèmes de régénération (**Clifford et Lin 1991**).

#### *- L'osmose inverse*

L'osmose inverse est une méthode efficace pour réduire l'ensemble des contaminants inorganiques, surtout s'il s'agit d'une membrane composite polyamide. C'est le procédé le plus couramment utilisé pour réduire la concentration d'arsenic de l'eau potable. « Les équipements sont bien connus et les fournisseurs acquièrent une bonne expertise. Depuis les cinq dernières années, la fabrication des membranes s'améliore considérablement pour produire des membranes plus performantes et plus résistantes » (**Trinh Viet et Hiep 1995**).

## II- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC

Si l'eau contient du fer, il est préférable pour ne pas user la membrane prématurément d'installer un appareil pour l'éliminer.

Le système d'osmose inverse se compose normalement d'un filtre à particules suivi par un filtre à charbon activé (optionnel), le module d'osmose inverse proprement dit, un réservoir d'eau, un dernier filtre à charbon activé, et un robinet installé sur l'évier ou le lavabo.

Les systèmes d'osmose inverse installés sous l'évier fonctionnent efficacement à une pression de 276 à 483 kPa; une plus grande pression améliore l'efficacité du système. Il fournit typiquement entre 11 et 19 litres d'eau potable par jour, et il rejette à l'égout 10 fois plus d'eau qu'il n'en fournit.

En effet, l'efficacité de l'osmose dépend essentiellement du type de membrane utilisé, comme le montre le **tableau 4**.

**Tableau 4** : Taux moyen d'enlèvement des deux formes d'arsenic selon le type de membrane

<b>Contaminant</b>	<b>Membrane d'acétate de cellulose (% d'enlèvement)</b>	<b>Membrane composite à peau mince (% d'enlèvement)</b>
<b>Arsenic (III)</b>	37	68
<b>Arsenic (V)</b>	89	96

L'arsenic trivalent, le plus toxique, est peu enlevé par la membrane d'acétate de cellulose. Des résultats d'essais pilote effectués à Eugene, Oregon et à Fairbanks, Alaska semblent corroborer ces données. Deux unités avec membrane d'acétate de cellulose ont été installées et suivies pendant 4 ans; l'enlèvement était d'environ 50% et était erratique (**Fox 1989**).

Il importe donc de s'assurer que le système d'osmose inverse a une membrane composite. Avec un entretien approprié des préfiltres, la membrane devrait être changée à tous les 2 à 4 ans pour la membrane composite. Un avantage du système d'osmose inversée sur l'alumine activée et l'échangeur d'ion est que l'arsenic est au fur et à mesure rejeté dans l'égout à concentration relativement faible plutôt que de s'accumuler sur l'alumine ou la résine (**Rozelle Lee 1987**).

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

### - *La nanofiltration*

La nanofiltration permet d'éliminer directement l'arsenic. Des taux d'élimination de l'arsenic (V) entre 90 - 95% ont été obtenus (**Urase et al. 1998; Kang et al. 2000; Oh et al. 2000 et 2004; Vrijenhoek et Waypa 2000; Sato et al. 2002**). Une étude de **Sato et al. (2002)** a démontré que pour une concentration en arsenic (III) de 50 µg/l dans l'eau brute, des taux d'élimination de 75% avaient été atteints par nanofiltration.

### - *L'électrodialyse*

L'électrodialyse est utilisée pour le dessalement d'eau de mer ainsi que pour le traitement des sous-produits d'eaux industrielles (agroalimentaire, traitement de surface...). Dans le cas de l'élimination de l'arsenic, cette technique a fait l'objet de peu d'études. L'efficacité d'élimination peut atteindre 95% et la concentration finale peut être inférieure à 3 µg/l (**Kartinen et Martin 1995 ; Mondal et al. 2006**). Cette technique permet d'obtenir une eau de très bonne qualité en sortie de traitement : tous les micropolluants (pesticides, métaux lourds, détergents) ainsi que les bactéries et virus peuvent être éliminés.

## II-4- Traitement biologique

Les traitements biologiques d'élimination de l'arsenic sont de deux ordres :

- Procédés de traitement indirect c'est-à-dire que l'arsenic est piégé sur des oxydes de fer et/ou de manganèse dont la précipitation est catalysée par les bactéries ;
- Procédés de traitement direct où les bactéries vont oxyder ou réduire l'arsenic.

### - *Procédé « BASR » (EPA 2002a et 2002b).*

La société « Applied Biosciences » a développé un procédé biologique d'élimination de l'arsenic. Il est capable d'éliminer l'arsenic jusqu'à une concentration inférieure à 0,05 mg/l avec un temps de rétention de l'ordre de 5 heures et à un faible coût.

Ce procédé utilise les bactéries anaérobies sulfato-réductrices (BSR) et des bactéries arsenic réductrices (BAR), actives à des pH proches de la neutralité, qui vont précipiter l'arsenic en solution sous forme de complexes sulfurés arséniés insolubles :

- Les BSR réduisent les sulfates en sulfures ;
- Les BAR réduisent l'arséniate en arsénite qui va précipiter sous forme de sulfures arséniés.

## II- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC

Il s'agit d'un traitement ex-situ, de pompage et traitement (pump and treat). Les eaux ou effluents contaminés sont pompés à travers un réacteur à lit-fixé et les précipités sulfurés d'arsenic s'accumulent dans la matrice. Lorsque la colonne est saturée, un « stripping » (décapage) est réalisé et les précipités d'arsenic sont éliminés de la solution par les techniques de séparation solide/liquide conventionnelles.

### *- Élimination de l'arsénite en bioréacteur à lit-fixé*

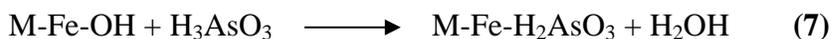
Le procédé de traitement est basé sur les propriétés de certaines bactéries (*Gallionella* et *Leptothrix*) naturellement présentes dans les eaux contaminées à oxyder le fer et le manganèse solubles. L'arsenic est éliminé par adsorption sur les oxydes de fer et de manganèse ainsi formés. Dans les conditions expérimentales définies ci-après (oxygène dissous : 2,7 mg/l, potentiel rédox : 280 - 290 mV, pH = 7,2, concentration initiale en fer de 2,8 mg/l), de l'ordre de 80% de l'arsenic est éliminé (**Katsoyiannis et al. 2002**).

Ce traitement présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes de traitement physico-chimiques :

- Il ne nécessite pas l'addition d'autres produits chimiques pour oxyder et éliminer l'arsénite ;
- Il ne nécessite pas un suivi constant comme dans le cas des autres procédés d'adsorption ;
- Il permet l'élimination conjointe de plusieurs polluants inorganiques comme le fer, le manganèse et l'arsenic.

### *- Procédé de traitement biologique des eaux souterraines contaminées par l'arsenic (mis au point par SAUR UK)*

Il s'agit d'une élimination indirecte de l'arsenic par les bactéries oxydantes du fer. En conditions optimales de pH, température et concentrations en oxygène, l'eau souterraine est pompée à travers un filtre à sable qui sera colonisé par les bactéries endogènes oxydantes du fer. L'arsénite va se fixer (par coprécipitation ou bien adsorption) sur les oxydes de fer produits lors de l'activité bactérienne :



- A des concentrations élevées en fer (10 mg/l), plus de 90% de l'arsenic est éliminé. Avec une concentration initiale en arsenic de 75 µg/l, la concentration finale en sortie de réacteur est inférieure à 10 µg/l. De plus, le fer est complètement éliminé ;

## II- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC

---

- A des concentrations en fer plus faibles (1,5 mg/l), seulement 40% de l'arsenic est éliminé. Pour une élimination complète de l'arsenic, la concentration initiale en fer doit être supérieure à 5 mg/l. Dans le cas où les eaux contaminées contiendraient peu de fer, il sera nécessaire de rajouter une source de fer exogène (sous forme de sulfate ferreux).

### *- Procédé d'oxydation biologique de l'arsenic*

Un brevet relatif à l'élimination de l'arsenic sous forme arsenic (III) par oxydation biologique via une population bactérienne CAsO1 a été déposé par le **BRGM (2000)**. Contrairement aux autres procédés, la population bactérienne isolée par le BRGM oxyde directement l'arsenic (III) en arsenic (V) en réacteurs à lit-fixé. Ce consortium microbien est capable d'oxyder l'arsenic en utilisant le CO<sub>2</sub> comme source de carbone, l'arsénite comme donneur d'électron et l'oxygène comme accepteur d'électron. Cette population est capable d'oxyder l'arsénite jusqu'à une concentration de 1 g/l, dans une gamme de pH allant de 3 à 8 (optimum de pH compris entre 6 et 7). En réacteur à lit fixé (support minéral : pouzzolane), la population CAsO1 est capable d'oxyder l'arsénite (concentration initiale de 100 mg/l) à une vitesse de 160 mg/l.h<sup>-1</sup> avec un temps de séjour de 1 heure (pH = 6,5 - 7) (**Battaglia-Brunet et al. 2002**).

Ce traitement biologique d'effluents arséniés présente des avantages par rapport aux traitements physico-chimiques : il est autotrophe, nécessite un faible apport en nutriments, oxydation dans un grand intervalle de pH, de température et de concentration en arsenic.

### **III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF**

#### III-1- Généralités sur le charbon actif

##### III-1-1- Définition d'un charbon actif (Anundo Polania 1986 ; Bouanga 1986 ; Pavie 1987).

Parmi les différentes formes de carbone, il en existe seulement deux qui soient cristallines, le diamant et le graphite. Les autres espèces : noire de carbone, charbon actif et coques sont amorphes et possèdent des propriétés adsorbantes.

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) donne la définition suivante pour le charbon actif : « c'est un produit carboné noir insoluble, sans odeur ni saveur, doté d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ».

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode et de phénol, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité, etc), d'après leurs origine organique ou minérale (bitume, tourbe, noix de coco, noyaux de dattes, lignite, etc) ou d'après leurs aspect commercial (en poudre : CAP ou en grain : CAG) ; le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 1 à 5 mm, le CAP est composé de particule de 1 à 4 microns.

Les charbons actifs issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne, ils sont en conséquence appelés adsorbants.

##### III-1-2- Origine et fabrication du charbon actif

- *Origine* : d'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales (os) ou végétales (coques de noix de coco, tourbe, houille, etc) (**Anundo Polania 1986 ; Bouanga 1986**) ; les charbons actifs issus de ces derniers produits sont le plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire.
- *Fabrication* : la préparation du charbon actif comprend deux étapes :
  - ✓ La carbonisation (ou pyrolyse) : est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (entre 400 et 600°C) sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéroéléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz ainsi que la formation d'un produit carboné solide de structure poreuse.

Dans la pyrolyse, il existe une série de facteurs externes et internes (**Tableau 5**) qui vont influencer le processus.

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

**Tableau 5:** Facteurs influençant le processus de pyrolyse

<b>Variables externes (propres à toutes les pyrolyses)</b>	<b>Variables internes (propres au matériau)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vitesse de chauffage (°C/min)</li> <li>▪ Température finale (°C)</li> <li>▪ Temps de maintien (h ou min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Décomposition thermique des composants chimiques (°C)</li> <li>▪ Conductivité thermique (<math>Jm^{-1}S^{-1}°C^{-1}</math>) : taille des particules</li> <li>▪ Traitements préalables réalisés dans le matériau original</li> </ul>

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage, et par la température finale. Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu de composés volatiles et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale (**Soltes et Elder 1981**). Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente. La température finale détermine la perte de masse (**Byrne et Nagle 1997**) et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient de compte des trois paramètres suivants :

- 1- il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.
  - 2- la température finale minimale pour des matériaux végétaux, est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
  - 3- Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau (**Byrne et Nagle 1997; Fernandez et al. 2001**). La valeur de la conductivité thermique est directement liée à la taille de la particule. En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question.
- ✓ L'activation : est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à haute température (850 – 1100°C), de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse, indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off »

$$\text{Burn-off \%} = [(masse\ initiale - masse\ finale) / masse\ initiale] \cdot 100 \quad (8)$$

Le taux de burn-off augmente avec la durée de la réaction d'activation.

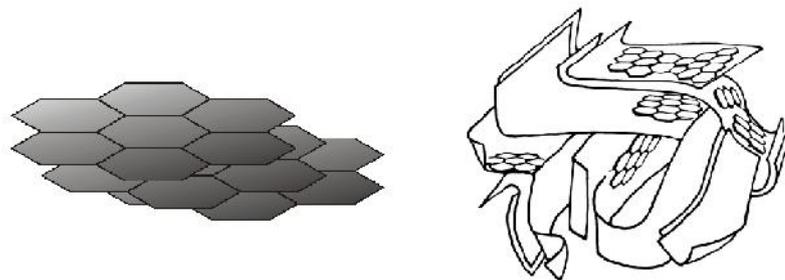
L'étape d'activation peut faire appel soit à des moyens thermiques soit à des moyens chimiques. Le procédé thermique consiste généralement en une oxydation ménagée à 1000°C dans une atmosphère, dont le pouvoir oxydant est réduit par injection de gaz carbonique ou vapeur d'eau.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention de charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et / ou deshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, etc), le matériau est ensuite pyrolysé entre 400 et 800°C, lavé et séché. Le charbon actif est obtenu ainsi en une seule étape.

#### III-1-3- Structure et texture du charbon actif

- Structure du charbon actif : (Gaid 1981 ; Anundo Polania 1986 ; Beaudry 1984)

La structure et la nature chimique d'un charbon activé, évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température, facilite le réarrangement de la matière organique, et conduit à une structure poreuse. Ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores, et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés, est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone » (Figure 5).



**Figure 5:** Représentation de la microstructure d'un charbon actif (Bansal et al. 1988).

- Texture

La texture du charbon actif est définie par la figure géométrique que constitue l'arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Diverses techniques permettent d'analyser la texture du charbon actif et des

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

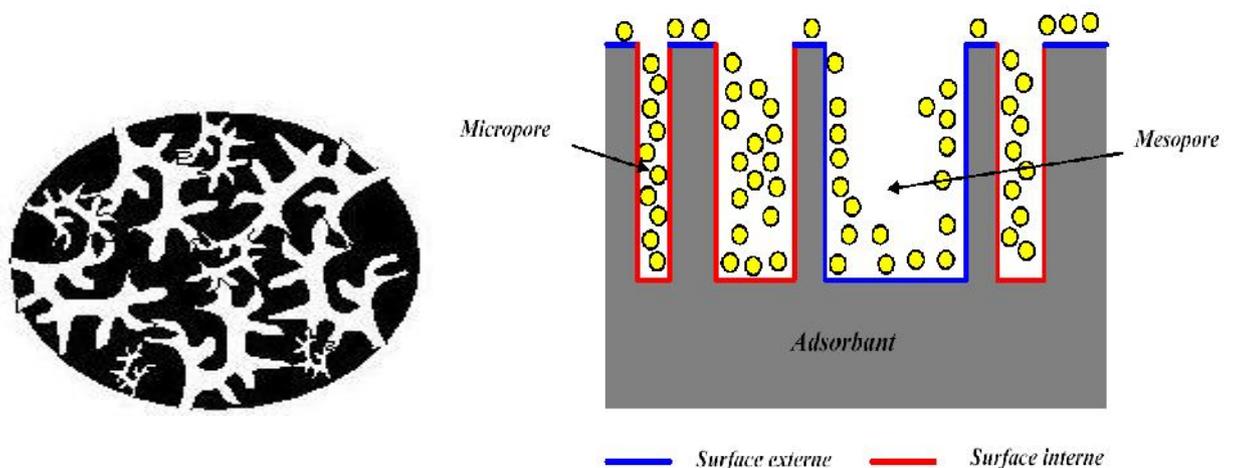
solides poreux en général, on cite : la chromatographie gaz – solide, les rayons X, la microscopie électronique, la porosimétrie au mercure, etc.

On rend compte de cette texture par deux paramètres : la surface spécifique et la distribution poreuse.

La surface spécifique ou aire massique, est la surface développée par le charbon actif qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon ( $m^2/g$ ).

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leurs volumes massiques ( $cm^3/g$ ), leurs rayons ( $A^\circ$ ) et leurs surfaces ( $cm^2$ ). Ils sont généralement classés en trois catégories :

- Les micropores : ils ont des rayons de 5 à 20  $A^\circ$ , des volumes poreux de 0,2 à 0,6  $cm^3/g$  et des surfaces spécifiques de 600 à 1500  $m^2/g$ . Ces micropores représentent généralement 90 à 95% de la surface spécifique totale du charbon actif, et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- Les mésopores ou pores de transition : ils ont des rayons de 20 à 200  $A^\circ$ , des volumes poreux de 0,02 à 0,1  $cm^3/g$ , des surfaces spécifiques de 20 à 70  $m^2/g$  et constituent en moyenne 5% de la surface totale.
- Les macropores : ils ont des rayons de 200 à 2000  $A^\circ$ , certains jusqu'à 20000  $A^\circ$ , des volumes poreux de 0,2 à 0,8  $cm^3/g$  et des surfaces spécifiques faibles comprises entre 0,5 et 2  $m^2/g$ . Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et les micropores (**Figure 6**).



**Figure 6:** Vue schématique d'un grain de charbon actif (Slasli 2002).

#### *III-1-4- Fonctions superficielles*

Les analyses effectuées en Infra-rouge, R.M.N., les mesures calorimétriques etc., montrent que la surface du charbon actif présente des fonctions superficielles dont la majorité comporte l'élément oxygène, d'où le nom d'oxyde de surface qui leur est donné. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres (**Bansal et al. 1988**).

Les sites de type acide (**Figure 7**) sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph- (C=O-O-O=C)), éther (Ph-(O)-Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse, et augmentent la densité de charge négative à la surface (**Bansal et al. 1988 ; Leon y Leon et al. 1992**).

Les sites basiques (**Figure 8**) sont essentiellement du type de Lewis, associés à des régions riches en électron situées aux plans basaux. Parmi ces oxydes basiques, on trouve le chromène et pyrone proposés respectivement par (**Garten et Weiss 1957a ; Boehm et Voll 1970 ; Voll et Boehm 1971**).

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

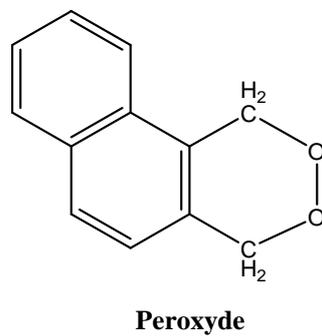
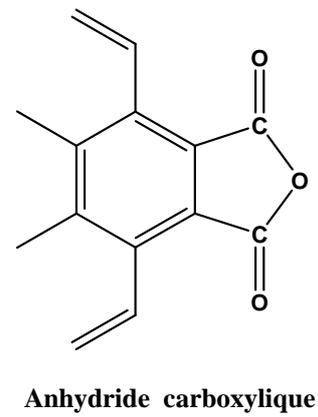
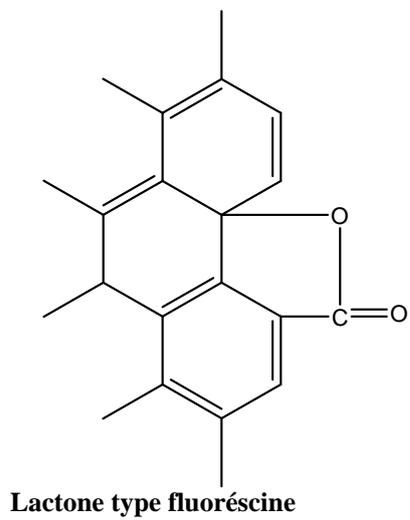
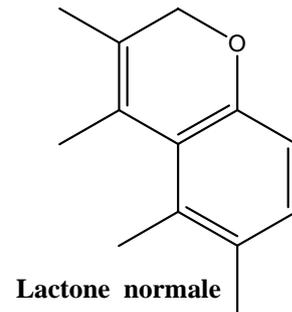
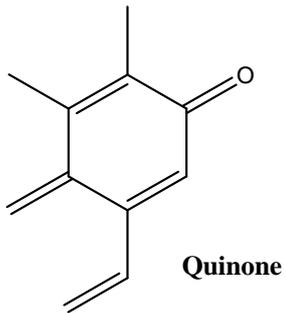
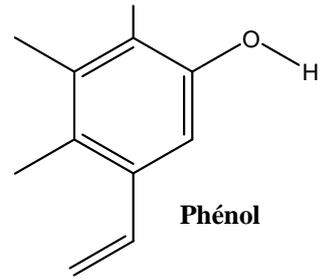
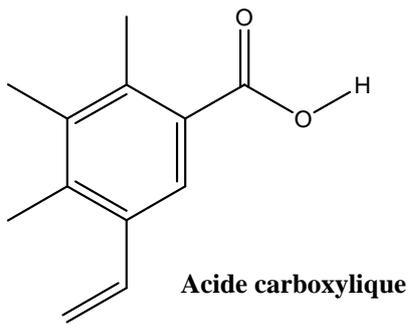
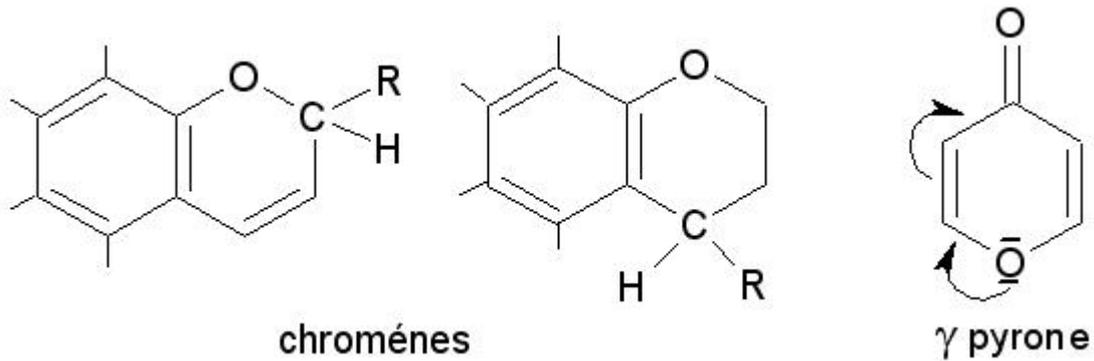


Figure 7: Fonctions superficielles à caractère acide (Mattson et Mark 1971).



**Figure 8 :** Fonctions superficielles à caractères basiques (Anundo Polania 1986)

Les études électrocinétiques montrent que les charbons traités à basse température ( $T < 500^\circ\text{C}$ ) ont un potentiel de surface négatif, tandis que les autres ont un potentiel de surface positif (Boehm et al. 1964 ; Boehm 1966 ; Snoeyink et al. 1967 ; Cookson 1975).

#### III-1-5- Régénération du charbon actif

La saturation de la surface d'un charbon actif par adsorption d'un soluté limite sa durée d'utilisation. Il est possible alors : soit de le remplacer ou le traiter par l'un des procédés de régénération (thermique, chimique, biologique ou électrochimique) pour lui redonner tout ou partie de sa capacité d'adsorption. La régénération constitue une partie importante des coûts d'exploitation des procédés d'épuration par charbon actif.

- **Régénération thermique:** En général, la régénération thermique s'effectue, en deux étapes, à savoir la carbonisation puis l'activation. On peut chauffer le charbon dans des fours (Séminaire de Gruttée 1981) ou par infrarouge (Van Vliet et Venter 1985). Le charbon régénéré thermiquement présente des propriétés légèrement différentes du charbon originel ; la taille des grains, la microporosité et la densité apparente, subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendre augmente (Lemarchand 1981). Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante, et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte de masse par cycle de régénération (Eckenfelder 1982 ; Hradil et al. 1991). La régénération thermique est certainement le procédé qui donne la meilleure qualité de charbon, mais elle est grosse consommatrice d'énergie, c'est pourquoi d'autres procédés plus économiques sont également utilisés.

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

---

- Régénération chimique : elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Les solvants organiques les plus utilisés sont: l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ), le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), etc. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée. Les travaux de **Martin et al. (1982)** ont permis de montrer que les solvants organiques, sont généralement plus efficaces que les composées inorganiques oxydants, que la régénération est d'autant plus efficace que l'adsorbat est de grande taille et le régénérant de petite taille. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique, les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 0,5% de la masse traitée (**Séminaire de Gruttée 1981**). Toutefois, l'utilisation fréquente de réactifs chimiques pose le problème des éluats pollués par la substance extraite du charbon actif régénéré.
- Régénération biologique : la régénération biologique ou biorégénération utilise les bactéries pour éliminer les substances polluantes biodégradables adsorbées à la surface du charbon actif. Le charbon actif pollué est placé dans un récipient alimenté par un fluide bactérien contenant les nutriments, nécessaires à l'activité bactérienne. Après destruction de polluants le charbon actif, est lavé avant utilisation. Les avantages de la régénération biologique sont doubles: d'une part, elle évite les transferts de pollution, d'autre part, les économies d'énergie réalisées, et les faibles pertes de masse de charbon sont économiquement intéressantes. Cependant, la biorégénération demande à être améliorée car la régénération n'est que partielle, lente et spécifique. Ainsi **Speitel et Digiano (1987)** ont éliminé 8 à 15% de phénol et 5 à 22% de paranitrophénol, pendant une période de 10 jours pour une concentration en produit de 20 à 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ .
- Régénération électrochimique : consiste à éliminer les substances polluantes ayant saturé un charbon actif par l'application sur ce dernier d'un potentiel électrique en présence d'électrolyte conducteur. Le charbon, placé dans une colonne, est porté à un potentiel anodique ou cathodique. La nature de l'électrolyte et sa concentration, les valeurs du courant électrique et du temps d'application du potentiel, le pH, jouent un rôle important dans la variation du taux de régénération.

#### **III-1-6- Applications du charbon actif (Lemarchand 1981 ; Fiche technique des charbons actifs "Darco" 1985)**

L'utilisation du charbon pour un usage autre que celui de combustible est très ancienne: un papyrus daté de 1550 av J.C. signale une application médicale du charbon actif. Pendant la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale, le charbon actif a été utilisé dans les cartouches de masques à gaz. Son emploi s'est ensuite diversifié à différents domaines comme:

- traitement des eaux potables et résiduaires
- purification de produits industriels: le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- conditionnement d'air: le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Filtres à cigarette: les charbons à base de ouille ou de noix de coco sont utilisés dans la fabrication du filtre à cigarette; ces derniers éliminent une partie des gazes toxiques contenus dans la fumée des cigarettes.
- Récupération des vapeurs d'essence: les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- Synthèse chimique et craquage catalytique: le charbon actif peut agir comme catalyseur ou comme support des catalyseurs à base de métaux précieux.
- Support bactérien: ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie aux traitements des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées. Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien (**Weber 1978 ; Gaid et Martin 1979**) montrent que:
  - Le charbon actif possède une texture idéale pour le développement bactérien.
  - Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif; plusieurs sortes de bactéries sont observées (généralement des bactéries ciliées). Ces dernières appartiennent pour la plupart à la famille des entérobactéries (Gram négatif); il n'y a pas d'explication satisfaisante, à cette présence de bactéries Gram négatif plutôt que Gram positif (**Séminaire de Gruttée 1981**).

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.

#### III-2- Adsorption sur charbon actif

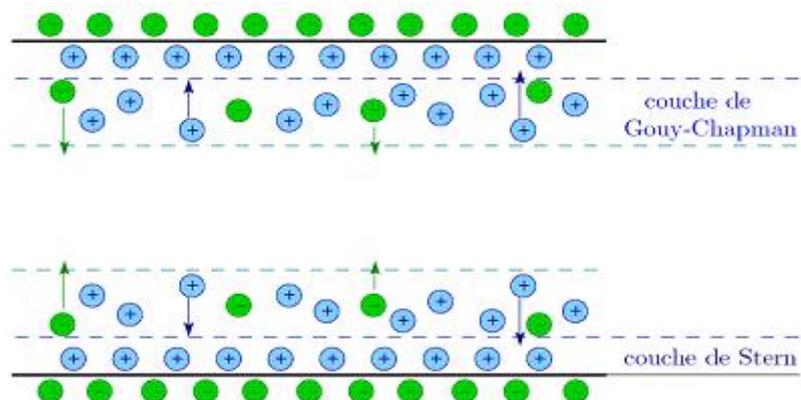
L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le support solide est l'adsorbant, tandis que le composé adsorbé est appelé adsorbat. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La concentration du soluté adsorbé, est donc liée à la concentration résiduelle du soluté. L'adsorption peut être effectuée avec charbon actif en poudre qui est mélangé, floculé et décanté avec l'eau à traiter ou avec du charbon en grains de maille de 40 à 80 mm disposé dans des colonnes ou avec des lits fluidisés à contre courant.

