



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Laboratoire des Sciences du Génie Chimique
Ecole doctorale RP2E

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INPL
Spécialité Génie des Procédés

par

Stéphanie OUVRARD

**COUPLAGE MATERIAU / PROCEDE D'ADSORPTION
POUR L'ELIMINATION SELECTIVE D'ARSENIC
PRESENT EN TRACES DANS LES EAUX**



D 136 039388 1

Thèse soutenue publiquement le **27 novembre 2001**

Jury :

Président :	G. GREVILLOT (INPL, Nancy)
Rapporteurs :	A. LAPLANCHE (ENSCR, Rennes) P. LE CLOIREC (EMN, Nantes)
Examineurs :	P. BEHRA (ENSIACET, Toulouse) J.L. CROVILLE (Partenaire industriel) P. de DONATO (INPL, Nancy) H. JAUFFRET (Partenaire industriel) M. SARDIN (INPL, Nancy) M.O. SIMONNOT (INPL, Nancy)

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Bibliothèques
BU INGÉNIEURS BRABOIS

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1. ARSENIC ET PROCEDES DE SEPARATION	13
1. Chimie de l'arsenic	15
1.1. Propriétés chimiques et spéciation	15
1.2. Les origines de l'arsenic et ses utilisations	17
1.3. Toxicité et législation	20
2. Les procédés de séparation pour l'arsenic	21
2.1. Les procédés d'échange d'ions	22
2.2. Les procédés de séparation membranaire	22
2.3. Les procédés basés sur la précipitation	23
3. Les procédés d'adsorption	24
3.1. Généralités sur l'adsorption	24
3.2. Adsorbants à base de composés organiques	25
3.3. Adsorbants minéraux	27
4. Adsorption sur oxyde de manganèse	30
4.1. Les oxydes de manganèse	30
4.2. L'adsorption de l'arsenic sur MnO ₂	32
5. Bilan sur les procédés de séparation	33
CHAPITRE 2. MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF EN LIT FIXE	35
1. Modélisation de l'hydrodynamique	37
1.1. Représentation de l'écoulement	37
1.2. Détermination expérimentale de la DTS	40
2. Modélisation des interactions physico-chimiques de surface	41
2.1. Approche en terme de mécanisme	42
2.2. Approche empirique	49
2.3. Approche phénoménologique	50
2.4. Choix d'une approche	51
3. Modélisation des cinétiques de transfert	52
3.1. Diffusion externe	52
3.2. Diffusion interne	54
4. Présentation des codes de calcul utilisés	55
4.1. Le code de calcul CHROMATO : simulation du transport de soluté interagissant linéairement avec un milieu poreux	55
4.2. Code KTC : simulation du transport d'un soluté interagissant non linéairement avec un milieu poreux	58
4.3. FITEQL3	58
CHAPITRE 3. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	59
1. Méthodes analytiques	61
1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (AA)	61
1.2. Chromatographie ionique	62
1.3. Analyse de l'arsenic	62

2. Les mesures en réacteur fermé	65
2.1. Protocole.....	65
2.2. Le suivi cinétique	66
2.3. Limites de cette méthode	66
3. Expériences en colonne	67
3.1. Objectifs	67
3.2. Protocole.....	67
3.3. Mesure des paramètres hydrodynamiques.....	69
4. Choix de la méthodologie	71
5. L'adsorbant	71
5.1. Taille et morphologie des particules.....	72
5.2. Composition chimique et structure du solide.....	73
5.3. Charge de surface.....	77

CHAPITRE 4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU SUR LA RETENTION D'AS A L'EQUILIBRE

1. Les ions majeurs de l'eau sont-ils retenus par l'adsorbant ?	81
1.1. Les cations.....	81
1.2. Les anions.....	82
1.3. Première classification	83
2. Mesures d'isothermes d'adsorption monoconstituant.....	84
2.1. Méthode.....	84
2.2. Réversibilité	84
2.3. Isothermes d'adsorption de l'arséniate, du phosphate et du sulfate.....	85
2.4. Adsorption des espèces carboniques	89
2.5. Conclusion.....	91
3. Recherche de paramètres qui influencent l'adsorption d'arsenic.....	91
3.1. Le pH	92
3.2. Influence de la force ionique.....	96
3.3. Effets de compétition.....	98
4. Mécanismes d'adsorption	100
4.1. Observations de résultats expérimentaux	100
4.2. Pistes pour un mécanisme.....	102
5. Conclusion sur l'impact de l'eau sur le procédé.....	103
5.1. La sélectivité.....	103
5.2. La capacité.....	104

CHAPITRE 5. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES : DEBIT, TAILLES DES PARTICULES, REGENERATION.....

1. Hydrodynamique et cinétique	108
1.1. Expériences de traçage pour différentes classes granulométriques et débits.....	110
1.2. Modélisation de l'hydrodynamique.....	112
1.3. Mesure des conductances de transfert de matière	118
1.4. Influence du débit et de la granulométrie sur l'adsorption d'arsenic en lit fixe.....	120
1.5. Modélisation de l'adsorption d'arsenic en présence de limitations cinétiques	123
1.6. Conclusion.....	128
2. La régénération	130
2.1. Présentation du protocole initial	130
2.2. Rendements de régénération.....	131
2.3. Dégradation de l'adsorbant.....	133
2.4. Conclusion.....	143

CHAPITRE 6. CRITERES DE FONCTIONNEMENT D'UN OXYDE DE MANGANESE	145
1. Essais de traitements du sable manganifère S1	147
1.1. Traitements du sable	148
1.2. Capacité des sables traités	150
2. Recherche d'un critère d'efficacité d'un sable manganifère	151
2.1. Démarche	151
2.2. Présentation de l'ACP	152
2.3. Résultats	153
3. Conclusions	160
CONCLUSION GENERALE	163
NOMENCLATURE	169
BIBLIOGRAPHIE	173
ANNEXE I : SPECTRES X ET IR DU SABLE S1	183
ANNEXE II : METHODE DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES	189
ANNEXE III : METHODE DU T-PLOT	201
ANNEXE IV : COURBES DE PERCEES EXPERIMENTALES	209

INTRODUCTION GENERALE

Des études toxicologiques récentes ont mis en évidence la nocivité de certains éléments minéraux même ingérés en très petite quantité mais sur de longues périodes. L'eau constitue le vecteur privilégié pour l'absorption de ces éléments. Un peu partout dans le monde, de nouvelles normes de potabilité tenant compte de ces nouveaux paramètres ont vu le jour. Suivant en cela les recommandations de l'OMS, la Communauté Européenne a publié une nouvelle directive (Directive 98/83/CE) imposant à ses membres de nouvelles concentrations maximales admissibles pour les éléments dits indésirables. La norme pour l'arsenic est ainsi passée de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ à $10 \mu\text{g L}^{-1}$, celle du nickel de 50 à $20 \mu\text{g L}^{-1}$, du plomb de 50 à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de 0,2 à $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Or, malgré les résultats toxicologiques, les nouvelles valeurs proposées sont parfois contestées. Ainsi aux Etats-Unis, la modification de la norme de l'arsenic devient un enjeu politique et cette question de santé publique entre en conflit avec les intérêts économiques (Alpert, 2001).

La grande nouveauté de la récente réglementation européenne ne tient pas tant aux modifications apportées aux valeurs limites des normes mais plutôt à leur application « aux eaux destinées à la consommation humaine ». Ainsi, de telles mesures sont *a priori* applicables aux eaux embouteillées et en particulier aux eaux minérales naturelles. Jusque là, la spécificité de la loi française leur interdisait tout traitement autres que ceux permettant l'élimination d'éléments instables. L'obligation à présent d'éliminer également les éléments indésirables pose des problèmes qui vont au-delà d'une simple obligation de potabilisation. La spécificité même du produit à traiter impose des conditions très restrictives aux procédés utilisables qui doivent respecter le décret n°89-369 du 6 juin 1989 :

« Une eau minérale naturelle, telle qu'elle se présente à l'émergence, ne peut faire l'objet d'aucun traitement ou adjonction autres que ceux autorisés par arrêté ministériel et relatifs à :

1. La séparation des éléments instables, par décantation ou filtration, éventuellement précédée d'une oxygénation, ce traitement ne devant pas avoir pour effet de modifier la composition de l'eau dans ses constituants essentiels ;
2. L'élimination de gaz carbonique libre par des procédés exclusivement physiques ;
3. L'incorporation ou la réincorporation de gaz carbonique.
4. Ces traitements ou adjonctions ne doivent pas avoir pour but ou effet de modifier les caractéristiques microbiologiques de l'eau minérale naturelle. »

C'est dans ce cadre que nous nous proposons d'étudier un procédé permettant l'élimination de l'un de ces éléments indésirables : l'arsenic.

Ce traitement doit conserver la composition globale caractéristique de l'eau et ses caractéristiques microbiologiques. Il doit donc permettre d'éliminer spécifiquement l'élément concerné seul. Dans le cas particulier de l'arsenic, la valeur très basse des normes nécessite un traitement très efficace. Compte tenu de la chimie de l'arsenic, ces deux conditions ont amené nos partenaires à faire le choix d'un procédé d'adsorption sélectif utilisant un oxyde de manganèse naturel. Ce matériau possède, comme on le verra, des propriétés qui en font un matériau de choix pour cette application. Par ailleurs, le fait d'avoir un adsorbant minéral, et de plus naturel, facilite l'agrément d'alimentarité nécessaire à l'autorisation de son utilisation pour le contact avec l'eau minérale. Le traitement consiste à faire percoler l'eau sur un lit fixe d'oxyde de manganèse jusqu'à ce que la concentration en arsenic atteigne une valeur seuil. Puis, le lit saturé est régénéré. Après élimination de l'arsenic fixé, le lit est remis en production. Ce procédé a prouvé son efficacité sur différentes eaux, sa capacité de traitement est suffisamment importante pour le rendre économiquement intéressant. Un protocole de régénération a pu être mis au point. Il donne donc une solution satisfaisant au problème de l'élimination sélective de l'arsenic.

Son utilisation n'est cependant pas sans poser de nombreuses questions qui ont donné lieu à cette recherche.

- Il faut s'assurer que ce procédé est efficace en terme d'élimination spécifique d'arsenic, quelle que soit la composition de l'eau. Pour cela, il faut examiner l'influence de la teneur en arsenic, de la composition ionique et du pH sur la capacité de rétention d'arsenic. Ceci doit permettre de prévoir les capacités que l'on peut attendre pour le traitement d'une eau donnée et éventuellement trouver une solution pour pallier les difficultés induites par des conditions défavorables au traitement.
- La durée de vie d'un procédé est un point essentiel qui conditionne sa faisabilité. Sur un procédé tel que celui-ci, deux principaux facteurs entrent en jeu : l'efficacité de la régénération, qui conditionne la conservation des capacités du traitement au cours des cycles, et la durée de vie du matériau plus liée à sa stabilité chimique et mécanique.
- La mise en place de nouvelles installations ainsi que le renouvellement des charges posent le problème de l'approvisionnement. Afin d'être assuré de retrouver les mêmes performances, il faut pouvoir disposer de critères de sélection simples du matériau aussi bien comme cahier des charges pour le fournisseur que comme paramètre de contrôle de réception.
- Enfin, d'une façon générale, une meilleure compréhension des processus qui gouvernent le procédé doit permettre une optimisation des paramètres opératoires et la résolution des éventuelles difficultés rencontrées lors de l'exploitation.

Ces préoccupations rencontrées par les exploitants industriels relèvent de la problématique du génie des procédés de séparation, et plus précisément de la chromatographie multiconstituant. Elle conduit à analyser la dynamique de l'adsorption. Autrement dit, on va chercher à savoir s'il s'agit d'un problème mono ou multiconstituant, linéaire ou non et si la séparation de l'arsenic se produit dans des conditions d'équilibre thermodynamique, ou bien si elle est influencée par la cinétique.

D'une manière générale en chromatographie, la dynamique de la séparation ne peut être dissociée de la compréhension du fonctionnement du matériau adsorbant. Dans le cas présent cet aspect est essentiel puisque l'adsorbant est un matériau naturel complexe. Il s'agit par conséquent de comprendre, au moins phénoménologiquement, comment l'arsenic se fixe, de quels mécanismes relève l'adsorption, sur quels sites elle a lieu. Et cela devrait mettre en évidence les propriétés importantes de l'adsorbant. Est-ce sa composition globale (teneur en un élément par exemple) ou de surface, sa structure etc. ? Cette investigation devrait déboucher sur un critère de sélection. En terme de matériau, il sera aussi important de caractériser l'évolution de composition et de structure au cours du temps et en fonction des attaques chimiques qu'il subit au cours du fonctionnement du procédé.

La complémentarité entre le génie des séparations par adsorption et la science des matériaux nous a conduit à mettre en synergie les connaissances issues du Génie des Procédés, de la physico-chimie et de la chimie du solide et des surfaces et de la géochimie. C'est pourquoi une partie du travail a été effectuée en collaboration avec différents partenaires universitaires, surtout avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'ENSG Nancy, mais aussi avec le Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie (LSG2M) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy.

La structure du manuscrit est la suivante. Tout d'abord, nous nous sommes attachés à faire le point sur les procédés permettant de séparer l'arsenic de l'eau, et plus précisément à rassembler des données relatives à l'arsenic et aux oxydes de manganèse (Chapitre 1). La bibliographie apporte également un éclairage sur les connaissances actuelles concernant les

mécanismes d'adsorption de l'arsenic sur différents types d'adsorbants et leurs limites. Ensuite, nous avons souhaité présenter brièvement les connaissances théoriques relatives aux mécanismes d'adsorption et à la dynamique des séparations permettant l'étude du problème posé (Chapitre 2). Cette synthèse s'accompagne de la description des codes de calcul utilisés dans cette recherche, permettant le calcul des courbes de percée soit à l'équilibre, soit sous l'influence des cinétiques de transfert. Le chapitre 3 présente les méthodes expérimentales mises en œuvre au laboratoire. Viennent ensuite trois chapitres qui montrent bien les trois axes de recherche suivis.

Le chapitre 4 présente les travaux effectués sur l'équilibre d'adsorption d'arsenic par le sable manganifère et la recherche des paramètres influençant cette adsorption : composition ionique de l'eau et pH. Cette recherche se situe donc au niveau des mécanismes de surface, et l'un des objectifs est d'arriver à un modèle de représentation de l'équilibre d'adsorption.

Le chapitre 5 se place quant à lui à l'échelle du procédé. Il s'agit de mettre en évidence le rôle joué par les conditions opératoires : débit, classe granulométrique de l'adsorbant, conditions de régénération. Il comprend une première partie consacrée à l'étude des cinétiques de transfert et leur modélisation, et une seconde partie portant sur l'influence des conditions de régénération sur le vieillissement de l'adsorbant.

Enfin, le chapitre 6 porte essentiellement sur la recherche d'un critère de qualité pour le choix de l'adsorbant. On commence par tester des voies d'amélioration du sable puis on propose une analyse systématique d'un panel de sables manganifères en vue de dégager une corrélation entre une ou des propriétés et la capacité de rétention d'arsenic.

CHAPITRE 1. ARSENIC ET PROCEDES DE SEPARATION

CHAPITRE 1. ARSENIC ET PROCEDES DE SEPARATION	13
1. Chimie de l'arsenic	15
1.1. Propriétés chimiques et spéciation	15
1.2. Les origines de l'arsenic et ses utilisations.....	17
1.2.1. L'arsenic dans l'environnement	17
1) Arsenic d'origine naturelle	17
2) Arsenic d'origine anthropique	18
1.2.2. Application.....	18
1.2.3. L'arsenic dans les eaux	19
1.3. Toxicité et législation.....	20
1.3.1. Toxicité	20
1.3.2. Législation	20
2. Les procédés de séparation pour l'arsenic	21
2.1. Les procédés d'échange d'ions	22
2.2. Les procédés de séparation membranaire.....	22
2.3. Les procédés basés sur la précipitation	23
2.3.1. Elimination par les sels de fer	23
2.3.2. Elimination par les sels d'aluminium.....	23
2.3.3. Adoucissement à la chaux	23
2.3.4. Autres sels	24
3. Les procédés d'adsorption	24
3.1. Généralités sur l'adsorption	24
3.2. Adsorbants à base de composés organiques	25
3.3. Adsorbants minéraux	27
3.3.1. Influence du pH	27
3.3.2. Effet du degré d'oxydation de l'arsenic.....	28
3.3.3. Compétition	28
3.3.4. Régénération.....	29
3.3.5. Bilan	29
4. Adsorption sur oxyde de manganèse	30
4.1. Les oxydes de manganèse.....	30
4.1.1. Généralités	30
4.1.2. Structures	30
4.1.3. Propriétés physico-chimiques	31
4.2. L'adsorption de l'arsenic sur MnO ₂	32
5. Bilan sur les procédés de séparation.....	33

La question de l'arsenic se pose différemment suivant le type d'eau concerné : eau résiduaire ou industrielle ou bien eau de consommation. Actuellement sujet de controverse aux Etats Unis pour l'établissement d'une nouvelle norme concernant les eaux potables, cet élément a toujours suscité la crainte à cause de sa toxicité aiguë. Ce chapitre se propose de faire le point sur les principales connaissances actuelles à la fois sur la chimie de l'arsenic, sa toxicité, la réglementation portant sur les eaux et les procédés de séparation. L'accent sera mis sur les procédés d'élimination par adsorption qui nous intéressent plus particulièrement. A cette occasion nous présenterons plus en détail les oxydes de manganèse. Cette synthèse doit nous permettre de dégager les grands axes de recherche.

1. Chimie de l'arsenic

1.1. Propriétés chimiques et spéciation

L'arsenic a été découvert par Albert Magnus en 1250. Son nom vient du grec *arsenikon*, signifiant pigment jaune, couleur du sulfure d'arsenic ou orpiment connu depuis l'Antiquité. 33^{ème} élément de la classification périodique, colonne V, c'est un métalloïde qui appartient à la famille de l'azote et du phosphore. Il est également associé au groupe constitué par l'antimoine, l'étain, le vanadium, le molybdène et le tungstène de par la similitude de leurs propriétés chimiques (Charlot, 1983). Quelques caractéristiques de cet élément sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1. Quelques propriétés chimiques de l'arsenic

N° atomique	33
Masse atomique (g mol ⁻¹)	74,9216
Electronégativité de Pauling	2,18
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

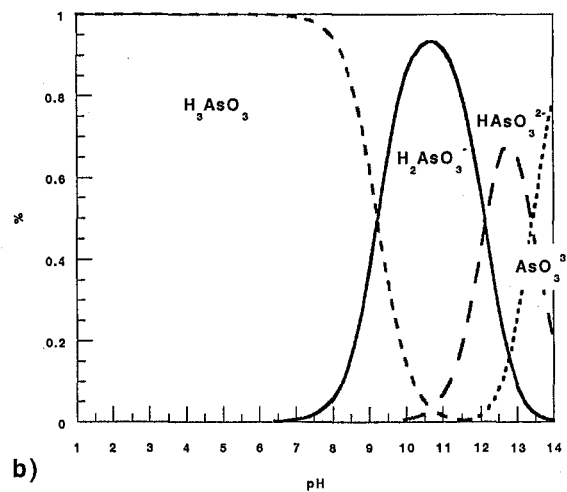
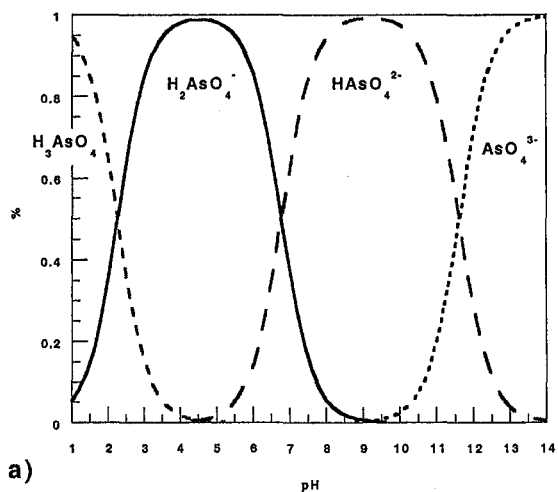
L'arsenic se rencontre sous différentes formes organiques ou inorganiques avec différents degrés d'oxydations : -III, 0, +III et +V. Quelques unes des espèces les plus fréquemment rencontrées dans la nature sont présentées dans le Tableau 2.

Dans l'eau, il s'agit surtout d'arsenic minéral. Il se trouve sous deux degrés d'oxydation, l'arsenic +III et l'arsenic +V respectivement sous la forme d'acide arsénieux (H₃AsO₃, pK 9,22 12,13 13,4) et d'acide arsénique (H₃AsO₄, pK 2,25 6,77 11,6). La spéciation de l'arsenic minéral dépend du pH et du potentiel d'oxydoréduction du milieu considéré. Les figures 1 et 2 présentent cette spéciation dans l'eau.

L'arsenic forme avec certains éléments des composés peu solubles qui précipitent sous certaines conditions (cf. Tableau 3). Cette propriété peut offrir comme on le verra plus loin des voies possibles de traitement puisque les produits de solubilité de quelques uns de ces composés sont extrêmement faibles.

Tableau 2. Principaux composés arséniés (d'après Molénat *et al.*, 2000)

Composés	Formules	Degré d'oxydation	pKa
Acide arsénieux	$\text{O}=\bar{\text{As}}-\text{OH}$	+III	9,23 12,1 13,4
Acide arsénique	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	+V	2,25 6,77 11,60
Acide monométhylarsonique MMAA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	+V	4,19 8,77
Acide diméthylarsinique DMAA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+V	1,78 6,14
Arsénobétaïne AB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O}^- \end{array}$	+V	4,7
Arsénocholine AC	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{X}^- \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+V	
Oxyde de triméthylarsine TMAO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+V	
Triméthylarsine TMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+III	

Figure 1. Spéciation de l'arsenic minéral en fonction du pH, a) As^{V} et b) As^{III}

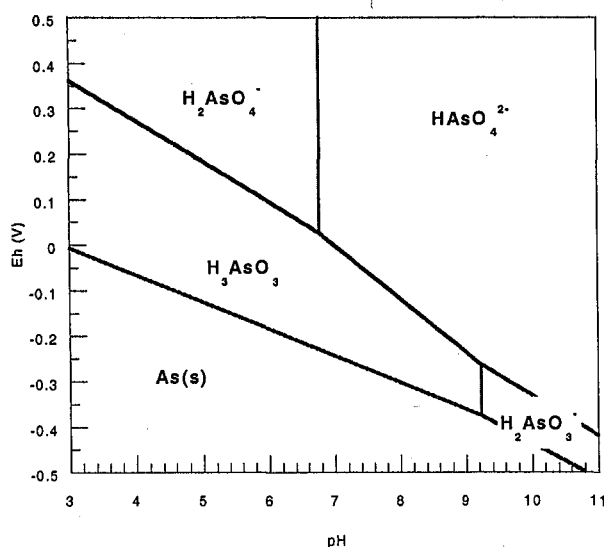


Figure 2. Diagramme Eh-pH pour le système arsenic/eau. Activité de l'arsenic prise égale à 10^{-4} (d'après Masscheleyn *et al.*, 1991)

Tableau 3. Produits de solubilité de différents produits arsenicaux (d'après Montiel et Welté, 1996)

Composé	Produit de solubilité Ks
AlAsO ₄	$1,6 \cdot 10^{-16}$
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	$7,7 \cdot 10^{-51}$
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	$6,8 \cdot 10^{-19}$
Cd ₃ (AsO ₄) ₂	$2,2 \cdot 10^{-33}$
Co ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-29}$
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-36}$
Cr(AsO ₄)	$7,8 \cdot 10^{-21}$
Fe(AsO ₄)	$5,7 \cdot 10^{-21}$
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	$2,1 \cdot 10^{-20}$
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	$1,9 \cdot 10^{-29}$
Ni ₃ (AsO ₄) ₂	$3,1 \cdot 10^{-26}$
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	$4,1 \cdot 10^{-36}$
Sr ₃ (AsO ₄) ₂	$8,1 \cdot 10^{-19}$
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	$4,0 \cdot 10^{-28}$

1.2. Les origines de l'arsenic et ses utilisations

1.2.1. L'arsenic dans l'environnement

L'arsenic est omniprésent, on le trouve en effet dans les roches, le sol, l'air et l'eau ainsi que dans la matière vivante. Il peut être d'origine naturelle ou anthropique.

1) Arsenic d'origine naturelle

Classé 20^{ème} pour son abondance dans la croûte terrestre avec une valeur de 1,5 à 2 mg kg⁻¹ il s'associe principalement au soufre pour former des minerais tels l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS, As₄S₄) ou l'orpiment (As₂S₃). On le retrouve également dans les sols associé aux oxydes de fer, de manganèse ou d'aluminium.

L'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydoréduction et les précipitations entraînent une redistribution de l'arsenic minéral vers les compartiments aquatiques et atmosphériques où il peut subir d'autres transformations : adsorption, méthylation, réactions d'oxydoréduction. L'activité volcanique, les feux de forêt et la volatilisation constituent d'autres sources naturelles d'émission de l'arsenic dans l'atmosphère. Il est ensuite redistribué sur la surface terrestre via les précipitations (Molénat *et al.*, 2000).

2) Arsenic d'origine anthropique

Il est difficile de déterminer l'impact exact de l'activité humaine sur le cycle de l'arsenic. Toutefois la production d'arsenic (à 97 % sous forme d' As_2O_3) ainsi que son utilisation industrielle et agricole, sont responsables de son accumulation dans l'environnement.

L'impact sur l'atmosphère est principalement dû aux fumées émanant des industries de production d' As_2O_3 et de la combustion des produits fossiles (charbon, pétrole, huiles). Dans les sols, l'augmentation de la teneur en arsenic est liée aux activités suivantes : utilisation massive de produits arséniés dans l'agriculture en tant que pesticides, irrigation, dépôt des poussières résultantes de la combustion des fossiles, activités minières ou de fonderies métallurgiques, décharge de déchets industriels (Molénat *et al.*, 2000).

1.2.2. Applications

L'arsenic est un élément plein de contradictions étant à la fois bénéfique et néfaste à la vie humaine. Il a en effet un long passé d'utilisation pour ses propriétés toxiques et médicales. Ses premières utilisations dès l'Antiquité étaient médicales, mais au Moyen Age il a été largement utilisé comme poison et comme pesticide. L'un de ses composés, la lewisite, organoarsénié chloré, a été synthétisé pour être utilisé comme gaz de combat pendant la première guerre mondiale. A notre époque les composés arséniés sont rarement utilisés comme poison, par contre certains ont des applications industrielles importantes, par exemple pour : lutter contre les prédateurs en agriculture, protéger le bois, élaborer des composants en micro-électronique, fabriquer des batteries. Son utilisation à des fins thérapeutiques est de nos jours très limitée ce qui est une bonne chose puisque de nombreux composés arséniés présentaient une toxicité non négligeable, telle la liqueur de Fowler (cf. Tableau 4) (Proust et Picot, 2000 ; Ferguson et Gavis, 1972).

En 1980 la production mondiale annuelle d'arsenic était de l'ordre de 75 à 100 mille tonnes et le premier producteur mondial était la Suède. 97 % de la production entrait dans les produits finis sous forme de As_2O_3 et 80 % de l'anhydride arsénieux (As_2O_3) était destiné à des applications agricoles.

Tableau 4. Principales utilisations de l'arsenic (d'après Molénat *et al.*, 2000)

Domaine	Exemples d'utilisations	Produits arsénisés
Agriculture	Pesticides, insecticides, fongicides Défoliants, dessiccants (coton) Préservation du bois	Arséniate de calcium et de plomb, MMAA, DMAA, arsénite de sodium
Secteur animalier	Compléments alimentaires Utilisation vétérinaire (dysenterie)	Composés organoarsénisés cycliques
Pharmaceutique	Médicaments antisyphilitiques Traitement paludisme, amibiase, maladie du sommeil	Anhydride arsénieux Cacodylate de sodium
Electronique	Semi-conducteurs (diode, capteur solaire, laser)	Arséniure de gallium et d'indium
Métallurgie	Alliages de cuivre et plomb (améliore résistance, corrosion)	Arsenic métallique
Industries diverses	Verre (agent de raffinage) Catalyse, pyrotechnie, cosmétique	

1.2.3. L'arsenic dans les eaux

Dans les eaux naturelles la concentration en arsenic dépend de différents facteurs physiques, chimiques et biologiques. La composition géologique du sol drainé par les eaux douces ou celle des sédiments, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la température, le taux de phosphates, la présence de fer ou de manganèse sont autant de paramètres qui affectent la capacité d'adsorption et ainsi de flux d'arsenic à l'interface sédiment/eau (Molénat *et al.*, 2000). En effet, l'arsenic s'adsorbe fortement sur les sols et sédiments et la sorption est l'un des principaux mécanismes par lequel il est éliminé des solutions. L'activité microbiologique est également responsable de la dissolution de certains hydroxydes mobilisant l'arsenic dans les sédiments.

L'arsenic est principalement présent dans les eaux naturelles sous forme inorganique. Dans les eaux oxydantes ($0,2 < Eh < 0,5$ V) l'arséniate est prédominant. En conditions réductrices ($0-0,1$ V) H_3AsO_3 est en théorie la forme la plus stable. Cependant, la présence de l'une ou l'autre forme n'est pas uniquement dictée par les données thermodynamiques et la présence de matériaux réducteurs ou oxydants ainsi que l'activité microbiologique perturbent la répartition de l'arsenic minéral.

Les teneurs en arsenic peuvent varier fortement suivant le lieu de prélèvement et le niveau de pollution. Les sites miniers sont particulièrement touchés par cette pollution. Par exemple certains lacs canadiens recevant des effluents d'anciennes mines d'or peuvent avoir des concentrations en arsenic supérieures à 5 mg L^{-1} . En France, le site de Salsigne également une ancienne mine d'or, a conduit à la pollution du sol mais aussi des cours d'eau avoisinants dans lesquels la concentration en arsenic peut dépasser ponctuellement 50 mg L^{-1} .

Dans les eaux non polluées, les concentrations en arsenic sont généralement inférieures à $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ et dans les océans elles sont homogènes et restent inférieures à $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ avec une moyenne estimée à $1,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Mais on peut observer de très grandes variations et certaines eaux peuvent atteindre des concentrations de 2 à 4 mg L^{-1} voire plus. En France quelques communes ont des valeurs de concentrations d'arsenic plus élevées que la moyenne, tel le canton de Ferrette en Alsace où on a trouvé des concentrations de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ou la commune de Baudricourt, en Alsace également, où des valeurs de 30 à $110 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ont été mesurées au point de pompage. Dans ces deux cas, la pollution est liée à la nature des roches du sous-sol, l'Alsace étant une ancienne région volcanique (F.Z., 1997 ; Gaid *et al.*, 1997).

1.3. Toxicité et législation

1.3.1. Toxicité

L'anxiété que suscite l'arsenic est compréhensible et souvent justifiée, certains composés étant à l'origine de très sévères intoxications ou de maladies professionnelles graves. D'une manière générale pour les organismes vivants, l'arsenic trivalent est plus toxique que l'arsenic pentavalent, et les formes inorganiques plus toxiques que les formes organiques (cf. Tableau 5). Exposés à l'arsenic présent dans l'air, l'eau ou la nourriture, les mammifères, y compris l'homme, ont la possibilité de le méthyler et ainsi le transformer en des formes moins toxiques.

L'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer a classé cancérigène pour l'Homme (groupe 1) l'arsenic et ses composés. En effet, ses dérivés inorganiques ont des effets cancérigènes et/ou tératogènes et certains cancers humains, par exemple ceux des poumons et de la peau sont associés à une exposition de longue durée à ces composés (Basu *et al.*, 2001). La consommation régulière (10 à 15 ans) d'eau contenant $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ d'arsenic a provoqué par exemple dans le nord du Chili, des intoxications graves telles que des troubles cardiaques et des atteintes de la circulation périphérique touchant près de 30 % de la population. Les problèmes de santé publique causés aujourd'hui dans le monde par l'arsenic sont impressionnants car ils concernent des millions de personnes. Les régions les plus touchées par des épidémies émergentes sont situées en Asie : au Bengale ouest en Inde (1 million de personnes), en Mongolie intérieure (600 000 personnes), au Xinjiang en Chine et plus particulièrement actuellement au Bangladesh (50 millions d'habitants) (Masud, 2000). Il s'agit dans ces exemples de consommation d'eau chargée en arsenic. Ces épidémies sont liées à des expositions de longue durée, certaines étant terminées depuis plus de 10 ans.

La découverte de risques croissants pour la santé liés à l'ingestion d'arsenic même en très faible quantité a amené les autorités à modifier les normes existantes afin de diminuer les concentrations limites de l'arsenic.

Tableau 5. DL₅₀ de certains composés de l'arsenic (d'après Proust et Picot, 2000)

Composés arséniés	DL ₅₀ (mg kg ⁻¹)	Animal/ mode d'administration
Arsénite : trioxyde d'arsenic	34,5	Souris/oral
Arsénite : arsénite de sodium	4,5	Rat/intrapéritonéal
Arséniate : arséniate de sodium	14-18	Rat/intrapéritonéal
AMA : acide monométhyl arsonique	1 800	Souris/oral
ADA : acide diméthylarsonique	1 200	Souris/oral
Arsénobétaïne	10 000	Souris/oral
Oxyde de triméthylarsine	10 600	Souris/oral
Triméthylarsine	8 000	Souris/sous-cutané
Trisdiméthylaminoarsine	15	Souris/sous-cutané

1.3.2. Législation

D'après ce que nous venons de voir, l'arsenic est un élément particulièrement toxique mais on peut s'interroger sur la pertinence des nouvelles normes. Jusqu'à quel point doivent-elles être renforcées ?

La WHO (World Health Organisation) s'appuie sur la définition suivante pour établir ses normes (Van Leeuwen, 2000) :

« La valeur conseil représente la concentration d'un constituant qui n'induit aucun risque significatif sur la santé du consommateur sur toute la durée de sa vie. »

Ainsi, la dose admissible journalière maximale provisoirement recommandée par la WHO pour l'arsenic inorganique est de $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ de poids corporel avec un maximum de $150 \mu\text{g jour}^{-1}$.

Ces valeurs s'appuient elles-mêmes sur des études épidémiologiques qui dans le cas des eaux sont extrêmement difficiles. En effet, on n'est pas certain de la voie d'exposition (inhalation, absorption dermique ou ingestion). L'intensité et la durée de l'exposition doivent être pris en compte, de même que sa fréquence (Calderon, 2000).

En s'appuyant sur de telles données, de nombreux pays, dont ceux de la Communauté Européenne, ont donc choisi de diminuer la concentration maximale admissible (CMA) de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine (Directive 98/83/CE) en la faisant passer de 50 à $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Le même type de mesure a été plus récemment proposée par l'EPA (Environmental Protection Agency) aux Etats-Unis. Quelques études ont tenté d'évaluer l'impact d'une telle décision à la fois en terme de gain sur la santé de la population mais également les conséquences économiques d'une telle mesure. Certaines estimations montrent qu'aux Etats-Unis, la diminution de la CMA de 50 à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ permettrait de prévenir 13 cas de cancer de la rate par an et 3 décès dus à cette maladie (Heyward, 2000). Par ailleurs, toujours aux Etats-Unis, les estimations économiques envisagent un surcoût de 6 milliards de dollars en investissement, ce qui correspond à une dépense moyenne nationale de 700 millions de dollars par an en incluant les coûts d'exploitation (Mouchet, 2000 ; Frey *et al.*, 1998).

Un autre point important est l'aspect environnemental. Même si tous les procédés de traitements ne sont pas à mettre sur le même plan, globalement l'élimination de l'arsenic de l'eau potable n'est qu'un procédé de transfert de la pollution de l'eau aux déchets de traitement du procédé. Ces déchets restent de toute façon à traiter d'une manière ou d'une autre.

2. Les procédés de séparation pour l'arsenic

Afin de respecter les nouvelles normes en vigueur de nombreuses études sont actuellement menées afin d'améliorer l'élimination de l'arsenic soit en modifiant les procédés classiques déjà utilisés dans les stations (Degrémont, 1978), soit en essayant de mettre au point des procédés plus spécifiques. On peut identifier quatre types principaux de procédés de traitement pour l'arsenic :

- Les procédés d'adsorption qui peuvent mettre en jeu des matériaux naturels ou artificiels,
- Les procédés utilisant des résines échangeuses d'ions,
- Les procédés de séparation membranaire tels que les techniques de filtration (nano ou ultra) ou l'osmose inverse,
- Les procédés de précipitation.

Le choix parmi ces différentes méthodes dépend à la fois du type d'eau traitée, de son utilisation ultérieure, des volumes attendus, de critères financiers, de la présence éventuelle de traitements en amont etc. Si l'on prend en compte des critères de coût par exemple, on peut classer par coût croissant : les traitements conventionnels de précipitation suivis de l'adsorption sur alumine activée et l'échange d'ions et finalement l'osmose inverse. Mais on

peut prendre en considération d'autres critères, comme par exemple les gains sur les traitements secondaires ou la gestion des déchets (Chen *et al.*, 1999).

Le procédé qui nous intéresse est un procédé d'adsorption et ceux-ci seront plus largement détaillés dans une seconde partie. Nous allons ici présenter quelques éléments concernant les autres types de traitements : procédés d'échange d'ions, séparations membranaires et précipitation.

2.1. Les procédés d'échange d'ions

L'efficacité de ce type de procédé dépend à la fois de la spéciation de l'arsenic mais surtout de la composition de l'eau. En effet, l'arsenic est principalement présent sous forme anionique s'il est pentavalent et non ionique s'il est trivalent. Donc si l'arsenic peut être éliminé par les résines échangeuse d'anions, les résines échangeuses de cations sont elles tout à fait inefficaces. De même l'arsenic trivalent ne peut être éliminé.

Quelques études ont testé ce type de procédé sur l'arsenic V. Ghurye *et al.* (1999) ont montré qu'une résine de type Rohm et Haas IRA 458 était efficace et permettait de traiter à une concentration inférieure à $2 \mu\text{g L}^{-1}$ environ 900 volumes de lits d'une eau à $14 \mu\text{g L}^{-1}$ contenant des nitrates. De même Hecht *et al.* (1993) ont atteint des capacités de traitements allant de 380 à 895 volumes de lit pour une eau à environ $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Toutefois ces résultats dépendent beaucoup de la composition de l'eau puisque l'échange d'ions est un processus compétitif. Ainsi la présence de sulfates ou de chlorures (Guenegou *et al.*, 1998) peut totalement inhiber la capacité de traitement. L'efficacité du traitement dépend également fortement de celle de la régénération.

On peut donc dire que globalement l'échange d'anions peut être efficace pour des solutions peu salines mais qu'il est non spécifique et inefficace pour l'élimination de l'arsenic III. Par ailleurs, la régénération génère des effluents dont il faut assurer le traitement ultérieur.

Pour ces raisons, l'échange d'ions présente peu d'intérêt comme procédé de traitement. Par contre la différence de réactivité entre arsenic V et arsenic III est utilisée pour séparer les deux formes à l'échelle analytique (Miller *et al.*, 2000).

2.2. Les procédés de séparation membranaire

Les procédés membranaires utilisés classiquement pour le traitement de l'eau peuvent également permettre l'élimination de l'arsenic. Toutefois, peu de données existent sur leur application à l'arsenic à cause justement de leur non-spécificité.

Kartinen et Martin (1995) rapportent néanmoins que l'osmose inverse permet d'atteindre des efficacités supérieures à 97 % dans le traitement de l'arsenic V. Des efficacités du même ordre sont également atteintes avec un procédé d'électrodialyse. Toutefois, pour ces deux techniques les efficacités d'élimination de l'arsenic III sont beaucoup plus faibles (40 à 80 %). Une oxydation préalable est alors nécessaire, ce qui n'est pas sans poser de réels problèmes puisque les membranes, tout comme les résines d'échange d'ions, sont détériorées par les agents oxydants (chlore...). Un autre inconvénient de ce type de procédé est sa non-sélectivité ce qui engendre une eau trop déminéralisée qu'il faut parfois retraiter. Enfin, ces procédés produisent des effluents chargés en arsenic qu'il faut traiter par la suite et qui consomment une forte proportion de l'eau influente ; environ 10 % du volume d'eau influente est perdu.

La nanofiltration a été également testée. Elle permet une rétention de 98 % de l'arsenic V et de seulement 60 % de l'arsenic III (Montiel et Welté, 1996). Dans certains cas elle peut

être couplée avec des ajouts de liants polymères. Sur ces procédés on observe bien sûr un effet marqué de la salinité mais aussi du pH. Les membranes étant chargées positivement il est préférable d'avoir des espèces anioniques et donc un pH pas trop faible (Legault *et al.*, 1993).

La microfiltration ne permet pas quant à elle d'éliminer l'arsenic, mais elle améliore son élimination après une étape de coagulation avec un sel de fer par exemple.

2.3. Les procédés basés sur la précipitation

Les procédés de précipitation font appel à des technologies couramment utilisées dans les filières de traitement classiques et donc bien maîtrisées. Les différences résident dans les sels utilisés ainsi que les dosages. Dans tous les cas, différents mécanismes de rétention interviennent : adsorption, occlusion (formation d'une solution solide) et précipitation.

2.3.1. Elimination par les sels de fer

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce procédé (Montiel et Welté, 1996 ; Gaid *et al.*, 1997 ; Meng *et al.*, 2000, Edwards, 1994). L'efficacité du traitement dépend de nombreux paramètres : la valence de l'arsenic, le type et la quantité de sel ajouté, le pH, la teneur en matière organique, la quantité d'arsenic à éliminer. Dans la plupart des cas, l'arsenic V est plus facilement éliminé que l'arsenic III avec respectivement 90 % et 50-60 % d'élimination. L'efficacité du traitement augmente avec la dose de fer mais le type de sel de fer utilisé joue en général peu, pourvu que le fer soit trivalent. Quelques auteurs notent une légère amélioration avec les sels de sulfate. Le pH peut jouer un rôle important et pour des pH supérieurs à 8,5 les rendements deviennent mauvais. Par contre, la matière organique en étant elle-même coagulée lors du traitement facilite l'élimination de l'arsenic.

Meng *et al.* (2000) ont étudié plus spécifiquement le rôle de quelques espèces sur l'élimination de l'arsenic avec du chlorure ferrique (FeCl_3) : les sulfates et carbonates ont peu d'effet sur l'élimination de l'arsenic, par contre les silicates diminuent de façon significative l'élimination de l'arsenic III et dans une moindre mesure celle de l'arsenic V.

2.3.2. Elimination par les sels d'aluminium

La plupart des travaux s'accordent pour dire que les sels d'aluminium conduisent à de moins bons résultats que les sels de fer. Mais globalement le système fonctionne de la même façon avec une influence similaire des différents paramètres (Montiel et Welté, 1996 ; Gaid *et al.*, 1997). L'arsenic V n'est éliminé qu'entre 60 et 82 % alors que pour l'arsenic III on ne dépasse pas les 10 %. En général, ceci est insuffisant pour respecter la nouvelle norme de potabilité mais peut suffire pour des eaux de rejet.

2.3.3. Adoucissement à la chaux

Comme les sels de fer et d'aluminium, la précipitation avec le calcium permet de mieux éliminer l'arsenic V que l'arsenic III. L'efficacité du procédé est fortement influencée par le pH et la présence ou l'absence de chlore. Il faut avoir un pH supérieur à 10,5 pour obtenir des rendements intéressants de l'ordre de 80 %, en dessous l'efficacité n'est que de 15 %. La

présence de chlore, agent oxydant de l'arsenic III, améliore dans tous les cas les performances du traitement (Kartinen et Martin, 1995).

2.3.4. Autres sels

Quelques études plus marginales ont été réalisées sur d'autres sels. Par exemple, Rajakovic *et al.* (1993) ont réalisé une étude sur de nombreux sels moins utilisés que ceux de fer ou d'aluminium qui montre que pour les doses optimales de chaque sel, ceux de cuivre et d'argent sous forme sulfate sont les plus efficaces, même par rapport aux sels de fer ou d'aluminium utilisés dans les traitements classiques.

Par ailleurs, en considérant le faible produit de solubilité formé par l'arsenic et le lanthane, Tokunaga *et al.* (1999) ont également étudié l'utilisation de sels de lanthane pour l'élimination de l'arsenic. Si les résultats montrent une faible efficacité de ce procédé pour l'élimination de l'arsenic (III) avec 60 % d'élimination (tout comme avec les sels de fer), l'arsenic (V) est très bien éliminé avec des taux qui permettent d'atteindre les concentrations imposées par la nouvelle norme. Le pH optimum se trouve dans la gamme 5 à 10, ce qui permet un traitement efficace quel que soit le type d'eau et en fait de ce point de vue un sel plus intéressant que les sels classiques. De plus, les doses à utiliser restent relativement faibles ce qui permet d'avoir des concentrations résiduelles en lanthane très petites (10^{-4} mM).

3. Les procédés d'adsorption

La diversité des matériaux utilisables donne aux procédés d'adsorption une grande souplesse pour le traitement de l'arsenic. Suivant le type d'eau traitée on ne recherchera pas nécessairement les mêmes critères de procédé. Dans le cas d'une eau potable, où l'arsenic est en trace, on mettra plus l'accent sur la sélectivité et l'efficacité du procédé. Pour une eau industrielle, pour laquelle la norme de rejet est moins stricte et la quantité d'arsenic à traiter plus importante, le procédé de séparation devra offrir une grande capacité. Nous allons distinguer deux classes d'adsorbants :

- Les adsorbants synthétiques à base de composés organiques,
- Les adsorbants minéraux.

Les procédés d'adsorption sont contrôlés par de nombreux paramètres. Pour les études à l'équilibre, le plus souvent en réacteur fermé, le pH, la concentration en arsenic, la présence et la concentration d'autres espèces, la spéciation de l'arsenic sont des points importants. En réacteur ouvert, les études en colonne mettent également en évidence l'importance de la cinétique. Des paramètres tels le point de charge nulle, la surface spécifique de l'adsorbant sont aussi pertinents pour caractériser l'adsorbant. Sur le procédé global, il est important de vérifier la faisabilité de la régénération et la présence ou non de fuite d'éléments indésirables lors du traitement.

Nous allons faire la synthèse des différents travaux pour dégager les grandes tendances qui favorisent l'adsorption de l'arsenic.

3.1. Généralités sur l'adsorption

La sorption de l'arsenic peut mettre en jeu différents types de mécanismes qui seront détaillés au chapitre 2. Les facteurs qui l'influencent sont principalement la nature de la surface (charge en fonction du pH, propriétés de la double couche, nombre et nature des sites

réactifs), la présence d'autres espèces sur la surface, le pH, la force ionique, la concentration et le rapport ion/solide, la chimie de coordination de l'espèce en solution, le mode de sorption, les propriétés oxydo-réductrices de l'adsorbant, l'effet d'autres espèces réactives, les microorganismes (Brown *et al.*, 1999). Ces différents paramètres sont ceux qu'il convient d'examiner lors de l'étude d'un procédé d'adsorption.

3.2. Adsorbants à base de composés organiques

Ce sont en général des matériaux composites, constitués d'un squelette organique recouvert d'un dépôt d'oxyde ou sur lequel sont greffés des groupements réactifs. Le squelette organique ne joue aucun rôle direct dans l'adsorption d'arsenic.

Ces matériaux ont en général une forte capacité et une forte affinité pour l'arsenic. Mais d'une part, une partie des groupements réactifs est instable et se retrouve dans l'eau traitée, d'autre part, le point optimal de pH se situe souvent en pH acide. Par conséquent ces matériaux sont inutilisables pour le traitement de l'eau potable. Cependant ils présentent un intérêt certain pour les eaux industrielles plus fortement chargées en arsenic et pouvant être acidifiées.

Quelques exemples de ces matériaux ainsi que leurs capacités sont présentés dans le Tableau 6. La régénération de ces matériaux, lorsqu'elle a été étudiée, est relativement complexe. En effet, en général le traitement qui permet l'élution de l'arsenic attaque ou transforme la partie réactive de l'adsorbant (précipitation d'hydroxyde de fer, élution du fer fixé...). Il devient alors nécessaire de re-conditionner le matériau conduisant à une diminution de l'efficacité au fur et à mesure des cycles de régénération.

Pour certaines applications, la compétition avec d'autres espèces peut également être source de difficultés, par exemple les phosphates peuvent entrer en compétition avec l'arséniate sur certains adsorbants (Dambies *et al.*, 2000).

Tableau 6. capacités de traitement de quelques adsorbants composites

Adsorbant	Isotherme (Langmuir)			Capacité colonne	Référence
	Conditions	$q_{\max}$ (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)		
Résine XFS-4195+Fe ³⁺	As ^V , pH=5	0,609	3,836	130 Vlit (percée 1 ppm) [As] ₀ =150 ppm, pH=5	Chanda <i>et al.</i> , 1988a
Résine Chelex 100+Fe ³⁺	As ^V , pH=2	0,603	1,092	-	Chanda <i>et al.</i> , 1988b
	As ^V , pH=5	0,381	0,993	32 Vlit (percée 1 ppm) [As] ₀ =150 ppm, pH=5	
Résine+Fe(OH) ₃	-	-	-	9 Vlit (percée 0,1 ppm) [As] ₀ =749 ppm, pH=5,4	Guenegou <i>et al.</i> , 1998
Gel alginate+Fe ^{III}	As ^V , pH=4	4,70*	126	-	Min et Hering, 1998
Polyacrylamide+Fe(OH) ₃	-	-	-	Capacité=43 mg g ⁻¹ [As] ₀ =100 pmm, pH=4	Shigetomi <i>et al.</i> , 1980
Résine+Zr	-	-	-	1200 Vlit (percée 10 ppb) [As] ₀ =10 ppm, pH=5	Suzuki <i>et al.</i> , 2000
Chitosan+Mo (972 mg Mo.g ⁻¹)	As ^V , pH=3	1,21**	192	-	Dambies <i>et al.</i> , 2000

*mmol g⁻¹ de Fe, ** mmol g⁻¹ de chitosan

3.3. Adsorbants minéraux

Un très grand nombre d'adsorbants ont été testés pour l'adsorption d'arsenic :

- Composés issus des sols : sables (Vaishya et Agarwal, 1993), argiles (Foster *et al.*, 1998 ; Yadava *et al.*, 1988), échantillons de sols et sédiments (Barrow, 1974 ; Roy *et al.*, 1986 ; Peryea et Kammereck, 1997) ;
- Adsorbants carbonés : charbons actifs obtenus à partir de différents composés (Gupta et Chen, 1978), certains sont traités pour fixer des cations métalliques (Huang et Vane, 1989 ; Lorenzen *et al.*, 1995) ;
- Composés à base d'aluminium : alumine activée, hydroxyde d'aluminium (gibbsite ou amorphe), bauxite activée (Gupta et Chen, 1978 ; Rosenblum et Clifford, 1984 ; Xu *et al.*, 1988) ;
- Composés à base de fer : sulfures de fer (Kuhlmeier et Sherwood, 1996), oxydes et hydroxydes de fer cristallisés ou amorphes (Matis *et al.*, 1997 ; Lumsdon *et al.*, 1984 ; Raven *et al.*, 1998 ; Jain *et al.*, 1999 ; Hsia *et al.*, 1992 ; Wilkie et Hering, 1996 ; Pierce et Moore, 1982) ;
- Composés à base de manganèse : sable « vert » (Bajpai et Chaudhuri, 1999 ; Doherty, 1997 ; Phommavong *et al.*, 1996), oxydes de manganèse (Driehaus *et al.*, 1995 ; Moore *et al.*, 1990 ; Thanabalasingam et Pickering, 1986), sable manganifère (Jauffret, 1998) ;
- Divers : déchets industriels minéraux (Altundogan *et al.*, 2000 ; Namasivayam et Senthilkumar, 1998), calcaire avec du fer ou de l'aluminium (Ohki *et al.*, 1996), carbonate d'yttrium (Wasay *et al.*, 1996), cendres (Diamadopoulos *et al.*, 1993), zéolithe (Bonnin, 1998).

Notre objectif ici n'est pas de détailler l'ensemble de ces travaux, mais de passer en revue les paramètres-clés jouant sur l'adsorption de l'arsenic. Le cas particulier des adsorbants à base de manganèse sera détaillé dans un paragraphe ultérieur.

3.3.1. Influence du pH

L'adsorption de l'arsenic sur les oxydes minéraux est en général très sensible au pH. La plupart des travaux portant sur cet effet représentent pour une concentration totale en arsenic l'évolution de la quantité d'arsenic fixée en fonction du pH final ou dans quelques cas du pH initial. Ce type de courbe est appelé enveloppe de pH et a fait l'objet de nombreuses modélisations. Cette enveloppe de pH est souvent utilisée comme donnée expérimentale pour tester les modèles d'adsorption.

Il est généralement observé que l'augmentation du pH défavorise l'adsorption. L'explication avancée se base sur des considérations électrostatiques. Plus le pH augmente, plus l'arsenic V se trouve dissocié et donc ses espèces sont de plus en plus négativement chargées. En parallèle, dans le cas des oxydes ou hydroxydes, la charge de surface de l'adsorbant devient de plus en plus négative.

Suivant les matériaux et en particulier leur point de charge nulle, la forme de l'enveloppe de pH peut légèrement varier ; soit c'est une courbe à maximum, soit c'est une courbe continûment décroissante ou avec un palier initial. Cette dernière différenciation dépend généralement des conditions expérimentales et surtout du rapport entre masse d'adsorbant et concentration totale en arsenic (Figure 3).

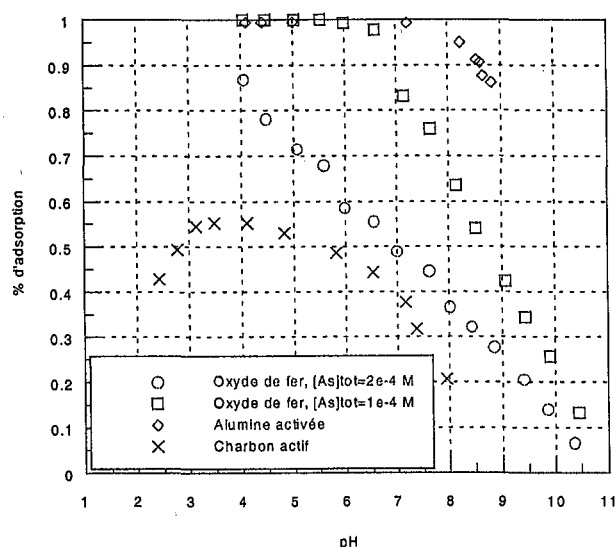


Figure 3. Enveloppes de pH de différents matériaux : oxyde de fer amorphe (Hsia *et al.*, 1992), alumine activée et charbon actif (Gupta et Chen, 1978)

3.3.2. Effet du degré d'oxydation de l'arsenic

D'une façon générale, les adsorbants fixent moins bien l'arsenic III que l'arsenic V. Mais l'écart observé peut évoluer avec le pH. Afin de pallier ces difficultés, certains auteurs préconisent l'ajout d'oxydants, généralement chlorés, dans les eaux à traiter.

Une autre solution est d'utiliser un adsorbant ayant des propriétés oxydantes suffisantes pour lui permettre de transformer l'arsenic III et faciliter son adsorption. Oscarson *et al.* (1981a, 1981b, 1983a et 1983b) se sont penchés sur cet aspect, dans un premier temps en évaluant les propriétés oxydantes de sédiments naturels puis en étudiant plus particulièrement des oxydes de manganèse et de fer. Leurs résultats montrent que les oxydes de manganèse sont les seuls à avoir une action oxydante significative sur l'arsenic III. Cette propriété en fait donc un matériau de choix pour le traitement de l'arsenic.

3.3.3. Compétition

Les effets de sels sont également des paramètres susceptibles d'intervenir dans la capacité d'adsorption. Suivant les matériaux et les auteurs les résultats diffèrent.

La présence des chlorures et sulfates diminue l'adsorption de l'arsenic sur l'alumine activée (Rosenblum et Clifford, 1984 ; Xu *et al.*, 1988). Wilkie et Hering (1996) ont de même observé une diminution de l'adsorption de l'arsenic V sur l'oxyde de fer amorphe en présence de sulfates. Par contre Ohki *et al.* (1996) n'ont pas montré d'effet des chlorures, nitrates, sulfates ou acétates lors de l'adsorption sur du calcaire corallien dopé en fer ou en aluminium. Par contre les phosphates ont une forte influence sur l'adsorption.

Cette compétition arsenic-phosphates a été souvent observée sur de nombreux matériaux (Lumsdon *et al.*, 1984 ; Manning et Goldberg, 1996 ; Barrow, 1974 ; Goldberg et Sposito, 1984). Lumsdon *et al.* (1984) précisent que cette compétition entre arséniate et phosphate est liée à la similitude des formes chimiques de ces deux espèces. Toutefois, il semblerait que l'arséniate ait une affinité supérieure en raison de sa plus grande taille qui lui permet d'établir des liaisons plus fortes avec les groupes de surface. En dehors de toute

application pour le traitement des eaux, cette similitude de comportement entre phosphates et arséniate pose des questions de pollution. En effet, plusieurs auteurs ont mis en évidence le déplacement de l'arséniate par les phosphates dans les sols. L'arsenic est présent dans les sols, soit naturellement, soit suite à une contamination. L'utilisation d'engrais phosphatés pour l'agriculture peut entraîner la désorption de cet arsenic lors du lessivage des sols et ainsi contaminer les nappes phréatiques (Peryea et Kammereck, 1997 ; Melamed *et al.*, 1995).

Les travaux sur la compétition avec d'autres espèces chimiquement analogues mais moins couramment rencontrées ont montré que les molybdates (Manning et Goldberg, 1996, Roy *et al.*, 1986), vanadates (Blackmore *et al.*, 1996 ; Jansson-Charrier *et al.*, 1996), sélénates (Etzel et Kurek, 1995) ou l'acide silicique (Swedlund et Webster, 1999) s'adsorbent également sur le même type de matériaux que l'arsenic, et pouvaient entrer potentiellement en compétition avec lui. D'une façon générale, les oxyanions semblent avoir une affinité particulière pour les oxydes ou hydroxydes métalliques.

3.3.4. Régénération

Les procédés d'adsorption ne sont viables que si la régénération est possible. La désorption s'effectue généralement par une élution à la soude. Suivant les matériaux utilisés, cette étape est plus ou moins efficace. Par exemple, l'alumine activée se régénère de façon incomplète ce qui conduit à une perte de capacité au fur et à mesure des cycles (Kartinen et Martin, 1995). Montiel et Welté (1996) rapportent également sur ce matériau des taux de récupération variables en fonction du degré d'oxydation de l'arsenic : 80 à 90% pour l'arsenic V mais seulement 50 à 70% pour l'arsenic III.

Dans tous les cas, le problème du traitement ultérieur de ces effluents de régénération se pose et certains auteurs mettent en avant la possibilité de directement mettre en décharge l'adsorbant chargé en arsenic. Ceci n'est réalisable qu'avec des matériaux ne relarguant pas l'arsenic dans l'environnement et n'ayant pas un coût trop élevé (Bonnin, 1998).

3.3.5. Bilan

De très nombreux matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants pour traiter les eaux chargées en arsenic. Ces matériaux se différencient non seulement par leur capacité, mais aussi par leur coût et leur facilité de régénération. De plus, leur pH optimum pour l'adsorption ne se trouve pas nécessairement dans la zone de neutralité. Une comparaison sommaire des capacités de quelques uns de ces matériaux montre que ce sont les oxydes ou hydroxydes, principalement de fer, qui possèdent la plus forte capacité (Tableau 7). Ceci explique ou illustre l'intérêt de modifier certains matériaux, par exemple des résines, en leur ajoutant un composé à base de fer.

Toutefois le traitement de l'arsenic trivalent reste problématique et dans ce cas, les oxydes de manganèse, même s'ils possèdent des capacités un peu plus faibles que les oxydes de fer, semblent les seuls matériaux efficaces. C'est donc sur eux qu'a spécifiquement porté notre étude.

Tableau 7. Capacités d'adsorption d'As^V de quelques matériaux minéraux

Adsorbant	pH	Type*	Isotherme		q (μmol g ⁻¹) C=50 μmol L ⁻¹	Référence
			q _{max} /K _F	K _L /n		
Alumine activée	6-7	L	0,067	7140	55	Gupta et Chen, 1978
Alumine activée	6	F	1,38	0,43	59	Rosenblum et Clifford, 1984
Bauxite activée	6-7	L	0,052	2480	32	Gupta et Chen, 1978
Charbon actif	3-4	L	0,01	1580	5,1	Gupta et Chen, 1978
Charbon noix de coco	5	F	0,024	0,615	0,3	Lorenzen <i>et al.</i> , 1995
Oxyde de Fe amorphe	8	L	0,909	347	171	Hsia <i>et al.</i> , 1992
Hydroxyde de Fe amorphe	7	L	0,454	872	167	Pierce et Moore, 1982
Cendre	7	L	0,140	4,34	0,4	Diamadopoulos <i>et al.</i> , 1993
Boues rouges	3,2	L	0,00686	123	0,5	Altundogan <i>et al.</i> , 2000
Birnessite δ-MnO ₂	7,5	F	0,00095	0,58	0,17	Driehaus <i>et al.</i> , 1995

*L : isotherme de Langmuir, $q = q_{\max} K_L C / (1 + K_L C)$, $q_{\max}$ en mmol g⁻¹, K_L en L mmol⁻¹

F : isotherme de Freundlich, $q = K_F C^n$

4. Adsorption sur oxyde de manganèse

4.1. Les oxydes de manganèse

4.1.1. Généralités

La connaissance de la magnésie noire remonte à la plus haute Antiquité. Très voisin du fer par ses propriétés et les caractères généraux de ses combinaisons, le manganèse est répandu dans toute la nature minérale et organisée. La présence des oxydes de manganèse dans la nature est toutefois plus sporadique que celle des oxydes de fer ou d'aluminium. Les principaux oxydes qui se rencontrent à l'état anhydre ou hydraté sont : le protoxyde MnO, l'oxyde salin Mn₃O₄, le sesquioxyde Mn₂O₃ et le dioxyde MnO₂. Toutefois leur classification est difficile et il n'y a pas unanimité sur la nomenclature des nombreux oxydes réputés exister. Même les oxydes de manganèse synthétiques sont difficiles à étudier à cause de la large gamme de composés que l'on peut obtenir.

L'utilisation principale des minerais de manganèse est d'ordre métallurgique. Dans l'élaboration des aciers le manganèse joue le rôle de réducteur des oxydes de fer et de désulfurant. Les oxydes et sulfures de Mn forment alors un laitier fusible totalement séparé de l'acier. Il trouve également son utilité sous forme d'oxyde dans les piles électriques où il doit alors être de grande pureté. On utilise également le manganèse dans la fabrication du verre et l'industrie de la céramique. Il joue aussi un rôle de catalyseur ou d'oxydant dans la synthèse de certains produits organiques.

4.1.2. Structures

La famille des oxydes de manganèse de valence +IV est très nombreuse aussi bien sous forme de minéraux naturels que de composés élaborés en laboratoire. La caractéristique commune à toutes les structures connues est la présence de Mn^{IV} dans un environnement octaédrique d'atomes d'oxygène. Ceux-ci forment généralement un réseau hexagonal compact plus ou moins déformé. Les octaèdres [MnO₆] mettent en commun des arêtes et/ou des sommets. Selon la distribution des sites cationiques occupés, les structures les plus courantes dans les oxydes de Mn^{IV} contiennent des tunnels ou des couches (Figure 4). Les

matériaux constitués ont alors une porosité allant des ultramicropores aux mésopores (Feng *et al.*, 1999). Ils ont donc des propriétés de tamis moléculaire, l'octaèdre de MnO_6 constitue l'unité de base structurale pour former des porosités variables.

De plus, il convient de distinguer les composés binaires véritables Mn-O- (éventuellement H) et les composés ternaires, dont la structure n'est stable qu'en présence de cations supplémentaires.

La description des oxydes de manganèse est assez délicate. En effet on se heurte à des difficultés liées au grand nombre de valences du métal, au polymorphisme de certains oxydes ainsi que des aberrations de structures dues à la présence d'impuretés. Le dioxyde naturel ou pyrolusite contient en faible quantité des oxydes étrangers.

Les variétés bien cristallisées d'oxyde de manganèse sont au nombre de quatre : pyrolusite, ramsdelite, psilomélane et cryptomélane. Les variétés naturelles sont quant à elles beaucoup moins bien cristallisées.

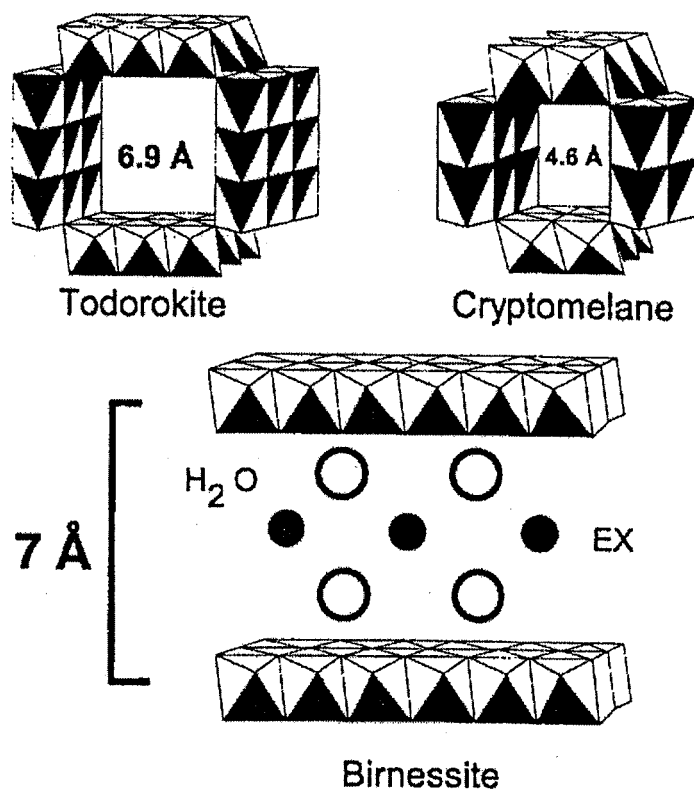
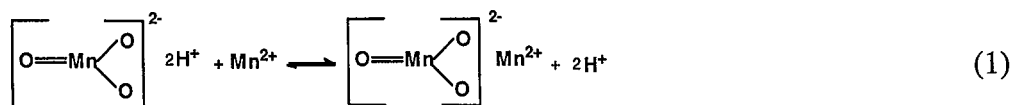


Figure 4. Structures possibles des oxydes de manganèses en couche ou en tunnel (O'Young *et al.*, 1997)

4.1.3. Propriétés physico-chimiques

Les oxydes de manganèse ont des propriétés adsorbantes et des propriétés oxydantes. C'est un oxyde amphotère qui possède une fonction nettement acide. Ceci est illustré par les valeurs nettement acides de point de charge nulle généralement trouvées (Tableau 8).

Ils possèdent aussi des propriétés d'échange d'ions. En effet, le $\beta\text{-MnO}_2$ fixe les ions H^+ des solutions acides et relargue en quantité égale des ions Mn^{2+} avec des capacités de l'ordre de $0,2 \text{ méq g}^{-1}$. De même les métaux alcalins peuvent s'échanger sur le $\text{MnO}(\text{OH})_2$ avec l'ordre d'affinité : $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ (Amphlett, 1964). Masschelein (1997) explique ceci par la réaction suivante :



Cette propriété en fait un adsorbant efficace pour l'élimination des métaux lourds : plomb, zinc, cadmium, thallium. Toutefois Gadde et Laitinen (1974) montrent que dans ces cas précis l'échange d'ions n'est pas le seul mécanisme mis en jeu, puisqu'on ne peut pas faire correspondre quantitativement métaux adsorbés et H^+ relargués.

Tableau 8. Point de charge nulle et surface spécifique de quelques oxydes de manganèse synthétiques

Produit	pH _{pzc}	a (m ² g ⁻¹)	Origine du produit	Référence
δ-MnO ₂	2,8		Oxydation de Mn ²⁺ par KMnO ₄	Morgan et Stumm, 1964
δ-MnO ₂	1,4-4,5	61	Oxydation de Mn ²⁺ par NaOCl	Stone et Ulrich, 1989
γ-MnO ₂	4,15	43,0	Oxydation électrolytique	Tamura <i>et al.</i> , 1996
γ-MnO ₂	3,76	80,0	Oxydation de Mn ²⁺	Tamura <i>et al.</i> , 1996
γ-MnO ₂	4,72	45,1	Oxydation de Mn ²⁺	Tamura <i>et al.</i> , 1996
δ-MnO ₂	3,5	260	Oxydation de Mn ²⁺ par KMnO ₄	Driehaus <i>et al.</i> , 1995
α-MnO ₂	2,8	346	Réduction acide de KMnO ₄	Oscarson <i>et al.</i> , 1983a
β-MnO ₂	6,4	80	Réduction de KMnO ₄ par Mn ²⁺	Oscarson <i>et al.</i> , 1983a
δ-MnO ₂	2,3	277	A partir de Mn(NO ₃)	Oscarson <i>et al.</i> , 1983a
δ-MnO ₂	2,7	72	Réduction acide de KMnO ₄	Scott et Morgan, 1995

4.2. L'adsorption de l'arsenic sur MnO₂

Relativement peu d'études ont été réalisées sur l'adsorption de l'arsenic V sur les oxydes de manganèse puisque l'intérêt de ce matériau réside dans ses propriétés oxydantes. L'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux à base d'oxyde de manganèse est un matériau appelé sable « vert ». C'est un composé minéral naturel, la glauconite, un aluminosilicate de potassium, sur lequel on a fait précipiter une couche d'oxyde de manganèse. La dénomination « vert » provient de la couleur olivâtre de la glauconite.

Des expériences en colonne avec ce sable « vert » ou des matériaux à base de sable recouvert d'oxyde de manganèse précipité, ont mis en évidence sa grande capacité de rétention de l'arsenic. Bajpai et Chaudhuri (1999) arrivent à traiter 185 Vlit d'une eau à 1 mg L⁻¹ (0,5 mg L⁻¹ As^{III} + 0,5 mg L⁻¹ As^V) avant la percée à 10 µg L⁻¹, ce qui correspond à 1,7 µmol d'As g⁻¹ fixé avant d'atteindre la norme. Les eaux naturelles étant généralement beaucoup moins chargées en arsenic, ce traitement se révèle extrêmement prometteur.

Une étude comparée de différents oxyde de manganèse effectuée par Thanabalasingam et Pickering (1986) met par ailleurs en évidence que les composés les moins bien cristallisés (oxyde de manganèse amorphe) semblent avoir une plus grande capacité que des composés mieux cristallisés tels la cryptomélane (α-MnO₂) ou la pyrolusite (β-MnO₂). Leurs résultats montrent également que sur ce type de support les nitrates, chlorures ou sulfates n'ont que très peu d'influence sur l'adsorption de l'arsenic. Par contre, les phosphates jouent encore une fois un rôle de compétiteur en diminuant fortement l'adsorption de l'arsenic.

5. Bilan sur les procédés de séparation

Le procédé adapté au traitement de l'eau minérale doit pouvoir répondre favorablement aux questions suivantes :

- Le traitement permet-il d'atteindre la concentration fixée par la norme ?
- Peut-il traiter l'arsenic III et l'arsenic V ?
- Un traitement ultérieur est-il nécessaire pour rendre l'eau potable ?
- Le traitement est-il sélectif ? Ou fonctionne-t-il quelles que soient les conditions ?

A partir des éléments de réponse rassemblés dans les Tableaux 9 et 10, le choix d'un procédé d'adsorption utilisant un oxyde de manganèse naturel se justifie pleinement. Il est en effet le seul à associer des degrés d'efficacité et de sélectivité suffisants.

Tout procédé de séparation par adsorption repose autant sur la sélection judicieuse d'un adsorbant que sur un dimensionnement et le choix des conditions opératoires. Il reste maintenant à étudier en détail en termes de procédé, la mise en œuvre du sable manganifère choisi.

Tableau 9. Résumé des efficacités de différents traitements pour l'élimination de l'arsenic
(d'après, Sorg et Logsdon, 1980)

	Coagulation		Adoucissement à la chaux	Echange d'ions		Alumine activée	Charbon actif		Osmose inverse	Electrodialyse
	Al	Fe		Cation	Anion		Poudre	Grain		
Arsenic +III	I	M	I pH<10,5 F-B pH>10,5	I	F	M	I	M	B-M	B-M
Arsenic +V	B pH<7,5	E	M pH<10	I	E	E	I	E	E	E
	M pH>7,5		B pH 10-10,8 E pH>10,8							

E=excellent, 90- 100 %, B=bon, 70-90 %, M=moyen, 40-70 %, F=faible, 20-40 %, I=insuffisant, 0-20 %

Tableau 10. Comparaison des différents traitements de l'arsenic

		Avantages	Inconvénients
Echange d'ions		- Grande efficacité pour l'As(V) - Permet de séparer As(III) et As(V)	- Non sélectif - Ne traite pas As(III) - Effets de compétitions (SO_4^{2-}, Cl^-)
Précipitation	Sels de fer Sels d'aluminium Chaux Autres (La, Cu...)	- Efficacité (surtout sels Fe) - Simple	- Ne permet pas le traitement d'As(III) - Ne permet pas toujours d'atteindre la norme (sels d'Al) - Sensible au pH - Concentration résiduelle possible
Procédés membranaires	Osmose inverse Electrodialyse Ultrafiltration	Très efficace	- Eau trop déminéralisée - Ne traite pas As(III) - Perte d'eau
Adsorption		- Efficace - Sélectif - Dans certains cas traite aussi As(III)	- Possible effets de compétitions - Influence du pH

CHAPITRE 2. MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF EN LIT FIXE

CHAPITRE 2. MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF EN LIT FIXE	35
1. Modélisation de l'hydrodynamique	37
1.1. Représentation de l'écoulement.....	37
1.1.1. Modèles du transport	37
1.1.2. Le modèle discret.....	38
1) <i>Modèle des mélangeurs en cascade (MC).....</i>	38
2) <i>Modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE).....</i>	39
1.1.3. Détermination des paramètres.....	40
1.2. Détermination expérimentale de la DTS	40
2. Modélisation des interactions physico-chimiques de surface.....	41
2.1. Approche en terme de mécanisme	42
2.1.1. Réactions chimiques de surface	42
1) <i>Réactions d'hydrolyse de surface.....</i>	42
2) <i>Complexation de surface.....</i>	43
3) <i>L'échange d'ions.....</i>	44
2.1.2. Interactions électriques avec la surface.....	45
1) <i>Origine de la charge électrique de surface.....</i>	45
2) <i>Les modèles de charge de surface.....</i>	45
3) <i>Définitions des charges de surface.....</i>	46
4) <i>Le potentiel zêta</i>	48
5) <i>Importance de la charge de surface dans l'adsorption.....</i>	48
2.2. Approche empirique	49
2.2.1. Isotherme linéaire.....	49
2.2.2. Modèle de Langmuir monoconstituant.....	49
2.2.3. Modèle de Freundlich.....	50
2.2.4. Modèles d'adsorption multiconstituant.....	50
2.3. Approche phénoménologique	50
2.4. Choix d'une approche	51
3. Modélisation des cinétiques de transfert.....	52
3.1. Diffusion externe.....	52
3.2. Diffusion interne.....	54
3.2.1. Modèle du milieu poreux homogène.....	54
1) <i>Cas du soluté inerte.....</i>	54
2) <i>Cas de la sorption du soluté.....</i>	54
3.2.2. Modèle du milieu poreux hétérogène.....	55
4. Présentation des codes de calcul utilisés	55
4.1. Le code de calcul CHROMATO : simulation du transport de soluté interagissant linéairement avec un milieu poreux	55
4.1.1. Représentation de la DTS.....	56
4.1.2. Modèle avec réaction	56
1) <i>Modèle des mélangeurs en cascade avec échange.....</i>	56
2) <i>Modèles des mélangeurs avec des sites en parallèle et loi de Fick.....</i>	57
4.2. Code KTC : simulation du transport d'un soluté interagissant non linéairement avec un milieu poreux	58
4.3. FITEQL3.....	58

Lorsqu'on ne connaît pas *a priori* les processus impliqués dans l'adsorption d'un soluté par un adsorbant donné, on peut chercher à étudier le système à l'aide des méthodes de la chromatographie. Pour cela, on se livre à une analyse de la position et de la forme des courbes de percée mesurées par des expériences en colonne, en vue d'en extraire des informations sur les équilibres d'adsorption. Or, si les processus d'équilibre fixent le nombre et la position moyenne des transitions ou fronts d'adsorption, ces courbes peuvent être déformées sous l'influence de l'écoulement et éventuellement des cinétiques de transfert de matière.

L'objet du présent chapitre est de présenter rapidement les concepts de base nécessaires à la compréhension des résultats développés dans la suite. On donnera successivement les concepts à partir desquels sont décrits l'hydrodynamique, les équilibres d'adsorption et les cinétiques de transfert de matière. On terminera par une brève description de trois codes de calculs qui seront utilisés dans la suite : CHROMATO, KTC et FITEQL3.

1. Modélisation de l'hydrodynamique

1.1. Représentation de l'écoulement

1.1.1. Modèles de transport

Les modèles de transport présentés ici ont pour objectif la description de l'écoulement d'un fluide (ici de l'eau) en milieu poreux. On suppose l'écoulement unidirectionnel et principalement régi par deux phénomènes : un écoulement piston advectif de vitesse interstitielle u et une dispersion aléatoire représentée par une loi de Fick.

La modélisation de cet écoulement peut varier en fonction du choix de représentation du système. On peut utiliser :

- Un **modèle continu** dans lequel la superposition des deux phénomènes de transport conduit à une équation décrivant le mouvement d'un traceur de l'eau dite d'*advection-dispersion*, donnée par l'équation suivante dans l'élément de volume considéré au temps t :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = D_A \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2)$$

Avec, C , concentration moyenne du soluté (mol L^{-1}), D_A , coefficient de dispersion axiale ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), z , la distance mesurée depuis l'entrée du système (m). La mise sous forme adimensionnelle de l'équation (2) conduit à introduire un temps caractéristique et un nombre adimensionnel, le critère de Péclet : $t_0 = \frac{L}{u}$, $Pe = \frac{uL}{D_A}$. L est la

longueur de la colonne de milieu poreux.

Il s'agit d'un niveau de description macroscopique de l'écoulement. Pour résoudre l'équation (2) des bilans sont effectués à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (V.E.R). Pour chaque V.E.R des grandeurs moyennes (vitesse, concentration) qui dépendent donc du temps et de l'espace, sont définies. On utilise des lois macroscopiques telles la loi de Darcy ou la loi de transport ce qui conduit à la résolution d'un système aux dérivées partielles.

- Un **modèle discret** ou discontinu dans lequel le milieu poreux est divisé en sous-systèmes dans lesquels les variables sont uniformes dans l'espace et ne dépendent que du temps. Cette approche conduit à un système d'équations différentielles ordinaires.

Dans le cas d'un procédé, c'est généralement la seconde approche qui est choisie. Elle peut s'appliquer aussi bien à la colonne de laboratoire qu'au lit fixe à l'échelle industrielle. Elle supprime la dispersion numérique due à la discrétisation dans l'espace et la longueur L/J des cellules de composition uniforme peut être reliée à la grandeur caractéristique des entités (particule, agrégat, zones) responsables de la dispersion. Elle offre ainsi une signification physique satisfaisante.

1.1.2. Le modèle discret

Dans le modèle discret, on assimile la colonne à une série de J cellules ou mélangeurs, de même volume V/J . Suivant l'agencement des cellules ou leur structure, on peut aboutir à des représentations plus ou moins complexes. Nous allons décrire les deux principaux modèles en partant du plus simple, le modèle des mélangeurs en cascade.

1) *Modèle des mélangeurs en cascade (MC)*

Dans cette représentation chaque cellule est constituée d'une phase stationnaire et d'une phase mobile dans des proportions égales à celles de la colonne (Figure 5). On définit pour chaque mélangeur k :

- Q , débit du fluide, constant,
- θ_m , fraction volumique de la zone mobile définie par rapport au volume total, qui est égale en milieu saturé à la porosité totale ε_T ,
- $t_m = \theta_m \frac{V}{Q}$, temps de passage dans la zone mobile,
- $C_{m,k}$, la concentration en soluté dans la phase mobile.

Le bilan de matière dans la cellule k d'un soluté unique qui n'interagit pas avec la phase stationnaire s'écrit alors :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} \quad (3)$$

Cette relation écrite pour les J cellules conduit à un système d'équations différentielles linéaires ordinaires pour lesquelles on peut utiliser la transformée de Laplace. Cette dernière permet d'obtenir la fonction de transfert du système sur le mélangeur k (équation 4).

$$\frac{\bar{C}_{m,k}}{\bar{C}_{m,k-1}} = \left[1 + \frac{s t_m}{J} \right]^{-1} \quad (4)$$

Et en application des règles des systèmes en séries, on obtient pour l'ensemble de la colonne :

$$\frac{\bar{C}_{m,J}}{C_{m,0}} = \left[1 + \frac{s t_m}{J} \right]^J \quad (5)$$

Le temps de séjour moyen est alors : $\langle t_s \rangle = t_m$ (Tableau 11).

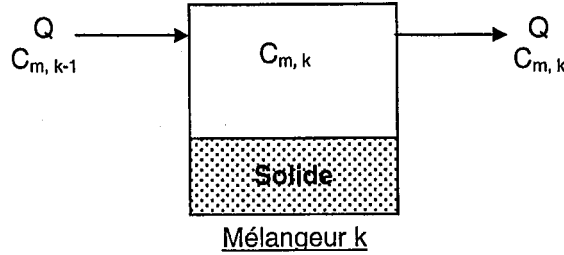


Figure 5. Modèle du mélangeur simple

2) Modèle des mélangeurs en cascade avec échange (MCE)

Le modèle MC ne suffit pas toujours à représenter correctement le système. Il faut parfois prendre en compte le fait qu'une fraction du fluide est immobile. Ceci est souvent le cas pour les écoulements en milieux poreux naturels.

Le modèle précédent est modifié en introduisant une cinétique d'échange du premier ordre entre la zone mobile et la zone immobile (Figure 6). On définit alors :

- θ_m et θ_{im} les fractions volumiques respectivement de la zone mobile et de la zone immobile définies par rapport au volume total,
- $K' = \theta_{im}/\theta_m$,
- t_M , temps caractéristique de transfert de matière entre les zones mobile et immobile.

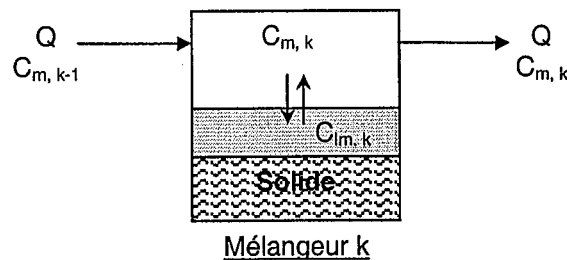


Figure 6. Schématisation d'un mélangeur avec échange.

Les bilans sur les zones mobile et immobile conduisent aux expressions suivantes :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \theta_{im} \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{im,k}}{dt} = (C_{m,k} - C_{im,k}) / t_M \quad (7)$$

La fonction de transfert s'écrit alors :

$$\frac{\bar{C}_{m,J}}{C_{m,0}} = \left[1 + \frac{s t_m}{J} \left(1 + \frac{K'}{1 + t_M s} \right) \right]^J \quad (8)$$

Le temps de séjour est alors : $\mu_1 = \langle t_s \rangle = t_m(1+K')$ (Tableau 11).

1.1.3. Détermination des paramètres

L'intérêt de ces modèles est de pouvoir déterminer les différents paramètres à partir d'expériences simples de détermination de la DTS (Distribution des Temps de Séjour) par traçage. En effet, les moments de la DTS déterminés expérimentalement peuvent être directement reliés aux paramètres du modèle et ainsi fournir une première estimation raisonnable. On se limite généralement à l'exploitation des deux premiers moments.

Dans le cas du modèle des mélangeurs en cascade (MC) ces deux moments suffisent à déterminer les deux paramètres du modèle. En revanche, lorsque le modèle se complexifie le nombre de paramètres à déterminer augmente et il est nécessaire de faire appel à un ajustement direct des courbes simulées du modèle et des courbes expérimentales (Tableau 11).

Tableau 11. Détermination des paramètres pour les différents modèles MC et MCE

Modèle	Nombre de paramètres	Paramètres	Exploitation des moments	
			μ_1	σ^2
Mélangeurs en cascade (MC)	2	J, t_m	t_m	$\frac{\mu_1^2}{J}$
Mélangeurs en cascade avec échange (MCE)	4	J, t_m, K', t_M	$t_m (1+K')$	$\frac{\mu_1^2}{J} + \frac{2K'}{1+K'} t_M \mu_1$

1.2. Détermination expérimentale de la DTS

L'étude de l'hydrodynamique expérimentale d'un milieu poreux peut s'effectuer par la détermination de la DTS (Distribution des Temps de Séjour) au moyen d'un traceur. La théorie de la DTS a été largement détaillée dans de nombreux ouvrages. Les principaux points repris ici sont tirés de celui de Villiermaux (1993).

Le principe de la mesure de la DTS est de provoquer à l'entrée du système une perturbation connue (type échelon ou Dirac de concentration) et d'observer la façon dont elle est transformée par son passage dans le réacteur. On utilise pour cela un traceur, substance ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide mais décelable par une propriété physique caractéristique (conductivité électrique ou thermique, absorption UV, fluorescence...).

La distribution des temps de séjour est alors définie par la fonction $E(t_s)$, telle que $E(t_s)dt_s$ soit la fraction de débit de sortie contenant les molécules du traceur d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s . $E(t_s)$ peut aussi être assimilée à la densité de probabilité de temps de séjour t_s dans le débit de sortie. Il vient donc des conditions de normation d'une telle fonction la relation :

$$\int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad (9)$$

Comme pour toute fonction de distribution, on peut définir des moments statistiques pour la DTS. En particulier, le moment d'ordre 1, $\mu_1 = \langle t_s \rangle$ est la moyenne ou temps de séjour

moyen des molécules dans le réacteur et la variance de la distribution est le moment centré d'ordre 2, $\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$.

Dans le cas où le signal appliqué à l'entrée est un échelon (c'est la technique que nous utiliserons), la concentration du traceur passe brusquement de 0 à C_0 dans l'alimentation à l'instant $t = 0$ (Figure 7). Si C est la concentration du traceur à la sortie après une injection échelon, alors la courbe $F = C/C_0$ est reliée à la distribution des temps de séjour par l'équation suivante :

$$F = \int_0^t E(t_s) dt_s \quad (10)$$

Pour des courbes symétriques (Gaussiennes), on peut estimer graphiquement les valeurs du temps de séjour moyen $\langle t_s \rangle$ et de la variance σ^2 par :

$$\langle t_s \rangle = t_{0,5} \quad (11)$$

$$\sigma^2 = \frac{(\Delta t)^2}{2\pi} \quad (12)$$

On peut ainsi estimer graphiquement la valeur de J :

$$J = 2\pi \left(\frac{\langle t_s \rangle}{\Delta t} \right)^2 \quad (13)$$

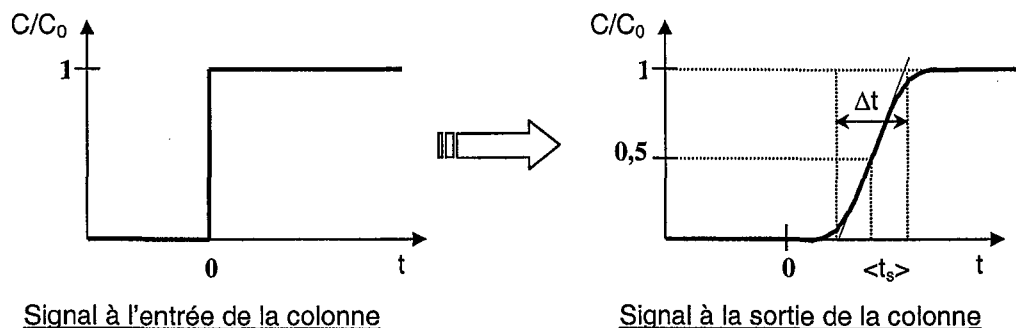


Figure 7. Schématisation de la transformation d'un signal échelon lors du passage dans une colonne

2. Modélisation des interactions physico-chimiques de surface

Cette partie va s'intéresser aux interactions physico-chimiques de surface. Nous définirons l'ensemble de ces interactions comme des phénomènes d'adsorption. Ce terme prend donc ici le sens de rétention, c'est-à-dire fixation (quel qu'en soit le mécanisme) d'un soluté à la surface d'un solide. Pour décrire ces phénomènes on se place dans un premier temps dans l'hypothèse de l'équilibre local, ce qui revient à supposer que le processus global d'adsorption est rapide devant le temps caractéristique d'advection/dispersion.

L'adsorption peut être étudiée selon différentes approches :

- L'approche détaillée : elle vise à décrire précisément l'adsorption par un mécanisme réactionnel de surface. Elle nécessite une bonne connaissance à la fois du solide et de la solution à son contact.
- L'approche empirique où l'on cherche à décrire le comportement d'un ou plusieurs solutés entre les phases mobile et stationnaire. Elle rend compte des phénomènes macroscopiques observés à l'aide de lois phénoménologiques sans *a priori* sur les réactions effectivement mises en jeu.
- Et entre les deux, l'approche phénoménologique permet de rendre compte de l'évolution macroscopique précise du système sans pour autant nécessiter la connaissance précise des réactions mises en jeu.

Le choix de l'une ou l'autre de ces approches est généralement induit par le système étudié et l'objectif poursuivi : compréhension des mécanismes ou élaboration d'un modèle de comportement.

2.1. Approche en terme de mécanisme

On place sous le terme générique d'adsorption un grand nombre de processus différents d'un point de vue réactionnel. Les réactions d'adsorption peuvent être classées suivant le type d'interaction soluté/surface, à partir des propriétés physiques et chimiques du soluté, de l'adsorbant et du solvant. Si l'on établit un classement en termes d'interactions moléculaires, on distingue :

1. Les réactions chimiques avec la surface,
 - Hydrolyse de surface,
 - Complexation de surface,
 - Echange de ligands,
 - Formation de liaisons hydrogène,
2. Les interactions électriques avec la surface,
 - Interactions électrostatiques,
 - Interaction de polarisation,
3. Les interactions avec le solvant,
 - Exclusion hydrophobe.

Dans cette classification, seules les deux premières catégories nous intéressent et vont être plus longuement développées. Ces points sont également bien présentés et détaillés dans les travaux de Stumm (1992), Tiffreau (1996) et Trommter (1999).

2.1.1. Réactions chimiques de surface

1) Réactions d'hydrolyse de surface

Les oxydes portent en surface des groupements réactionnels amphotères. Ces sites interviennent dans des réactions d'hydrolyse de surface et illustrent la capacité de la surface des oxydes à fixer ou relarguer des protons. Dans ce cas, la charge de surface est directement liée au pH de la solution. Ces réactions peuvent être représentées par des réactions acido-basiques où l'acide et la base sont des groupements fonctionnels de surface :



où X représente un des métaux de l'oxyde par exemple, Mn dans le cas des oxydes de manganèse.

On quantifie ces équilibres par des lois d'action de masse :

$$K_{a1}^s = \frac{\{XOH\}[H^+]}{\{XOH_2^+\}} \quad (16)$$

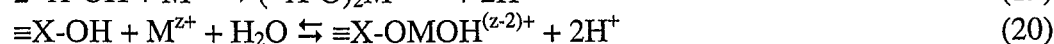
$$K_{a2}^s = \frac{\{XO^-\}[H^+]}{\{XOH\}} \quad (17)$$

où { } représente la concentration des espèces de surface en mol kg⁻¹ et [] la concentration des solutés mol L⁻¹. On utilise ici la concentration au lieu de l'activité car dans la plupart des cas, les expériences ont lieu à force ionique constante et la concentration du soluté est nettement inférieure à celle de l'électrolyte, le coefficient d'activité est alors égal à 1.

2) Complexation de surface

Les réactions de complexation de surface permettent la fixation de cations métalliques, de ligands ou des deux simultanément. On distingue différents types de réaction suivant l'espèce fixée. Lorsque la réaction met en jeu deux groupements réactionnels de surface on parle de complexe bidentate, et de complexe monodentate lorsqu'il n'y en a qu'un.

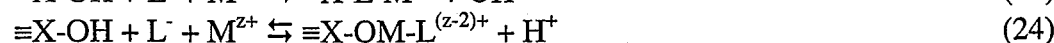
adsorption d'un cation métallique M^{z+},



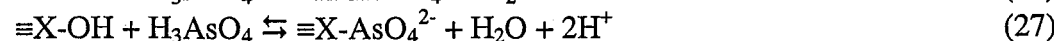
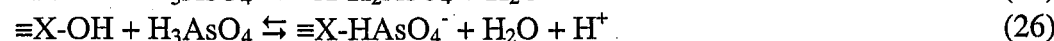
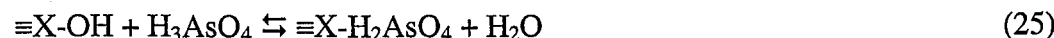
adsorption d'un ligand L,



adsorption métal-ligand avec formation d'un complexe ternaire.



Ainsi Goldberg (1986) propose d'interpréter les réactions de surface de l'arsenic sur la goëthite à l'aide des trois réactions suivantes :



Les réactions précédentes sont quantifiées thermodynamiquement en termes de loi d'action de masse et des constantes réactionnelles associées.

On distingue deux types de fixation de l'espèce lors d'une réaction de complexation de surface. La fixation par formation de complexe de sphère interne ou par formation de complexe de sphère externe. La formation d'un complexe de sphère interne résulte de

l'établissement d'une liaison chimique de type covalent entre la surface et l'ion en solution. Celui-ci perd alors son cortège de molécules d'eau (forte énergie d'interaction).

La formation d'un complexe de sphère externe témoigne d'une interaction non spécifique. L'ion adsorbé est séparé de la surface par des molécules d'eau, il conserve sa sphère d'hydratation (Figure 8) (faible énergie d'interaction).

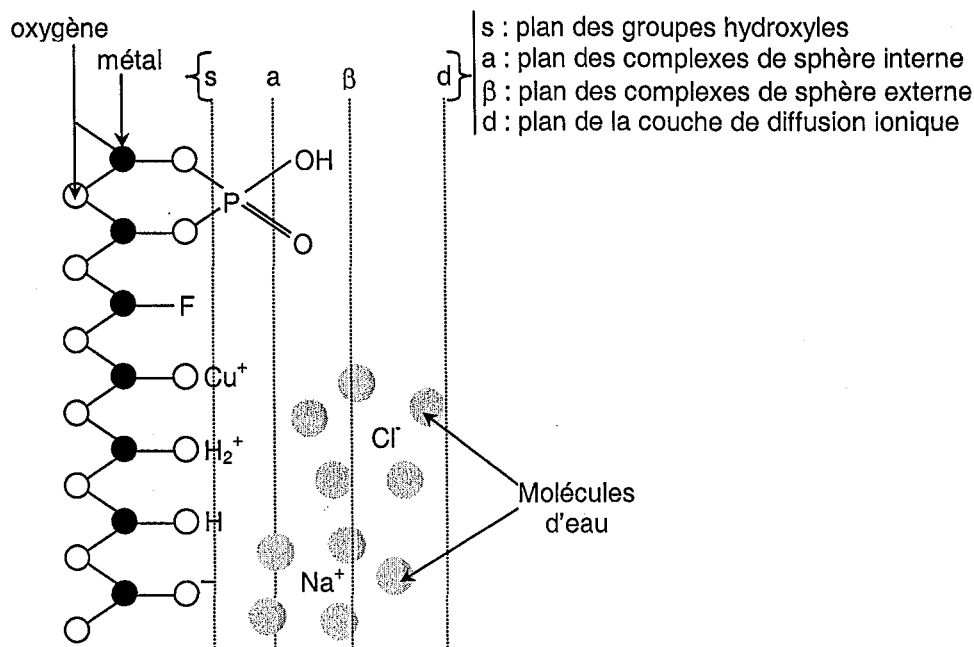
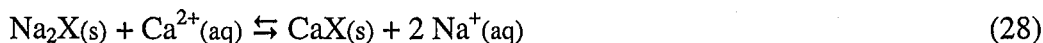


Figure 8. Représentation schématique de la surface des oxydes et des différentes réactions possibles (d'après Stumm, 1992)

3) L'échange d'ions

Une réaction d'échange d'ions est le remplacement d'un ion présent au voisinage d'une surface chargée par un autre ion de même nature provenant de la solution en contact avec cette surface, la normalité de la solution restant constante. Il s'agit d'interactions électrostatiques. Ceci implique que les espèces adsorbées échangées par ces réactions sont soit des complexes de sphère externe soit des ions de la couche diffuse. Par exemple on peut schématiser un échange sodium calcium ainsi, où les anions ne sont absolument pas mis en jeu :



Certains auteurs ont proposé de généraliser la définition ci-dessus et y inclure toute réaction faisant disparaître une espèce ionique de la solution. L'échange d'ions est alors le résultat de réactions totalement différentes (Stumm, 1992).

Cette généralisation étant d'un intérêt restreint, nous resterons fidèles à la première définition donnée. Ceci implique que les réactions d'échange d'ions ne feront intervenir pour nous que des espèces facilement échangeables que sont les complexes de sphère externe et les ions de la couche diffuse.

A partir de cette définition de l'échange d'ions on définit la capacité d'échange d'ions d'un solide comme étant la quantité maximale d'ions adsorbables via ces réactions par unité

de masse de solide. La mesure de cette capacité s'effectue généralement en remplaçant les ions initialement présents sur le solide par un autre de référence. Si cette expérience fait intervenir des cations on mesure la capacité d'échange de cations (CEC), si elle fait intervenir des anions c'est la capacité d'échange d'anions (CEA). La valeur obtenue peut fortement dépendre des conditions expérimentales telles que le pH ou la force ionique.

2.1.2. Interactions électriques avec la surface

1) Origine de la charge électrique de surface

La charge électrique sur une surface solide peut avoir deux origines :

- La substitution isomorphe dans le réseau cristallin,
- Des réactions chimiques de surface.

Dans le premier cas, cette charge est dite permanente et ne dépend pas de la composition de la solution. Elle est principalement rencontrée dans les matériaux argileux (négative en général).

Dans le second cas, des réactions acide base mais aussi des réactions d'adsorption de surface peuvent contribuer à la charge de surface. Ceci est particulièrement vrai pour les oxydes, cas qui nous intéresse directement. Via différentes réactions mettant en jeu soit les ions de l'eau soit des cations métalliques (M^{z+}) ou anions de type ligand (L^-) la charge de surface de l'oxyde peut varier en fonction du pH ou plus généralement de la composition de la solution.

2) Les modèles de charge de surface

De nombreux modèles ont été développés afin de rendre compte de la charge de surface des particules solides. Une bonne synthèse est donnée dans la thèse de Tiffreau (1996).

La distribution électrique est généralement modélisée par une double couche. L'une des couches est considérée comme une charge fixe attachée à la surface du solide ou de la particule alors que l'autre est distribuée dans le liquide à son contact et est modélisée de telle façon à retrouver l'électroneutralité de la solution au-delà d'une certaine distance. A partir de ce concept simple, différentes modélisations ont été proposées afin de représenter l'évolution du potentiel lorsque l'on s'éloigne de la surface chargée.

On peut avoir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la double couche en utilisant la théorie de Gouy-Chapman :

$$\kappa = \left(\frac{2 F^2 I 10^3}{\epsilon \epsilon_0 k T} \right)^{1/2} \quad (29)$$

où κ est l'épaisseur inverse (cm^{-1}), F la constante de Faraday ($96\,490 \text{ C } \text{eq}^{-1}$), I la force ionique (mol L^{-1}), ϵ et ϵ_0 ($8,854 \cdot 10^{-14}$) les permittivités diélectriques respectives de la solution et du vide ($\text{C V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), k la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) et T la température (K).

Pour une solution aqueuse à 25°C cette équation se simplifie en :

$$\kappa = 3,29 \cdot 10^9 I^{1/2} \quad (30)$$

Ainsi l'épaisseur de la double couche diminue avec la force ionique. Elle est de l'ordre de 9,6 nm et 3,0 nm dans du NaCl respectivement à 10^{-3} et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Le modèle à capacitance constante (CCM)

Le modèle à capacitance constante est un modèle simplifié de la double couche. Seuls deux plans sont pris en considération, le plan de la surface où s'adsorbent les ions H^+ , OH^- et les ions formant des complexes de sphère interne et un plan à partir duquel le potentiel de surface est nul. Dans ce cas, la double couche est une sorte de condensateur à plans parallèles, de capacitance C . Le potentiel dans le film diminue de façon linéaire pour atteindre une valeur nulle suffisamment loin de la surface : $\sigma_P = C\Psi_0$ (Figure 9a).

Le modèle de la couche diffuse (DLM)

Ce modèle utilise trois plans successifs pour décrire l'interface. Le plan 0, qui comme précédemment est le plan de surface où sont adsorbés les ions H^+ , OH^- et les ions formant des complexes de sphère interne, le plan d de la couche diffuse qui représente la distance d'approche minimale des contre-ions et le plan à partir duquel le potentiel est nul (Figure 9b).

Modèle de Stern

Ce modèle rassemble les deux précédents. Une première couche compacte est constituée des ions adsorbés à la surface suivie d'une seconde double couche diffuse (Figure 9c).

Modèle de la triple couche (TLM)

Ce modèle utilise une idée similaire à celle de Stern en créant une zone pour les ions adsorbés spécifiquement. L'interface est décrite par quatre plans, le plan 0 défini comme précédemment, le plan β où sont présents les ions faiblement liés à la surface, le plan d de la couche diffuse et le plan à partir duquel le potentiel de surface est nul (Figure 9d).

Bilan

L'utilisation de l'un ou l'autre de ces modèles permet de décrire l'évolution du potentiel de surface en fonction de la charge de surface et ainsi de corriger les effets de charge qui interviennent dans les réactions de surface. Toutefois son choix est assez délicat. Un modèle simple tel le CCM présente l'avantage de ne comporter qu'un seul paramètre, la capacitance, mais sa valeur évolue avec la force ionique. Il faut donc en quelque sorte changer de modèle pour chaque force ionique. Tous les autres modèles permettent de tenir compte de la force ionique sans faire varier les paramètres du modèle. Toutefois, ils font alors intervenir un nombre de paramètres de plus en plus élevé et dont la détermination devient assez aléatoire.

3) Définitions des charges de surface

Comme nous l'avons vu, la charge de surface d'une particule peut avoir différentes origines ce qui amène alors à définir différents types de charge de surface. De même suivant la distance de la surface à laquelle on mesure cette charge on obtient des informations et donc des définitions différentes. Sposito (1998) définit ainsi sept paramètres de charge différents :

- σ_P : charge totale nette de particule,
- σ_0 : charge permanente de structure,
- σ_H : charge nette de proton,
- σ_{in} : charge de surface intrinsèque,
- σ_{IS} : charge de complexe de sphère interne,
- σ_{OS} : charge de complexe de sphère externe,
- σ_d : charge du milieu diffusionnel.

Ces définitions sont reliées entre elles par les relations suivantes dont l'électroneutralité :

$$\sigma_P + \sigma_d = 0 \quad (31)$$

$$\sigma_P = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} \quad (32)$$

$$\sigma_{in} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (33)$$

Comme on l'a vu le pH joue un rôle important dans la forme des groupements amphotères et modifie ainsi la charge de surface. Suivant le signe de cette charge la réactivité du solide vis-à-vis des espèces chargées va être fortement modifiée. On définit donc une valeur du pH pour laquelle la charge de surface est globalement neutre et qui marque donc le point de changement de réactivité du solide. Cette valeur, appelée point de charge nulle dépend de la définition de la charge de surface considérée :

- pH_{pznpc} : point de charge protonique nette nulle, $\sigma_H=0$,
- pH_{pznc} : point de charge nette nulle, $\sigma_{in}=0$,
- pH_{pzc} : point de charge nulle, $\sigma_P=0$.

La détermination de la valeur du point de charge nulle pH_{pzc} est d'un intérêt particulier puisque à cette valeur de pH il n'y a plus de répulsion électrostatique entre les particules ou entre les ions en solution et la surface. Elle peut être déterminée par titrage potentiométrique (dans les cas favorables) et est caractéristique des oxydes en l'absence d'adsorption spécifique.

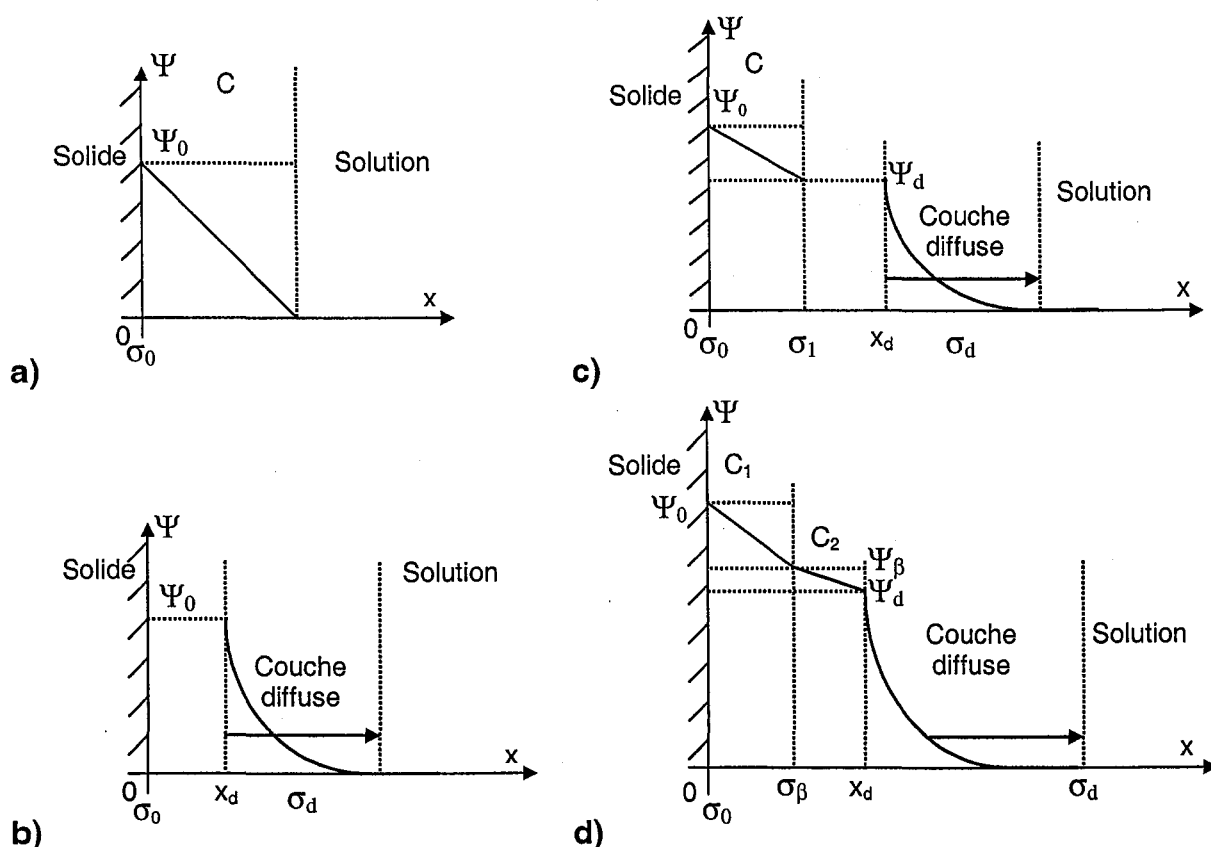


Figure 9. Représentation des différents modèles de la double couche. a) modèle à capacitance constante, b) modèle de la couche diffuse, c) modèle de Stern et d) modèle de la triple couche

4) Le potentiel zêta

Le potentiel zêta (ζ) ou potentiel électrocinétique est défini comme la valeur du potentiel au niveau de la couche de cisaillement de la couche diffuse entre la partie fixe au voisinage de la surface et la partie mobile « liée » à la solution. La mesure de potentiel zêta est une technique fréquemment utilisée pour caractériser la charge de surface des particules.

Deux méthodes sont possibles. La première consiste à mesurer la vitesse des particules soumises à un champ électrique. Leur vitesse mesurée est proportionnelle à la charge de surface de la particule. Le potentiel zêta est donc proportionnel à la vitesse électrophorétique. La technique de mesure de la vitesse des particules impose que celles-ci ne soient soumises qu'à la force électrostatique du champ électrique. Il faut donc des particules de petite taille ($<1 \mu\text{m}$) qui n'ont pas le temps de sédimenter au cours de la mesure.

La seconde, appelée mesure du potentiel d'écoulement, s'effectue sur un système en colonne. Elle consiste à mesurer le courant de convection existant entre les deux extrémités de la colonne pour différentes valeurs du débit. Le courant de convection est proportionnel au débit et le coefficient de proportionnalité donne la valeur du potentiel zêta (à une constante près) (Harmand, 1996).

On définit le point isoélectrique comme la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta s'annule. De même que le pH_{pzc} c'est un bon indicateur du comportement de la charge de surface en fonction du pH et il peut être plus simple à déterminer.

5) Importance de la charge de surface dans l'adsorption

Les constantes d'équilibre décrivant la formation de complexes de surface sont des constantes d'équilibre intrinsèque, $K^s(\text{int})$, valides pour une surface non chargée. La constante apparente, $K^s(\text{app})$, souvent prise égale à la constante intrinsèque, est en fait égale à la constante intrinsèque corrigée d'un terme tenant compte de la charge de surface :

$$K^s(\text{app}) = K^s(\text{int}) \exp\left(\frac{-\Delta Z F \psi}{RT}\right) \quad (34)$$

où F est la constante de Faraday, ψ le potentiel de surface et ΔZ est la variation de charge de l'espèce de surface lors de la réaction considérée.

Le potentiel de surface ne peut être mesuré, il est calculé en utilisant l'un ou l'autre des modèles de la double couche présentés précédemment. Des ordres de grandeur du facteur correctif exponentiel sont présentés dans le Tableau 12. Ces valeurs montrent que sa contribution est loin d'être négligeable dans la valeur de la constante apparente.

Tableau 12. Ordres de grandeurs du facteur correctif exponentiel à 25°C.

ψ (mV)	ΔZ	$\exp\left(\frac{-\Delta Z F \psi}{RT}\right)$
25	+1	0,38
25	-1	2,6
25	+2	0,14
25	-2	7,0

2.2. Approche empirique

L'adsorption d'un soluté unique est souvent décrite quantitativement par une isotherme qui représente l'évolution de la quantité d'une espèce adsorbée en fonction de son activité (concentration) en solution à température constante. Il s'agit alors d'une description globale qui repose bien souvent sur des modèles empiriques mais qui nécessite que l'adsorption soit réversible. Différentes équations ont été proposées qui permettent une représentation fidèle d'une partie ou de l'ensemble des résultats expérimentaux, elles ne sont en général valides que pour la gamme de concentrations étudiées.

2.2.1. Isotherme linéaire

L'isotherme linéaire est la représentation la plus simple du partage d'un soluté en une phase fluide et une phase stationnaire. Elle est souvent rencontrée dans le cas de composés très dilués. On définit un coefficient de distribution K_d ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ de solide) tel que :

$$q = K_d C \quad (35)$$

Où q est la quantité adsorbée (mol kg^{-1} de solide) et C la concentration en solution à l'équilibre (mol m^{-3}).

2.2.2. Modèle de Langmuir monoconstituant

Ce modèle a été proposé à l'origine pour décrire l'adsorption des gaz sur les solides sous forme de monocouche. Il est maintenant largement utilisé pour l'adsorption lorsque l'isotherme obtenue est concave avec une quantité fixée maximale.

Il utilise comme hypothèse de base que l'adsorption est l'occupation d'un site de surface S par un soluté A pour former une espèce de surface SA , suivant la réaction schématique :



La loi d'action de masse appliquée à cette équation donne :

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_L \quad (37)$$

La concentration totale en sites de surface, $[S]_T$ est donnée par : $[S]_T = [S] + [SA]$. Ceci conduit en posant $q_{\max} = [S]_T$ et $C = [A]$ à :

$$q = q_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (38)$$

où q et $q_{\max}$ sont les concentrations de surface définies par rapport à la masse d'adsorbant en mol kg^{-1} .

Cette équation implique les hypothèses suivantes :

- Equilibre thermique jusqu'à la formation de la monocouche,

- L'énergie d'adsorption est indépendante du taux de remplissage,
- Tous les sites de surface ont la même activité.

Toutefois, l'équation (38) est souvent utilisée même si les hypothèses ci-dessus ne sont pas vérifiées. Dans le cas de l'adsorption de l'arsenic de nombreux auteurs l'ont utilisé (cf. Tableau 7).

Ce modèle peut être amélioré en tenant compte des interactions latérales (modèle de Frumkin) ou de différentes espèces adsorbables ou différents sites (bi-langmuir).

2.2.3. Modèle de Freundlich

Ce modèle permet de représenter linéairement des données expérimentales dans un graphe $\log q$ en fonction de $\log C$. L'équation de l'isotherme s'écrit alors :

$$q = K_F C^n \quad (39)$$

Ce type d'équation ne s'appuie pas sur un modèle théorique particulier mais représente généralement bien les résultats expérimentaux et est à ce titre fréquemment utilisé par exemple pour l'arsenic (cf. Tableau 7).

Toutefois il ne peut être la représentation de résultats obtenus que sur un certain domaine de concentration puisque $\log q$ tend vers l'infini aux grandes concentrations.

2.2.4. Modèles d'adsorption multiconstituant

Certains des modèles d'adsorption présentés pour une adsorption monoconstituant peuvent être généralisés pour tenir compte de la compétition entre espèces dans le cas de solutions où plusieurs composés s'adsorbent simultanément. On définit ainsi le modèle de Langmuir étendu qui utilise les coefficients du modèle monoconstituant de chaque espèce en solution :

$$q_i = q_{mi} \frac{K_{L,i} C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} C_j} \quad (40)$$

Il existe également des modèles étendus de Freundlich ou Langmuir-Freundlich. On pourra se référer aux travaux de Marcos (2001) pour plus de détails.

2.3. Approche phénoménologique

Cette approche intermédiaire entre une description globale et une description détaillée de l'adsorption a été plus particulièrement appliquée pour le développement au laboratoire du code de calcul IMPACT (Jauzein, 1988). Elle s'appuie sur une description originale des interactions physico-chimiques qui repose sur deux types de relations :

- La stoechiométrie des interactions,
- Les lois d'équilibre associées aux relations stoechiométriques précédentes.

La première impose des contraintes de bilan de matière sur les espèces chimiques mises en jeu. Les secondes traduisent les contraintes thermodynamiques sur les activités chimiques des constituants qui existent à l'équilibre.

Le système réactionnel est représenté par des mécanismes phénoménologiques, qui ont comme propriétés principales d'être en nombre limité et de représenter des phénomènes fréquemment observés et réellement différents. Dans la plupart des situations cinq grandes classes de mécanismes suffisent :

1. Les réactions homogènes : elles contrôlent la compétition entre les différentes substances chimiques au sein d'une phase. En phase aqueuse elles sont souvent bien connues.
2. L'échange d'ions : il décrit le transfert d'espèces chargées entre deux phases.
3. Les réactions de précipitation-dissolution de minéraux : elles sont caractérisées par la disparition (apparition) de la concentration en solide dans la loi d'équilibre.
4. Les réactions de dissolution de gaz : elles dépendent de la pression contrairement aux autres qui y sont pratiquement insensibles.
5. Les réactions hétérogènes mettant en jeu des espèces neutres : elles sont caractérisées par l'empirisme des lois d'équilibre phénoménologiques utilisées (représentation d'un partage linéaire ou d'une loi d'équilibre globale de type Langmuir ou Freundlich).

Le cas de la complexation de surface rentre difficilement dans l'une ou l'autre des classes présentées ci-dessus. On est ainsi généralement contraint de la représenter comme le résultat de la compétition d'au moins deux mécanismes : l'un homogène (en phase solide) de complexation et l'autre d'échange d'ions entre phases.

2.4. Choix d'une approche

D'une façon générale le choix d'une approche ou de l'autre va être guidé par la complexité du système étudié. En effet, l'approche détaillée nécessite une connaissance et une compréhension fine à la fois du solide, de la solution et des mécanismes réactionnels intervenant lors de l'adsorption.

L'approche globale permet une description globale du système et ainsi peut amener à la modélisation mais elle n'apporte aucune information sur les réactions mises en jeu et la composition réelle du système.

L'approche phénoménologique contient dans sa description la plus simple du système l'approche globale et permet de moduler le degré de précision que l'on souhaite pour la description du système.

Dans le cas d'une résine échangeuse d'ions en contact avec une solution d'électrolyte, on peut écrire un schéma réactionnel et cela peut encore être possible quand on travaille avec un oxyde de composition homogène bien défini (goëthite, quartz...). Mais, dès qu'on passe à des systèmes complexes, mal connus du point de vue du fluide (ex : jus de fermentation) ou du point de vue du solide (adsorbant naturel complexe) on a préférentiellement recours aux approches empirique ou phénoménologique.

3. Modélisation des cinétiques de transfert

L'étude de la cinétique d'adsorption des solutés permet non seulement d'obtenir les outils nécessaires au bon dimensionnement d'une installation (temps de contact...) mais peut également apporter des informations précieuses sur le mode d'adsorption lui-même. On distingue dans la cinétique les limitations physiques et les limitations chimiques.

Il est généralement admis que les réactions d'adsorption elles-mêmes sont très rapides (hypothèse de l'équilibre local) et que la cinétique globale est régie par les seules limitations physiques : les processus de diffusion. Ils sont vus comme deux mécanismes en série :

- La diffusion dans la zone stagnante autour de la particule et dans la macroporosité, appelée *diffusion externe*,
- La diffusion dans la phase solide elle-même, appelée *diffusion interne*.

Entre les deux mécanismes diffusionnels, interne ou externe, celui ayant la cinétique la plus lente est le mécanisme déterminant ou limitant. Son identification est essentielle si l'on souhaite améliorer le procédé. En effet, on n'agira pas sur les mêmes paramètres opératoires suivant que c'est l'un ou l'autre des mécanismes qui est limitant.

3.1. Diffusion externe

La **diffusion externe** est le transport du soluté à travers le film liquide, ou couche limite hydrodynamique entourant la particule (Figure 10). Il est généralement représenté par le modèle simple du film stagnant. La couche d'épaisseur δ à la périphérie de la particule est définie de telle sorte qu'au-delà la concentration de la solution est homogène. Le transfert de matière au niveau du film stagnant suit une loi de Fick caractérisée par un coefficient de diffusion $D_{m,i}$ et l'épaisseur du film δ . Le flux de transfert de matière est alors donné par :

$$J_i = -D_{m,i} \text{ grad } C_i \quad (41)$$

où J_i est le flux de l'espèce i ($\text{mole s}^{-1} \text{ m}^{-2}$), C_i la concentration de i (mole m^{-3}) et $D_{m,i}$ le coefficient de diffusion moléculaire de i ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$).

On utilise ensuite l'hypothèse simplificatrice qui consiste à supposer que $D_{m,i}$ est constant et indépendant de C_i , et que le gradient est linéaire de sorte que :

$$\text{grad} C_i = \frac{-\Delta C_i}{\delta} \quad (42)$$

où ΔC_i est la différence de concentration entre la solution et l'interface avec le solide. Toutefois l'épaisseur du film, δ , n'est pas directement accessible dans ce type de représentation. On caractérise donc le transfert de matière dans le film par un coefficient de transfert externe k_f défini par :

$$k_f = \frac{D_{m,i}}{\delta} \quad (43)$$

La détermination de k_f peut se faire à l'aide de différentes corrélations reliant les nombres de Reynolds, Sherwood et Schmidt. Une corrélation bien adaptée au cas qui nous intéresse est celle de Kataoka (1972) qui pour $Sc > 1000$ et $0,1 < \frac{Re_p}{\varepsilon(1-\varepsilon)} < 100$ donne :

$$Sh = 1,85 \varepsilon^{-1} (1-\varepsilon)^{1/3} Re_p^{1/3} Sc^{1/3} \quad (44)$$

$$Re_p = \frac{d_p u_0 \rho}{\mu} \quad (45)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (46)$$

$$Sh = \frac{d_p}{\delta} \quad (47)$$

où : ε est la porosité externe du lit, d_p le diamètre de particule, u_0 la vitesse en fût vide dans la colonne, ρ la masse volumique du fluide et μ sa viscosité dynamique. Le calcul de D_m qui permet ensuite de déterminer k_f s'effectue par la relation de Nernst (Nicoud, 1987) :

$$D_{m,i} = \frac{RT}{F^2 |z_i| \lambda_i^0} \quad (48)$$

où : λ_i^0 est la conductivité limite de l'ion i ($m^2 S mol^{-1}$), z_i sa charge, F , la constante de Faraday ($96\,500 C \text{ éq}^{-1}$), R , la constante des gaz parfaits ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$) et T la température absolue (K).

La loi de Fick donnée par l'équation (41) ne tient pas compte du flux dû au champ électrique qui se crée lors du transfert d'espèces chargées. Dans ce cas il est plus rigoureux (mais plus compliqué) d'appliquer la loi de Nernst-Planck pour déterminer le flux d'ions i :

$$J_i = -D_{m,i} \text{grad } C_i - D_{m,i} \frac{z_i C_i F}{RT} \text{grad } \Psi \quad (49)$$

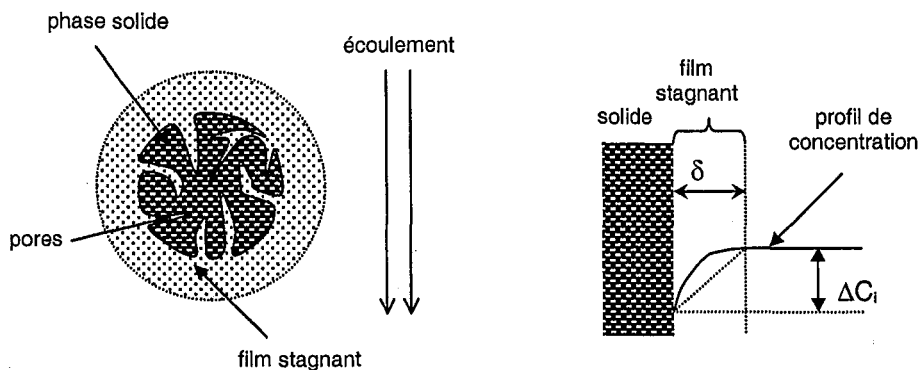


Figure 10. Représentation schématique du processus diffusionnel externe au niveau du solide

3.2. Diffusion interne

Il existe différents modèles qui permettent de représenter la diffusion interne et qui reposent sur des représentations plus ou moins complexes.

3.2.1. Modèle du milieu poreux homogène

1) Cas du soluté inerte

Ce modèle est le plus simple et le plus souvent utilisé. Il s'appuie sur la représentation du grain comme un milieu homogène. Il considère un système dans lequel la diffusion est liée à la structure tortueuse du réseau de pores et où le soluté n'est soumis à aucun phénomène de sorption. On suppose alors :

- Il existe un coefficient de diffusion effectif constant, D_e (appelé aussi coefficient de diffusion de pore), défini par :

$$D_e = \frac{\varepsilon_i D_m}{\tau} \quad (50)$$

- Il n'y a pas de convection dans le grain,
- La 1^{ère} loi de Fick s'applique.

Avec D_m diffusivité moléculaire dans les pores droits, ε_i porosité interne du grain de support et τ facteur de tortuosité. Pour un grain sphérique on obtient ainsi la relation :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (51)$$

2) Cas de la sorption du soluté

Si le soluté est soumis à un phénomène de sorption dans le milieu poreux, l'équation (51) devient :

$$\varepsilon_i \frac{\partial C}{\partial t} = D_e \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] - \rho_a \frac{\partial q}{\partial t} \quad (52)$$

Si on suppose :

- La cinétique de sorption est rapide devant la cinétique de diffusion,
- La sorption du soluté suit une isotherme linéaire : $q = K_d C$,

l'équation (52) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (53)$$

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} = \frac{D_e}{\varepsilon_i + K_d \rho_a} \quad (54)$$

Où : D_a , noté aussi D , est le coefficient de diffusion apparent et α , le facteur de capacité.

3.2.2. Modèle du milieu poreux hétérogène

Ce modèle est utilisé lorsque l'adsorbant possède des pores de tailles différentes : macropores et micropores. Différentes représentations sont alors possibles (Figure 11).

On distingue alors la **diffusion de pore** et la **diffusion de surface**. La diffusion de pore est la diffusion dans le liquide contenu dans les macropores (comme dans le cas du milieu poreux homogène). La diffusion de surface est la diffusion du soluté à l'intérieur des microsphères sous l'effet du gradient de concentration adsorbée.

Le modèle du **cœur rétrécissant** présente une limite au modèle ci-dessus. Il est utilisable dans le cas d'isothermes d'adsorption très favorables pour lesquelles la quantité adsorbée est pratiquement constante. L'hypothèse faite est qu'il existe une zone de surface saturée où les molécules sont immobilisées. La diffusion dans la particule ne se fait plus que dans ses pores. Au centre se trouve une zone insaturée.

En fonction des conditions expérimentales, de la forme de l'isotherme d'adsorption et du choix de l'un ou l'autre modèle les différents coefficients de diffusion peuvent être évalués. On se reportera par exemple aux travaux de Ruthven (1984), Graham et Fook (1982) ou Fuller *et al.* (1993). Ces différentes méthodes ont été appliquées sur quelques uns de nos résultats expérimentaux et seront discutées dans le chapitre 5.

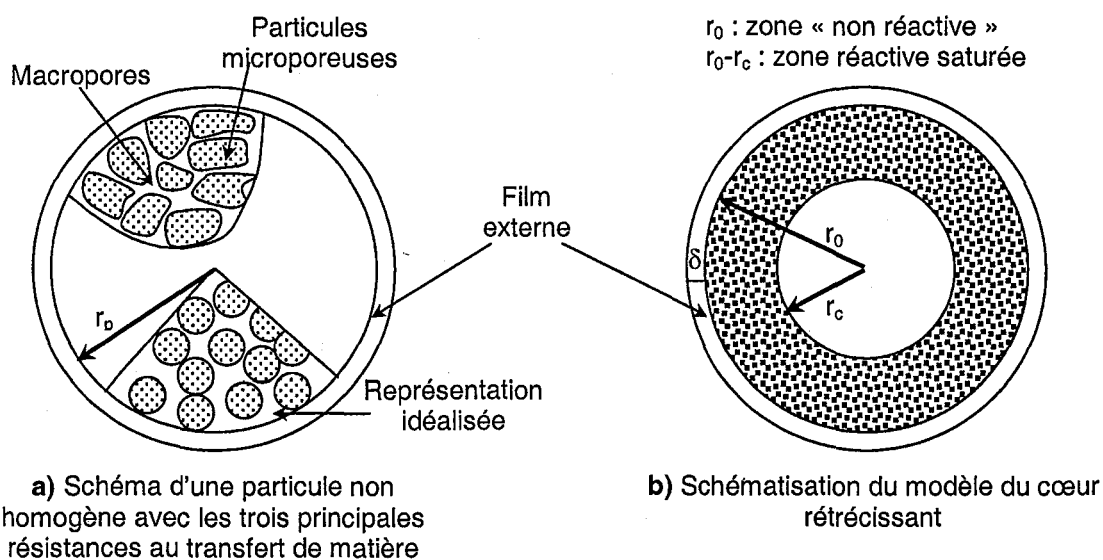


Figure 11. Représentations possibles du milieu non homogène a) deux porosités et b) cœur rétrécissant

4. Présentation des codes de calcul utilisés

4.1. Le code de calcul CHROMATO : simulation du transport de soluté interagissant linéairement avec un milieu poreux

Le code de calcul Chromato développé au laboratoire permet à l'aide de différents modèles de transfert de matière de représenter des courbes de percées et optimiser des valeurs sur des résultats expérimentaux. La modélisation utilise la représentation des mélangeurs en

cascade où la colonne est identifiée à une série de cellules élémentaires. Suivant le type de modèle choisi la représentation de cette unité élémentaire sera plus ou moins complexe. Seules l'hydrodynamique du système ainsi les expériences d'adsorption linéaire peuvent être modélisées.

4.1.1. Représentation de la DTS

Chromato permet de représenter les courbes de DTS en utilisant de nombreux modèles cinétiques (cinétique du premier ordre, loi de Fick (sphère ou plaque), sites en série, sites en parallèle...) sur la base du système d'étude des mélangeurs en cascade (cf. §1.1.2) (Sardin *et al.*, 1991). Il simule des courbes de DTS en utilisant la Transformée de Fourier Rapide et optimise par la méthode de Rosenbrock les valeurs d'un ou plusieurs paramètres caractéristiques à partir d'une courbe expérimentale (mode optimisation).

4.1.2. Modèle avec réaction

1) Modèle des mélangeurs en cascade avec échange

La percée d'un soluté interagissant linéairement avec le milieu poreux peut être représentée en utilisant le modèle MCE (§1.1.2). La phase d'eau immobile est intégrée à la phase solide pour former une phase homogène, l'agrégat (Figure 12). On définit alors :

- f_s , fraction de volume de solide rapporté au volume total, d'où en milieu saturé $f_s + \theta_m + \theta_{im} = 1$,
- β_{im} , porosité interne des agrégats définie par : $\frac{V_{im}}{V_{im} + V_s}$, où l'indice *im* se réfère à la porosité interne de l'agrégat et l'indice *s* au squelette du solide,
- q , la concentration sur le solide (mole kg^{-1} de solide),
- ρ_a , masse volumique apparente du solide : $\rho_a = \rho_s \frac{V_s}{V_s + V_{im}}$,
- C_p , concentration au sein de cette phase homogène : $C_p = \beta_{im} C_{im} + \rho_a q$,
- ϕ_k , flux de consommation du soluté par réaction chimique ou précipitation/dissolution.

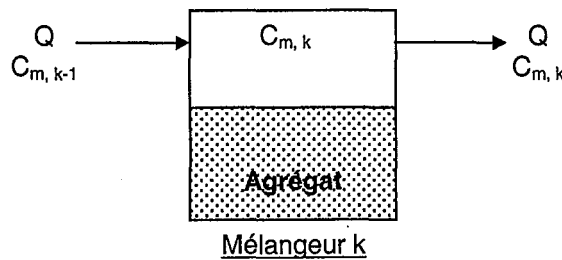


Figure 12. Modèle du mélangeur sans échange

Le bilan de matière sur le mélangeur peut alors s'écrire en utilisant ces notations :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + (\theta_{im} + f_s) \frac{V}{J} \frac{dC_{p,k}}{dt} + \phi_k \quad (55)$$

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \theta_{im} \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} + \frac{M}{J} \frac{dq_k}{dt} + \phi_k \quad (56)$$

où M est la masse totale du solide. Sous les hypothèses simplificatrices suivantes :

- q est une fonction de la seule concentration dans la phase mobile,
- $\phi_k = 0$, pas de réaction ou précipitation,
- équilibre instantané avec adsorption linéaire : $q = K_d C_{im}$,

le bilan matière peut alors s'écrire :

$$QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \left(\theta_{im} \frac{V}{J} + \frac{K_d M}{J} \right) \frac{dC_{im,k}}{dt} \quad (57)$$

Le temps de transfert entre les phases mobile et immobile du liquide est défini comme précédemment en utilisant un temps caractéristique de transfert t_M .

$$\frac{dC_{im,k}}{dt} = \frac{(C_{m,k} - C_{im,k})}{t_M} \quad (58)$$

$$s \bar{C}_{im,k} = \frac{(\bar{C}_{m,k} - \bar{C}_{im,k})}{t_M} \quad (59)$$

Ces équations nous permettent d'exprimer $C_{im,k}$ dans l'espace de Laplace en fonction de $C_{m,k}$. L'équation de bilan de matière devient alors :

$$Q \bar{C}_{m,k-1} = Q \bar{C}_{m,k} + s \theta_m \frac{V}{J} \bar{C}_{m,k} + \left(\theta_{im} \frac{V}{J} + \frac{K_d M}{J} \right) \frac{s}{1 + s t_M} \bar{C}_{m,k} \quad (60)$$

$$\frac{\bar{C}_{m,k}}{\bar{C}_{m,k-1}} = \left[1 + \frac{s t_M}{J} \left(1 + \left(\frac{\theta_{im}}{\theta_m} + \frac{MK_d}{\theta_m V} \right) \frac{1}{1 + t_M s} \right) \right]^{-1} \quad (61)$$

Cette équation est semblable dans son formalisme à celle obtenue pour les DTS, mais cette fois le facteur K' est remplacé par un facteur K défini par :

$$K = \frac{\theta_{im}}{\theta_m} + \frac{MK_d}{\theta_m V} = K' + \frac{MK_d}{\theta_m V} \quad (62)$$

Avec ces hypothèses on pourra donc modéliser une expérience réactive avec comme analogie le facteur de capacité, K au lieu de K' , qui ne sera plus seulement le rapport des fractions mobiles et immobiles du liquide mais fera intervenir également la constante d'adsorption du soluté. Toutefois ceci est restreint aux adsorptions linéaires.

2) Modèles des mélangeurs avec des sites en parallèle et loi de Fick

Si l'on souhaite à présent introduire une part de non homogénéité au milieu poreux, on considère un agrégat constitué par le solide et l'eau immobile qui est supposé de structure non uniforme. On définit alors des zones ou « sites » ayant des temps de transfert différents. Ceci correspond physiquement à des accessibilités différentes que l'on choisit de disposer en parallèle ou en série (Figure 13).

Cette dernière représentation est en fait la forme discrète du modèle de diffusion interne de Fick et les deux représentations sont équivalentes lorsque le nombre de couches est supérieur à 4 (Sardin *et al.*, 1991).