##### III-2-1- Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

##### III-2-1 -1- L'adsorption physique (*physisorption*) :

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté (**Sposito 1989**). Les cations et les anions peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbés par la surface du solide. Les ions interagissent soit dans la double couche diffuse soit dans la couche de Stern. Le modèle de la double couche est schématisé dans la **figure 9**.



**Figure 9** : Représentation graphique de la théorie de la double couche  
(Arris 2008)

- *L'adsorption physique non spécifique*

On parle d'adsorption non spécifique lorsque des ions, qualifiés d'ions indifférents, réagissent dans la couche diffuse, en jouant simplement le rôle d'ions compensateurs de charges sans que leur propre charge ne soit conférée à la surface de la particule solide (**Espiau 1994**). Dans ce cas, les ions sont principalement retenus par des forces électrostatiques (liaisons de Coulomb).

- *L'adsorption physique spécifique*

L'adsorption spécifique fait référence au cas où les ions sont adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique. Les ions mis en jeu sont généralement désignés par le terme d'ions spécifiques. Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) (**Yong et al. 1992**). L'adsorption physique spécifique a lieu dans la couche dense de la double couche de Gouy-Stern, les forces de Vander Waals (énergie de l'ordre de 4 à 8 kJ/mol) prédominent, à cause de la surface de contact plus importante.

#### *III-2-1-2 Adsorption chimique (chimisorption)*

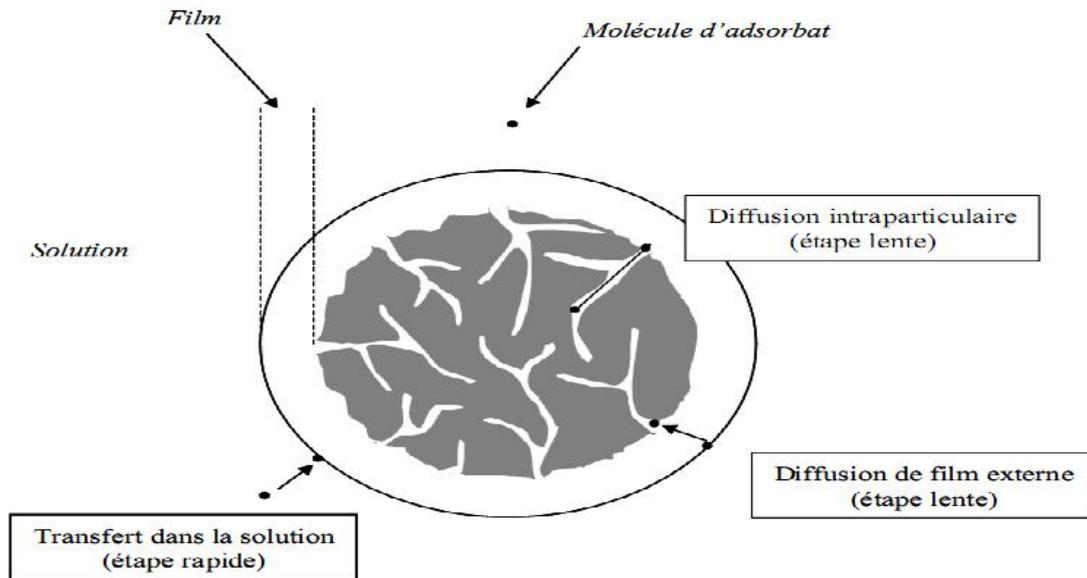
Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mol (~20 kJ/mol dans le cas d'adsorption physique). Elle consiste en l'établissement soit d'une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou accepteur d'électrons ; soit d'une liaison covalente (**Boyd et al. 1947 ; Bemnowska et al. 2003**).

#### *III-2-2- Mécanisme d'adsorption (Boucif 2009)*

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- Diffusion des molécules de l'adsorbat au travers du film liquide entourant les particules de charbon actif.
- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.

Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes.



**Figure 10:** Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif  
(Knappe et Snoeyink 1995)

#### III-2-3- Modèles d'adsorption

A l'heure actuelle, il n'existe pas de théorie générale, permettant d'expliquer le phénomène d'adsorption. Toutefois, plusieurs modèles partiels ont été proposés par différents auteurs pour des conditions statiques ou dynamiques.

##### III-2-3-1- Etude de l'adsorption en statique

Les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes donnant la quantité de gaz ou de soluté adsorbé en fonction, soit de la pression relative de gaz, soit de la concentration des solutés. Pour les études en phase gazeuse six types d'isothermes ont été proposés (**Figure 11**). Le type d'isotherme obtenu, permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant (**Jankowska et al. 1991**).

L'isotherme de type I est typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation, lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme est souvent appelée isotherme de Langmuir.

L'isotherme de type II, au contraire, correspond en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

L'isotherme de type III reflète un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant, et des interactions adsorbât-adsorbât relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de

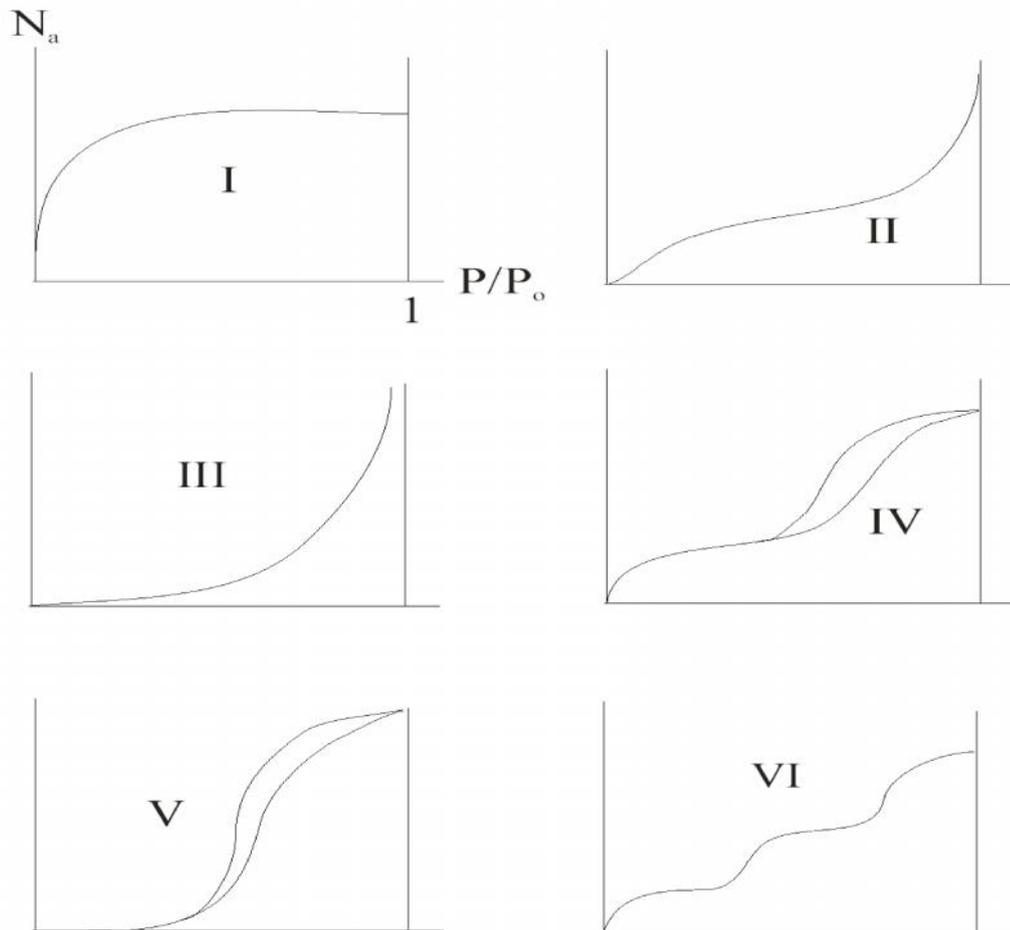
### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène (Stoekli et al. 1994 ; Carrasco-Marín et al. 1997).

L'isotherme de type V reflète aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption, reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

L'isotherme de type VI présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.



**Figure 11:** Classification des isothermes d'adsorption (Stoekli et al. 1994 ; Carrasco-Marín et al. 1997).

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles, les plus couramment utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich.

- Modèle de Langmuir (1915)

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Il a défini l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules, arrivant à la surface et celles quittant la surface. Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation (9), est applicable à l'adsorption monomoléculaire:

$$Q_e = x/m = Q_0 \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (9)$$

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

$Q_0$  : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche monomoléculaire en surface (mg/g)

$x$  : .quantité d'adsorbat (mg)

$m$  : masse de charbon actif (g)

$b$ : constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

$C_e$  : concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse (mg/l).

La représentation graphique de l'équation (9) donne :

$$1/Q_e = 1/Q_0 + 1/bQ_0 C_e \quad (10)$$

$1/Q_e = f(1/C_e)$  est une droite de pente  $1/b \cdot Q_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_0$ .

- Modèle de Freundlich (1906)

Ce modèle établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$Q = x/m = K \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

$C_e$  : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l)

$K, n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerné

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln Q = \ln x/m = \ln (K C_e^{1/n}) = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (12)$$

C'est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K$

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Des valeurs élevées de K et 1/n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, de faibles valeurs, indiquent une faible adsorption du soluté.

- Modèle cinétique de Bohart, Adams et Thomas (1920)

Les cinétiques d'adsorption peuvent être modélisées par une relation mathématique dont la plus utilisée est celle de Bohart Adams et Thomas :

$$dQ/dt = K_1.C.(Q_m-Q)-K_2.Q \quad (13)$$

Où t: temps (s)

Q: quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C : concentration de polluant gazeux (mg/m<sup>3</sup>)

Q<sub>m</sub>: capacité maximale d'adsorption (capacité de fixation à saturation de la monocouche (mg/g)

K<sub>1</sub> : constante de vitesse de la réaction d'adsorption (m<sup>3</sup>/mg.s)

K<sub>2</sub> : constante de vitesse de la réaction de désorption (s<sup>-1</sup>)

- Equation d'Elovich (1962)

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; à l'équilibre, nous arrivons à :

$$Q_e/Q_m = K_e C_e \exp(-Q_e/Q_m) \quad (14)$$

Q<sub>e</sub> : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q<sub>m</sub>: capacité maximale d'adsorption (mg/g)

K<sub>e</sub> : constante de l'équilibre d'adsorption : adsorbat-adsorbant (l/mg)

C<sub>e</sub> : concentration à l'équilibre (mg/l)

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln Q_e/C_e = \ln K_e (Q_m - Q_e/Q_m) \quad (15)$$

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente -1/Q<sub>m</sub> et d'ordonnée à l'origine égale à ln K<sub>e</sub> Q<sub>m</sub>

- Equation de Tempkin (1998)

L'utilisation du modèle de Tempkin, permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Tempkin suppose une décroissance

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer aux effets dus à l'hétérogénéité de la surface. L'équation de Tempkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique. Elle est donnée par la relation :

$$= RT/ Q (\ln K_0 C_e) \quad (16)$$

: taux de recouvrement ( $q_e/q_m$ )

R : constante des gaz parfaits (J/mol.K)

T : température (K)

Q : variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mol)

$K_0$  : constante d'adsorption (l/mg)

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l)

La linéarisation de cette équation donne :

$$= RT/ Q (\ln K_0) + RT/ Q (\ln C_e) \quad (17)$$

Si l'équation de Tempkin est vérifiée, en traçant en fonction de  $\ln C_e$  nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à  $RT/ Q$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $RT/ Q (\ln K_0)$ .

#### III-2-3-2- Etude de l'adsorption dynamique

L'adsorption statique traduisant mal la réalité du fonctionnement d'un filtre à charbon actif, de nombreux auteurs ont étudié, l'adsorption en conditions dynamiques.

Pour cela l'adsorbat percole en continu à travers un lit de charbon actif, contenu soit dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend de nombreux paramètres, telles que : la vitesse de percolation, les cinétiques de diffusion, adsorption-désorption, entre autres.

Les diagrammes classiques utilisés en conditions dynamiques sont la courbe de saturation et la représentation de la zone frontale. La courbe de saturation ou de percée, obtenue expérimentalement (**Figure 12**), rend compte de la concentration  $C_s$  de l'adsorbat en sortie de colonne en fonction du volume percolé V ou du temps t. Elle permet de calculer la quantité d'adsorbat retenue sur le charbon par la relation :

$$Q=(S_{ABD}.D_p.t_s.C_0.M) / S_{ABCD} \quad (18)$$

$S_{ABD}$  : surface correspondante à la masse de composé adsorbé par le charbon :

$$S_{ABD} = D_p.M \int_0^{t_s} (C_s - C_0).dt \quad (19)$$

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

$S_{ABCD}$  correspond à la masse de produit entré dans la cellule :  $S_{ABCD} = V_S C_0 M$  soit  $D_p \cdot t_s \cdot C_0 \cdot M$

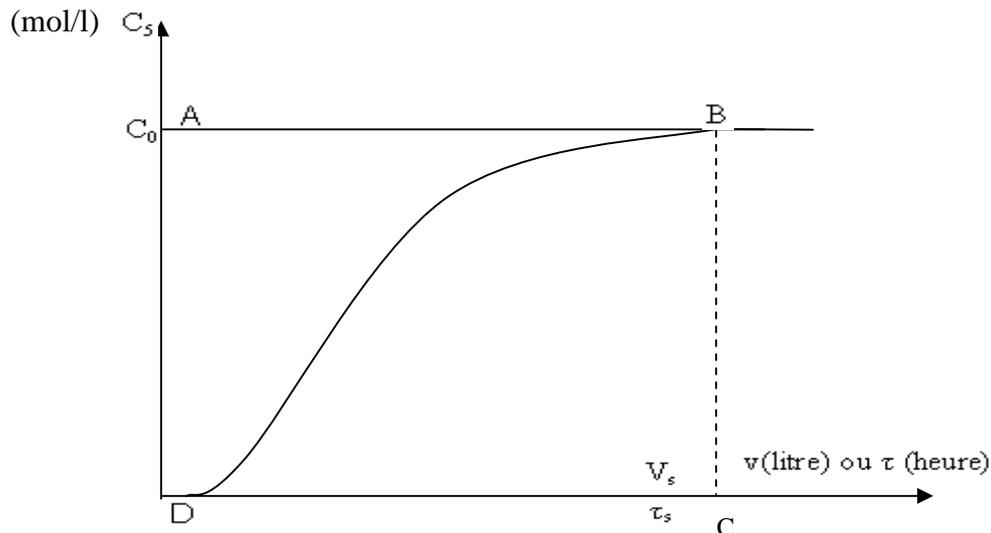
$V_S$  : volume à la saturation du charbon (litre)

$M$  : masse molaire du soluté (g/mol)

$D_p$  : débit de percolation (l/h)

$t_s$  : temps de saturation de la couche de charbon (h) (point C de la **figure 12**)

$C_0$  : concentration du soluté en amont du lit de charbon (mol/l)



**Figure 12** : Courbe de saturation ou de percée.

#### III-2-4- Adsorption des ions

L'adsorption des ions a été montrée depuis longtemps déjà, sur les résines synthétiques, l'alumine activée, etc (**Garten et al. 1957b**).

Pour le charbon actif, l'adsorption des ions reste un peu complexe compte tenu des divers paramètres qui rentrent en jeu lors de l'adsorption, surtout à l'interface liquide-solide ou double couche électrique, où peut se jouer la compétition des ions provenant du soluté, du solvant et des fonctions superficielles appartenant au support adsorbant.

Cette double couche (**Figure 9**) signifie une série de particules chargées et/ou dipôles orientés qui est considérée comme existante pour chaque interface de matériau.

Elle se compose en gros de : La phase solide ou support adsorbant et de l'autre côté de l'interface, la solution. Du côté du support on trouve une couche ionique ou moléculaire parfaitement organisée, d'épaisseur  $10 \text{ \AA}$ , ensuite vers la solution une autre couche diffuse où peuvent se passer des attractions électrostatiques du type coulombien attirant l'ion solvaté ou pas vers le support, d'où la notion :

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

- Adsorption non spécifique : appliquée pour les espèces adsorbées électrostatiquement (attraction coulombienne dans la couche diffuse).
- Adsorption spécifique : destinée pour les ions adsorbés directement sur la surface du support. Par exemple il a été signalé que les ions s'adsorbaient sur le charbon de bois spécifiquement par ordre décroissant.

Pour les cations :  $H^+ > Ag^+ > Cu^{2+} > Al^{3+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Na^+$

Pour les anions :  $OH^- > CN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^-$

#### III-3- Définition de l'électrosorption sur charbon et synthèse bibliographique

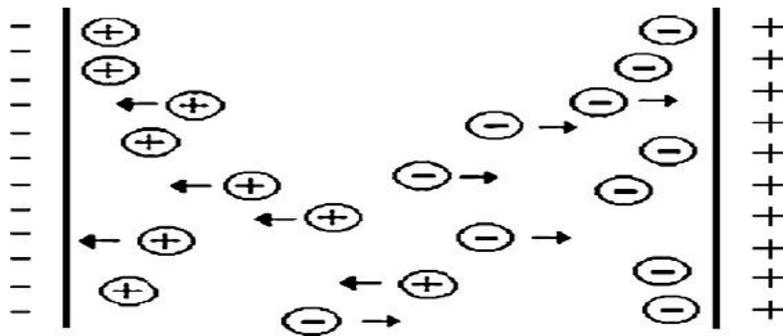
##### III-3-1- Définition

Comme nous l'avons vu précédemment, l'adsorption sur charbon actif est un excellent moyen pour purifier l'eau potable ou les effluents de composés organiques peu polaires qu'ils contiennent.

Toutefois, la capacité d'adsorption de tout charbon actif est limitée à une valeur au-delà de laquelle celui-ci devient inefficace. Il est donc, dès lors nécessaire de le régénérer ce qui constitue une opération onéreuse.

Pour pallier cet inconvénient, certains chercheurs ont tenté de contrôler la quantité de matière organique ou minérale adsorbée sur charbon actif en grain par l'application d'un potentiel électrique adapté à ce dernier: c'est l'électrosorption.

L'électrosorption est la polarisation de la surface chargée des électrodes qui induit le phénomène d'adsorption (**Han et al. 2006**). Spécifiquement, quand un champ électrostatique externe est imposé à la surface des électrodes immergées dans une solution aqueuse d'électrolyte, les ions chargés sont forcés pour se déplacer vers les électrodes de charge opposée, (**Li et al. 2008**), ayant pour résultat la formation de fortes doubles couches électriques près de la conductivité élevée et des surfaces superficielles élevées (**Oren 2008**) (**Figure 13**).

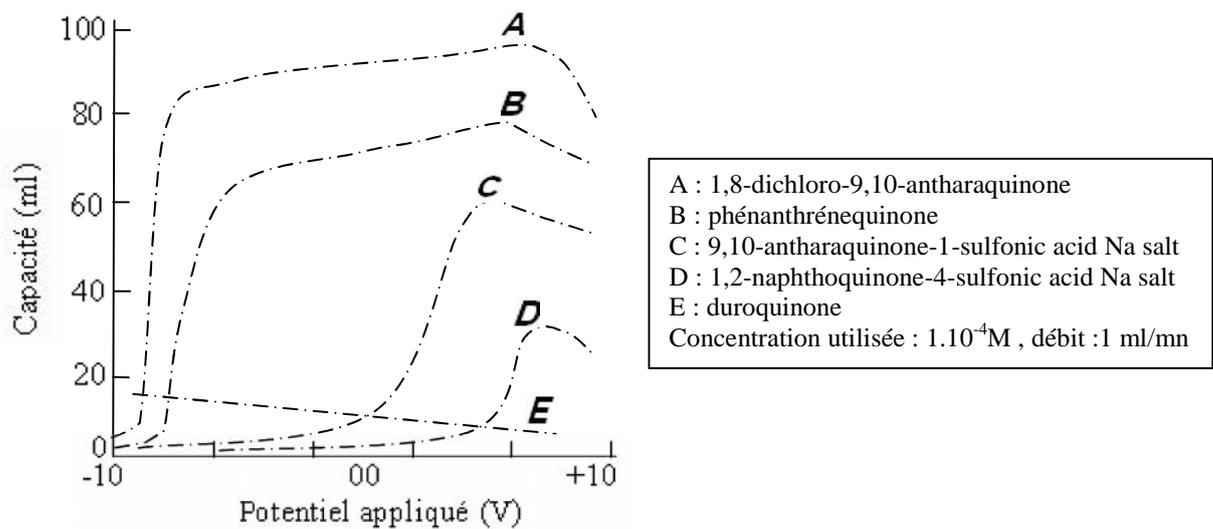


**Figure 13:** Principe d'électrosorption

#### III-3-2- Synthèse bibliographique

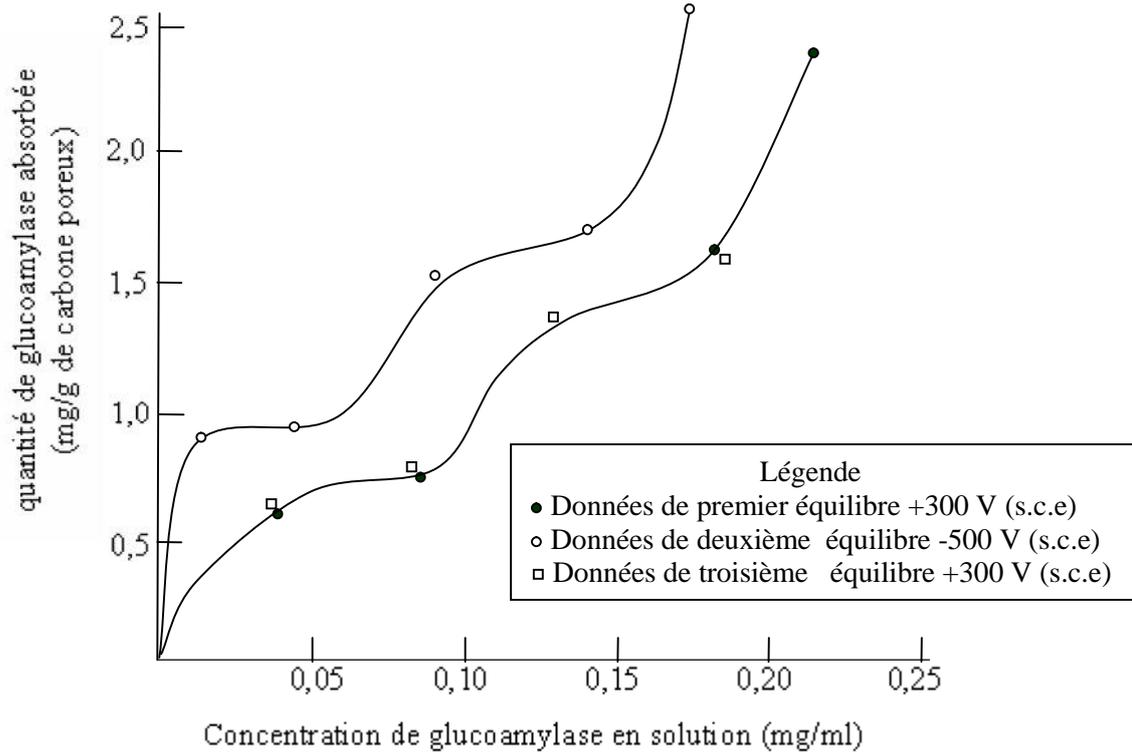
Peu d'expérimentation ont été réalisées sur l'électrosorption de manière générale et encore moins avec le charbon actif en grain comme support. Les premières séparations réalisées par électrosorption sur charbon actif en grain, ont été conduites aux USA dans les années 1960 en vue du déssalement de l'eau (Evans et Hamilton 1966; Johson et al. 1970; Johson et New man 1971). Les études ont été menées soit à courant constant soit à potentiel constant.

Strohl et Kenneth (1972) ont montré, que pour des quinones, la capacité d'adsorption d'une colonne de particules de graphite augmentait pour des potentiels de plus en plus positifs jusqu'à +1.0 V sauf en ce qui concerne la duroquinone (Figure 14). D'après ces même auteurs, cette diminution est peut être due à l'adsorption préférentielle des solutés à ces potentiels positifs ou à l'adsorption de l'oxygène produit par la décomposition électrolytiques du solvant.



**Figure 14:** Capacité d'adsorption des quinones en fonction du potentiel imposé (Strohl et Kenneth 1972)

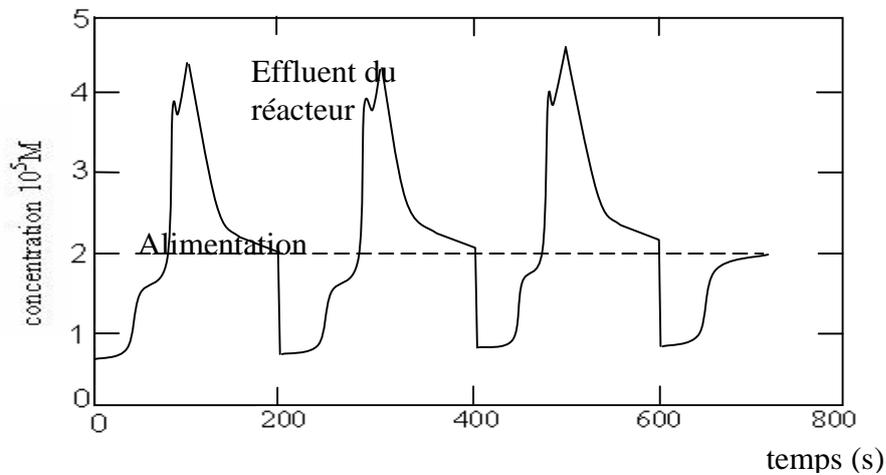
Lee et Kirwan (1975) ont publié quelques résultats d'électrosorption d'enzymes (ribonuclease, glucomylase) sur carbone poreux et proposent la technique de l'adsorption cyclique pour améliorer la séparation d'enzymes (Figure 15).



**Figure 15 :** Courbe d'adsorption de la glucoamylase sur carbone à 25°C

(Lee et Kirwan 1975)

**Eisinger et Alkire (1983)** ont poussé beaucoup plus loin la recherche théorique et expérimentale du phénomène d'électrosorption sur des microbilles de carbone vitreux de porosité quasi-nulle et un modèle mathématique a été proposé. La **figure 16** présente des cycles d'adsorption-désorption du -naphtol ( $C_{10}H_7OH$ ) bien individualisés et reproductibles.



**Figure 16 :** Electroadsorption cyclique entre -1,26 V (désorption) et -0,26 V/E.C.S. (adsorption) chaque 102 secondes (**Eisinger et Alkire 1983**)

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

---

Les études préliminaires conduites au laboratoire de chimie analytique de la faculté des sciences de Pau et au centre de recherche de la Layonnaise des Eaux (SLEE) sur l'électrosorption de l'acide salicylique ( $C_7H_6O_3$ ) et la pyridine ( $C_5H_5N$ ), sur charbon actif en grain et fibre de carbone ont montré l'influence de la polarisation d'un lit de CAG comme moyen de contrôler l'adsorption de composés organiques (**Duchesne 1985 ; Beutler 1985**).

En (**1984**), **McGuire et al.** ont étudié l'électrosorption du phénol sur charbon actif, les isothermes d'électrosorption ont été mesurées sur une gamme de concentration de 0 à 100 mg/l à 25°C et à différentes valeurs de pH. Ils ont trouvé que les polarisations cathodiques provoquent une diminution de la quantité adsorbée du phénol tandis que les polarisations anodiques augmentaient apparemment la capacité d'adsorption; cependant, l'électro-oxydation du phénol a masqué l'adsorption aux polarisations anodiques. L'électro-régénération des lits saturés de charbon actif a été étudiée. A des potentiels limites bien définies, le lit électro-régénéré maintient sa capacité vierge. L'application d'une polarisation cathodique au lit a augmenté relativement le degré auquel il a été régénéré à celui dans le cas où le lit est non polarisé.

L'adsorption des acides aminés (tyrosine, tryptophane et de la phénylalanine) des solutions aqueuses sur charbon polarisé a été réalisé par **Tsvetnov et al. (2001)**, ces auteurs ont remarqué que la sorption de la tyrosine et du tryptophane est sensiblement affectée par le potentiel de polarisation de l'adsorbant et le pH de la solution.