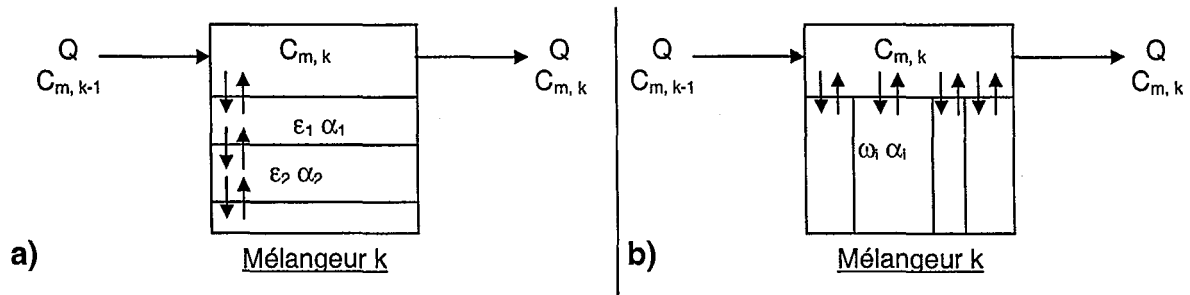


Figure 13. Modèles possibles pour des agrégats de structure non uniforme dans un mélangeur

4.2. Code KTC : simulation du transport d'un soluté interagissant non linéairement avec un milieu poreux

Un autre code de calcul mis au point au laboratoire par Kuck Tack Chue (1991) permet d'intégrer le transfert externe et le transfert interne à la modélisation de courbes de percées réactives pour des isothermes d'adsorption de type Langmuir, Freundlich ou bi-Langmuir.

Le modèle est basé sur des équations aux dérivées partielles dans lesquelles les variables sont chacune fonction de la variable spatiale et de la variable temporelle. Pour les résoudre, le système est discrétisé en 21 points pour le lit et en 11 couches concentriques pour le grain sphérique, ce qui correspond à 11 sites en série dans le code Chromato. Les équations aux dérivées partielles sont ainsi ramenées à un système de 252 équations différentielles ordinaires.

Il nécessite la connaissance *a priori* d'un grand nombre de paramètres hydrodynamiques et cinétiques. Le programme demande à l'utilisateur les paramètres suivants : porosité externe, hauteur du lit, diamètre de la colonne, masse de support sec, densité apparente du support, rayon moyen du grain, débit d'alimentation, coefficient de transfert externe, coefficient apparent de diffusion moléculaire dans le grain, concentration de la solution d'alimentation et paramètres de l'isotherme d'équilibre. A partir de ces données il calcule la courbe de percée de l'espèce réactive.

Contrairement au code Chromato il n'est pas possible de déterminer un paramètre par optimisation à partir de résultats expérimentaux mais l'introduction de l'isotherme d'adsorption permet de traiter des percées réactives non linéaires.

4.3. FITEQL3

Le logiciel FITEQL (Herbelin et Westall, 1994) permet de déterminer les constantes réactionnelles à partir de résultats expérimentaux obtenus en réacteur fermé. Il propose une approche chimique des mécanismes de sorption et de ce fait permet de prendre en compte le rôle du pH, de la force ionique et de la spéciation en solution.

Cependant, le fait même d'avoir un modèle descriptif détaillé nécessite la détermination d'un grand nombre de paramètres. Le choix initial d'un modèle réactionnel n'est pas toujours simple. Il faut ensuite avoir une représentation fidèle de la surface du solide utilisé (type et quantité des sites, constantes de dissociation amphotère) et choisir judicieusement un modèle de double couche et ses paramètres.

CHAPITRE 3. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 3. MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	59
1. Méthodes analytiques.....	61
1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (AA)	61
1.2. Chromatographie ionique	62
1.3. Analyse de l'arsenic.....	62
1.3.1. Méthodes d'analyse directes	62
1.3.2. Mesure en ligne de l'arsenic par conductimétrie et pH métrie.....	63
1) <i>Théorie</i>	63
2) <i>Exemple d'application</i>	65
2. Les mesures en réacteur fermé	65
2.1. Protocole.....	65
2.2. Le suivi cinétique	66
2.3. Limites de cette méthode	66
3. Expériences en colonne	67
3.1. Objectifs	67
3.2. Protocole.....	67
3.2.1. Dispositif expérimental.....	67
3.2.2. Déroulement d'une expérience	68
3.3. Mesure des paramètres hydrodynamiques.....	69
3.3.1. Hydrodynamique du montage.....	69
3.3.2. Mesure de la dispersion due au lit fixe.....	70
4. Choix de la méthodologie	71
5. L'adsorbant	71
5.1. Taille et morphologie des particules.....	72
5.2. Composition chimique et structure du solide.....	73
5.3. Charge de surface.....	77

Dans ce chapitre, nous décrivons les deux approches méthodologiques utilisées conjointement pour l'étude du système eau/oxyde de manganèse/arsenic :

- l'étude à l'équilibre en réacteur fermé
- l'étude de fronts de percée sur des systèmes de type chromatographiques en colonne.

Chacune de ces deux approches apporte ses propres informations et c'est la complémentarité des deux qui fait l'originalité de ce travail. Les avantages et les inconvénients de chacune des méthodologies seront abordés.

Enfin, dans un deuxième volet nous présenterons les principales données issues de la caractérisation physico-chimique de l'adsorbant (sable S1). Cette étape est d'autant plus nécessaire qu'il s'agit d'un matériau naturel dont la complexité morphologique et cristallographique va jouer un rôle majeur dans sa réactivité.

1. Méthodes analytiques

Deux principales techniques analytiques ont été utilisées au laboratoire : la spectrophotométrie d'absorption atomique (AA), pour l'analyse des cations, et la chromatographie ionique à haute performance, pour les anions. Après une rapide description des conditions d'utilisation de chacune de ces deux méthodes, nous nous pencherons sur le cas particulier de l'arsenic.

1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (AA)

Cette technique a été principalement utilisée pour l'analyse des cations et de l'arsenic. L'appareil utilisé est un Varian Spectr AA-20. Les différents éléments analysés et leurs conditions d'analyses sont répertoriés dans le Tableau 13. En fait on peut utiliser la méthode sous deux modes de fonctionnement, en absorption (AA) ou en émission (EA). Le choix dépend de l'élément à analyser mais la méthode la plus fréquemment utilisée est le mode absorption.

L'analyse nécessite un étalonnage préalable et la mesure pouvant être affectée par la composition de la matrice de l'échantillon, l'étalonnage a été réalisé avec des étalons de matrice proche de celle des échantillons. Par ailleurs, afin de faciliter l'atomisation il est préférable d'être en milieu acide, de l'acide a donc été ajouté aux échantillons basiques.

En fonction de l'élément analysé on peut utiliser deux types de mélanges gazeux pour produire la flamme. Le mélange air/acétylène donne une flamme plus « froide » de l'ordre de 2200-2300 °C alors qu'un mélange protoxyde d'azote(N_2O)/acétylène donne une flamme plus chaude de l'ordre de 2700-2900 °C.

La limite de détection est de l'ordre de grandeur de la sensibilité (1 à 2 fois).

Tableau 13. Conditions d'analyse utilisées en AA ou EA

Elément	Méthode	Flamme	Longueur d'onde (nm)	Gamme (mg L ⁻¹)	Sensibilité (mg L ⁻¹)
Na	AA	air/acétylène	589,5	0,25 - 2	0,006
Mn	AA	air/acétylène	279,5	1 - 6	0,02
Fe	AA	air/acétylène	248,3	1 - 7,5	0,03
Al	AA	N ₂ O/acétylène	309,3	2 - 20	0,5
K	EA	air/acétylène	766,5	0,5 - 2	0,007
As	AA	N ₂ O/acétylène	193,7	5 - 50	0,5
Li	AA	air/acétylène	670,8	1 - 6	0,01

1.2. Chromatographie ionique

Le chromatographe est un modèle de chez Dionex DX300. Il a été utilisé avec une colonne type AS9 et sa pré-colonne AG9. Les anions analysés sont les phosphates, sulfates, chlorures, nitrates et arsénates, avec un éluant carbonate/bicarbonate dont le rapport et la concentration totale varient en fonction du pouvoir séparateur désiré, en particulier lors de l'analyse des arsénates.

1.3. Analyse de l'arsenic

1.3.1. Méthodes d'analyse directes

Comme nous l'avons vu, différentes techniques analytiques ont été utilisées pour l'arsenic. Le choix de ces méthodes a été fonction de la concentration en arsenic et également de la composition de la solution à analyser.

Pour les concentrations en arsenic dans la gamme 0-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Hygiène et de Recherche en Santé Publique (LHRSP) par spectrométrie d'absorption atomique four (seuil de quantification : 2 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Pour des concentrations plus élevées de 1 à 50 mg L^{-1} , les analyses ont été réalisées au laboratoire par chromatographie ionique ou par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Ces deux techniques se sont révélées aussi efficaces l'une que l'autre (Figure 14). Toutefois les analyses par chromatographie ionique sont assez longues (15 min/échantillon) mais permettent en contre-partie l'analyse d'autres anions simultanément. Lorsque l'analyse des anions autres que l'arsenic n'est pas nécessaire, l'absorption atomique est la technique de choix car elle est alors beaucoup plus rapide (30 s/échantillon).

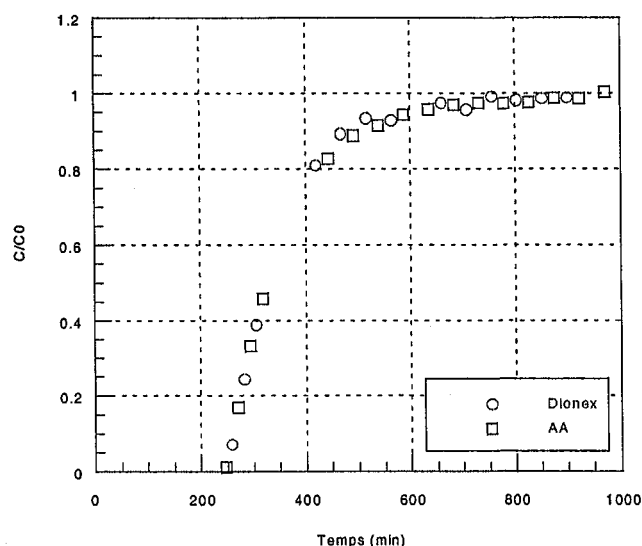


Figure 14. Comparaison de deux méthodes analytiques, chromatographie ionique Dionex et absorption atomique, pour l'analyse d'une percée d'arsenic à 50 mg L^{-1} sur une colonne de sable S1.

1.3.2. Mesure en ligne de l'arsenic par conductimétrie et pH métrie

La technique en colonne est d'autant plus intéressante que les concentrations des espèces d'intérêt peuvent être mesurées en ligne. L'arsenic ne peut pas être détecté en ligne grâce à une propriété à mesurer (densité optique, sonde spécifique...). Une méthode simple basée sur la mesure en continu du pH et de la conductivité a été mise au point. Ainsi, dans la plupart des expériences réalisées la collecte de fraction n'a servi qu'à confirmer les résultats obtenus en exploitant directement les informations données par ces deux signaux.

1) Théorie

La conductivité d'une solution peut se déterminer par la relation suivante :

$$\Gamma_{\text{sol}} = \sum_{\text{espèces } i} |z_i| C_i \lambda_i \quad (63)$$

où λ_i est la conductivité équivalente ionique de l'espèce i ($\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$), C_i sa concentration molaire (mol m^{-3}) et z_i sa charge, Γ_{sol} est la conductivité de la solution (S m^{-1}). Au voisinage de la neutralité, la contribution des ions de l'eau (H^+ et OH^-) est négligée. Pour une solution d'électrolyte fort, type NaCl, la conductivité est donc donnée par :

$$\Gamma_{\text{sol}} = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] \quad (64)$$

Si on pose N normalité de la solution, on a par la relation d'électroneutralité de la solution : $N = [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ et donc, $\Gamma_{\text{sol}} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) N$. Dans ce cas la conductivité est directement proportionnelle à la conductivité de la solution et $C/C_0 = \Gamma/\Gamma_0$.

Pour un acide faible comme l'arséniate, le lien concentration conductivité est moins direct. Par exemple si l'on considère une colonne initialement en équilibre avec une solution

de NaCl et que l'on injecte une solution d'arsenic préparée à partir d'un sel de sodium dans le même fond salin et de pH proche de la neutralité, la conductivité de la solution en sortie de colonne est donnée par :

$$\Gamma_{\text{sol}} = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + 2\lambda_{\text{HAsO}_4^{2-}} [\text{HAsO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] \quad (65)$$

Ce qui nous intéresse c'est de pouvoir relier cette conductivité avec la concentration en arsenic total, C, définie par : $C = [\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$. D'après l'équilibre de dissociation de l'arsenic on a :

$$\frac{[\text{HAsO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]} = 10^{-K_a} \quad (66)$$

$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = \frac{10^{-K_a} C}{[\text{H}^+] + 10^{-K_a}} \quad (67)$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+] C}{[\text{H}^+] + 10^{-K_a}} \quad (68)$$

Lors du conditionnement initial on fixe à zéro la conductivité de la solution de fond donc la conductivité que l'on mesure est l'écart entre la conductivité réelle et la valeur de la solution de fond. Il résulte de cet étalonnage que la conductivité effectivement enregistrée correspond uniquement à celle due aux espèces arsénées et leur cation. La formule de la conductivité donnée plus haut se simplifie pour donner :

$$\Gamma_{\text{sol}} = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + 2\lambda_{\text{HAsO}_4^{2-}} [\text{HAsO}_4^{2-}] + \lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] \quad (69)$$

avec comme condition d'électroneutralité supplémentaire : $[\text{Na}^+] = 2[\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$. Il vient donc :

$$\Gamma_{\text{sol}} = 2(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HAsO}_4^{2-}}) [\text{HAsO}_4^{2-}] + (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}) [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] \quad (70)$$

On peut supposer, comme c'est le cas pour les phosphates, que $\lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} = \lambda_{\text{HAsO}_4^{2-}}$ (Tableau 14). Il vient alors que :

$$\Gamma_{\text{sol}} = (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}) (2[\text{HAsO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-]) \quad (71)$$

Exprimée en fonction de la concentration totale en arsenic, la conductivité totale de la solution est obtenue par :

$$\Gamma_{\text{sol}} = C (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-}) \frac{2 \cdot 10^{-K_a} + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + 10^{-K_a}} \quad (72)$$

La conductivité de la solution est donc une fonction de la concentration totale en arsenic et du pH. On peut donc calculer C/C_0 à partir de Γ/Γ_0 et du pH au point considéré et du pH initial, pH_0 .

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C_0} \left(\frac{2 \cdot 10^{-K_a} + 10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} + 10^{-K_a}} \right) \left(\frac{10^{-\text{pH}_0} + 10^{-K_a}}{2 \cdot 10^{-K_a} + 10^{-\text{pH}_0}} \right) \quad (73)$$

Tableau 14. Conductivités ioniques équivalentes de quelques ions ($10^{-4} \text{ m}^2 \text{ S mol}^{-1}$)

Cl^-	76,31	Na^+	50,08
OH^-	198	H^+	349,65
H_2AsO_4^-	34	K^+	73,48
H_2PO_4^-	33		
HPO_4^{2-}	33		

2) Exemple d'application

Cette méthode a été appliquée pour les expériences mono-constituant avec de l'arsenic mais également avec les phosphates. En effet, ceux-ci ont un comportement chimique analogue à celui de l'arsenic avec un pK de dissociation $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ de 7,21. Les courbes obtenues par cette méthode sont dans les deux cas en excellent accord avec les analyses des effluents collectés (Figure 15).

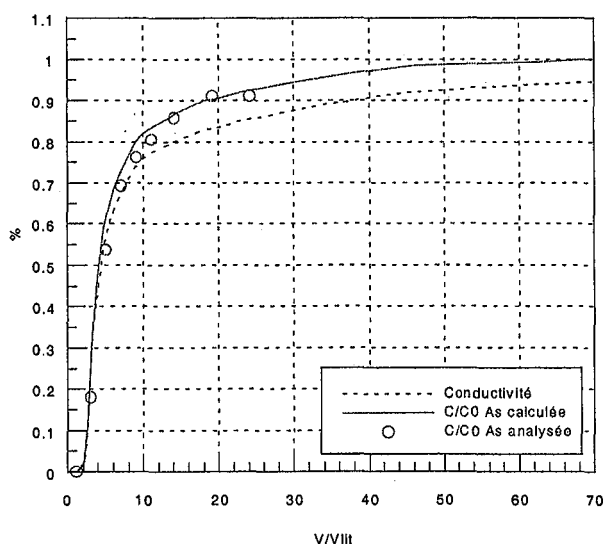


Figure 15. Comparaison des signaux de conductivité, C/C_0 calculée et analysée sur une courbe de percée d'une solution d'arsenic à 50 mg L^{-1} sur une colonne de sable S1 de 5 mL à un débit de 5 V/V/h.

2. Les mesures en réacteur fermé

La méthode des restes mise en œuvre en réacteur fermé est fréquemment employée pour suivre la cinétique et déterminer des isothermes d'adsorption. Elle présente comme avantage principal sa simplicité et sa relative rapidité. Elle nécessite peu de matériel d'analyses et de calculs. La difficulté de cette technique réside principalement dans le choix judicieux de l'état initial du système étudié. Elle permet d'étudier soit un état d'équilibre, soit une évolution cinétique.

2.1. Protocole

Le protocole ci-dessous a été suivi pour l'ensemble des expériences en réacteur fermé.

On met en contact dans un erlenmeyer une masse M d'oxyde et un volume V d'une solution contenant les espèces i à la concentration initiale $C_{i,0}$. Cette suspension est mise à agiter sur une table d'agitation à 200 tr min^{-1} afin de favoriser le transfert de matière entre la solution et le solide et homogénéiser la solution. L'adsorption est arrêtée au temps voulu par filtration sur une membrane à seuil de coupure $0,45 \mu\text{m}$. Le filtrat est analysé et on obtient alors les concentrations $C_{i,t}$ au temps t ou $C_{i,\text{eq}}$ si on a atteint l'équilibre. La variation de concentration nous permet de calculer les quantités adsorbées ou désorbées par l'équation :

$$q = V \frac{C_{i,0} - C_{i,t}}{M} \quad (74)$$

2.2. Le suivi cinétique

Les mesures des isothermes nécessitent la détermination préalable du temps au bout duquel on peut considérer le système à l'équilibre.

Pour le suivi de la cinétique, on peut utiliser soit plusieurs expériences en parallèles interrompues à intervalles de temps différents, soit une analyse en temps réel *in-situ* ou par prélèvement d'échantillons pour suivre l'évolution d'un seul système. Dans le premier cas, il faut pouvoir stopper l'expérience au temps désiré, ce qui pour une adsorption est assez simple : il suffit de séparer les deux phases réactives (liquide et solide) par filtration. Toutefois cette technique peut induire des biais si tous les échantillons qui constituent une même étude ne sont pas suffisamment identiques. La seconde technique, si elle peut se réaliser *in-situ* (sonde ionique ou de pH, mesure d'absorbance...), reste la plus précise et celle qui induit le moins de biais. Par contre si l'analyse du phénomène nécessite des prélèvements, la perturbation de l'échantillon peut poser problème : modification du volume, risque de prélèvement d'une partie du solide etc. Dans les cas que nous avons étudiés le suivi des concentrations des espèces recherchées n'étant pas possible *in-situ* nous avons opté pour l'étude d'échantillons identiques en parallèles. La continuité des résultats a permis de conclure à la faible influence de l'hétérogénéité des échantillons.

2.3. Limites de cette méthode

Que ce soit pour des expériences de cinétique ou d'équilibre, qui n'en est finalement qu'un cas particulier, la principale difficulté de cette méthode est le non contrôle de l'état intermédiaire ou à l'équilibre du système. En effet, la technique de quantification des réactions d'un système fermé utilise ce qu'on appelle la méthode des restes. On évalue les quantités qui ont réagi par différence de concentration des espèces entre l'état initial et l'état final (pas nécessairement à l'équilibre dans une étude cinétique). Plusieurs cas peuvent être considérés :

1. La concentration résiduelle n'est pas détectable. Dans ce cas, la quantification de ce qui a réagi est relativement précise car il existe un grand écart entre l'état initial et l'état final, par contre ce type de résultat ne peut pas être utilisé dans la construction d'une isotherme d'adsorption.
2. La concentration résiduelle est très proche de celle présente initialement. Dans ce cas la différence entre les deux valeurs est peu significative si l'on tient compte des erreurs analytiques et la quantité qui a réagi qui en est déduite est donc peu fiable.

Toute la difficulté de cette méthode tient donc au fait qu'il faut savoir choisir judicieusement à la fois le rapport entre solide et liquide, M/V , ainsi que la concentration des

réactifs de sorte à obtenir un état final exploitable. Or on ignore au départ de quelle façon le système évoluera. Quelques essais sont donc nécessaires afin d'ajuster au mieux les paramètres opératoires. Malgré ces précautions, certains systèmes ne peuvent être étudiés avec précision de cette façon. Il faut alors avoir recours à d'autres techniques plus adaptées telles que les expériences en colonne.

3. Expériences en colonne

3.1. Objectifs

Les expériences en colonne ont été utilisées dans notre étude pour différentes raisons. Tout d'abord il s'agit d'un système expérimental qui se rapproche beaucoup des installations industrielles étudiées. C'est donc le seul qui puisse nous permettre d'appréhender de façon réaliste la cinétique impliquée dans le procédé industriel. Pour cela, on réalise des courbes de percée à différents débits afin d'évaluer les temps de transfert caractéristiques du système.

Ensuite, dans les études à l'équilibre, ce dispositif nous permet de pallier les défaillances des systèmes en réacteurs fermés. Il est particulièrement efficace lorsqu'il s'agit de déterminer de faibles capacités à des concentrations élevées. Il est alors essentiel d'attendre l'égalité de concentration entre entrée et sortie de système. Cette contrainte rend l'utilisation de cette méthode pour la détermination des points d'équilibre à faible concentration inenvisageable car beaucoup trop longue. Par exemple, aux concentrations d'arsenic trouvées généralement dans les eaux, quelques dizaines de $\mu\text{g L}^{-1}$, il faut plusieurs semaines voire des mois pour obtenir une courbe de percée complète. Dans ce cas évidemment la méthode en réacteur fermé est la plus pertinente. Son principale avantage est donc sa mise en évidence de phénomènes de faible amplitude principalement aux fortes concentrations.

3.2. Protocole

3.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors des expériences en colonne est présenté sur la Figure 16.

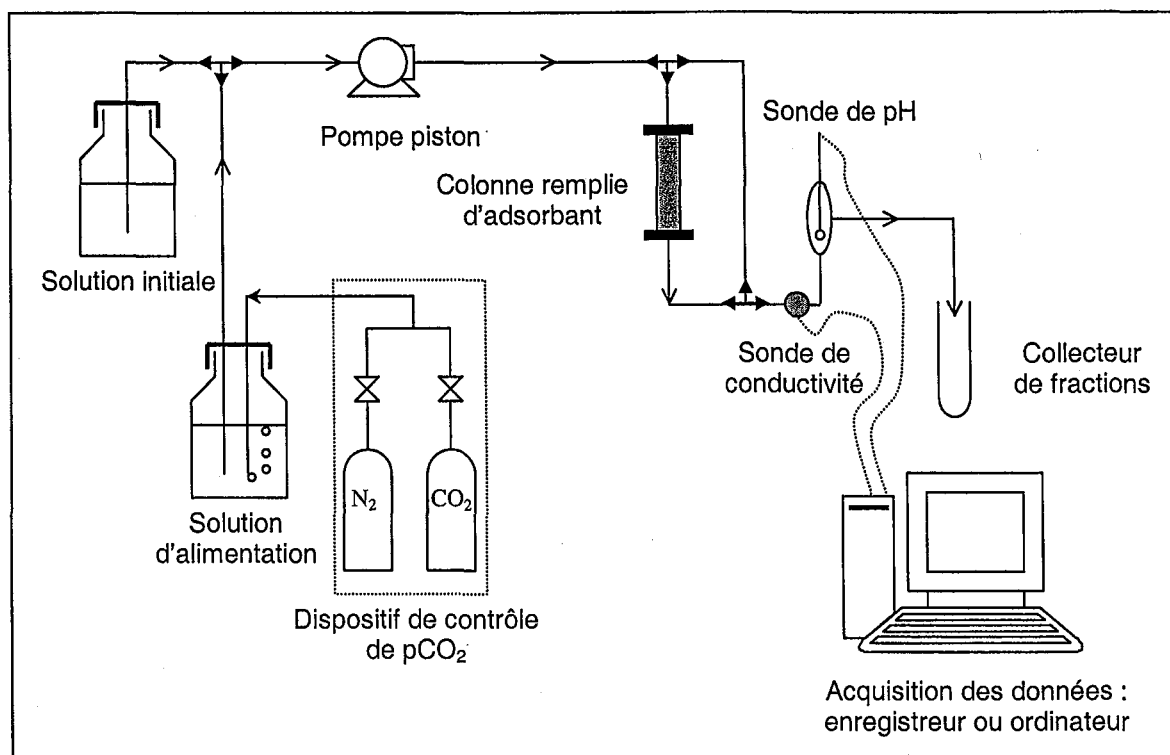


Figure 16. Dispositif expérimental des expériences en colonne

Ce dispositif comprend :

- une pompe à piston (Pharmacia P-500) permettant de délivrer un débit continu de 0,01 à 8 mL min⁻¹ avec une précision de $\pm 1,5\%$,
- une colonne en verre Pharmacia (d.i. 10 mm, h 10 cm pour V_{lit}=5mL),
- un conductimètre Pharmacia avec cellule en ligne,
- une électrode de pH Mettler Toledo Ingold 611 en ligne et un pH-mètre Tacussel PHM 210,
- un collecteur de fraction Gilson 206.

Les signaux de pH et de conductivité sont enregistrés soit par une acquisition de données classique sur PC soit par un enregistreur papier Servotrace Sefram. Un système de vannes trois voies à l'entrée et à la sortie de colonne permet d'isoler la colonne du circuit principal en faisant passer la solution dans un circuit parallèle. Une autre vanne trois voies disposée avant la pompe permet de choisir la solution d'alimentation : solution d'équilibre initial ou solution de l'expérience en cours. Un dispositif de contrôle d'atmosphère permet, si c'est nécessaire, d'ajuster la pression partielle en CO₂ de l'atmosphère en équilibre avec la solution d'alimentation. Les débits respectifs d'azote et de dioxyde de carbone sont ajustés à l'aide de deux débit-mètres massiques préalablement étalonnés permettant de fixer le rapport molaire des deux gaz. Ce mélange est mis en équilibre avec la solution d'alimentation pendant plus de 24 h à la pression atmosphérique. Ce dispositif n'a été utilisé que pour les expériences faisant intervenir des solutions d'alimentation contenant des concentrations élevées en bicarbonates.

3.2.2. Déroulement d'une expérience

Avant de remplir la colonne, des expériences préliminaires sont réalisées avec le dispositif expérimental, colonne ayant ses deux pistons l'un contre l'autre. On effectue alors des expériences utilisant le même protocole que celui des DTS. Ceci permet de déterminer le

volume mort des circuits et le temps de réponse des cellules de mesures et systèmes d'enregistrement. Ces résultats sont ensuite utilisés pour l'exploitation des données

Pour le remplissage de la colonne le volume du sable est mesuré dans une éprouvette graduée et sa masse pesée avec précision. Le matériau étant assez fragile, le lit est tassé sans vibration de la colonne, en tapotant sur ses parois. La colonne est mise en équilibre avec la solution de conditionnement initial (en général une solution de NaCl 0,001 M) jusqu'à obtenir en sortie de colonne une conductivité égale à celle de la solution d'entrée et la disparition des bulles d'air dans le lit. Dans un premier temps, on réalise sur cette colonne des expériences de traçage pour caractériser l'hydrodynamique du système. Puis on réalise une ou plusieurs expériences réactives.

Lorsque la colonne est en équilibre avec la solution de conditionnement initial, on note la référence de conductivité (la valeur absolue est prise comme zéro de référence) et de pH. Après l'arrêt de la pompe, on court-circuite la colonne, change la solution d'alimentation et remplace la solution d'alimentation dans la pompe. A la fin de cette opération, la solution d'alimentation expérimentale est présente dans tout le circuit sauf celui de la colonne entre les deux vannes. Après arrêt de la pompe, on commute les vannes du by-pass. Au temps zéro, on met en route simultanément la pompe, l'enregistreur et le collecteur de fractions. L'expérience est finie lorsque les concentrations des espèces injectées sont identiques en entrée et sortie de colonne.

3.3. Mesure des paramètres hydrodynamiques

3.3.1. Hydrodynamique du montage

La première étape dans le protocole expérimental est la détermination du volume mort des tuyaux et le temps de réponse des systèmes de mesure et d'acquisition. On réalise donc ce qu'on a appelé des DTS piston-piston, c'est-à-dire en l'absence de sable (Figure 17). Le résultat obtenu alors dépend de la longueur des tuyaux et du débit de l'expérience qui joue sur le temps de réponse des cellules de mesure. Les résultats sont exprimés en V/V_{lit} , c'est-à-dire qu'on a divisé le volume de solution passée dans le système par le volume du lit de sable utilisé dans les expériences ultérieures, soit 5 mL en général.

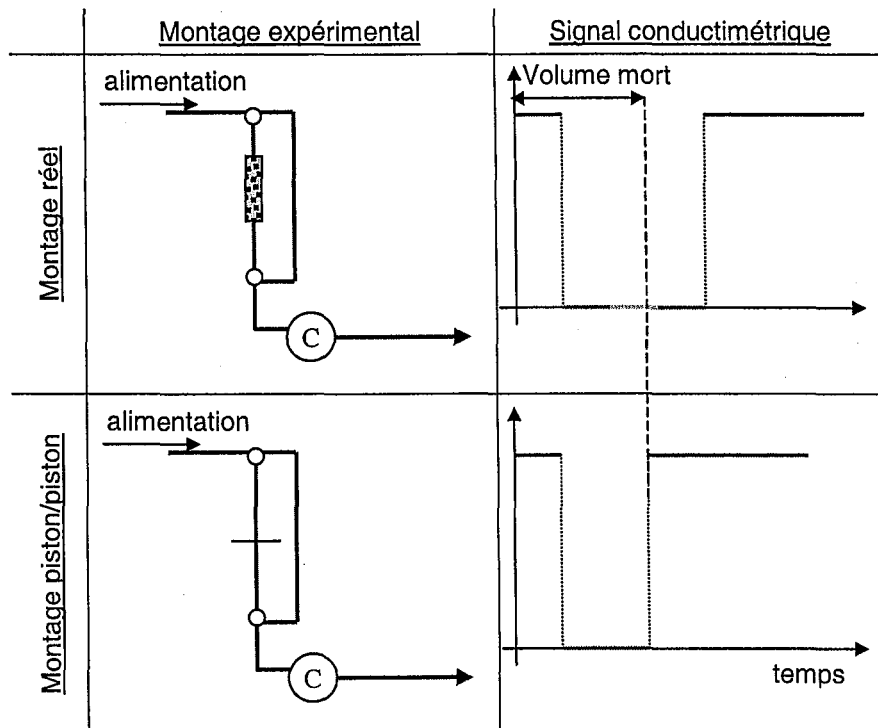


Figure 17. Montage expérimental des mesures des DTS

3.3.2. Mesure de la dispersion due au lit fixe

La façon dont le montage expérimental est conçu induit une forme des courbes brutes particulière, qu'il faut modifier afin d'obtenir la DTS du seul lit de sable. En particulier, toute courbe est initialement à la valeur de la conductivité de la solution d'entrée. Cette partie de la courbe attribuable au volume mort entre la vanne de fin de colonne et la cellule de conductivité doit être enlevée. De même, la contribution du volume mort des tuyaux de part et d'autre de la colonne. Ces contributions nous sont données par la DTS piston-piston. Le volume mort nous est donné par le moment d'ordre 1 de la courbe, mais le retard n'est pas le seul effet des volumes morts, ils sont également responsables d'une partie de la dispersion du signal. Afin de tenir compte de cet effet, il faut soustraire la courbe de DTS piston-piston du débit considéré à la courbe de DTS de la colonne (Figure 18). Ce travail peut sembler n'apporter que peu d'intérêt mais il est essentiel lors du calcul du J des DTS. En effet, si la dispersion du système de mesure et des tuyaux n'est pas prise en compte des différences extrêmement importantes peuvent apparaître entre les J obtenus pour une même colonne à différents débits. Par exemple, le cas présenté Figure 18 nous donne un J de 13 si l'on modifie la courbe avec le seul décalage du volume mort (« décalage seul ») et un J de 21 si on tient en plus compte de la dispersion des tuyaux (« correction piston »). Ces différences très importantes viennent principalement de l'importance quantitative du volume mort par rapport aux volumes de lits utilisés. Sur des colonnes plus grandes l'influence serait moindre.

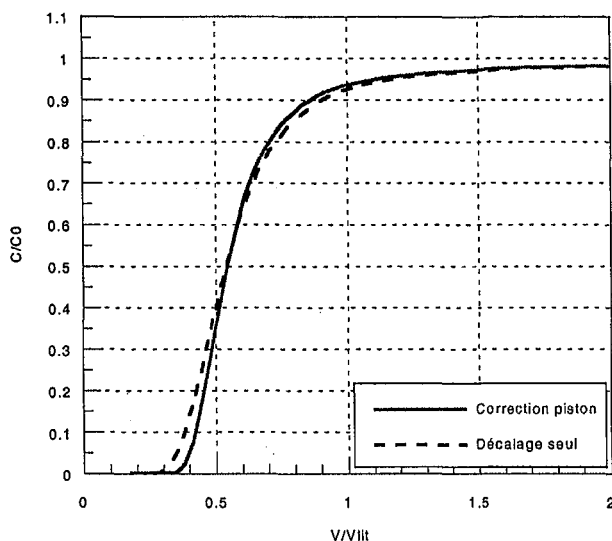


Figure 18. Exemple de correction d'une DTS à 5 V/V/h avec un décalage seul du volume mort ou en tenant compte de la dispersion de la DTS piston-piston (correction piston).

Dans le cas des expériences réactives les corrections de dispersion ne sont pas possibles puisque la dispersion n'est plus uniquement le résultat de phénomènes hydrodynamiques. On applique le seul retard global des volumes morts pour modifier les courbes brutes.

4. Choix de la méthodologie

Nous avons présenté chacune des deux techniques expérimentales utilisées avec leurs avantages et inconvénients respectifs. Le choix de l'une ou l'autre s'impose donc naturellement en fonction du paramètre étudié.

Par exemple, pour l'étude et la construction des isothermes d'adsorption les deux techniques ont été utilisées de façon complémentaire afin de pouvoir balayer avec un maximum de précision une large gamme de concentrations. Pour les concentrations les plus faibles, jusqu'à 5 mg L^{-1} pour l'arsenic, on a réalisé l'adsorption en réacteur fermé et au-delà, jusqu'à 100 mg L^{-1} , les expériences en colonne ont permis de déterminer une capacité assez faible mais avec suffisamment de précision.

Dans la recherche des espèces réactives, les expériences en batch nous ont permis d'avoir accès au comportement de nombreuses espèces avec un minimum d'expériences. Suite à cette étape d'identification, les expériences en colonne monoconstituant, réalisées sur les espèces réactives déterminées dans l'étape précédente, nous ont fourni des données quantitatives.

Le choix judicieux de l'une ou l'autre technique permet donc un gain de temps et de précision sur les résultats par rapport à l'utilisation d'une unique méthodologie.

5. L'adsorbant

L'adsorbant que nous avons utilisé principalement est un oxyde de manganèse naturel noté S1. Son origine naturelle en fait un matériau complexe, mal connu, et qu'il importe donc de caractériser au maximum afin d'en comprendre le fonctionnement. Dans ce but il a été caractérisé d'un point de vue :

- Textural : En tant que solide divisé afin de connaître la taille et la morphologie des particules,
- Cristallochimique : En terme de composition/structure, afin d'identifier sa composition chimique élémentaire, sa structure cristallochimique et sa morphologie à petite échelle,
- Superficiel : En terme de nature et distribution des charges électriques et des phases chimiques de surface.

5.1. Taille et morphologie des particules

A cause de son apparence granulaire proche de celle du sable, l'oxyde de manganèse que nous utilisons est également appelé sable manganifère. Sa morphologie macroscopique est celle d'un gravier, chaque grain ayant à l'échelle du mm une apparence parallélépipédique avec des arêtes franches et des dimensions assez équivalentes dans toutes les directions. Il est donc difficilement assimilable à une sphère.

La granulométrie annoncée par le fabricant est 355-850 μm avec 5 % au maximum de part et d'autre de ces deux valeurs. Nos propres mesures par tamisage ou granulométrie laser (Mastersizer S long bed Ver. 2.15, Malvern Instruments) confirment ces valeurs (Figure 19). On a ainsi un diamètre de particule moyen en volume par la granulométrie laser de 605 μm .

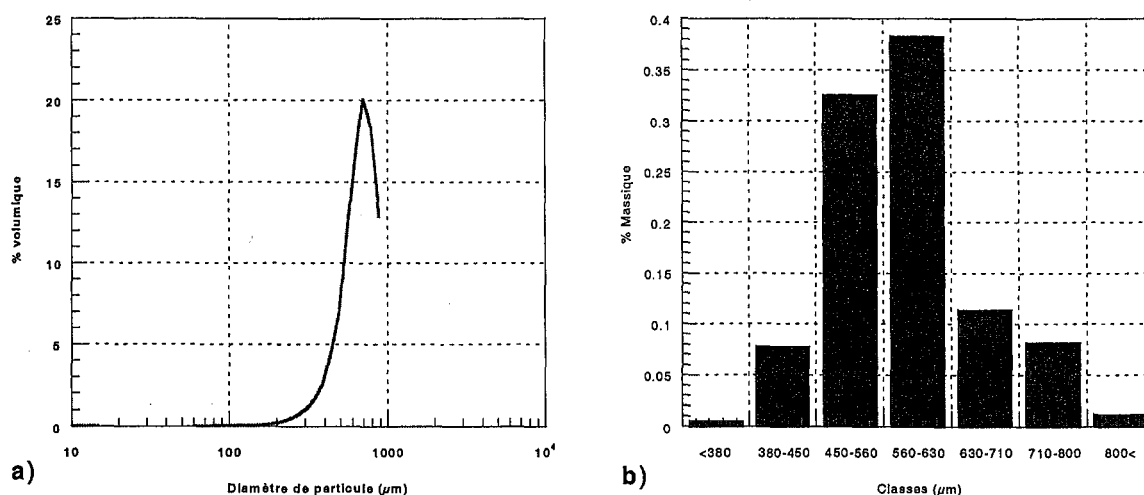


Figure 19. Distribution granulométrique du sable S1 obtenue a) par granulométrie laser et b) par tamisage

La masse volumique vraie déterminée au pycnomètre à eau nous donne une valeur de 3,74 g mL^{-1} .

La surface spécifique du sable mesurée en utilisant la méthode BET par adsorption d'azote est de :

$$Sp_{N_2} = 16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

Connaissant la masse volumique du matériau, la taille des particules considérées et en assimilant leur forme à celle d'une sphère, il est aisé de calculer la surface spécifique géométrique correspondante soit :

$$Sp_{\text{géom.}} = 3/\rho_a r_p = 0,002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Avec, ρ_a masse volumique, r_p rayon d'un grain (300 10^{-6} m).

Cette valeur très inférieure à la valeur mesurée témoigne de l'existence d'une porosité interne des grains. Une étude plus fine de la courbe d'adsorption de l'azote par la méthode du

t-plot (Annexe III) confirme l’existence d’une microporosité (pores de diamètre inférieur à 20 Å) qui représente un volume de l’ordre de $2,6.10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ liq g}^{-1}$ soit une surface de :

$$Sp_{\text{micro}} = 7,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

De plus, l’exploitation de la courbe de désorption fait apparaître une mésoporosité autour de 40 Å qui correspond à un volume poreux d’environ $5,9.10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ liq g}^{-1}$. Si l’on fait l’hypothèse de pores à parois parallèles, d’un diamètre de 40 Å, la surface spécifique correspondante est alors de :

$$Sp_{\text{més}} = 5,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

La surface spécifique recalculée à partir de la somme des surfaces spécifiques développées par les deux porosités conduit à une valeur de :

$$Sp_{\text{recalc}} = 13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

La différence ($2,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) observée avec la valeur calculée (Sp_{N_2}) peut être attribuée aux hypothèses de calcul de la surface mésoporeuse (diamètre unique et pores droits).

5.2. Composition chimique et structure du solide

La composition chimique élémentaire a été déterminée par fluorescence X (LHRSP). Les phases cristallisées ont été étudiées par diffraction des rayons X (cf. Annexe I). La spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse nous a donné des informations précieuses sur quelques espèces présentes en très petite quantité (cf. Annexe I). Des observations au microscope électronique à balayage et à transmission nous ont également fourni des éléments de type morphologique à petite échelle.

La composition élémentaire de l’adsorbant indique qu’il est principalement constitué d’oxyde de manganèse, environ 70 %, et contient en faible quantité du fer, du silicium et de l’aluminium (Tableau 15). L’analyse par diffraction des rayons X montre la présence de deux types d’oxydes de manganèse de structures différentes, la pyrochroïte et la vernadite. Ce sont deux hydroxydes de manganèse de formules respectives $Mn(OH)_2$ ou $MnO.H_2O$ et $Mn(OH)_4$ ou $MnO(OH)_2$, représentant respectivement environ 40 et 50 % de la masse de l’oxyde (Annexe I). Le reste est trop mal cristallisé pour être identifiable. La faible qualité des spectres de rayons X s’explique conjointement par une mauvaise réponse des oxydes de manganèse à la diffraction X et le faible degré de cristallinité des espèces détectées. Une tentative de classement du degré d’ordre des différents porteurs du manganèse sera présentée ultérieurement. L’ensemble de ces observations rend la détermination quantitative difficile, celle-ci doit donc être considérée comme semi quantitative (à 5-10 % près). L’analyse X montre que le degré d’oxydation dans les deux porteurs du manganèse identifiés est +II et +IV respectivement. Ce point sera commenté ultérieurement, notamment quant à la pertinence du degré d’oxydation +II (pyrochroïte) dans cet échantillon naturel.

Tableau 15. Composition chimique élémentaire et cristallichimique du sable S1

Composition chimique (% w.)											
MnO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P	CaO	MgO	Na ₂ O	ZnO	TiO ₂	H ₂ O
70,9	4,03	2,56	5,92	0,37	0,07	0,20	0,13	0,04	0,03	0,28	14,31
Composition cristallichimique (%)											
amorphe			(pyrochroïte)				vernadite				
10			40				50				

L’analyse des phases minéralogiques en faible quantité et éventuellement les phases amorphes sont déterminées par spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (DRIFTS).

En effet, une particularité de cette technique consiste à amplifier les bandes de faible intensité (fondamentale faible, harmonique et combinaison).

Les mesures effectuées sur le sable S1 ont permis de mettre en évidence deux autres phases minéralogiques : la kaolinite ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Bien que la détermination quantitative soit toujours une opération délicate en réflexion diffuse, l'utilisation de mélanges étalons (kaolinite, gibbsite) a permis de déterminer leurs proportions respectives égales à 2 %. Ces deux phases minéralogiques apportent respectivement 0,93 et 2,10 % de SiO_2 et Al_2O_3 , ce qui ne permet pas de rendre compte de la totalité de l'aluminium et du silicium, sachant que tous les porteurs minéralogiques de l'aluminium et du silicium sont identifiés. Ces observations mettent le doigt sur une minéralogie plus complexe de cet oxyde naturel, qui vraisemblablement doit incorporer du silicium et de l'aluminium dans sa structure. On peut déjà parler d'oxyde mixte.

La morphologie et la structure fine du matériau ont été appréhendées par des analyses en microscopie électronique. Des images globales ou très fines ont ainsi été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET). La Figure 20 correspond à l'observation à l'échelle millimétrique de ce sable. Lorsque l'on s'approche de la surface, la porosité du solide apparaît. A l'échelle du micron (Figure 21) on distingue très nettement la présence d'amas rugueux ainsi que l'existence de macropores au sein d'un grain. A l'échelle nanométrique (Figure 22) on devine une structure plus complexe avec notamment l'apparition de structures en feuillet réparties de façon assez uniforme sur le grain

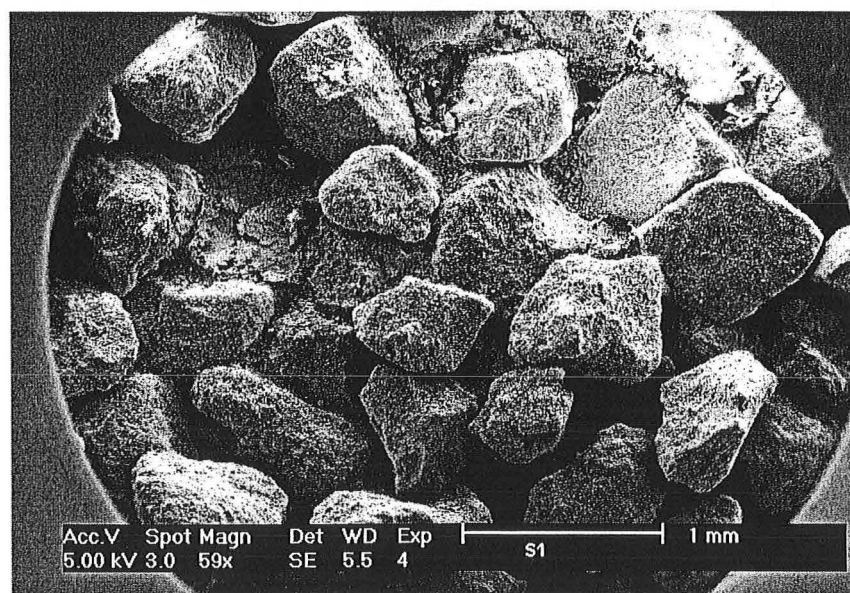


Figure 20. Photographie MEB du sable S1

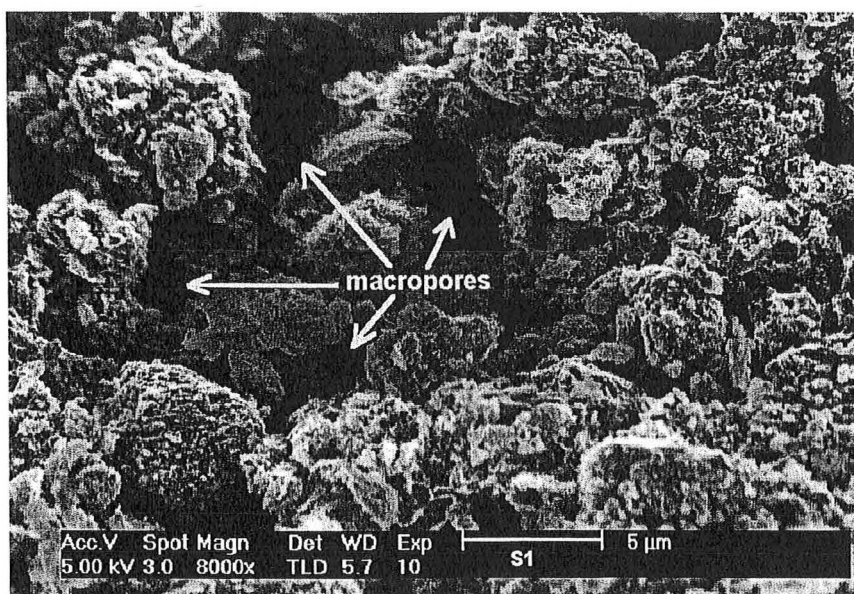


Figure 21. Photographie MEB du sable S1 : macropores de quelques μm

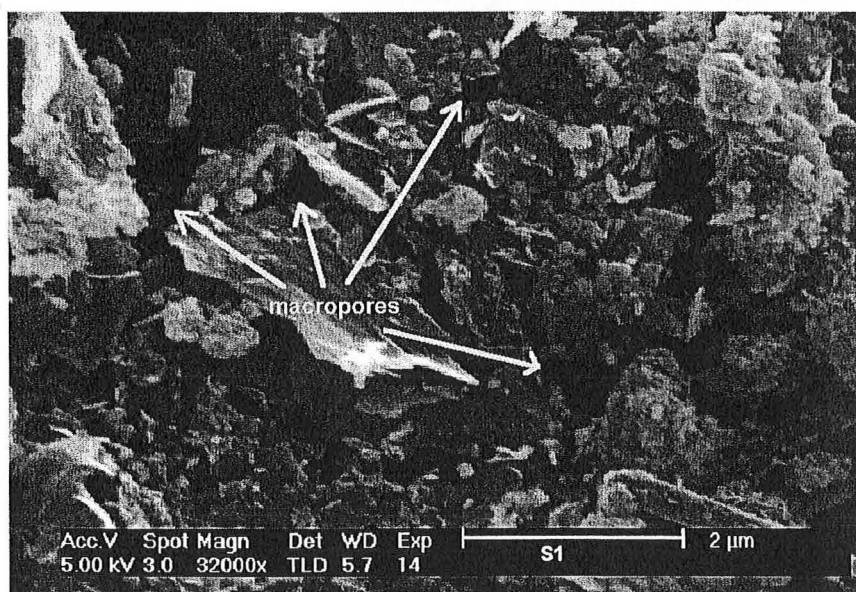


Figure 22. Photographie MEB du sable S1 : macropores de quelques centaines de nm

La Figure 23 réalisée par microscopie électronique à transmission montre l'organisation à l'échelle du nanomètre des grains de S1. On distingue nettement l'existence de cristallites élémentaires ayant une structure en formes d'aiguilles ou de feuillets de l'ordre de la centaine de nanomètres plus ou moins assemblés. Ces structures fines ressemblent aux structures type phyllomanganates généralement décrites pour les oxydes de manganèse et détaillées dans le chapitre 1. Bien qu'il n'ait pas été possible de déterminer expérimentalement l'équidistance entre les feuillets, l'allure des diffractogrammes de rayons X laisse supposer une absence de périodicité de cet empilement.

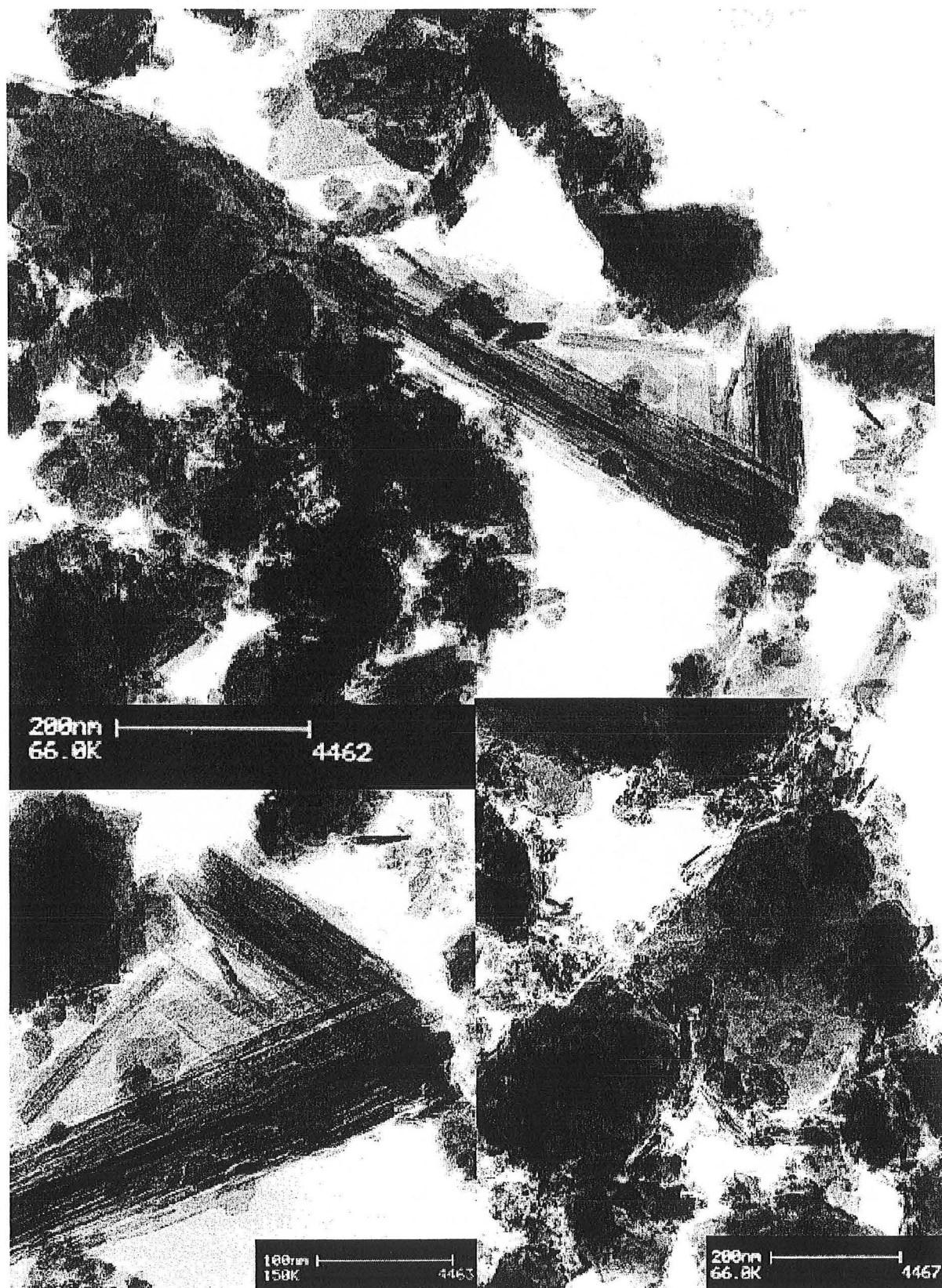


Figure 23. Photographies MET du sable S1

Les analyses chimiques réalisées par EDAX et DRX montrent une composition mixte incluant l'aluminium, le silicium et, dans une moindre mesure, le fer et le potassium. On peut avancer une formule minéralogique du type : $\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{0,01}\text{Si}_{0,04}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{0,6}\text{K}_{0,004}$. On retrouve des particules riches en aluminium et en silicium et de faible teneur en manganèse, confirmant ainsi la présence de gibbsite et kaolinite déterminée par spectroscopie infrarouge. Le fer y est quelquefois associé.

Les mesures par spectroscopie de perte d'énergie des électrons libres (EELS) montrent que le signal du manganèse correspond essentiellement à un degré d'oxydation +IV avec un environnement tel que celui rencontré dans une structure type MnO_2 (Figure 24).

L'identification faite par rayons X d'une phase type pyrochroïte dont les raies principales sont à 2,45 et 4,72 Å (2,47 et 4,78 dans notre échantillon) n'est plus cohérente avec les observations en spectroscopie EELS. De plus, le degré d'oxydation unique du manganèse a été confirmé par des mesures de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) sur l'orbitale 2p du manganèse ($\text{Mn}2p_{3/2} = 642,1 \text{ eV}$). Par conséquent, les raies à 2,47 et 4,78 doivent correspondre vraisemblablement à un oxyde mixte de manganèse. Toutefois, nous avons maintenu le terme « pyrochroïte » dans le reste de ce manuscrit.

Si le silicium peut aisément aller en substitution isomorphique du manganèse (même degré d'oxydation) la substitution par l'aluminium (+III) génère un déficit de charge. La présence de potassium peut s'expliquer comme cation compensateur au sein de la structure d'oxyde de manganèse.

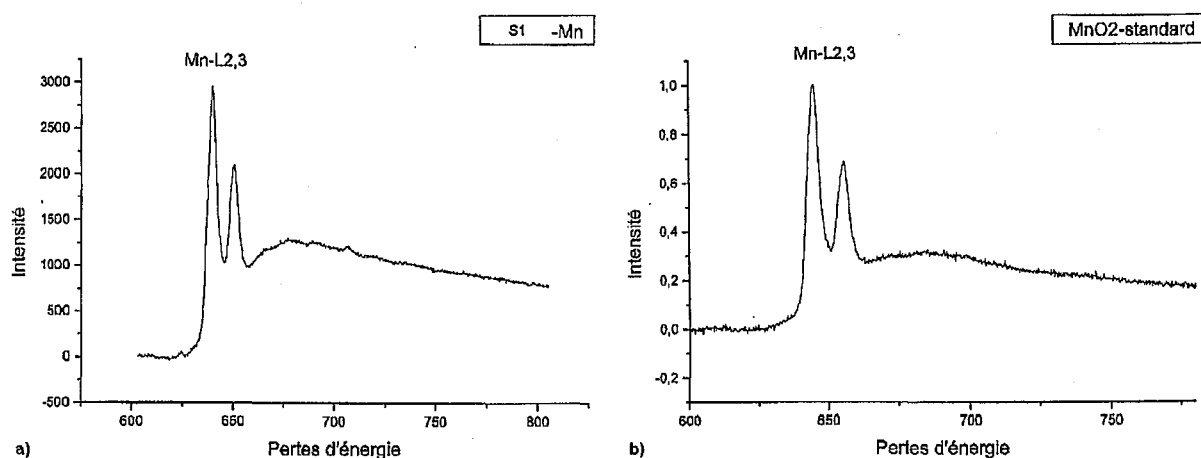


Figure 24. Spectres de perte d'énergie des électrons a) du sable S1 et b) d'un étalon de MnO_2 .

5.3. Charge de surface

Une autre donnée importante concerne la détermination de la charge électrique de surface. Nous avons utilisé pour cela à la fois le titrage acido-basique et la mesure de la mobilité électrophorétique des particules (potentiel zêta). Les mesures en titration montrent que pour le sable S1, le point de charge nulle se situe à une valeur de pH égale à 4,7 (Annexe II). De plus, la mesure du potentiel zêta sur les fines issues du sable S1 a donné une valeur de point isoélectrique de 4,5 en bon accord avec la valeur de point de charge nulle déterminé par titration. Il se situe dans la gamme des valeurs généralement mesurées sur les oxydes de manganèse (cf. Tableau 8) et nous permet déjà de remarquer qu'au pH de traitement de l'eau (proche de la neutralité) la surface de l'adsorbant est globalement chargée négativement.

CHAPITRE 4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU SUR LA RETENTION D'As A L'EQUILIBRE

CHAPITRE 4. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'EAU SUR LA RETENTION D'AS A L'EQUILIBRE.....	79
1. Les ions majeurs de l'eau sont-ils retenus par l'adsorbant ?	81
1.1. Les cations.....	81
1.2. Les anions.....	82
1.3. Première classification	83
2. Mesures d'isothermes d'adsorption monoconstituant.....	84
2.1. Méthode.....	84
2.2. Réversibilité.....	84
2.3. Isothermes d'adsorption de l'arséniate, du phosphate et du sulfate.....	85
2.4. Adsorption des espèces carboniques	89
2.4.1. Méthode	89
2.4.2. Résultats	90
2.5. Conclusion.....	91
3. Recherche de paramètres qui influencent l'adsorption d'arsenic.....	91
3.1. Le pH	92
3.1.1. Evolution de la capacité d'adsorption d'arsenic en fonction du pH	92
1) <i>Expériences en réacteur fermé : même concentration initiale en As</i>	92
2) <i>Expériences en colonne : même concentration en As à l'équilibre</i>	93
3) <i>Conséquence sur les isothermes d'adsorption</i>	94
3.1.2. Contrôle du pH par adjonction de CO ₂	95
3.2. Influence de la force ionique.....	96
3.2.1. Expériences en réacteur fermé.....	96
3.2.2. Expérience en colonne	97
3.3. Effets de compétition.....	98
3.3.1. Influence des phosphates sur la rétention d'arsenic.....	98
3.3.2. Influence des espèces carboniques sur la rétention d'arsenic	99
3.3.3. Conclusion	99
4. Mécanismes d'adsorption	100
4.1. Observations de résultats expérimentaux	100
4.2. Pistes pour un mécanisme.....	102
5. Conclusion sur l'impact de l'eau sur le procédé.....	103
5.1. La sélectivité.....	103
5.2. La capacité.....	104

Les essais de traitement d'eaux réelles sur pilote ont montré que l'arsenic était éliminé tandis que la composition globale de l'eau était conservée. Ceci tend à prouver que l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de manganèse naturels est un procédé d'élimination sélectif. Toutefois, les résultats de la bibliographie (Chapitre 1) montrent que d'autres éléments que l'arsenic sont susceptibles d'être retenus par l'oxyde de manganèse. Dans le présent chapitre l'évolution de la composition de l'eau au contact de l'oxyde de manganèse S1 est analysée en vue de mettre en évidence les paramètres-clés qui gouvernent la rétention d'arsenic par cet oxyde. Le premier objectif visé est d'apporter des éléments de compréhension qui constitueront une aide pour la conduite du procédé et la recherche de conditions optimales. Les investigations porteront sur l'influence du pH, de la présence d'autres espèces que l'arsenic, et de la force ionique. Le second objectif est d'apporter des éléments pour la modélisation de la rétention d'arsenic en colonne.

1. Les ions majeurs de l'eau sont-ils retenus par l'adsorbant ?

La première étape consiste à déterminer quelles sont les espèces susceptibles d'être retenues par l'oxyde de manganèse S1 en plus de l'arsenic, puis à quantifier leur rétention à l'équilibre. Cette recherche porte uniquement sur les ions majeurs, les éléments en traces pourront faire l'objet de travaux complémentaires. Il s'agit dans un premier temps d'effectuer des expériences en réacteur fermé, pour évaluer l'évolution de la composition d'un échantillon d'eau au cours du temps. Elles consistent à placer 1 g de sable S1 en contact avec 100 mL d'une eau naturelle, notée A (Tableau 16) et à suivre les concentrations des ions au cours du temps.

Tableau 16. Composition globale de l'eau A, pH=7

Cations			Anions		
	mM	mg L ⁻¹		mM	mg L ⁻¹
Na ⁺	0,517	11,9	Cl ⁻	0,341	12,1
K ⁺	0,156	6,10	NO ₃ ⁻	0,105	6,50
Ca ²⁺	0,302	12,1	SO ₄ ²⁻	0,071	7,80
Mg ²⁺	0,342	8,30	PO ₄ ³⁻	0,018	0,55
			HCO ₃ ⁻	1,34	82,0

1.1. Les cations

L'évolution de la composition en cations en fonction du temps de contact de l'eau avec le sable S1 neuf montre que, dans l'ensemble, les cations réagissent très peu avec le matériau (Figure 25). Les concentrations en sodium, potassium et magnésium diminuent légèrement au cours du temps mais cette diminution reste inférieure à 10 % de la concentration initiale. La concentration en calcium augmente légèrement dans les premières minutes puis diminue de la même façon que les autres cations. Ces légères variations sont attribuées à l'établissement de l'équilibre entre la solution et les sites échangeurs de cations à la surface du solide. Elles peuvent également résulter de l'adsorption simultanée d'un anion et d'un cation. L'absence de différences significatives entre les comportements de ces quatre cations indique plus que tout autre chose la non-spécificité des réactions retenant les cations à la surface du solide.

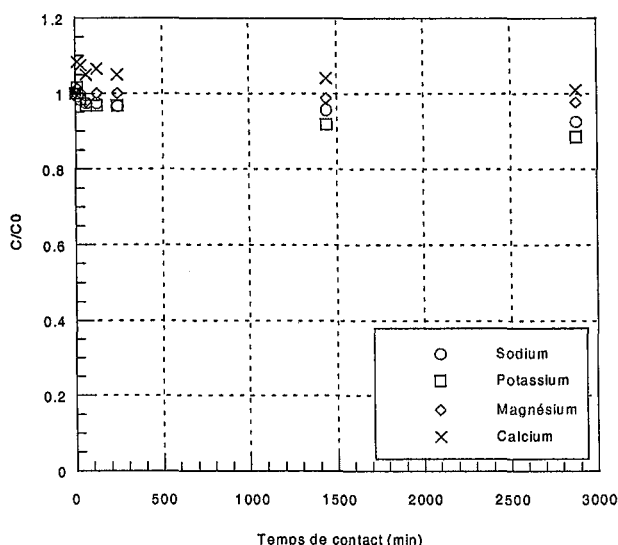


Figure 25. Evolution des concentrations en cations de l'eau A en contact avec le sable S1 neuf en fonction du temps.

1.2. Les anions

Les anions présentent trois types de comportements nettement différents :

- Les concentrations en chlorures et nitrates varient très peu au cours du temps. Ces deux anions sont « indifférents » et seul un phénomène d'équilibrage de charges peut provoquer la légère variation observée.
- Les phosphates par contre voient leur concentration diminuer brusquement dès les premières minutes, jusqu'à disparaître de la solution. Cette adsorption montre la forte affinité des phosphates pour le sable S1 conformément aux données collectées sur pilote (cf. Chapitre 5) et aux informations trouvées dans la littérature (cf. Chapitre 1).
- L'évolution de la concentration des sulfates présente une allure caractéristique de désorption. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le sable utilisé est un sable « neuf » non conditionné, qui devait être au préalable équilibré en sulfate. Cette observation témoigne d'une certaine affinité des sulfates pour l'oxyde de manganèse.

Le bilan de charges effectué avec les espèces cationiques révèle un défaut important de charges anioniques (Figure 27). Ceci peut s'expliquer par la non prise en compte des bicarbonates. Au pH considéré, les espèces carbonatées dissoutes sont sous forme HCO_3^- ou H_2CO_3 . On peut donc calculer la concentration en bicarbonate grâce au bilan de charges : la concentration des bicarbonates en solution décroît avec le temps de façon analogue à celle des phosphates, sans toutefois s'annuler (Figure 27). Ainsi les bicarbonates ont également une certaine affinité pour l'oxyde de manganèse S1.

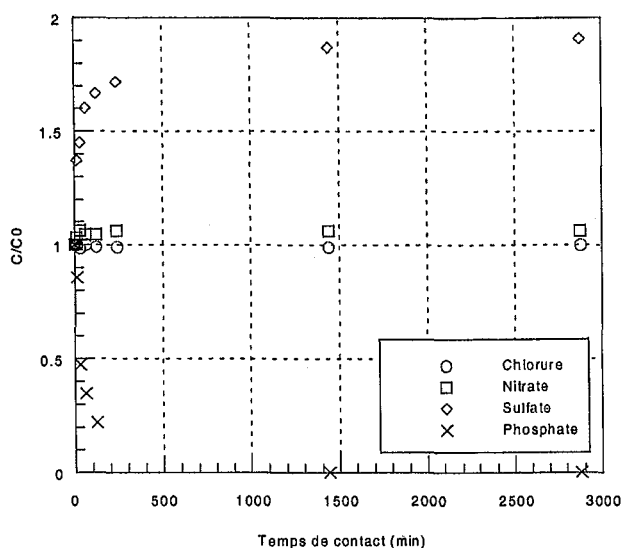


Figure 26. Evolution des concentrations en anions de l'eau A en contact avec le sable S1 neuf en fonction du temps.

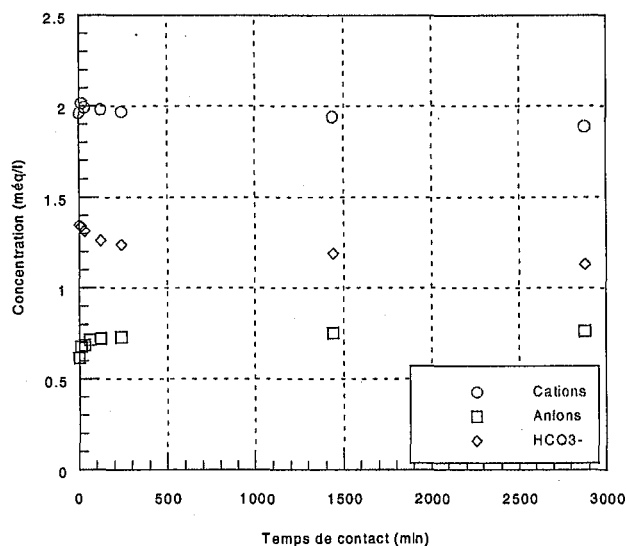


Figure 27. Bilans des charges et déduction de l'évolution de la concentration en bicarbonates en fonction du temps

1.3. Première classification

Le bilan de ces expériences en réacteur fermé sur l'eau A permet de proposer une première classification parmi les ions majeurs de l'eau. On distingue en effet :

- les espèces qui s'adsorbent sur l'oxyde de manganèse S1 : sulfates, phosphates et bicarbonates, qui sont tous des oxyanions,
- les espèces non réactives dont la concentration n'évolue que par équilibration des charges en solution : les cations (sodium, potassium, magnésium et calcium), les nitrates et les chlorures.