De même, **Alfarra et al. (2002)**, ont fait une étude sur le mécanisme d'électrosorption de lithium en milieu aqueux dilué sur les charbons actifs. La sorption chimique est contrôlée par le pH de la solution aussi bien que par la nature et la concentration des groupements fonctionnels de l'adsorbant, qui montre des propriétés d'échange cationique. La sorption de lithium est augmentée en appliquant une polarisation cathodique au charbon actif, et la tension inverse permet une pleine désorption de lithium emprisonné. Leurs expériences ont montré que les valeurs du pH élevées localisées sur la cathode de charbon, dues à la réduction de l'eau, provoquent une dissociation des groupes de surface de l'adsorbant et par conséquent l'augmentation de la quantité d'ion de lithium adsorbée. D'autre part, avec une polarisation positive, l'eau est oxydée sur la surface de charbon, et l'échange de proton favorise le dégagement des ions de lithium à la solution  
c ' e s t - à - d i r e l a d é s o r p t i o n .

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

---

**Kim et al. (2002)**, ont publié un travail sur l'électrosorption et séparation des ions de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Sr}^{2+}$  sur une fibre poreuse de charbon actif (ACF), pour traiter les eaux usées radioactives résultant de la décontamination chimique ou électrochimique et pour régénérer l'électrode saturé de charbon. Le résultat des expériences d'électrosorption a prouvé que le potentiel négatif appliqué, a augmenté la cinétique et la capacité d'adsorption en comparaison avec l'adsorption des deux ions de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Sr}^{2+}$ . Les ions adsorbés de  $\text{Co}^{2+}$  et de  $\text{Sr}^{2+}$  sont libérés du charbon en appliquant un potentiel positif sur l'électrode, montrant la réversibilité du processus de sorption.

En (2005), **Chen Rong et Hu Xien** ont réalisé l'adsorption et l'électrosorption des anions de thiocyanate ( $\text{SCN}^-$ ) sur des électrodes de charbon actif, l'application d'un potentiel positive ainsi qu'un pH acide favorise l'adsorption de  $\text{SCN}^-$ . L'inversement de signe de potentiel, provoque une désorption de  $\text{SCN}^-$ , ceci est probablement due à la surface accessible de charbon, qui augmente avec l'augmentation de la polarisation et l'oxydation électrochimique de  $\text{SCN}^-$ .

**Yanhe Han et al. (2006)**, ont fait un travail sur l'électrosorption du phénol sur des fibres de charbons actifs. La cinétique d'électrosorption suivi selon le modèle de **Lagergren (1898)** a été étudiée en fonction du potentiel, la concentration initiale et l'électrolyte. Les isothermes d'électrosorption obéissent aux modèles classiques de Langmuir et Freundlich. L'électrosorption à un potentiel de 700 mV en solution basique du phénol, augmentait 10 fois la capacité maximale d'adsorption. L'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie d'électrosorption du phénol sur l'ACFS a été calculé à partir d'isothermes d'adsorption aux températures différentes. Les résultats montrent que l'électrosorption de phénol est spontanée et exothermique.

**Shuo Wang et al. (2007)**, ont disposé des électrodes de nanotube de carbone (CNT) avec du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour adsorber le NaCl des eaux. Le taux d'adsorption/électrosorption et la capacité d'électrodes de CNT avec différents potentiels polarisés ont été mesurés, les isothermes et la cinétique d'électrosorption ont été également étudiées. Les résultats ont prouvé que l'électrosorption peut augmenter la capacité d'adsorption et le taux de NaCl sur des électrodes de CNT. L'adsorption/électrosorption du NaCl sur des électrodes de CNT a suivi les isothermes de Langmuir et la cinétique d'adsorption est du premier ordre. La capacité d'adsorption à 1,2 V était 9,35 mg/g, huit fois plus

### III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF

---

élevée qu'à 0 V, donc ils ont trouvé une augmentation d'environ de 58,9%. La performance de la capacité d'adsorption peut être due à la formation d'une double couche électrique sur la surface des électrodes de CNT dans la solution.

En (2007), **Ania Conchi et Béguin** ont appliqué une technique électrochimique pour éliminer un herbicide commun (bentazone) à partir des solutions aqueuses en utilisant un charbon actif comme électrode. Une augmentation de pH de 2 à 7 provoque une réduction de la capacité d'adsorption de 127 à 80 mg/g respectivement. L'augmentation de la teneur en oxygène de charbon, défavorise la capacité de rétention de bentazone à toutes les valeurs de pH. Ceci indique que l'adsorption est régie par les interactions dispersives et électrostatiques, qui sont contrôlée par le pH de la solution et la nature de l'adsorbant. La polarisation anodique sous un courant appliqué à l'électrode de charbon, augmente sensiblement l'adsorption du bentazone, jusqu'à une certaine limite. L'électrosorption est favorisée par une diminution locale de pH, provoquée par la décomposition anodique de l'eau dans les pores de charbon.

**Kitous et al. (2009)** ont étudié l'élimination de Metribuzin, des solutions aqueuses en mode continu en utilisant la technique d'électrosorption. Cette technique est basée sur la combinaison de deux processus : l'adsorption de Metribuzin en colonne remplie de charbon actif en grain et l'application du potentiel électrochimique. Les effets de divers paramètres expérimentaux (potentiel électrochimique, débit volumique, et la concentration initiale de Metribuzin) sur l'efficacité de l'élimination ont été étudiés. La capacité de sorption de pesticide dans la colonne de CAG a atteint 22 mg pesticide/g CAG. Elle a été augmentée à plus de 100% pour une application de potentiel électrique adéquat (- 50 mV/SCE) en comparaison avec la colonne conventionnelle de GAC dans les mêmes conditions expérimentales sans potentiel électrique.

Enfin **Bayram et al. (2009)** ont réalisé une étude sur l'élimination du catéchol et du résorcinol des solutions aqueuses par adsorption et électrosorption sur charbon actif. La cinétique d'adsorption et d'électrosorption a été suivie et les données ont été traitées selon des modèles de diffusion du premier ordre, deuxième ordre et d'intraparticule. Ils ont constaté, que l'adsorption et l'électrosorption de ces composés sur charbon actif, suivent le modèle du deuxième ordre. Des changements de pH pendant l'adsorption et l'électrosorption ont été suivis et discuté, en utilisant la valeur de pH<sub>pzc</sub> du charbon actif. Une expérience d'électrodésorption a été entreprise pour explorer la possibilité de régénération du charbon actif. Les isothermes d'adsorption ont été établies à 25°C et les

### **III- ADSORPTION ET ELECTROSORPTION SUR CHARBON ACTIF**

---

ajustements des données expérimentales d'isotherme selon les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Tempkin ont été examinés.

Enfin, jusqu'à ce jour, aucune étude n'a été menée sur l'électrosorption de l'arsenic dissous dans l'eau, en dépit de la nécessité d'éliminer ce polluant néfaste à la santé par l'emploi de toutes les techniques de traitement disponibles. C'est pourquoi nous avons réalisé l'étude expérimentale présentée dans les chapitres suivants.

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## **IV- MATERIELS ET METHODES**

### IV-1- Introduction

L'intérêt économique croissant porté aux charbons actifs pour leurs applications dans les filières de traitement des eaux et autres, a suscité l'attention des fabricants pour la réalisation de charbons de la manière la moins coûteuse.

Des matériaux de différentes origines, ont été employés ; même des déchets ou résidus naturels de fruits tels que lignocellulosiques « noyaux d'olive, noyaux de pêche et les coques d'amandes,... » (**Brasquet 1998**).

Le mécanisme de transformation des matériaux lignocellulosiques en charbon actif préalablement traités par des adjuvants ainsi que l'influence de ce dernier sur le développement de la porosité a été étudié par plusieurs auteurs (**Puziy et al. 2002 ; Pradham et Sandel 1998**).

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme matière première de base, les noyaux de dattes. Pour développer la porosité du produit carbonisé, qui doit être en grande partie accessible à l'agent activant, la matière première subit deux types d'activation : une activation chimique par les ions  $Fe^{3+}$ , et l'autre thermique à 900°C. Une fois traité et carbonisé, le charbon fabriqué subit des tests d'adsorption et d'électrosorption de l'arsenic (III).

### IV-2- Préparation et caractérisation du charbon étudié

#### *IV-2-1- Activation thermique et chimique du charbon*

Les noyaux de dattes prises comme matière première n'ont pas une structure carboné ni une texture (surface spécifique, fonctions de surface, porosité etc.) qui les rendent capables d'adsorber un polluant quelconque. L'activation thermique et/ou chimique change d'une manière irréversible l'état de surface du matériau brut de manière à retenir par adsorption, différentes substances organiques et inorganiques. Pour un polluant et un matériau donnés, plusieurs variantes d'activation peuvent être réalisées : thermique (choix de l'oxydant : vapeur d'eau ou gaz carbonique) et/ou chimique (acides minéraux, oxydes de métaux) (**Steenberg 1944 ; Donnet et al. 1962**).

Dans cette étude, les grains de noyaux de dattes retenus après un broyage-tamassage (0,5 et 2 mm) sont activés thermiquement par une pyrolyse directe à 900°C (CAP1). D'autre part, les mêmes grains sont aussi prétraités chimiquement avant carbonisation à 600°C (CAP2) ; cette activation chimique peut se faire aussi après carbonisation (**Anundo Polania 1986**).

#### IV- MATERIELS ET METHODES

---

La technique employée consiste à introduire dans un réacteur muni d'un thermostat, d'un thermomètre de contrôle et d'une agitation en continu (**Figure 17**), un mélange contenant du  $\text{FeCl}_3/\text{FeSO}_4$ , avec un rapport molaire 2:1 en présence de NaOH 5 M (**Zhang et al. 2007**). Une masse déterminée de la fraction choisie de noyaux de dattes a été rajoutée dans le réacteur après son maintien à température constante de  $100^\circ\text{C}$  et une valeur de pH à 9,5 qui assure en quelques minutes (5 à 10 min) la précipitation complète du fer. Le temps de contact du mélange réactionnel a été de 1h. Après activation chimique, les noyaux de dattes sont récupérés du réacteur pour être séchés de nouveau à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant puis conservés à l'abri de l'air jusqu'aux essais de carbonisation.

La carbonisation à  $600^\circ\text{C}$  et l'activation thermique à  $900^\circ\text{C}$  sont réalisées dans un four tubulaire (Cyl), sous courant de vapeur d'eau pendant une durée de 3 h de temps de contact pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou autres composés non carbonés. Rappelons que la capacité oxydante du gaz carbonique peut être aussi utilisée, avec beaucoup de succès, d'après **Lemarchand (1981)**.

Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'acide chlorhydrique (10%) et à l'eau distillée sous reflux jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH. Ce protocole utilisé par **Anundo Polania (1986)**, a permis de nettoyer la microporosité d'un charbon actif à base de noix de coco. Avant d'entreprendre des applications en essais d'adsorption de l'arsenic (III), le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à  $105^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant, pendant au moins 8 heures.

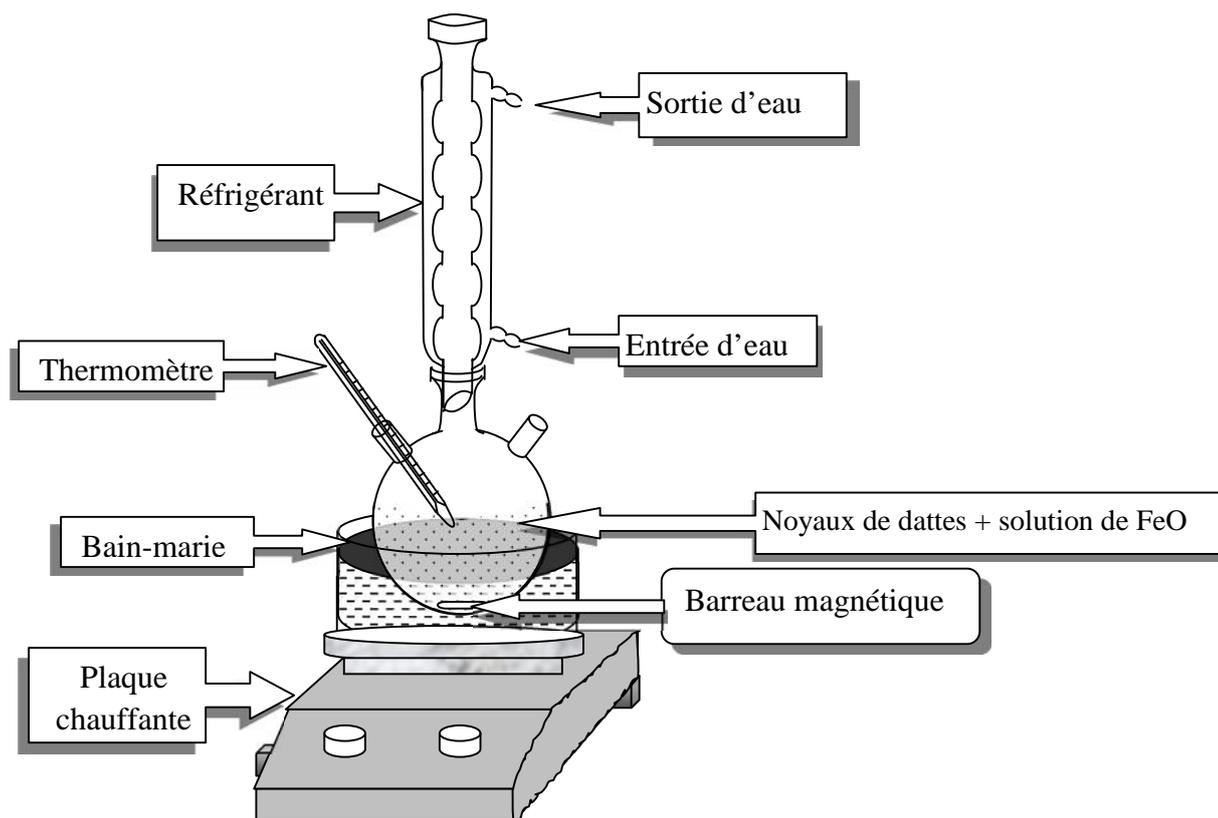


Figure 17: Installation du traitement chimique des noyaux de dattes

#### IV-2-2- Caractérisation physico-chimique des charbons obtenus

La caractérisation physico-chimique des charbons préparés a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques. Quelques paramètres classiques mesurés, sont développés en **annexe I**. La surface spécifique est déterminée par la méthode de BET à l'aide de l'appareil Micrometrics type ASAP 2010. Le volume poreux ( $V_p$ ) est déduit de l'isotherme d'adsorption de l'azote dans la zone de condensation capillaire. Le potentiel zêta ou potentiel de cisaillement hydrodynamique délimitant l'eau libre et l'eau liée à la particule est mesuré sur un zétamètre 3000 HS de Malvern instrument ; les mesures sont réalisées sur des échantillons de 200mg de charbon actif en poudre dans 50ml d'eau distillée à 25°C. L'analyse élémentaire en carbone, hydrogène, azote et soufre, est réalisée par la spectroscopie rayons X à photoémission (XPS). Le dosage des sites de surface acides et basiques du charbon a été effectué par la méthode titrimétrique acido-basique proposée par **Boehm (1966)**. Pour les sites acides : carboxyliques, lactones, phénols et carbonyles, ils sont dosés successivement en mélangeant 1 g de charbon à un volume de 50 ml des bases :  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  de concentration 0,1N. Ces quatre solutions sont

## IV- MATERIELS ET METHODES

---

agitées en même temps pendant une durée de 24 h à 20°C; après filtration de chaque mélange, les sites acides sont dosés en retour par HCl 0,1N. De la même manière, les sites basiques de surface, ont été dosés en mettant en contact 1 g de charbon avec 50 ml de solution HCl 0,1N. Au terme de 24 h d'agitation à 20°C ; 10 ml de filtrat est dosé par NaOH 0,1N. Le gaz carbonique dissous dans l'eau de préparation des solutions, susceptible de fausser les mesures a été éliminé par ébullition avant la mise en contact avec le charbon. Pour plus de précautions, tous les échantillons sont maintenus sous atmosphère d'azote durant toutes ces expériences de mesure des sites de surface. Afin de déceler éventuellement des différences de morphologie dans la fabrication des charbons, des photos ont été prises à l'aide d'un microscope électronique « Joel Jem 100B » possédant un accessoire de balayage (ASID) et un analyseur EDAX (Energy Dispersive Analysis of X Rays).

### IV-3- Essais d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III)

#### IV-3-1- Essais d'adsorption de l'arsenic (III)

Pour les essais d'adsorption et pour des raisons pratiques, la fraction fine inférieure à 1mm du charbon a été choisie dans le but d'augmenter la capacité d'adsorption de ce matériau. En effet, l'utilisation de charbon actif en poudre est préconisée par de nombreux auteurs (**Mattson et Mark 1971**).

La déduction de la capacité de rétention de l'arsenic sur les deux charbons utilisés, a nécessité au préalable l'optimisation de deux paramètres déterminants : la masse du charbon et le temps de contact. Pour ce faire, des masses variées de charbon, préalablement séché à 105°C jusqu'à poids constant, ont été mélangées avec 50 ml d'une solution de 50 mg/l d'arsenic (III) dans une série d'erlenmeyers d'une capacité de 100 ml. Après 24 h d'agitation à température maintenue constante dans un bain marie (Memmert), les échantillons sont filtrés pour mesurer enfin la concentration résiduelle de l'arsenic (III) par volumétrie, selon la méthode proposée par **Winkler (2004) (annexe II)**.

L'essai à blanc (erlenmeyer contenant 50 mg/l d'arsenic (III) sans charbon) est conditionné de la même manière que les autres essais. Le calcul de la quantité de soluté adsorbée sur un charbon donné est obtenu par la méthode de reste :

$$Q = (C_0 - C_e) \cdot V / 10^3 \cdot m \quad (\text{mg/g}) \quad (20)$$

où  $C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/l) ;

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté (mg/l) ;

## IV- MATERIELS ET METHODES

---

m : masse de l'adsorbant (g) ;

V : volume de la solution (ml).

L'examen de l'isotherme de **Langmuir (1916)** et celui de **Freundlich (1906)** permettrait de constater si la rétention désirée a été atteinte et d'en déduire les données thermodynamiques (les variations de l'enthalpie, de l'énergie libre de Gibbs et de l'entropie) importantes pour expliquer le mécanisme d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux charbons étudiés. Les équations de modélisation de l'adsorption de Langmuir **(21)** et Freundlich **(22)**, sous leur forme linéarisées, sont les suivantes :

$$1/Q_e = 1/Q_m + 1/(b Q_m C_e) \quad (21)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (22)$$

où  $Q_e$  : capacité d'adsorption du soluté par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g) ;

$b$  : constante de Langmuir reliée à l'énergie d'adsorption (l/mg) ;

$K_f$  et  $n$  : constantes empiriques de Freundlich représentant respectivement la capacité et l'intensité d'adsorption.

Les expériences ont porté sur les effets du temps de contact (série d'essais à 20°C, différents temps, 1 g de charbon et 50 mg/l d'arsenic (III)), de la température (20 , 30 et 40°C ; 1 g de charbon et concentration variée entre 0 et 150 mg/l d'arsenic (III), 24 h de temps de contact) et du pH (2, 5, 7, 10 et 12 ; 1g de charbon et 50 mg/l d'arsenic (III), 24 h de temps de contact).

### *IV-3-2- Mise au point de la méthode d'électrosorption*

Pour notre étude de l'électrosorption, il a été nécessaire de réaliser et de mettre au point un ensemble expérimental, permettant de mesurer la concentration du produit ayant percolé à travers des cellules électrochimiques remplies de charbon actif en grains (CAG) sur lequel un potentiel est appliqué.

#### *IV-3-2-1- Montage d'électrosorption*

Les expériences ont été réalisées grâce au montage schématisé sur la **figure 18**. Les cellules d'électrosorption (E) sont inspirées du modèle d'**Eisinger et Alkire (1983)**; chacune d'elle est constituée de deux tubes concentriques entre lesquels circule l'eau thermorégulée (T). Les charbons actifs utilisés, à savoir le charbon à base de noyaux de

#### IV- MATERIELS ET METHODES

---

dattes traité thermiquement à 900°C et traité chimiquement par FeO ont été séchés à 105°C jusqu'à poids constant, avant d'être placés à l'intérieur du tube interne.

La solution d'alimentation contenue dans la réserve, est propulsée par la pompe péristaltique (P) dans les deux colonnes, dont l'une, celle de gauche (n° : I) sert de témoin tandis que celle de droite (n° : II) permet de réaliser les expériences d'électrosorption.

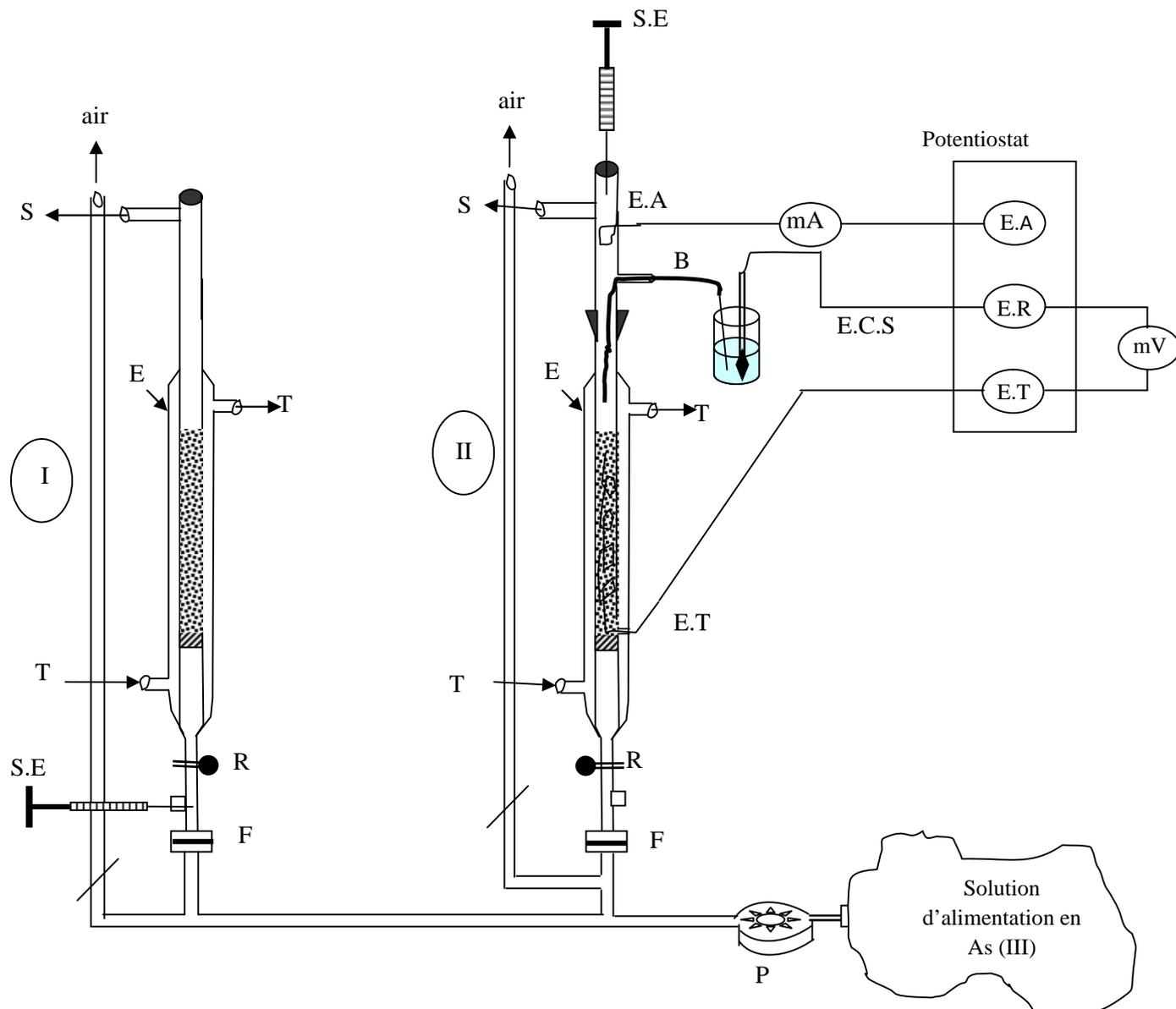
Les deux tubulures latérales servent à éliminer l'air de l'installation lors de la mise en marche de la pompe.

Les prélèvements se font à l'aide d'une seringue (S.E.), soit au dessus du charbon, soit à l'entrée de chaque cellule entre le robinet d'arrêt R et le filtre (F). Ce dernier d'une porosité de 0,22 µm sert à éliminer les bactéries qui auraient pu se développer dans le circuit d'alimentation.

Le potentiostat permet de contrôler le potentiel imposé au charbon actif grâce à un système à trois électrodes:

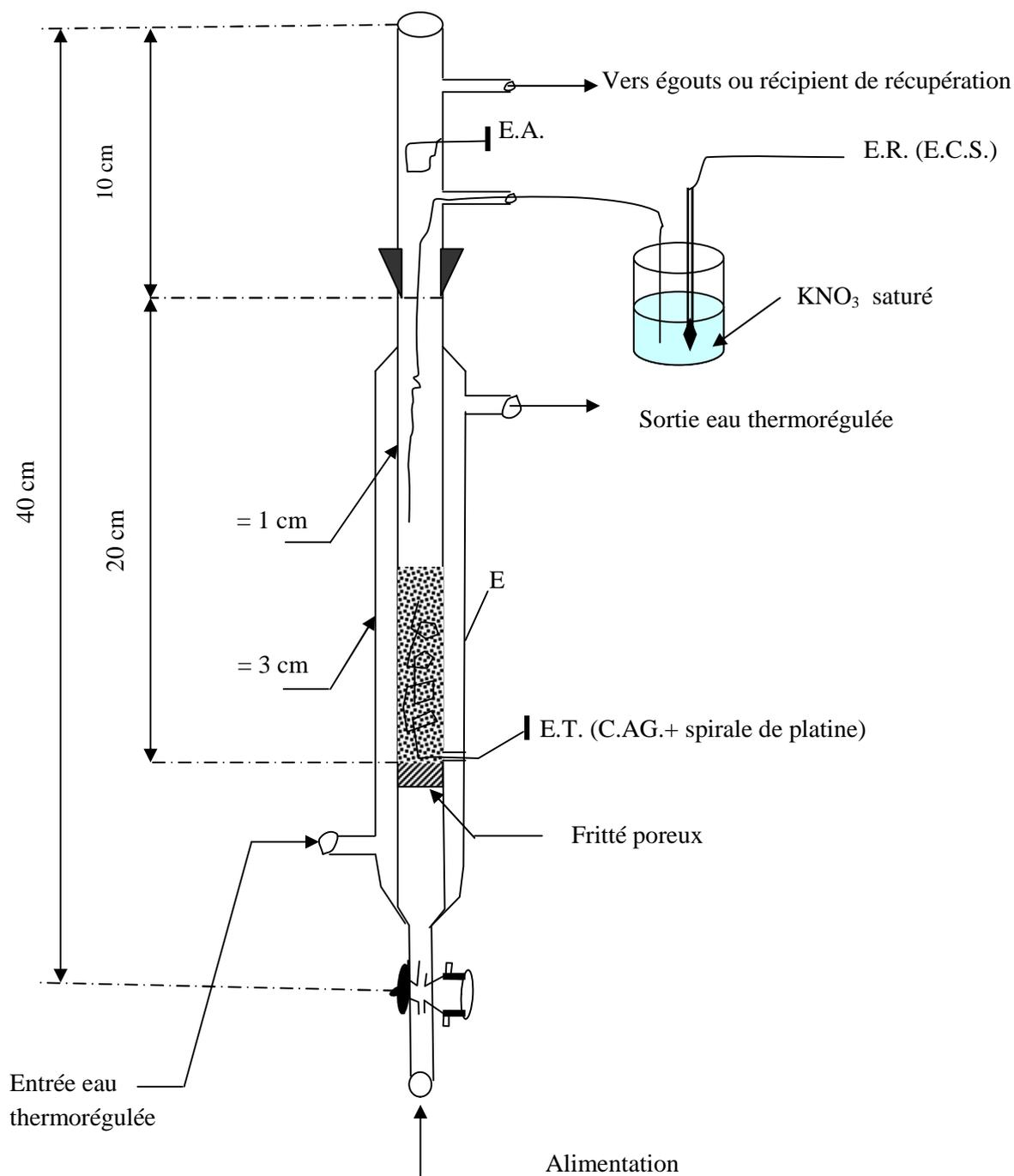
- une électrode de travail (E.T.) constituée d'un fil de platine en contact avec le charbon actif,
- une électrode au calomel saturée (E.C.S.) servant de référence (E.R.) reliée à la cellule par un pont à l'agar agar (B) saturé en nitrate de potassium,
- une électrode auxiliaire en platine (E.A.).

La différence de potentiel appliquée au niveau du charbon actif en grains entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre (mV) (AX 502). Un milliampèremètre (mA) (Sky Tronic 600.527) mesure le courant dans le circuit des électrodes; il est placé dans le circuit de l'électrode auxiliaire pour éviter que la chute de tension à ses bornes ne se retranche du potentiel de consigne. L'intérêt de ce montage à trois électrodes est d'éviter les chutes ohmiques et le passage de courant dans l'électrode de référence.



**Figure 18:** Schéma simplifié de l'installation de l'électrosorption utilisée

La **figure 19** rend compte des dimensions de la cellule d'électrosorption qui a été construite pour contenir une quantité suffisante de charbon (jusqu'à 7g) et peut être étanche tout en permettant un prélèvement d'échantillon en amont et en aval.



**Figure 19:** Schéma descriptif et dimensions de la cellule électrochimique utilisée.

L'adsorption de l'arsenic (III) a été réalisée sur les deux types de charbons préparés avec ou sans potentiel, puis des cycles d'électrosorption avec inversion du potentiel ont été effectués.

### IV-3-2-2- Paramètres influant sur l'électrosorption de l'arsenic

- *Influence du potentiel appliqué*

La différence de potentiel est un paramètre critique en électrosorption, étant donné qu'il est le seul pouvant être contrôlé directement.

Pour entamer notre étude d'électrosorption de l'arsenic (III) sur les charbons obtenus, nous avons étudié l'influence du potentiel sur l'efficacité du traitement. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essai en appliquant des différences de potentiels :  $\pm 1,5$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 2,5$  et  $\pm 3$ V/E.C.S ; cette influence a été examinée tant en cours de saturation qu'après celle-ci.

- *Influence de la température*

Pour cette étude une solution d'arsenic (III) en présence d'électrolyte ( $\text{KNO}_3$  : 0,1M) a percolé à travers les deux types de charbons étudiés sous un potentiel  $\pm 2$ V et des températures 20, 30 et 40°C obtenues grâce à l'eau thermorégulée circulant dans l'enveloppe extérieure de la cellule.

- *Influence du débit de percolation*

Les charbons traités thermiquement et chimiquement ont été percolés par une solution d'arsenic (III) +  $\text{KNO}_3$  (0,1M) sous des débits de : 350, 250 et 100 ml/h maintenus constants à l'aide d'une pompe péristaltique préalablement calibrée.

- *Influence de l'électrolyte support*

La conductivité du milieu réactionnel est l'un des principaux paramètres influençant le procédé d'électrosorption, et qui peut être modifié par l'ajout d'un sel. Pour établir le lien entre la salinité d'une solution et sa conductivité, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations en électrolyte : le charbon traité chimiquement est percolé par une solution d'arsenic (III) en présence de  $\text{KNO}_3$  de concentration égale à 0,05 et 0,1M et en absence d'électrolyte. Le charbon traité thermiquement est percolé par une solution d'arsenic (III) en présence de  $\text{KCl}$  (0,1M).

- *Influence du pH*

Dès le potentiel  $\pm 2$ V, l'eau est électrolysée. Il était donc important de contrôler l'effet du pH sur l'électrosorption de l'arsenic (III). Les résultats ont donc été déterminés pour les deux types de charbons à l'aide de solution d'arsenic (III) contenant l'électrolyte  $\text{KNO}_3$  (0,1M) à pH~ 4, et pH neutre. L'ajustement du pH est réalisé en début d'essai d'électrosorption avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1N.

#### IV- MATERIELS ET METHODES

---

- *Influence de la concentration*

L'objet de cet essai est d'étudier l'influence de la concentration initiale de l'arsenic (III) sur l'électrosorption. Les concentrations initiales testées sont 50 et 100mg/l ; ces valeurs importantes par rapport au seuil dans l'eau potable (5µg/l) sont souvent retrouvées dans les eaux de certains pays tels l'Inde, le Bangladesh, etc. **(Brown et Ross 2002)**.

Les autres paramètres tels la différence de potentiel ( $\pm 2V$ ), le pH (8,5), la salinité en KCl (0,1M), le débit de percolation (250 ml/h), sont maintenus constants pendant ces essais de concentrations.

- *Influence du nombre de cycles*

Dans l'optique d'une application industrielle, il était important de vérifier l'efficacité du charbon à long terme. Pour cela des cycles d'électrosorption à  $\pm 2V$ , ont été effectués plusieurs fois sur les deux types de charbons étudiés.

## **V- RESULTATS ET DISCUSSION**

### V-1- Caractérisation physico-chimique des charbons et intérêts de l'activation

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs, est nécessaire à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, la désorption, l'échange d'ions et autres (Cases et al. 2000). Le **tableau 6**, représente les principales caractéristiques physico-chimiques des deux charbons actifs CAP1 et CAP2, issus des noyaux de dattes. Les résultats obtenus montrent que les deux charbons sont constitués principalement de carbone et d'oxygène; d'autres hétéroéléments comme l'azote, le soufre etc. peuvent coexister selon la matière première utilisée (Mattson et Mark 1971).

Le pH du charbon CAP2 est demeuré basique (8,5) malgré les fréquents lavages à l'eau ultra-pure; l'activation chimique du matériau en milieu basique, a rendu difficile la chute du pH à la neutralité. Le pH du charbon CAP1 plutôt basique (7,9) était prévisible; étant donné que l'activation à 900°C favoriserait la formation de fonctions basiques à la surface du matériau (Epstein et al. 1971 ; Hazourli et al. 1994). Steenberg (1944), a activé des charbons de sucre et a montré que les groupes basiques de surface peuvent se former à partir de 700°C.

Pour ces deux charbons, les taux d'humidité et de cendre ainsi que les paramètres de texture sur lesquels se basent les industriels en premier, à savoir la surface spécifique et la porosité, sont convenables pour une exploitation industrielle. Par exemple pour la surface spécifique, elle a augmenté considérablement ; elle passe de  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$  sur les noyaux de dattes brutes broyés non carbonisés à  $675 \text{ m}^2/\text{g}$  sur les noyaux pyrolysés à 600°C sans FeO, et enfin à  $967 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le charbon prétraité au FeO. L'activation thermique, donne néanmoins une surface intéressante de  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ces valeurs sont comparables à celles trouvées pour certains matériaux lignocellulosiques pour des activations différentes. Oliveira et al. (2009) ont montré que sur des coques de café traitées au  $\text{FeCl}_3$ , la surface spécifique peut atteindre une valeur supérieure à  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . Li et al. (2003), ont obtenu une surface spécifique de  $931 \text{ m}^2/\text{g}$  en activant un charbon actif bitumineux par de l'acide nitrique, de même que Namasivayam et Sangeetha (2006), une surface spécifique de  $910 \text{ m}^2/\text{g}$  pour un charbon actif traité par le chlorure de zinc. Des améliorations de surfaces spécifiques sont constatées aussi par l'activation thermique de certains matériaux (Chang et al. 2000 ; Guo et Lua 2002 ; Suarez-Garcia et al. 2002).

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

Par ailleurs, on peut remarquer que la valeur du potentiel zêta devient moins négatif avec l'activation au FeO, ceci est prévisible étant donné que l'apport en fer tend à compenser les charges négatives primaires de la surface du matériau réduisant ainsi les forces de répulsion et l'apparition des forces d'attraction entre le fer et le charbon d'où la diminution de la double couche donc du potentiel zêta. Ce phénomène de compression de la double couche des particules et la réduction du potentiel zêta voire son annulation est bien connue en traitement des eaux. Par exemple, dans la clarification des eaux chargées en particules en suspension, l'emploi de sels acides d'aluminium ou de fer permet l'annulation du potentiel zêta et par conséquent la déstabilisation des particules et enfin leurs décantation (**Kemira Kemi 1990**). Le potentiel zêta des particules de charbon actif permet donc une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de l'arsenic (III).

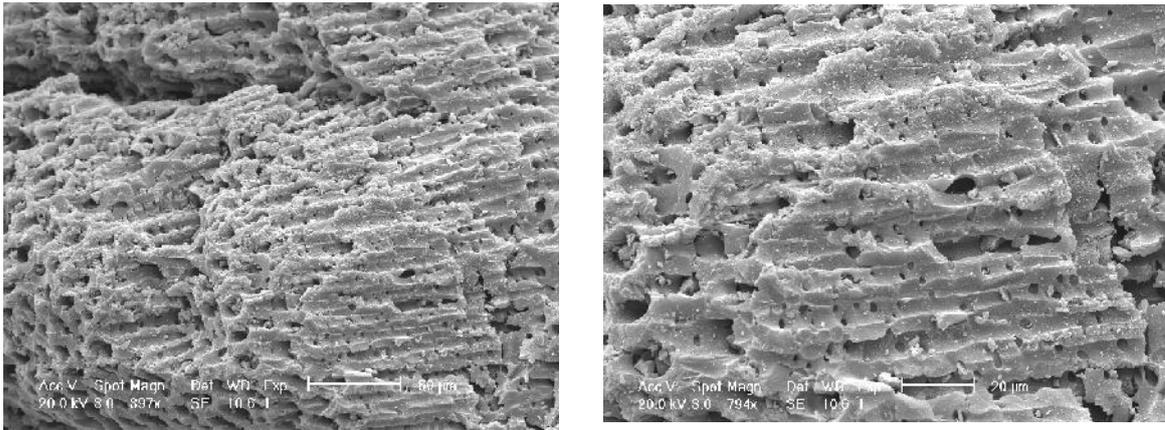
**Tableau 6 :** Principales caractéristiques physico-chimiques des deux charbons préparés

Paramètre	Charbon activé thermiquement CAP1	Charbon activé Chimiquement CAP2
C (%)	79,3	74,2
H (%)	4,2	5,1
O (%)	15,1	18,9
N (%)	1,4	1,8
pH	7,9	8,5
Taux d'humidité (%)	8,8	7,9
Taux de cendre (%)	5,1	5,9
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750	967
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,70	0,80
Potentiel zêta (mV)	-26,7	-12,1
Total fonctions acides (mécq/g)	0,98	2,20
Fonction carboxylique	0,09	0,89
Fonction lactone	0,06	0,38
Fonction phénol	0,54	0,61
Fonction quinone	0,29	0,32
Total fonctions basiques (mécq/g)	0,77	0,93

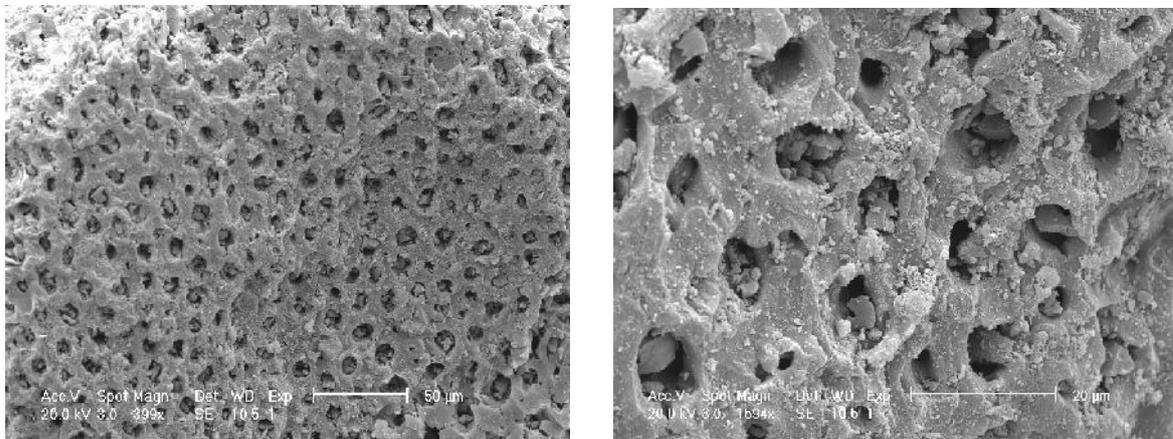
L'analyse de l'état de surface des charbons a permis de constater l'existence de fonctions acides et basiques pour les deux charbons obtenus. Cependant, leur nombre est beaucoup plus important dans le cas du charbon prétraité au FeO. Il est à noter aussi que les concentrations en acide carboxylique et en phénol sont très élevées comparativement aux autres oxydes de surface ; ceci est en accord avec les résultats trouvés par **Pakula et al. (1998)** sur un charbon traité par FeO. Par ailleurs, ces auteurs ont observé que le nombre d'atomes de fer en surface est bien corrélé avec les fonctions carboxyliques et le phénol. Le fer adsorbé sur la surface du charbon formerait des complexes avec les différents groupements fonctionnels déjà existants sur le charbon et pouvant ainsi favoriser l'élimination de l'arsenic. Pour le charbon actif CAP1, on obtient plus d'oxydes de surface basiques qu'acides ; ceci est lié à la pyrolyse à 900°C qui avantagerait la formation de fonctions basiques. Rappelons que cet effet de surface est connu depuis longtemps (**Stenberg 1944**). D'autre part, les concentrations en acide carboxylique et lactone sont très faibles ; ceci est probablement dû à la température de pyrolyse du charbon. **Julien (1994)** a constaté que ces fonctions de surface sont pratiquement éliminées d'un charbon actif à base de noix de coco pour une pyrolyse à partir de 600°C.

Les observations au microscope électronique à balayage (**Figure 20**) montrent une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité. Il est clair qu'aux agrandissements pratiqués, les micropores dont les diamètres sont inférieurs à 20 Å et les mésopores dont les diamètres sont compris entre 20 et quelques centaines de Å, ne pourront être mis en évidence. Par contre, on peut bien remarquer les macropores qui jouent un rôle important dans le processus d'adsorption; ils servent de couloir de passage du soluté vers la microporosité. En outre, on peut constater aussi, l'aspect tourmenté de la surface, l'existence de macrofractures et la présence d'une multitude de fines particules attachées au charbon actif. Ces particules peuvent être attribuées à la fois à une réminiscence de l'origine végétale du charbon et aux impuretés formées lors de sa préparation (**Ziati et al. 2012**).

a)



b)



**Figure 20** : Observation des charbons préparés par microscopie électronique à balayage

a) Charbon traité chimiquement ; b) Charbon traité thermiquement

### V-2- Caractéristiques de l'adsorption en mode statique de l'arsenic (III)

#### V-2-1- Résultat relatif à la cinétique d'adsorption de l'arsenic (III)

D'une manière générale, la recherche de la cinétique d'adsorption est un préalable nécessaire à la détermination du temps de contact ou d'équilibre entre le soluté et l'adsorbant, en vue de l'optimisation de l'adsorption (**Mattson et Mark 1971 ; Baudu et al. 2001**).

Pour cette étude, la cinétique ou bien la quantité d'arsenic adsorbée par gramme de charbon en fonction du temps d'adsorption est représentée par la **figure 21**, qui montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 18 h de temps de contact à 20°C. L'allure de la courbe cinétique a mis en évidence deux parties : la première révèle une adsorption exponentielle au bout de 18 h avec des taux d'adsorption de plus de 80% alors que la

seconde partie est en plateau stationnaire avec des adsorptions plus lentes jusqu'à la saturation du charbon. Pour plus d'exactitude dans le choix du temps d'équilibre, il a été décidé de mener toutes les expériences suivantes sur un temps plus long que le début de saturation soit 24 h de temps de contact. Ce choix est en accord avec les résultats de travaux de plusieurs auteurs (**Lorenzen et al. 1995 ; Chen et al. 2007 ; Chen et al. 2008**). L'application du modèle cinétique d'adsorption du pseudo-ordre 1 de **Lagergren (1898)**, qui exprime la quantité de produit restant par rapport à la quantité de produit adsorbé à l'équilibre, n'a pas permis de déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $k_1$  donnée par la relation (23) ; étant donné la non linéarité des données expérimentaux entre  $\ln(Q_e - Q_t)$  et le temps.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 \cdot t \quad (23)$$

avec  $Q_e$  et  $Q_t$  sont les capacités d'adsorption respectivement à l'équilibre et à l'instant  $t$  (mg/g) et  $k_1$  la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-ordre 1 ( $h^{-1}$ ).

Par contre, l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre de **Ho et McKay (1998)** sous sa forme linéarisée (équation 24), et qui a été employé par différents auteurs (**Hamadi et al. 2001 ; Wu et al. 2001 ; Chiou et Li 2002 ; Chang et al. 2003 ; Tseng et al. 2003**), a permis d'obtenir une droite (**Figure 22**) de pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(k_2 \cdot Q_e^2)$  pour les deux formes de charbon CAP1 et CAP2.

$$t/Q_t = 1/(k_2 \cdot Q_e^2) + (1/Q_e) \cdot t \quad (24)$$

avec  $k_2$  est la constante de vitesse apparente du second ordre (g/mg.h).

La bonne corrélation des points expérimentaux ; coefficients de détermination  $R^2$  de l'ordre de 0,98, a justifié que la cinétique d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux charbons actifs est de type pseudo-second ordre. Ainsi, la valeur de la constante de vitesse d'adsorption  $k_2$ , déduite de la pente de la droite, est égale à  $1,16 \cdot 10^{-2}$  g/mg.h pour le charbon (CAP1) pyrolysé à 900°C et elle est de  $5 \cdot 10^{-3}$  g/mg.h pour le charbon (CAP2) prétraité chimiquement. On peut estimer alors que la réaction entre l'arsenic et le charbon actif est contrôlée par la diffusion.

Dans ce contexte, il s'agit de transfert extraparticulaire de matière (transfert de matière de la phase liquide vers la surface extérieure des particules; étape pouvant être négligée en raison de l'agitation des échantillons), de transfert intraparticulaire sous l'influence de gradient de concentration de la matière, depuis la surface extérieure des particules vers les sites actifs et les porosités, et enfin la réaction d'adsorption proprement dite (**Weber et Morris 1963**). Malgré l'existence de modèles qui peuvent estimer

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

sensiblement le transfert de matière par diffusion (Boyd et al. 1947) et par adsorption (Langmuir 1916), il est difficile à l'heure actuelle de généraliser la théorie à tous les types d'adsorbants et d'adsorbats. La raison essentielle est que l'efficacité d'élimination d'un polluant par un adsorbant quelconque, dépend d'un certain nombre de paramètres intimement liés dans beaucoup de cas comme par exemple les caractéristiques physico-chimiques du matériau adsorbant (porosité, surface d'échange, etc.) et celles de l'adsorbat (polarité, solubilité, etc.) ainsi que les paramètres expérimentaux (pH, température, etc.).

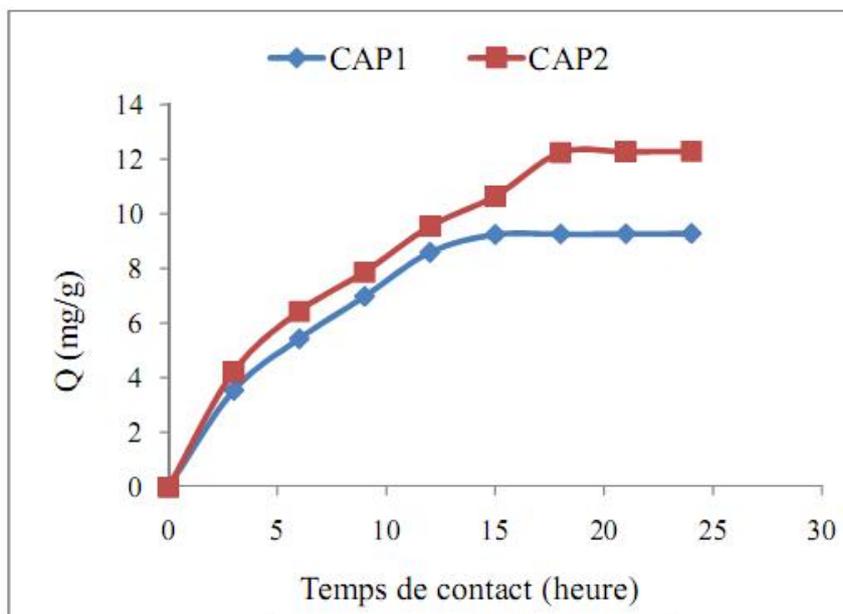


Figure 21 : Cinétique d'adsorption de l'arsenic (III) pour les deux charbons étudiés.

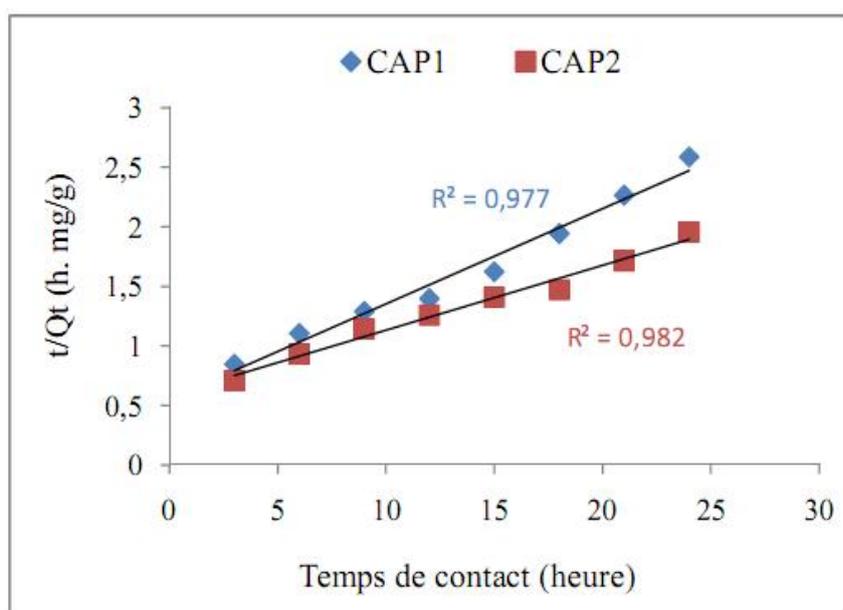


Figure 22 : Détermination de la constante de vitesse selon le modèle de Ho et Mckay (1998).

### V-2-2- Equilibres d'adsorption et effet de la température

La mesure des concentrations résiduelles de l'arsenic (III) à différentes températures (20, 30 et 40°C) a permis d'établir les courbes des isothermes d'adsorption (**Figures 23, 24**). A 20°C, pour une concentration initiale en arsenic (III) de 150 mg/l, la capacité maximale d'adsorption sur le charbon prétraité chimiquement est de 25 mg/g et 21 mg/g sur le charbon activé thermiquement. La réduction de la concentration initiale en arsenic (III) à 50 mg/l réduit bien entendu, la capacité d'adsorption maximale à 14,8 mg/g pour le charbon prétraité chimiquement et 11,6 mg/g pour le charbon activé thermiquement. A titre indicatif, la capacité d'adsorption sur les noyaux de dattes pyrolysés à 600°C sans prétraitement préalable n'atteint guère les 2 mg/g.

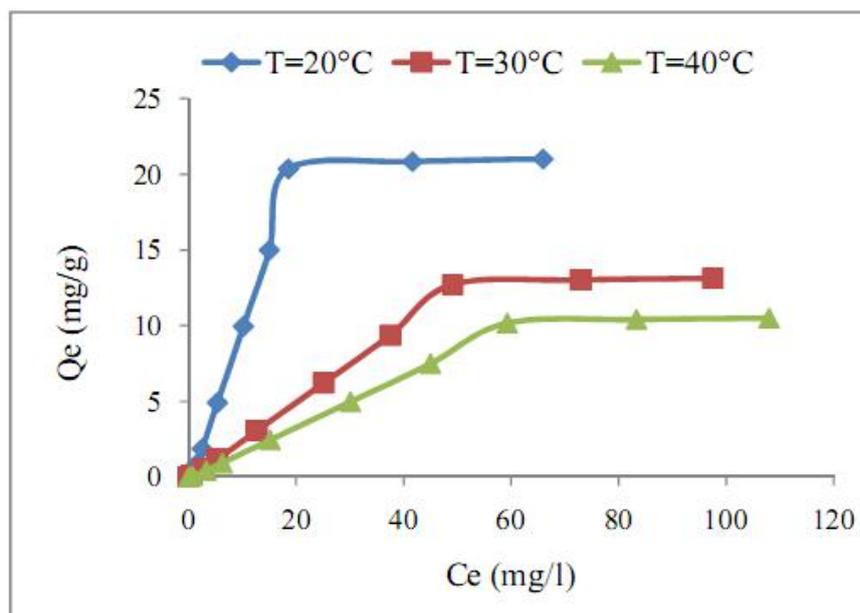
Les capacités d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux charbons étudiés (CAP1 et CAP2) sont en accord avec les résultats trouvés par **Chen et al. (2007)** qui ont obtenu une capacité de rétention de l'ordre de 30 mg/g sur charbon commercial traité avec le fer.

L'augmentation de la température des échantillons à 30 et 40°C, a diminué l'adsorption de l'arsenic (III) sur ces charbons. A 40°C, la capacité a été réduite d'environ la moitié par rapport à celle de 20°C. Avec l'augmentation de la température, la stabilité des liaisons diminuerait davantage et ce, entre les sites actifs du charbon et l'arsenic (III). Cet effet d'élévation de la température sur la diminution de la capacité d'adsorption a été cité par plusieurs auteurs, par exemple : **Bereket et al. (1997)** dans l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur de la bentonite; **Mondal et al. (2007)** dans l'étude de l'enlèvement de l'arsenic et le manganèse des eaux souterraines par du charbon imprégné de Fer et **Demirbas (2008)** dans l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des déchets agricoles. L'établissement des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux charbons actifs CAP1 et CAP2 à différentes températures (20, 30 et 40°C) a donné des courbes de type L selon la classification de **Giles et al. (1974)** (**Figures 23, 24**), et qui correspondent à une adsorption en monocouche.

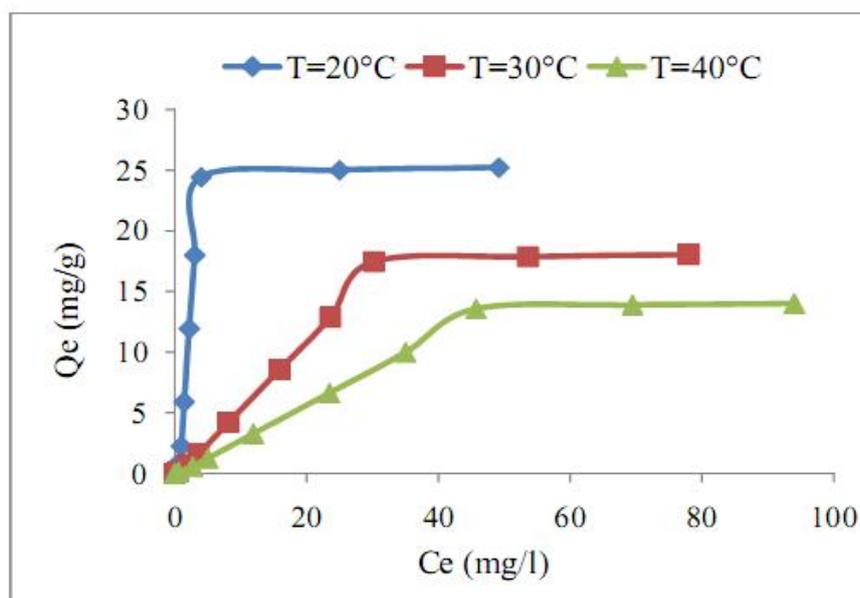
Les isothermes ainsi obtenues sont correctement décrites par les deux modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich (**Figures 25, 26, 27, 28**), avec des coefficients de corrélation  $R^2$  supérieurs à 0,97. Les différentes constantes caractéristiques des isothermes de Langmuir et de Freundlich sont regroupées dans le **tableau 7**. A température ambiante (20°C), les valeurs de ces constantes empiriques sont largement supérieures à celles correspondant aux températures 30 et 40°C ; ce qui reflète l'existence d'une certaine

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

affinité entre le charbon et l'arsenic (III) à température égale à 20°C, et confirme ainsi l'aspect exothermique de l'adsorption.