2. Mesures d'isothermes d'adsorption monoconstituant

L'adsorption des espèces qui interagissent avec le support : arséniate, sulfate, phosphate est quantifiée par la mesure d'isothermes d'adsorption monoconstituant. L'adsorption de bicarbonate est un cas particulier, en raison de l'équilibre entre les solutions et l'atmosphère, elle sera étudiée directement pour estimer l'éventuelle compétition entre arséniate et bicarbonate.

2.1. Méthode

Les isothermes sont principalement construites à partir d'expériences en colonne :

- La colonne est d'abord équilibrée par une solution de NaCl (ou KCl) 10^{-3} M,
- Une injection échelon de traceur (NaCl ou KCl) 10^{-2} M est effectuée pour la mesure de la DTS puis la colonne est remise en équilibre avec une solution de NaCl (ou KCl) 10^{-3} M,
- La colonne est alimentée jusqu'à saturation par une solution du sel de l'anion choisi (arséniate de sodium, sulfate de sodium, tampon phosphate de potassium) préparée avec de l'eau permutée et du NaCl (ou KCl) 10^{-3} M comme électrolyte de fond. Le pH n'est pas imposé, il est naturellement de l'ordre de 7,5 pour les solutions d'arséniate, de 6 pour celles de sulfate et de 6,6 pour les tampons phosphates.
- La désorption est effectuée en injectant une solution de NaCl (ou KCl) 10^{-3} M, jusqu'à désorption totale de l'anion choisi. La colonne est alors prête pour l'expérience suivante.

Lors des étapes d'adsorption et de désorption, les concentrations sont mesurées à partir des signaux de conductivité et de pH selon la méthode décrite au chapitre 3 (§ 1.3.2). Pour l'isotherme de l'arséniate, la mesure en colonne ne peut être appliquée pour les faibles concentrations, on a donc recours à la mesure en réacteur fermé dans la gamme 0–50 μ M.

2.2. Réversibilité

La réversibilité de l'adsorption a été vérifiée pour toutes les expériences en colonne, en comparant les masses adsorbées lors de l'étape de saturation aux masses désorbées lors de l'élution. Un exemple relatif à l'arséniate est présenté sur la Figure 28 : la quantité adsorbée est de 2,00 μ mol g⁻¹ et la quantité désorbée de 2,02 μ mol g⁻¹. Comme les courbes de désorption ont tendance à traîner, les quantités désorbées sont calculées en assimilant les traînées à des exponentielles décroissantes. La réversibilité a bien été observée pour tous les anions considérés.

Toutefois, pour les adsorptions en réacteurs fermés réalisées pour les faibles concentrations en arsenic, la réversibilité de l'adsorption n'a pu être vérifiée. Ce point est essentiel puisque le fonctionnement du procédé est basé sur la succession de cycles d'adsorption/régénération(désorption), la réversibilité de l'adsorption conditionne donc l'efficacité du traitement au cours des cycles.

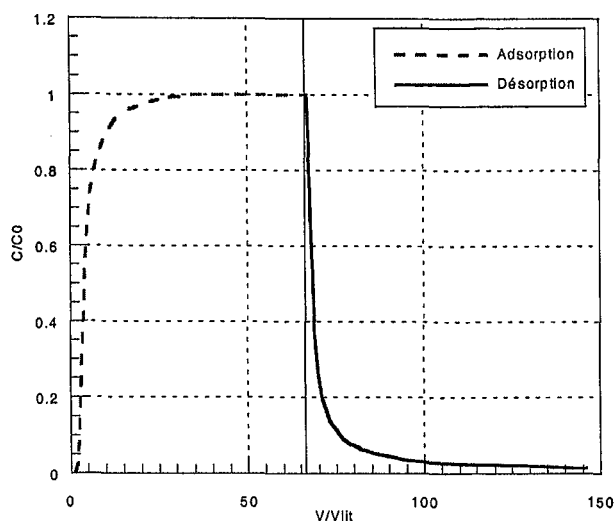


Figure 28. Exemple de courbes d'adsorption et désorption d'arsenic. Colonne de sable S1 (5 mL) alimentée par un échelon de solution d'arséniate 0,67 mM (50 mg L^{-1}) dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$, puis $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

2.3. Isothermes d'adsorption de l'arséniate, du phosphate et du sulfate

Des exemples de courbes de percée d'arséniate, phosphate et sulfates sont présentés sur les Figures 29, 30 et 31.

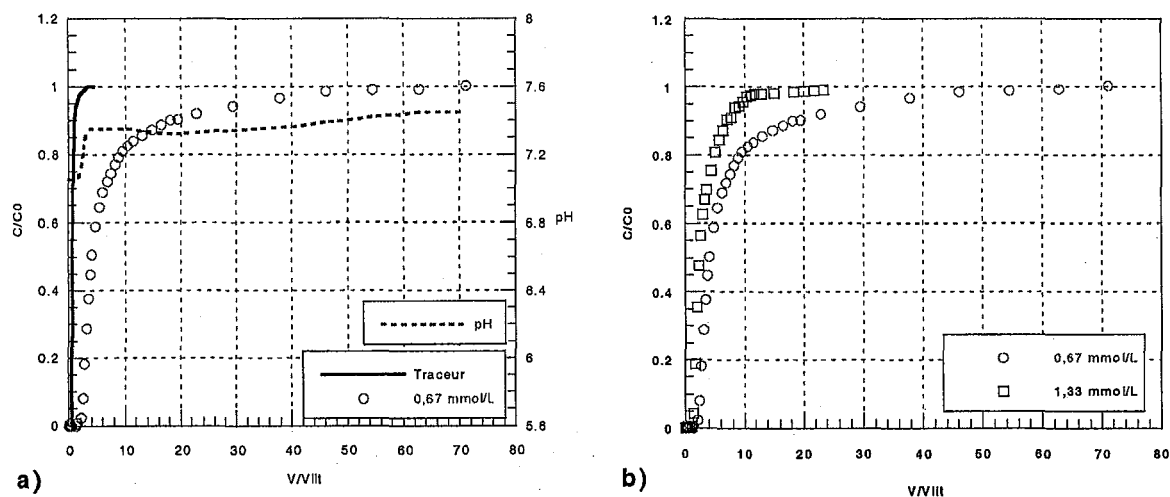


Figure 29. Courbes de percées du l'arsenic total sur une colonne de sable S1 de 5mL alimentée par une solution d'arséniate de sodium dans du $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ au débit de 5 V/V/h, a) 0,67 mM, pH=7,90 et b) 0,67 mM, pH=7,90 et 1,33 mM, pH=7,99.

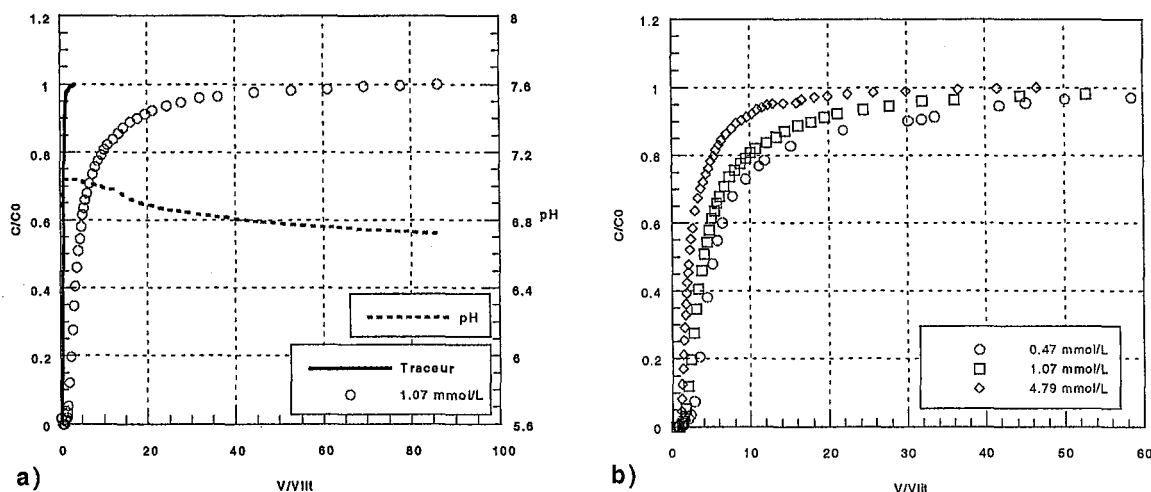


Figure 30. Courbes de percées du phosphate total sur une colonne de sable S1 de 5mL alimentée par une solution tampon de KH_2PO_4 et K_2HPO_4 dans du $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$ au débit de 5 V/V/h, a) 1,07 mM, pH=6,52 et b) 0,47 mM, pH=6,56 ; 1,07 mM, pH=6,52 et 4,70 mM, pH=6,62.

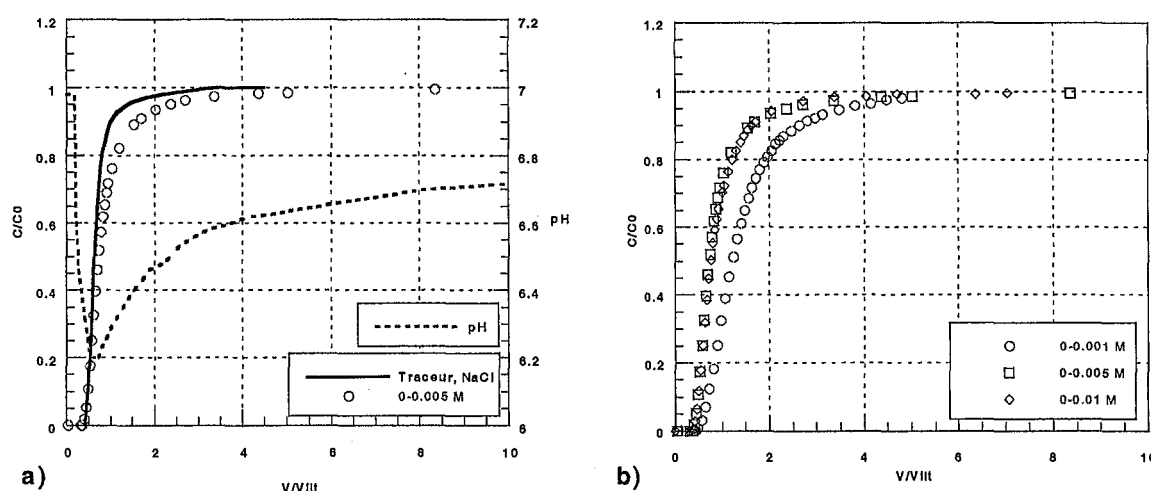


Figure 31. Courbes de percées du sulfate sur une colonne de sable S1 de 5 mL alimentée par une solution de Na_2SO_4 dans du $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ à un débit de 5 V/V/h a) 0,005 M, pH=5,17 et b) 0,001 M, pH= 5,03 ; 0,005 M, pH=5,17 et 0,01 M, pH=5,83.

Dans tous les cas, les courbes de percées sont retardées par rapport à la courbe de percée du traceur, d'autant plus que la concentration d'alimentation diminue. Pour les sulfates, les écarts entre la courbe du traceur et les courbes de percée sont faibles, ce qui indique que le sulfate se fixe peu. Néanmoins, la méthode utilisée ici est suffisamment précise pour pouvoir calculer les quantités adsorbées.

On remarquera sur les Figures 29a, 30a et 31a l'évolution du pH au cours de la percée. On rappelle que l'on ne cherche pas à contrôler le pH par ajout de tampon, celui-ci est libre d'évoluer naturellement. On peut analyser les grandes tendances de la façon suivante :

- **Arséniates** : La colonne initialement en équilibre avec la solution de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ a un pH de sortie de 7,05. La solution d'arséniate injectée a un pH de 7,90. On réalise donc en même temps qu'un échelon de concentration un échelon de pH. Le pH reste constant égal au pH initial de la colonne lors de la fixation de l'arsenic injecté puis on observe une augmentation du pH simultanée à la percée de l'arsenic. Le pH n'atteint pas la valeur du pH d'entrée et se stabilise à 7,45 à l'équilibre de

concentration d'arséniate. Cette valeur est probablement le résultat d'un effet tampon du sable qui a tendance à amener le pH vers 7.

- **Phosphates** : Initialement la colonne est à un pH de 6,88 et la solution d'alimentation à un pH de 6,52. Au volume poreux ou à la percée du phosphate (la différence est faible), le pH augmente à 7,04 puis diminue lentement pour atteindre 6,72 à l'équilibre de concentration. La valeur finale obtenue est le résultat de l'effet tampon du sable sur la solution. Il est difficile d'interpréter la valeur de 7,04 comme le résultat d'un relargage d' OH^- lors de la fixation des phosphates tant cette valeur est peu quantitative par rapport à la quantité de phosphate adsorbée. Elle peut être le résultat d'une modification transitoire de la spéciation des phosphates sous l'effet tampon du sable.
- **Sulfates** : La solution de sulfate de sodium injectée est à pH 5,17 et la colonne à un pH de 6,98. L'injection de cette solution acide provoque d'abord une chute de pH. Puis le pH augmente, pour atteindre en sortie une valeur de l'ordre de 6,7. Ceci montre le « pouvoir tampon » du sable S1.

Il est possible qu'en plus des évolutions de pH provoquées par l'échelon de pH (positif ou négatif) de la solution injectée certaines variations transitoires résultent des mécanismes réactionnels d'adsorption. Cependant les variations de pH observées exprimées en concentrations d' H^+ ou d' OH^- sont très faibles et donc difficilement imputables à une seule réaction de fixation des anions.

Les isothermes monoconstituants obtenues à partir de ces courbes sont présentées sur les Figures 32, 33 et 34. On remarque immédiatement la forme particulière de l'isotherme d'adsorption d'arséniate, qui semble rectangulaire sur le domaine 0 – 1,4 mmol L⁻¹. L'agrandissement de la zone 0 - 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ montre plus nettement la zone des faibles concentrations. Les trois isothermes ont été représentées par le modèle de Langmuir dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 17.

- La valeur de la pente de la tangente à l'origine (produit $K_L q_{\text{max}}$) permet de classer les constituants par ordre d'affinité : arséniate $\gg$ phosphate $>$ sulfate. Ainsi, même si le sable S1 fixe d'autres anions que l'arséniate, celui-ci devrait être largement préféré. Cette tendance est très fortement marquée en raison de la faible concentration d'arséniate dans les eaux à traiter.
- Dans le domaine de concentration des eaux naturelles (inférieur à la $\mu\text{mol L}^{-1}$), l'isotherme d'adsorption d'arsenic est quasi linéaire. Par contre dans les domaines de concentrations utilisés en laboratoire, elle est non linéaire.
- Les concentrations en sulfates dans les eaux naturelles peuvent fortement varier. Pour les eaux potables, leur concentration va de quelques mg L⁻¹ à 200 mg L⁻¹ (2,1 mM) mais cette valeur peut être largement dépassée pour les eaux minérales dites sulfatées, jusqu'à plus de 1000 mg L⁻¹ (106 mM). Suivant les eaux traitées, une large gamme de l'isotherme des sulfates peut donc être balayée.
- La concentration en phosphates dans les eaux potables ne doit pas dépasser 3 mg L⁻¹ (31 μM). Dans le domaine des eaux naturelles, leur concentration est donc généralement faible et leur isotherme est donc linéaire. La quantité fixée ne représente alors qu'une petite fraction de la capacité maximale.
- Les valeurs de capacités maximales pour les trois espèces sont très faibles, de l'ordre de la $\mu\text{mol g}^{-1}$. Elles sont sensiblement égales pour l'arséniate et le sulfate, tandis que la capacité maximale en phosphate est environ 5 fois plus élevée.

L'analyse des trois isothermes obtenues nous donne des informations intéressantes sur le comportement respectif de l'arséniate, du phosphate et du sulfate vis-à-vis de l'adsorbant.

Toutefois une comparaison des capacités maximales obtenues doit tenir compte de la valeur du pH pour laquelle elles ont été mesurées. En effet, il est possible que le pH influence l'adsorption.

Tableau 17. Paramètres des isothermes monoconstituant

	pH	$q_{\max}$ $\mu\text{mol g}^{-1}$	K_L $\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$	$K_L q_{\max}$ L g^{-1}
Arséniate	7,5	2,30	0,55	1,27
Phosphate	6,5-6,8	13,1	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-3}$
Sulfate	6,5-7	2,44	$1,37 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-4}$

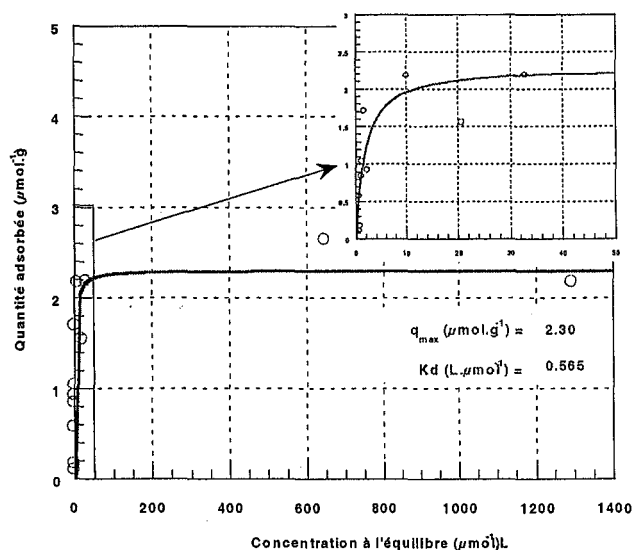


Figure 32. Isotherme d'adsorption de l'arsenic V sur le sable S1 pour un pH de 7,5.

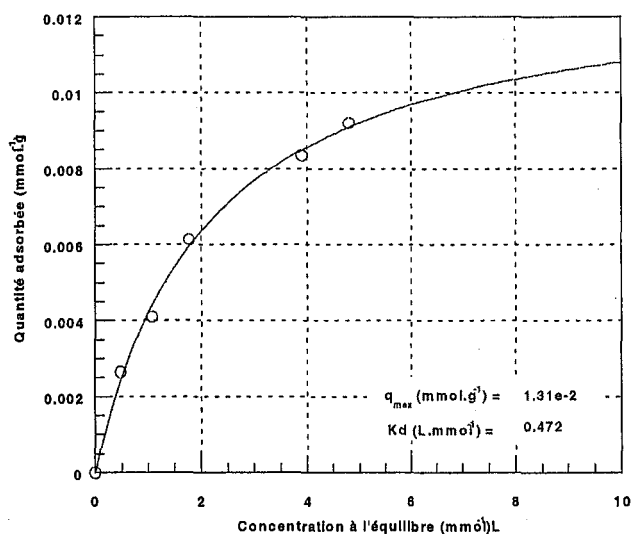


Figure 33. Isotherme d'adsorption du phosphate sur le sable S1 pour un pH de 6,5-6,8

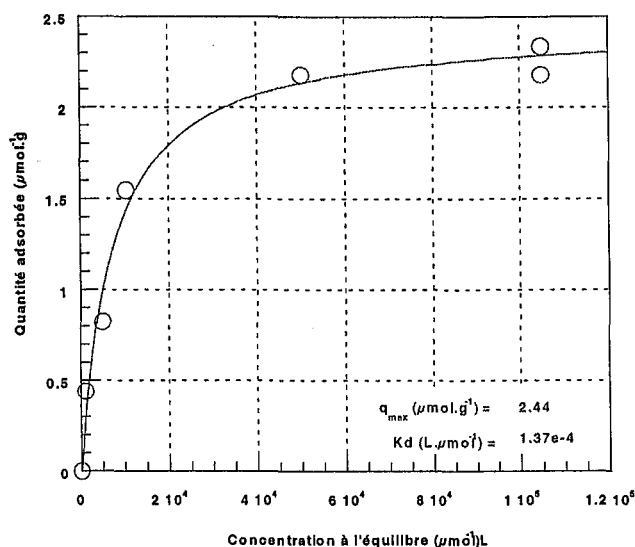


Figure 34. Isotherme d'adsorption du sulfate sur le sable S1 pour un pH de 5-6

2.4. Adsorption des espèces carboniques

2.4.1. Méthode

L'étude de l'adsorption des espèces carboniques est relativement délicate. En effet, les solutions de bicarbonate évoluent vers l'équilibre avec l'atmosphère, en absorbant du CO_2 gazeux, ce qui modifie le pH et la répartition des espèces en solution. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en bicarbonate augmente. Les solutions sont donc instables pendant la durée de l'expérience. La mesure de l'adsorption des espèces carboniques a nécessité la mise au point d'un dispositif particulier, avec contrôle de l'atmosphère en équilibre avec les solutions influentes (cf. Chapitre 3).

Pour des raisons de temps, l'adsorption des espèces carboniques n'a pas été étudiée complètement en monoconstituant, certaines expériences ont été effectuées en présence d'arséniate. Les conditions opératoires des cinq percées effectuées sont rassemblées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Conditions opératoires des percées des espèces carboniques

Expérience	$[\text{CO}_2]_{\text{tot}}$ (mmol L^{-1})	Contrôle atmosphère	$[\text{As}]$ (mmol L^{-1})	pH exp.
A1	1,12	non	0	7,4
A2	5,46	non	0	7,2
A3	8,37	oui	0,67	6,7
A4	21,5	oui	0,67	5,9
A5	30,1	oui	0,67	6,8

2.4.2. Résultats

Comme pour les phosphates et l'arsenic, les résultats d'équilibre seront exprimés en termes de CO_2 total adsorbé en fonction du CO_2 total en solution. Le CO_2 total dissous est donné par :

$$[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (75)$$

Au voisinage de la neutralité $[\text{CO}_3^{2-}]$ est négligeable ($\text{pK}_{a1} = 6,37$ et $\text{pK}_{a2} = 10,25$). L'électroneutralité en solution donne accès à $[\text{HCO}_3^-]$, puis :

$$[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = [\text{HCO}_3^-] \left[1 + \frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_{a1}} \right] \quad (76)$$

Un exemple de courbe de percée, obtenue pour $[\text{CO}_2]_{\text{tot}} = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ est présenté sur la Figure 35. Initialement le pH de la colonne est de 8,54. Au-delà du volume poreux le pH diminue pour tendre vers 7,1 valeur proche de celle de l'entrée. La valeur assez élevée du pH initial de la colonne est dû à son histoire (échelons précédent légèrement basique). Lors de la mise en équilibre initiale avec le NaCl, la solution n'est pas assez tamponnée pour vaincre l'effet tampon du sable et modifier le pH de la colonne.

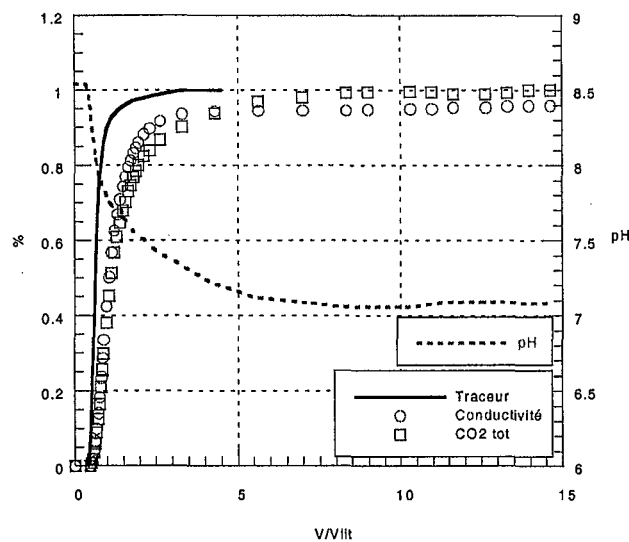


Figure 35. Percée du CO_2 dissous sur une colonne de 5 mL de sable S1 à un débit de 5 V/V/h, une concentration d'entrée de 5,46 mM et un pH de 7,17.

Les points d'équilibre obtenus pour les cinq expériences s'alignent parfaitement (Figure 36). Les points A1, A2, A3 et A5 sont obtenus pour des conditions de pH proches mais en présence d'arsenic pour les points A3 et A5. La présence d'arsenic ne semble donc pas provoquer une diminution de la fixation des espèces carboniques. Le point A4, bien qu'obtenu à un pH plus faible, s'aligne avec les autres. Ceci pourrait signifier que dans cette zone-là le pH joue peu sur la fixation des espèces carboniques sur le sable S1.

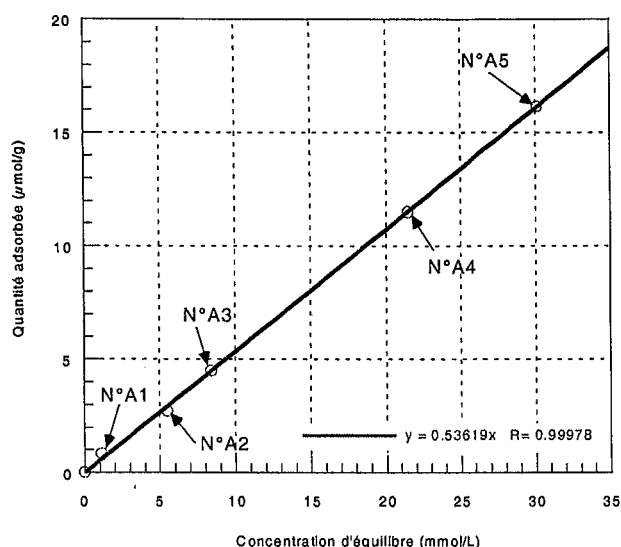


Figure 36. Points d'équilibres d'adsorption du CO_2 total dissous

La Figure 36 n'est pas une isotherme d'adsorption monoconstituant. Toutefois, les deux premiers points mesurés en l'absence d'arsenic, appartiennent à l'isotherme monoconstituant. La pente à l'origine est $5,36 \cdot 10^{-4} \text{ L g}^{-1}$, elle est du même ordre de grandeur que celle de l'isotherme des sulfates. On peut en conclure que les espèces carboniques se fixent avec une faible affinité sur le sable S1. Le domaine de concentration exploré ne fait pas apparaître de palier, mais si un palier existe pour des concentrations plus élevées, la capacité maximale est supérieure ou égale à $16 \mu\text{mol g}^{-1}$, ce qui est du même ordre de grandeur que celle des phosphates.

2.5. Conclusion

En conclusion, les isothermes monoconstituants ainsi que les résultats obtenus avec les espèces carboniques donnent un premier niveau d'information : elles prouvent que le sable manganifère retient les phosphates, les sulfates et les espèces carboniques en plus de l'arséniate, mais avec une affinité particulièrement forte pour l'arséniate. Elles ne permettent pas de conclure quant à l'existence de compétitions entre les anions pour les sites d'adsorption, même si les premiers résultats obtenus avec les espèces carboniques et l'arséniate semblent indiquer l'absence de compétition. Ce point sera approfondi dans la suite du chapitre.

3. Recherche de paramètres qui influencent l'adsorption d'arsenic

L'objet de cette partie est d'évaluer l'influence de paramètres susceptibles d'exercer un rôle déterminant sur l'adsorption d'arsenic. On s'intéressera successivement à l'influence du pH, de la force ionique et à l'existence d'éventuelles compétitions

3.1. Le pH

L'influence du pH a été largement étudiée dans la plupart des travaux concernant l'adsorption d'arsenic sur les oxydes naturels (cf. Chapitre 1). Ils ont mis en évidence que l'adsorption de l'arsenic est généralement favorisée par de faibles pH. En effet, il joue un rôle important tant sur la spéciation de l'arsenic que sur le signe et la valeur de la charge de surface de l'oxyde.

On va commencer ici par mettre en évidence l'impact du pH sur la quantité d'arsenic fixé, grâce à des expériences en réacteur fermé. Puis on s'intéressera plus particulièrement au domaine de pH au voisinage de la neutralité en effectuant des expériences en colonne, de manière à avoir des résultats comparables pour des pH différents mais une même concentration à l'équilibre.

3.1.1. Evolution de la capacité d'adsorption d'arsenic en fonction du pH

1) Expériences en réacteur fermé : même concentration initiale en As

Une étude d'adsorption d'arsenic sur le sable S1 a été réalisée en réacteur fermé. Dans tous les cas, 1 g de sable a été mis au contact de 100 mL de solution d'arséniate à $66,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ en As (5 mg L^{-1}) dans une solution de NaNO_3 10^{-3} M , avec différents volumes d'acide nitrique $0,1 \text{ M}$ ou de soude $0,1 \text{ M}$ (0 à 2,5 mL). Les suspensions ont été agitées pendant 48 h, puis les pH à l'équilibre ont été mesurés, les surnageants filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ puis analysés.

La Figure 37 présente l'évolution de la quantité d'arsenic adsorbée dans ces conditions en fonction du pH d'équilibre. Cette courbe n'est pas une isotherme d'équilibre, puisque les points ont été obtenus avec la même concentration initiale en arsenic, mais les concentrations à l'équilibre sont toutes différentes (axe de droite). Elle permet simplement de montrer comment la capacité évolue avec le pH : pour ces conditions initiales, la capacité diminue linéairement lorsque le pH augmente.

Ces résultats donnent des indications sur la nature des mécanismes de rétention :

- Sachant que le point de charge nulle du sable manganifère S1 est de 4,7, au-delà de ce pH la surface est chargée négativement (Tableau 19). La rétention n'est donc pas principalement gouvernée par des interactions électrostatiques, il existe une interaction spécifique à l'arsenic.
- Plus le pH augmente, moins l'arsenic se fixe : cela montre qu'à partir d'une certaine limite, soit la répulsion électrostatique devient trop forte, soit les OH^- entrent en compétition avec l'arséniate.
- Il n'y a pas d'évolution particulière au voisinage du second pK de l'arséniate (6,77), il n'y a donc pas *a priori* de changement d'affinité marqué lorsque l'arséniate passe de la forme monovalente à la forme divalente.
- La diminution de pH provoque d'abord la diminution de la charge négative de la surface, puis le changement de signe : ceci correspond à une décroissance de la répulsion électrostatique entre la surface et l'arséniate. Cette diminution de la répulsion tend à favoriser la rétention.

Ainsi, ces expériences ont montré que la rétention de l'arsenic n'était pas due principalement à des interactions électrostatiques, mais que ces interactions jouaient aussi un rôle.

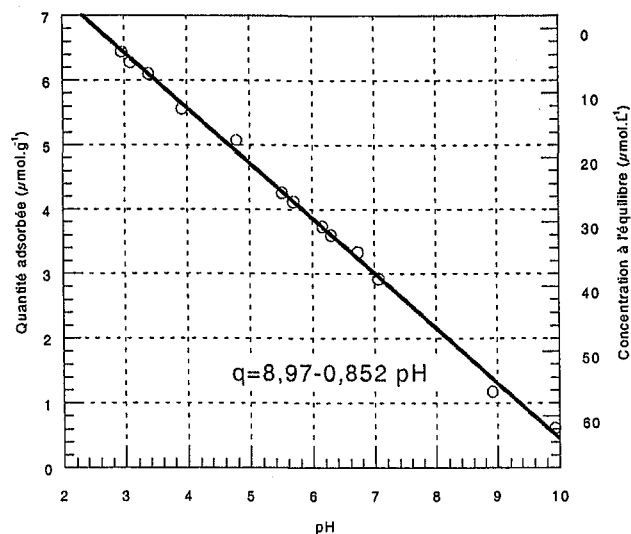


Figure 37. Evolution de la quantité d'arsenic adsorbée en fonction du pH. Conditions initiales : 1 g de sable S1 avec 100 mL d'arséniate (66,7 μmol L⁻¹ ou 5 mg L⁻¹ d'As), pH ajusté avec HNO₃ ou NaOH.

Tableau 19. Signe de la charge de surface et formes prédominantes de l'arséniate en fonction du pH

pH	2,25	4,7	6,77	11,6
Signe de la charge de surface	positive		négative	
Formes prédominantes de l'arsenic	H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻

2) Expériences en colonne : même concentration en As à l'équilibre

La difficulté des expériences en réacteur fermé tient à l'impossibilité de prévoir les conditions initiales permettant d'obtenir une même concentration d'As à l'équilibre pour différents pH. Deux expériences en colonne ont été réalisées pour pouvoir comparer des valeurs de capacités correspondant à une même concentration d'équilibre, mais pour deux pH nettement différents. Pour l'expérience B1, la valeur du pH a été ajustée en ajoutant de l'acide chlorhydrique 0,1 N à la solution d'alimentation, tandis que pour l'expérience B2, le pH n'a pas été ajusté (Tableau 20).

Les percées d'arsenic et l'évolution du pH au cours de ces deux expériences sont représentées sur la Figure 37. Tout comme pour les expériences en réacteur fermé, la capacité augmente lorsque le pH diminue. Ici pour une différence de pH d'équilibre de 0,61, c'est-à-dire en passant de 7,47 à 6,86, la capacité passe de 2,66 à 4,69 μmol g⁻¹, autrement dit, elle augmente d'un facteur 1,76.

Tableau 20. Données des percées d'arsenic à pH différents sur une colonne de 5 mL de sable S1 à un débit de 5 V/V/h.

Expérience	[As]		pH initial	pH final	q μmol g ⁻¹
	mmol L ⁻¹	mg L ⁻¹			
B1	0,67	50	6,75	6,86	4,69
B2	0,67	50	7,90	7,47	2,66

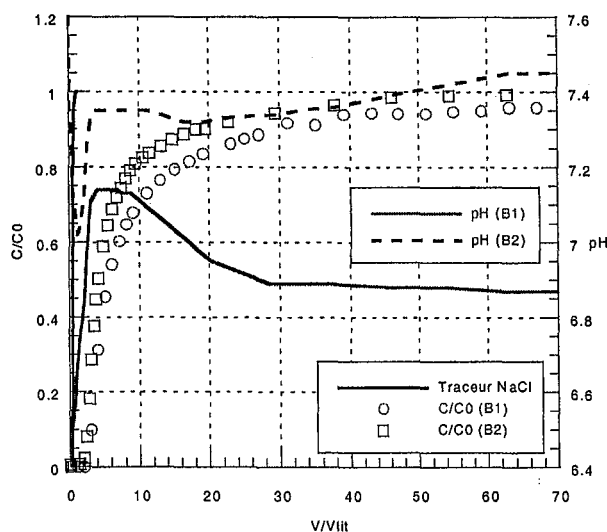


Figure 38. Courbes de percées d'arsenic et évolution du pH pour les expériences B1 et B2 du Tableau 20.

3) Conséquence sur les isothermes d'adsorption

Si l'on ne modifie pas le pH des solutions d'arsenic, les expériences d'adsorption d'arsenic sur le sable S1 en réacteur fermé ou en colonne conduisent systématiquement à un pH final de l'ordre de 7,5. L'isotherme d'équilibre correspondant à ce pH a été présentée sur la Figure 32, c'est en fait une isotherme iso-pH. Peut-on à partir de cette isotherme et des expériences précédentes extrapoler une isotherme à un autre pH ? Nous allons utiliser nos résultats pour construire l'isotherme à pH 6,86.

A ce pH, deux points ont été déterminés : l'un pour la concentration $667 \mu\text{mol L}^{-1}$ (50 mg L^{-1}) d'As d'après l'expérience B1, l'autre pour la concentration $3,57 \mu\text{mol L}^{-1}$, d'après les expériences en réacteur fermé. En utilisant le modèle de Langmuir, on peut proposer une équation d'isotherme qui passe par ces points (Figure 39). Les paramètres sont donnés dans le Tableau 21 et comparés à ceux de l'isotherme à pH 7,5. On note qu'entre les deux valeurs de pH, la constante K_L n'est pratiquement pas modifiée. On peut alors faire l'hypothèse que sur une gamme de pH allant de 6,5 à 8,0 c'est-à-dire dans le domaine de pH des eaux de consommation, les isothermes d'adsorption peuvent toutes être représentées avec une valeur de K_L égale à 0,55, et avec une capacité maximale d'autant plus élevée que le pH est faible. La détermination de cette dernière permettrait en une seule expérience d'avoir une équation réaliste de l'isotherme d'adsorption de l'arsenic au pH considéré.

Tableau 21. Paramètres de Langmuir des isothermes d'adsorption de l'arsenic sur le sable S1 à pH 7,50 et 6,86

pH	$q_{\text{max}} (\mu\text{mol g}^{-1})$	$K_L (\text{L } \mu\text{mol}^{-1})$
7,50	2,3	0,55
6,86	4,7	0,56

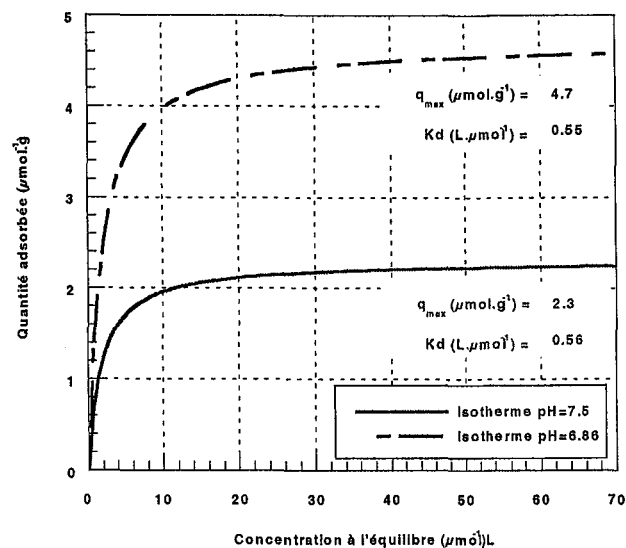


Figure 39. Isothermes d’adsorption d’arsenic pour deux pH différents

Ces deux isothermes permettent d’évaluer l’impact du pH de l’eau sur la capacité de traitement pour des concentrations proches de celles trouvées dans la nature. Par exemple pour une eau contenant $0,27\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ($20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) d’arsenic, passer d’un pH de 7,5 à un pH de 6,86 permet de doubler la capacité du sable à l’équilibre en passant de 0,3 à $0,6\text{ }\mu\text{mol As g}^{-1}$. Un tel gain est considérable et trouver une technique permettant de modifier le pH des eaux à traiter devient un challenge économique.

3.1.2. Contrôle du pH par adjonction de CO₂

Diminuer le pH apparaît être un enjeu important pour le traitement. Mais pour le traitement des eaux minérales, le seul moyen de modifier même transitoirement le pH est de jouer sur la pression de CO₂. Nous avons cherché à vérifier que la capacité de traitement était bien augmentée si l’adsorption était effectuée sous pression de CO₂. Cela n’est pas évident *a priori*, car l’accroissement de la concentration en espèces carboniques dans l’eau est susceptible d’entraîner des risques de compétition pour les sites d’adsorption. Des expériences en colonne de laboratoire ont donc été effectuées avec des solutions influentes sous pression de CO₂, à différents teneurs en CO₂ dissous et différents pH (Tableau 22). Le dispositif est décrit dans le chapitre 3.

Tableau 22. Conditions opératoires des expériences relatives à la maîtrise du pH par le contrôle de pCO₂

Expérience	pH	[HCO ₃ ⁻]		[H ₂ CO ₃]		[As]	
		mM	mg L ⁻¹	mM	mg L ⁻¹	mM	mg L ⁻¹
B3	6,70	5,66	345	2,65	164	0,69	52
B4	5,92	5,62	343	15,8	982	0,69	52

Les résultats montrent que la diminution de pH avec ce système a un effet très positif sur la capacité du sable (Figure 40). Les expériences B3 et B4 permettent de fixer respectivement $4,75$ et $5,85\text{ }\mu\text{mol As g}^{-1}$. La capacité obtenue lors de l’expérience B3 est comparable à celle obtenue lors de l’expérience B1 qui était de $4,69$ pour un pH de 6,86. Ainsi, dans la gamme de concentrations et de pH explorée, il n’y a pas de compétition entre les espèces carboniques et l’arsenic pour les sites d’adsorption. La rétention d’arsenic

est indépendante de la concentration en espèces carboniques, comme cela était déjà suggéré par la courbe d'adsorption des espèces carboniques (Figure 36). Par conséquent, industriellement il pourra être intéressant de faire baisser transitoirement le pH de l'eau à traiter en injectant du CO_2 dans l'eau. Ce type de traitement est bien connu et maîtrisé puisque des systèmes de décarbonatation et recarbonatation sont déjà utilisés en traitements amont et aval des déferrisations des eaux naturellement gazeuses.

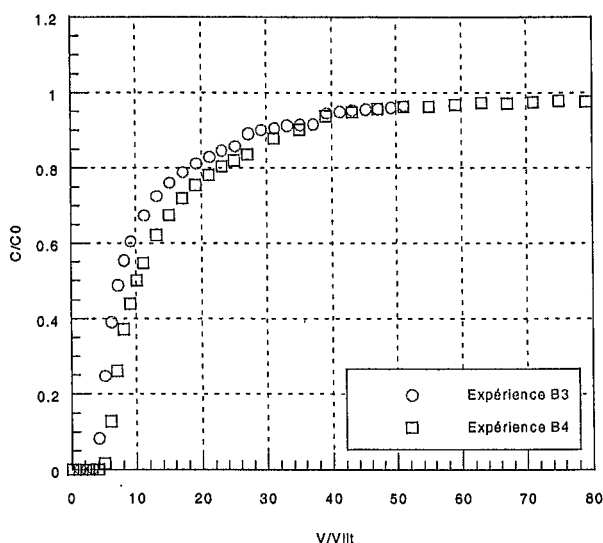


Figure 40. Courbes de percées de l'arsenic sur une colonne de 5 mL de sable S1 au débit de 5 V/V/h en présence de CO_2 dissous et à deux pH différents (Tableau 22).

3.2. Influence de la force ionique

En modifiant l'épaisseur de la couche diffuse à la surface du solide, la force ionique de l'eau traitée peut avoir un impact sur l'adsorption de l'arsenic. Pour le vérifier nous avons réalisé des expériences, en réacteur fermé tout d'abord puis en colonne. La force ionique des solutions a été modifiée en utilisant comme fond des solutions de concentrations variables en NaCl, que l'on sait être un sel indifférent vis-à-vis de l'adsorbant.

3.2.1. Expériences en réacteur fermé

Trois expériences ont été effectuées en parallèle : trois échantillons de 100 mL de solution d'arséniate $0,67 \text{ mmol L}^{-1}$ (50 mg L^{-1}) préparés respectivement dans NaCl 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M ont été mis en contact avec 2 g de sable manganifère S1 tamisé afin de ne conserver que la classe granulométrique comprise entre 450 et $560 \mu\text{m}$. Le pH de la solution initiale a été ajusté à 7 par ajout de quelques mL de HCl 0,1 N. Au cours de l'adsorption, le sable tend à ramener le pH vers 7,5. Afin de conserver un pH identique pour les trois forces ioniques, le pH a été périodiquement contrôlé et ramené à 7 par un ajout dosé de quelques μL d'HCl 0,1 N. Cette procédure a été poursuivie jusqu'à observation d'un équilibre du pH à 7 sur une période d'au moins 24 h.

Les quantités d'arsenic adsorbées à l'équilibre pour chaque condition sont données dans le Tableau 23. On observe des valeurs assez élevées de capacité. Le contrôle permanent du pH, la granulométrie plus faible que celle du sable S1 généralement utilisé et un temps d'agitation beaucoup plus long qui a favorisé l'attrition, peuvent être à l'origine de cette forte

augmentation. On peut conclure de la comparaison des trois expériences que la présence d'un sel monovalent indifférent ne joue pas un rôle important dans l'adsorption d'arsenic aux alentours de 50 mg L^{-1} , dans le domaine ($0,001$ à $0,1 \text{ M}$ en NaCl). Cela ne nous autorise pas à conclure que la force ionique n'a aucune influence, puisqu'il faudrait effectuer des expériences en présence d'ions divalents et pour différentes concentrations en d'arsenic. Néanmoins, la force ionique ne semble pas jouer un rôle majeur sur l'adsorption.

Tableau 23. Résultats de l'adsorption de l'arsenic sur le sable S1 pour différentes forces ioniques.

[NaCl] M	[As] initiale mM	[As] initiale mg L^{-1}	[As] finale mM	[As] finale mg L^{-1}	Capacité $\mu\text{mol g}^{-1}$
10^{-3}	0,650	48,7	0,462	34,6	9,31
10^{-2}	0,652	48,9	0,473	35,4	8,97
10^{-1}	0,673	50,4	0,482	36,1	9,50

3.2.2. Expérience en colonne

Afin de confirmer ces résultats une expérience en colonne a été réalisée avec une solution d'alimentation à $0,67 \text{ mmol L}^{-1}$ (50 mg L^{-1}) d'arsenic dans un fond de NaCl $0,01 \text{ N}$. Les courbes de percée et de pH obtenues sont présentées Figure 41. Elles donnent une capacité de $4,63 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Initialement, la colonne, qui a été laissée en équilibre avec NaCl 10^{-3} M plus longtemps qu'à l'habitude, est à un pH de 5,85. Elle est alimentée par une solution de $\text{pH}=7,91$. Le faible pH initial de la colonne, permet au pH de rester inférieur à 6 sur une partie importante de la percée (jusqu'environ 20 Vlit) malgré l'échelon positif de pH en entrée. Au-delà des 20 Vlit il augmente progressivement et atteint 7,15 à l'équilibre de concentration. La capacité obtenue correspond donc à un pH de 7,15 et est par conséquent plus élevée que celle obtenue à 7,5.

Ce résultat confirme la tendance donnée par les expériences en réacteurs fermés : la force ionique, fixée par un sel monovalent indifférent, ne joue pas de rôle majeur sur l'adsorption.

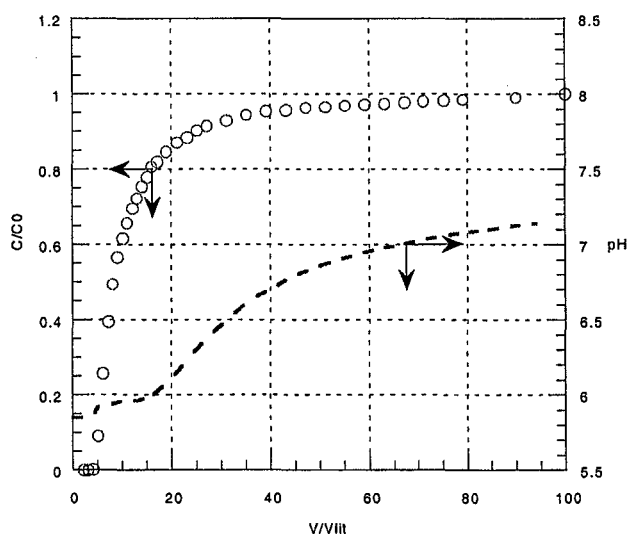


Figure 41. Percée d'une solution d'arsenic à $0,67 \text{ mM}$ (50 mg L^{-1}) dans un fond de NaCl $0,01 \text{ N}$ sur une colonne de sable S1 de 5 mL à un débit de 5 V/V/h .

3.3. Effets de compétition

L'étude expérimentale de l'adsorption de différents anions par le sable manganifère a montré que l'arsenic n'était pas le seul élément susceptible de s'adsorber. Les phosphates, sulfates et espèces carboniques se fixent également mais avec une affinité bien inférieure. On peut donc s'interroger sur les éventuels effets de compétitions entre les espèces pour les sites d'adsorption. Pour répondre à ces questions, on a étudié plus précisément l'influence de la présence de phosphates d'une part, d'espèces carboniques d'autre part sur l'adsorption d'arsenic.

3.3.1. Influence des phosphates sur la rétention d'arsenic

L'influence des phosphates a été examinée en alimentant une colonne de sable manganifère S1 par une solution d'arséniate 0,654 mM d'As (49 mg L^{-1}) et de phosphate 0,475 mM (45 mg L^{-1}) dans un fond de KCl 0,001 M. Afin d'avoir un pH d'entrée aussi proche de 7 que possible on a utilisé un sel de KH_2PO_4 pour préparer la solution et on a ainsi obtenu un pH de 7,14.

Les courbes de percée obtenues sont présentées sur la Figure 42. On observe une percée rapide de la conductivité à 2 Vlit, puis le signal croît rapidement jusqu'à atteindre 70 % du signal initial, il augmente ensuite plus lentement avec une rupture de pente vers 6 Vlit. L'analyse des fractions collectées montre que les phosphates percent rapidement vers 2 Vlit et atteignent leur concentration d'entrée vers 6 Vlit. Ceci correspond à une quantité fixée relativement faible d'environ $0,41 \mu\text{mol g}^{-1}$. L'arsenic perce vers 3 Vlit et sa concentration croît régulièrement. Les fractions n'ont pas été collectées sur la totalité de l'expérience, on a donc calculé la concentration d'arsenic à partir de la conductivité et du pH au-delà de 6 Vlit, point à partir duquel les variations de conductivité ne viennent que de l'arsenic, les phosphates étant à l'équilibre. Il est clair que dans ce cas l'erreur est plus importante que dans le cas où l'on est certain que l'arsenic est la seule espèce injectée. Dans la zone où l'on dispose des résultats analytiques il y a néanmoins une bonne cohérence entre calcul et analyses. La capacité d'adsorption pour l'arsenic est ainsi évaluée à $4,3 \mu\text{mol g}^{-1}$ pour un pH mesuré ici à 7,15. Cette valeur est à rapprocher des $4,69 \mu\text{mol g}^{-1}$ obtenus à pH 6,86.

Ainsi, la présence des phosphates en solution ne provoque pas une diminution de la quantité d'arsenic fixé. Par contre, la capacité des phosphates est très inférieure à celle obtenue en monoconstituant, qui était de $2,7 \mu\text{mol g}^{-1}$.

On peut donc conclure que pour des concentrations massiques voisines, de l'ordre de 50 mg L^{-1} , l'espèce ayant l'affinité la plus forte, l'arséniate, n'est absolument pas perturbée par la présence de celle à plus faible affinité. Ainsi dans ce domaine de concentrations, il n'y a pas de compétition entre arséniate et phosphates pour les sites d'adsorption de l'arsenic, en tout cas pas au détriment de l'arséniate.

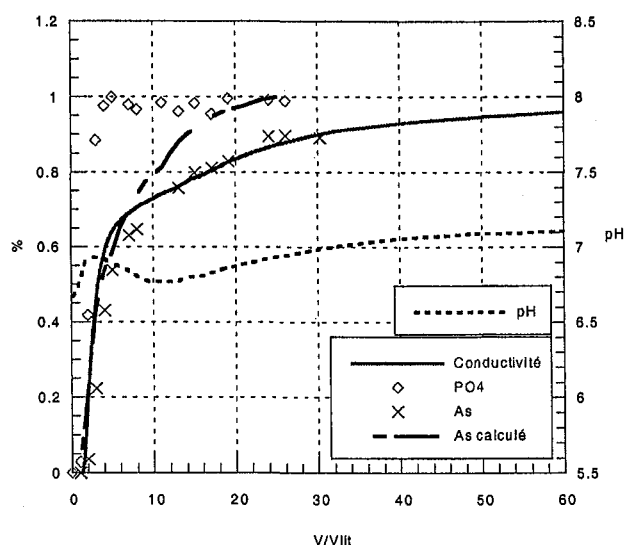


Figure 42. Courbe de percée d'une solution binaire As/PO₄ (0,654 mM d'As et 0,475 mM de PO₄, pH=7,14) sur une colonne de 5 mL de sable S1 à un débit de 5 V/V/h.

3.3.2. Influence des espèces carboniques sur la rétention d'arsenic

La question de la compétition entre l'arséniate et les espèces carboniques a déjà été abordée en partie au paragraphe 1, lors de l'étude de la rétention des espèces carboniques, et au paragraphe 3.1, portant sur le rôle du pH. Nous nous intéressons à présent à l'effet des espèces carboniques seules, pour des conditions de pH identiques, sur l'adsorption de l'arséniate.

Deux expériences ont été comparées dans ce but dont les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 24. Les deux expériences ont lieu pour des concentrations en arsenic proches et à des pH voisins. L'expérience C1 s'effectue avec une solution contenant 8,31 mM de CO₂ dissous alors que l'expérience C2 n'en contient pas. Les capacités de rétention en arsenic obtenues sont respectivement de 4,75 et 4,69 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Malgré la présence en forte concentration des espèces carbonées l'expérience C1 permet donc de fixer légèrement plus d'arsenic. On peut donc conclure que même en large excès, les espèces carbonées n'entrent pas en compétition avec l'arséniate pour l'adsorption.

Tableau 24. Conditions expérimentales des expériences comparatives mononstituant et binaire pour le couple arséniate/CO₂

Expérience	pH	[HCO ₃ ⁻]		[H ₂ CO ₃]		[As]		q $\mu\text{mol g}^{-1}$
		mM	mg L ⁻¹	mM	mg L ⁻¹	mM	mg L ⁻¹	
C1	6,70	5,66	345	2,65	164	0,69	52	4,75
C2	6,86	-	-	-	-	0,67	50	4,69

3.3.3. Conclusion

Pour les deux espèces étudiées, phosphates et CO₂ dissous, on n'observe pas de compétition pour la fixation de l'arsenic : en présence de chacune des deux espèces, les quantités d'arsenic retenu ne sont pas modifiées. Le cas du sulfate n'a pas été étudié car il

s'adsorbe avec moins d'affinité et avec une capacité maximale inférieure à ces deux espèces et l'on peut penser que lui non plus ne modifie pas l'adsorption de l'arséniate.

Ces résultats sont en accord avec les valeurs des constantes déterminées pour les isothermes monoconstituant qui nous donnent un ordre d'affinité : arséniate >> phosphate > CO₂ dissous ≈ sulfate. On peut donc conclure que les ions majeurs de l'eau ne modifient pas la capacité de rétention de l'arséniate sur l'oxyde S1.

4. Mécanismes d'adsorption

4.1. Observations de résultats expérimentaux

Nous avons vu dans le chapitre 3, que les expériences en colonne mettent en œuvre un système de détection simple : couplage pH et conductivité. La combinaison de ces deux signaux peut dans certains cas nous conduire à déterminer directement la concentration en arsenic. Cette possibilité est la conséquence directe des mécanismes réactionnels qui interviennent. La technique utilisée peut donc dans tous les cas nous fournir de précieuses indications sur les mécanismes réactionnels mis en jeu et dans les cas favorables nous donne accès à l'évolution de la concentration en arsenic en sortie de colonne. Nous allons illustrer avec deux exemples les deux cas de figure rencontrés au cours de ces travaux. En fonction des conditions de pH et donc du conditionnement préalable de l'oxyde S1 deux comportements différents peuvent être observés. Nous noterons S1n, l'oxyde S1 neuf et donc non conditionné, et S1r, l'oxyde S1 régénéré.

Comme on l'a vu au chapitre 2 les oxydes de manganèses présentent des groupement de surface chargés qui permettent différents types de réactions de surface. Le type de réaction mise en jeu va déterminer l'évolution de la composition de la solution. La mesure du pH et de la conductivité peuvent alors donner des informations précieuses sur les mécanismes réactionnels impliqués dans la rétention des espèces à la surface de l'adsorbant.

Nous avons réalisé une expérience de type échelon d'arsenic sur le même sable S1, l'un étant neuf, S1n, et l'autre ayant subi plusieurs régénérations, S1r. Dans les deux cas une colonne de 5 mL de sable a été conditionnée avec une solution de NaCl 0,001 puis on a injecté un échelon d'arsenic 50 mg L⁻¹ dans ce même fond. pH et conductivité ont été enregistrés en ligne. Pour l'expérience S1n on a en plus effectué une analyse de fractions en arsenic, chlorure et sulfate et pour S1r seulement de l'arsenic.

Les courbes de conductivité et de pH obtenues dans les deux cas sont présentées sur la Figure 43. Dans le cas du sable régénéré, Figure 43b, la conductivité perce au-delà du volume poreux à environ 2 volumes de lit, croît fortement au départ puis plus lentement après 10 Vlit. Le pH gagne environ 0,4 unité au moment de la percée de conductivité puis reste stable autour de 7,3-7,4. Si on compare ces résultats avec les résultats analytiques obtenus pour l'arsenic, on constate que l'évolution de la conductivité est directement liée à la concentration de l'arsenic et au pH (Figure 44b). Ce cas est l'illustration de réactions de complexation de surface et est le cas favorable pour lequel on peut déduire C/C₀ à partir de la conductivité et du pH.

Les résultats obtenus sur le sable neuf sont nettement différents (Figure 43a). Dans un premier temps on observe une percée de conductivité au volume poreux suivie d'un plateau à environ 30 % alors que le pH reste constant autour de 4,7. Autour de 5 Vlit, la conductivité et le pH augmentent fortement. Alors que la conductivité reste constante à environ 65 %, le pH

augmente lentement pour atteindre un maximum de 5,8. A 20 Vlit, on observe une rupture de pente sur la courbe du pH qui augmente fortement au départ puis plus progressivement. La conductivité après une légère décroissance à environ 62 % augmente de nouveau à partir de 25 Vlit mais doucement. Ces variations indiquent clairement que la complexation de surface n'est cette fois pas le seul mécanisme réactionnel impliqué.

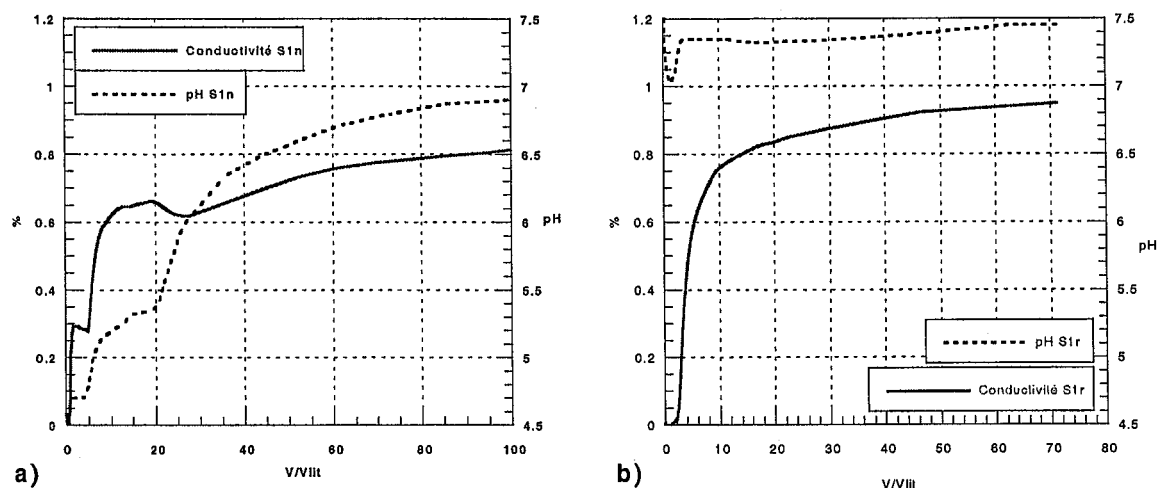


Figure 43. Signaux de pH et de conductivité obtenus pour la percée d'un échelon d'arsenic 0,67 mM (50 mg L^{-1}) dans un fond de NaCl 0,001 M sur une colonne de 5 mL de sable S1n (a) ou S1r (b) à un débit de 5 V/V/h.

Les résultats analytiques obtenus sur les fractions collectées nous permettent d'interpréter les évolutions de pH et de conductivité déjà décrites (Figure 44). Dans le cas du sable S1r, l'interprétation est simple puisque la concentration en arsenic mesurée permet de justifier la théorie de la complexation de surface. En effet, on trouve une excellente adéquation entre C/C_0 analysée et calculée. Les résultats obtenus avec le sable S1n sont plus complexes et on observe (Figure 44a) :

1. Un premier plateau de chlorures à $1,6 \text{ méq L}^{-1}$, pH 4,7,
2. Un premier front entre 4 et 8 Vlit, au cours duquel la concentration en chlorure diminue et les sulfates apparaissent. Leur concentration augmente de même que le pH.
3. Un second plateau avec des concentrations en chlorure et sulfates respectivement de $1,15$ et $0,75 \text{ méq L}^{-1}$, et un pH croissant autour de 5,3,
4. Un second front débute à 20 Vlit et se termine vers 50 Vlit. L'arsenic perce et le pH augmente alors que la concentration en sulfate diminue.

Ces différents comportements nous montrent que l'échange d'ions et la complexation de surface sont tous les deux impliqués dans cette expérience. Pour essayer d'expliquer un peu plus précisément ces courbes de percées on peut supposer l'existence de deux types de sites réactifs : des sites d'échange d'ions notés X_1 et initialement sous forme chlorure et des sites de complexation de surface X_2 sous forme sulfate. La solution injectée rencontre un pH de 4,7 auquel l'arsenic est sous forme monovalente. L'arsenic peut être retenu par les deux types de sites. Un scénario possible est que dans un premier temps l'arsenic remplace le chlorure sur les sites échangeurs d'ion (1^{er} front de chlorure) puis remplace les sulfates sur les sites X_2 (2^{ème} front de sulfate). Ce dernier front ne peut être un front d'échange puisque la concentration en chlorure reste constante.

Le bilan des quantités des espèces fixées ou échangées effectué sur les courbes de percées donne les résultats suivants en $\mu\text{mol g}^{-1}$: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{échangé}} = 4,77$, $[\text{Cl}^-]_{\text{échangé}} = 1,03$,

$[\text{As}]_{\text{fixé}} = 10,3$. On note qu'avec ces bilans $[\text{As}]_{\text{fixé}}$ est très proche de $2[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{échangé}} + [\text{Cl}^-]_{\text{échangé}}$. Ceci est tout à fait cohérent avec le scénario proposé. Pour le confirmer, il faudrait essayer de modéliser les résultats obtenus en utilisant ce type de scénario.

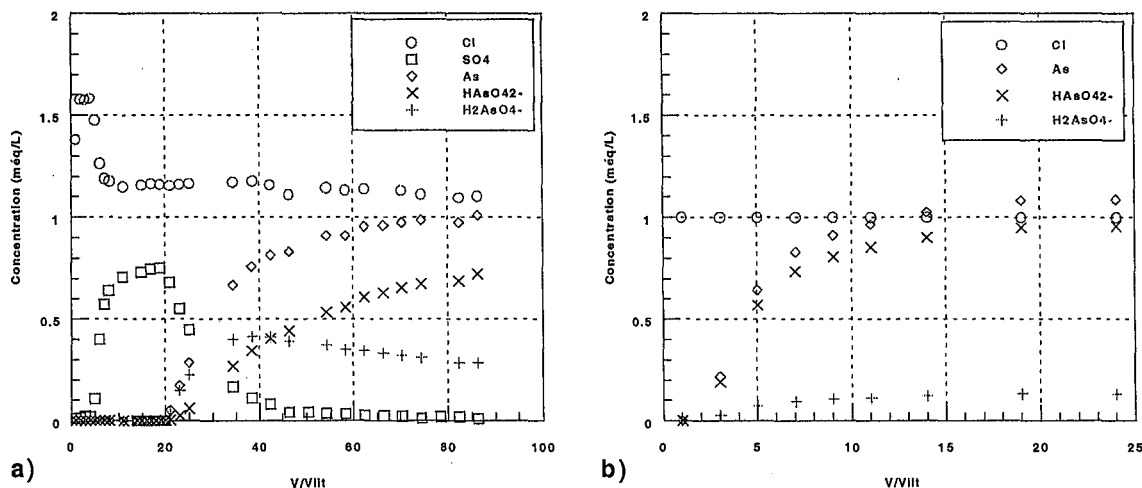


Figure 44. Analyse des anions pour la percée d'un échelon d'arsenic $0,67 \text{ mM}$ (50 mg L^{-1}) dans un fond de $\text{NaCl } 0,001 \text{ M}$ sur une colonne de 5 mL de sable S1n (a) ou S1r (b) à un débit de 5 V/V/h .

4.2. Pistes pour un mécanisme

Les observations expérimentales ont montré la complexité du système et une étude plus poussée serait nécessaire pour modéliser précisément le système réactionnel. Toutefois ces premiers résultats nous donnent des indications précieuses sur les impératifs d'un tel modèle. En effet il doit répondre aux exigences suivantes :

- Rendre compte de la fixation simultanée de l'anion et du cation sans relargage d' H^+ ou d' OH^- ,
- Permettre une augmentation de la capacité lorsque le pH diminue,
- Représenter les échanges d'ions tel qu'obtenus expérimentalement ainsi que l'évolution du pH au cours de la percée.

Dans ce but il est nécessaire d'élaborer une démarche structurée dans laquelle l'adsorption est représentée par des systèmes réactifs de plus en plus complexes.

Une approche globale de l'adsorption nous a permis de déterminer une isotherme d'adsorption de l'arsenic. Celle-ci peut être le point de départ de la modélisation. On considère alors une seule espèce représentant l'arséniate de sodium noté ANa et qui s'adsorbe à la surface du matériau sur des sites notés X suivant la réaction :



En utilisant les paramètres de l'isotherme d'adsorption monoconstituant de l'arsenic on obtient la courbe de percée présentée Figure 45. Cette représentation restitue la capacité totale mais ne permet pas de rendre compte des limitations cinétiques ou des effets de pH et d'échange d'ions.

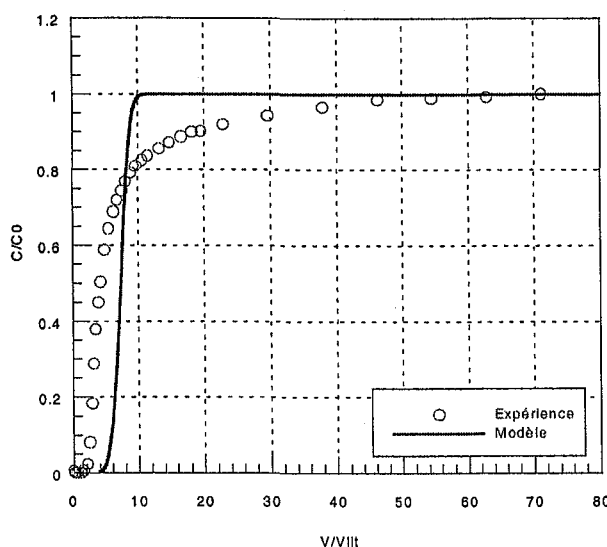


Figure 45. Courbe de percée d'une solution d'arsenic 0,67 mM modélisée par un modèle de Langmuir global.

La prise en compte des effets de pH sur la capacité nécessite l'ajout d'une ou plusieurs réactions de surface de type amphotère et l'ajout des réactions de dissociation acido-basique de l'arsenic en solution. Dans un troisième temps il faudrait faire intervenir les réactions d'échange de cations et d'anions. Ces nouveaux modèles n'ont pu être testés à ce jour et nécessitent l'ajustement de nombreux paramètres. La modélisation reste une voie prometteuse de recherche dans la compréhension plus fine des mécanismes réactionnels.