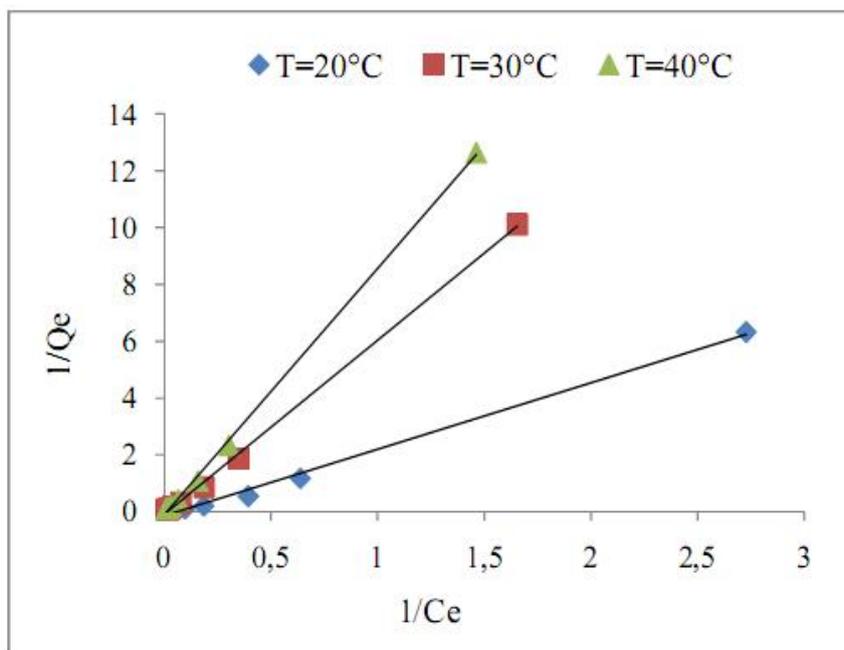


**Figure 23 :** Isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 à différentes températures

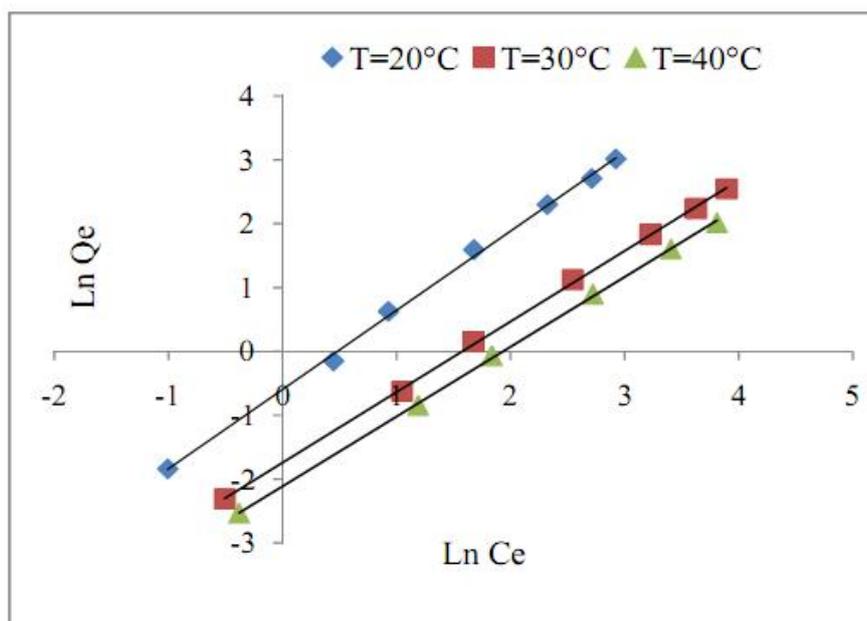


**Figure 24 :** Isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 à différentes températures

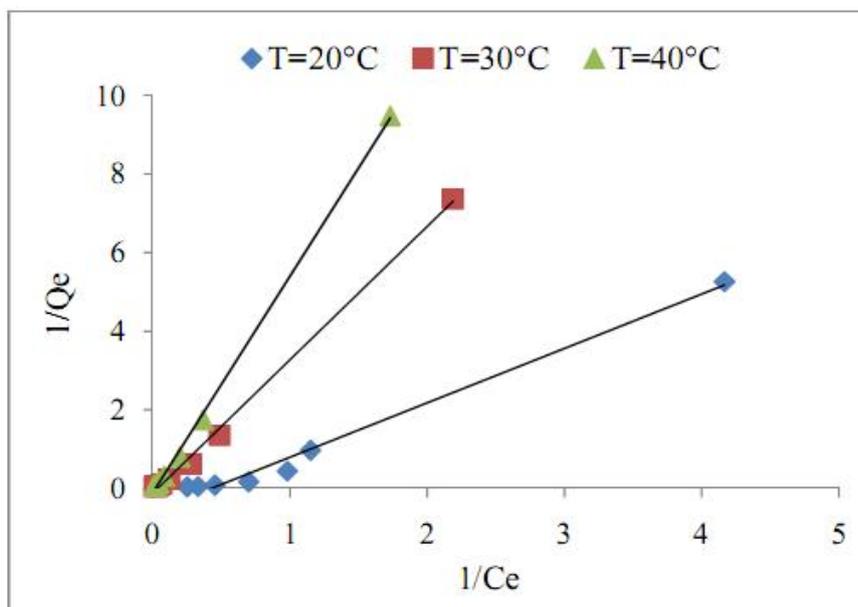
## V- RESULTATS ET DISCUSSION



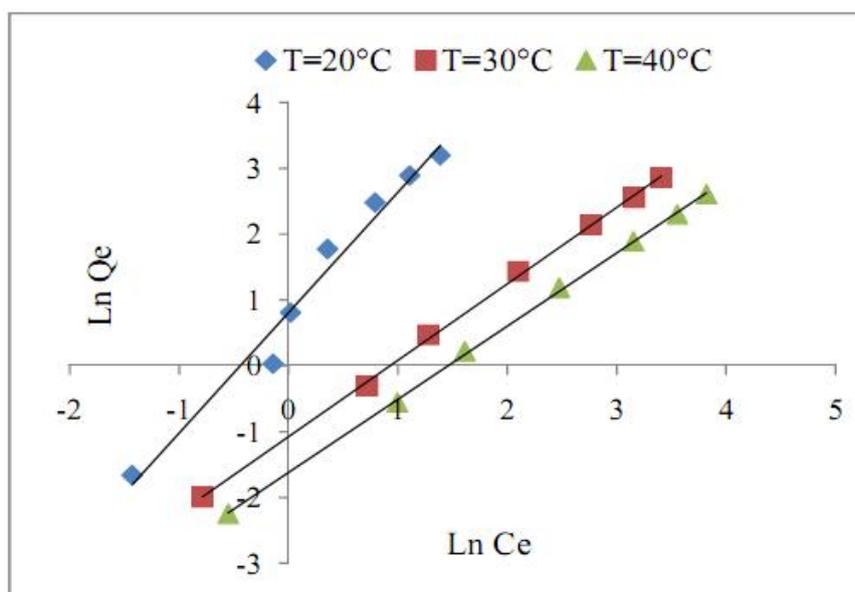
**Figure 25 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 selon l'équation de Langmuir



**Figure 26 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP1 selon l'équation de Freundlich.



**Figure 27:** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 selon l'équation de Langmuir



**Figure 28 :** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif CAP2 selon l'équation de Freundlich

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau 7 :** Valeurs des constantes caractéristiques des deux modèles d'adsorption utilisés

Charbon actif	Modèle d'adsorption	Paramètre	Température (°C)		
			20	30	40
CAP1	Langmuir	Qm (mg/g)	20,34	12,85	9,90
		b (l/mg)	0,062	0,017	0,013
		R <sup>2</sup>	0,995	0,998	0,999
	Freundlich	1/n	1,242	1,106	1,092
		Kf	0,550	0,175	0,121
		R <sup>2</sup>	0,998	0,999	0,999
CAP2	Langmuir	Qm (mg/g)	24,43	18,62	14,72
		b (l/mg)	0,042	0,034	0,019
		R <sup>2</sup>	0,987	0,997	0,998
	Freundlich	1/n	1,830	1,162	1,113
		Kf	2,248	0,340	0,197
		R <sup>2</sup>	0,974	0,999	0,999

### V-2-3- Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption

Une élévation de la température a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) pour les deux types de charbon actif CAP1 et CAP2. Ce phénomène exothermique de l'adsorption, peut se justifier aussi par la détermination des grandeurs thermodynamiques classiques : les variations de l'enthalpie (  $H^\circ$  ), de l'énergie libre de Gibbs (  $G^\circ$  ) et de l'entropie (  $S^\circ$  ) et. Ces grandeurs sont calculées à l'aide des deux équations (25 et 26) suivantes (Al-Ghouti et al. 2005) :

$$\ln (k_2/T) = [\ln (K_B / h_p) + S^\circ/R] - ( H^\circ/R) (1/T) \quad (25)$$

$$G^\circ = H^\circ - T S^\circ \quad (26)$$

où  $k_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) ;

T : température (K) ;

$K_B$  : constante de Boltzmann ( $1,3807 \times 10^{-23}$  j/K) ;

$h_p$  : constante de Planck ( $6,6261 \times 10^{-34}$  J.S) ;

$S^\circ$  : variation de l'entropie (J/mol.K) ;

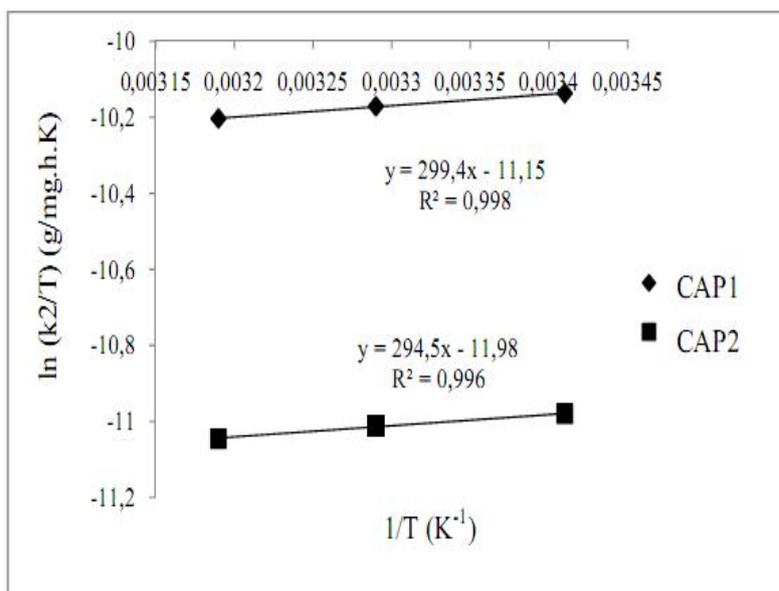
$H^\circ$  : variation de l'enthalpie (kJ/mol) ;

$G^\circ$  : variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mol) ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K) ;

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs de  $H^\circ$  et  $S^\circ$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln(k_2/T)$  en fonction de  $(1/T)$  (**Figure 29**). Les valeurs négatives de l'enthalpie ( $H^\circ$ ) et de l'entropie ( $S^\circ$ ) (**Tableau 8**), montrent que la réaction d'adsorption est exothermique, et que le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface solide-liquide durant l'adsorption. Quant aux valeurs positives de l'énergie libre de Gibbs ( $G^\circ$ ) ; elles révèlent que le processus d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux charbons (CAP1 et CAP2) est de nature non spontanée ; ce qui laisse présumer une adsorption chimique.



**Figure 29** : Détermination des grandeurs thermodynamiques

**Tableau 8** : Valeurs des grandeurs thermodynamiques

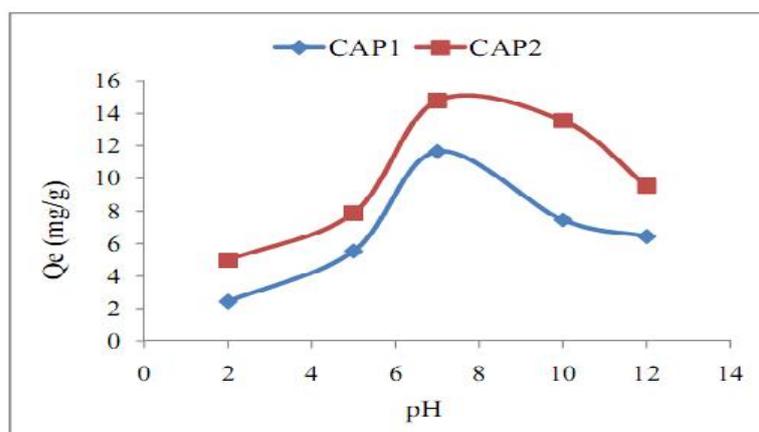
Charbon actif	Température (°C)	$H^\circ$ (kJ/mol)	$S^\circ$ (J/mol.K)	$G^\circ$ (kJ/mol)
CAP1	20			82,6
	30	-2,49	-290,24	85,5
	40			88,4
CAP2	20			84,65
	30	-2,45	-297,14	87,62
	40			90,60

### V-2-4- Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III)

Il est connu que le pH d'une solution joue un rôle important dans la spéciation des métaux car c'est la forme du métal à pH donné qui détermine sa mobilité, sa solubilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Pour l'arsenic (III), si l'on consulte les données des diagrammes classiques de stabilité et de spéciation, on remarquera qu'il est stable à pH compris entre 0 et 9, et que les espèces prédominantes sont :  $H_3AsO_3$  non chargé à pH inférieur à 7 ;  $H_2AsO_3^-$  à pH égal à 11 et  $HAsO_3^{2-}$  à pH supérieur à 12. Cependant, certains travaux sur des matériaux à base de carbone et de fer, ont montré que l'arsenic (III) s'adsorbe mieux à pH situant entre 6 et 8 (Lenoble et al. 2002 ; Bang et al. 2005 ; Mohan et Pittman 2007 ; Chen et al. 2007).

L'étude de l'influence du pH du milieu sur le processus d'adsorption de l'arsenic (III) sur les deux supports considérés (Figure 30) a montré que la capacité de rétention de ce métalloïde est maximale à pH égal à 7, ce qui nous laisse juger que la fraction non ionique  $H_3AsO_3$  est éventuellement la forme la plus adsorbable. Cette fraction est présente même si la surface du charbon est fortement protonée par le milieu acide. Par conséquent, l'adsorption de l'arsenic (III) serait moins fortement influencée par les forces de répulsion de charge.

L'adsorption se fera alors, plus facilement sur tous les sites de surface. Par ailleurs, la diminution de l'adsorption de l'arsenic à un pH basique peut être attribuée à la répulsion inter-ionique des différents types d'oxy-anions de l'arsenic et des ions hydroxyles. Ces résultats ont une signification dans une perspective de pré ou de post-traitement de l'eau. Dans la plupart des cas, le pH du sol ou celui de l'eau potable est proche de la neutralité et se situe généralement entre 6 et 7,5.



**Figure 30 :** Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III) pour les deux charbons étudiés

### V-3- Caractéristique de l'électrosorption de l'arsenic (III) en mode dynamique

L'intérêt de cette partie est d'optimiser l'électrosorption par l'étude de différentes influences comme le potentiel appliqué, la température, etc. Les résultats sont présentés sur des figures présentent des adsorptions en dynamique ou courbes de percées sans potentiel imposé (avant saturation du matériau) et avec potentiel appliqué (après saturation du matériau).

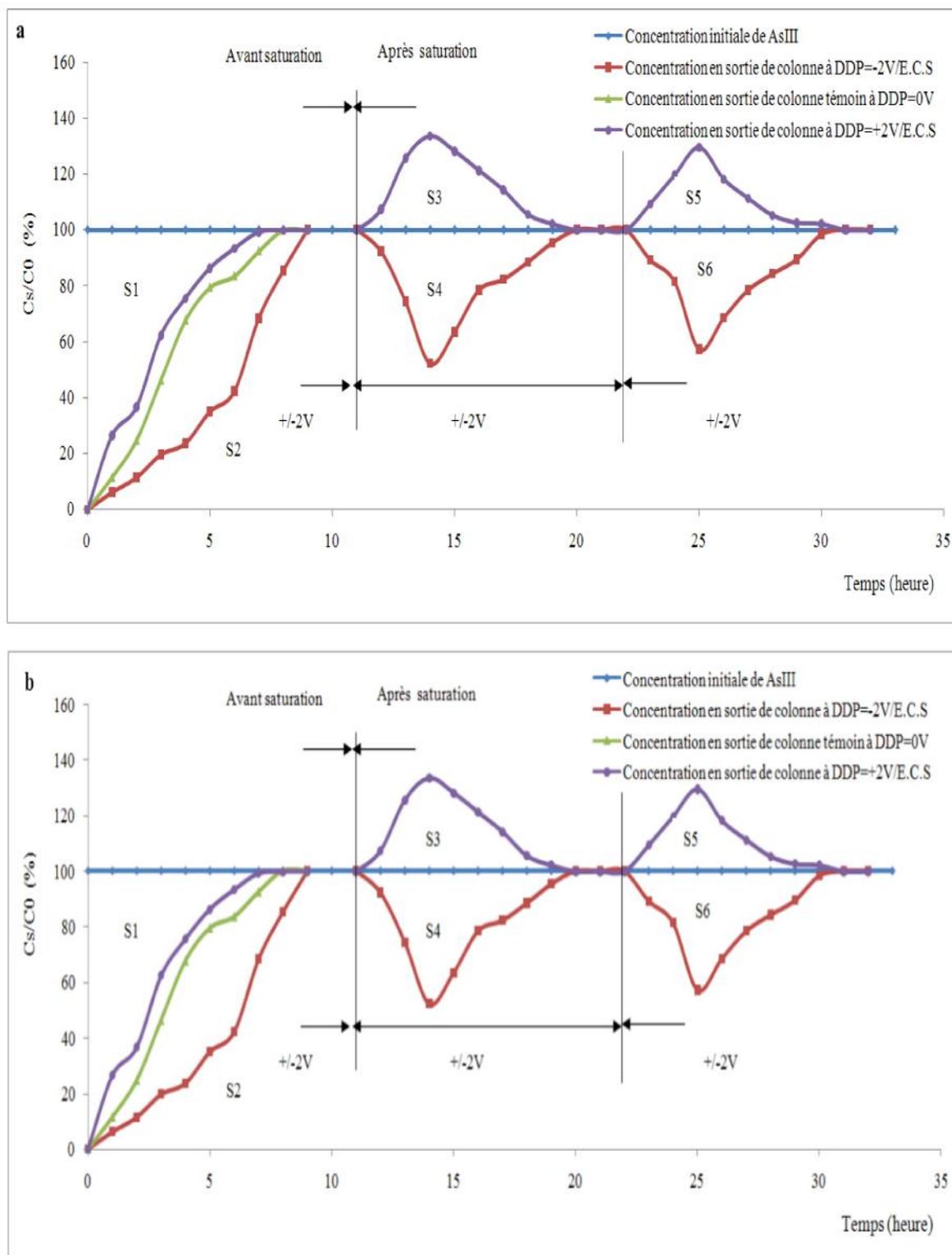
Tous les résultats chiffrés de l'ensemble des essais d'influences sont représentés dans des tableaux récapitulatifs en **annexe III**.

#### V-3-1- Influence du potentiel appliqué

La **figure 31 (a) et (b)** montre les valeurs de  $C_s/C_0$  ( $C_s$  et  $C_0$  sont les concentrations en sortie et entrée de colonne respectivement) obtenues en fonction du temps de traitement ou de percolation, pour les valeurs du potentiel de 0, et  $\pm 2V/E.C.S.$ , en cours de saturation et après celle-ci. Ces résultats permettent de constater que l'application d'un potentiel positif diminue la capacité d'adsorption alors qu'un potentiel négatif augmente celle-ci.

La **figure 32 (a) et (b)** présente les valeurs de  $C_s/C_0$  obtenues pour les potentiels de  $\pm 1,5$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 2,5$  et  $\pm 3V/E.C.S.$  tandis que la **figure 33** montre les variations de la capacité d'adsorption ( $Q$ ) résultant de l'imposition du potentiel. Celles-ci sont proportionnelles à la surface comprise entre les deux courbes  $C_s/C_0$  correspondant à l'entrée et la sortie de colonne. L'effet de l'électrosorption est maximum pour une différence de potentiel  $\pm 2,5V/E.C.S.$ , ce résultat a aussi été observé pour le CAG2 (charbon traité chimiquement). Les variations de capacité d'adsorption observées sont relatives au champ électrique intense dans la double couche et à une électrolyse faible. Au delà de ce potentiel de  $\pm 2,5V/E.C.S.$ , les dégagements gazeux consécutifs à l'électrolyse de l'eau et l'échauffement du système sont importants, ils perturbent les mesures en conséquence.

## V- RESULTATS ET DISCUSSION



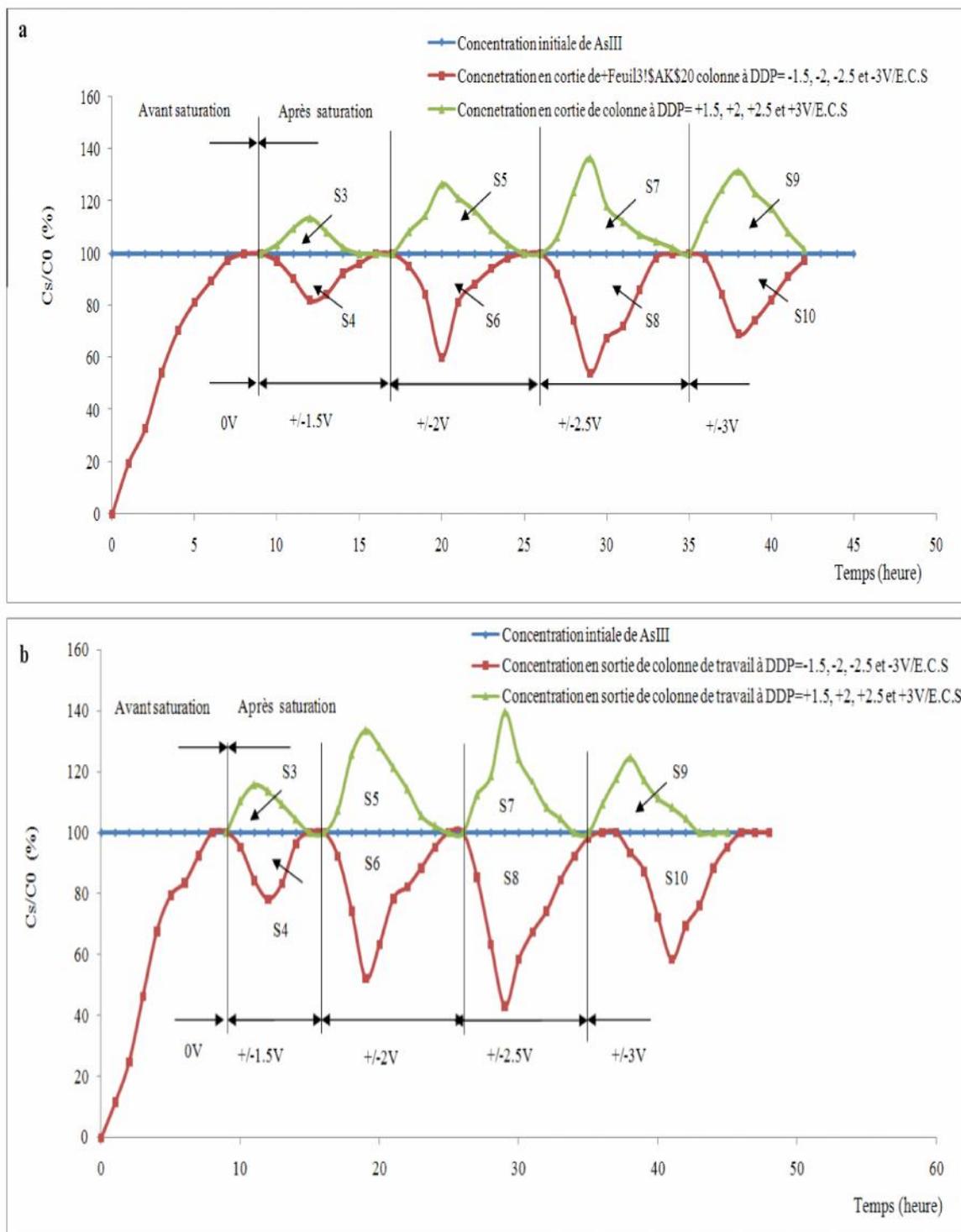
**Figure 31 :** Electrodesorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à  $\pm 2V/E.C.S$ .

**Conditions expérimentales :**

Solution initiale (As (III) 50 mg/l +  $KNO_3$  (0,1 mol/l); pH = 8,43)

Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Débit de percolation = 250 ml/h ; Température = 20°C ;

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

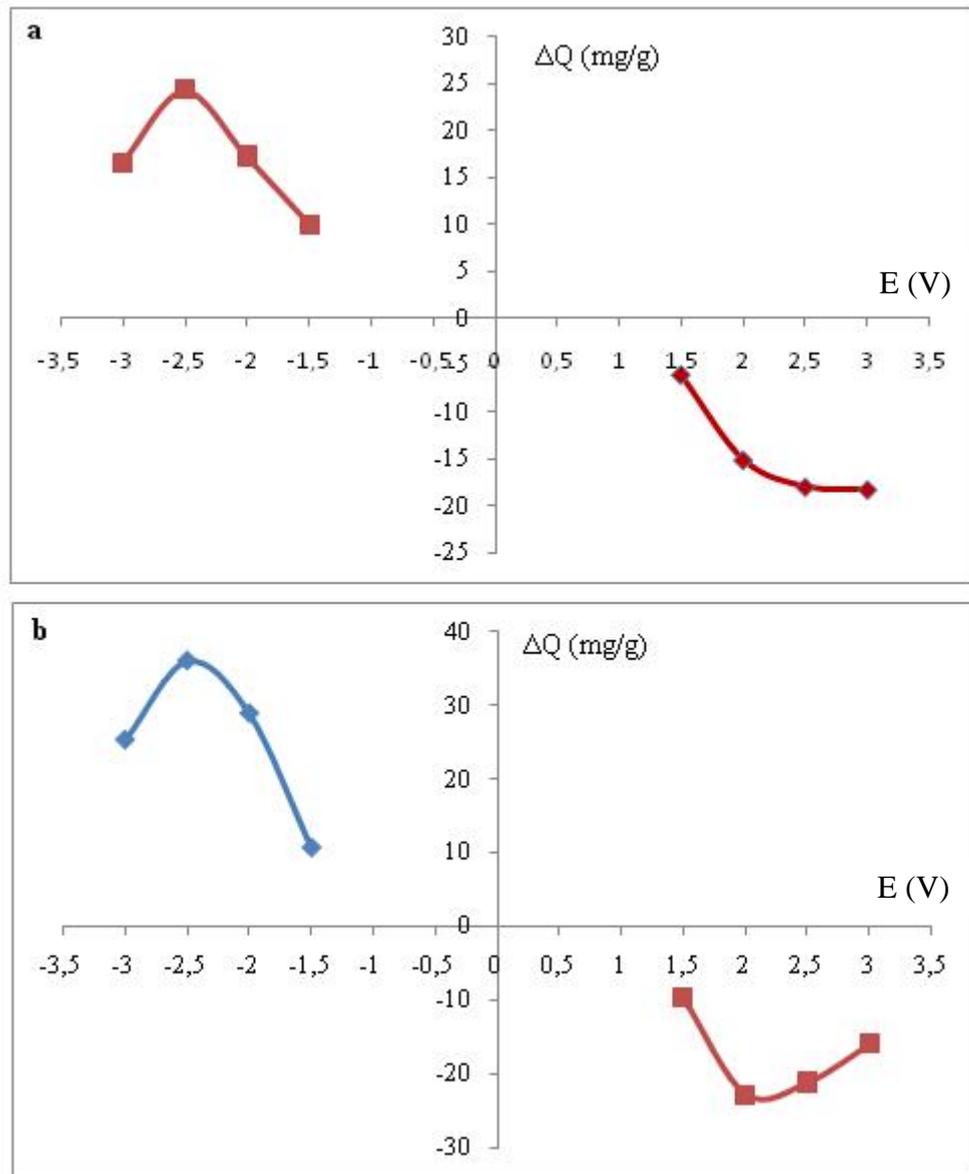


**Figure 32 :** Electrodesorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à potentiels variés

### Conditions expérimentales :

Solution initiale (As (III) 50 mg/l + KNO<sub>3</sub> (0,1 mol/l) ; pH = 8,43)

Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Débit de percolation = 250 ml/h ; Température = 20°C

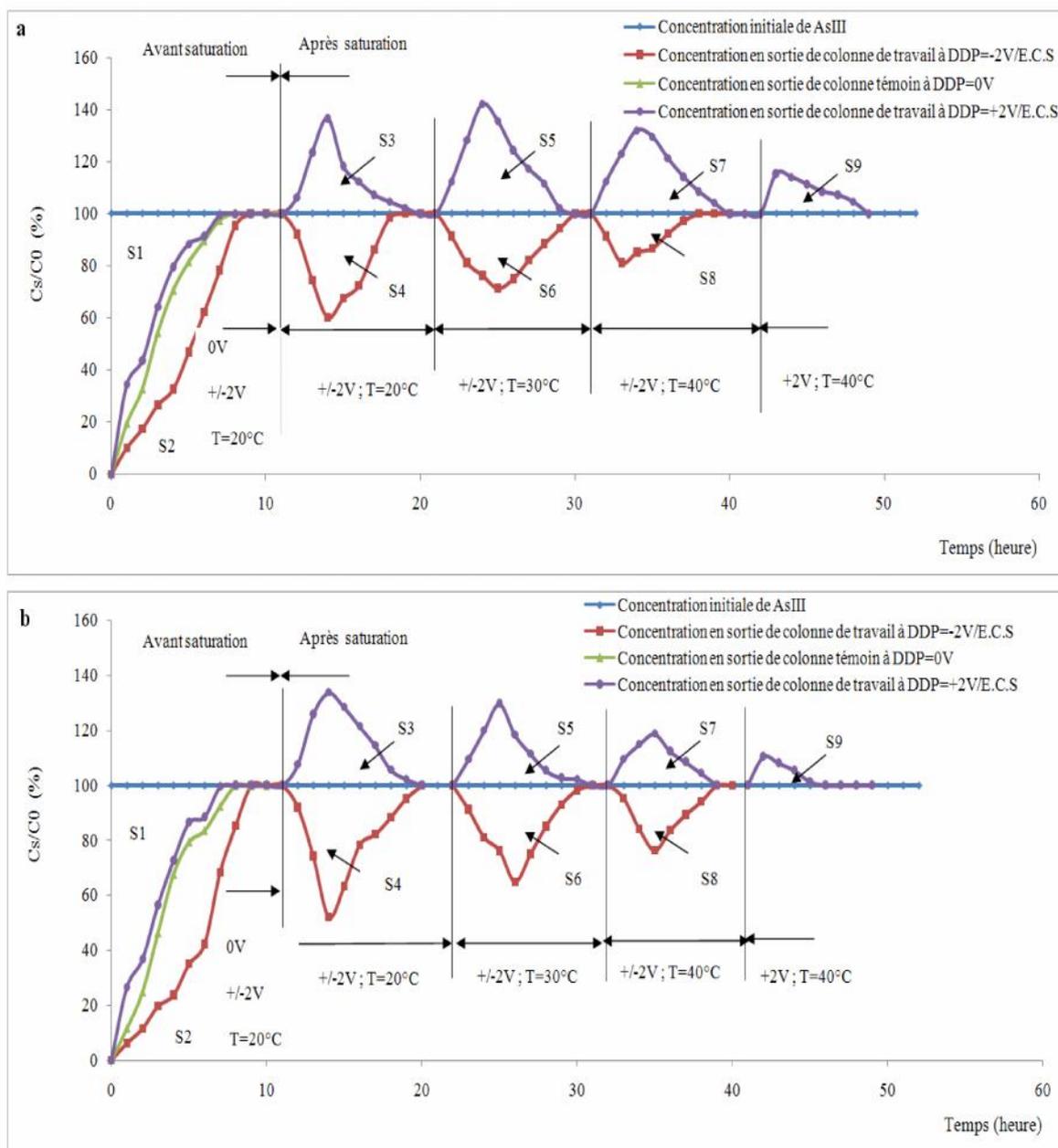


**Figure 33 :** Variation de la capacité d'adsorption de l'arsenic (III)  $Q$  sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) en fonction du potentiel imposé

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-2- Influence de la température

La figure 34 (a) et (b) permet de constater que l'électrosorption décroît quand la température augmente. Cette relation est vérifiée dans l'adsorption en mode statique car les réactions d'adsorption sont généralement exothermiques (Hazourli 1991).