5. Conclusion sur l'impact de l'eau sur le procédé

5.1. La sélectivité

Les différentes expériences réalisées ont montré que le sable manganifère n'était pas un adsorbant spécifique de l'arsenic. D'autres espèces, en particulier les oxyanions sont également retenues à divers degrés par l'oxyde de manganèse.

Toutefois, la quantification de l'adsorption des oxyanions majeurs de l'eau a prouvé que l'arsenic avait la plus forte affinité pour l'adsorbant, loin devant les bicarbonates, sulfates et phosphates. Pour évaluer la sélectivité du sable manganifère pour le traitement de l'eau il faut se placer dans les gammes de concentrations usuelles des différents anions dans une eau naturelle.

- Le domaine de concentration des bicarbonates et sulfates varie entre quelques dizaines et quelques centaines de mg L^{-1} et leurs affinités pour le sable sont voisines. Ces deux espèces peuvent donc être considérées globalement. Il suffira d'un conditionnement avec quelques dizaines de volumes de lit de l'eau à traiter pour que le lit d'adsorbant soit en équilibre, en ce qui concerne les sulfates et les bicarbonates. Ainsi la mise en production n'occasionnera ni adsorption ni relargage de ces anions. La composition de l'eau en ions majeurs (cations, anions indifférents, sulfates, bicarbonate) sera conservée lors du traitement.

- Les phosphates, s'ils sont présents, le sont en très faible concentration, pas plus de quelques centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$. On peut alors les considérer comme espèces traces ou mineures au même titre que l'arsenic et ils peuvent être fixés tout comme l'arsenic.

Dans le cas des phosphates, cette élimination n'est pas un problème au contraire on y est généralement favorable. Par contre d'autres espèces traces, telles que vanadates, sélénates ou molybdates, sont susceptibles d'être retenues. Ces espèces étant plus marginales, nous n'avons pas étudié spécifiquement leur capacité d'adsorption ou affinité pour l'oxyde de manganèse. Certains travaux publiés laissent penser qu'elles ont une affinité proche de celle de l'arsenic et donc un comportement très voisin. Dans ce cas elles seraient complètement éliminées de l'eau traitée ce qui n'est pas forcément souhaitable. En effet, ces espèces sont des oligo-éléments et sont recherchées à très faible concentration dans les eaux. Si l'on veut les conserver au moins partiellement, il est possible de ne traiter qu'une partie de l'eau. Une fraction du débit qui est traitée est alors exempte d'arsenic et de ces oligo-éléments et peut être mélangée avec une fraction non traitée de telle sorte à retrouver une partie des oligo-éléments tout en restant en dessous de la norme fixée pour l'arsenic.

5.2. La capacité

La capacité du traitement est directement liée aux conclusions relatives à la sélectivité. En effet, à partir du moment où le traitement n'est pas spécifique à l'arsenic, d'autres espèces se fixent également et ce faisant diminuent la capacité dédiée à l'arsenic. En présence d'espèces à faible affinité telles que les bicarbonates et sulfates, la très grande affinité de l'arsenic pour l'adsorbant semble pouvoir permettre à l'arsenic de se fixer dans les mêmes quantités. Il se peut que plus est que l'arsenic chasse ces espèces de la surface, la variation de concentration des majeurs est trop faible pour être détectée. Par contre en présence d'espèces fortement retenues et se trouvant dans les mêmes concentrations que l'arsenic, on peut penser que l'ensemble de ces espèces doit se partager une même capacité. Dans ce cas, la capacité apparente pour l'arsenic est diminuée. Il est donc prévisible *a priori* qu'une eau ne contenant aucun oligo-élément de type oxyanion autre que l'arsenic présentera une capacité de traitement supérieure à une eau qui en contiendrait. En première approximation on peut attribuer à l'ensemble de ces oxyanions la capacité obtenue pour une concentration équivalente en arsenic telle qu'elle est donnée par l'isotherme monoconstituant.

Un autre paramètre-clé mis en évidence est le pH. Plus le pH est faible plus la capacité de traitement est importante. On peut penser que les faibles variations de pH observées d'une eau à l'autre sont négligeables. En fait, des variations d'une unité peuvent permettre de doubler la capacité de traitement. Le dimensionnement d'une installation doit donc impérativement tenir compte non seulement de la concentration en arsenic mais aussi de la valeur du pH de l'eau à traiter. Dans certains cas où le pH de l'eau est naturellement un peu élevé, il peut devenir économiquement intéressant d'ajouter au système de traitement classique un poste d'injection de CO_2 qui permet de diminuer le pH simplement tout en conservant au maximum l'intégrité de l'eau traitée.

CHAPITRE 5. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES : DEBIT, TAILLES DES PARTICULES, REGENERATION

CHAPITRE 5. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES : DEBIT, TAILLES DES PARTICULES, REGENERATION..... 105

1. Hydrodynamique et cinétique	108
1.1. Expériences de traçage pour différentes classes granulométriques et débits.....	110
1.1.1. Protocole expérimental	110
1.1.2. Résultats expérimentaux.....	110
1.2. Modélisation de l'hydrodynamique.....	112
1.2.1. Résultats	112
1.2.2. Structure du milieu poreux	117
1.3. Mesure des conductances de transfert de matière	118
1.3.1. Protocole et résultats expérimentaux.....	118
1.3.2. Détermination des conductances de transfert	118
1.4. Influence du débit et de la granulométrie sur l'adsorption d'arsenic en lit fixe.....	120
1.4.1. Protocole	120
1.4.2. Résultats	121
1.5. Modélisation de l'adsorption d'arsenic en présence de limitations cinétiques.....	123
1.5.1. Méthode	123
1.5.2. Résultats	124
1) Identification de la cinétique limitante et ajustement du paramètre du modèle.....	124
2) Modélisation de la percée dans le domaine des très faibles concentrations.....	125
3) Peut-on tirer des DTS les coefficients de diffusion utilisables pour les systèmes réactifs ?.....	126
4) Le modèle peut-il représenter l'influence du débit et de la granulométrie sur la cinétique ?.....	127
1.6. Conclusion.....	128
2. La régénération	130
2.1. Présentation du protocole initial	130
2.2. Rendements de régénération.....	131
2.2.1. Régénération sur pilote industriel	131
2.2.2. Cycles de régénération successifs en laboratoire	132
1) Efficacité de la régénération au cours des cycles	132
2) Rendements d'élution	133
2.3. Dégradation de l'adsorbant.....	133
2.3.1. Stabilité chimique de l'adsorbant	134
2.3.2. Cycles de régénération	136
1) Analyses de la dégradation de S2 au cours des cycles.....	136
2) Cycles de régénération sur le sable S1.....	137
2.3.3. Production de fines	140
1) Conditionnement initial.....	140
2) Protocole d'étude de la formation des fines.....	141
3) Résultats	142
2.4. Conclusion.....	143

Ce chapitre a pour objet l'étude de l'influence des conditions opératoires sur le fonctionnement du procédé : débit, granulométrie de l'adsorbant, conditions de régénération. Industriellement, ces paramètres ont été fixés à partir de résultats d'essais préliminaires et en fonction des contraintes de production. Dans ce travail, nous nous proposons d'approfondir l'étude de l'influence de chacun de ces paramètres. Nous allons commencer par rappeler rapidement les tendances globales connues pour les procédés d'adsorption en lit fixe.

1) Influence du débit

Travailler au voisinage de l'équilibre thermodynamique revient à fixer un débit extrêmement faible, ce qui n'est pas compatible avec un fonctionnement en production. Une augmentation du débit provoque généralement une déformation des courbes de percée qui tendent à s'étaler. Il est même possible qu'il y ait « fuite », c'est-à-dire percée immédiate du soluté. Cette déformation est due à la fois aux modifications d'ordre hydrodynamique et aux cinétiques de transfert de matière.

Il est important de comprendre et prévoir la déformation des courbes de percée avec le débit puisque la forme des courbes détermine la capacité utile du lit. En effet, il faut bien faire la différence entre capacité totale et capacité utile.

- La **capacité totale** est définie comme la masse totale de soluté pouvant être retenue par l'adsorbant à l'équilibre thermodynamique, rapportée à l'unité de masse ou de volume d'adsorbant (Figure 46). Elle est indépendante du débit.
- La **capacité utile** est la masse de soluté fixée rapportée à la masse ou au volume d'adsorbant dans des conditions opératoires données. Elle dépend de la concentration-limite qui ne doit pas être dépassée dans l'effluent et à laquelle l'adsorption est arrêtée et la Figure 46 montre bien l'influence de la forme de la courbe de percée : plus elle est « raide » plus la capacité utile est élevée et inversement. Un lit d'adsorbant sera d'autant plus efficace que la capacité utile sera importante.

L'étude de l'influence du débit sera effectuée à l'échelle du laboratoire et les résultats seront transposables à l'échelle du procédé, le paramètre à conserver étant le temps de séjour.

2) Influence de la granulométrie de l'adsorbant

Une taille de particule aussi petite que possible favorise la capacité :

- Elle permet d'augmenter la surface spécifique pour les non poreux et ainsi d'améliorer l'adsorption par une plus grande surface d'échange,
- Elle favorise le transfert de matière.

Une fois encore, un compromis est nécessaire afin de conserver une perte de charge du lit limitée.

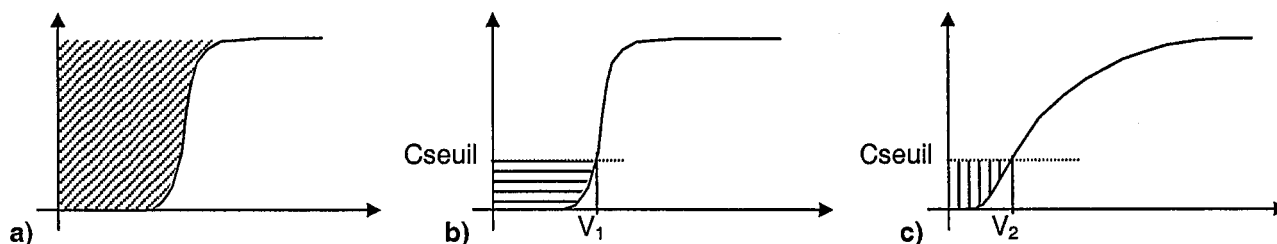


Figure 46. Schématisation des capacités a) totale ou b) et c) utile

3) La régénération

L'intérêt de ce procédé ne repose pas uniquement sur la capacité de rétention de l'adsorbant. La durée de vie de l'adsorbant (dégradation au cours des cycles de production/régénération), l'efficacité de la régénération (en termes de rendement de récupération, de volume d'effluent généré) sont également essentiels.

Ces considérations nous ont amenés à étudier tout d'abord l'influence de l'hydrodynamique et de la cinétique de transfert de matière. L'influence du débit et de la granulométrie a été évaluée et différents modèles de représentation ont été testés. La seconde partie concerne la régénération en terme de rendement de récupération d'arsenic, d'impact sur la durée de vie du procédé à travers l'usure du matériau et la production de fines

1. Hydrodynamique et cinétique

La méthodologie globale est présentée sur la Figure 47.

- Nous proposons d'étudier tout d'abord l'influence du débit et de la taille de particules sur l'écoulement. Des expériences de traçage effectuées pour différents débits et classes granulométriques vont fournir les paramètres hydrodynamiques (J et σ^2). La modélisation de l'hydrodynamique sur l'ensemble du réseau de courbes va nous permettre d'obtenir un modèle d'écoulement valable pour tout le domaine de débit et de classe granulométrique exploré.
- L'ordre de grandeur des conductances de transfert de matière externe et interne sera déterminé par des expériences en réacteur fermé.
- Des expériences d'adsorption d'arsenic en colonne seront réalisées pour examiner l'influence du débit et de la taille de particules sur la forme des courbes de percée. Celle-ci résultera des effets couplés de l'hydrodynamique et des cinétiques de transfert. Les expériences seront effectuées avec une concentration fixée de 0,67 mM (50 mg L⁻¹) en arsenic, afin d'obtenir des résultats suffisamment rapidement et sans trop de difficultés analytiques. Il s'agira donc d'adsorption non linéaire.
- La modélisation des expériences d'adsorption d'arsenic dans ces différentes conditions sera effectuée grâce au code KTC, permettant le calcul de courbes de percée pour une adsorption monoconstituant non linéaire en lit fixe avec limitations cinétiques. Cette modélisation a pour objectif de rechercher l'étape limitante entre les transferts externe et interne et de vérifier la pertinence des paramètres mesurés en réacteur fermé.
- On cherchera ensuite à utiliser les résultats obtenus pour prévoir l'évolution des courbes de percée en fonction des différents paramètres dans le domaine des très faibles concentrations en arsenic.

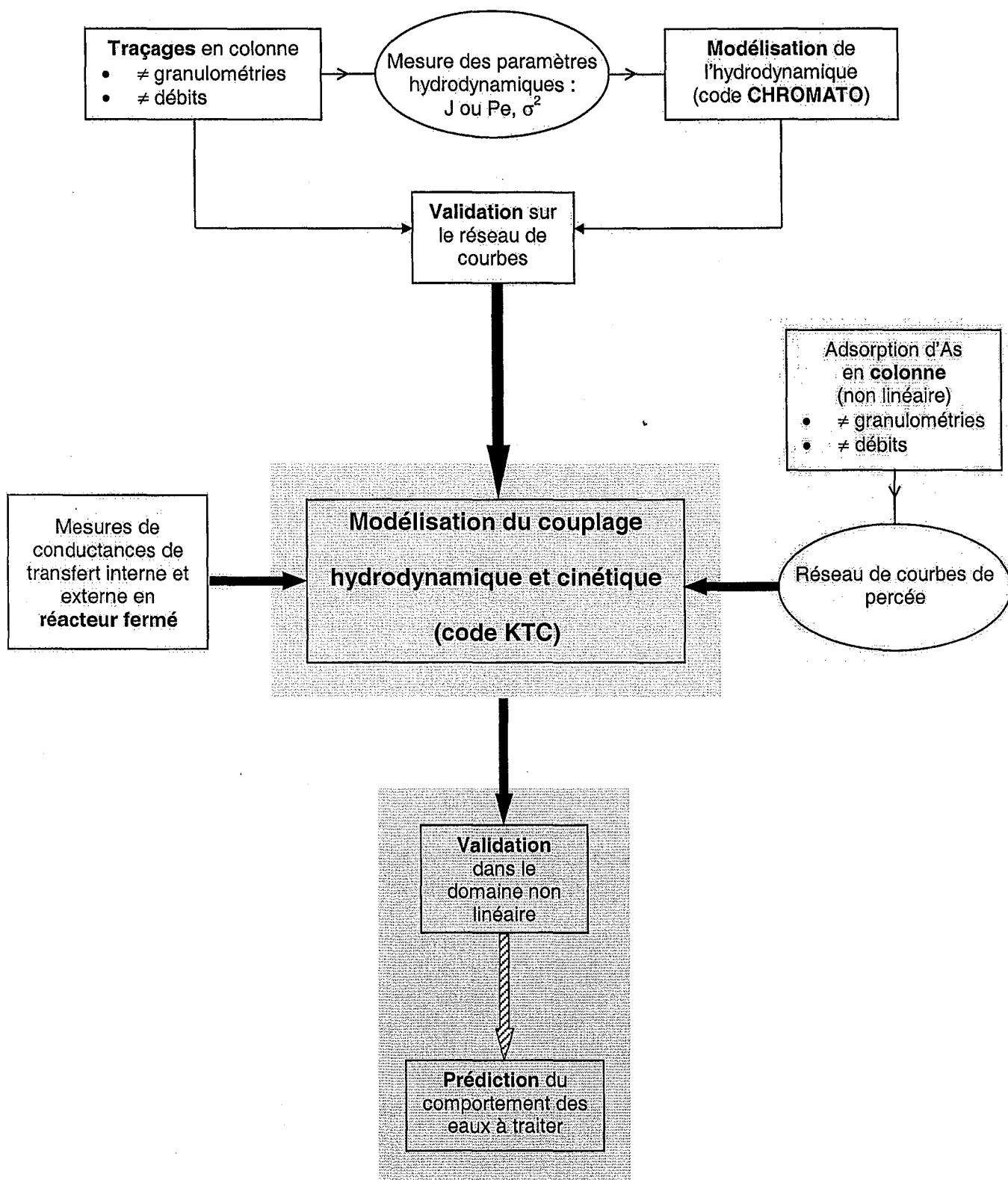


Figure 47. Méthodologie d'étude du couplage entre hydrodynamique et cinétique de transfert

1.1. Expériences de traçage pour différentes classes granulométriques et débits

1.1.1. Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées sur des colonnes de 5 mL de sable. Pour chaque système (granulométrie, débit), la colonne a été prééquilibrée par une solution de NaCl 0,001 M, puis une mesure de DTS a été effectuée à partir d'un échelon de concentration de 0,001 à 0,01 M. La méthode de mesure est décrite au chapitre 3. Les systèmes suivants ont été testés :

1. Le sable S1 dans sa granulométrie globale (350-800 μm) sur lequel quatre débits ont été testés : 1, 5, 20 et 80 V/V/h soit respectivement 5, 25, 100 et 400 mL h⁻¹,
2. Trois classes granulométriques du sable S1 : C1 (710-800 μm), C2 (450-560 μm) et C3 (250-315 μm). C1 et C2 ont été obtenues par tamisage et C3 par broyage du sable S1 dans un robot ménager. Pour chaque classe, les DTS ont été mesurées à trois débits : 1, 5 et 20 V/V/h.

1.1.2. Résultats expérimentaux

L'ensemble des paramètres caractéristiques des courbes de DTS sont rassemblés dans le Tableau 25. On constate que :

- Les valeurs des moments d'ordre 1 sont supérieures dans tous les cas à la porosité externe d'un lit de billes sphériques. Ceci confirme l'existence d'une porosité interne mise en évidence par les photographies de microscopie (Chapitre 3) et les mesures de BET (Annexe III). L'ordre de grandeur de cette porosité interne, ε_i , peut se calculer si l'on suppose une porosité de remplissage externe, ε_e , égale à 0,4. La porosité totale est donnée par le moment d'ordre 1 : $\mu_1 = \varepsilon_T = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i$. Pour $\mu_1 = 0,7$ on obtient une porosité interne de 0,5.
- Les valeurs de J déterminées graphiquement évoluent parfois fortement avec le débit. La dispersion ainsi mesurée n'est donc pas le seul fait du remplissage de la colonne, des phénomènes de limitation du transfert de matière augmentent la dispersion, ce qui se traduit par une diminution de la valeur mesurée pour J.
- Les variations de débit et granulométrie jouent sur les courbes et font varier J et μ_1 .

L'influence du débit est présentée pour la granulométrie C2 sur la Figure 48 et en annexe IV pour les autres granulométries. Pour toutes les classes granulométriques, une diminution du débit a pour effet de retarder le point de percée et de redresser la courbe, ce qui entraîne une diminution de la traînée. Pour les trois débits utilisés, les trois courbes de percées se coupent en un point unique caractérisé par son ordonnée C/C0 de l'ordre de 0,9, 0,8 et 0,7 respectivement pour les classes C1, C2 et C3. Même déformées, les trois courbes obtenues sur une même granulométrie pour différents débits ont des moments d'ordre 1 voisins, de l'ordre de 0,7 V/Vlit pour C2. On peut donc affirmer que la porosité totale est bien accessible au traceur, quel que soit le débit mais avec des cinétiques différentes, ce qui se traduit par une variation de la dispersion. La contribution du transfert de matière à la dispersion peut être qualitativement attribuée à la traînée représentée par l'aire au-dessus de la courbe de percée au-delà du point de concours. Quantitativement on peut comparer les valeurs de σ^2 entre-elles et on retrouve pour toutes les granulométries une augmentation de ces valeurs avec le débit.

Tableau 25. Paramètres des courbes de DTS expérimentales

Classe	Granulométrie (μm)	Débit (V/V/h)	J graphique	(min)	μ_1	V/V/lit	(min) ²	σ^2 (V/V/lit) ²
C1	710-800	1	32	41,8	0,697	125,8	0,039	
		5	32	8,26	0,688	12,9	0,089	
		20	32	2,00	0,668	1,31	0,145	
C2	450-560	1	25	42,4	0,706	110	0,031	
		5	29	8,37	0,697	11,5	0,080	
		20	46	2,16	0,719	1,57	0,175	
C3	250-315	1	50	47,9	0,798	89,9	0,025	
		5	29	9,52	0,793	6,57	0,046	
		20	18	2,35	0,783	0,864	0,096	
globale	355-800	1	21	41,2	0,687	506	0,140	
		5	22	7,83	0,653	40,3	0,280	
		20	24	2,07	0,689	6,44	0,716	
		80	23	0,482	0,642	0,438	0,778	

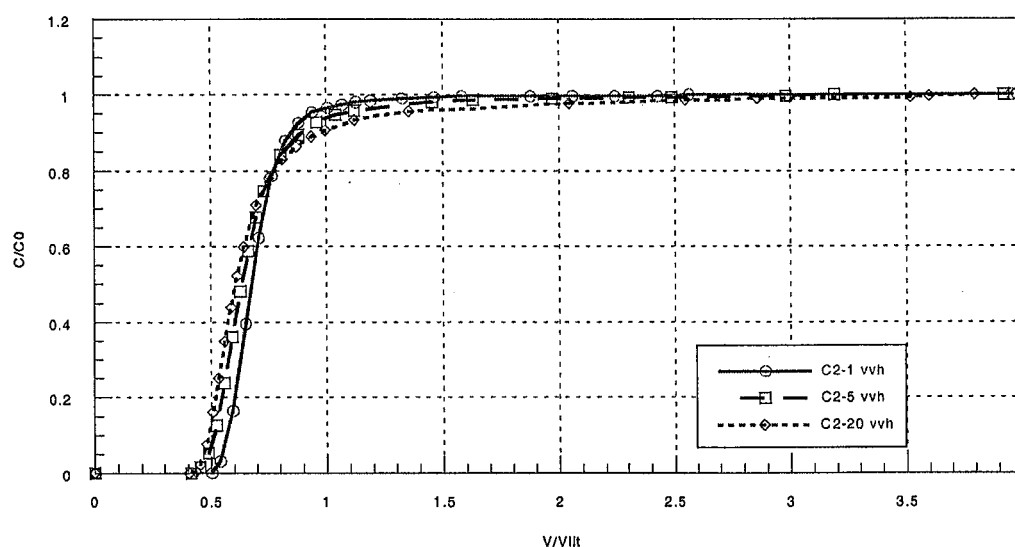


Figure 48. Influence du débit sur la DTS de la classe C2

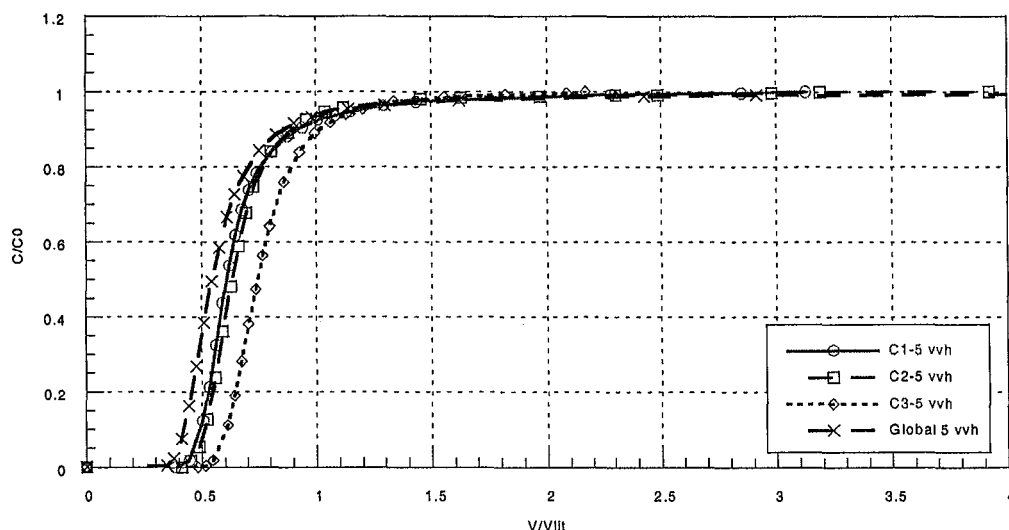
La Figure 49 présente pour un débit constant de 5 V/V/h les courbes de DTS obtenues pour les quatre granulométries étudiées.

- Les trois granulométries les plus grandes C1, C2 et la classe globale présentent des moments d'ordre 1 sensiblement égaux 0,69-0,70 et se distinguent principalement par leur dispersion. On peut établir un ordre de dispersion : les moins dispersées correspondent aux classes les plus resserrées C1 et C2, et entre les deux, la plus petite classe, C2, donne la courbe la moins dispersée.
- La plus petite classe, C3, se distingue des trois autres par un μ_1 plus grand et la dispersion la plus faible. Cette augmentation de porosité totale est très probablement liée au broyage des particules. En effet, les classes C1 et C2 et la classe globale sont des fractions d'un même lot de sable, ce qui justifie leur porosité commune, alors que la plus petite, C3, a été obtenue à partir d'une opération supplémentaire, le broyage.

Des mesures de surfaces spécifiques avec une analyse par la technique du t-plot sur les classes C1 à C3 ont révélé une augmentation de la surface spécifique avec la diminution de la taille des particules qui s'accompagne d'une augmentation du volume microporeux et probablement macroporeux (Tableau 26).

Tableau 26. Surface spécifique et volume poreux des classes granulométriques C1 à C3.

Classe	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume microporeux ($\mu\text{L liq g}^{-1}$)
C1	16,6	0,800
C2	20,9	0,998
C3	23,6	1,152

**Figure 49. Influence de la granulométrie sur la DTS à 5 V/V/h.**

1.2. Modélisation de l'hydrodynamique

La modélisation de l'hydrodynamique va nous aider à identifier les mécanismes responsables des déformations observées sur les courbes de traçage expérimentales et nous fournir les paramètres hydrodynamiques nécessaires aux modélisations ultérieures des expériences réactives. De plus, les résultats obtenus vont compléter nos connaissances sur la structure du milieu poreux et nous permettre d'en proposer une structure possible.

1.2.1. Résultats

Le code de calcul CHROMATO est particulièrement bien adapté à la représentation des courbes des DTS. Il nous offre en effet différents modèles de transfert de matière et est relativement simple à mettre en pratique. De plus il nous permet d'optimiser des paramètres à partir de résultats expérimentaux (Chapitre 3).

Nous avons choisi de tester trois modèles cinétiques : le modèle de transfert de matière du premier ordre, le modèle de transfert de matière à deux sites en parallèle en égale proportion et la loi de Fick.

Chacun de ces modèles a été testé en vue de déterminer le plus représentatif de notre système. Pour chaque série de courbes une démarche identique a été appliquée pour déterminer les différents paramètres.

1. Choix du J. Comme nous l'avons vu, il existe une porosité interne directement accessible au fluide qui donne un point de percée des courbes de DTS retardé par rapport à celui obtenu pour une porosité externe seule. Ceci implique que la dispersion mesurée sur les courbes inclut deux phénomènes distincts : dispersion due au remplissage et qui est caractérisée par le J, et dispersion due à la diffusion

dans les pores. Les deux phénomènes ne peuvent être découplés expérimentalement. Si on attribue la dispersion au seul J on obtient une grande variabilité des valeurs pour une même colonne à des débits différents. La valeur de J a donc été choisie indépendamment des résultats expérimentaux tel que $HEPT^1 = 4 d_p$ où d_p est le diamètre moyen de la classe granulométrique.

2. Optimisation libre. Avec les valeurs de J ainsi fixées ont été déterminés les paramètres permettant de représenter chaque courbe au mieux avec les modèles du premier ordre et à deux sites en parallèle. Ainsi, pour chaque courbe, nous disposons à l'issue de cette étape d'un jeu de paramètres (t_m , K' , t_M) pour le modèle du premier ordre et de (t_m , K' , t_1 et t_2) pour le modèle à deux sites en parallèle.
3. Cohérence entre les résultats. Pour chacun des deux modèles, on a calculé la moyenne $\langle t_m \rangle$ des t_m obtenus aux différents débits. La relation $\mu_1 = t_m(1+K')$ appliquée avec ce $\langle t_m \rangle$ et les μ_1 expérimentaux donne K' pour chaque courbe. On calcule ensuite la moyenne $\langle K' \rangle$.
4. Détermination des temps de transfert. Pour chaque courbe, nous avons optimisé les valeurs de t_M et (t_1 , t_2) en conservant constant pour chaque granulométrie J, $\langle t_m \rangle$ et $\langle K' \rangle$.
5. Modélisation avec la loi de Fick. Seules les DTS obtenues avec les granulométries globale et C2 ont été modélisées dans un premier temps. L'hypothèse effectuée a été l'absence de diffusion externe. Pour chaque débit nous avons ajusté t_m , K' et t_i (temps caractéristique de transfert interne).

Les valeurs obtenues par ces étapes sont présentées dans le Tableau 27 pour la cinétique du premier ordre, dans le Tableau 28 pour les deux sites en parallèle et dans le Tableau 29 pour la loi de Fick (pour la granulométrie globale).

Pour tous les modèles, la valeur de t_m est supérieure à 0,4. L'adsorbant possède donc une fraction de porosité interne suffisamment accessible pour appartenir à la zone mobile de fluide. Les résultats de chaque modèle montrent par ailleurs :

- Pour la **cinétique du premier ordre**, les temps de transfert sont de l'ordre de quelques minutes et, sauf au débit le plus faible, leur valeur augmente avec la taille des particules. Ceci rend compte de l'augmentation de la dispersion. La valeur de K' évolue elle aussi en fonction de la granulométrie. Ce modèle ne permet pas de représenter fidèlement les courbes expérimentales. Il restitue correctement le moment d'ordre 1 mais la dispersion est mal représentée, en particulier aux débits extrêmes.
- Pour les **sites en parallèle**, le temps le plus faible est de l'ordre ou inférieur à la minute. Le second varie beaucoup suivant la granulométrie et le débit mais ne dépasse pas 31,4 minutes. Là encore la valeur de K' est variable suivant la granulométrie. Ce modèle donne une représentation fidèle des résultats expérimentaux mais il nécessite des temps de transfert caractéristiques différents en fonction du débit. De ce fait, un seul jeu de paramètres ne permet pas de représenter la totalité des résultats. Il est possible que l'augmentation du nombre de sites permette d'atteindre cet objectif mais ce serait au prix d'une augmentation de la complexité du modèle.

¹ HEPT : Hauteur Equivalent à un Plateau Théorique, cette notion permet de représenter la déviation du système réel par rapport à l'hypothèse de l'équilibre local. La HEPT est la hauteur de colonne pour laquelle l'équilibre local est effectivement atteint. Dans une représentation discontinue de la colonne telle que celle que nous avons adoptée pour la modélisation, le nombre d'étages théoriques correspond au J et leur hauteur se déduit donc de la hauteur de la colonne (Helfferich, 1995).

- La loi de Fick permet également une représentation très fidèle des résultats expérimentaux (Figure 50). Elle présente l'avantage de ne nécessiter l'ajustement que de trois paramètres. Avec une optimisation libre, on obtient une augmentation de la fraction de phase mobile (diminution de K') lorsque le débit diminue, le moment d'ordre 1 restant constant. Le temps de diffusion interne est de l'ordre de grandeur du temps de passage dans la phase mobile.

Tableau 27. Résultats de l'ajustement du temps de transfert du modèle de cinétique du premier ordre pour les courbes de DTS.

Classe	J	t_m (V/Vlit)	K'	t_m (min) aux différents débits (V/V/h)		
				1	5	20
C1	21	0,619	0,104	0	7,18	3,94
C2	32	0,593	0,193	0	3,03	1,53
C3	56	0,678	0,168	2,29	1,47	0,865
Globale	27	0,541	0,235	8,34	8,39	1,89

Tableau 28. Résultats de l'ajustement des temps de transfert du modèle de cinétique à deux sites en parallèle en égale proportion pour les courbes de DTS.

Classe	J	t_m (V/Vlit)	K'	t_1 et t_2 (min) aux différents débits (V/V/h)					
				1		5		20	
C1	21	0,588	0,164	0,00	$2,28 \cdot 10^{-3}$	0,00	8,80	3,14	3,21
C2	32	0,590	0,200	0,00	$1,97 \cdot 10^{-4}$	0,352	10,6	0,838	2,64
C3	56	0,667	0,188	0,00	6,05	0,336	2,83	0,561	1,24
Globale	27	0,518	0,290	0,00	20,9	2,00	31,4	0,612	5,53

Tableau 29. Résultats de l'ajustement du temps de diffusion interne pour les courbes de DTS de la granulométrie globale.

Débit (V/V/h)	J	t_m (min)	ε_m	K'	t_i (min)	t_m/t_i
1	27	35,9	0,598	0,173	35,4	1,01
5	27	6,38	0,531	0,206	5,00	1,28
20	27	1,50	0,500	0,300	1,50	1,00

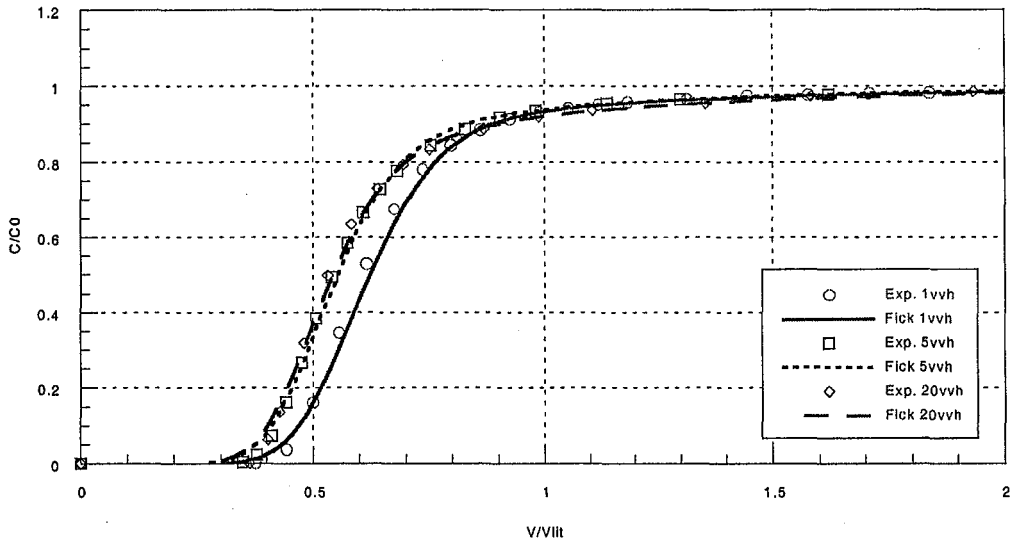


Figure 50. Modélisation des DTS de la granulométrie globale avec le modèle de la loi de Fick dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 29.

Parmi les trois modèles testés, celui de la diffusion interne suivant la loi de Fick apparaît comme le plus prometteur. Cependant, l'optimisation libre fait apparaître une influence du débit sur la distribution du fluide entre les zones mobile et immobile (variation de K') ce qui entraîne automatiquement une variation des temps de transfert. Ceci peut être interprété par l'existence d'un débit de recirculation dans les pores (Figure 51a). Par contre, si on fait l'hypothèse que le débit n'influe pas sur la distribution du fluide seul le transfert de matière intervient et un seul jeu de paramètres t_m , K' et t_i doit permettre de représenter les courbes obtenues pour tous les débits (Figure 51b). Cette seconde hypothèse a été testée sur nos résultats expérimentaux, pour les quatre granulométries.

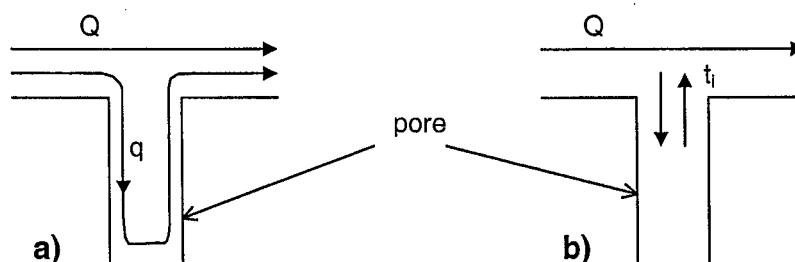


Figure 51. Représentation schématisée du transport de soluté dans les pores. a) existence d'un débit de recirculation et b) transfert interne seul.

Tout d'abord, afin d'éliminer les biais introduits par les erreurs expérimentales les courbes ont été renormées : le moment d'ordre 1 de toutes les DTS a été ramené à 0,688, 0,708, 0,792 et 0,688 respectivement pour les granulométries C1, C2, C3 et globale.

On a estimé le jeu de paramètres choisi constant sur l'expérience réalisée au débit le plus rapide (20 V/V/h). On considère en effet que c'est à ce débit que l'évaluation de la porosité externe est la plus juste. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 30 et deux des courbes correspondantes sur les Figures 52 et 53. On constate que l'ajustement des courbes n'est pas très bon pour la granulométrie globale mais assez satisfaisant pour la C2. Pour les granulométries C1 et C3 (non représentées ici) l'ajustement donne les bonnes tendances mais on observe encore un décalage entre courbes expérimentales et modélisées en particulier pour C1.

Tableau 30. Jeu de paramètres unique pour modéliser les DTS par la loi de Fick

Classe	J	t_m (V/Vlit)	K'	t_i (min)
C1	21	0,550	0,251	2,0
C2	32	0,567	0,249	1,5
C3	56	0,567	0,398	0,4
Globale	27	0,500	0,376	2,5

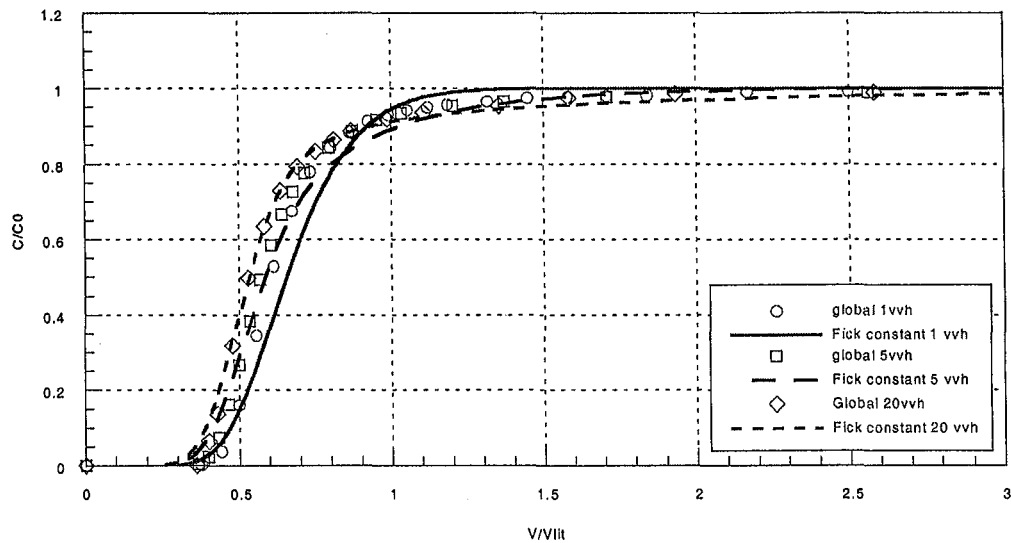


Figure 52. Modélisation des DTS de la granulométrie globale avec le modèle de la loi de Fick dont les paramètres sont dans le Tableau 30.

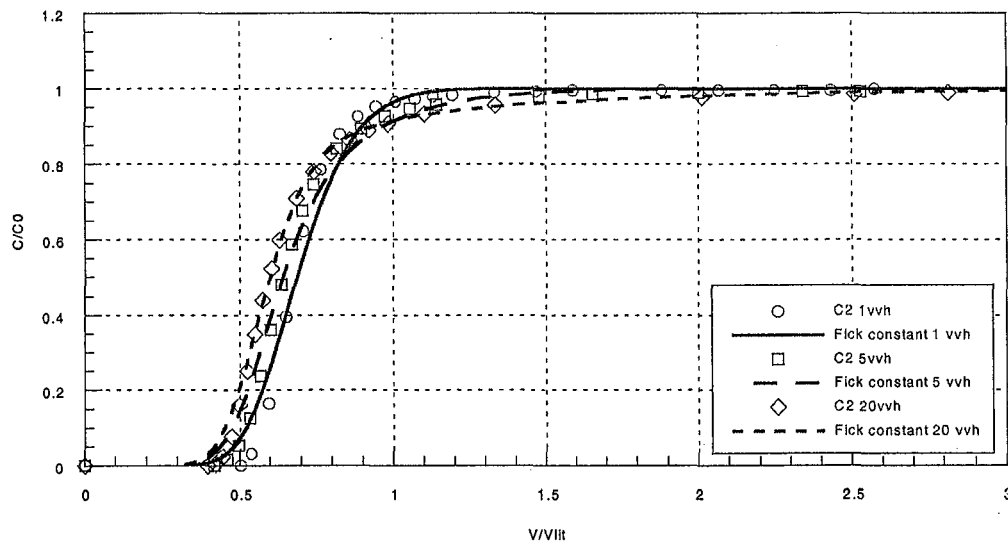


Figure 53. Modélisation des DTS de la granulométrie C2 avec le modèle de la loi de Fick dont les paramètres sont dans le Tableau 30.

Le temps de transfert de diffusion interne permet d'évaluer le coefficient de diffusion apparente (Sardin *et al.*, 1991) qui dans le cas d'un grain sphérique suit l'équation :

$$t_i = \frac{r_p^2}{15D} \quad (78)$$

Comme les expériences sont celles d'un traceur, le facteur de capacité α vaut 1 et le coefficient de diffusion effectif, D_e , est égal à D . D'après cette équation, le coefficient de diffusion effectif étant une constante, le temps de transfert caractéristique dépend de la taille des particules. La détermination d'un temps de transfert unique sera donc d'autant plus facile que la classe granulométrique sera resserrée, ce qui peut expliquer la moins bonne représentation obtenue sur la classe globale.

Les valeurs données par les paramètres d'optimisation sont reportées dans le Tableau 31. Mis à part C1, on obtient des coefficients de diffusion voisins de l'ordre de $4 \text{ à } 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ quelle que soit la granulométrie, ce qui confirme la pertinence du choix du modèle.

Il faut cependant se méfier des valeurs obtenues lors de ces modélisations. Le choix du jeu de paramètre initial a été effectué en essayant de représenter au mieux une courbe expérimentale. Or, Villiermaux et Antoine (1978) ont montré qu'il existe une infinité de couple (t_m , K' , t_i) conduisant à une représentation acceptable et le jeu de paramètres proposé en est un parmi d'autres.

Les expériences en réacteur fermé ainsi que les expériences réactives en colonne vont nous permettre d'affiner ces premiers résultats et de confirmer ou non les valeurs choisies.

Tableau 31. Coefficients de diffusion associés aux temps de transfert obtenus par le modèle de Fick

Granulométrie	r_p (μm)	t_i (min)	$D = D_e$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Globale	300	2,5	$4,0 \cdot 10^{-11}$
C1	377,5	2,0	$7,9 \cdot 10^{-11}$
C2	252,5	1,5	$4,7 \cdot 10^{-11}$
C3	141,25	0,4	$5,5 \cdot 10^{-11}$

1.2.2. Structure du milieu poreux

Les analyses de microscopie, d'adsorption d'azote et de traçage apportent chacune des informations qualitatives et quantitatives sur la structure du milieu poreux dont nous allons faire ici la synthèse :

- L'existence d'un porosité interne est démontrée puisque le volume poreux est supérieur à 0,4 (traçage) et que la surface spécifique est de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (supérieure à la surface externe de l'ordre de $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour un d_p de $600 \mu\text{m}$).
- La porosité totale de la granulométrie globale a été évaluée à 0,688. Ceci conduit à une porosité interne de 0,48 ou 0,38 selon que l'on prend une porosité externe égale à 0,4 (empilement de billes sphériques) ou à 0,5 (modèle de Fick).
- Les pores sont eux-mêmes répartis entre différentes échelles : microporosité ($d_p < 2 \text{ nm}$, $V \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), mésoporosité ($d_p \approx 4 \text{ nm}$, $V \approx 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), macroporosité (d_p de l'ordre de quelques μm ou centaines de nm).

La répartition spatiale de ces porosités est difficile à déterminer. Si on se base sur les résultats du modèle de Fick ($\varepsilon_m=0,500$ et $K'=0,376$), la porosité interne est de 0,38 ce qui correspond à un volume d'environ $102 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Les micro et mésoporosités ne représentent qu'une toute petite partie du volume poreux du solide (8 % environ) et ne peuvent à elles seules justifier cette zone immobile ; une partie de la macroporosité doit donc en faire partie. Soit cette macroporosité correspond à une taille de pores intermédiaire entre celle visualisée sur les photographies MEB et la mésoporosité quantifiée, soit il s'agit d'une macroporosité dont l'accès est contrôlé par une porosité plus faible. Il est difficile de trancher avec les informations dont nous disposons et les deux phénomènes peuvent être associés. La porosité de l'adsorbant apparaît donc comme un réseau complexe où des porosités allant de la dizaine de μm au nm sont associées.

1.3. Mesure des conductances de transfert de matière

Dans cette partie est présentée la détermination des conductances de transfert de matière par des expériences en réacteur fermé. La mise en contact fluide – solide est assez différente entre les expériences en réacteur fermé et celles en lit fixe. L'interprétation des résultats obtenus en réacteur fermé repose sur des hypothèses restrictives qui peuvent conduire à des valeurs assez différentes de celles obtenues par modélisation des expériences en colonne. Toutefois l'intérêt de cette mesure est d'évaluer rapidement l'ordre de grandeur de ces conductances.

1.3.1. Protocole et résultats expérimentaux

La cinétique d'adsorption de l'arséniate sur le sable S1 a été déterminée en réacteur fermé. 2 g de sable S1 (classe C2) et 100 mL d'une solution d'arséniate à 50 mg L^{-1} ($0,67 \text{ mmol L}^{-1}$) ont été mis en contact sur une durée allant de 5 minutes à 72 h. La courbe de la quantité adsorbée en fonction du temps est donnée sur la Figure 54.

On peut distinguer deux régimes. Pendant la première heure, a lieu une adsorption rapide qui permet de fixer environ 50 % de la quantité d'équilibre. Au-delà, l'adsorption est beaucoup plus lente et il faut attendre 48 h pour atteindre l'équilibre.

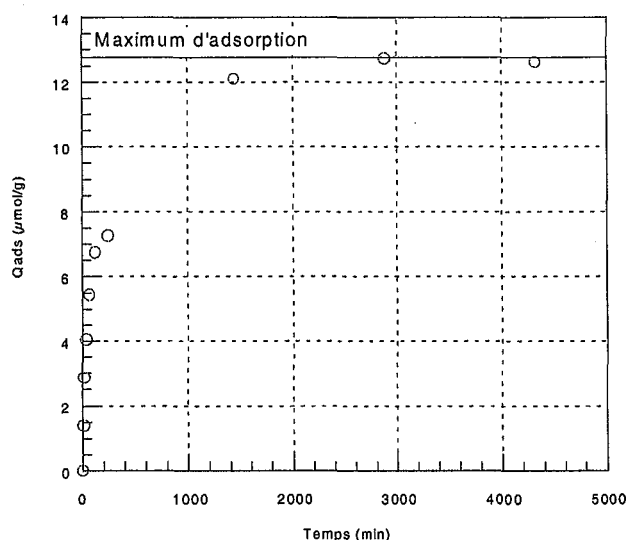


Figure 54. Cinétique d'adsorption d'arséniate sur le sable S1 ($[\text{As}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 100 \text{ mL}$, $M = 2 \text{ g}$)

1.3.2. Détermination des conductances de transfert

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les coefficients de diffusion à partir des cinétiques d'adsorption en réacteur fermé. Nous avons choisi de confronter celle de Graham et Fook (1982) et celle présentée par Helfferich (1995) qui utilise l'estimation de la solution de la seconde loi de Fick par Vermeulen (1953). Dans les deux cas on se place sous l'hypothèse simplificatrice de la solution de volume infini, ce qui revient à supposer une faible variation de la concentration du soluté en solution, et on définit $\Phi(t)$, comme étant la fraction adsorbée atteinte par rapport à l'équilibre au bout d'un temps t de contact solide-solution.

Graham et Fook (1982) représentent la diffusion interne et la diffusion externe par une loi du premier ordre. Ils considèrent que le transfert externe est prépondérant aux temps de contact très courts alors que le transfert interne devient limitant lorsque le temps de contact augmente (Figure 55a).

- Pour les temps de contact courts où la limitation par le transfert externe est prépondérante :

$$\ln(1-\Phi(t)) = \frac{-3k_f M}{r_p \rho_a V} t \quad (79)$$

- Pour des temps de contact longs où le transfert interne est limitant :

$$\ln(1-\Phi(t)) = \frac{-3k_i}{r_p} t \quad (80)$$

Bien que sujette à caution, cette hypothèse nous conduit à évaluer un temps de transfert externe sur les 100 premières minutes de temps de contact et un temps de transfert interne au-delà. Les valeurs des temps caractéristiques de transfert externe et interne, τ_e et τ_i , ainsi déterminées sont respectivement de **96** et **576** minutes. Le calcul du coefficient de transfert externe par une corrélation classique telle que celle de Kataoka (1972) (équation 44), donne une valeur de l'ordre de $1 \text{ à } 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ pour k_f soit environ 5 à 13 minutes pour τ_e . La valeur de τ_e expérimentale est donc très peu réaliste. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de limitation externe et que par conséquent ce mode de représentation n'a que peu d'intérêt.

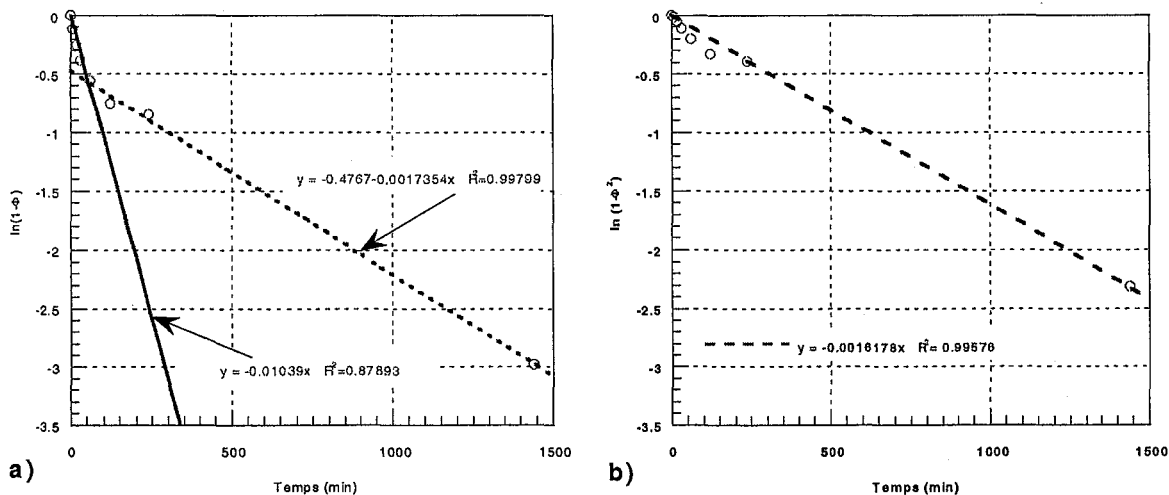


Figure 55. Exploitation de la cinétique d'adsorption d'une solution à 50 mg L^{-1} d'arsenic.
a) Méthode de Graham et Fook et b) Approximation de Vermeulen.

Les travaux rapportés par Helfferich (1995) distinguent les deux cinétiques de transfert par deux représentations différentes :

- Si le **transfert externe** est prépondérant, on a alors la relation :

$$\ln(1-\Phi(t)) = \frac{-t}{\tau_e} \quad (81)$$

$$\tau_e = \frac{r_p \alpha}{3k_f} \quad (82)$$

- Lorsque c'est le **transfert interne** qui est limitant, l'estimation de la solution de la seconde loi de Fick par Vermeulen (1953) donne :

$$\ln(1-\Phi(t)^2) = \frac{-t}{\tau_i} \quad (83)$$

$$\tau_i = \frac{r_p^2}{\pi^2 D} \quad (84)$$

où τ_e et τ_i sont les temps caractéristiques de transfert externe et interne, r_p est le rayon des grains de l'adsorbant (ici r_p est pris comme la moyenne des valeurs extrêmes de la classe C2, c'est-à-dire 252,5 μm), α est le facteur de capacité, k_f est le coefficient du transfert externe (m s^{-1}) et D , le coefficient de diffusion interne apparent ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) (Chapitre 2).

Cette méthode appliquée sur les résultats obtenus pour l'adsorption de 100 mL d'une solution d'arsenic 50 mg L^{-1} sur 2 g de sable S1 (classe C2) est présentée sur la Figure 55b. Quelle que soit la courbe représentée, ce n'est pas rigoureusement une droite mais la courbe $\ln(1-\Phi^2) = f(t)$ s'en rapproche le plus. Ceci indique que le transfert de matière est principalement contrôlé par la diffusion interne avec un temps caractéristique évalué à **618 min**. Les conditions expérimentales nous permettent d'évaluer α à 95, ainsi avec ce temps caractéristique de transfert interne on obtient :

- $D = 7,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
- $D_e = 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$.

En supposant une porosité de remplissage de 0,4, la porosité interne du grain est évaluée à 0,45 ; D_m a été calculé égal à $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ et τ , facteur de tortuosité, est généralement compris entre 2 et 10. D'après l'équation (50), nous pouvons donc évaluer une valeur de D_e comprise entre $2 \cdot 10^{-11}$ et $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. La valeur expérimentale trouvée témoigne donc d'un système ayant un coefficient de tortuosité de l'ordre de 3.

Le fonctionnement en lit fixe s'effectue généralement avec un temps de passage en fût vide de l'ordre de 10 minutes, soit un temps de contact réel de 7 minutes environ. On peut d'ores et déjà prévoir que les conditions de débit utilisées nous placent en très forte limitation cinétique de transfert interne.

1.4. Influence du débit et de la granulométrie sur l'adsorption d'arsenic en lit fixe

1.4.1. Protocole

Il s'agit du même protocole que pour les expériences de traçage, mais cette fois-ci, la colonne est alimentée par un échelon d'arséniate de sodium 0,67 mM (50 mg L^{-1}) dans un fond de NaCl 0,001 M, pH 7,5.

1.4.2. Résultats

Les capacités calculées pour l'ensemble des expériences sont rassemblées dans le Tableau 32. La réactivité de la solution injectée permet de retrouver les tendances observées pour les DTS mais en les amplifiant.

- Pour une granulométrie donnée, la diminution du débit permet un gain de capacité. La courbe de percée est retardée et sa traînée moins importante (Figure 56).
- A débit constant, la diminution de taille des particules favorise également l'adsorption (Figure 57).

Ces observations mettent clairement en évidence l'existence de limitations cinétiques que nous tenterons d'expliquer et quantifier par la modélisation.

Tableau 32. Capacités obtenues pour les différentes expériences réactives à débits et granulométries variables

Classe granulométrique	Débit (V/V/h)	Capacité ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
C1	1	2,17
	5	1,51
	20	0,91
C2	1	3,25
	5	2,28
	20	1,67
C3	1	5,66
	5	4,58
	20	3,46
globale	1	2,42
	5	1,87
	20	1,41
	80	0,61

Pour la classe C2 aux trois débits étudiés, les percées ne se rejoignent que dans la traînée, contrairement aux courbes de DTS où l'intersection se situait à $C/C_0=0,8$ (Figure 56). Ceci peut expliquer les différences de capacités calculées. En effet, la théorie voudrait que la capacité soit indépendante du débit. Mais il se peut que les traînées soient telles qu'il soit difficile de discerner d'éventuelles différences de concentrations au voisinage de $C/C_0=1$. La capacité dans cette région de la courbe n'est peut-être pas évaluée avec exactitude. Les écarts de capacité semblent néanmoins trop importants pour cette seule explication.

Les courbes de percée obtenues avec les deux granulométries les plus élevées C1 et C2 sont relativement proches et encadrent la courbe de la granulométrie globale (Figure 57). Par contre, la plus petite classe, C3, donne lieu à une percée plus retardée, exactement comme lors des traçages, ce qui traduit une capacité beaucoup plus grande. Ceci confirme que le broyage a joué un rôle important. Le gain de capacité peut ainsi provenir de l'augmentation de la porosité et de l'accessibilité aux sites réactifs due à cette opération. Le broyage a également entraîné la création de beaucoup de fines, qui restées à la surface du grain ont pu en augmenter la réactivité.

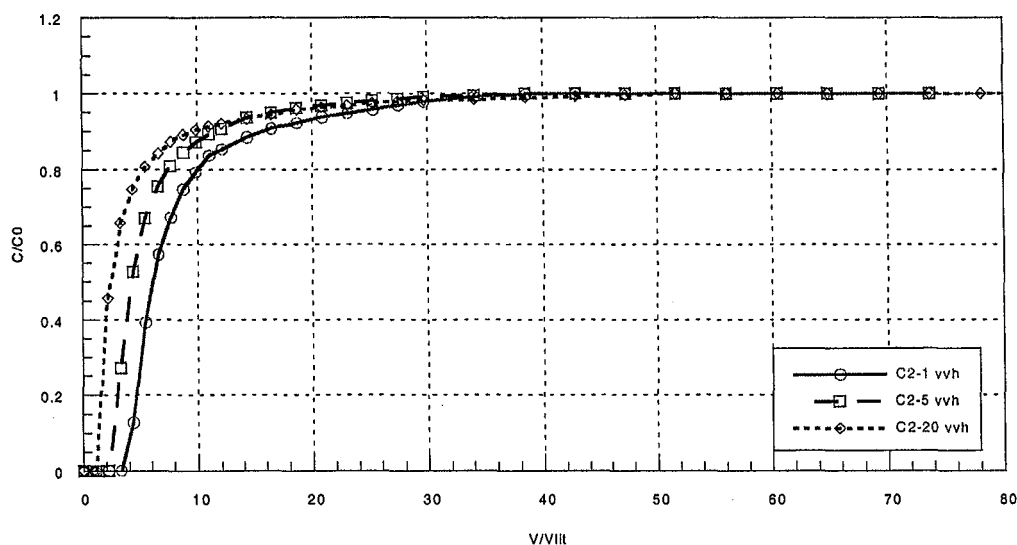


Figure 56. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour trois débits sur la classe C2 du sable S1

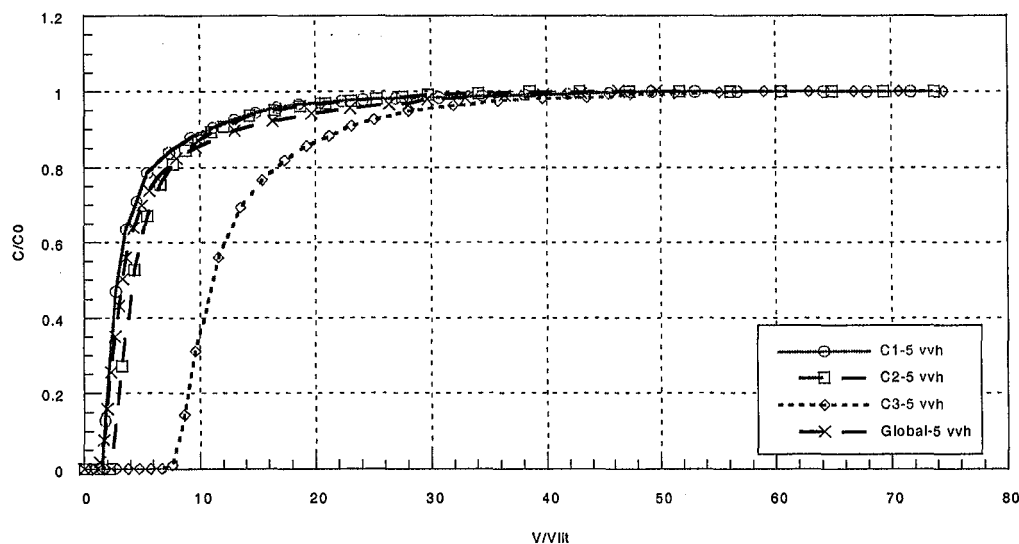


Figure 57. Courbes de percée d'une solution d'arsenic 0,67 mM sur une colonne de 5 mL pour quatre granulométries à un débit de 5 V/V/h

On peut rechercher des lois empiriques permettant de relier débit, capacité et granulométrie. Aucune loi simple ne permet de relier débit et capacité pour une granulométrie donnée, par contre pour les trois principaux débits étudiés on trouve une loi linéaire entre capacité et inverse du carré du diamètre de particule (Figure 58).

En effet, quel que soit le débit que nous avons utilisé le temps de contact est toujours nettement inférieur au temps caractéristique de transfert interne. Pour toutes les percées, l'adsorption de l'arsenic est donc fortement limitée par la diffusion interne et la profondeur de pénétration du soluté dans le grain. La capacité mesurée correspond donc à la capacité du volume d'adsorbant exploré. La distance parcourue dans le grain est inversement proportionnelle au temps de transfert interne lui-même proportionnel au d_p^2 .

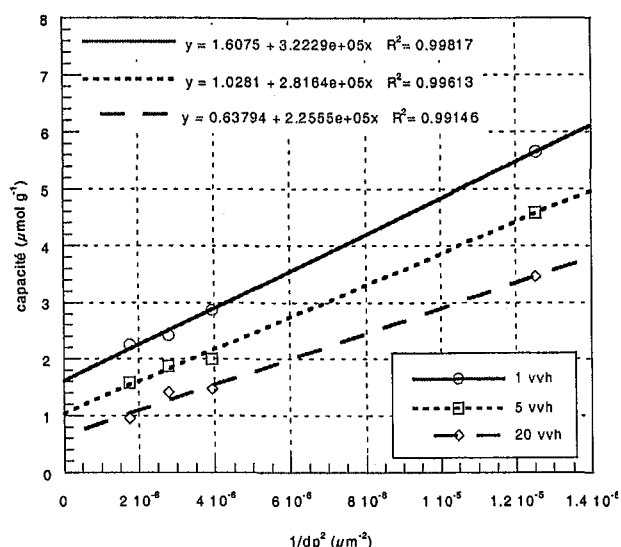


Figure 58. Evolution de la capacité en fonction du diamètre moyen de particule de l'adsorbant.

1.5. Modélisation de l'adsorption d'arsenic en présence de limitations cinétiques

L'hydrodynamique a été modélisée avec le code Chromato qui utilise une représentation discrète du milieu. Nos expériences d'adsorption d'arsenic ayant été réalisées dans le domaine non-linéaire, il est nécessaire de les modéliser en utilisant un autre code de calcul. L'hydrodynamique est alors représentée par un modèle continu pour lequel seul le volume poreux sera réutilisé.

1.5.1. Méthode

Le code de calcul KTC (Chue, 1991) présenté au chapitre 2, a été utilisé pour représenter les courbes de percée d'arsenic. L'équilibre d'adsorption est représenté par l'isotherme de Langmuir monoconstituant déterminée au chapitre 4. On a procédé de la manière suivante :

1. Les coefficients de transfert de matière externe et de diffusion interne ont été ajustés sur une courbe de percée d'arsenic 0,67 mM sur le sable S1. Le phénomène de transfert limitant a ainsi été déterminé.
2. Les coefficients ont été testés sur des percées de faibles concentrations (0,47 et 1,34 μM) puis ont été ajustés pour représenter au mieux les données expérimentales.
3. L'influence du débit et de la granulométrie ont été évalués sur le modèle de base déterminé au 1. afin de juger de sa pertinence par comparaison avec nos propres observations expérimentales. Ces résultats sont présentés au paragraphe 4).

1.5.2. Résultats

1) Identification de la cinétique limitante et ajustement du paramètre du modèle

La Figure 59 permet de comparer la courbe de percée expérimentale d'arsenic choisie (sable S1, granulométrie globale, débit 5 V/V/h) et la courbe calculée à l'aide du modèle à partir des données suivantes (présentées ici avec le nom et l'unité utilisés dans le programme) :

- C_0 (mg L⁻¹) concentration d'entrée : 50
- porosité « externe », il s'agit en fait de la porosité totale (-) : 0,69
- hauteur de la colonne (cm) : 6,366
- masse du support charge (g) : 9,35
- densité apparente (g L⁻¹) : 6032
- rayon de particule (cm) : 0,0300
- débit d'alimentation (mL min⁻¹) : 0,4167
- coefficient de diffusion moléculaire pour l'espèce HAsO_4^{2-} (cm² s⁻¹) : $4,4 \cdot 10^{-6}$
- coefficient diffusion dans le solide (cm² s⁻¹) : $1,0 \cdot 10^{-10}$
- diamètre de la colonne (cm) : 1
- Péclet axial de grain : 0,5
- k_f déterminé par l'expérience (cm s⁻¹) : 0,001
- $q_{\max}$, quantité maximale adsorbable sur le 1^{er} site (mg g⁻¹) : 0,172
- K_L coefficient de l'isotherme LANGMUIR en (L mg⁻¹) : 7,54

Ce modèle permet de représenter très fidèlement les résultats expérimentaux et d'identifier la cinétique limitante.

Des calculs préliminaires effectués pour différentes valeurs des constantes de transfert externe et interne (non présentés ici) montrent que la percée n'est pas limitée par le transfert externe. En effet, une faible conductance de transfert externe donne des formes de courbes très différentes des courbes expérimentales : percée au V_p avec un très fort étalement voire un palier intermédiaire. Par conséquent pour le présent calcul, on fixe k_f à une valeur suffisamment élevée de sorte que le transfert externe n'intervienne pas. On peut choisir par exemple $k_f = 0,001 \text{ cm s}^{-1}$.

Par contre, la courbe calculée est très sensible au coefficient de diffusion interne dans le solide qui est ajusté à une valeur très faible de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Figure 59). Le phénomène est donc très clairement limité par le transfert interne dans le solide et par lui seul.

Le modèle est d'autant plus satisfaisant qu'il ne nécessite l'ajustement que de cet unique paramètre. Tous les autres sont donnés par les conditions expérimentales (masse de solide, volume du lit, taille de la colonne, débit, granulométrie), l'exploitation de la DTS (volume poreux, Peclet), et l'équation de l'isotherme d'adsorption monoconstituant de l'arsenic.

La valeur de D de $1,0 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ déterminée ici conduit à une valeur de D_e de $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($\alpha=11$), valeur de l'ordre de grandeur de celle déterminée avec les expériences en réacteur fermé.

Ces ordres de grandeurs sont à rapprocher de ceux obtenus par Fargues (1993) pour la diffusion de protéines dans des résines échangeuses d'ions. On pouvait alors penser que la diffusion était fortement freinée par la taille des molécules. Dans notre cas, l'explication serait plutôt liée à la structure complexe du solide (forte tortuosité).

Lin et Wu (2001) ont également obtenu des valeurs de coefficients de diffusion effectifs analogues pour la diffusion de l'arséniate dans des grains d'alumine activée : $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour des diamètres de particule de 104 à 177 μm .

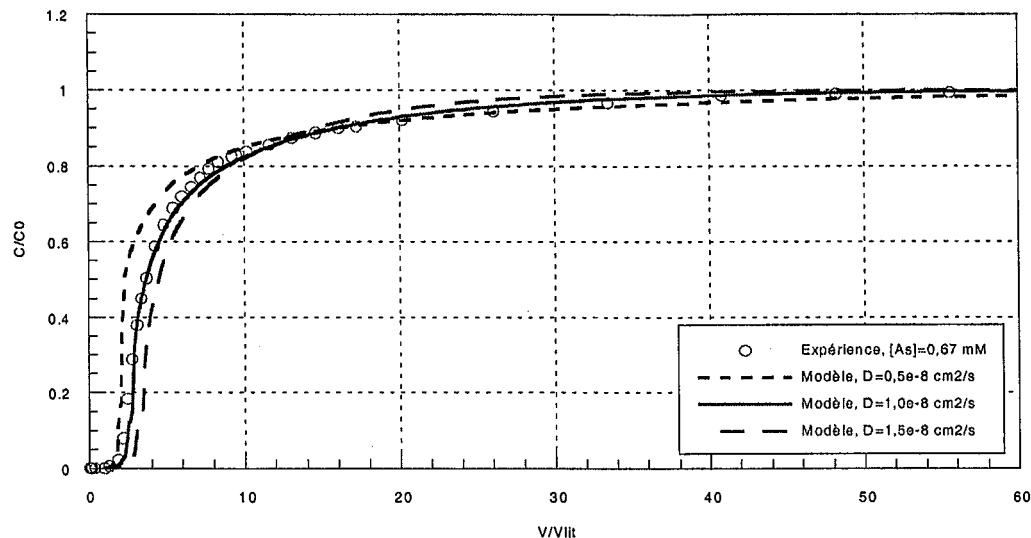


Figure 59. Modélisation de la percée d'arsenic à 0,67 mM (50 mg L^{-1}) sur le sable S1 à 5 V/V/h, influence du paramètre D.

2) Modélisation de la percée dans le domaine des très faibles concentrations

Des résultats de percées obtenues pour de très faibles concentrations en arsenic ont également été modélisés avec succès en utilisant ce modèle.

Les résultats expérimentaux de la Figure 60, fournis par nos partenaires industriels, ont été obtenus sur une colonne à l'échelle pilote, alimentée par une eau contenant $0,47 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($35 \mu\text{g L}^{-1}$) en As, à pH 7,12. L'expérience n'a pas été suivie tout à fait dans les mêmes conditions qu'en laboratoire, ce qui explique la dispersion des points. Ceux de la Figure 61 proviennent d'une expérience en laboratoire dont les conditions ont pu être plus aisément contrôlées : eau A dopée à $1,34 \mu\text{M}$ ($100 \mu\text{g L}^{-1}$), pH = 7,5. Ainsi, la première série donne plutôt des tendances alors que la seconde est plus précise.

Si on reprend le coefficient de diffusion effectif déterminé sur la percée à 0,67 mM, on obtient comme coefficients de diffusion apparents pour les concentrations 0,47 et $1,34 \mu\text{M}$ respectivement $3,4 \cdot 10^{-15}$ et $4,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs conduisent à une représentation assez éloignée des résultats expérimentaux, en particulier pour la concentration la plus faible (Figures 60 et 61).

Lorsque l'on ajuste le coefficient de diffusion aux résultats expérimentaux, les valeurs de D obtenues sont respectivement de $2 \cdot 10^{-14}$ et $1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations 0,47 et $1,34 \mu\text{M}$, ce qui conduit à des D_e de $2,3 \cdot 10^{-11}$ et $6,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. On retrouve l'ordre de grandeur obtenu avec les expériences à plus fortes concentrations que ce soit en réacteur fermé ou en colonne.

Il semble donc possible d'extrapoler aux concentrations les plus faibles les résultats obtenus à de fortes concentrations. Le coefficient de diffusion effectif, D_e , est déterminé sur la percée à forte concentration et le facteur de capacité, α , est calculé à partir de l'isotherme.

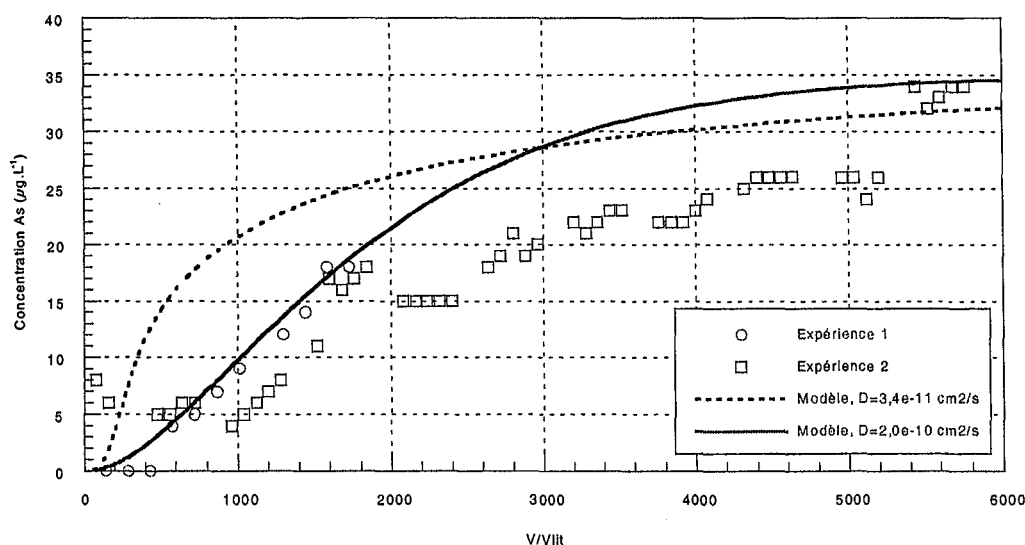


Figure 60. Modélisation de la percée d'arsenic à $0,47 \mu\text{M}$ ($35 \mu\text{g L}^{-1}$) sur le sable S1 à 5 V/V/h

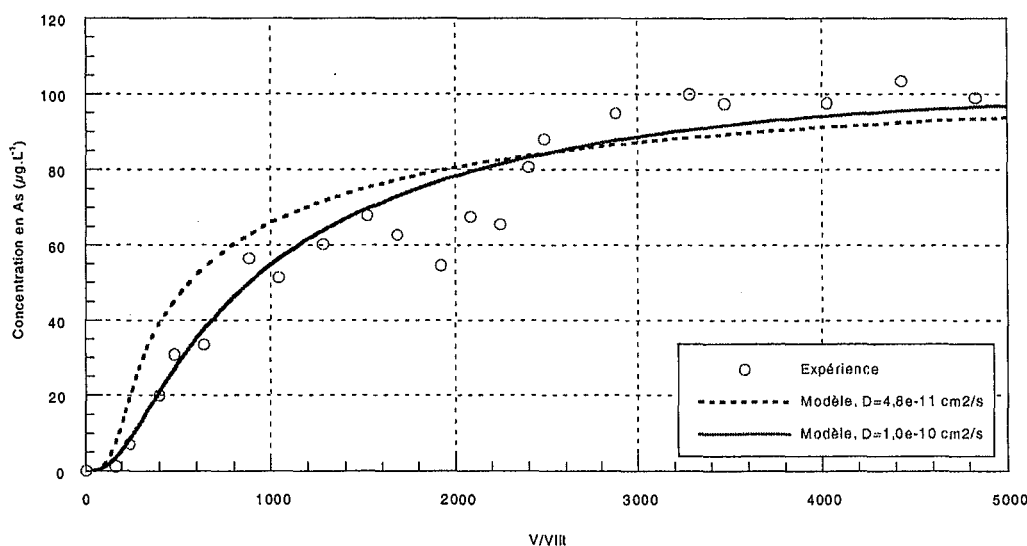


Figure 61. Modélisation de la percée d'arsenic à $1,34 \mu\text{M}$ ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) sur le sable S1 à 5 V/V/h

3) Peut-on tirer des DTS les coefficients de diffusion utilisables pour les systèmes réactifs ?

Comme on l'a vu au §1.2, les DTS peuvent être elles aussi parfaitement représentées par un modèle de diffusion interne (loi de Fick). La modélisation de l'ensemble des DTS avec la loi de Fick conduit à un D_e de $4 \text{ à } 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre que celles déterminées sur les systèmes réactifs mais on observe toutefois une certaine disparité en fonction des expériences (Tableau 33). La mesure de la DTS semble donc être un bon moyen pour obtenir un ordre de grandeur du coefficient de diffusion. Toutefois comme on l'a vu, la solution n'est pas unique et une certaine incertitude demeure sur la valeur obtenue quelle que soit l'expérience choisie.

De plus, les expériences en colonne sont très fortement limitées par la diffusion interne, ce qui rend la notion de capacité et donc la valeur de α dépendante du débit. Les calculs

présentés ici ont été effectués avec les données de modélisation et de capacité obtenues à un débit de 5 V/V/h qu'il faudrait confirmer à d'autres débits.

Tableau 33. Détermination des coefficients de diffusion interne par différentes méthodes

Expérience	D ou D_a ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	α	D_e ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
DTS	$4,0 \cdot 10^{-11}$	1	4 à $5 \cdot 10^{-11}$
Réacteur fermé, $C_i=50 \text{ mg L}^{-1}$	$7,5 \cdot 10^{-13}$	95	$7,2 \cdot 10^{-11}$
Percée, $C_0=0,67 \text{ mM}$, 5 V/V/h	$1,0 \cdot 10^{-12}$	11	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Percée, $C_0=0,47 \mu\text{M}$, 5 V/V/h	$2,0 \cdot 10^{-14}$	3202	$6,4 \cdot 10^{-11}$
Percée, $C_0=1,34 \mu\text{M}$, 5 V/V/h	$1,0 \cdot 10^{-14}$	2311	$2,3 \cdot 10^{-11}$

4) Le modèle peut-il représenter l'influence du débit et de la granulométrie sur la cinétique ?

La représentation des courbes de percées expérimentales nous a permis de mettre en évidence la prépondérance du transfert interne comme phénomène gouvernant l'adsorption de l'arsenic en lit fixe. Nous nous proposons ici de vérifier qu'un tel phénomène permet effectivement d'expliquer les évolutions de percées observées lors de la variation du débit et de la granulométrie.

La Figure 62 présente les courbes calculées d'une percée d'arsenic 0,67 mM avec un coefficient de diffusion interne de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (obtenu pour un débit de 5 V/V/h) pour trois débits différents. On obtient des courbes de plus en plus retardées lorsque le débit diminue et dont la traînée diminue. Ceci est en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux présentés. Cependant, le modèle conformément à l'isotherme introduite, modifie les courbes de façon à conserver la même capacité quel que soit le débit, ce qui n'est pas vérifié expérimentalement. Pour les débits les plus élevés, on peut expliquer la différence de capacité par une erreur sur l'estimation de la traînée mais pour le débit le plus faible la forme de la courbe est mal représentée car trop redressée.

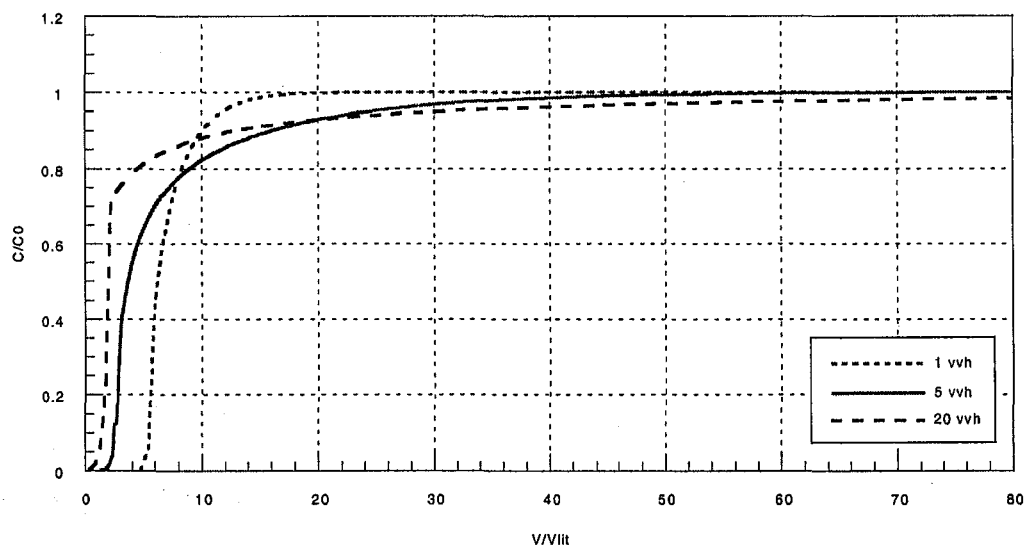


Figure 62. Modélisation de l'influence du débit sur une percée d'arsenic 0,67 mM sur le sable S1

Le même travail a été effectué sur la granulométrie. La Figure 63 présente les courbes de percées modélisées d'un échelon d'arsenic 0,67 mM sur du sable S1 pour trois granulométries différentes réparties autour de la granulométrie moyenne réelle 600 μm . On

observe qu'une diminution de la granulométrie retarde la percée et diminue la traînée. Ceci représente correctement les tendances observées expérimentalement. Cependant, l'augmentation de capacité lors de la diminution de la taille des particules ne peut être représentée. Un phénomène supplémentaire entre donc en jeu lors de la fragmentation des particules qui provoque la libération d'un autre domaine de réactivité.

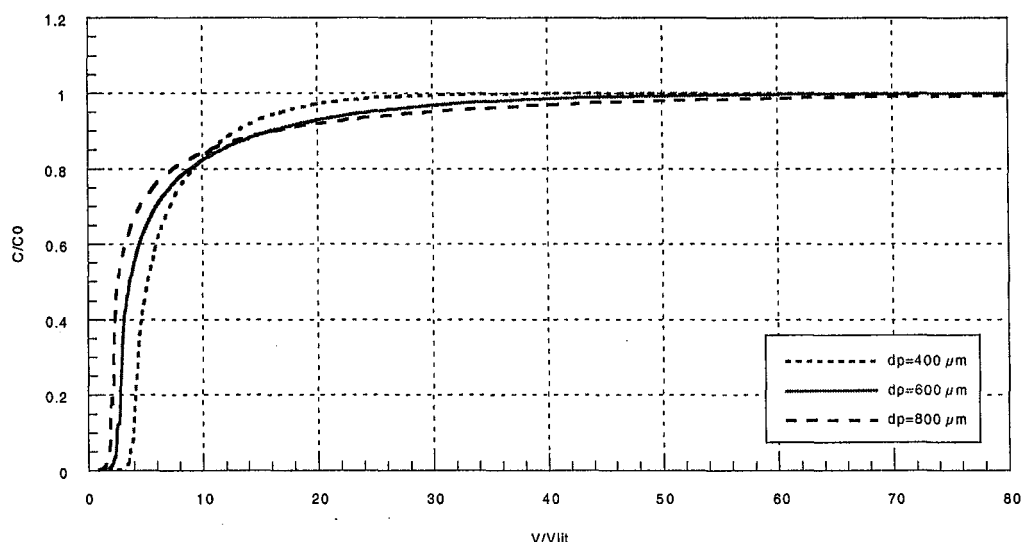


Figure 63. Modélisation de l'influence de la granulométrie sur une percée d'arsenic 0,67 mM sur le sable S1

1.6. Conclusion

L'étude de l'hydrodynamique et de la cinétique a amené les résultats suivant :

- L'adsorption de l'arsenic est fortement limitée par le transfert de matière par diffusion interne dans le grain,
- Les coefficients de diffusion apparents obtenus expérimentalement ou par la modélisation sont de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations de 50 mg L^{-1} et de $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour les concentrations plus faibles de 30 à 100 µg L^{-1} , ces valeurs conduisent à un ordre de grandeur du coefficient de diffusion effectif de 1 à $7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,
- La capacité utile est améliorée par de faibles débits et taille de particule pour lesquels la pénétration dans le grain est plus importante.

La diminution de la granulométrie de l'adsorbant n'est pas envisageable industriellement car elle entraînerait un surcoût de l'adsorbant et une possible augmentation de perte de charge. La modification du débit semble plus réalisable. A l'aide de la modélisation, il est possible d'optimiser le temps de séjour soit en augmentant le débit pour accroître la production soit en diminuant la taille d'installations futures. Dans cette optique quelques calculs ont été menés sur la percée modélisée à 100 µg L^{-1} . Nous avons déterminé le point de percée à 10 µg L^{-1} obtenu pour cette percée à différents débits (Figure 64). Il apparaît que le point de percée est d'autant plus retardé que le débit est faible (Figure 64b), mais la production chute alors fortement (Figure 64a). Le dimensionnement d'une installation nécessite le compromis de ces deux notions. Connaissant la production requise, la taille optimale de l'installation est obtenue en minimisant le coût total du procédé qui est la somme de l'investissement (proportionnel à la taille) et du fonctionnement, principalement lié au

nombre de régénérations, qui dépend du point de percée. La modélisation devient ici un outil technico-économique potentiel.

Le modèle auquel nous sommes arrivés restitue la forme des courbes de percée pour une concentration en As, mais la valeur du coefficient varie suivant les expériences, tout en restant du même ordre de grandeur. Ce modèle pourrait donc être amélioré afin de rendre compte plus fidèlement des évolutions quantitatives liées au débit et à la granulométrie.

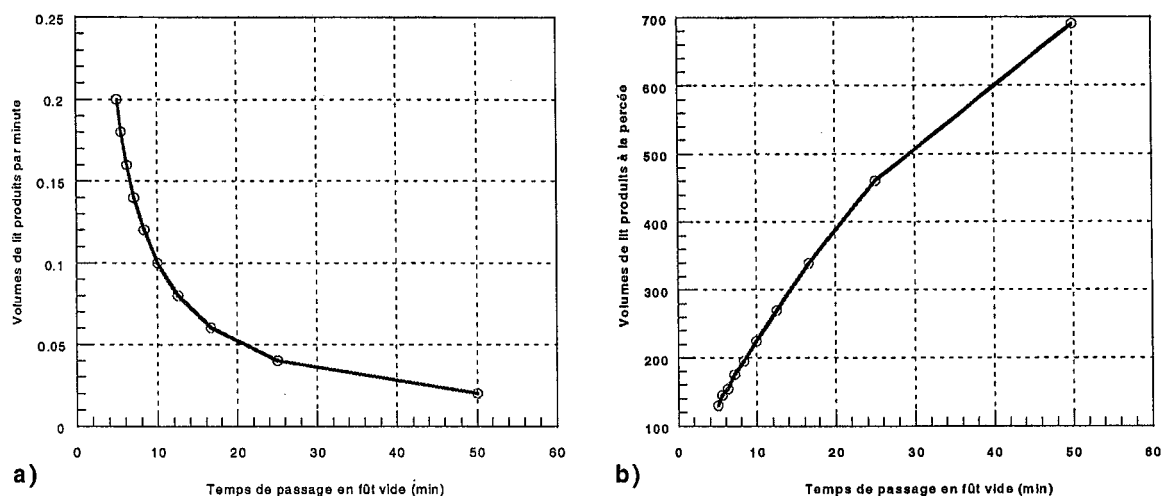


Figure 64. Evolution calculée en fonction du temps de passage en fût vide (pour une solution de $100 \mu\text{g L}^{-1}$) a) de la vitesse de production (exprimée en volumes de lit produits par minute) et b) de la capacité de production atteinte au moment de la percée d'arsenic.

2. La régénération

Comme cela a été montré au chapitre 4, un pH élevé est défavorable à l'adsorption d'arsenic, c'est pourquoi la régénération du lit d'adsorbant commence par une étape d'élution à la soude, qui est suivie d'une neutralisation et d'un rinçage. Or l'injection de base et d'acide risque de dégrader le sable manganifère. On peut se demander si d'une part la capacité en arsenic sera conservée après plusieurs cycles de traitement, et d'autre part si le sable manganifère restera suffisamment stable en termes de composition et de structure. De plus, le fonctionnement industriel a montré que la régénération était fréquemment suivie d'un relargage de fines particules. On peut se demander quel est le processus responsable de la formation de ces fines particules, et dans quelle mesure ces relargages risquent d'altérer la stabilité de l'adsorbant.

Dans cette partie, on va commencer par présenter le protocole de régénération ainsi que des résultats préliminaires obtenus sur pilote industriel. On abordera ensuite l'étude de la régénération en colonne de laboratoire, et les implications des cycles sur le rendement d'élution, la capacité en arsenic et la dégradation de l'adsorbant. Cette partie se terminera par l'étude des processus de formation des fines.

Dans cette partie certaines des expériences ont été effectuées sur d'autres sables manganifères naturels que S1. Ces sables manganifères diffèrent de S1 par leur composition chimique. Leurs teneurs en manganèse, fer, silicium et aluminium sont indiquées dans le Tableau 34. S2 et S2' ont servi pour quelques essais de régénération, leurs différences avec S1 ne changent pas les conclusions qui seront tirées. Le sable S3 par contre, ressemble beaucoup au sable S1, mais il est beaucoup plus friable. Il a été choisi pour examiner l'importance de la fragilité dans le choix d'un adsorbant.

Tableau 34. Composition chimique élémentaire des sables S2, S2' et S3 (analyses fluo. X LHRSP pour S2 et S3 et données fournisseur pour S2')

Sable	Composition chimique (% w.)			
	MnO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
S1	70,9	4,03	2,56	5,92
S2	52,1	6,24	24,49	0,86
S2'	77,00	3,00	2,50	6,00
S3	65,7	4,42	6,62	8,03

2.1. Présentation du protocole initial

Nos travaux sont basés sur un protocole de régénération décrit par Jauffret (1998). Ce protocole, dont l'application à un lit de 200 L d'oxyde de manganèse naturel est présentée, consiste en quatre étapes.

1. Elution par trois volumes de lit de soude 0,5 N pendant 1 h 10 min à contre-courant. Elle permet *a priori* de restituer 90 % de l'arsenic adsorbé.
2. Rinçage intermédiaire d'une heure avec 2,5 volumes de lit d'eau, toujours à contre-courant, qui permet d'évacuer la soude interstitielle. Cette soude interstitielle est très chargée en arsenic et ce rinçage permet de récupérer le reste de l'arsenic initialement fixé. A l'issue de ce rinçage le pH en sortie de colonne reste extrêmement élevé à environ 12,7.

3. Neutralisation et stérilisation : Jauffret propose de la réaliser en circuit fermé avec de l'acide chlorhydrique (4,5 L à 32 %) et à chaud pendant 5h.
4. Rinçage final à l'eau pendant 5h (12,5 volumes de lit d'eau consommée) qui permet d'assurer la remise en équilibre du lit avec l'eau à traiter (pH, composition chimique et biologique).

2.2. Rendements de régénération

Les rendements de régénération ont été mesurés sur différentes installations de type pilote industriel ou colonne de laboratoire. Les principales différences entre ces expériences sont :

- le type d'eau traitée, naturelle dans le premier cas, reconstituée dans le second,
- le type de sable utilisé (S2' sur le pilote, S2 ou S1 en laboratoire),
- le protocole de régénération,
- le nombre de cycles : un seul cycle sur le pilote, une dizaine en laboratoire.

2.2.1. Régénération sur pilote industriel

Cette étude a été menée sur un pilote traitant une eau naturelle contenant $16 \mu\text{g L}^{-1}$ d'arsenic. Après avoir fixé 1,93 g d'arsenic, un lit de 175 L de sable S2' a été régénéré avec le protocole suivant :

- 500 L de soude 0,5 N à contre-courant à un débit de 2,5 V/V/h,
- Rinçage 1h à 10 V/V/h,
- Neutralisation en boucle fermée pendant 5h avec de l'acide chlorhydrique à chaud (90°C),
- Rinçage final 3 h à 1000 L h^{-1} à co-courant

Ce protocole est très proche de celui de Jauffret avec juste quelques modifications sur les rinçages : durée et débit.

Les courbes de percée en arsenic, phosphate et vanadium sont présentées sur la Figure 65. On remarque plusieurs points essentiels.

1. L'élution est extrêmement efficace puisque l'on récupère une solution fortement concentrée en arsenic avec un facteur de concentration global par rapport à l'eau traitée de l'ordre de 200. Le bilan de matière nous montre que l'on retrouve 1,78 g d'arsenic soit 92 % de l'arsenic adsorbé, valeur proche de celle donnée par Jauffret.
2. On constate que l'arsenic n'est pas la seule espèce à être concentrée dans cette solution. En effet, des pics d'élution de phosphate et vanadium apparaissent simultanément à celui de l'arsenic. L'eau traitée contient ces deux espèces en très faible quantité environ $5,3 \mu\text{M}$ ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) PO_4 et $0,39 \mu\text{M}$ ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) V. Ceci prouve bien que les phosphates et le vanadium ont été retenus sur l'adsorbant au même titre que l'arsenic.

Ce premier essai semble donc satisfaisant du point de vue de l'efficacité, nous avons toutefois voulu vérifier de quelle façon un lit se comporterait au fur et à mesure des régénérations.

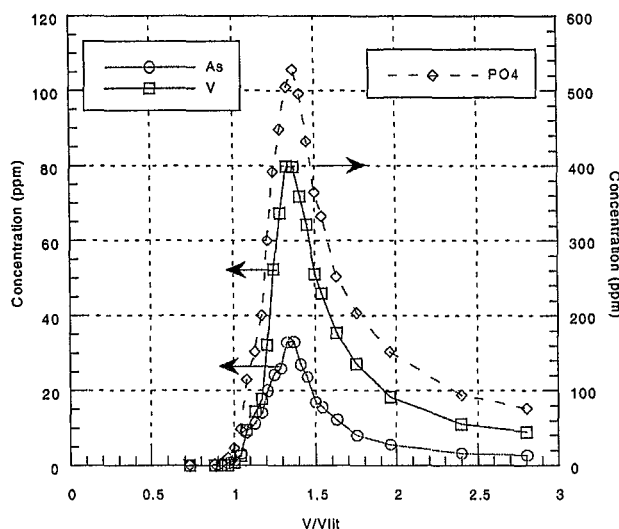


Figure 65. Courbes de percées de l'arsenic, des phosphates et vanadium sur l'étape d'élution à la soude en pilote industriel (Lit de 175 L de sable S2' alimenté par une solution de soude 0,5 N à 2,5 V/V/h)

2.2.2. Cycles de régénération successifs en laboratoire

Un protocole sur colonne de laboratoire a été élaboré pour représenter les cycles successifs d'adsorption et régénération du procédé. Le système choisi était une colonne de 5 mL de sable S2. Les étapes d'adsorption ont été réalisées avec des solutions synthétiques contenant environ $0,47 \mu\text{M}$ ($35 \mu\text{g L}^{-1}$) d'arsenic V à un débit de 2 mL min^{-1} , soit 24 V/V/h. Les concentrations des solutions d'entrée pour les quatre percées étaient respectivement : $0,56$, $0,49$, $0,41$ et $0,37 \mu\text{M}$ soit 42 , 37 , 31 et $28 \mu\text{g L}^{-1}$ en As. La régénération a été adaptée par rapport au protocole de Jauffret :

- 3 volumes de lit de soude 0,5 N,
- 2,5 volumes de lit d'eau permutée,
- 12,5 volumes d'acide nitrique 0,01 N,
- 12,5 volumes de lit d'eau permutée.

Toutes ces étapes ont été effectuées au débit de 2 mL min^{-1} à co-courant. La principale différence de ce protocole par rapport à celui de Jauffret est l'étape de neutralisation qui n'est pas en boucle fermée. Les effluents de régénération ont été collectés globalement à chaque étape et analysés. La première régénération, notée R1, a été suivie d'une saturation partielle en arséniate, puis d'une seconde régénération R2 etc. En tout la colonne a subi quatre saturations d'arsenic et neuf régénérations. Après la cinquième régénération (après la percée 4), les cycles de régénérations ont été enchaînés sans étape de saturation intermédiaire.

1) Efficacité de la régénération au cours des cycles

Les résultats des percées successives après les régénérations sont présentés sur la Figure 66. Au fur et à mesure des cycles de régénération, l'efficacité du lit ne se dégrade absolument pas, au contraire. Les percées 1 et 2 permettent de traiter des volumes équivalents de solution avec environ 1 000 volumes de lit d'eau avant d'atteindre la concentration seuil de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en As. La saturation 4 permet de traiter environ 1 700 volumes de lit, mais ceci est dû au fait que la concentration d'entrée en arsenic est un peu plus faible que les précédentes.

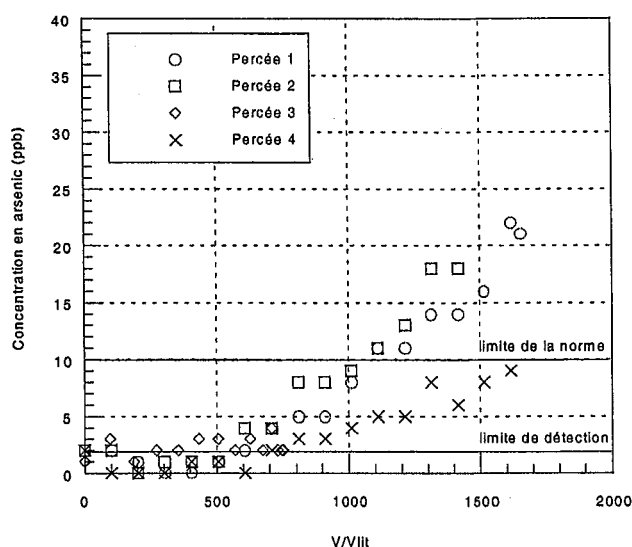


Figure 66. Percées successives d'une eau à environ $35 \mu\text{g L}^{-1}$ As sur une colonne de 5 mL de sable S2 après des étapes de régénération.

2) Rendements d'élution

La comparaison entre les masses d'arsenic fixées lors des percées et les masses récupérées dans les effluents est présentée dans le Tableau 35. Les rendements d'élution des premières régénérations sont un peu faibles, mais les suivants sont nettement meilleurs et permettent au bout des quatre cycles de boucler presque parfaitement le bilan en arsenic avec un rendement global supérieur à 92 %.

Tableau 35. Bilans sur l'arsenic au cours des cycles.

Etape	As (μg) (fixé/élué)	Rdt étape (% mass.)	Rdt global (% mass.)
Régé. 1	52	-	-
Percée 1	283,7	65,9	65,9
Régé. 2	187		
Percée 2	216,4	78,2	71,2
Régé. 3	169,3		
Percée 3	108,2	138	83,2
Régé. 4	149,6		
Percée 4	200,4	120	92,4
Régé. 5	241,2		

2.3. Dégradation de l'adsorbant

Deux types d'études ont été menées afin d'évaluer la stabilité chimique de l'oxyde de manganèse naturel. :

1. Des essais de dissolution avec quantification des espèces dissoutes ont été réalisés en réacteur fermé en l'absence d'arsenic. Ces essais permettent d'évaluer l'impact de la nature de l'acide utilisé d'une part et l'influence du temps de contact entre solution et matériau d'autre part.

2. Des cycles de régénération successifs ont été appliqués à une colonne de laboratoire contenant 5 mL de sable S2 (dont le protocole du paragraphe 2.2.2) ou de sable S1. Dans ce second cas, le protocole suivi a été proche de celui appliqué pour le sable S2 mais les régénérations se sont succédées sans les étapes de saturations intermédiaires en arsenic. Au cours de ces cycles, des analyses qualitatives et quantitatives des effluents de régénération ont été effectuées avec en plus un suivi en ligne de l'évolution du pH et de l'absorbance à 300 nm.

2.3.1. Stabilité chimique de l'adsorbant

Les expériences en réacteur fermé ont consisté à mettre en contact 2 g de sable S1 avec 40 mL d'une solution de NaNO_3 0,001 M. Le pH des solutions a été modifié par des ajouts contrôlés (0 à 2,5 mL) d'acide nitrique 0,1 N et de soude 0,1 N. De plus, des mesures de cinétique ont été effectuées à pH acide avec un ajout initial d'acide de 2,5 mL. Ces suspensions sont restées en contact 48 h pour les études à l'équilibre et un temps variable pour les études cinétiques. Après en avoir mesuré le pH, les suspensions ont été filtrées sur des membranes à seuil de coupure à $0,45 \mu\text{m}$ et la concentration en manganèse dissous a été mesurée dans les surnageants.

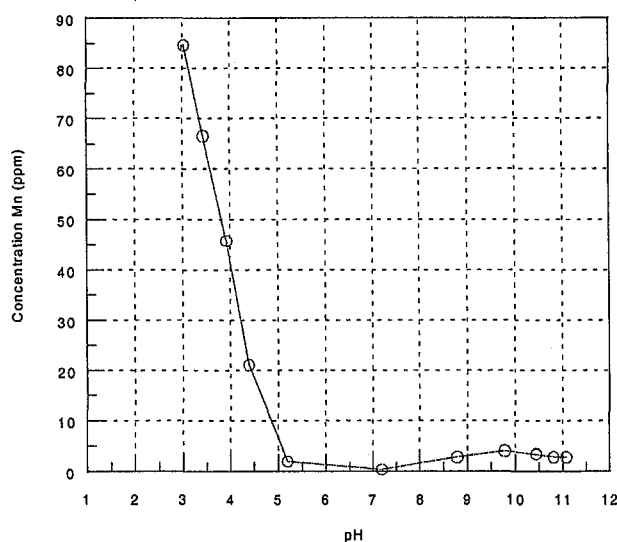


Figure 67. Evolution de la concentration en manganèse dissous en fonction du pH.

La Figure 67 présente l'évolution de la concentration en manganèse dissous dans ces surnageants en fonction du pH.

- Dans la zone de pH acide la concentration en manganèse dissous est fonction de la valeur du pH et augmente lorsque celui-ci diminue. Ceci est cohérent avec l'équilibre de dissolution :



- Par contre dans la zone de pH basique, la concentration en manganèse dissous reste constante autour de 3 mg L^{-1} . De plus, ces surnageants basiques restent colorés en brun-rouille après filtration. On observe que ce sont les premiers volumes de filtrat qui sont colorés, puis le filtrat devient limpide. Il est donc probable que la coloration

est due à des fines particules qui traversent la membrane au début, puis sont retenues lorsque celle-ci se colmate. La concentration en manganèse des surnageants attribuable à ces fines particules reste donc stable quel que soit le pH puisque d'un échantillon à l'autre ce processus de filtration est reproductible. La quantité de manganèse détectée dans les surnageants ne reflète donc pas l'importance des phénomènes réactionnels mis en jeu en milieu basique.

La chimie du manganèse étant assez complexe, ces phases précipitées n'ont pas été identifiées. Toutefois, la neutralisation des surnageants acides provoque la formation de précipités de Mn_3O_4 qui ressemblent à ceux retrouvés dans les solutions basiques. Ces précipités brun-orangés brunissent avec un ajout d'acide.

La plupart des ouvrages décrivant la chimie du manganèse énoncent que l'oxyde de manganèse est insoluble dans l'acide nitrique (Handbook of Chemistry and Physics). Or on observe avec cet acide des dissolutions assez importantes de notre matériau. Pour évaluer l'impact de la nature de l'acide nous avons recommencé ces mêmes expériences avec de l'acide chlorhydrique. Les résultats (non présentés ici) montrent que les quantités de manganèse dissous sont identiques dans les deux cas. Apparemment il n'y a donc pas de différence entre l'effet de ces deux acides, et sans doute plus généralement entre les acides forts.

Par ailleurs la cinétique de dissolution peut elle aussi être contrôlée. En effet, la neutralisation s'effectue en boucle fermée sur une durée de 5 h. S'il apparaît qu'un temps de contact plus court diminue l'effet de dissolution, une méthode différente peut être envisagée. La cinétique de dissolution (Figure 68) montre que le manganèse dissous est présent dès les premières minutes. Le phénomène d'attaque est donc assez rapide et le choc acide de la neutralisation ne peut pas être atténué. Par contre, la quantité d'acide injectée dans la boucle doit être calculée au plus juste afin d'éviter d'une part un choc acide trop violent lors de l'injection et d'autre part s'assurer que le pH ne descendra pas trop bas à la neutralisation. En effet, la dissolution apparaît dès un pH de 5.

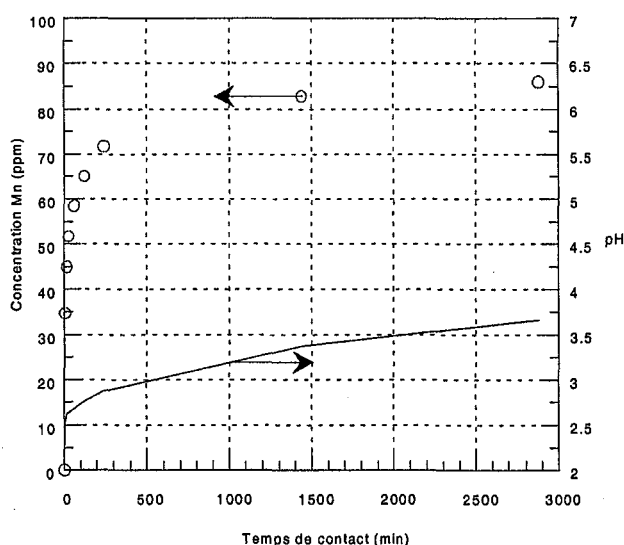


Figure 68. Cinétique de dissolution de 2 g de S1 dans 40 mL de solution avec 2,5 mL d'acide nitrique 0,1 N

Avec ces observations on peut essayer de décrire qualitativement le cycle du manganèse au cours de la régénération (Figure 69). Lors de la phase d'élution de l'arsenic à la soude une

partie de l'oxyde de manganèse est détériorée et se retrouve sous forme de particules (certaines très fines) de composition mal définie. Une partie d'entre elles est probablement chassée avec la solution mais certaines restent au sein du lit. Lors de la neutralisation, leur composition évolue et elles redeviennent du MnO_2 . De plus, dans les zones du lit où l'attaque acide est importante une partie de l'oxyde se dissout et passe en solution sous forme de Mn^{2+} . Lorsque le pH redevient neutre, ces ions reprécipitent sous forme de MnO_2 colloïdal. Ces phénomènes ne sont pas nécessairement très importants quantitativement mais provoquent la formation au sein du lit de petites particules appelées « fines » qui peuvent être néfastes si elles sont relarguées au cours du traitement. Il est donc essentiel au cours de l'étape de régénération d'ajuster au mieux les quantités et le mode d'ajout des réactifs afin de minimiser leur formation et de prévoir une éventuelle étape de « définage » avant la remise en production du lit, par exemple par une brusque augmentation du débit.

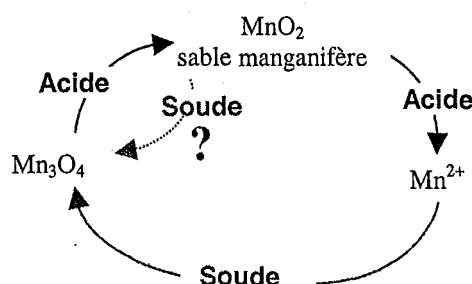


Figure 69. Schématisation du cycle du manganèse lors des étapes de production/régénération

2.3.2. Cycles de régénération

1) Analyses de la dégradation de S2 au cours des cycles

Le protocole appliqué à ce sable a été présenté au paragraphe 2.2.2. Lors de ces expériences la dégradation de l'oxyde a été étudiée. Ainsi les effluents de régénération ont été analysés pour voir s'ils contenaient certains des éléments constitutifs du matériau. Les éléments Fe, Mn, Al, B, Pb, Ba, Sr, Zn, Cu et Cd ont été analysés mais seuls les résultats concernant les éléments les plus significatifs sont présentés (Tableau 36).

On peut classer les éléments suivant deux catégories, ceux qui sont principalement élués en milieu basique (élution à la soude et premier rinçage) et ceux que l'on retrouve plutôt en milieu acide (neutralisation et second rinçage).

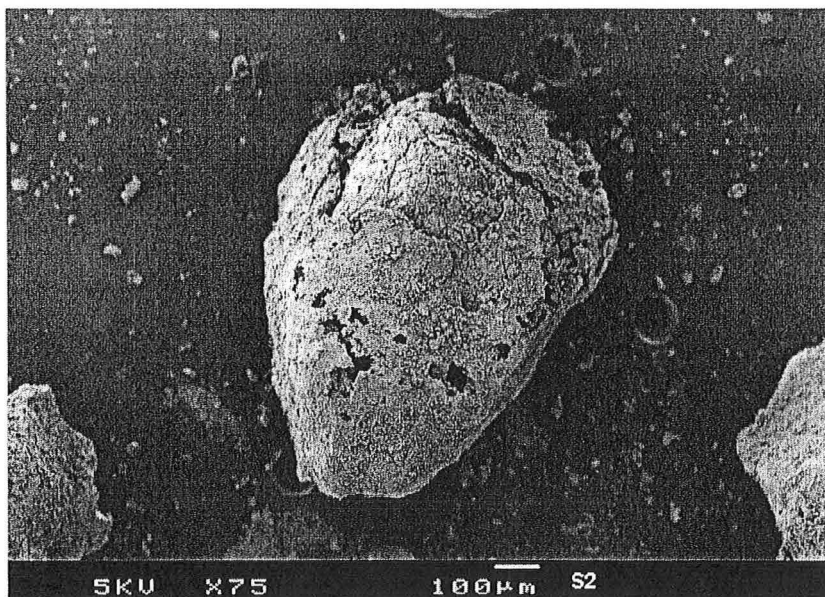
- Les effluents basiques contiennent du fer et surtout l'aluminium. L'aluminium provient des argiles et de la gibbsite présentes en petite quantité à la surface de l'oxyde et que l'on sait instables en milieu basique.
- En milieu acide par contre on retrouve le manganèse, ce qui est en accord avec les expériences menées en réacteur fermé, et le strontium. Ce cation est probablement présent initialement à la surface de l'oxyde et est alors relargué en solution par échange avec les protons en milieu acide.

Tableau 36. Analyses des effluents des cinq premières régénérations

	Fe (mg L ⁻¹)					Mn (mg L ⁻¹)				
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5
Soude	0,03	1,3	0,75	1,0	0,92	0,04	1,2	0,48	2,1	2,5
Eau 1	0,05	4,8	2,3	0,07	0,06	0,02	2,8	1,6	0,05	0,10
Acide	0,00	1,4	0,68	0,16	0,24	5,8	30,6	32,4	3,8	7,9
Eau 2	0,00	0,09	0,01	0,01	0,03	0,82	5,2	6,4	34,3	69,0

	Al (mg L ⁻¹)					Sr (mg L ⁻¹)				
	R1	R2	R3	R4	R5	R1	R2	R3	R4	R5
Soude	6,4	38,4	6,1	3,7	3,0	0,04	0,01	0,02	0,02	0,45
Eau 1	3,3	7,5	4,5	4,8	6,7	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Acide	0,06	0,88	0,34	0,73	0,96	2,2	101	1,1	0,42	0,35
Eau 2	0,01	0,41	0,18	0,09	0,06	0,38	0,31	0,27	0,60	0,43

Des observations au microscope électronique à balayage du sable S2 après régénération ont montré que la régénération pouvait attaquer assez fortement le matériau (Figure 70). On peut donc supposer, comme le laissait présager les études de dissolution en réacteur fermé, qu'un mauvais contrôle de l'étape de régénération détruit en partie la structure du matériau et fragilise le lit.

**Figure 70. Photographie MEB du sable S2 après neuf régénérations**

2) Cycles de régénération sur le sable S1

Des régénérations cycliques ont également été effectuées avec S1 pour confirmer les résultats obtenus avec S2. Le protocole a été un peu modifié :

- Avec le sable S2, la neutralisation a été réalisée à volume d'acide ajouté constant quelle que soit la régénération sans tenir compte du pH atteint. Il est donc très probable que des pH assez bas ont été atteints, ce qui expliquerait la forte teneur des effluents en manganèse dissous. Pour les expériences effectuées avec le sable S1, la quantité d'acide ajoutée a été ajustée en fonction du pH mesuré en sortie de colonne, afin de limiter la dissolution du manganèse.
- Sachant que l'effluent basique est coloré en brun-rouille, l'évolution de la couleur a été suivie en UV à 300 nm et le pH a été également mesuré en continu.

Dix cycles de régénérations ont été effectués sur une colonne de 30 mL de sable S1 selon les étapes suivantes :

- Solution de soude 0,5 N pendant 2h à $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ ($1,4 \text{ V/V/h}$),
- Rinçage à l'eau déminéralisée pendant 2h à $0,7 \text{ mL min}^{-1}$,
- Neutralisation à l'acide sulfurique 0,1 N à $1,5 \text{ mL h}^{-1}$ jusqu'à atteindre un pH de 7,5 en sortie de colonne,
- Rinçage final à l'eau déminéralisée à $0,7 \text{ mL min}^{-1}$ pendant quelques heures (2 à 3).

Evolution du pH au cours des cycles (Figure 71)

L'injection de la soude provoque une forte de montée du pH mais cette percée a lieu au-delà du volume poreux de la colonne, signe d'une consommation d' OH^- probablement par les sites acido-basiques de surface et des réactions de dissolution. Le pH se stabilise ensuite à peu près à sa valeur d'entrée. Il entame une lente diminution lors du premier rinçage mais reste supérieur à 11.

L'injection d'acide permet de diminuer le pH. Au départ cette diminution est relativement lente puis à partir d'une valeur seuil apparaît un brusque saut. Ce saut est d'autant plus précoce et brutal que le nombre de régénérations déjà effectuées augmente. Ceci signifie qu'au cours des régénérations le sable perd en quelque sorte de son pouvoir tampon. Cet effet est particulièrement net à partir de la régénération 4. Il est en effet impossible à partir de cette régénération d'empêcher le pH d'aller en dessous de 5 lors de la neutralisation. On peut donc affirmer qu'à partir de la cinquième régénération le matériau est stabilisé dans son comportement vis-à-vis du pH. A partir de là, et d'après le protocole que nous utilisons, il devient extrêmement difficile d'éviter de trop descendre en pH lors de la neutralisation.

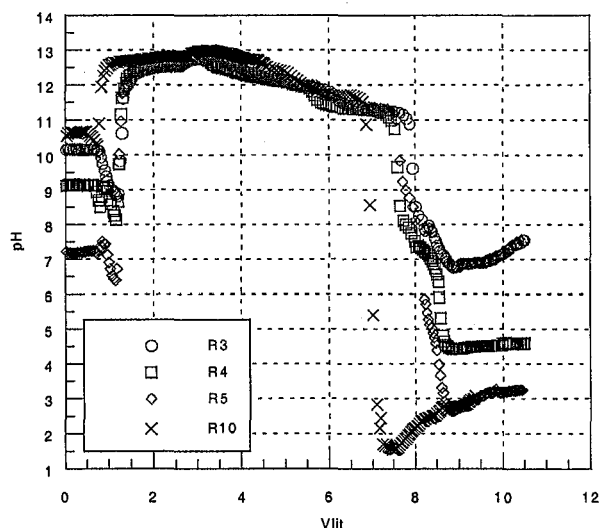


Figure 71. Evolution du pH lors des régénérations 3, 4, 5 et 10 du sable S1

Evolution de l'intensité des relargages au cours des cycles (Figure 72)

On identifie trois principales zones où l'absorbance de la solution est importante :

1. Lors de l'injection de la soude, on observe un pic d'intensité assez faible qui diminue assez rapidement au cours des régénérations et a quasiment disparu à la cinquième régénération.
2. Au niveau du premier rinçage, l'absorbance mesurée est très importante en intensité. Son intensité décroît également au fur et à mesure des cycles de régénération mais elle est encore identifiable à la dixième régénération.

3. Lors du rinçage final on observe également un pic d'absorbance mais qui n'apparaît que lorsque le pH de ce rinçage est faible, c'est-à-dire à partir de la cinquième régénération. Elle est probablement attribuable à la dissolution de l'oxyde de manganèse. L'intensité de cette zone augmente donc au cours des régénérations puisque le matériau perd de son pouvoir tampon et donc le pH de rinçage est de plus en plus faible.

L'analyse des effluents de régénérations nous a permis d'identifier les principaux métaux relargués à chaque étape et l'évolution de la masse dissoute en fonction du nombre de régénérations. Les relargages de fer ont lieu principalement autour de 5 V/Vlit ce qui correspond à la seconde zone de forte intensité d'absorbance mesurée (Figure 73a). Comme pour l'absorbance, la quantité de fer diminue au fil des régénérations jusqu'à disparaître au bout de la dixième. Cette zone correspond au premier rinçage après l'élution à la soude.

Le manganèse et l'aluminium apparaissent respectivement dans les deux autres zones de forte absorbance respectivement en zone acide et basique (Figure 73b). Alors que la concentration en aluminium diminue au fil des régénérations, celle du manganèse reste élevée même après dix régénérations. L'aluminium résulte de la dissolution des argiles et de la gibbsite présentes en surface de l'oxyde. Au fil des régénérations leur quantité diminue et la surface se nettoie en quelque sorte. Ce conditionnement de la surface ne semble pas affecter l'efficacité du matériau pour le traitement.

La dissolution du manganèse est plus délicate puisque le phénomène reste constant. On a donc un risque d'usure systématique du matériau lors de cette étape. Là encore la maîtrise de l'étape de neutralisation de la régénération apparaît cruciale pour la durée de vie du matériau. Toutefois ces conclusions ne peuvent être transposées directement à une installation industrielle pour laquelle cette étape doit s'effectuer en boucle fermée. Le recyclage permanent de l'acide permet rapidement de neutraliser le milieu et de limiter les quantités d'acide utilisé. Le matériau est donc soumis pendant un temps minimum à un choc acide. Technologiquement il faut donc veiller à l'étape d'injection de l'acide dans la boucle de neutralisation et contrôler parfaitement la vitesse d'ajout, la quantité d'ajout et sa répartition spatiale dans la section de la colonne.

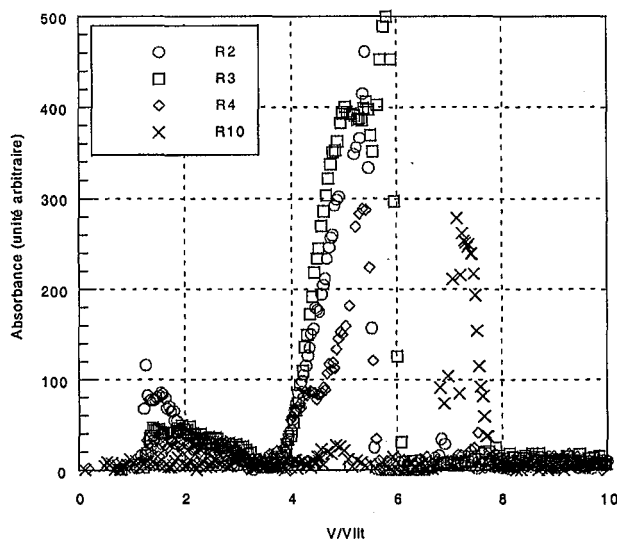


Figure 72. Evolution de l'absorbance à 300 nm sur les régénérations 2, 3, 4 et 10 du sable S1

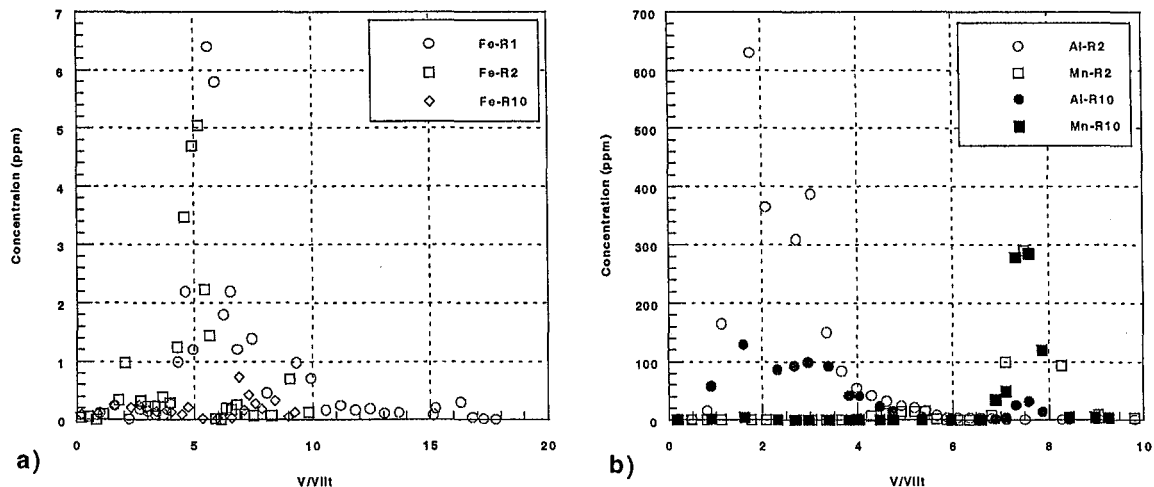


Figure 73. Evolution de la concentration de fer dans les effluents des régénérations 1, 2 et 10 a), et des concentrations d'aluminium et de manganèse des régénérations 2 et 10 b).

2.3.3. Production de fines

Nous avons vu que la régénération était une étape clé dans la production des fines par transformation chimique du matériau. Toutefois de fines particules peuvent également apparaître sous l'effet d'une dégradation mécanique. En effet, les oxydes de manganèse naturels sont relativement fragiles et un débit un peu trop élevé peut entraîner à la longue une fracturation du matériau. Cet effet est plus ou moins sensible suivant le type d'oxyde de manganèse et peut également évoluer avec la fragilisation chimique du matériau au cours des cycles. Nous avons tenté de quantifier les effets respectifs de l'attaque chimique et de la fragilisation mécanique en faisant subir à deux sables S1 et S3 un protocole contrôlé de régénération et d'attrition mécanique en réacteur fermé.

1) Conditionnement initial

Dans un premier temps un lot de 30 g de chaque sable neuf d'une granulométrie comprise entre 450 et 560 μm a été conditionné avec un protocole type régénération. Les 30 g ont été agités dans un erlenmeyer avec 100 mL de soude 0,5 N pendant 2h. La suspension a ensuite été filtrée à 200 μm pour éliminer les fines formées lors de cette première étape et le sable a été rincé sur le filtre afin d'évacuer la soude interstitielle. Le sable a été remis dans l'erlenmeyer avec 20 mL d'acide chlorhydrique 0,1 N complété à environ 100 mL avec de l'eau. La suspension a été de nouveau agitée pendant 30 min. Après une nouvelle filtration le sable a été neutralisé par un ajout automatiquement contrôlé d'acide afin d'atteindre la valeur de pH de 6,5. Après une nouvelle filtration et un rinçage final le sable a été séché à l'étuve. Les filtrats obtenus à chaque étape ont été filtrés sur membrane avec seuil de coupure à 0,45 μm afin d'évaluer la masse de fines produites à chaque étape. Les fines, pour nous seront donc toutes les particules de taille comprise entre un seuil de coupure de 200 et 0,45 μm . La valeur supérieure a été choisie à partir de critères industriels. En effet, les crépines placées en pied de lit qui permettent de collecter l'eau qui a été traitée ont un seuil de coupure de cette valeur. La valeur inférieure correspond à celle de la norme pour quantifier les matières en suspensions des eaux.

Sur le conditionnement initial la quantification des fines produites à chaque étape a été réalisée et nous a permis de donner de premières tendances sur les conditions de formation et de relargage des particules.

Les résultats présentés sur la Figure 74a montrent que les deux sables étudiés ont des comportements très différents vis à vis de la quantité de fines produites. Le sable S3 perd au total plus de 20 % de sa masse initiale alors que le sable S1 est beaucoup moins dégradé et ne perd que 5 % de sa masse. L'analyse étape par étape met en avant la forte influence de l'élution à la soude dans le processus de formation des fines alors que les deux autres étapes sont beaucoup moins agressives et agissent à peu près de la même façon sur les deux sables.

L'étape à la soude apparaissant comme l'étape déterminante nous avons cherché à savoir si une analyse chimique de l'effluent pouvait donner le même type d'indication que la masse de fines collectée. Nous avons recherché les concentrations en fer, aluminium et manganèse et rapporté les masses totales obtenues en ces éléments à la masse de sable traité. Les résultats sont présentés dans la Figure 74b. Les quantités de fer et manganèse mesurées sont faibles et pratiquement identiques pour les deux sables. Il est très probable que les concentrations résiduelles mesurées sont le résultat d'un équilibre solide/liquide. Dans ce cas, il n'est pas possible de différencier les deux sables et la quantité résiduelle ne reflète absolument pas l'ampleur des réactions avec la soude. Les concentrations en aluminium sont beaucoup plus élevées. Elles sont probablement dues à la dissolution de la kaolinite et là encore ne peuvent pas être reliées à une fragilité du matériau vis à vis de l'attaque chimique. L'analyse des effluents de régénérations n'apporte donc aucune information significative sur la quantité de fines qui peut être produite.

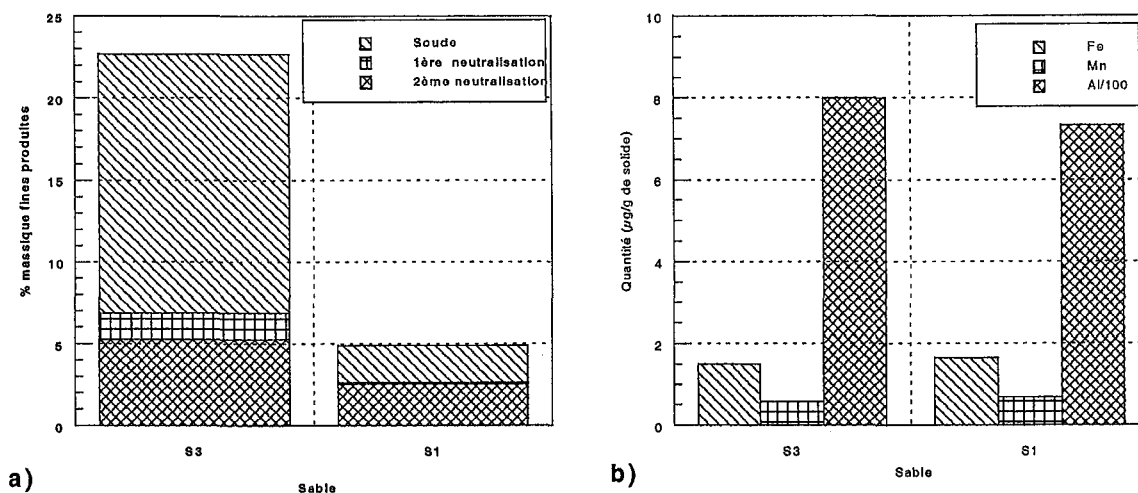


Figure 74. Quantités de fines produites (a) et quantités de fer, manganèse et aluminium relargués à l'étape soude (b) lors du conditionnement initial des sables S1 et S3.

2) Protocole d'étude de la formation des fines

Après le conditionnement initial, nous avons cherché à différencier plus précisément les mécanismes mis en jeu lors de la formation des fines. Cette seconde étape a été effectuée sur le sable S1 seul. On a placé 2 g de sable dans un erlenmeyer auquel on a ajouté 100 mL d'une solution. La suspension est mise en agitation pendant deux heures puis filtrée une première fois à 200 µm puis le filtrat obtenu sur membrane à 0,45 µm. La quantité de fines ainsi récupérée est pesée et rapportée à la masse de sable initial pour avoir le pourcentage massique de fines produites.

Différents effets ont été testés. On a distingué la solution de la mise en suspension et la solution utilisée lors du rinçage à la filtration. Nous avons cherché à quantifier les effets respectifs de l'attrition mécanique ou de l'attaque chimique mais aussi l'influence de la force ionique dans ces deux mécanismes. Il est en effet possible que des fines créées lors de l'attaque chimique ne soient libérées que dans certaines conditions de force ionique. Les différentes configurations testées sont répertoriées dans le Tableau 37.

Tableau 37. Conditions de quantification des fines sur le sable S1

Echantillon	Solution d'agitation	Solution de rinçage
1	NaOH 0,5 N	eau 0,001 N
2	NaOH 0,5 N	eau 0,001 N
3	NaOH 0,5 N	NaOH 0,5 N
4	NaCl 0,5 N	eau 0,001 N
5	eau 0,001 N	eau 0,001 N

3) Résultats

Les résultats présentés sur la Figure 75 confirment les informations données par l'étape de conditionnement. Les fines sont majoritairement produites par l'attaque chimique de la soude. Le rinçage ultérieur avec la même solution ou une solution de force ionique moindre ne modifie pas significativement les résultats obtenus. De même en l'absence d'attaque chimique, on ne produit que très peu de fines quelle que soit la force ionique de la solution.

La création des fines est donc directement liée à l'attaque chimique de la soude. Le choc de force ionique ultérieur lors de la régénération ne semble pas aggraver ni leur formation ni leur évacuation.

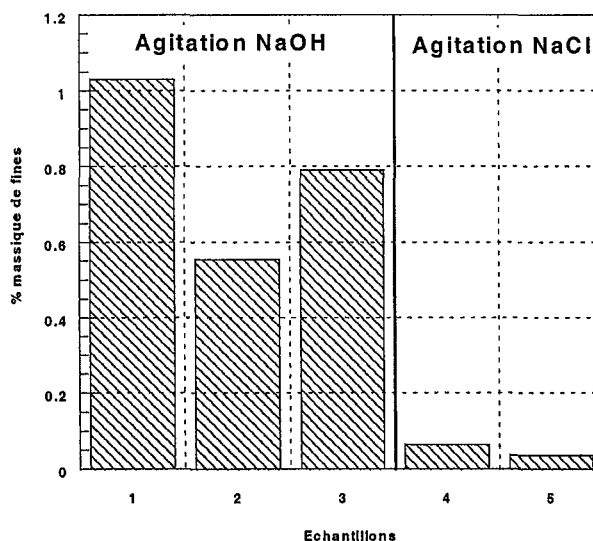


Figure 75. Quantification des fines produites pour les différents échantillons présentés dans le Tableau 37.

2.4. Conclusion

Cette seconde partie nous a apporté des informations précieuses sur la maîtrise de la régénération et ainsi sur la durée de vie de l'adsorbant. Les principales conclusions tirées sont les suivantes :

- L'élution à la soude permet une bonne élution de l'arsenic fixé,
- Les solides étant très sensibles aux faibles pH, la neutralisation acide nécessite un contrôle rigoureux,
- Les premières régénérations peuvent provoquer l'élution de fer, aluminium et autres composés de l'adsorbant mais cette dégradation cesse au bout de cinq régénérations et n'entrave pas la capacité ultérieure du traitement.
- Le principal problème de dégradation est la production de fines. Elle est liée à la soude et de ce fait une concentration aussi faible que possible est souhaitable. Cette question reste toutefois problématique et seule une évacuation par une augmentation du débit en fin de régénération peut pallier leur passage en production.

CHAPITRE 6. CRITERES DE FONCTIONNEMENT D'UN OXYDE DE MANGANESE

CHAPITRE 6. CRITERES DE FONCTIONNEMENT D'UN OXYDE DE MANGANESE 145

1. Essais de traitements du sable manganifère S1	147
1.1. Traitements du sable	148
1.1.1. Enrichissement en fer	148
1) <i>Protocole expérimental</i>	148
2) <i>Caractérisation du sable enrichi en fer</i>	148
1.1.2. Enrichissement en manganèse.....	149
1) <i>Protocole</i>	149
2) <i>Caractérisation des sables enrichis en manganèse</i>	149
1.2. Capacité des sables traités	150
2. Recherche d'un critère d'efficacité d'un sable manganifère.....	151
2.1. Démarche	151
2.2. Présentation de l'ACP.....	152
2.3. Résultats	153
2.3.1. Analyse du premier système.....	153
2.3.2. Analyse du second système	157
2.3.3. Analyse du troisième système	158
2.3.4. Régression multilinéaire.....	159
3. Conclusions	160

Un des objectifs de ce travail était d'essayer d'améliorer l'adsorbant. Différentes voies ont été explorées. Une première possibilité est de modifier l'adsorbant utilisé en le recouvrant d'une couche ayant une activité supérieure vis-à-vis de l'arsenic. Cette technique, comme nous l'avons vu au chapitre 1, est fréquemment utilisée pour synthétiser des adsorbants à partir de supports organiques ou minéraux. Les traitements consistent alors à déposer une couche d'oxyde ou d'hydroxyde de fer ou de manganèse à la surface du matériau. C'est ce type de technique que nous avons testé dans un premier temps. Ceci est d'autant plus intéressant que l'oxyde de manganèse peut également servir dans des traitements de déferrisation ou démanganisation (Jauffret, 1998). Si ces traitements s'avèrent intéressants des sables étant utilisés dans un premier temps sur des installations de démanganisation ou déferrisation peuvent être recyclés pour le traitement de l'arsenic.

Une autre approche consiste à identifier les paramètres physico-chimiques du sable responsables de l'adsorption de l'arsenic et à trouver ou éventuellement synthétiser un support les possédant de façon prépondérante. Une première voie de recherche a été d'essayer d'identifier à l'aide de méthodes spectroscopiques extrêmement fines la liaison arsenic/adsorbant. Toutefois cette technique impose d'avoir des concentrations de surface assez élevées ce qui nous place dans le cas présent en limite de détection. Nous avons donc poursuivi notre étude en réalisant une analyse comparative des différents oxydes de manganèse naturels. Cette démarche est assez longue et délicate mais nous a permis de dégager quelques tendances.

1. Essais de traitements du sable manganifère S1

La plupart des adsorbants synthétiques sont fabriqués par précipitation d'oxyde de fer ou de manganèse sur une matrice organique ou minérale la plus poreuse possible. Il serait donc intéressant de chercher à reproduire ce type de traitements sur le sable manganifère, sachant que ce sable est couramment utilisé en déferrisation et démanganisation². Ainsi, si la précipitation d'oxyde de fer ou de manganèse en surface permettait d'augmenter la capacité de rétention d'arsenic, il pourrait être intéressant de réutiliser des sables ayant servi pour ces traitements pour l'élimination de l'arsenic.

Pour tester ces hypothèses, nous avons traité le sable S1 en laboratoire et mesuré sa capacité de rétention en arsenic après traitement. Trois types de traitements en colonne ont été choisis :

1. la précipitation d'oxyde de fer par une solution de FeCl_2 ,
2. la précipitation d'oxyde de manganèse par une solution non oxydante (MnCl_2),
3. la précipitation d'oxyde de manganèse par une solution oxydante de KMnO_4 .

² La démanganisation consiste à faire percoler l'eau sur un lit de sable manganifère, le manganèse dissous se fixe à la surface du sable par une réaction d'oxydoréduction qui provoque une diminution du degré d'oxydation de l'oxyde de manganèse, sans toutefois entraîner sa dissolution. Le lit est ensuite régénéré en faisant percoler une solution oxydante (par exemple KMnO_4) (Commence, 1998).

1.1. Traitements du sable

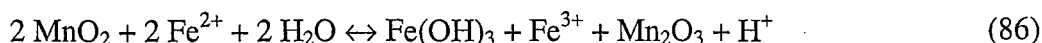
1.1.1. Enrichissement en fer

1) Protocole expérimental

La difficulté du traitement provient de la faible solubilité des hydroxydes de fer en solutions, puisqu'ils précipitent pour des pH relativement faibles. Leurs K_s respectifs sont : $4,79 \cdot 10^{-17}$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $2,67 \cdot 10^{-39}$ pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ceci donne, à un pH de 6 des limites de solubilité à $0,48 \text{ mol L}^{-1}$ et $2,67 \cdot 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$ respectivement pour le fer^{II} et le fer^{III}. Nous avons donc choisi de travailler avec des solutions de chlorure de fer II à un pH de 6. La solution à $10,7 \text{ mM}$ (600 mg L^{-1}) a été préparée à partir d'une solution mère de FeCl_2 25 % et son pH a été ajusté par ajout de soude 0,1 N. La solution a été filtrée sur membrane $0,45 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les précipités formés au cours de la dilution et de l'ajustement du pH. Ce protocole garantit également l'absence de fer III.