**Figure 34 :** Electrodesorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à températures variables

#### Conditions expérimentales :

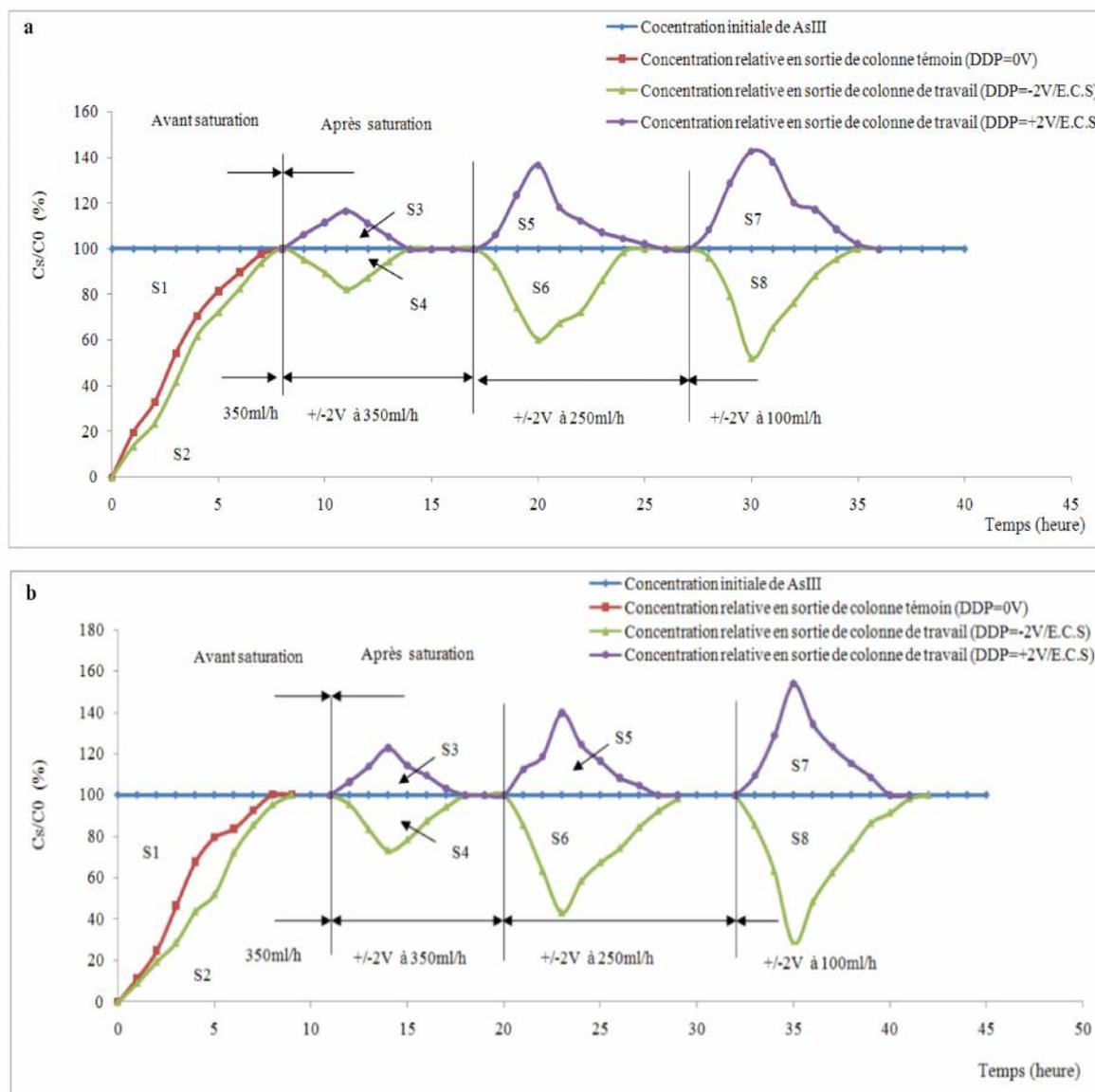
Solution initiale (As (III) 50 mg/l +  $KNO_3$  (0,1 mol/l); pH = 8,43)

Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Débit de percolation = 250 ml/h

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-3- Influence du débit de percolation

Les résultats d'influence du débit de percolation portés sur la **figure 35 (a) et (b)**, montrent que le débit a une influence sur le procédé d'électrosorption ; un faible débit (100 ml/h) correspond à un meilleur rendement. Ce phénomène est lié à la cinétique de diffusion de l'arsenic (III) à l'intérieur des micropores : les sites d'électrosorption les plus profonds peuvent être atteints à faible débit (**Hazourli 1991**).



**Figure 35 :** Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b) à débits variés

#### Conditions expérimentales :

Solution initiale (As (III) 50 mg/l +  $KNO_3$  (0,1 mol/l); pH = 8.43)

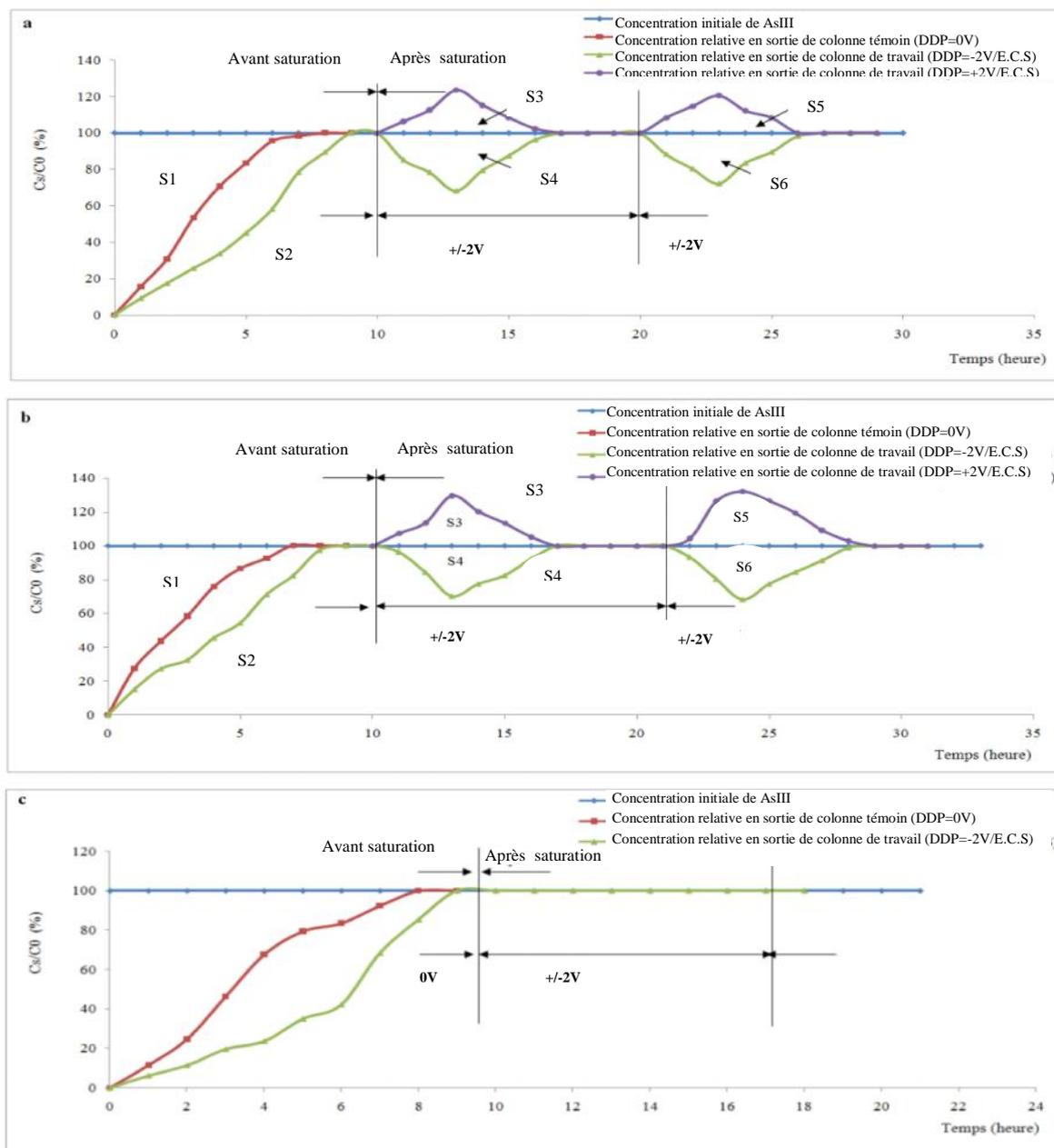
Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Température =20°C

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-4- Influence de l'électrolyte support

Les résultats portés sur la **figure 36** permettent de constater que l'électrolyte support est indispensable pour obtenir un résultat d'électrosorption.

L'électrolyte support permet, la conduction du courant dans la solution d'expérimentation. Ce courant est beaucoup plus important au début de l'application du potentiel qu'à l'état stationnaire (après 8 heures), il permet la migration des ions qui constituent la double couche au contact du charbon. Le gradient de composition ionique de la double couche induit un très fort gradient de potentiel auquel est lié à un champ électrique intense. Ce dernier permet, la migration des espèces (**Hazourli 1991**).



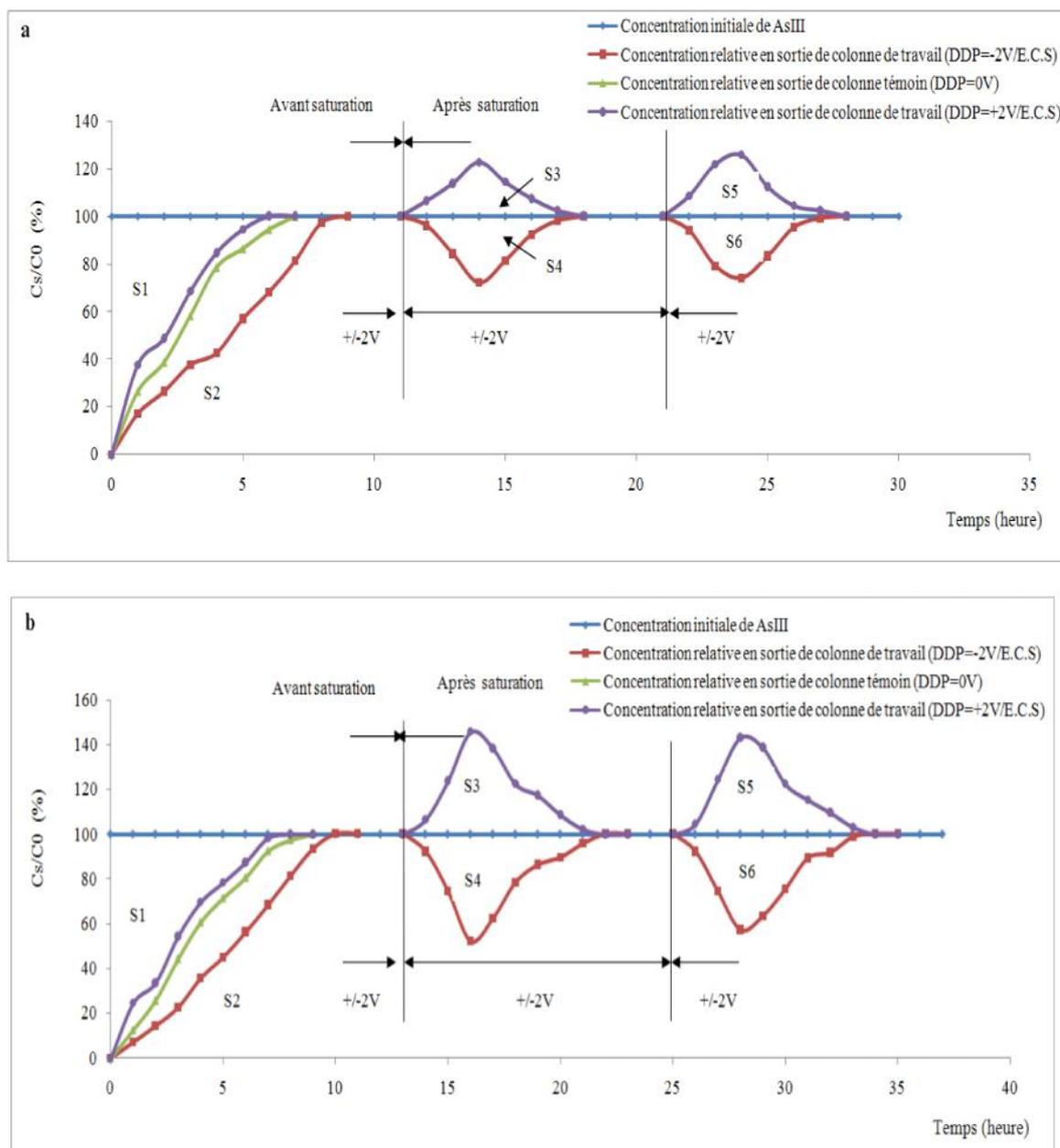
**Figure 36** : Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif  
 (a) CAG2 en milieu  $\text{KNO}_3$  0,05M ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C  
 (b) CAG1 en milieu KCl 0,1M ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C  
 (c) CAG2 sans électrolyte support ; pH = 8,43 ; 250 ml/h ; t =20°C

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-5- Influence du pH

Dès le potentiel  $\pm 2V$ , l'eau est électrolysée, il était donc important de contrôler l'effet du pH sur l'électrosorption de l'arsenic (III).

Les résultats (figures 37 (a et b), 38 (c et d)) montrent que le pH est un paramètre influant sur le phénomène d'électrosorption. La quantité adsorbée est minimum à pH acide et croît pour un pH neutre. Cette évolution a été observée aussi dans l'adsorption en mode statique.

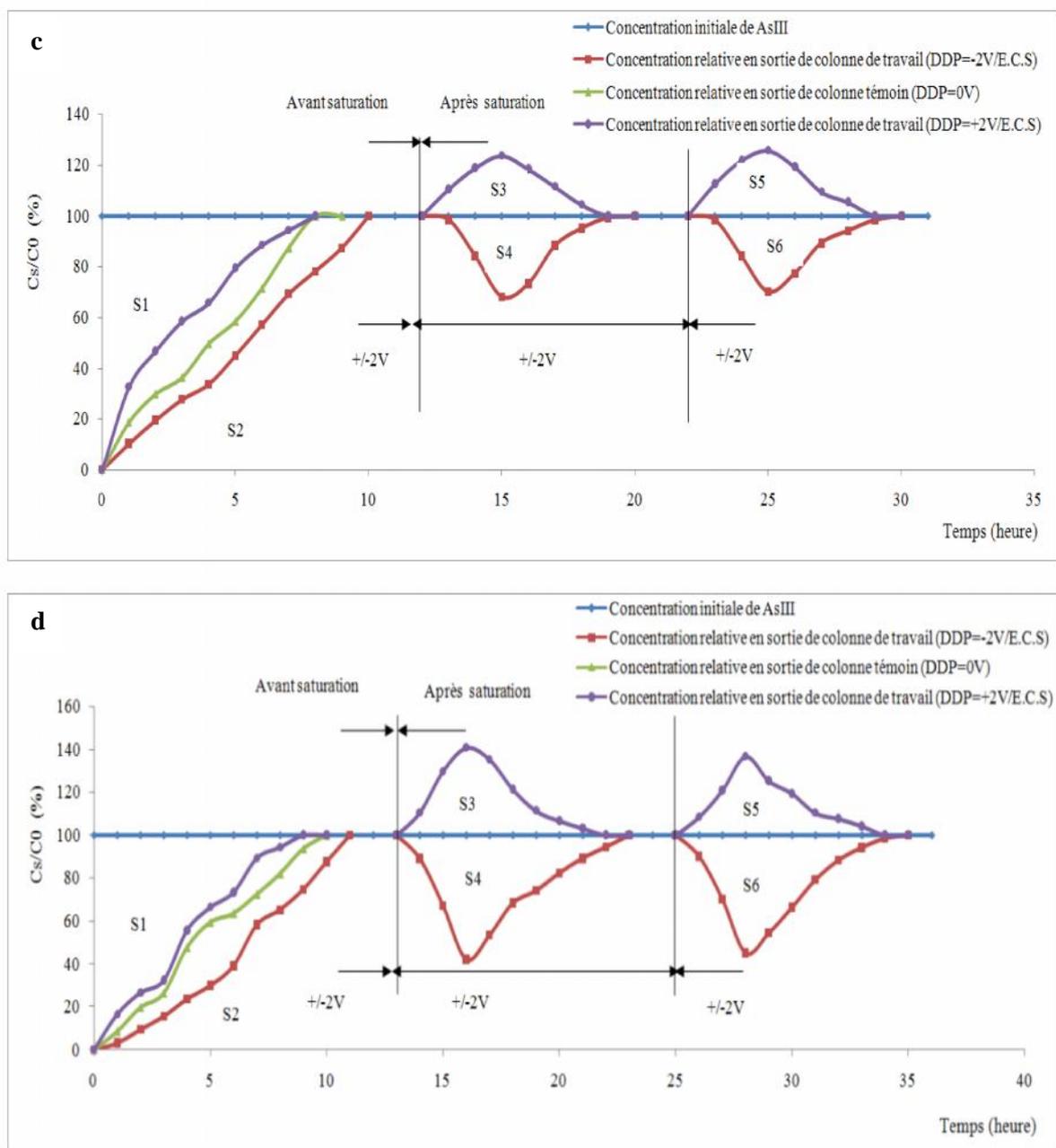


**Figure 37 :** Electrodesorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1

(a) pH=7 ; 50 mg/l As (III); KNO<sub>3</sub> 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C

(b) pH=4 ; 50 mg/l As (III); KNO<sub>3</sub> 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C

## V- RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 38 :** Electrodesorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG2

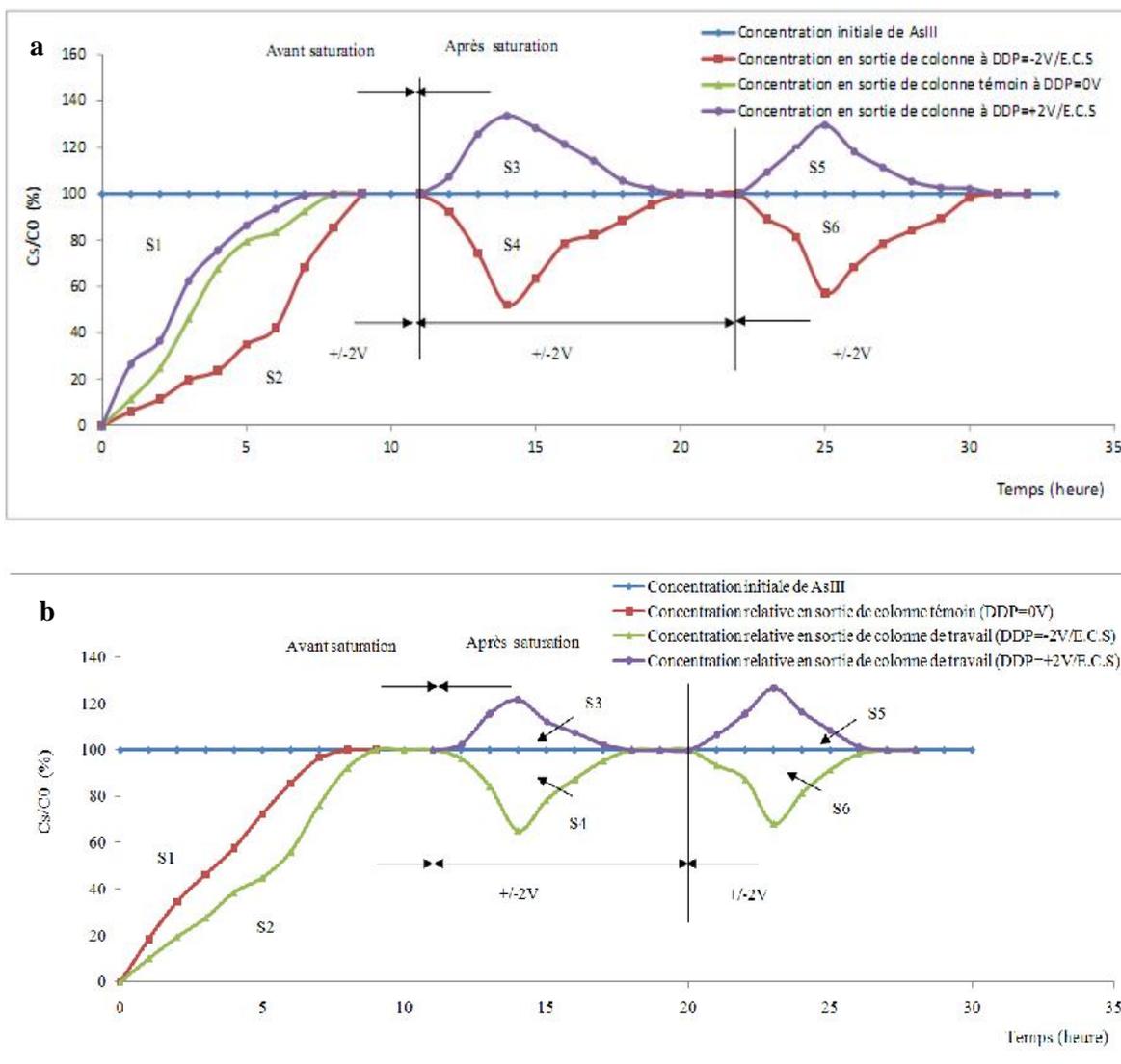
(c) pH=7 ; 50 mg/l As (III); KNO<sub>3</sub> 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C

(d) pH=4 ; 50 mg/l As (III); KNO<sub>3</sub> 0,1M; 250 ml/h ; t =20°C

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-6- Influence de la concentration

L'augmentation de la concentration d'arsenic (III) de 50 à 100 mg/l, a une influence sur la capacité d'électrosorption pour le charbon CAG2. La **figure 39 (a) et (b)** montre que le passage à la concentration à 100 mg/l entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. Ceci peut être expliqué par l'occupation de sites actifs en FeO libres pour accepter l'augmentation de la force ionique donc augmentation de la diffusion de l'arsenic (III) vers les sites de surface du matériau.



**Figure 39 :** Electrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG2 à différents concentration initiale de l'arsenic (III).

#### Conditions expérimentales :

Solution initiale (a):  $C_0$  As (III) = 50 mg/l ; (b):  $C_0$  As (III) = 100 mg/l ;  $KNO_3$  (0,1mol/l) ; pH = 8,43

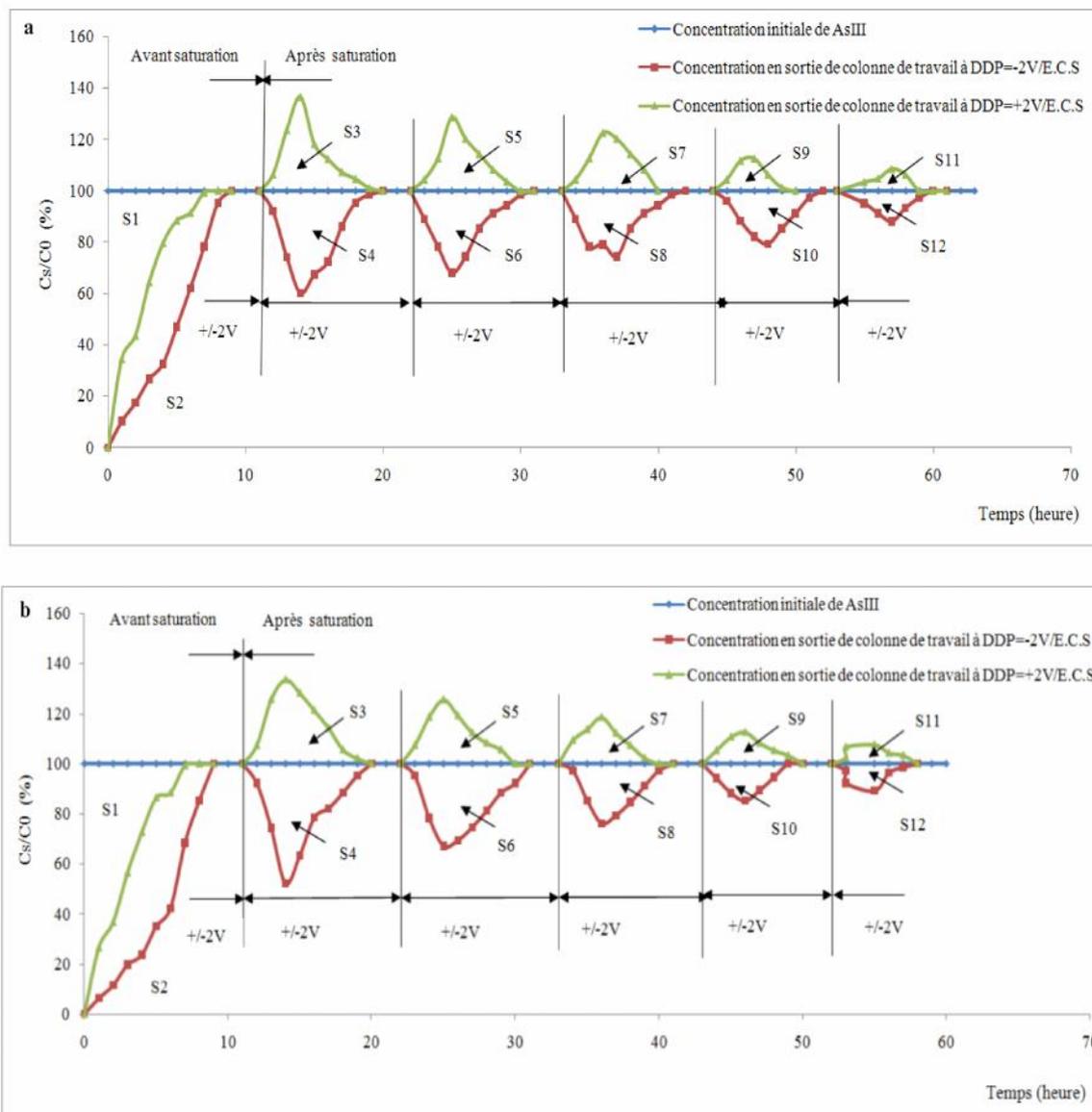
Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Débit de percolation = 250 ml/h ; Température = 20°

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

### V-3-7- Influence du nombre de cycles

Dans l'optique d'une application industrielle, il était important de vérifier l'efficacité du charbon à long terme. Pour cela les cycles d'électrosorption à  $\pm 2V$  ont été effectués plusieurs fois sur les deux types de charbons étudiés.

Les résultats portés sur les **figures 40 (a) et (b) et 41** montrent que les charbons étudiés perdent une partie de leur efficacité après 5 cycles. Cette évolution est probablement à mettre en relation avec une baisse du nombre de sites actifs disponibles.

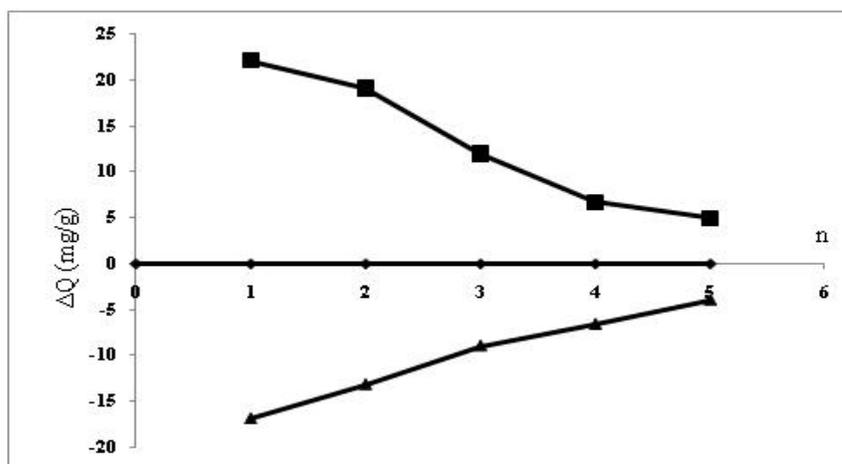


**Figure 40 :** Influence du nombre de cycle d'électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif CAG1 (a) et CAG2 (b)

#### Conditions expérimentales :

Solution initiale (As (III) 50 mg/l +  $KNO_3$  (0,1 mol/l) ; pH = 8 ;43)

Masse de charbon actif = 3,5g dans chaque colonne ; Débit de percolation = 250 ml/h ; Température =20°C



**Figure 41 :** Influence du nombre de cycle d'électrosorption sur la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) sur charbon actif (CAG2)

#### V-4- Etude comparative des résultats d'adsorption de l'arsenic (III) en mode statique et dynamique (électrosorption)

Les essais de rétention en mode statique de l'arsenic (III) sur les deux matériaux obtenus, ont donné une capacité maximale d'adsorption (à 20°C, concentration initiale en arsenic (III) : 150 mg/l et 24 h de temps de contact) de l'ordre de 25 mg/g pour le charbon activé chimiquement et 21 mg/g pour celui activé thermiquement. L'étude de l'influence du pH et de la température du milieu, a montré qu'à pH neutre et à température ambiante (T=20°C), l'optimal d'adsorption de l'arsenic (III) suit convenablement les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption est lente et elle est de type pseudo-second ordre.

L'étude dynamique par adsorption de l'arsenic (III) sur les charbons fabriqués, a montré une nette amélioration de l'adsorption en absence de potentiel appliqué ; soit ~ 86 mg/g pour le charbon actif en grain traité chimiquement (CAG2) et ~ 76 mg/g pour le charbon actif en grain traité thermiquement (CAG1). L'application de potentiel négatif (-2 V) à la saturation, augmente l'adsorption du CAG2 à 111 mg/g et 97 mg/g pour CAG1. Le **tableau 9** résume l'ensemble des résultats obtenus pour ces deux modes.

## V- RESULTATS ET DISCUSSION

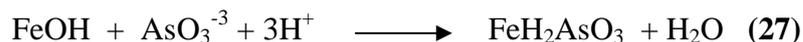
**Tableau 9:** Résultats comparatifs des essais d'adsorption et d'électrosorption de l'arsenic (III) aux conditions optimales

Mode d'adsorption	Type de charbon actif	Capacité d'adsorption (mg/g)			Conditions optimales
Statique	CAP1	11,6			pH=7 t=20°C C <sub>0</sub> As(III)= 50mg/l
	CAP2	14,8			
Dynamique (Electrosrption)*	CAG1	ddp = 0	ddp = -2V	ddp = +2V	ddp = ±2V pH=7 debit = 250ml/h KNO <sub>3</sub> = 0,1M C <sub>0</sub> As(III)= 50mg/l
		82,3	+ 118,2	-62,3	
	CAG2	88,2	+109,1	-69,3	

\* Tous les résultats d'électrosorption considérés sont calculés enfin de saturation des charbons. Les résultats après saturation sont en annexe III.

### V-5- Mécanisme d'adsorption et d'électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon actif

D'une manière générale, l'adsorption des métaux lourds, et en particulier l'arsenic (III), est connue comme étant un processus assez complexe et influencé par plusieurs facteurs tels que la spéciation de l'arsenic et la composition en ions majeurs du système étudié SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Sancha et al., 2000). Les mécanismes impliqués dans ce processus pourraient bien être la complexation, échange d'ions, adsorption-complexation à la surface et aux pores, co-précipitation fer et arsenic (III) avec adsorption et formation de complexes avec les sites de surface du charbon ; que ce soit pour l'activation thermique (Sites—As) ou chimique (Sites—AsFe). Dans le cas du charbon activé par FeO, où la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) est la plus importante, les ions Fe (II) ont la même réactivité que les ions oxydes de fer sur les sites de surface et la forme active est l'espèce hydrolysée FeOH, qui se comporte comme un site amphotère avec un point de charge nulle situé entre pH 7 et pH 9. Selon Bourg (1983) les groupements hydroxyles de surface se forment par hydratation ce qui permettrait l'adsorption de cations métalliques. Il est raisonnable d'assumer que l'arsenic (III) (forme non ionique) est lié avec FeO sur les sites superficiels du charbon selon la réaction suivante:



Dans ce cas, l'adsorption de l'arsenic (III) est soutenue par l'augmentation de la teneur de FeO utilisé pour l'activation chimique du charbon. La formation de complexes métalliques avec les sites de surface de matériaux a été rapportée par différents auteurs, pour le charbon activé thermiquement ou chimiquement (Epstein et al. 1971 ; Hazourli et al. 1994 ; Chen et al. 2007 ; Demirbas 2008).

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

---

Les résidus naturels lignocellulosiques ou les noyaux de dattes à valoriser et choisis dans le cadre de cette étude, ont subi deux modes d'activation distincts : le premier est thermique réalisé par pyrolyse directe de la matière première à 900°C ; tandis que le second est chimique à l'oxyde ferreux (FeO), suivi d'une carbonisation à 600°C.

Ces activations ont permis d'obtenir deux formes de charbon, respectivement CAP1 et CAP2, ayant des propriétés physico-chimiques et structurales comparables à celles trouvées dans la littérature pour d'autres types de biomatériaux.

Ces deux charbons ont été exploités pour tester leur performance à adsorber l'arsenic (III) en mode statique et dynamique (électrosorption).

Les résultats obtenus en mode statique, permettraient ainsi de les utiliser pour l'adsorption de ce polluant, mais dans des conditions opératoires bien déterminées. En effet, il a été constaté que la température et le pH sont deux facteurs décisifs dans le processus d'adsorption de l'arsenic (III), étant donné que le maximum d'adsorption n'est atteint que si le pH du milieu est au voisinage de la neutralité et la température ambiante de 20°C. La capacité d'adsorption maximale (25mg/g) a été obtenue pour le charbon CAP2 pour une concentration initiale en arsenic (III) de 150 mg/l.

La forte présence de fonctions superficielles acides marque l'importance de l'état de surface dans l'adsorption ; autrement dit l'intime interaction entre ces groupements fonctionnels, FeO et arsenic (III). Les essais d'adsorption de l'arsenic (III) sont en bon accord avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. D'autre part, la cinétique d'adsorption est lente et suit convenablement le modèle du pseudo-second ordre.

L'étude d'électrosorption en mode dynamique de l'arsenic (III) sur les deux charbons préparés, a permis de constater :

- Une augmentation de 5 fois la capacité d'adsorption comparée à celle en mode statique.
- Le potentiel imposé au charbon est un paramètre clé dans la modification de sa capacité d'adsorption. L'imposition d'un potentiel positif diminue la capacité d'adsorption tandis qu'un potentiel négatif augmente celle-ci.
- La diminution de la température permet de favoriser l'électrosorption donc la capacité d'adsorption.
- Le débit de percolation a une influence sur le procédé d'électrosorption, un faible débit (100 ml/h) correspond à un meilleur rendement de l'adsorption de l'arsenic (III).

## CONCLUSION GENERALE

---

➤ L'électrolyte support est indispensable à l'établissement d'une charge de double couche suffisante, pour que le champ électrique résultant, permet l'adsorption ou la désorption de l'adsorbat sur les sites du charbon actif.

➤ Le pH a une influence sur l'adsorption et l'électrosorption. Un pH neutre donne les capacités d'adsorption les plus importantes (118 et 109 mg/g pour CAG1 et CAG2 respectivement).

➤ La concentration initiale de l'arsenic (III) a également une influence sur l'adsorption et l'électrosorption. L'augmentation de la concentration initiale en arsenic (III) augmente sa capacité maximale d'adsorption que ce soit en mode statique ou dynamique. L'électrosorption donne dans tous les cas un maximum d'adsorption à 180 mg/g à -2V imposé pour une concentration initiale en arsenic (III) de 100 mg/l. La capacité d'adsorption du matériau sans prétraitement préalable étant de 2 mg/g.

➤ Le nombre de cycles de traitement ou d'électrosorption sur les charbons étudiés après saturation, a montré les limites d'usage de ce matériau.

Enfin, au vu de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons réussi à fabriquer à partir des noyaux de dattes, considérés comme un déchet naturel d'origine végétale, un charbon actif qui a la capacité de retenir l'arsenic (III), que ce soit en mode statique ou dynamique (électrosorption). L'amélioration des résultats obtenus par l'emploi d'autres activations du matériau, est possible afin d'obtenir le meilleur profit de ce déchet naturel.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Adriano D.C. (1986).** Trace elements in the terrestrial environment, Arsenic. Springer Verlag. New York, p. 46-72.
- Alfarra A., Frackowiak E., Béguin F. (2002).** Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons. *Electrochimica Acta* 47, p. 1545–1553.
- Al-Ghouti M., Khraishah M.A. M, Ahmad M. N.M., Allen S. (2005).** Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, p. 6–13.
- Alloway B.J. (1995).** Heavy Metals in Soils. *Chemical Principles of Environmental Pollution* (with D.C. Ayres). Chapman and Hall. 2<sup>nd</sup> Ed, p. 105-121.
- Ania Conchi O., Béguin F. (2007).** Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions. *Water Research* 41, p. 3372 – 3380.
- Anundo Polania L. (1986).** Contribution à l'étude de la fixation du cyanure d'or et de potassium sur les charbons actifs. Thèse de Doctorat. Université de Haute-Alsace ; France.
- Arris S. (2008).** Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de Doctorat en sciences en génie des procédés. Université de Constantine ; Algérie.
- Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. (2009).** Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162, p. 1522–1529.
- Balasubramanian N., Madhavan K. (2001).** Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation. *Chemical Engineering and Technology* 24, p. 519-521.
- Bang S., Korfiatis G. P., Meng X. (2005).** Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials* 121, p. 61–67.
- Bansal. R. C., Donnet. J. B., Stockeli. H. F. (1988).** Active carbon, Marcel Dekker. New York and Basel.
- Battaglia-Brunet F., Dictor M.C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger P. (2002).** An arsenic (III) oxidizing bacterial population: selection, characterization, performance in reactor. *Applied Microbiology* 93, p. 1-12.
- Baudu M., Guibaud G., Raveau D., Lafrance P. (2001).** Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solutions aqueuses en fonction de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Quality Research Journal of Canada* 4, p. 631-657.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Bayram E, Hoda N, Ayranci E. (2009).** Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials* 168(2-3), p. 1459-66.
- Beaudry J.P. (1984).** Traitement des eaux. Le griffon d'argile inc. 2<sup>ème</sup> Edition. Québec, p. 27-41
- Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E. (2003).** Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons. *Colloid and Interface Science* 265, p. 276-282.
- Bereket G., Aroguz A.Z, Ozel M.Z. (1997).** Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science* 187, p. 338–343.
- Beutler E.; (1985).** Rapport de stage M. S. T., Pau / S. L. E, Le Pecq.
- Boehm HP, Diehl E, Heck W, Sappok R. (1964).** *Angewandte Chemie International Edition Engl* 3(17), p. 669–678.
- Boehm H.P. (1966).** Chemical identification of surface groups, vol. 16, p. 179–274. *Dans* Eleys DD, Pines H, Weisz (éd.), *Advances in catalysis*. Academic Press, New York.
- Boehm H.P., Voll M. (1970).** *Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff -I.* Adsorption von säuren Carbon, 8(2), p. 227-240.
- Bohart G.S. et Adams E.Q. (1920).** Behavior of charcoal towards chlorine. *Journal of the Chemical Society* 42, p. 523-529.
- Borho M., Wilderer P. (1996).** Optimized removal of arsenate (III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step. *Water Science Technology* 34, p. 25-31.
- Bouanga F. (1986).** Contribution à l'étude de l'élimination de quelques micropolluants organiques polaires par une alumine activée gamma en milieu aqueux : comparaison avec un charbon actif. Thèse de Docteur. Université de Poitiers ; France.
- Boucif A. (2009).** Etude de la co-adsorption de deux pesticides sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère l'ENSP ; Alger.
- Bourg A.C.M. (1983).** Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. Thèse de Doctorat. Université Bordeaux I ; France.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers L. S. (1947).** The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society* 69 (11), p. 2836-2848.
- Brasquet C. (1998).** Procédé d'adsorption sur tissu de carbone activé. Application au traitement des eaux. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des pays de l'Adour ; France.
- Brewster M. D., Lashinger M.N. (1992).** Arsenic removal using electrochemically generated iron in conjunction with hydrogen peroxide addition, 46<sup>th</sup> Purdue Industrial Waste Conf. Proc., p. 339-346.
- BRGM. (2000).** Gestion des sites (potentiellement) pollués. Evaluation détaillée des risques. Orléans, France : Edition du BRGM.
- Brown K.G., Ross G.L. (2002).** Arsenic, drinking water, and health: a position paper of the American council on science and health. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 36, p. 162-174.
- Byrne C.E, Nagle D.C. (1997).** Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon* 35(2), p. 259–66.
- Calero M., Hernáinz F., Blázquez G., Martín-Lara M.A., Tenorio G. (2009).** Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26(02), p. 265 – 273.
- Carrasco-Marin F., Mueden A., Centeno T.A., Stoeckli F., Moreno-Castilla C. J. (1997).** Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *Journal of the Chemical Society. Faraday Trans* 93(12), p. 2211-2215.
- Cases J.M., Villiéras F., Michot L. (2000).** Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Compte Rendu. Académie des Sciences ; France. Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences* 331, p.763–773.
- Caussy D. (2003).** Case stability of the impact of understanding bioavailability: arsenic. *Ecotoxicology and Environmental Safety* Vol. 56, p. 164-173.
- Chakravarty S., Dureja V., Bhattacharyya G., Maity S., Bhattacharjee S. (2002).** Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore. *Water Research* 36, p. 625-632.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Chang C.F, Chang C.Y, Tsai W.T. (2000).** Effects of Burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and steam. *Journal of Colloid and Interface Science* 232, p. 45–49.
- Chang C.Y., Tsai W.T., Ing C.H., Chang C.F. (2003).** Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 260, p. 273-279.
- Chen Rong, Hu Xien. (2005).** Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 290, p. 190–195
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A. (2007).** Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 41, p. 1851-1858.
- Chen C.Y., Chang T.H., Kuo J.T., Chen Y-F, Chung Y.C. (2008).** Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater. *Bioresource Technology* 99, p. 7487–7494.
- Chiou M.S., Li H.Y. (2002).** Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials B* 93, p. 233-248.
- Clifford D., Lin C.-C. (1991).** Arsenic (III) and arsenic (V) removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, EPA/600/S2-91/011, U.S. EPA, Cincinnati.
- Cookson, J.T., Jr., and Robson, C.M. (1975).** Disinfection of Wastewater Effluents for Virus Inactivation. *Water and Wastewater Disinfection*, Ed. J.D. Johnson, Ann Arbor Science Publishers, Inc., p. 391-417.
- Demirbas A. (2008).** Heavy metal adsorption onto agrobased waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 157, p. 220–229.
- Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin Gullon I., Grulke E. (2001).** Carbon materials in environmental applications, In : Radovic, Editor. *Chemistry and physics of carbon*, Marcel Dekker 27, New York.
- Donnet J.P, Hueber F., Reitzer C., Odoux J., Riess G. (1962).** Etude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone. *Bulletin de la Société Chimique de France* 294, p. 1727–1735.
- Duchesne A. (1985).** Rapport de stage M. S. T., Pau / I. U. R. S, Pau.
- Eckenfelder W. W. (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractéristiques- technique d'épuration. Aspects économiques. TEC et DOC. Lavoisier, Paris.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Edip Bayram, Numan Hoda, Erol Ayranci. (2009).** Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials* 168 p. 1459–1466.
- Eisinger R.S., Alkire R.C. (1983).** Separation by electrosorption of organic compounds in a flow-through porous electrode. I. Mathematical model. *Electrochemical Society* 130 (1), p. 85-93.
- Elovich S.Y., Larinov O.G. (1962).** Theory of adsorption from solutions of non-electrolytes on solid adsorbent (1) equation adsorption isotherme from solution and the analysis of its simplest form, (2) verification of the equation of adsorption isotherme from solutions. *Lzv. Akad. Nauk. USSR, Otd. Khim Nauk.*, 2, p. 209-216.
- EPA (2002a).** Environmental Technology Verification (ETV) program:  
[http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01\\_vr\\_AS\\_75.pdf](http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_AS_75.pdf),  
[http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01\\_vr\\_AsTopHE\\_AAA.pdf](http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_AsTopHE_AAA.pdf),  
[http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01\\_vr\\_nano-band.pdf](http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_nano-band.pdf)  
[http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01\\_vr\\_quick.pdf](http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_quick.pdf)
- EPA. (2002b).** Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. EPA-542-R-02-004, 132 p.
- Epstein B.D., Dalle-Molle E., Mattson J.S. (1971).** Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon. *Carbon* 9(5), p. 609-615.
- Espiau P. (1994).** Les complexes adsorbants. In: M. Bonneau and B Souchier (Eds), *Pédologie. Tome II. Constituents et propriétés du sol.* Paris, France: Masson, p. 489-510.
- European Council Directive. (1998).** *Official Journal*, 330, p. 32-54.
- Evans S., Hamilton W. S. (1966).** The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 113(12), p. 1314-1319.
- Ferguson J.F., Gavis J. (1972).** A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research* 16, p. 1259-1274.
- Fernandez E., Centeno T.A., Stoeckli F. (2001).** Chars and activated carbons prepared from Asturian apple pulp. *Adsorption Science and Technology* 19, p. 645–653.
- Fiche technique des charbons actifs. (1985).** "Darco" Everberg (Belgique), Chemviron "F400" Bruxelles (Belgique), "Pica" Levallois (France).
- Ficklin W.H. (1983).** Separation of arsenic (III) and arsenic (V) in ground waters by ion exchange. *Talanta*, 30, p. 371-373.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Fox Kim R. (1989).** Field Experience with Point-of-use treatment systems for arsenic removal. American Water Works Association 81 N°2, p. 94-101.
- Freundlich H.M.F. (1906).** Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry 57, p. 385-470.
- Frost R.R. and Griffin R.A. (1977).** Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals. Soil Science Society of America Journal 41, p. 53-57.
- Gaid K., Martin G. Cavelier C. (1979).** Observation au microscope électronique des populations bactériennes sur charbon actif. J. Fr. Hydrologie, 10, p. 29, 125.
- Gaid K. (1981).** Mode d'élimination de polluants sur filtres. Thesis Doctorat es Sciences physiques, University of Rennes ; France, p. 200-344.
- Garten V.A. and Weiss D.E. (1957a).** A new interpretation of the acidic and basic structures in carbons. II. The chromenecarbonium ion couple in carbon. Australian Journal of Chemistry 10(3), p. 309-328.
- Garten V.A, Weiss D.E., Willis J.B. (1957b).** A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons. Australian Journal of Chemistry 10, p. 295-308.
- Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A. (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part II. Experimental interpretation. Journal of Colloid and Interface Science 47, p. 766-778.
- Goldberg S., Glaubig R.A. (1988).** Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonite Soil-Arsenic. Soil Science Society of America Journal 52, p. 1297-1300.
- Gregor J. (2001).** Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. Water Research 35, p. 1659-1664.
- Grossier P., Ledrans M. (1999).** Contamination par l'arsenic des eaux de distribution en France : une première approche de l'exposition de la population. Techniques Sciences et Méthodes, n°2, p. 27-32.
- Guenegou T., Tambute A., Jardy A., Caude M. (1998).** Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment. Analysis, 26, p. 352-357.
- Guo J., Lua A. (2002).** Microporous Activated carbons prepared from palm shell by thermal activation and their application to sulfur dioxide adsorption. Journal of Colloid and Interface Science 251, p. 242-247.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Gupta V.K., Saini V.K., Neeraj Jain. (2005).** Adsorption of Arsenic (III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand. *Journal of Colloid and Interface Science* 288, p. 55–60.
- Hamadi N.K., Chen X.D., Farid M.M., Lu M.G.Q. (2001).** Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal* 84, p. 95-105.
- Han Y. H., Quan X., Chen S., Zhao H. M., Cui C. Y., Zhao Y. Z. (2006).** Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, p. 766–771.
- Hansen H.K., Nunez P., Grandon R. (2006).** Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering* 19, p. 521-524.
- Hazourli S. (1991).** **Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains.** Thèse de Doctorat en chimie et microbiologie de l'eau. Université de Pau et des Pays de l'Adour ; France.
- Hazourli S., Bonnacaze G., Astruc M. (1994).** Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon* 32, 3, p. 523-535.
- Henrik K. Hansen, Patricio Nunez, Rodrigo Grandon. (2006).** Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering* 19, p. 521–524.
- Ho Y.S., Mckay G. (1998).** Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 70, p. 115-124.
- Hradil J., Svec F., Podlesnyuk V.V., Marutovskii R. M., Fridman L. E., Klimenko N. A. (1991).** Sorption and desorption of organic compounds by synthetic polymeric sorbents. *Industrial and Engineering Chemical Research* 30 (8), p. 1926–1931
- Huang C.P., Fu P.L.K. (1984).** Treatment of Arsenic (V)-containing water by the activated carbon process. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 56, p. 233-242.
- Jacotot B., Le Parco J-C. (1999).** Nutrition, alimentation. 2<sup>ème</sup> éd. revue, mise à jour, Ed. Masson, Paris, 311 p.
- Jain C.K., Ali. (2000).** Arsenic occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* Vol. 33, p. 1179-1184.
- Jankowska H., Swiatkowski A. and Choma J. (1991).** Active Carbon. Ellis Horwood, New York, 1991.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Johson A. M., Venolia A. W., New man J., Wilbourn R. G., Wong C.M., Gillam W.S, Johnson S., Horowitz R. H. (1970).** Electrosorb Process for Desalting Water. Office of Saline. Water Research and Development Progress Report No. 516, U.S. Dept. Interior Pub. 200 056, 31p.
- Johnson A. M., and Newman J. (1971).** Desalting by means of porous carbon electrodes. Journal of Electrochemical Society 118(3), p. 510-517.
- Julien F. (1994).** Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs. Thèse de Doctorat. Université de Poitiers ; France.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M. and Mocquot B. (1995).** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles de stations d'épuration urbaines. INRA – ADEME, p.113 118.
- Kabata-Pendias A. and Pendias H. (1992).** Trace elements in soils and plants, Arsenic, CRC Press. 2<sup>nd</sup> Ed, p. 203-209.
- Kaltreider R.C., Hamilton J.W. (2001).** Arsenic alters the function of the glucocorticoid receptor as a transcription factor. Environmental Health Perspectives 109, p. 245-251.
- Kang M., Kawasaki M., Tamada S., Kamei T., Magara Y. (2000).** Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. Desalination 131, p. 293-298.
- Kartinen E., Martin J.C.J. (1995).** An overview of arsenic removal processes. Desalination 103, p. 79-88.
- Katsoyiannis I., Zouboulis A., Althoff H., Bartel H. (2002).** Arsenic (III) removal from groundwaters using fixed-bed bioreactors. Chemosphere 47, p. 325-332.
- Kemira Kemi A.B. (1990).** Handbook on water treatment. Éd.Helsingborg, Sweden, 140 p.
- Kim Jun-Soo, Chong-Hun Jung N, Won-Zin Oh and Seung-Kon Ryu. (2002).** Electrosorption and Separation of  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  Ions from decontaminated liquid wastes. Carbon Science Vol. 3, N°1, p. 6-12.
- Kim M.J., Nriagu J., Haack S. (2003).** Arsenic behavior in newly drilled wells. Chemosphere 52, p. 623-633.
- Kitous O., Cheikh A., Lounici H., Gri H., Pauss A., Mameri N. (2009).** Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. Journal of Hazardous Materials 161, p. 1035–1039.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Knappe D.R.U., Snoeyink V.L. (1995).** Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport Final pour la Compagnie Générale des Eaux, 229p.
- Koby M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. (2005).** Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96, p. 1518-1521.
- Korngold E., Belayev N., Aronov L. (2001).** Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination* 141, p. 81-84.
- Kumar P. R., Chaudhari S., Khilar K.C., Mahajan S. P. (2004).** Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere* 55, p. 1245-1252.
- Lagergren, S. (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4), 1–39.
- Langmuir. (1915).** Modelisation of adsorption. *Physical Review* 6, p. 79-80.
- Langmuir I. (1916).** The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society* 38, p. 2221–2295.
- Laperche V., Bodéran F., Dictor C. (2003).** Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Rapport BRGM/RP-52066-FR, Orleans, France : BRGM Editions, 91p.
- Lee K. C., Kirwan D. J. (1975).** Cycling electrosorption. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 14(3), p. 279-280.
- Lemarchand D. (1981).** Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Doctorat. Université de Rennes ; France.
- Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.C. (2002).** Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 255, p. 52–58.
- Leon Y Leon C.A., Solar J.M., Calemma V. and Radovic L.R. (1992).** Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon* 30(5), p. 797-811.
- Li Y.H., Lee C.W., Gullett B.K. (2003).** Importance of active carbon's surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel* 82, p. 451-457.
- Li H. B., Gao Y., Pan L. K., Zhang Y. P., Chen Y.W., Sun Z. (2008).** Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes, *Water Research* 42, p. 4923 – 4928.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Lombi E., Wenzel W.W., Sletten R.S. (1999).** Arsenic adsorption by soils and iron oxide coated sand: Kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 162, p. 451-456.
- Lombi E., Wenzel W.W., Adriano D.C. (2000).** Arsenic-contaminated soils: II. Remedial action, chap 33, in *Remediation engineering of contaminated soils*, D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang and U. Stottmeister editors, Dekker, New York, p. 739-758.
- Lorenzen L., Van Deventer J.S.J, Landi W.M. (1995).** Factors affecting the mechanism of adsorption of arsenic species on active carbon. *Minerals Engineering* 4/5, p. 557-569.
- Manning B.A., and Goldberg S. (1997).** Adsorption and Stability of Arsenic (III) at the Clay Mineral-Water Interface. *Environmental Science and Technology* 31, p. 2005-2011.
- Martin G., Le Roux A.Y. Shulhof P. (1982).** A mathematical model of biological purification in activated carbon biofilters. *Water Science and Technology* 14, p. 599-618.
- Masscheleyn P. H., Delaune R.D., Patrick W.H. (1991).** Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in contaminated soil. *Environmental Science and Technology* Vol. 25, p. 1414-1419.
- Matera V. (2001).** Etude de la mobilité, de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour ; France, 231 p.
- Mattson J.S, Mark B.H. (1971).** Activated Carbon, surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, New York.
- McGuire Joseph, Dwiggin Carlton F. and Fedkiw Peter S. (1985).** The electrosorption of phenol onto activated carbon. *Journal of Applied Electrochemistry* Volume 15, Number 1, p.53-62.
- McNeill L.S., Edwards M. (1997).** Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *Journal of American Water Works Association* 89, p. 75-86.
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. (2000).** Effects of silicate sulphate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Research* 34, p. 1255-1261.
- Meng X., Korfiatis G.P., Bang S., Bang K.W. (2002).** Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides, *Toxicology Letters* 133, p. 103-111.
- Milan N., Disa E. (2010).** Chimie et toxicologie médico-légale : de la détection de l'arsenic à celle de la soumission chimique. *Actualité Chimique* N° 342-343, p. 13-21.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Miller G.P., Norman D.I., Frisch P.L. (2000).** A comment on arsenic species separation using ion exchange. *Water Research* 34, p. 1397-1400.
- Mitchell P. and Barr D. (1995).** The nature and significance of public exposure to arsenic: a review of its relevance to South West England. *Environmental Geochemistry and Health*, 17, p.57-82.
- Mohan D., Pittman C.U. (2007).** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, p. 1–53.
- Molénat N., Holeman M. and Pinel R. (2000).** L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformations. *Actualité Chimique*, 6, p.12-23.
- Mondal P., Majumder C.B., Mohanty B. (2006).** Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 137 (1), p. 464-479.
- Mondal P., Balomajumder C., Mohanty B. (2007).** A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe<sup>3+</sup> impregnated activated carbon: effects of shaking time, pH and temperature. *Journal of Hazardous Materials* 144, p. 420–426.
- Namasivayam C., Sangeetha D. (2006).** Removal and recovery of vanadium (V) by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon: Kinetics and isotherms. *Adsorption* 12, p. 103–117.
- Neuzil E. (1999).** Les oligo-éléments chez l'animal : de l'atomistique à la physiologie. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France* Vol. 76, p. 61-78.
- Nguyen T.V., Vigneswaran S., Ngo H. H., Pokhrel D. and Viraraghavan T. (2006).** Specific Treatment Technologies for Removing Arsenic from Water. *Engineering in Life Sciences* 6 (1), p. 86-90.
- O'Neill P. (1995).** Arsenic. In : B. J. Alloway (Ed.), *Heavy metals in soils*. London, UK : Blackie Academic and Professional, p. 105-121.
- Oh J.I., Urase T., Kitawaki H., Rahman M.M., Rhahman M. H., Yamamoto K. (2000).** Modeling of arsenic rejection considering affinity and steric hindrance effect in nanofiltration membranes. *Water Science and Technology* 42, p. 173-180.
- Oh J.I., Lee S.H., Yamamoto K. (2004).** Relationship between molar volume and rejection of arsenic species in groundwater by low-pressure nanofiltration process. *Journal of Membrane Science* 234, p. 167-175.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Oliveira Luiz C. A., Pereira E., Guimaraes Iara R., Vallone A., Pereira M., Mesquita Joao P., Sapag K. (2009).** Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as activating agents. *Journal of Hazardous Materials* 165, p. 87–94.
- Oren Y. (2008).** Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment past, present and future. *Desalination* 228, p. 10-29.
- Pacey G.E., Ford J.A. (1981).** Arsenic speciation by ion exchange separation and graphite furnace atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* 28, p. 935-938.
- Paige C.R., Snodgrass W.J., Nicholson R.V., Sharer J.M. (1996).** The crystallization of arsenate-contaminated iron hydroxide solids at high pH. *Water Environment Research* 68, p. 981-987.
- Pakula M., Biniak S., Swiatkowski, A. (1998).** Chemical and electrochemical studies of interactions between iron (III) ions and activated carbons surface. *Langmuir* 14 (11), p. 3082–3089.
- Parga J. R., Cocke D., Valenzuela J. L., Gomes J. A., Kesmez M., Irwin G., Moreno H., Weir M. (2005).** Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials* B124, p. 247-254.
- Pattanayak J., Mondal K., Mathew S., Lalvani S.B. (2000).** A parametric evaluation of the removal of As (V) and As (III) by carbon-based adsorbents. *Carbon* 38, p. 589-596.
- Pavie R. (1987).** De nouveaux développements dans l'utilisation du charbon actif en poudre pour le traitement de l'eau potable : Eau, Industries, les Nuisances. *Journal de Chimie Physique* 108, 73-84.
- Pettit L.D., Powell H.K.J. (1999).** IUPAC stability constants database, version 4.0, Academic Software, Oteley (UK).
- Pitten F., Muller G., König P., Schmidt D., Thurow K. and Kramer A. (1999).** Risk assessment of a former base contaminated with organoarsenic-based agents: uptake of arsenic by terrestrial plants. *Science of the Total Environment* 226, p. 237-245.
- Pradham B. K., Sandel N. K. (1998).** Effects of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbon. *Carbon* 37, p. 1323-1332.
- Proust N., Guéry J., Picot A. (2000).** Toxicologie de l'arsenic et de ses composés : importance de la spéciation. *Actualité Chimique* 243, p. 3-11.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martnez-Alonso A., Suarez-Garca F., Tascon J.M. D. (2002).** Synthetic carbons activated with phosphoric acid; Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon* N°40, p. 1493 - 1505.
- Rozelle Lee T. (1987).** Point-of-use and point-of-entry drinking water treatment. *Journal American Water Works Association* 79(10), p. 53-59.
- Sadiq M. (1997).** Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and fields observations. *Water Air Soil Pollution* 93, p. 117-136.
- Sancha A.M., O’Ryan R., Perez O. (2000).** The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary perspectives on drinking water riskassessment and management*, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998). IAHS publ. 260, p. 17-25.
- Santé Canada (2006).** Recommandations pour la qualité de l’eau potable au Canada : document technique. L’arsenic. Accessible à : [http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc\\_sup-appui/arsenic/index\\_f.html](http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/doc_sup-appui/arsenic/index_f.html).
- Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y. (2002).** Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research* 36, p. 3371-3377.
- Séminaire de Gruttée, Application des procédés d'adsorption, 1981.**
- Sheppard S.C. (1992).** Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. *Water Air, Soil Pollution* 64, p, 539-550.
- Shuo Wang, DaZhi Wang, Lijun Ji, Qianming Gong, YueFeng Zhu, Ji Liang. (2007).** Equilibrium and kinetic studies on the removal of NaCl from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes. *Separation and Purification Technology* 58, p.12–16.
- Slasli M. (2002).** Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. (2002).** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17, p. 517-569.
- Smith E., Naidu R., Alston A.M. (1998).** Arsenic in the soil environment. **A review** *Advanced in Agronomy*. Vol. 64, p. 149-195.
- Smith R.M., Martell A.E. (1976-1982).** Critical stability constant, Plenum Press, New York and London, Vol. 3-5.
- Snoeyink, V.L., Walter, J., Weber W.J. (1967).** The surface chemistry of active carbon. *Environmental Science and Technology* 1, p. 228-234.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Soltes E.J., Elder, T.J. (1981).** Pyrolysis, Goldstein, I.S., ed. *Organic Chemicals from Biomass*. Boca Raton, FL: CRC Press, 63p.
- Soner Altundogan H., Sema Altundogan, Fikret Tumen, Memnune Bildik. (2002).** Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22, p. 357–363.
- Speitel, G. E. Jr. and DiGiano, F. A. (1987).** The Bioregeneration of GAC used to treat micropollutants. *Journal American Water Works Association* 79 (1), p. 64-73.
- Sposito G. (1989).** *The chemistry of soils*; Oxford; Oxford University Press, 277p.
- Steenberg B. (1944).** Adsorption and exchanger of ions on activated charcoal, Almquist and Wiksells, Uppsala, Sweden.
- Stoeckli F., Currit L., Laederach A., Centeno T.A. (1994).** Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations. *Journal of the Chemical Society. Faraday Trans* 90, p. 3689-3691.
- Strohl J. H., Dunlap Kenneth L. (1972).** Electrosorption and separation of quinones on a column of graphite particles. *Analytical Chemistry* 44(13), p. 2166-2170.
- Suarez-Garcia F., Martinez-Alonso A. and Tascon J.M.D. (2002).** Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62, p. 93–109.
- Subramanian K.S., Viraragavan T., Phommavong T., Tanjore S. (1997).** Manganese Greensand for removal of arsenic in drinking water. *Water Quality Research Journal of Canada* 32, p. 551-561.
- Suhas P.J.M. Carrott, Ribeiro M.M.L. Carrott. (2007).** Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *Bioresource Technology* 98, p. 2301–2312.
- Tamaki S., Frankenberger W.T. (1992).** Environmental biochemistry of arsenic. *Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 124, p. 79-110.
- Temkin M.I. (1998).** Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy and Fuels* 12, p. 1100-1107.
- Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2001).** Removal of arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite, batch studies. *Water Quality Research Journal of Canada* 36, p. 55-70.
- Tony Sarvinder Singh, Pant K.K. (2004).** Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology* 36, p. 139–147.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Trinh Viet et Hiep. (1995).** Ministère de l'Environnement et de la Faune, Traitement d'enlèvement des arsenics dans des puits privés, communication interne, Ministère de l'environnement et de la faune, Service de l'assainissement des eaux et du traitement des eaux de consommation, 6 p.
- Tseng R.L., Wu F.C., Juang R.S. (2003).** Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based active carbons. *Carbon* 41, p. 487-495.
- Tsvetnov M. A., Khabalov V. V. and Kondrikov N. B. (2001).** Sorption of Amino Acids from Aqueous Solutions by a Polarized Carbon Adsorbent. *Colloid Journal*, Vol. 63, No. 2, pp. 248–252. Translated from *Kolloidnyi Zhurnal*, Vol. 63, No. 2, 2001, p. 275–279.
- United States Environmental Protection Agency. (2001).** National primary drinking water regulations; Arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring; Final rule, In *Federal Register Part VIII (40 CFR Parts 9, 141 and 142, January 2001)*, p. 6976-7066.
- Uruse T., Oh J.I, Yamamoto K. (1998).** Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination* 117, p. 11-18.
- Van Herreweghe S., Swennen R., Vandecasteele C. (2003).** Solid phase speciation of arsenic by extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution* Vol. 122, p. 323-342.
- Van Vliet, B.M., Venter, L. (1985).** Infrared thermal regeneration of spent activated carbon from water reclamation. *Water Science and Technology*. 17, p. 1029-1042.
- Voll M. Boehm H. P. (1971).** Basische Oberflächenoxide auf kohlenstoff-III. Activer wasserstoff und polare adsorptionszentren. *Carbon* 9, p. 473-481.
- Vrijenhoek E.M., Waypa J.J. (2000).** Arsenic removal from drinking water by a "loose" nanofiltration membrane. *Desalination* 130, p. 265-277.
- Wang Y. et Reardon E. J. (2001).** A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters. *Applied Geochemistry* 16, p. 1241-1249.
- Weber W.J., Morris J.C. (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal. Sanitary Engineering Division. ASCE* 89, p. 31-60.
- Weber W.J., Pirbazari M., Melson G.L. (1978).** Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Environmental Science and Technology* 12(7), p.817-819.
- WHO. (2001).** United Nations synthesis report on arsenic in drinking water: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210>.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- WHO. (2006).** Guidelines for drinking-water quality, first addendum to third edition [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq0506.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf).
- Winkler P.E. (2004).** Dosage volumétrique de l'antimoine et de l'arsenic. *Helvetica Chimica Acta*10(1), p. 837 – 842.
- Wu F.C., Tseng R.I., Juang R.S. (2001).** Kinetics of color removal by adsorption from water using active caly. *Environmental Technology* 22, p. 721-729.
- Yanhe H., Xie Q., Shuo C., Huimin Z., Chunyue C., Yazhi Z. (2006).** Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 299, p. 766–771.
- Yates L.M., von Wandruszka R. (1999).** Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend. *Environmental Science and Technology* 33, p. 2076-2080.
- Yong R.N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.P. (1992).** Principles of contaminants transport in soil, developement in geotechnical engineering, 73 Elseivier Ed., 327p.
- Zhang Q.L, Lin Y.C, Chen X., Gao N.Y. (2007).** A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 148, p. 671–678.
- Ziati M., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia F.Z. (2012).** Elimination of arsenic (III) by adsorption on coal resulting from date pits and activated thermally and chemically. *Water Quality Research Journal of Canada* Vol 47 N° 1, p. 91–102

# **ANNEXES**

ANNEXE I

*CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CHARBONS PREPARES*

**1- Taux d'humidité**

En pratique, tous les solides par leurs contacts permanents avec l'air, se chargent d'une certaine humidité. En effet, les molécules d'eau diffusées dans le corps de la substance se font piéger dans la structure, même à la surface du corps.

La quantité d'eau retenue par un solide diffère d'un corps à un autre et dépend d'un certain nombre de paramètres.

Pour évaluer le taux d'humidité, on prend une masse déterminée de charbon ( $m = 1$  g) et on la place dans l'étuve à une température de  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. Le taux d'humidité est obtenu par différence de masse du charbon avant et après séchage à l'étuve.

La relation suivie est :

$$H (\%) = [(m_0 - m_1) / m_0]. 100 \quad (28)$$

H : taux d'humidité (%)

$m_0$  : la masse initiale du charbon (g)

$m_1$  : la masse du charbon après séchage (g)

**2- Détermination du taux de cendre**

Le taux de cendre permet de connaître la part de la matière organique qui entre dans la structure du charbon actif.

Le protocole expérimental consiste à mettre 1g de charbon dans un four chauffé à  $1000^{\circ}\text{C}$ . Après une 24 heures de calcination, on laisse refroidir l'échantillon dans un dessiccateur avant la pesée.

Soit p : le poids de la nacelle avec 1g de charbon avant calcination (g)

$p'$  : le poids de la nacelle avec 1g de charbon après calcination (g)

$$\text{Taux de cendre (\%)} = (p'/p).100 \quad (29)$$

**3- Détermination du pH des charbons préparés**

Après étalonnage de pH-mètre, nous mesurons le pH des deux charbons étudiés. Pour cela à 1 g de charbon sec, nous ajoutons un volume d'eau distillée de façon à mouiller totalement le solide ; le mélange est agité pendant 3 heures puis décanté. On procède ensuite à la mesure du pH de la solution surnageante.

#### 4- Mesure de la densité relative et apparente

On peut calculer expérimentalement la densité relative ou réelle du charbon actif  $\rho_s$  en divisant sa masse par celle de l'eau qu'elle déplace.

Le principe consiste à calculer le volume d'eau déplacé par l'introduction d'une masse de charbon dans une éprouvette graduée ; le calcul de la masse volumique absolue (réelle) est réalisé par la formule suivante :

$$\rho_s \text{ (g/cm}^3\text{)} = m / (V_2 - V_1) \quad \text{(30)}$$

$\rho_s$  : densité réelle (g/cm<sup>3</sup>)

m : masse de charbon (g)

$V_1$  : volume de l'éprouvette sans charbon (cm<sup>3</sup>)

$V_2$  : volume de l'éprouvette avec charbon (cm<sup>3</sup>)

Pour la densité apparente sa mesure consiste à remplir une éprouvette d'un volume V par le charbon, ensuite on calcule la masse du contenu (la masse d'éprouvette plus le charbon).

La masse volumique apparente est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{app} \text{ (g/cm}^3\text{)} = (m_2 - m_1) / V \quad \text{(31)}$$

$\rho_{app}$  : densité apparente (g/cm<sup>3</sup>)

$m_1$  : masse de l'éprouvette seule (g)

$m_2$  : masse de l'éprouvette avec le charbon (g)

V : volume de l'éprouvette (cm<sup>3</sup>)

#### 5- Calcul de la porosité

La porosité peut être définie comme étant l'espace occupé par les vides, c'est à dire le pourcentage des vides par rapport aux volumes totale de solide ; elle est due aux vides créés par l'arrangement des atomes dans un cristal (porosité structurale) ou aux vides créés par l'assemblage des grains (cristaux, micelles, agrégats). Si les grains sont maintenues dans l'assemblage par des points de contact, la porosité créée est une porosité vraie appelée porosité intragranulaire, le diamètre des pores dépendra de la taille des grains, et le volume poreux dépendra de la taille et de l'assemblage des grains. Si les grains sont séparés les uns des autres, la porosité observée est une porosité intragranulaire.

On peut mesurer la porosité avec précision à l'aide d'un pycnomètre de comparaison à l'air. Le calcul empirique et qualitatif de la porosité totale s'effectue en faisant la différence des deux densités relative et apparente.

$$(\%) = [(\text{densité réelle} - \text{densité apparente}) / \text{densité réelle}] \cdot 100 \quad \text{(32)}$$

ANNEXE II

*DOSAGE DE L'ARSENIC (III) PAR IODOMETRIE*

**Principe**

Le dosage iodométrique est basé sur la réaction suivante :



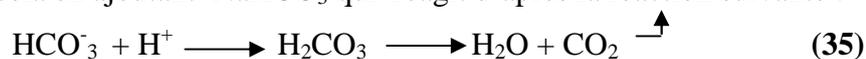
La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur des phénomènes d'oxydoréduction.

Le potentiel d'oxydation normal du couple  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  est relativement faible, il est égale à +0,54 V ; Pour cette raison, beaucoup de réaction iodométriques sont réversibles et ne se terminent pas ; c'est seulement au cas où l'on crée des conditions convenables que ces réactions se poursuivent pratiquement jusqu'à la fin.

Etant donné que l'iode est un corps volatil, on procède au titrage à froid.

Il est impossible de procéder au titrage iodométrique en milieu fortement alcalin vu que l'iode réagit avec les alcalis.

Dans les cas où, au cours de la réaction, il se forme des ions  $\text{H}^+$ , on est contraint de fixer ces ions afin que la réaction évolue le plus complètement possible dans le sens voulu ; on obtient cela en ajoutant  $\text{NaHCO}_3$  qui réagit d'après la réaction suivante :



Dans ce cas, la solution acquiert une réaction très faiblement alcaline (pH 8) qui ne gêne pas le titrage.

Les titrages impliquant l'iode s'effectuent en utilisant l'amidon comme indicateur. La réaction est considérée comme terminée lorsqu'une seule goutte d'iode ajoutée à la solution donne à cette dernière une coloration bleue qui ne disparaît plus.

**Mode opératoire**

Placer la solution étudiée de  $\text{NaAsO}_2$  dans un matras jaugé de 25 ml de capacité. Ajouter 2 ou 3 gouttes de phénophtaléine, puis ajouter l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2N) goutte à goutte jusqu'à la disparition de la coloration rose. Introduire ensuite dans le matras 1g de  $\text{NaHCO}_3$  solide et le dissoudre en mélangeant la solution sans chauffer celle-ci. Si, au cours de cette opération, la solution rougit à nouveau grâce à la présence d'une impureté de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans  $\text{NaHCO}_3$ , obtenir la disparition de cette coloration, en ajoutant goutte à goutte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diluer ensuite le liquide dans le matras avec de l'eau jusqu'à ce qu'il

## ANNEXES

---

atteigne le repère et mélanger soigneusement, mettre la solution dans un bêcher avec 2 ml de solution d'amidon.

Titrer la solution avec de l'iode (0,2 N) jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue stable due à l'addition d'une seule goutte.

### Annexe III

#### Résultats d'électrosorption de l'arsenic (III) sur les charbons étudiés

**Tableau 10 :** Tableau récapitulatif des résultats correspondant aux figures 31 et 32

N° de figures	Charbon actif	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)									
			A la saturation		Après saturation							
			S <sub>1</sub> (+2V)	S <sub>2</sub> (-2V)	S <sub>3</sub> (+2V)	S <sub>4</sub> (-2V)	S <sub>5</sub> (+2V)	S <sub>6</sub> (-2V)	-	-	-	-
31a	CAG1	76,32	-50 -66,62%	+97,16 +86,36%	-10,70 -21,40%	+19,76 +20,34%	-15,83 -31,67%	+19,76 +20,34%	-	-	-	-
32b	CAG2	86,83	-67,19 -76,78%	+111,08 +98,74%	-14,47 -21,55%	+24,32 +21,90%	-12,27 -16,78%	+20,58 +18,52%	-	-	-	-
-	-	-	-	-	S <sub>3</sub> (+1.5V)	S <sub>4</sub> (-1.5V)	S <sub>5</sub> (+2V)	S <sub>6</sub> (-2V)	S <sub>7</sub> (+2.5V)	S <sub>8</sub> (-2.5V)	S <sub>9</sub> (+3V)	S <sub>10</sub> (-3V)
32a	CAG1	43,91	-	-	-6,09 -13,87%	+10,01 +22,81%	-15,12 -34,45%	+17,28 +39,37%	-17,97 -40,93%	+24,26 +55,25%	-18,27 -41,61%	+16,50 +37,58%
32b	CAG2	43,08	-	-	-3,74 -8,69%	+4,12 +9,58%	-8,72 -20,25%	+10,21 +23,71%	-8,08 -18,77%	+13,79 +32,01%	-6,08 -14,13%	+9,70 +22,52%

**Tableau 11:** Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur les deux types de charbon actif à températures variables

N° de figures	Charbon actif	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)								
			A la saturation		Après saturation						
			S <sub>1</sub> (+2V) T=20°C	S <sub>2</sub> (-2V) T=20°C	S <sub>3</sub> (+2V) T=20°C	S <sub>4</sub> (-2V) T=20°C	S <sub>5</sub> (+2V) T=30°C	S <sub>6</sub> (-2V) T=30°C	S <sub>7</sub> (+2V) T=40°C	S <sub>8</sub> (-2V) T=40°C	S <sub>9</sub> (-2V) T=40°C
33a	CAG1	81,71	-71,89 -71,29%	+105 +93,70%	-14,76 -20,53%	+19,08 +18,17%	-20,30 -28,23%	+19,45 +18,53%	-17,61 -24,50%	+10,71 +10,20%	-7,38 -10,26%
33b	CAG2	88,74	-68,25 -78,00%	+112,01 +99,56%	-14,69 -21,53%	+23,47 +20,95%	-12,04 -17,64%	+18,99 +16,95%	-6,81 -9,98%	+12,02 +10,73%	-3,40 -4,99%

**Tableau 12:** Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur les deux types de charbon actif à débits variés

N° de figures	Charbon actif	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)						
			A la saturation	Après saturation					
			S <sub>1</sub> (DDP=0) 350ml/h	S <sub>2</sub> (-2V) 350ml/h	S <sub>3</sub> (+2V) 350ml/h	S <sub>4</sub> (-2V) 350ml/h	S <sub>5</sub> (+2V) 250ml/h	S <sub>6</sub> (-2V) 250ml/h	S <sub>7</sub> (+2V) 100ml/h
35a	CAG1	116,66	+150,38 +96,16%	-11,77 -7,83%	+11,16 +7,42%	-25,51 -16,96%	+30,54 +20,30%	-36,06 -20,79%	+31,27 +23,98%
35b	CAG2	117, 20	+149,75 +95,08%	-14,42 -9,63%	+17,23 +11,50%	-25,64 -17,62%	+44,08 +29,43%	-34,33 -22,92%	+48,22 +32,20%

**Tableau 13** : Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 31 et 36

N° de figures	Charbon actif	Electrolyte support	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)				
				A la saturation	Après saturation			
			S <sub>1</sub> (DDP=0)	S <sub>2</sub> (-2V)	S <sub>3</sub> (+2V)	S <sub>4</sub> (-2V)	S <sub>5</sub> (+2V)	S <sub>6</sub> (-2V)
36a	CAG2	KNO <sub>3</sub> (0.05M)	92,18	+116,86	-9,56	+14,10	-8,95	+12,11
31b		KNO <sub>3</sub> (0.1M)	86,83	+96,26	-8,18%	+12,06%	-7,66%	+10,36%
				+111,08	-14,47	+24,32	-12,27	+20,58
				+98,74%	-21,55	+21,90%	-16,78%	+18,52%
36b	CAG1	KCl (0.1M)	69,74	+102,15	-13,40	+13,46	-17,31	+14,42
				+90,80%	-13,12%	+13,18%	-16,95%	+14,12%

**Tableau 14 :** Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 37 et 38

N° de figures	Charbon actif	pH	Capacité d'adsorption Q (mg/g) DDP=0	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)					
				A la saturation		Après saturation			
				S <sub>1</sub> (+2V)	S <sub>2</sub> (-2V)	S <sub>3</sub> (+2V)	S <sub>4</sub> (-2V)	S <sub>5</sub> (+2V)	S <sub>6</sub> (-2V)
37b	CAG1	4	88,74	-62,05	+110,24	-18,51	+22,37	-17,05	+20,25
37a		7	82,31	-62,05%	+88,19%	-29,84%	+20,29%	-27,47%	+18,37%
31a		8.43	76,32	-62,29	+118,23	-8,51	+12,38	-9,80	+12,05
				-62,29%	+94,59	-13,67%	+10,47%	-15,73%	+10,19%
				-50	97,16	-10,70	+19,76	-15,83	+19,76
				-66,62%	+86,36%	-21,40%	+20,34%	-31,67%	+20,34%
38b	CAG2	4	80,32	-61,71	98,81	-10,44	+22,80	-9,10	+20,63
38a		7	88,26	-82,28%	+98,81%	-16,92%	+23,08%	-14,75%	+20,88%
31b		8.43	86,83	-69,32	+109,18	-9,06	+11,20	-9,88	+10,16
				-79,22%	+97,05	-13,08%	+10,26%	-14,25%	+9,3%
				67,19	111,08	-14,47	+24,32	-12,27	+20,58
				-76,78%	+98,74%	-21,55%	+21,90%	-16,78%	+18,52%

**Tableau 15 :** Résultats d'adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) de concentration 100 mg/l sur charbon actif CAG2

N° de figures	Charbon actif	Concentration initiale de As III (mg/l)	Capacité d'adsorption Q (mg/g)	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)				
				A la saturation	Après saturation			
				S <sub>1</sub> DDP=0	S <sub>2</sub> (-2V)	S <sub>3</sub> (+2V)	S <sub>4</sub> (-2V)	S <sub>5</sub> (+2V)
39a	CAG2	50	86,83	+111,08 +98,74%	-14,47 -21,55%	+24,32 +21,90%	-12,27 -16,78%	+20,58 +18,52%
39b		100	142,68	+180,75 +80,33%	-18,97 -10,49%	+26,62 +14,72%	-22,94 -12,69%	+20,33 +11,24%

**Tableau 16 :** Résultats d'adsorption et électrosorption correspondant aux figures 40

N° de figures	Charbon actif	Différence de capacité Q en (mg/g) et (%)											
		A la saturation		Après saturation									
		S <sub>1</sub> (+2V)	S <sub>2</sub> (-2V)	S <sub>3</sub> (+2V)	S <sub>4</sub> (-2V)	S <sub>5</sub> (+2V)	S <sub>6</sub> (-2V)	S <sub>7</sub> (-2V)	S <sub>8</sub> (-2V)	S <sub>9</sub> (-2V)	S <sub>10</sub> (-2V)	S <sub>11</sub> (-2V)	S <sub>12</sub> (-2V)
40a	CAG1	-60,27 -68,88%	+88,91 +88,91%	-12,41 -20,59%	+19,23 +21,63%	-11,09 -18,40%	+14,89 +16,74%	-10,47 -17,37%	+14,98 +16,84%	-4,80 -7,97%	+10,10 +11,36%	-2,94 -4,89%	+5,58 +6,28%
40b	CAG2	-77,33 -77,33%	112,82 +99,80	-16,82 -21,76%	+24,96 +22,12%	-13,13 -16,98%	+21,55 +19,10%	-8,94 -11,57%	+13,52 +11,98%	-6,61 -8,55%	+7,58 +6,72%	-3,98 -5,15%	+5,60 +4,97%