La solution a été injectée dans une colonne contenant 60 g de sable S1 neuf, à un débit de 150 mL h^{-1} pendant 70 Vlit et l'effluent a été collecté périodiquement afin de suivre l'évolution du fer en sortie et évaluer la quantité retenue.

On observe au cours de l'injection de la solution à pH 6 une valeur très faible du pH en sortie, de l'ordre de 2,5. Ceci est gênant, car l'oxyde de manganèse se dissout à faible pH (cf. Chapitre 5). Il est probable que les H^+ proviennent de la fixation du fer II, par exemple suivant la réaction :



Un test à la soude (observation de la couleur du précipité formé par un ajout de quelques gouttes de soude) a confirmé l'absence de fer II en sortie de colonne et les analyses ont montré que la concentration en fer en sortie de colonne était constante égale à $3,6 \text{ mM}$ (200 mg L^{-1}). Ceci tendrait à valider ce mécanisme en confirmant l'équilibre des Fe^{3+} avec l'hydroxyde correspondant, même si on ne retrouve pas quantitativement la bonne valeur de concentration résiduelle.

2) Caractérisation du sable enrichi en fer

Le bilan de matière sur le fer indique que l'on a déposé $1,05 \text{ g}$ de fer sur l'adsorbant, soit $17,5 \text{ mg g}^{-1}$ de sable ($1,7 \%$ en masse). L'analyse par fluorescence X confirme l'augmentation de la teneur en fer dans des proportions très proches de ce bilan ($+1,9 \%$). Les mesures de surface spécifique révèlent une légère augmentation de la surface spécifique du sable traité par rapport au sable neuf de 16 à $21,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les analyses par diffraction X ne montrent pas de modification des spectres, ce qui laisse penser que le fer est déposé sous forme amorphe. Enfin, visuellement on observe une coloration rouge/rouille des grains qui étaient initialement gris/noir.

Tableau 38. Compositions comparées du sable S1 neuf et traité au fer S1+Fe exprimées en % massique.

	MnO ₂	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P	CaO	MgO	Na ₂ O	H ₂ O	TiO ₂
S1	70,9	4,03	2,56	5,92	1,37	0,07	0,20	0,13	0,04	14,31	0,28
S1+Fe	69,94	5,97	2,54	5,57	1,17	0,04	0,19	0,09	0,06	14,95	0,25

1.1.2. Enrichissement en manganèse

1) Protocole

Comme pour le traitement au fer, le traitement au manganèse a été réalisé sur une colonne de 60 g de sable S1 neuf. On a fait percoler à un débit de 150 mL h^{-1} une solution à 70 mg L^{-1} de chlorure de manganèse pendant environ 150 Vlit avec un pH de sortie de l'ordre de 4,5. Ce traitement a été réalisé sur deux lots de 60 g de sable. Le premier lot a été laissé tel quel et appelé S1+Mn, le second a subi une « régénération » oxydante au permanganate de potassium : 0,02 M (KMnO_4) pendant 3 Vlit. Ce second lot a été noté S1+ KMnO_4 .

2) Caractérisation des sables enrichis en manganèse

Le bilan de matière sur le manganèse indique que le premier lot, S1+Mn, a retenu 100 mg de Mn et le second 106 mg avant traitement au permanganate. Après traitement au permanganate, le taux de manganèse a augmenté, mais il n'est pas possible de faire un bilan précis.

Les sables traités n'ont pas été observés au MEB, mais des photographies MEB d'un autre oxyde de manganèse ayant subi des traitements analogues montrent une modification de la structure de la surface (Simonnot *et al.*, 1998) (Figure 76). De petites sphères apparaissent à la surface de l'oxyde, et ceci uniquement dans le cas de la régénération au permanganate de potassium. De plus, les mesures BET indiquent une augmentation de 40% de la surface spécifique qui passe de $6,3$ à $8,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les petites sphères sont probablement dues à la précipitation d'oxyde de manganèse et sont responsables de l'augmentation de surface spécifique.

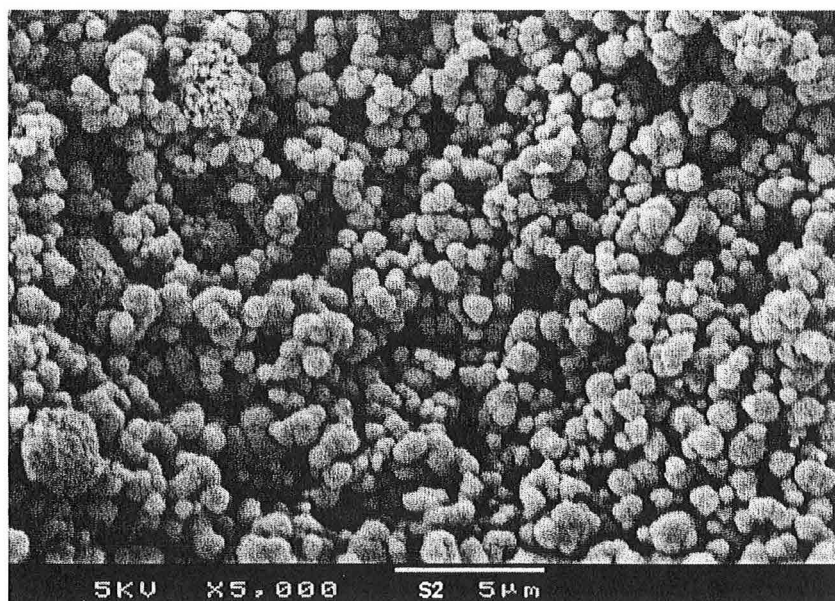


Figure 76. Photographie MEB de la surface d'un sable S2 régénéré au permanganate de potassium

1.2. Capacité des sables traités

La capacité en arsenic des sables enrichis en fer et en manganèse a été mesurée en colonne à partir de l'expérience choisie comme référence (injection échelon d'une solution d'arséniate de sodium à 0,67 mM (50 mg L⁻¹) en As, en présence de NaCl 10⁻³ M, pH 7,5) et comparée à la capacité du sable S1 neuf. Les courbes de percées et de pH obtenues dans chacun des cas sont présentées sur la Figure 77.

On note déjà sur les courbes de percée de nettes différences en fonction de l'adsorbant utilisé. En particulier, la percée de l'arsenic sur le support S1+Fe est nettement retardée par rapport à celles sur les trois autres matériaux qui semblent percer à peu près au même moment. De plus, l'évolution du pH est assez particulière sur les deux sables enrichis en manganèse. En effet, le pH augmente continûment au cours de la percée en partant respectivement des valeurs 5,17 et 6,39 pour S1+Mn et S1+KMnO₄, qui correspondent au pH de l'effluent après injection des solutions de manganèse. D'un point de vue quantitatif, le calcul des capacités montre que seul le sable enrichi en fer présente une capacité de rétention d'arsenic supérieure à celle de S1 et ce même pour un pH relativement élevé (Tableau 39). La capacité est triplée. Les sables enrichis en manganèse ne permettent pas de gain de capacité, au contraire. Ceci signifie que le dépôt d'une nouvelle couche d'oxyde de manganèse masque des sites plus réactifs, ce qui se traduit par une légère diminution de la capacité.

Tableau 39. Capacités d'adsorption d'arsenic des sables traités (pour les conditions opératoires décrites ci-dessus)

	q (μmol g ⁻¹)	q (μmol m ⁻²)	pH _{final}
S1+Mn	1,92	-	7,14
S1+KMnO ₄	1,60	-	7,29
S1+Fe	6,92	0,32	8,07
S1	2,35	0,15	7,40

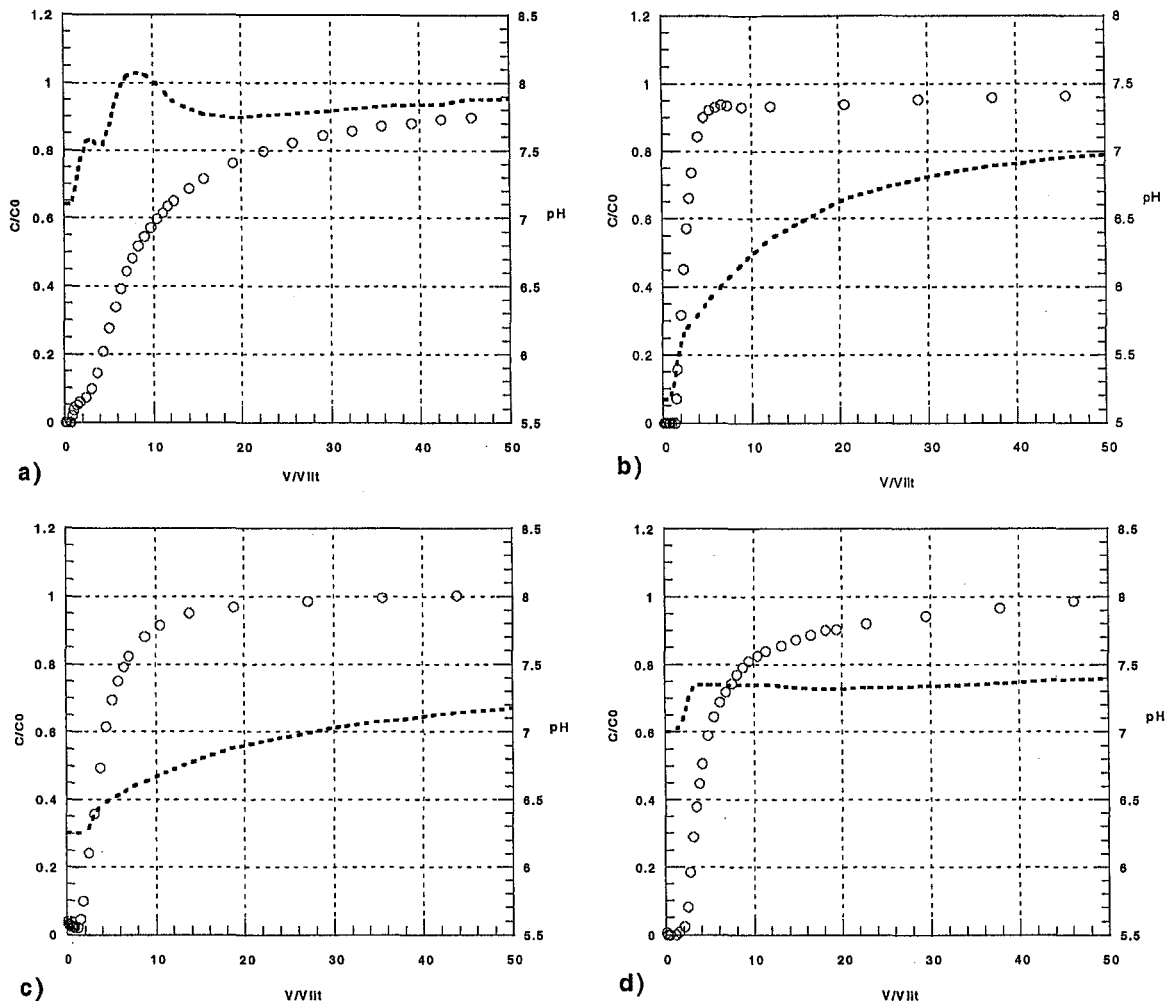


Figure 77. Courbes de percée d'arsenic et suivi du pH pour une injection échelon d'arsenic 0,67 mM (50 mg L⁻¹) sur une colonne de 5 mL au débit de 5 V/V/h, pour a) S1+Fe, b) S1+Mn, c) S1+KMnO₄ et d) S1.

2. Recherche d'un critère d'efficacité d'un sable manganifère

Les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré que le pouvoir de rétention d'un sable manganifère vis-à-vis de l'arsenic n'était pas corrélé au taux de manganèse. L'objectif ici est d'identifier le ou les caractéristiques intrinsèques du sable qui ont une influence sur sa capacité de rétention d'arsenic. Ceci devra permettre d'établir un critère permettant de savoir *a priori* si un sable est efficace ou non, sans avoir à effectuer des expériences d'adsorption. Ce critère permettra (i) de choisir entre différents lots de sables manganifères, (ii) d'effectuer un contrôle qualité d'un lot de sable et (iii) de fournir des pistes pour l'élaboration de matériaux pouvant remplacer le sable manganifère.

2.1. Démarche

Dans ce but, nous avons sélectionné sept sables de provenances différentes, que nous avons caractérisés le plus précisément possible. Les caractérisations ont porté sur la structure, la composition, la morphologie et la capacité d'adsorption d'arsenic. Certaines nous ont donné des informations globales tandis que d'autres nous ont permis d'avoir des informations

sur la composition et la structure à très petite échelle. Les techniques utilisées et les informations tirées sont les suivantes :

- Adsorption d'azote : surface spécifique et porosité interne,
- Pycnomètre à eau : masse volumique vraie,
- Fluorescence X : composition massique, à partir de laquelle on s'est surtout intéressé aux teneurs globales en Mn, Al, Fe, Si exprimées respectivement en % massique de MnO_2 , Al_2O_3 , Fe et SiO_2 ,
- Diffraction des rayons X : identification et quantification des composés cristallisés (pyrolusite, nsutite, pyrochroïte, vernadite, quartz), évaluation du taux d'amorphes et du taux de cristallinité,
- Spectroscopie infrarouge à réflexion diffuse : identification et quantification de composés présents en très faible quantité en particulier sur une faible épaisseur au voisinage de la surface, ici pour la gibbsite et la kaolinite,
- MEB et MET complétés par de l'EDAX : visualisation de la morphologie globale des sables en surface, identification des structures fines et analyse de leur composition atomique,
- Mesures de capacités d'adsorption par des expériences en réacteur fermé.

La description de ces différentes méthodes est donnée en Annexe I.

Pour pouvoir comparer les sables, un point-clé est de réaliser des expériences d'adsorption dans des conditions identiques, et ceci constitue une étape très délicate. Nous avons vu en effet, que le pH mais aussi le conditionnement initial et la granulométrie sont autant de paramètres qui peuvent jouer de manière significative sur la mesure de la capacité. Afin de limiter au maximum ces biais nous avons utilisé des échantillons de sables de même granulométrie, 450-560 μm , obtenus par tamisage du lot initial. Ces sables ont ensuite été conditionnés tous de la même façon en suivant le protocole décrit au chapitre 5 pour l'étude de la formation des fines. La capacité a été déterminée en réacteur fermé dans les conditions suivantes : des suspensions ont été préparées avec 1 g de solide et 100 mL d'une solution d'arsenic V 0,67 mM en As (50 mg L^{-1}) préparée dans l'eau A (Chapitre 4). Le pH des suspensions a été ajusté périodiquement en ajoutant quelques gouttes d'HCl 0,1 N de sorte à obtenir à l'équilibre un pH identique pour tous les échantillons et égal à 7. La capacité utilisée pour la comparaison est celle obtenue dans ces conditions d'équilibre.

Nous avons ensuite cherché à relier ces capacités aux paramètres obtenus par les différentes méthodes de caractérisation. L'ensemble de ces mesures est présenté dans un tableau à double entrée comprenant 18 paramètres déterminés pour 7 échantillons. Pour cela, nous avons utilisé une méthode d'analyse statistique : l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Elle permet de visualiser les relations pouvant exister entre les différentes variables et de proposer les corrélations reliant le système de données. Il n'est pas certain *a priori* de trouver une relation entre la capacité de rétention d'arsenic et les autres données.

2.2. Présentation de l'ACP

L'analyse en composantes principales normées est une technique d'analyse statistique qui permet la description fidèle d'objets statistiques selon des critères indépendants, hiérarchisés et calculés par combinaison linéaire des caractères mesurés. C'est une technique d'analyse multidimensionnelle apparentée au groupe des méthodes factorielles. Elle est essentiellement fondée sur des calculs d'ajustement linéaire et propose un résumé descriptif

sous forme graphique des résultats où les objectifs statistiques sont remplacés par des points. Un certain nombre de logiciels permettent de traiter des données par cette méthode et on pourra trouver dans de nombreux ouvrages la base théorique sur laquelle ils s'appuient (Lebart *et al.*, 1979 ; Einax *et al.*, 1997).

La transformation des variables permet de les représenter à la surface d'une hypersphère unitaire de dimension égale au nombre de variables. On cherche ensuite à ramener l'hypersphère à une série de disques appelés disques de corrélation, par une projection des points représentatifs des variables depuis le repère initial (repère factoriel) sur des plans (plans factoriels) judicieusement choisis. Ces projections s'interprètent d'après les règles suivantes :

1. Dans un plan factoriel donné, une variable est d'autant mieux expliquée qu'elle est proche du bord du cercle et d'autant moins bien expliquée qu'elle est proche du centre.
2. Deux variables bien expliquées, dont les représentations sont proches l'une de l'autre, sont en relation normale.
3. Deux variables bien expliquées, dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à l'origine, sont en relation inverse.
4. Deux variables bien expliquées, dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une rotation de 90° , sont indépendantes.
5. L'analyse de la position des groupes de variables par rapport aux axes factoriels permet d'attribuer un sens physique aux facteurs.

Une fois les représentations analysées en utilisant ces règles, on dispose en général de groupes de variables que l'on suppose liées. Il est alors possible d'utiliser des programmes de régression multilinéaire qui permettent d'établir des relations quantitatives entre ces variables.

2.3. Résultats

2.3.1. Analyse du premier système

Le premier système (18×7) analysé est présenté dans le Tableau 40. Dans un premier temps, nous laisserons les variables anonymes afin de ne pas biaiser notre analyse. Les résultats obtenus suivant les projections des axes factoriels 1 et 2 sont présentés sur la Figure 78.

La variable 13 est corrélée aux variables 8, 5, 9 et 17. Toutefois cette variable 13 n'est significative que pour l'observation VI qui se trouve justement très éloignée des autres et positionnée dans la même zone que les observations. Ceci signifie que la corrélation entre les variables 13, 8, 5, 9 et 17 est tirée d'une seule observation. Cette observation VI est donc atypique par rapport aux autres et il est nécessaire de l'enlever pour trouver des résultats cohérents représentatifs de l'ensemble des échantillons. La variable 13 est celle qui représente le taux de quartz et elle est non nulle pour le seul échantillon VI, ce qui le rend atypique.

Par conséquent, nous avons donc défini un nouveau système avec seulement six échantillons. Sans l'échantillon VI, la variable 13 n'a plus de signification car elle est constante pour tous les échantillons. Elle a donc été également retirée du tableau.

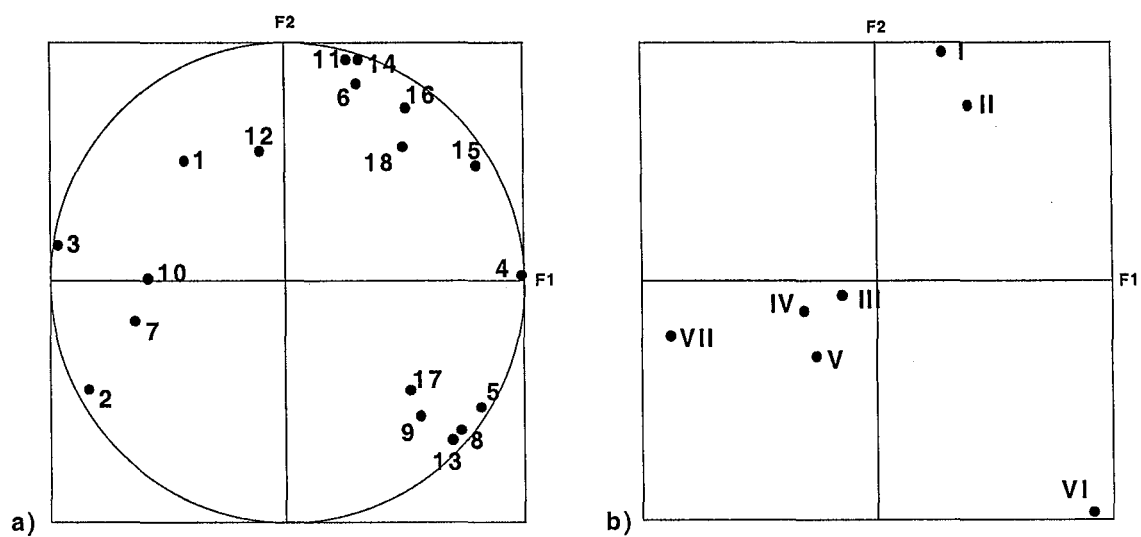


Figure 78. Projections suivant les axes factoriels F1 et F2 a) des variables et b) des observations pour le système initial

Tableau 40. Tableau de l'ACP du premier système

		Propriétés/Variables																	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ech./Observations	I	16	3,74	70,9	4,03	2,56	5,92	10	27	0,01	0,01	40	50	0,01	2	2	8,04	0,50	7,09
	II	23	3,44	65,7	4,42	6,62	8,03	0,01	25	30	35	35	0,01	0,01	1,6	2,2	7,85	0,34	7,05
	III	10,8	4,01	78,9	4,57	2,05	3,96	0,01	30	35	55	15	0,01	0,01	0,6	0,1	6,52	0,60	7,05
	IV	13	4,09	78,9	1,55	2,13	3,96	0,01	30	25	55	20	0,01	0,01	0,4	0,04	5,81	0,44	6,99
	V	7,25	4,03	79	1,66	1,89	3,47	40,	20	30	20	10	0,01	0,01	0,6	0,05	6,31	0,87	6,98
	VI	6,3	3,75	52,1	6,24	24,49	0,86	0,01	100	48	0,01	0,01	0,01	52	0,01	1,6	5,25	0,83	7,04
	VII	26,8	4,36	86,3	0,09	0,09	0,08	40	20	0,01	35	0,01	25	0,01	0,01	0,001	3,4	0,13	7,02

1 : surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 2 : masse volumique (g cm^{-3}), 3 : MnO_2 (% mass.), 4 : Fe (% mass.), 5 : SiO_2 (% mass.), 6 : Al_2O_3 (% mass.), 7 : amorphe (% mass.), 8 : cristallinité (unité arbitraire), 9 : pyrolusite (% mass.), 10 : nsutite (% mass.), 11 : pyrochroïte (% mass.), 12 : vernadite (% mass.), 13 : quartz (% mass.), 14 : kaolinite (% mass.), 15 : gibbsite (% mass.), 16 : capacité massique ($\mu\text{mol g}^{-1}$), 17 : capacité surfacique ($\mu\text{mol m}^{-2}$), 18 : pH.

Tableau 41. Tableau de l'ACP du second système

		Propriétés/Variables																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ech./Observations	I	16	3,74	70,9	4,03	2,56	5,92	10	27	0,01	0,01	40	50	2	2	8,04	0,50	7,09
	II	23	3,44	65,7	4,42	6,62	8,03	0,01	25	30	35	35	0,01	1,6	2,2	7,85	0,34	7,05
	III	10,8	4,01	78,9	4,57	2,05	3,96	0,01	30	35	55	15	0,01	0,6	0,1	6,52	0,60	7,05
	IV	13	4,09	78,9	1,55	2,13	3,96	0,01	30	25	55	20	0,01	0,4	0,04	5,81	0,44	6,99
	V	7,25	4,03	79	1,66	1,89	3,47	40,	20	30	20	10	0,01	0,6	0,05	6,31	0,87	6,98
	VI	26,8	4,36	86,3	0,09	0,09	0,08	40	20	0,01	35	0,01	25	0,01	0,001	3,4	0,13	7,02

1 : surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 2 : masse volumique (g cm^{-3}), 3 : MnO_2 (% mass.), 4 : Fe (% mass.), 5 : SiO_2 (% mass.), 6 : Al_2O_3 (% mass.), 7 : amorphe (% mass.), 8 : cristallinité (unité arbitraire), 9 : pyrolusite (% mass.), 10 : nsutite (% mass.), 11 : pyrochroïte (% mass.), 12 : vernadite (% mass.), 13 : kaolinite (% mass.), 14 : gibbsite (% mass.), 15 : capacité massique ($\mu\text{mol g}^{-1}$), 16 : capacité surfacique ($\mu\text{mol m}^{-2}$), 17 : pH.

Tableau 42. Tableau de l'ACP du troisième système

		Propriétés/Variables																					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Ech./Observations	I	16	3,74	70,9	4	2,56	5,92	0,93	0,79	1,31	1,63	3,82	10	27	0,01	0,01	40	50	2	2	8,04	0,50	7,09
	II	23	3,44	65,7	4,4	6,62	8,03	0,74	0,63	1,44	5,88	5,96	0,01	25	30	35	35	0,01	1,6	2,2	7,85	0,34	7,05
	III	10,8	4,01	78,9	1,6	2,05	3,96	0,28	0,24	0,07	1,77	3,66	0,01	30	35	55	15	0,01	0,6	0,1	6,52	0,60	7,05
	IV	13	4,09	78,9	1,6	2,13	3,96	0,19	0,16	0,03	1,94	3,78	0,01	30	25	55	20	0,01	0,4	0,04	5,81	0,45	6,99
	V	7,25	4,03	79	1,7	1,89	3,47	0,28	0,24	0,03	1,61	3,20	40	20	30	20	10	0,01	0,6	0,05	6,31	0,87	6,98
	VI	26,8	4,36	86,3	0	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,09	0,08	40	20	0,01	35	0,01	25	1E-05	0,001	3,4	0,13	7,02

1 : surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), 2 : masse volumique (g cm^{-3}), 3 : MnO_2 (% mass.), 4 : Fe (% mass.), 5 : SiO_2 total (% mass.), 6 : Al_2O_3 total (% mass.), 7 : SiO_2 kaol. (% mass.), 8 : Al_2O_3 kaol (% mass.), 9 : Al_2O_3 gibb. (% mass.), 10 : SiO_2 restant (% mass.), 11 : Al_2O_3 restant (% mass.), 12 : amorphe, 13 : cristallinité (unité arbitraire), 14 : pyrolusite (% mass.), 15 : nsutite (% mass.), 16 : pyrochroïte (% mass.), 17 : vernadite (% mass.), 18 : kaolinite (% mass.), 19 : gibbsite (% mass.), 20 : capacité massique ($\mu\text{mol g}^{-1}$), 21 : capacité surfacique ($\mu\text{mol m}^{-2}$), 22 : pH.

2.3.2. Analyse du second système

Le nouveau système est présenté dans le Tableau 41. Les résultats d'ACP obtenus alors sont présentés sur la Figure 79 pour la projection suivant les axes factoriels 1 et 2 et sur la Figure 80 pour la projection suivant les axes factoriels 1 et 3. Ces deux projections sont les plus significatives.

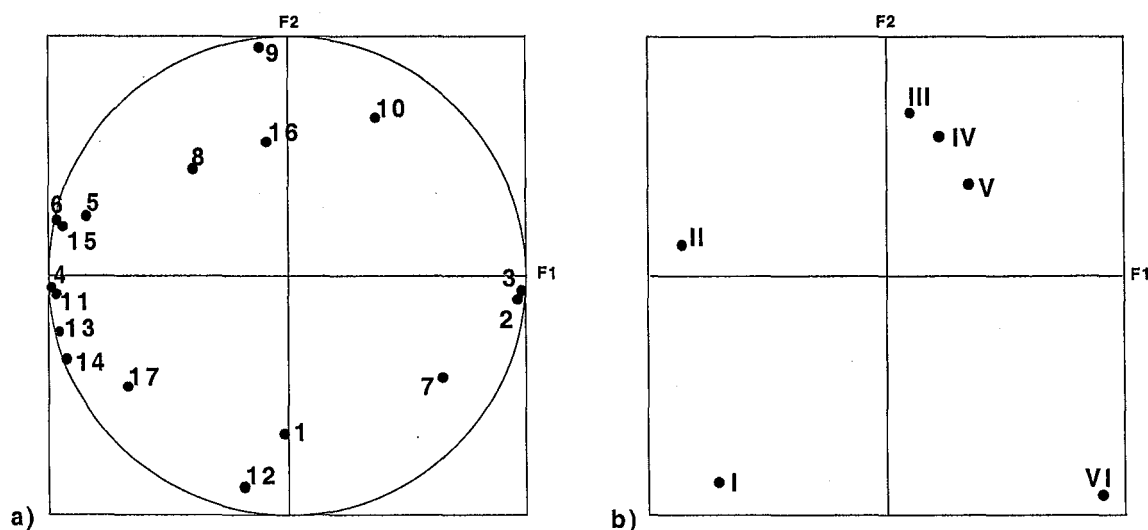


Figure 79. Projections suivant les axes factoriels F1 et F2 a) des variables et b) des observations pour le second système

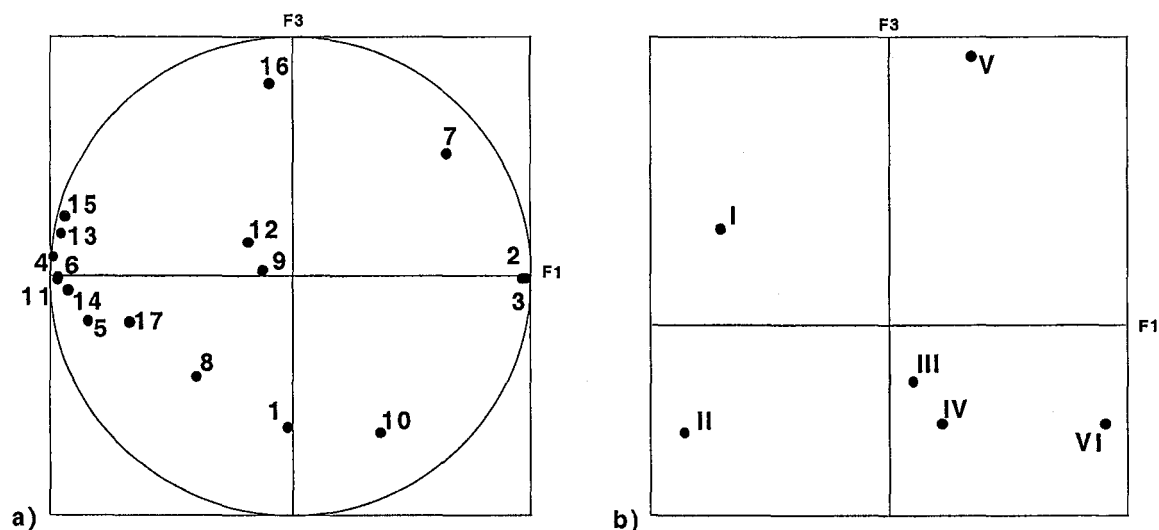


Figure 80. Projections suivant les axes factoriels F1 et F3 a) des variables et b) des observations pour le second système

De nombreuses observations peuvent être faites à partir de ces représentations mais seules les variables correspondant à la capacité d'adsorption (massique ou surfacique) sont intéressantes pour nous. Il s'agit des variables 15 et 16. Si la variable 16 est relativement isolée sur les différentes représentations, la variable 15 est proche des variables 5, 6 et un peu plus loin 4, 11, 13 et 14 et en opposition avec les variables 2 et 3. Ceci signifie qu'il existe une loi reliant capacité et propriétés intrinsèques des matériaux.

La proximité des variables 15, capacité massique, et des variables 5 et 6, respectivement teneurs en silicium et aluminium, indique que la capacité des matériaux à fixer l'arsenic est directement liée à leur teneur en ces deux éléments. Ceci signifie que l'activité des oxydes de manganèse se situe dans ses impuretés. Différentes observations qualitatives s'en trouvent expliquées :

- un oxyde synthétique pur n'a aucune activité vis-à-vis de l'arsenic,
- le caractère amorphe ou cristallin n'est pas déterminant.

On peut même s'interroger sur l'utilité du manganèse dans ces conditions. Les différentes analyses ont permis d'attribuer trois provenances au silicium et à l'aluminium : la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la kaolinite ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) et au sein des structures de MnO_2 constitutives des matériaux (cf. analyses MET détaillées pour le sable S1 au chapitre 3 et qualitativement similaires pour les autres matériaux). La comparaison entre les quantités de silicium et d'aluminium analysées par fluorescence X (quantité totale de ces deux éléments dans les échantillons) et celles portées par la gibbsite et la kaolinite montre que la majeure partie du silicium (64 à 100 %) et de l'aluminium (65 à 100 %) contenue dans les échantillons est intimement liée à la structure du MnO_2 .

Afin de pousser plus avant ces résultats un troisième système a été défini dans lequel nous avons ajouté des données permettant de différencier la provenance de l'aluminium et du silicium.

2.3.3. Analyse du troisième système

Pour l'étude du troisième système nous avons distingué les différentes origines du silicium et de l'aluminium analysés dans les échantillons en distinguant la partie apportée par la gibbsite et la kaolinite et le reste, *a priori* situé dans la structure du MnO_2 (Tableau 42). Les résultats d'ACP obtenus sont présentés sur la Figure 81 pour la projection suivant les axes factoriels 1 et 2 et sur la Figure 82 pour la projection suivant les axes factoriels 1 et 3.

On retrouve superposées sur ces projections les variables de même origine à savoir d'une part la kaolinite (18) et les teneurs en silicium (7) et en aluminium (8) qui en sont déduites et d'autre part la gibbsite (19) et la teneur en aluminium qui en est déduite (9).

La capacité massique (20) est toujours très proche des variables des teneurs totales en Al (6) et Si (5). Ce sont celles qui définissent le mieux la capacité massique comme dans le système précédent. Les nouvelles variables introduites $\text{Si}_{\text{restant}}$ (10) et $\text{Al}_{\text{restant}}$ (11) ne sont pas très éloignées non plus de la capacité massique. Donc si l'ensemble de l'aluminium et du silicium participe à la fixation de l'arsenic, il semble que la partie indépendante de la gibbsite et de la kaolinite joue un rôle prépondérant.

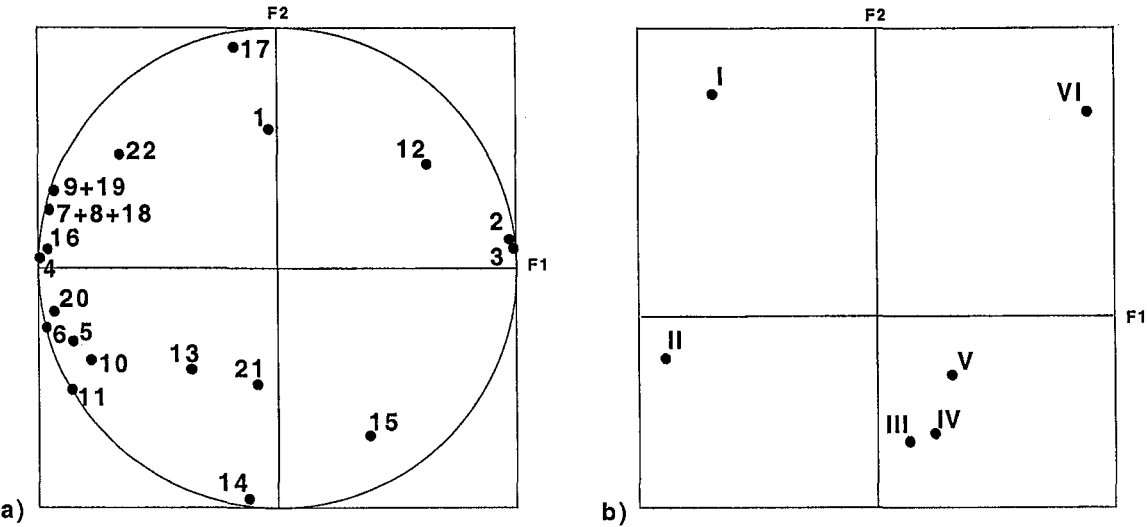


Figure 81. Projections suivant les axes factoriels F1 et F2 a) des variables et b) des observations pour le troisième système

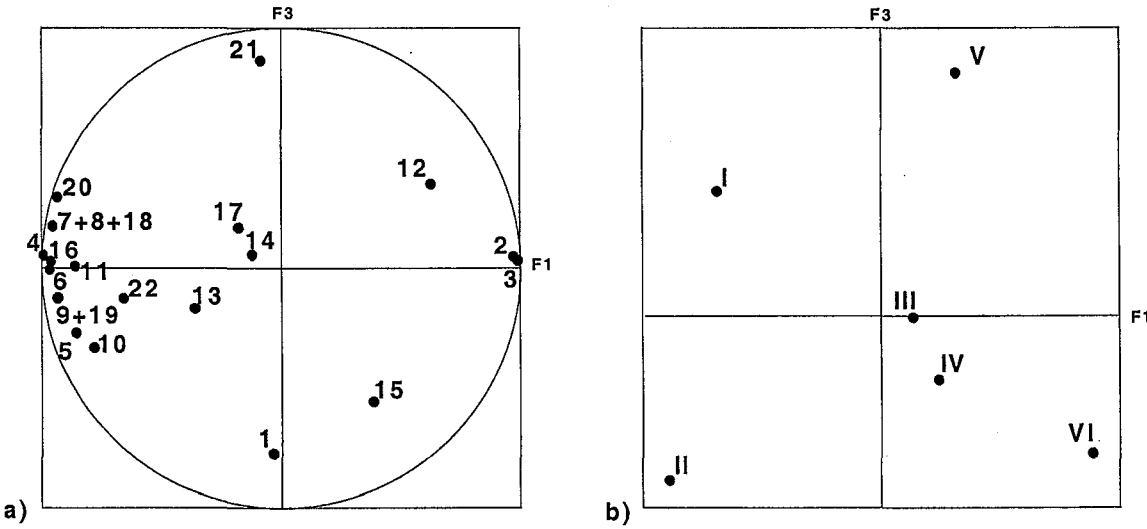


Figure 82. Projections suivant les axes factoriels F1 et F3 a) des variables et b) des observations pour le troisième système

2.3.4. Régression multilinéaire

A partir des résultats de l’analyse du second système, nous avons tenté d’effectuer des régressions multilinéaires sur les données afin de déterminer une éventuelle corrélation entre capacité massique et un ou plusieurs autres paramètres. Les résultats obtenus pour une corrélation avec une ou deux variables sont présentés sur la Figure 83. La corrélation à trois variables n’apporte pas plus d’informations car elle fait intervenir en plus des teneurs en Si et Al, la capacité surfacique qui est le rapport de deux variables dont la capacité massique elle-même.

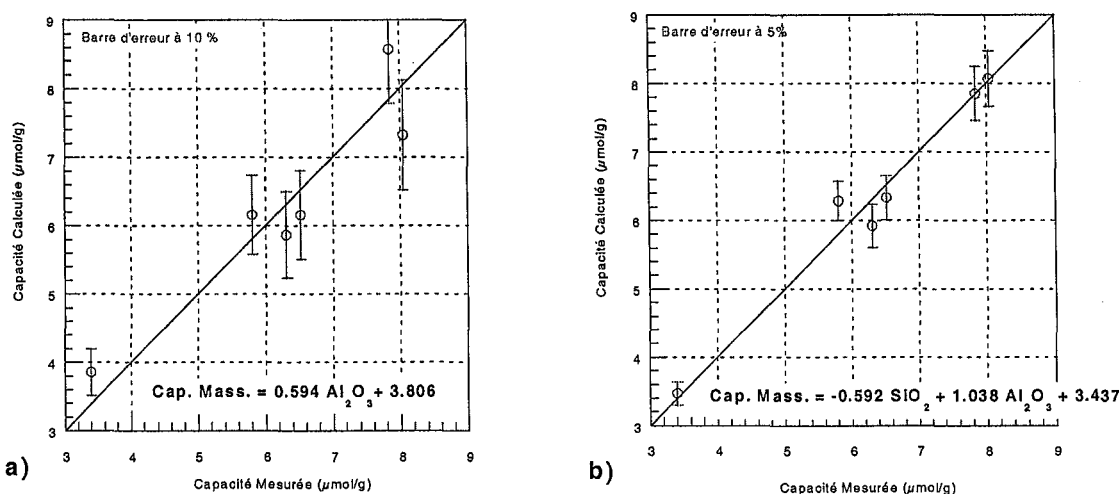


Figure 83. Résultats des régressions linéaires obtenues pour la capacité massique avec a) une ou b) deux variables.

La régression linéaire à une variable fait intervenir la teneur en aluminium. L'équation obtenue, avec une valeur de r^2 de 0,88 est :

$$\text{Capacité massique } (\mu\text{mol g}^{-1}) = 0,594 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\% \text{ mass.}) + 3,806 \quad (87)$$

Elle permet une détermination de la capacité massique à partir de la seule teneur en aluminium avec une erreur inférieure à 10 % dans la plupart des cas (Figure 83a).

Si l'on travaille à présent avec deux variables, teneur en aluminium et teneur en silicium, la relation obtenue, avec un r^2 de 0,97 est :

$$\begin{aligned} \text{Capacité massique } (\mu\text{mol g}^{-1}) = & -0,592 \text{ SiO}_2 (\% \text{ mass.}) \\ & + 1,038 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\% \text{ mass.}) + 3,437 \end{aligned} \quad (88)$$

L'erreur maximale obtenue avec cette relation et les données que nous avons utilisées est de 8 % et inférieure à 5 % dans la majorité des cas étudiés. Ce résultat est particulièrement intéressant car il nous donne un outil prédictif quantitatif pour l'évaluation de sables manganifères pour une large gamme de teneurs en manganèse : de 66 à 86 % en MnO_2 .

3. Conclusions

Le gain de capacité obtenu avec le sable enrichi en fer est en bon accord avec les travaux de la bibliographie, qui montrent que les composés à base d'oxyde de fer ont une capacité supérieure aux autres adsorbants. Il a été intéressant de le vérifier expérimentalement, mais ce gain de capacité ne constitue pas nécessairement une raison suffisante pour chercher à enrichir le sable en fer. En effet,

1. Le dépôt de fer demande un traitement particulier, ce qui n'est pas nécessairement réalisable industriellement,
2. La stabilité du dépôt et les possibilités de régénération n'ont pas été testées,
3. Il serait certainement plus pertinent de changer d'adsorbant plutôt que de chercher à enrichir celui-ci en fer. Or, on rappelle que les oxydes de manganèse ont été choisis en raison de leur potentialité d'oxyder l'arsenic III en arsenic V.

Ces expériences ont montré également que l'enrichissement en manganèse avait plutôt tendance à diminuer la capacité du sable. Ceci prouve encore une fois que ce n'est pas uniquement le taux de manganèse qui détermine la capacité, mais que la forme du manganèse joue probablement un rôle important. Ainsi la réutilisation de sable ayant servi à la démanganisation pour l'élimination de l'arsenic ne semble pas intéressante.

Les analyses en composantes principales de nos différents systèmes ont montré que la capacité massique des oxydes de manganèse était principalement liée à leur teneur en aluminium et silicium et un outil prédictif a été élaboré permettant de les relier. Les analyses chimiques ont montré par ailleurs que l'aluminium et le silicium sont contenus soit dans la kaolinite ou la gibbsite soit dans le réseau de l'oxyde de manganèse. La capacité semble plus liée à cette dernière catégorie. Ces constatations nous éclairent sur de nombreux résultats obtenus lors de cette étude.

1. La régénération ne modifie pas la réactivité de l'adsorbant malgré la dissolution d'aluminium et de silicium lors de l'attaque basique. Ces deux éléments proviennent en fait de la dissolution de la kaolinite et de la gibbsite qui sont sensibles au pH. Par contre l'aluminium et le silicium présents au sein même de la structure de MnO_2 est beaucoup plus stable. La capacité étant plutôt liée à ces derniers, elle n'est donc pas modifiée par les régénérations.
2. La teneur en manganèse n'est pas le critère d'efficacité. La déposition d'une nouvelle couche d'oxyde ne contenant pas les espèces réactives (Al et Si) n'apporte donc pas d'augmentation de capacité.
3. La capacité est liée à la masse du matériau, la surface spécifique de l'adsorbant n'est donc pas significative pour l'adsorption.
4. La forte limitation au transfert de matière est liée à la structure du matériau et à l'inaccessibilité relative des espèces réactives.

Concernant le choix du matériau il faut conserver à l'esprit que les mesures pour l'ACP ont été réalisées à pH et granulométrie constants et que ces deux paramètres jouent un rôle significatif. De plus, les expériences d'adsorption ont été effectuées à partir d'une solution relativement concentrée par rapport au domaine des traces. Ce choix a été fait essentiellement pour des raisons de rapidité et de facilité d'analyse. Il faudrait vérifier que l'ordre des sables est conservé dans les domaines de concentrations voisins de ceux des eaux naturelles (quelques dizaines de $\mu\text{g L}^{-1}$)

La synthèse d'un matériau ayant ces propriétés semble très difficile car seule la nature et les conditions très particulières de formation de ces matériaux ont permis de créer de façon uniforme des structures aussi complexes où aluminium et silicium sont intimement associés aux structures d'oxyde de manganèse. Toutefois des recherches récentes sur des matériaux composites à base d'oxyde de manganèse et d'aluminium donnent des résultats très prometteurs et ont été commercialisés par la société Apyron Technologies (Kepner *et al.*, référence incomplète). Il semble que la teneur en oxyde de manganèse passée un certain seuil ne conditionne absolument plus la capacité d'adsorbant du matériau.

CONCLUSION GENERALE

Les questions qui sont à l'origine de cette thèse portaient à la fois sur le procédé d'adsorption d'arsenic dans sa globalité et sur le mode de fonctionnement et le choix du matériau adsorbant. Cette problématique comportait de multiples facettes et a nécessité la contribution de différentes disciplines, en particulier Génie des Procédés et Science des Matériaux. Le premier apport de ce travail a donc été la mise en place d'une méthodologie originale basée sur la complémentarité de plusieurs approches. C'est grâce à cette pluridisciplinarité que nous avons pu répondre aux principales questions posées.

En ce qui concerne le procédé, les travaux ont porté sur les interactions eau-adsorbant à l'équilibre, sur les cinétiques de transfert de matière et sur la régénération. Les paramètres-clés gouvernant le procédé ont été identifiés et leur influence quantifiée. Notons qu'il s'agit ici d'adsorption d'arsenic V sur un sable manganifère particulier noté S1.

L'étude du système eau/adsorbant à l'équilibre a ainsi mis en évidence :

- L'absence de compétition entre l'arsenic et les ions majeurs de l'eau,
- La forte influence du pH sur l'adsorption, favorisée par des valeurs acides,
- Une isotherme d'adsorption très favorable à l'arsenic par rapport aux sulfates, CO_2 dissous et phosphates.

Ces conclusions confirment l'efficacité du traitement quelle que soit la composition en majeurs de l'eau. De plus, on a montré la possibilité d'augmenter la capacité d'adsorption en acidifiant transitoirement l'eau par adjonction de CO_2 .

L'importance des limitations cinétiques a été prouvée par des expériences en colonne et par modélisation. Les conclusions sont les suivantes :

- Le transfert de matière par diffusion interne est très limitant,
- Débit et granulométrie conditionnent la capacité utile du lit d'adsorbant. On a réellement intérêt à choisir la granulométrie la plus petite possible, et le débit est un paramètre-clé dans le dimensionnement d'une installation.

Tous ces résultats ont permis de rendre compte qualitativement et quantitativement du fonctionnement du procédé en phase de production.

La validation du procédé repose également sur la validation du protocole de régénération. Ce dernier doit assurer une désorption totale de l'arsenic tout en limitant l'usure du matériau. Le protocole de régénération a confirmé son efficacité dans l'élution de l'arsenic mais a montré ses limites dans la fragilisation du matériau :

- Les rendements d'élution permettent une désorption quasi intégrale de l'arsenic adsorbé,
- L'attaque basique dissout principalement une partie de l'aluminium et du fer mais son effet disparaît presque totalement au bout de cinq régénérations,
- La neutralisation acide si elle n'est pas suffisamment contrôlée peut dissoudre l'adsorbant dès un pH de 5,
- La régénération occasionne la formation de fines et leur création est conditionnée par l'élution à la soude.

Les fragilités chimique et mécanique de l'adsorbant sont à prendre en compte dans le choix d'un matériau. Si la formation des fines semble difficile à limiter, le contrôle rigoureux de l'étape de neutralisation pourra améliorer la durée de vie de l'adsorbant.

En ce qui concerne la caractérisation du matériau adsorbant, de nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour étudier cet objet naturel complexe. Il a été montré que :

- L'adsorbant possédait différents niveaux de porosité, allant du macropore (quelques μm) jusqu'au micropore (quelques Å),

- Le critère déterminant pour la capacité de rétention d'arsenic a été identifié comme étant la présence de silicium et aluminium au sein même de la structure, formant des oxydes mixtes avec le manganèse.

L'ensemble des résultats conduit à formuler les recommandations pour la conduite du procédé et son dimensionnement :

- Le choix et/ou le contrôle qualité du sable manganifère devra reposer sur le taux d'aluminium et de silicium présents dans la structure. Ainsi, non seulement la présence de ces éléments sera vérifiée par analyse élémentaire, mais la nature des porteurs devra être recherchée par exemple par spectroscopie infra-rouge à réflexion diffuse, il faudra vérifier qu'il ne s'agit pas d'argile ou de gibbsite, mais bien d'oxydes mixtes.
- La résistance mécanique devra également être prise en compte, ainsi que la propension à former des fines, ce qui pourra être évalué par des tests à la soude.
- Il sera prudent de mesurer la capacité en arsenic par une expérience en réacteur fermé, tout en sachant que si des comparaisons sont faites, elles devront l'être pour une granulométrie et un pH fixés.
- La granulométrie choisie devra être la plus petite possible, en respectant les contraintes de résistance mécanique et de perte de charge.
- Le débit pourra être choisi après un calcul indicatif des courbes de percée, de sorte à trouver un optimum de dimensionnement.
- Selon la composition de l'eau, il pourra être envisagé de diminuer transitoirement le pH par adjonction de CO_2 sur eau plate ou de traiter sous pression pour l'eau gazeuse.
- La régénération devra comporter un contrôle rigoureux du pH en continu surtout lors de la neutralisation, le pH ne devra pas descendre en dessous de 5, afin de minimiser la dégradation de l'adsorbant. Les fines particules inévitablement formées lors de l'étape soude devront être évacuées à l'issue de chaque régénération par une augmentation de débit.

Ces conclusions permettent d'ouvrir de nouvelles perspectives de recherche.

- En ce qui concerne les équilibres d'adsorption, il serait intéressant d'étudier les compétitions susceptibles de se produire entre l'arséniate et d'autres oxyanions en traces, tels que le molybdate, le vanadate et le séléniate. En effet, la présence de ces espèces risque de provoquer une diminution de la capacité disponible pour l'arsenic et de plus il est généralement souhaitable de conserver ces espèces en solution, puisque ce sont des oligo-éléments.
- Les recherches effectuées avec l'arsenic V pourraient être étendues à l'arsenic III, car on sait que l'arsenic porte ce degré d'oxydation dans un certain nombre d'eaux naturelles. L'arsenic III est oxydé en principe par le sable manganifère, mais il faudrait vérifier dans quelle mesure ceci implique une régénération oxydante du matériau adsorbant. Une telle régénération aurait pour conséquence la précipitation de MnO_2 à la surface du sable, ce qui pourrait nuire à l'adsorption d'arsenic, compte tenu de nos résultats sur la nature et la localisation des sites réactifs.
- Du point de vue fondamental, nos travaux ont montré que l'adsorption d'arsenic résultait d'une réaction de complexation de surface, et il serait satisfaisant d'orienter des recherches vers la construction d'un mécanisme à l'équilibre, avec détermination de constantes d'équilibre. Cette démarche, si elle était menée conjointement aux travaux complémentaires sur l'adsorption des autres espèces traces, serait à la base d'un modèle phénoménologique, qui constituerait un point de départ pour la

modélisation des interactions à l'équilibre. Les résultats ne pourraient pas être utilisés directement pour le procédé qui fonctionne en limitations cinétiques, mais permettraient de prévoir la capacité totale d'adsorption pour une eau donnée (mais pas directement la capacité utile).

- Ces recherches suggèrent également que des progrès fondamentaux restent à faire en ce qui concerne l'étude des cinétiques de transfert entre un soluté présent en phase liquide et un adsorbant à structure complexe.
- Les connaissances acquises sur le matériau adsorbant montrent sans ambiguïté que l'on ne peut pas élaborer un matériau synthétique par des techniques simples de « recouvrement » d'un squelette par une phase réactive répondant à toutes les contraintes demandées (sélectivité, non dégradation de la qualité de l'eau, conservation au cours des cycles). Par contre, ces résultats ouvrent des perspectives en génie des matériaux sur l'élaboration d'oxydes mixtes. Des travaux ont d'ailleurs commencé aux Etats-Unis dans cette direction.

Enfin, ces recherches ont montré l'importance de la pluridisciplinarité et engagent à poursuivre ce type de démarche, dès lors qu'un matériau adsorbant naturel est mis en œuvre dans un procédé. A ce titre, il est important de faire remarquer les liens potentiels qui existent entre ces travaux focalisés sur une catégorie particulière d'eaux et sur ceux qui portent sur la réduction de la teneur en arsenic dans les eaux de mines et dans les eaux de pays tels que le Bangladesh. Il serait bon d'entamer une réflexion sur l'adaptation de procédés d'adsorption sophistiqués tels que celui-ci à des traitements plus rustiques pouvant être facilement mis en œuvre.

NOMENCLATURE

Lettres latines

a : surface spécifique	$m^2 g^{-1}$
C : capacitance de la double couche	$F m^{-2}$
C : concentration en soluté	$mol L^{-1}$
C ₀ : concentration d'alimentation	$mol L^{-1}$
C _{im, k} : concentration en soluté dans la phase immobile du mélangeur k	$mol L^{-1}$
C _{m, k} : concentration en soluté dans la phase mobile du mélangeur k	$mol L^{-1}$
C _{p, i} : concentration en soluté dans la couche i de l'agrégat	$mol L^{-1}$
D ou D _a : coefficient de diffusion interne apparent	$m^2 s^{-1}$
D _A : coefficient de dispersion axiale	$m^2 s^{-1}$
D _e : coefficient de diffusion interne effectif	$m^2 s^{-1}$
DL ₅₀ : dose létale 50 (qui entraîne la mort de 50 % de la population)	$mg kg^{-1}$
D _{m, i} : coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce i	$m^2 s^{-1}$
d _p : diamètre de particule	m
E(t _s) : fonctions de distribution des temps de séjour	V
Eh : potentiel mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène	$96\,490 C \, eq^{-1}$
F : constante de Faraday	
f _s : fraction de volume de solide rapporté au volume total	$mol L^{-1}$
I : force ionique	
J : nombre de mélangeurs équivalents à la colonne	
J _i : flux de l'espèce i	$mol s^{-1} m^{-2}$
k : constante de Boltzman	$1,38.10^{-23} J K^{-1}$
K : facteur de capacité du code Chromato	
K' : rapport des fractions mobile et immobile	
K _{a1} ^s , K _{a2} ^s : constante des dissociations amphotères des sites de surface	
K _d : coefficient de distribution	$L g^{-1}$
k _f : coefficient de transfert externe	$m s^{-1}$
K _F : constante de Freundlich	$mol^{n-1} L^n g^{-1}$
K _L : constante de Langmuir	$L mol^{-1}$
K _s : produit de solubilité	
K ^s (int), K ^s (app) : constantes d'équilibre respectivement intrinsèque et apparente	
L : longueur de la colonne	m
M : masse totale du solide	g
n : exposant de Freundlich	
Pe : nombre de Péclet	
pH _{pzc} : point de charge nulle	
Q : débit du fluide	$m^3 s^{-1}$
q : quantité de soluté adsorbé	$mol g^{-1}$
q _{max} : capacité maximale pour l'adsorption de type Langmuir	$mol g^{-1}$
R : constante des gaz parfait	$8,314 J mol^{-1} K^{-1}$
Re _p : nombre de Reynolds	
r _p : rayon de la particule	m
Sc : nombre de Schmidt	
Sh : nombre de Sherwood	
T : température	K
t : temps	s

t_0 : temps de passage dans le système	s
$t_{0,5}$: temps de séjour pour $C/C_0=0,5$	s
t_1, t_2 : temps de transfert de matière pour des sites en parallèle	s
t_i : temps de transfert de matière par diffusion interne	s
t_M : temps caractéristique de transfert de matière entre zones mobiles et immobiles	s
t_m : temps de passage dans la zone mobile	s
t_s : temps de séjour d'une molécule dans le réacteur	s
u : vitesse d'écoulement interstitielle	$m\ s^{-1}$
u_0 : vitesse en fût vide dans la colonne	$m\ s^{-1}$
V : volume de la colonne	m^3
V_{lit} : volume du lit	m^3
V_p : volume poreux	
z : distance mesurée depuis l'entrée du système	m
z_i : charge de l'ion i	

Lettres grecques

α : facteur de capacité	
β_{im} : porosité interne des agrégats	
$\Gamma, \Gamma_0, \Gamma_{sol}$: conductivité de la solution	$S\ m^{-1}$
δ : épaisseur du film	m
ΔZ : variation de charge de l'espèce de surface	
ε : porosité du lit	
$\varepsilon, \varepsilon_0$: permittivités diélectriques respectives de la solution et du vide	$C\ V^{-1}\ cm^{-1}$
ε_i : porosité interne	
ε_e : porosité externe	
ε_m : porosité de la zone mobile	
ε_T : porosité totale	
ζ : potentiel zêta	V
θ_{im} : fraction volumique de la zone immobile définie par rapport au volume total	
θ_m : fraction volumique de la zone mobile définie par rapport au volume total	
κ : épaisseur inverse de la couche limite	m^{-1}
λ_i : conductivité équivalente ionique de l'espèce i	$S\ m^2\ mol^{-1}$
μ : viscosité dynamique du fluide	$Pa\ s$
μ_1 : moment d'ordre 1 de la DTS	s
μ_2 : moment d'ordre 2 de la DTS	s^2
ρ : masse volumique du fluide	$kg\ m^{-3}$
ρ_a : masse volumique apparente du solide	$kg\ m^{-3}$
σ_P : charge totale nette de particule	
σ_0 : charge permanente de structure	
σ_H : charge nette de proton	
σ_{in} : charge de surface intrinsèque	
σ_{IS} : charge de complexe de sphère interne	
σ_{OS} : charge de complexe de sphère externe	
σ_d : charge du milieu diffusionnel	
σ^2 : variance de la DTS	s^2
τ : tortuosité	

τ_e, τ_i : temps caractéristiques de transfert externe et interne

ϕ_k : flux de consommation du soluté par réaction chimique

Φ : fraction adsorbée atteinte par rapport à l'équilibre

Ψ, Ψ_0 : potentiel de surface

ω_i : fraction du soluté adsorbé dans la $i^{\text{ème}}$ classe de l'agrégat à l'équilibre

s
 $mol\ s^{-s}$

V

BIBLIOGRAPHIE

- Alpert, M. (2001). A touch of poison. *Scientific American*, june, 20-21.
- Altundogan, H.S., Altundogan, S., Tümen, F. and Bildik, M. (2000). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, **20**, 761-767.
- Amphlett, C.B. (1964). Inorganic ion exchangers, Amsterdam: Elsevier.
- Bajpai, S. and Chaudhuri, M. (1999). Removal of arsenic from groundwater by manganese dioxide-coated sand. *J. Environmental Engineering*, **125**, 8, 782-784.
- Barrow, N.J. (1974). On the displacement of adsorbed anions from soils : 2, Displacement of phosphate by arsenate. *Soil Science*, **117**, 1, 28-33.
- Basu, A., Mahata, J., Gupta, S. and Giri, A.K. (2001). Genetic toxicology of a paradoxal human carcinogen, arsenic: a review. *Mutation Research*, **488**, 171-194.
- Blackmore, D.P.T., Ellis, J. and Riley, P.J. (1996). Treatment of a vanadium-containing effluent by adsorption/coprecipitation with iron oxyhydroxide. *Water Research*, **30**, 10, 2512-2516.
- Bonnin, D. (1998). Method of removing arsenic species from an aqueous medium using modified zeolite minerals, United States Patent.
- Brown, G.E., Henrich, V.E., Casey, W.H. *et al.* (1999). Metal oxides surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chemical Reviews*, **99**, 77-174.
- Calderon, R.L. (2000). The epidemiology of chemical contaminants of drinking water. *Food and Chemical Toxicology*, **38**, S13-S20.
- Chanda, M., O'Driscoll, K.F. and Rempel, G.L. (1988a). Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form I, Weak-base chelating resin Dow XFS-4195. *Reactive polymers*, **7**, 251-261.
- Chanda, M., O'Driscoll, K.F. and Rempel, G.L. (1988b). Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form II, Iminoacetic chelating resin Chelex 100. *Reactive polymers*, **8**, 85-95.
- Charlot, G. (1983). Les réactions chimiques en solution aqueuse, Chapitre VII Groupe de l'arsenic. Masson.
- Chen, H., Frey, M.M., Clifford, D., McNeill, L.S. and Edwards, M. (1999). Arsenic treatment considerations. *Journal AWWA*, **91**, 3, 74-85.
- Chue, K.T. (1991). Dynamique de l'électroadsorption-désorption en lit fixe. *Thèse de l'INPL*.
- Commenge, J.M. (1998). Elimination sélective d'espèces traces en solution dans l'eau par des procédés d'adsorption sur supports naturels. DEA de l'INPL.
- Dambies, L., Guibal, E. and Roze, A. (2000). Arsenic (V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads. *Colloids and Surfaces*, **170**, 19-31.

Décret n°89-369 du 6 juin 1989 relatif aux eaux minérales naturelles et aux eaux potables préemballées.

Degrémont (1978). Mémento technique de l'eau. 8^{ème} édition, Paris : Lavoisier-Technique.

Diamadopoulos, E., Ioannidis, S. and Sakellaropoulos, G.P. (1993). As(V) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, **27**, 12, 1773-1777.

Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *Journal Officiel n°L 330 du 05/12/1998*, p 0032-0054.

Doherty, T.E. (1997). Removal of arsenic in drinking water by manganese greensand filtration, oxide-coated sand filtration and ion exchange treatment. *Fluid/Particle Separation Journal*, **10**, 1, 46-48.

Driehaus, W., Seith, R. and Jekel, M. (1995). Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment. *Water Research*, **29**, 1, 267-305.

Eberhart, J.-P. (1997) Analyse structurale et chimique des matériaux. Dunod, Paris.

Edwards, M. (1994). Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal AWWA*, **86**, 9, 64-78.

Einax, J.W., Zwanziger, H.W. and Geiß, S. (1997). Chemometrics in environmental analysis. Ed. VCH, Weinheim.

Etzel, J.E. and Kurek, J. (1995). Water treatment process. United States Patent.

F.Z. (1997). Alsace : toujours plus d'arsenic. *Science & Vie*, Mars.

Fargues, C. (1993). Chromatographie des protéines appliquée à la purification de la pénicilline acylase. Modélisation de la colonne d'adsorption sur un gel d'hydroxyapatite. *Thèse INPL*.

Feng, Q., Kanoh, H. and Ooi, K. (1999). Manganese oxide porous crystals. *Journal of Material Science*, **9**, 319-333.

Ferguson, J.F. and Gavis, J. (1972). A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Research*, **6**, 1259-1274.

Foster, A.L., Brown Jr., G.E. and Parks, G.A. (1998). X-ray absorption fine-structure spectroscopy study of photocatalyzed, heterogeneous As(III) oxidation on kaolin and anatase. *Environmental Science and Technology*, **32**, 10, 1444-1452.

Frey, M.M., Owen, D.M., Chowdhury, Z.K., Raucher, R.S. and Edwards, M.A. (1998). Cost to utilities of a lower MCL for arsenic. *Journal American Water Works Association*, march, 89-102.

Fuller, C.C., Davis, J.A. and Waychunas, G.A. (1993). Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2271-2282.

Gadde, R.R. and Laitinen, H.A. (1974). Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Analytical Chemistry*, **46**, 13, 2022-2026.

Gaid, A., Raguene, I. and Ravarini, P. (1997). L'élimination de l'arsenic sur l'usine d'eau potable de Baudricourt (Vosges). *L'Eau, l'Industrie, les Nuisances*, **205**, 54-58.

Ghurye, G.L., Clifford, D.A. and Tripp, A.R. (1999). Combined arsenic and nitrate removal by ion exchange. *Journal AWWA*, **91**, 10, 85-96.

Goldberg, S. (1986). Chemical modelling of arsenate adsorption on aluminium and iron oxide minerals. *Soil Science Society American Journal*, **50**, 1154-1157.

Goldberg, S. and Sposito, G. (1984). A chemical model of phosphate adsorption by soils: I. Reference oxide minerals. *Soil Science Society American Journal*, **48**, 772-778.

Graham, E.E. and Fook, C.F. (1982). Rate of protein absorption and desorption on cellulosic ion exchangers. *AIChE Journal*, **28**, 2, 245-250.

Guenegou, T., Tambute, A., Jardy, A. and Caude, M. (1998). Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment. *Analysis*, **26**, 352-357.

Gupta, S.K. and Chen, K.Y. (1978). Arsenic removal by adsorption. *J. Water Pollution Control Federation*, March, 493-506.

Handbook of Chemistry and Physics. (1985-1986). 66th edition, CRC Press,

Harmand, B. (1996). Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Thèse de l'INPL.

Hecht, P.M., Hiltegrand, D.J. and Lowry, J. (1993). Arsenic removal by anionic exchange. *Proceedings of the Annual Conference of the American Water Works Association, San Antonio*, 389-410.

Helferich, F. (1995). Ion exchange. *Dover Publications, Inc. New York*.

Herbelin, A.L. and Westall, J.C. (1994). FITEQL (version 3.1): A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. Report 94-01 Department of Chemistry Oregon State University Corvallis, Oregon 97331.

Heyward, K. (2000). Costs set to limit US arsenic targets. *Water 21*, august, 6.

Hsia, T.H., Lo, S.L. and Lin, C.F. (1992). As(V) adsorption on amorphous iron oxide: triple layer modelling. *Chemosphere*, **25**, 12, 1825-1837.

Huang, C.P. and Vane, L.M. (1989). Enhancing As⁵⁺ removal by a Fe²⁺-treated activated carbon. *J. Water Pollution Control Federation*, **61**, 9, 1596-1603.

Jain, A., Raven, K.P. and Loeppert, R.H. (1999). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, **33**, 8, 1179-1184.

- Jansson-Charrier, M., Guibal, E., Roussy, J., Delanghe, B. and Le Cloirec, P. (1996). Vanadium (IV) sorption by chitosan : kinetics and equilibrium. *Water Research*, **30**, 2, 465-475.
- Jauffret, H. (1998). Elimination de certains ions à l'aide de sable manganifère. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*, **3**, 1, 85-90.
- Jauzein, M. (1988). Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux. Thèse de l'INPL.
- Kartinen, E.O. and Martin, C.J. (1995). An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, **103**, 79-88.
- Kataoka, T., Yoshida, H. and Ueyama, K. (1972). Mass transfer in laminar region between liquid and packing material surface in the packed bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **5**, 2, 132-136.
- Kepner, B.E., Spots, J., Mintz, E.A., Cortopassi, J.E., Abrahams, P., Gray, C.E. and Matur, S. Removal of arsenic from drinking water with enhanced hybrid aluminas and composite metal oxide particles. *Document internet, référence incomplète*.
- Kuhlmeier, P.D. and Sherwood, S.T. (1996). Treatability of inorganic arsenic and organoarsenicals in groundwater. *Water Environment Research*, **68**, 5, 946-951.
- Lebart, L., Morineau, A. and Fénelon, J.P. (1979). *Traitement des données statistiques. Méthodes et programmes*. Dunod ed, Paris.
- Legault, A.S., Volchek, K., Tremblay, A.Y. and Whittaker, H. (1993). Removal of arsenic from groundwater using reagent binding/membrane separation. *Environmental Progress*, **12**, 2, 157-159.
- Lin, T.F. and Wu, J.K. (2001). Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Research*, **35**, 8, 2049-2057.
- Lorenzen, L., Van Deventer, J.S.J. and Landi, W.M. (1995). Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Minerals Engineering*, **8**, 4/5, 557-569.
- Lumsdon, D.G., Fraser, A.R., Russell, J.D. and Livesey, N.T. (1984). New infrared band assignments for the arsenate ion adsorbed on synthetic goethite (α -FeOOH). *J. of Soil Science*, **35**, 381-386.
- Manning, B.A. and Goldberg, S. (1996). Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society American Journal*, **60**, 121-131.
- Marcos, L. (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de l'Université de Nantes.
- Masschelein, W.J. (1997). Utilisation du permanganate de potassium dans le traitement des eaux. *Tribune de l'eau*, septembre/octobre, 3-20.

Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick Jr., W.H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, **25**, 8, 1414-1419.

Masud, K. (2000). Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. *Water Research*, **34**, 1, 304-310.

Matis, K.A., Zouboulis, A.I., Malamas, F.B., Ramos Afonso, M.D. and Hudson, M.J. (1997). Flotation removal of As(V) onto goethite. *Environmental Pollution*, **97**, 3, 239-245.

Melamed, R., Jurinak, J.J. and Dudley, L.M. (1995). Effect of adsorbed phosphate on transport of arsenate through an oxisol. *Soil Science Society American Journal*, **59**, 1289-1294.

Meng, X., Bang, S. and Korfiatis, G.P. (2000). Effects of silicate, sulphate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, **34**, 4, 1255-1261.

Miller, G.P., Norman, D.I. and Frisch, P.L. (2000). A comment on arsenic species separation using ion exchange. *Water Research*, **34**, 4, 1397-1400.

Min, J.H. and Hering, J.G. (1998). Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research*, **32**, 5, 1544-1552.

Molénat, N., Holeman, M. and Pinel, R. (2000). L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformations. *L'Actualité Chimique*, juin, 12-23.

Montiel, A. et Welté, B. (1996). Elimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine. *Séminaire spécialisé AIDE, "Micropolluants d'origine naturelle-arsenic et autres composés"*, Vienne, 6 et 7 mai 1996.

Moore, J.N., Walker, J.R. and Hayes, T.H. (1990). Reaction scheme for the oxidation of As(III) to As(V) by birnessite. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 5, 549-555.

Morgan, J.J. and Stumm, W. (1964). Colloid-chemical properties of manganese dioxide. *J. of Colloid Science*, **19**, 347-359.

Mouchet, P. (2000). Adaptation des stations de traitement à l'évolution des normes de potabilité : principes, étude de cas. *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*, **5**, 33-50.

Namasivayam, C. and Senthilkumar, S. (1998). Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste : adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **37**, 12, 4816-4822.

Nicoud, R.-M. (1987). Influence respective des facteurs thermodynamiques, hydrodynamiques et diffusionnels sur le fonctionnement des échanges d'ions. Application à un procédé d'échange ionique : le Nymphéa. Thèse de l'INPL.

O'Young, C.-L., Sawicki, R.A. and Suib, S.L. (1997). Micropore size distribution of octahedral molecular sieves (OMS). *Microporous Materials*, **11**, 1-8.

Ohki, A., Nakayachigo, K., Naka, K. and Maeda, S. (1996). Adsorption of inorganic arsenic compounds by aluminium-loaded coral limestone. *Applied Organometallic Chemistry*, **10**, 747-752.

Oscarson, D.W., Huang, P.M. and Hammer, U.T. (1983b), Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. *Water, Air and Soil Pollution*, **20**, 233-244.

Oscarson, D.W., Huang, P.M. and Liaw, W.K. (1981a). Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments. *Clays and Clay minerals*, **29**, 3, 219-225.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., Defosse, C. and Herbillon, A. (1981b). Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, **291**, 50-51.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., Liaw, W.K. and Hammer, U.T. (1983a). Kinetics of oxidation of arsenite by various manganese dioxides. *Soil Science Society American Journal*, **47**, 644-648.

Peryea, F.J. and Kammereck, R. (1997). Phosphate enhanced movement of arsenic out of lead arsenate-contaminated topsoil and through uncontaminated subsoil. *Water, Air and Soil Pollution*, **93**, 243-254.

Phommavong, T., Viraraghavan, T. and Subramanian, K.S. (1996). Removal of arsenic with KMnO_4 oxidation and manganese greensand filtration. *Proc. of the annual conf : Western Canada Water and Wastewater Association (48th, 1996)*, 173-192.

Pierce, M.L. and Moore C.B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, **16**, 1247-1253.

Proust, N. and Picot, A. (2000). Toxicologie de l'arsenic et de ses composés: importance de la spéciation. *L'Actualité Chimique*, juin, 3-11.

Rajakovic, L.V., Mitrovic, M.V., Stevanovic, S.M. and Dimitrijevic, S.P. (1993). Comparative study of arsenic removal from drinking water (precipitation, sorption and membrane extraction treatments. *Journal of the Serbian Chemical Society*, **58**, 2, 131-143.

Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H. (1998). Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science and Technology*, **32**, 344-349.

Rosenblum, E. and Clifford, D. (1984). The equilibrium arsenic capacity of activated alumina. *EPA Project Summary 600*, 1-5.

Roy, W.R., Hassett, J.J. and Griffin, R.A. (1986). Competitive coefficients for the adsorption of arsenate, molybdate, and phosphate mixtures by soils. *Soil Science Society American Journal*, **50**, 1176-1182.

Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. Ed. John Wiley & Sons, Inc.

Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J. et van Genuchten, M.Th. (1991). Modelling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : a review. *Water Resources Research*, **27**, 2287-2307.

Scott, M.J. and Morgan, J.J. (1995). Reactions at oxide surfaces. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnessite. *Environmental Science and Technology*, **29**, 8, 1898-1905.

Shigetomi, Y., Hori, Y. and Kojima, T. (1980). The removal of arsenate in waste water with an adsorbent prepared by binding hydrous iron(III) oxide with polyacrylamide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **53**, 1475-1476.

Simonnot, M.-O., Castel, C., Commenge, J.-M., Nicolai, M., Rosin, C., Sardin, M. and Rocklin, P. *Rapport de fin de contrat, NANCIE Rapport R-98-01, pour la Société Perrier-Vittel (confidentiel)*, décembre 1998.

Sorg, T.J. and Logsdon, G.S. (1980). Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: part5. *Journal American Water Works Association*, **72**, 7, 411-422.

Sposito, G. (1998). On points of zero charge. *Environmental Science and Technology*, **32**, 19, 2815-2819.

Stone, A.T. and Ulrich, H.-J. (1989). Kinetics and reaction stoichiometry in the reductive dissolution of manganese(IV) dioxide and Co(III) oxide by hydroquinone. *J. of Colloid and Interface Science*, **132**, 2, 509-521.

Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, Inc.

Suzuki, T.M., Bomani, J.O., Matsunaga, H. and Yokoyama, T. (2000). Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic. *Reactive and Functional Polymers*, **43**, 165-172.

Swedlund, P.J. and Webster, J.G. (1999). Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research*, **33**, 16, 3413-3422.

Tamura, H., Katayama, N. and Furuichi, R. (1996). Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with the Frumkin isotherm. 1. Acid-base and charge characteristics of MnO₂, TiO₂, Fe₃O₄, and Al₂O₃ surfaces and adsorption affinity of alkali metal ions. *Environmental Science and Technology*, **30**, 1198-1204.

Thanabalasingam, P. and Pickering, W.F. (1986). Effect of pH on interaction between As(III) or As(V) and manganese(IV) oxide. *Water, Air and Soil Pollution*, **29**, 205-216.

Tiffreau, C. (1996). Sorption du mercure(II) à l'interface eau/solide : étude expérimentale et modélisation. *Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg*.

Tokunaga, S., Yokoyama, S. and Wasay, S.A. (1999). Removal of arsenic(III) and arsenic(V) ions from aqueous solutions with lanthanum(III) salt and comparison with aluminium(III), calcium(II) and iron(III) salts. *Water Environment Research*, **71**, 3, 299-306.

Trommter, V. (1999). Contribution à l'étude du transport de l'arséniate à travers un milieu poreux d'origine naturelle. *Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg*.

Vaishya, R.C. and Agarwal, I.C. (1993). Adsorption of arsenic(III) on Ganga sand. *Indian J. Environmental Protection*, **13**, 2, 88-92.

Van Leeuwen, F.X.R. (2000). Safe drinking water: the toxicologist's approach. *Food and Chemical Toxicology*, **38**, S51-S58.

Vermeulen, T. (1953). Theory for irreversible and constant-pattern solid diffusion. *Industrial and Engineering Chemistry*, **45**, 8, 1664-1670.

Villermaux, J. and Antoine, B. (1978). Constrauction et ajustement des modèles mathématiques : une science ou un art ? *Bulletin du B.R.G.M.* (2) III, 327-339.

Villermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Tec&Doc – Lavoisier.

Wasay, S.A., Haron, Md.J., Uchiumi, A. and Tokunaga, S. (1996). Removal of arsenite and arsenate ions from aqueous solution by basic yttrium carbonate. *Water Research*, **30**, 5, 1143-1148.

Wilkie, J.A. and Hering, J.G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effect of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces*, **107**, 97-110.

Xu, H., Allard, B. and Grimvall, A. (1988). Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air and Soil Pollution*, **40**, 293-305.

Yadava, K.P., Tyagi, B.S. and Singh, V.N. (1988). Removal of arsenic(III) from aqueous solution by china clay. *Environmental Technology Letters*, **9**, 1233-1244.

ANNEXE I : SPECTRES X ET IR DU SABLE S1

ANNEXE I : SPECTRES X ET IR DU SABLE S1	183
1. Méthodes de caractérisation du solide	185
1.1. Microscopies électroniques à balayage et à transmission	185
1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	185
1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier associée la à réflexion diffuse (SIRTF ou DRIFTS).....	185
1.4. Spectrométrie de fluorescence X	186
1.5. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)	186
1.6. Spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS).....	186
2. Spectre DRX du sable S1	187
3. Spectre DRIFTS du sable S1	187

1. Méthodes de caractérisation du solide

Les méthodes de caractérisation du solide que nous avons utilisées sont ici brièvement présentées. On peut se référer à l'ouvrage d'Eberhart (1997) pour plus d'informations.

1.1. Microscopies électroniques à balayage et à transmission

La microscopie électronique permet d'obtenir des grossissements beaucoup plus importants que les microscopes classiques.

La microscopie électronique à transmission nécessite un échantillon de très faible épaisseur (de l'ordre de 100 nm). On dépose après broyage l'échantillon sur une grille de cuivre. Le pouvoir de résolution de cette technique atteint 0,2 nm.

La microscopie à balayage permet d'obtenir par réflexion des électrons une image de la surface du solide avec une résolution de quelques dizaines de nm. Elle donne ainsi une bonne idée de la topologie du solide.

Sur ces deux techniques il est possible de faire une analyse par spectroscopie d'émission de rayons X ou EDX (Energy Dispersive X-ray emission) qui consiste à effectuer un balayage avec un faisceau intense et à mesurer l'intensité du rayonnement X créé. En sélectionnant la longueur d'onde on peut ainsi réaliser l'analyse spécifique d'un élément choisi et obtenir la carte de répartition de cet élément à la surface du solide.

1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont diffusés élastiquement par les nuages électroniques des atomes. L'onde incidente conserve son énergie ; il n'y a pas d'absorption d'énergie, mais le vecteur d'onde change de direction. Si la matière possède une répartition périodique des éléments diffusants, c'est le cas des solides cristallins, il y aura diffusion intense dans des directions discrètes ; c'est la diffraction. Elle n'est observée que sous deux conditions : i) la longueur d'onde du faisceau incident est du même ordre de grandeur que les périodes du réseau cristallin, ii) tous les éléments diffusants diffusent un rayonnement en phase.

On peut ainsi déduire des raies diffractées la géométrie et l'organisation atomique. Les informations sont donc beaucoup plus riches sur les solides bien cristallisés que sur les solides amorphes et non-stœchiométriques où la structure locale est variable.

Les diffractogrammes ont été réalisés au LEM sur un diffractomètre Jobin Yvon Sigma 2080 opérant par réflexion et qui utilise le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre dont la longueur d'onde est 1,5406 Å.

1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier associée la à réflexion diffuse (SIRTF ou DRIFTS)

La spectroscopie infrarouge peut s'effectuer suivant la nature de l'échantillon, ainsi que l'onde incidente, soit sur la partie transmise du faisceau (analyse par transmission), soit sur la partie réfléchie (réflexion spéculaire, réflexion totale atténuée) ou soit sur la partie diffusée (réflexion diffuse). Dans ce dernier cas, l'onde qui pénètre l'échantillon peut être réfléchie, diffractée et ou absorbée, puis réémise dans un demi espace sphérique. L'analyse de cette

onde diffusée permet, après élimination de sa composante spéculaire, d'obtenir le spectre IR du composé et de sa surface.

L'appareil utilisé pour cette étude est un système à simple faisceau BRUCKER I.F.S55 équipé d'un interféromètre de type MICHELSON muni d'un laser He-Ne servant de référence. Le détecteur est à large bande ($6000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) à fenêtre en mercure – cadmium – tellure (MCT) refroidi à azote liquide, possédant un rapport signal sur bruit de 0,8 pour 1000. Le dispositif expérimental de réflexion diffuse est commercialisé par la société HARRICK Scientific Corporation. L'échantillon est placé au centre de deux miroirs ellipsoïdaux qui récupèrent la quasi totalité de l'onde diffusée.

L'échantillon est dilué à une concentration à 15% en poids dans une poudre de bromure de potassium finement broyée servant de référence pour les mesures. La résolution est fixée à 1 cm^{-1} et le nombre d'accumulation à 200. Ceci correspond à un temps de mesure d'1 minute.

1.4. Spectrométrie de fluorescence X

Dans cette technique l'échantillon à analyser est irradié par une faisceau de rayons X primaires. L'analyse des rayons X secondaires caractéristiques émis par l'échantillon permet de connaître sa composition. Les rayonnements X d'un atome sont en première approximation indépendants de son état chimique. Cette méthode fournit donc des spectres extrêmement simples mais qui ne renseignent que sur la composition élémentaire.

1.5. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

Cette technique correspond à l'étude de la répartition énergétique des photoélectrons émis par le solide sous l'effet d'une irradiation X. Cette photoémission permet de caractériser la population atomique au voisinage de la surface. En XPS on observe l'émission des électrons de cœur ce qui permet d'identifier les atomes et leur environnement.

1.6. Spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS)

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

La spectrométrie de perte d'énergie des électrons est une méthode complémentaire à celle d'émission de rayons X dans un microscope électronique à transmission. Elle est particulièrement intéressante pour l'analyse d'éléments légers concentrés dans un très faible volume de matière. En dehors de l'aspect analyse élémentaire, elle fournit des renseignements structuraux.

2. Spectre DRX du sable S1

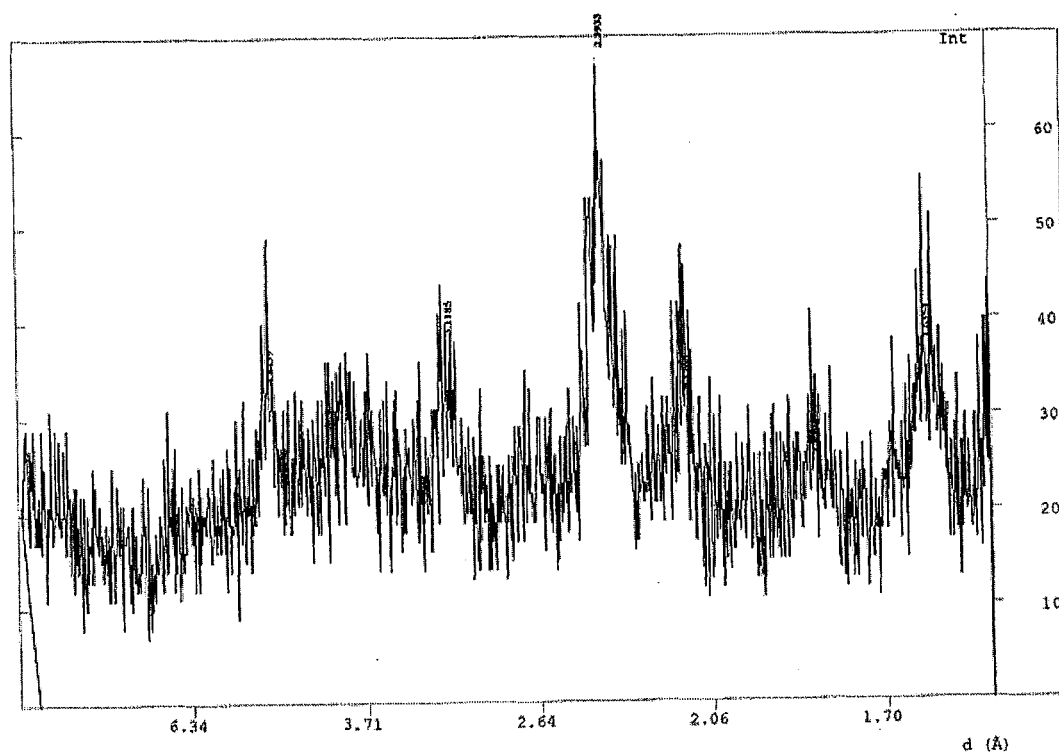


Figure 84. Spectre DRX du sable S1

3. Spectre DRIFTS du sable S1

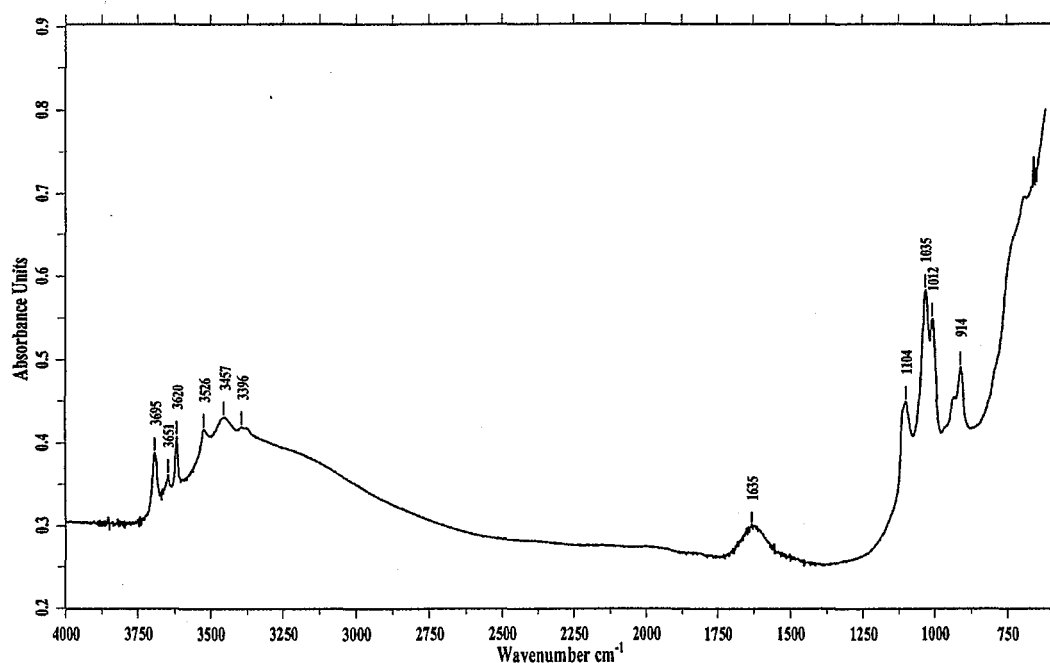


Figure 85. Spectre DRIFTS du sable S1

ANNEXE II : METHODE DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES

ANNEXE II : METHODE DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES.....	189
1. La méthode de titrage potentiométrique.....	191
1.1. Théorie	191
1.2. Mode opératoire	192
1.3. Exploitation des résultats	193
1.3.1. Détermination du point de charge nulle	193
1.3.2. Détermination du nombre de sites de surface	194
2. Résultats expérimentaux.....	194
2.1. Le sable S1.....	194
2.2. Le sable S3.....	196
3. Modélisation des titrages du sable S1	198

Comme nous l'avons vu l'adsorption de l'arsenic est intimement liée aux valeurs du pH et à la charge de surface de l'adsorbant. Nous avons donc essayé de caractériser les matériaux étudiés à l'aide d'un critère représentatif du comportement électrique de leur surface. Une technique possible est celle du titrage acido-basique de la surface qui va être décrite ici.

1. La méthode de titrage potentiométrique

1.1. Théorie

L'échange de protons à la surface des oxydes peut être représenté par des réactions acido-basiques de surface auxquelles sont associées des constantes d'acidités :



$$K_{a1}^s = \frac{\{\text{XOH}\}[\text{H}^+]}{\{\text{XOH}_2^+\}} \quad (91)$$

$$K_{a2}^s = \frac{\{\text{XO}^-\}[\text{H}^+]}{\{\text{XOH}\}} \quad (92)$$

avec : $\{ \}$ qui représente les concentrations des espèces de surface en mol kg^{-1} de solide et $[]$ les concentrations des solutés en mol L^{-1} .

Les expériences étant réalisées à force ionique constante et les concentrations des solutés étant inférieures aux concentrations des électrolytes de fond, nous supposons en première approximation les coefficients d'activités égaux à 1.

Lorsque l'on réalise un titrage d'une suspension d'un oxyde dans un électrolyte inerte avec une base ou un acide de concentrations respectives C_B et C_A ajoutées, on peut écrire pour chaque point de la courbe de titrage :

$$C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = [\text{XOH}_2^+] - [\text{XO}^-] \quad (93)$$

Attention toutefois, ceci n'est vrai que dans le cas où aucune autre réaction n'intervient que celles décrites par les équations (89) et (90). Par exemple, pas de réactions de dissolution/précipitation de l'oxyde ou des réactions en solution.

Le membre de droite de l'équation (93) donne le nombre net de moles d'ions H^+ liés à un site X-OH . La charge de surface moyenne peut être calculée en fonction du pH à l'aide de la différence entre la quantité totale de base et d'acide ajoutée et les concentrations d'ions OH^- et H^+ à l'équilibre, pour une quantité d'oxyde donnée.

$$\frac{C_A - C_B + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{a} = \{\text{XOH}_2^+\} - \{\text{XO}^-\} = Q \quad (94)$$

où a est la quantité d'oxyde utilisée en kg L^{-1} .

Si la surface spécifique a ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) de l'oxyde est connue, la charge de surface σ (C m^{-2}) peut être calculée suivant la relation :

$$\sigma = \frac{QF}{a} = F(\Gamma_{\text{H}^+} - \Gamma_{\text{OH}^-}) \quad (95)$$

où F est la constante de Faraday (96490 C mol^{-1}) et Γ_{H^+} et Γ_{OH^-} les densités d'adsorption respectives de H^+ et OH^- (mol m^{-2}).

Le point de charge nulle correspond à la condition $Q = 0$:

$$\{\text{SOH}_2^+\} = \{\text{SO}^-\}; \Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-} \quad (96)$$

Lorsque l'on dispose des valeurs de volume ajouté d'acide ou de base sur un blanc qui permettent d'obtenir le même pH que celui d'un échantillon considéré, on peut calculer la charge du solide en éliminant l'influence éventuelle du blanc. On a alors pour un même pH du blanc et de l'échantillon:

$$\frac{(C_A - C_B)_{\text{échantillon}} - (C_A - C_B)_{\text{blanc}}}{a} = Q \quad (97)$$

1.2. Mode opératoire

Les échantillons pour le titrage ont été préparés en suivant la démarche décrite dans la Figure 86. Chaque courbe de titrage est le résultat du titrage de deux échantillons, l'un par l'acide l'autre par la soude. Par ailleurs, nous avons réalisé les titrages des échantillons et des blancs. Pour des conditions de force ionique données, il faut donc préparer quatre échantillons.

Un échantillon contient 2 g de sable et 40 mL d'électrolyte. L'électrolyte correspond aux bases et acides utilisés. Nous avons utilisé deux types d'électrolyte, NaNO_3 ou NaCl . Au départ nous avons choisi NaNO_3 car l'acide nitrique est réputé moins agressif que les autres vis à vis de l'oxyde de manganèse. Les résultats ont en fait montré qu'il agissait de la même façon sur notre système que l'acide chlorhydrique, donc l'un et l'autre ont par la suite été utilisés indifféremment.

Les suspensions sont mises à l'équilibre pendant au moins 24 h sur une table d'agitation (200 rpm). Avant le titrage, la suspension est mise à dégazer sous azote pendant environ 1 h de telle sorte à évacuer le CO_2 dissous qui pourrait réagir lors du dosage. Dans le cas des blancs, on filtre la suspension sur une membrane $0,45 \mu\text{m}$ de telle sorte à ne conserver que le filtrat qui est ensuite dégazé. Solutions ou suspensions sont ensuite titrées par un titrateur automatique de type Mettler Toledo DL50 avec de l'acide ou de la soude 0,1 M. Une acquisition sur PC nous permet d'obtenir le pH en fonction du volume d'ajout (Figure 87). Ce sont ces données qui sont ensuite analysées.

Pour un sable donné, les titrages sont réalisés à trois forces ioniques différentes, 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} M. En effet, c'est la comparaison des trois courbes qui permet de déterminer le point de charge nulle et ainsi d'éliminer l'influence de la force ionique.

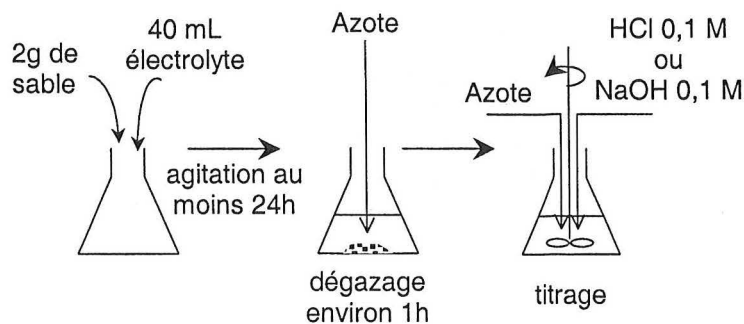


Figure 86. Protocole de préparation et titrage des échantillons

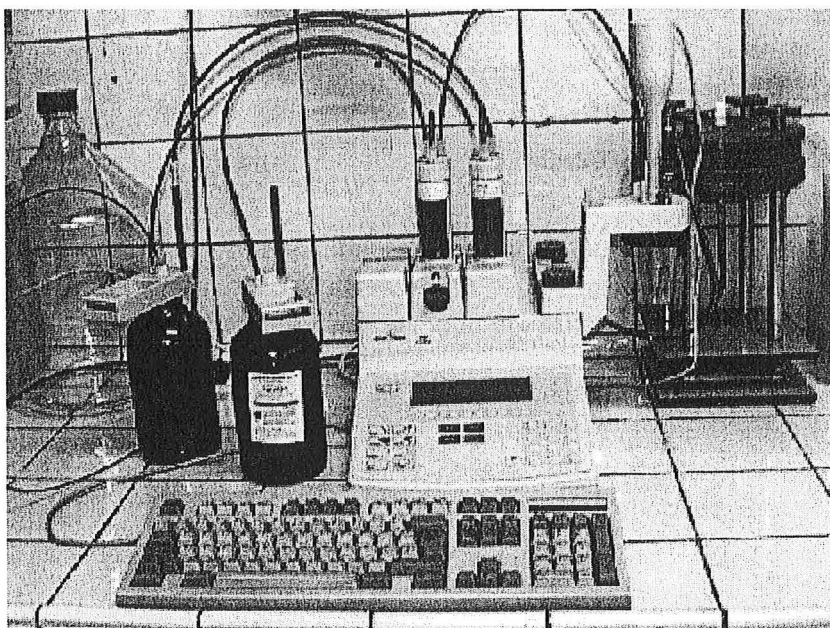


Figure 87. Photographie du titrateur

1.3. Exploitation des résultats

1.3.1. Détermination du point de charge nulle

Le point de charge nulle, pH_{pzc} , est le point de concours des courbes représentant la charge de surface en fonction du pH pour différentes forces ioniques.

La charge de surface est calculée à partir des équations (97) et (95) ou (94) et (95) suivant respectivement que l'on tient compte ou pas des résultats du blanc.

Dans ces expressions il est important de noter que $[]$ désigne la concentration des espèces. Dans le cas des protons et des hydroxydes la valeur du pH donne accès à l'activité de ces deux espèces qu'il faut donc corriger du coefficient d'activité pour obtenir leur concentration.

1.3.2. Détermination du nombre de sites de surface

Le nombre de sites de surface peut être calculé à partir de la consommation d' H^+ ou d' OH^- lors du titrage. On trace la quantité d' H^+ ou d' OH^- ajoutée en fonction de celle en solution. Le premier terme est donné par le volume d'ajout (acide ou base) et le second par la mesure du pH. Cette représentation doit donner schématiquement une courbe telle que celle de la Figure 88.

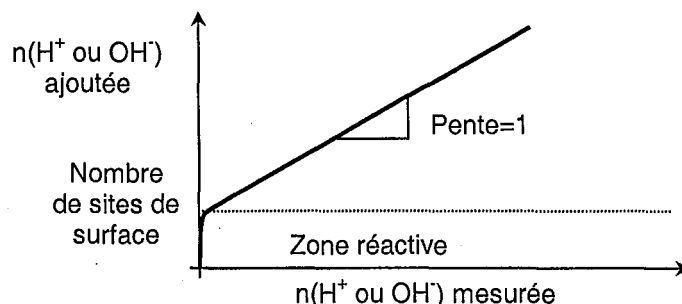


Figure 88. Méthode de détermination de la quantité de sites de surface

Au début du titrage, l'acide ou la soude ajoutés réagissent ce qui correspond dans la représentation ci-dessus à un segment de droite vertical. Lorsque tous les sites ont réagi, on retrouve alors en solution la quantité ajoutée, ce qui correspond à une droite de pente 1. La quantité de sites qui a réagi est donnée par l'ordonnée à l'origine de cette droite.

Dans les cas où il y a d'autres réactions, réactions en solution ou réactions de dissolution/précipitation, la représentation à l'infini peut ne pas être linéaire ou la pente être significativement différente de 1. Le nombre de site de surface déterminé englobe alors une part de réactivité autre que celle des sites amphotères et le résultat n'est donc pas utilisable.

2. Résultats expérimentaux

2.1. Le sable S1

Les courbes de titrage du sable S1 sont présentées dans la Figure 89. On note dans tous les cas une très faible réactivité du blanc, ce qui signifie qu'il n'y a pas de réactions en solution.

L'exploitation de ces courbes permet dans un premier temps de déterminer le point de charge nulle du système à 4,7 (Figure 90) Cette valeur est dans la gamme des valeurs généralement obtenues pour des oxydes de manganèse.

La détermination du nombre de sites amphotères est présentée sur la Figure 91. On note que la pente de la droite à l'infini est supérieure à 1 ce qui signifie que dans les pH extrêmes il existe des réactions autres que celles des sites amphotères de surface. Dans ces conditions il est impossible de distinguer la contribution réelle des sites de surface dans la consommation de réactif.

La fragilité de l'adsorbant dans les pH extrêmes limite donc fortement l'exploitation de cette méthode d'analyse. Elle nous permet de déterminer un point de charge nulle mais l'identification quantitative (nombre de sites) et qualitative (pK de dissociation) des sites amphotères n'est pas possible.

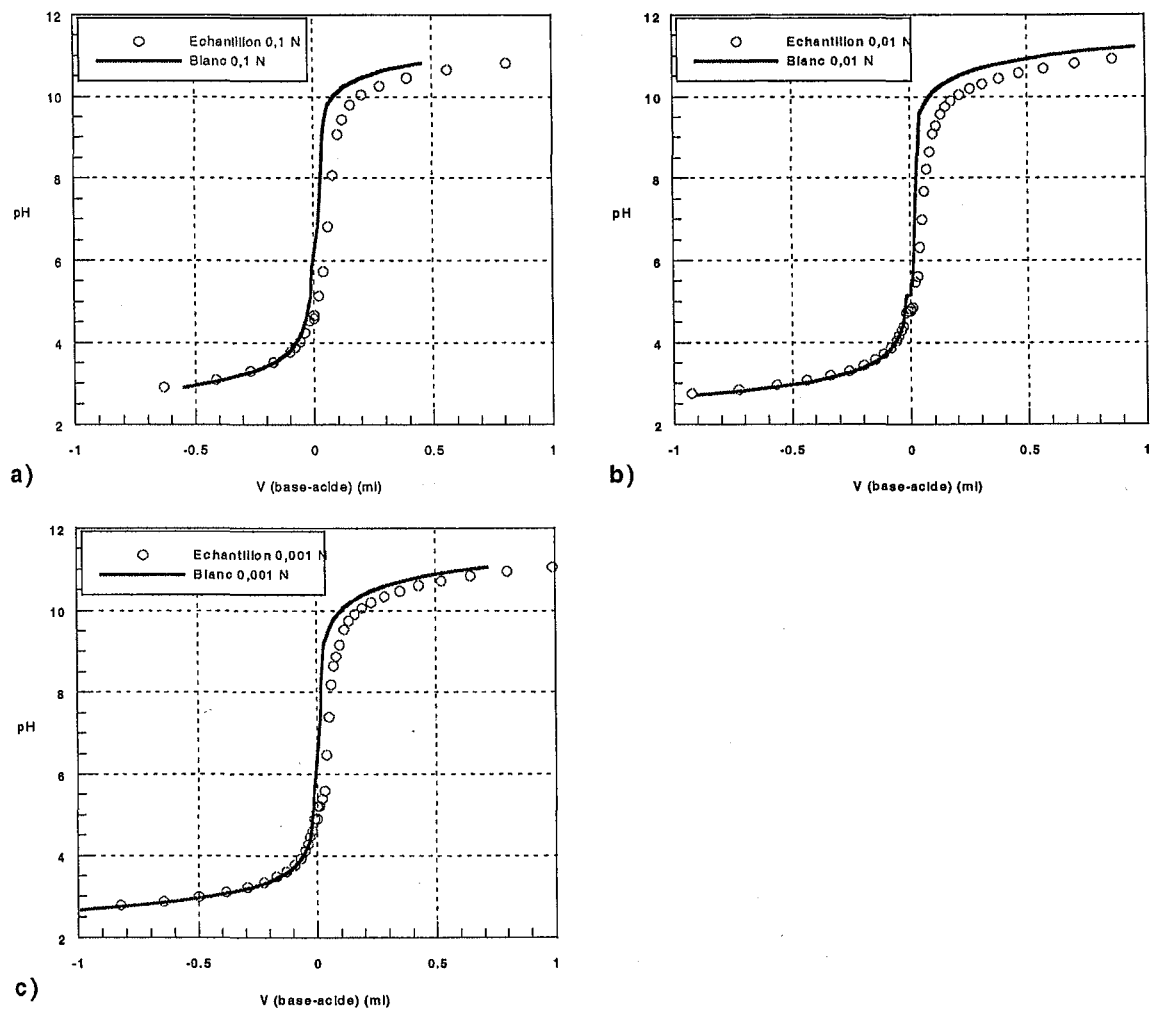


Figure 89. Courbes de titrage du sable S1 pour les forces ioniques 0,1 (a), 0,01 (b) et 0,001 N (c).

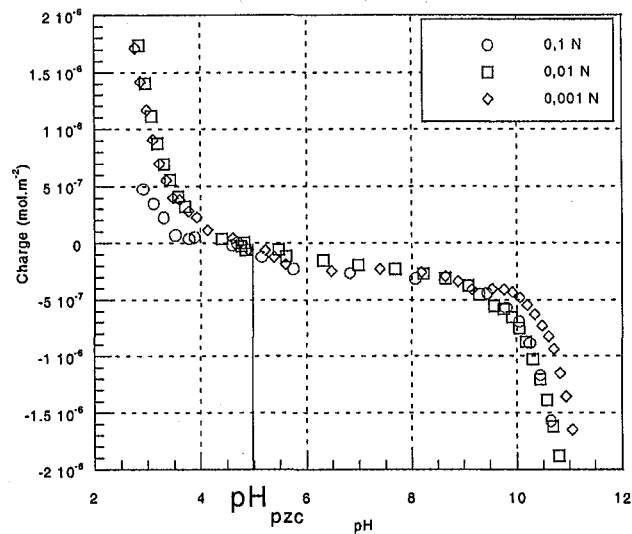


Figure 90. Détermination du point de charge nulle du sable S1

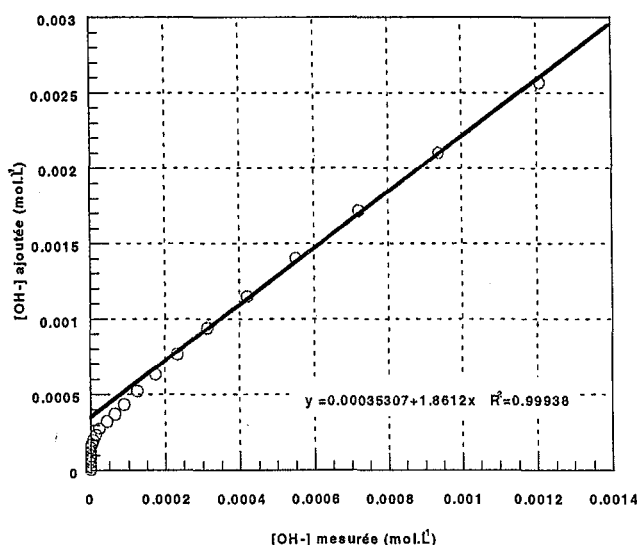


Figure 91. Détermination du nombre de sites à partir du titrage basique à 0,01 N de S1.

2.2. Le sable S3

Les courbes de titrage du sable S3 sont présentées sur la Figure 92. On observe un net décalage entre les courbes de titrage des blancs et des suspensions qui met en évidence la réactivité du matériau. Les courbes des blancs témoignent de l'absence de réactions en solution ce qui permet de remplir une des conditions d'utilisation de la méthode.

La détermination du point de charge nulle donne une valeur de 4,5 très proche de celle trouvée pour le sable S1 et dans une gamme de valeur usuelle pour des oxydes de manganèse (Figure 93).

Par contre la quantification du nombre de sites amphotères s'avère impossible. En effet, la représentation de la Figure 94 nous montre l'existence de réactions acido-basiques au-delà de la zone de pH de réactivité des sites amphotères (pente supérieure à 1). L'instabilité de l'oxyde de manganèse aux pH extrêmes en est la cause directe.

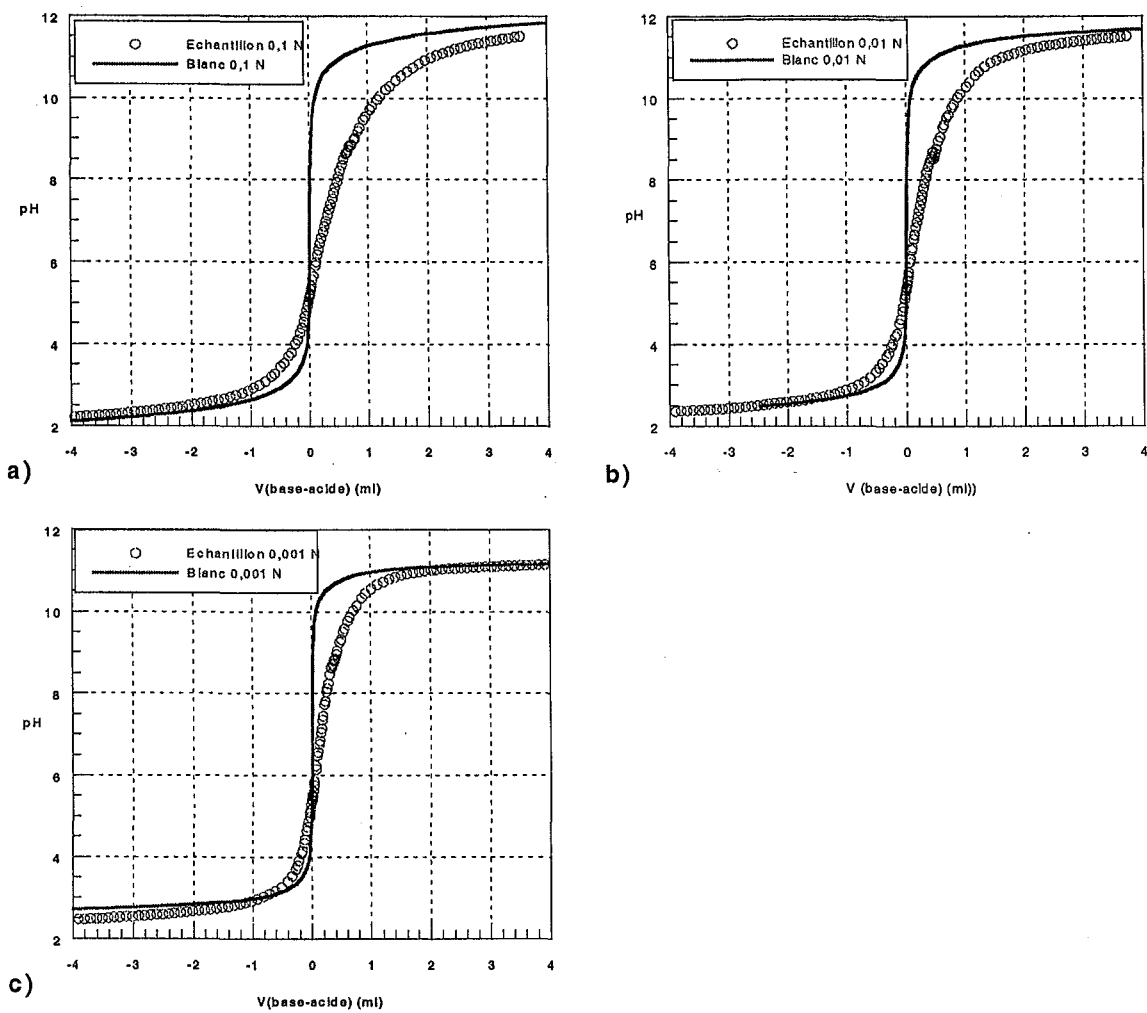


Figure 92. Courbes de titrage du sable S3 pour les forces ioniques 0,1 (a), 0,01 (b) et 0,001 N (c).

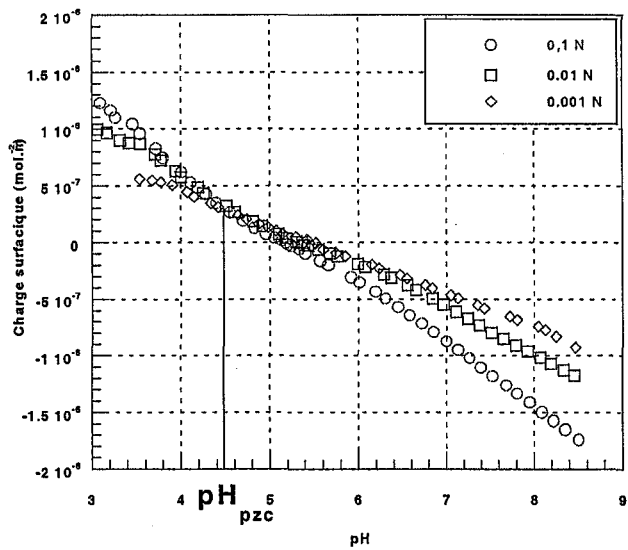


Figure 93. Détermination du point de charge nulle du sable S3

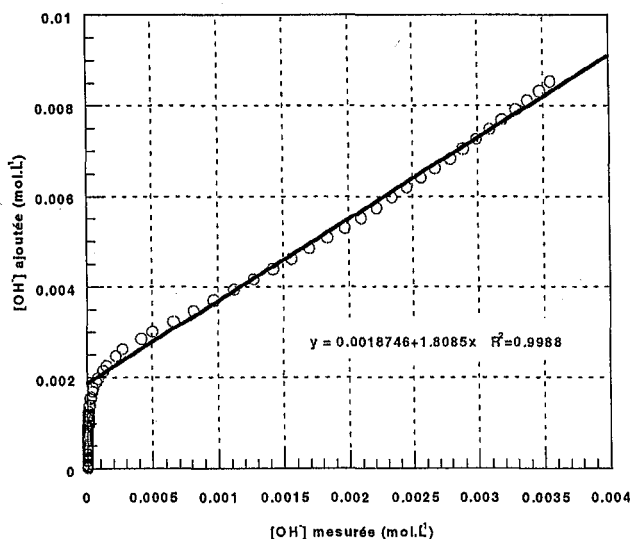


Figure 94. Détermination du nombre de sites à partir du titrage basique à 0,01 N de S3.

3. Modélisation des titrages du sable S1

L'exploitation directe des résultats de titrage du sable S1 n'étant pas possible à cause des réactions de dissolution/précipitation de l'adsorbant, nous avons essayé de modéliser les courbes de titrages afin de proposer au moins une estimation des pK de surface et du nombre de sites amphotères.

La modélisation a été réalisée avec le code de calcul FITEQL3. Le modèle utilisé pour la représentation du potentiel de surface est celui à capacitance constante. Il a été choisi car c'est la plus simple. Nous avons utilisé une valeur de capacitance de $1,06 \text{ F m}^{-2}$ donnée par Goldberg (1986) et Goldberg et Sposito (1984) pour la goethite et la gibbsite.

L'objectif est d'ajuster les pK et le nombre de sites correspond à un type unique de site amphotère de surface. De plus, afin de tenir compte de la faible quantité de réaction en solution donnée par le blanc, nous avons introduit les réactions en solution des bicarbonates. Leur quantité a été déterminée en ajustant la courbe du blanc. Les réactions du modèle sont donc :

- Les réactions acido-basiques d'un site amphotère de surface,
- Les équilibres de dissociation de l'eau en solution,
- Les équilibres en solution des bicarbonates.

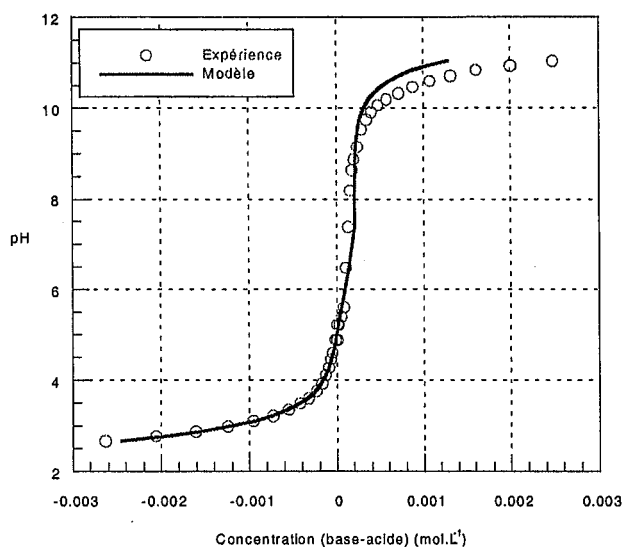
Les paramètres à ajuster sont au nombre de trois : les deux pK de dissociation du site de surface et sa quantité.

Les résultats obtenus avec ces ajustements sont présentés dans le Tableau 43. L'ajustement de courbe obtenu pour la force ionique 0,001 N est donné dans la Figure 95. D'une façon générale on représente assez bien la partie acide et neutre des courbes de titrage. L'écart est plus important en milieu basique. Ceci s'explique par l'existence de réactions de dissolution/précipitation en milieu basique qui ne sont pas intégrées dans le modèle.

En moyenne sur les trois forces ioniques étudiées on obtient un $\text{pK}_1=3,1$, un $\text{pK}_2=5,6$ ce qui correspond à un point de charge nulle de 4,4. La quantité de sites déterminée est de $0,38 \text{ sites nm}^{-2}$ ou encore $10 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Tableau 43. Résultat des modélisations des titrages du sable S1

Force ionique (mol L ⁻¹)	pK ₁	pK ₂	T _{XOH} (mol L ⁻¹)	T _{CO3} (mol L ⁻¹)
0,1	pas conv	5,36	$2,905 \cdot 10^{-4}$	$2,062 \cdot 10^{-5}$
0,01	3,037	5,89	$2,650 \cdot 10^{-4}$	$1,289 \cdot 10^{-5}$
0,001	3,22	5,40	$2,079 \cdot 10^{-4}$	$3,561 \cdot 10^{-5}$

**Figure 95. Modélisation du titrage du sable S1 à la force ionique 0,001 N.**

ANNEXE III : METHODE DU T-PLOT

ANNEXE III : METHODE DU T-PLOT.....	201
1. Théorie de l'adsorption de gaz.....	203
2. Exploitation des courbes d'adsorption de gaz.....	204
2.1. Caractérisation du volume V_m par la méthode BET.....	204
2.2. Détection et évaluation du volume microporeux : méthode du t-plot.....	204
2.3. Analyse de la mésoporosité.....	205
2.4. Exemple.....	206

1. Théorie de l'adsorption de gaz

Lorsque la condensation spontanée d'un gaz sur la surface d'un solide s'effectue en présentant des interactions gaz-solide du même ordre de grandeur que celles qui existent entre les molécules du gaz liquéfié, l'adsorption est dite de type physique et la quantité spécifique de gaz adsorbé dépend uniquement de la pression pour une température donnée.

L'isotherme d'adsorption de gaz constitue un outil de choix pour l'étude des propriétés texturales des solides. Elle est représentative des états d'équilibre du système gaz-solide. Elle traduit le recouvrement progressif du solide, en commençant par les sites les plus actifs, par une couche de gaz adsorbé qui peut s'épaissir progressivement avec l'augmentation de la pression d'équilibre. Si un échantillon présente de la porosité, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Sur une isotherme d'adsorption-désorption expérimentale, on peut alors distinguer trois domaines de pression relative (Figure 96):

- Le domaine a) de l'isotherme décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les surfaces externes et la condensation dans les micropores (jusqu'à 2 nm). Son domaine de pression relative s'étend jusqu'à 0,15 ;
- Le domaine b) de l'isotherme décrit le début de l'adsorption de la deuxième couche et le remplissage de plus gros micropores. Son domaine de pression relative est compris entre 0,15 et 0,4 ;
- Le domaine c) de l'isotherme décrit l'adsorption multicouche ainsi que la condensation capillaire dans les mésopores (2 à 50 nm) et une partie des macropores. Il est caractérisé par une hystérèse à la désorption.

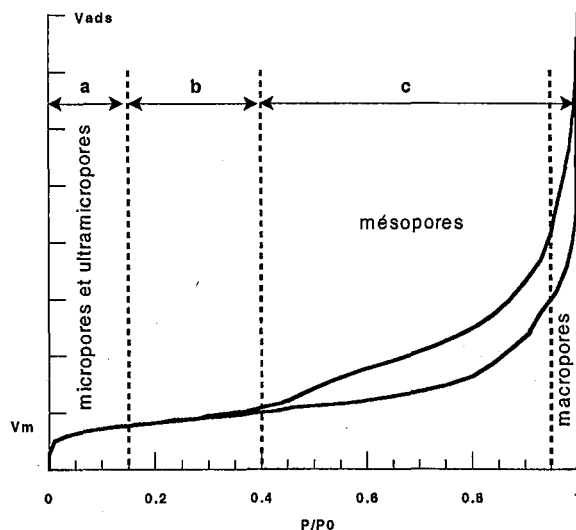


Figure 96. Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption/désorption

Un certain nombre de méthodes classiques d'analyse permettent de déterminer le volume adsorbé à la monocouche, de détecter la présence de micropores et d'en évaluer le volume, d'analyser la distribution de taille et de volume des mésopores.

2. Exploitation des courbes d'adsorption de gaz

2.1. Caractérisation du volume V_m par la méthode BET

La théorie BET permet de déterminer analytiquement le volume de gaz adsorbé à la monocouche, V_m , en utilisant l'équation :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{C-1}{V_m C} x + \frac{1}{V_m C} \quad (98)$$

où V représente le volume adsorbé à une pression relative $x=P/P_0$ et C une constante énergétique.

Le tracé de la transformée BET en fonction de P/P_0 fait donc apparaître une droite dans le domaine de fin d'adsorption de la monocouche. L'équation de la droite, par sa pente et son ordonnée à l'origine permet de calculer C et V_m . Le volume adsorbé à la monocouche est proportionnel à la surface spécifique. Le coefficient de proportionnalité est calculé à partir de l'encombrement statistique " σ " de l'adsorbat dans un état adsorbé compact.

2.2. Détection et évaluation du volume microporeux : méthode du t-plot

On peut parler de micropores lorsque la taille des pores ne dépasse pas quelques diamètres moléculaires de l'adsorbat. Le remplissage des micropores est réalisé à faible voire très faible pression relative et recouvre le domaine de l'adsorption sur les surfaces externes.

Afin de séparer les deux phénomènes, on compare l'isotherme expérimentale à une isotherme de référence obtenue sur un adsorbant non poreux. La comparaison est effectuée en traçant l'isotherme expérimentale en fonction de l'isotherme de référence.

Si le solide est non poreux, la courbe obtenue est une droite passant par l'origine et dont la pente est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. On obtient ici une autre méthode de mesure de la surface spécifique.

Lorsque le solide est microporeux, on observe dans les cas favorables deux droites. La première passe par l'origine et sa pente doit correspondre à la surface totale obtenue par la méthode BET. Lorsque l'adsorption dans les micropores est terminée, l'adsorption continue sur la surface hors micropores et on observe une seconde droite. La droite du solide poreux est donc décalée de l'origine d'une valeur correspondant au volume des micropores. L'extrapolation de la seconde droite à l'origine donne donc le volume de gaz condensé dans les micropores. L'écart à la linéarité de l'isotherme expérimentale permet, à plus haute pression relative, de détecter la condensation capillaire dans les mésopores (Figure 97).

L'isotherme de référence peut être normalisée par rapport à l'épaisseur statistique (appelé t , pour « thickness ») de la couche adsorbée, c'est la **méthode du t-plot** (Figure 98). L'épaisseur d'une couche d'azote est évaluée à 0,354 nm en faisant l'hypothèse d'un empilement hexagonal compact des molécules en surface. Ainsi à chaque valeur de pression relative correspond une valeur de t . La pente de la droite dans le repère (t , V_{ads}) permet de calculer la surface spécifique selon la formule : $a = 15,47 V_{ads}/t$.

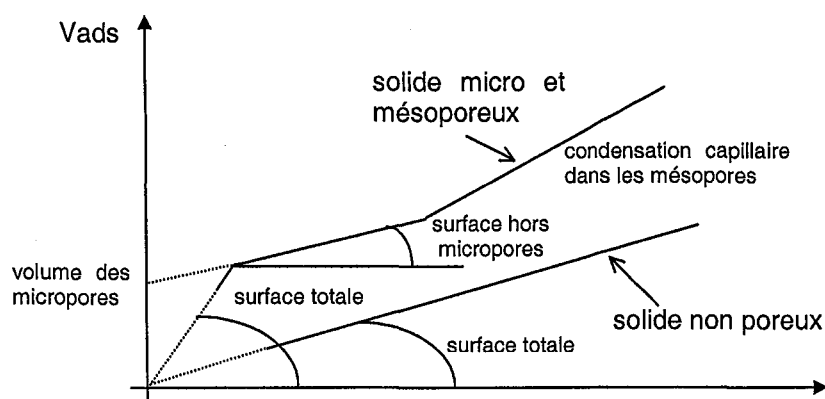


Figure 97. Schéma de principe de la comparaison d'isothermes

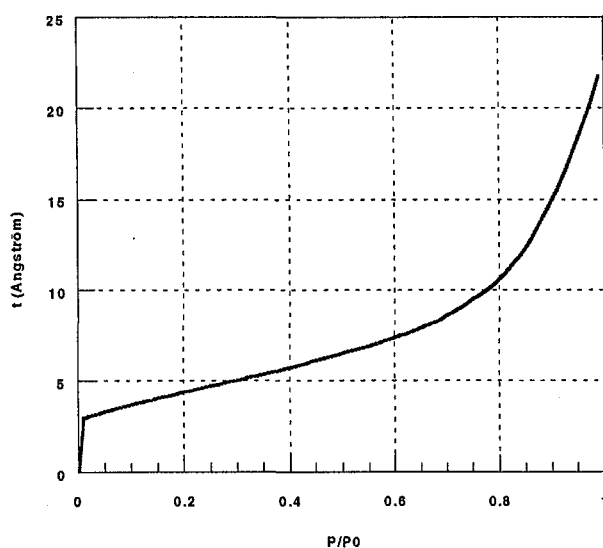


Figure 98. Représentation de la courbe d'adsorption correspondant au solide non poreux

2.3. Analyse de la mésoporosité

Les mésopores ont des tailles variant entre 2 nm et 50 nm, c'est-à-dire dans le domaine de condensation capillaire. Leur présence est repérée par l'existence d'une hystérèse à la désorption. La détermination de la taille des mésopores est fondée sur l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2\gamma V_L \cos \beta}{RT r_p} \quad (99)$$

où γ est la tension superficielle du liquide, V_L le volume molaire du liquide, β l'angle de contact entre le ménisque et la surface et r_p le rayon du pore.

Le principe des différentes méthodes permettant de calculer la distribution en taille des pores consiste à décrire la branche de désorption par incréments à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé. Entre deux valeurs de la pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la croissance de la couche t . Lorsque le volume réellement désorbé entre ces deux pressions relatives est supérieur à la valeur calculée, cela signifie que de l'adsorbat s'est évaporé de pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux deux bornes de pression relative de

l'incrément. Le rayon réel de ces pores est la somme du rayon de Kelvin et de la couche résiduelle t . En procédant ainsi vers les faibles valeurs de pression relative, on obtient le spectre de distribution en taille et en volume des pores.

2.4. Exemple

Nous allons appliquer la méthodologie décrite plus haut au cas de l'analyse du sable S1. Sur ce matériau, les premières mesures ont montré une faible reproductibilité des résultats et donc la forte imprécision qui en découlait. La méthode même de mesure donne de toute façon une erreur absolue sur le résultat de $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nous avons donc cherché à obtenir une surface spécifique la plus grande possible en utilisant la plus grande quantité de solide possible, soit 2 g. D'autre part, la mesure était très sensible à la qualité du dégazage. Lors des premiers essais on ne chauffait pas le solide lors du dégazage par crainte de dénaturer le support mais finalement le solide ne semblant pas subir de transformation notable, le chauffage a été utilisé lors du dégazage et a permis d'obtenir une meilleure reproductibilité des mesures. Les conditions finales utilisées ont été 2 g de solide et un dégazage d'une journée plus 3 h à 100°C .

En ce qui concerne l'exploitation des t-plot, un grand nombre de points est bénéfique car cela permet de déterminer des courbes avec une meilleure précision. Pour avoir plus de points dans la zone critique pour la détermination des droites du t-plot nous avons injecté l'azote par quarts de pistons (environ 20) dans un premier temps pour finir avec des demi pistons.

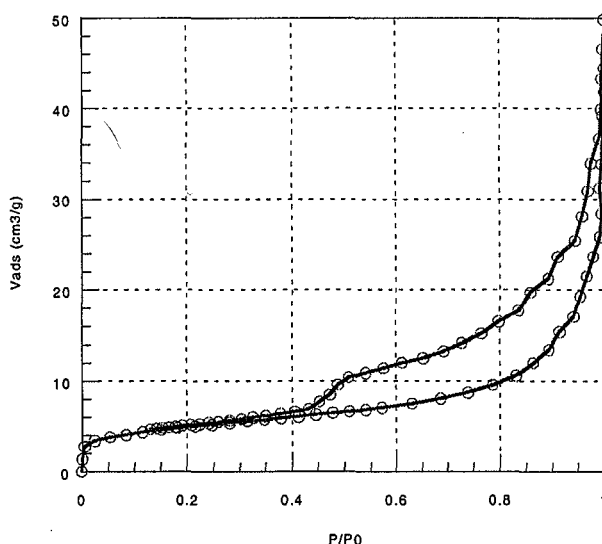


Figure 99. Isotherme d'adsorption d'azote sur le sable S1

L'analyse par la méthode du « t-plot » suit la procédure suivante :

- 1 Au départ on a à notre disposition les points de l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire entre autre le volume d'azote adsorbé par masse de sable à l'équilibre de la pression relative P/P_0 (Figure 99).
- 2 A partir de ces valeurs de P/P_0 et de l'abaque des « t-plot » on détermine le « t » correspondant aux P/P_0 de l'expérience.
- 3 On trace la courbe de la quantité adsorbée en fonction des valeurs de « t », implicitement reliées par P/P_0 . Sur cette courbe on détermine les deux droites définies plus haut (Figure 100b).

Le logiciel d'acquisition de données nous donne directement la distribution de taille de pores qu'il obtient en exploitant les données de la désorption (Figure 100a)

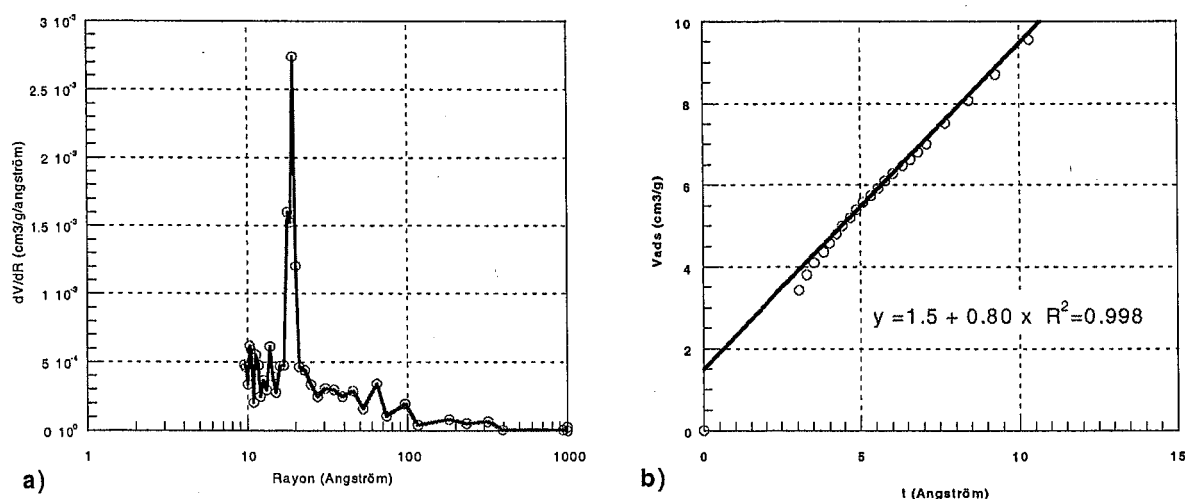


Figure 100. Détermination de la porosité. a) distribution calculée à partir de la courbe de désorption et b) méthode du t-plot.

La mise en commun des deux méthodes nous indique qu'effectivement il existe une microporosité dans notre solide. Le volume total de ces micropores est évalué à $1,5 \text{ cm}^3$ (NTP) g^{-1} soit $2,6 \text{ cm}^3$ liq g^{-1} et ils ont un diamètre de l'ordre de $20 \text{ \AA}$.

ANNEXE IV : COURBES DE PERCEES EXPERIMENTALES

ANNEXE IV : COURBES DE PERCEES EXPERIMENTALES	209
1. DTS.....	211
1.1. Influence du débit	211
1.2. Influence de la granulométrie	213
2. Percée d'une solution d'arsenic	214
2.1. Influence du débit	214
2.2. Influence de la granulométrie	216

1. DTS

1.1. Influence du débit

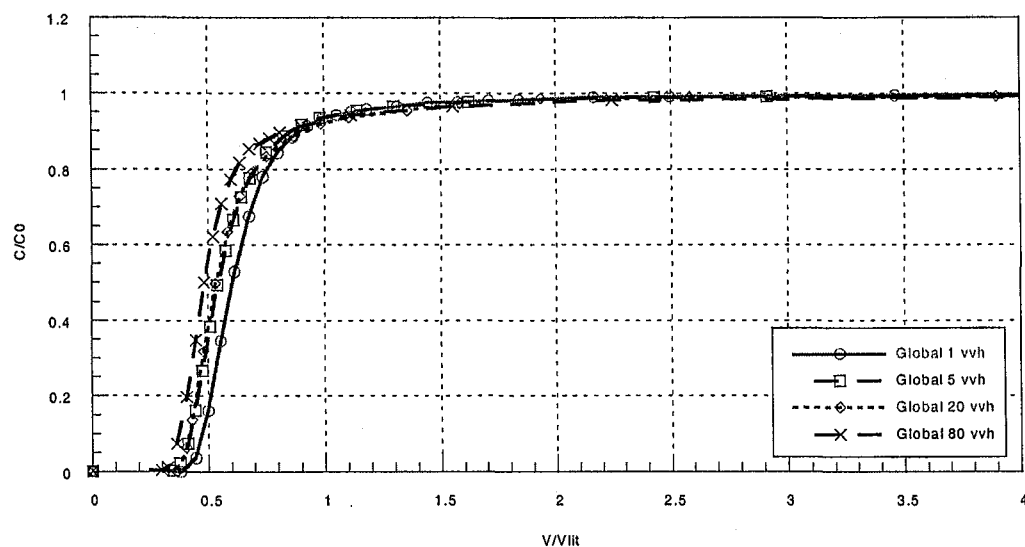


Figure 101. Influence du débit sur la DTS de la classe globale

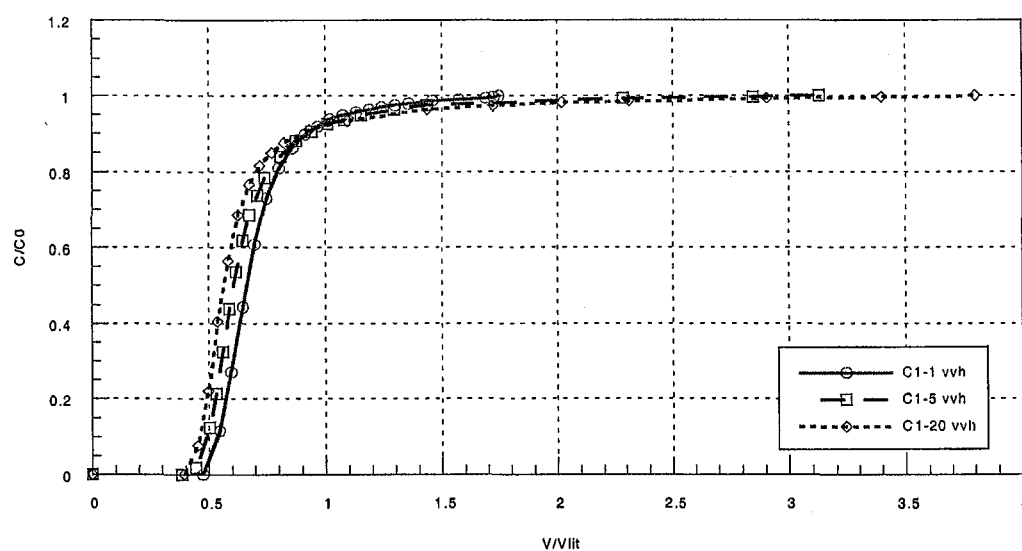


Figure 102. Influence du débit sur la DTS de la classe C1

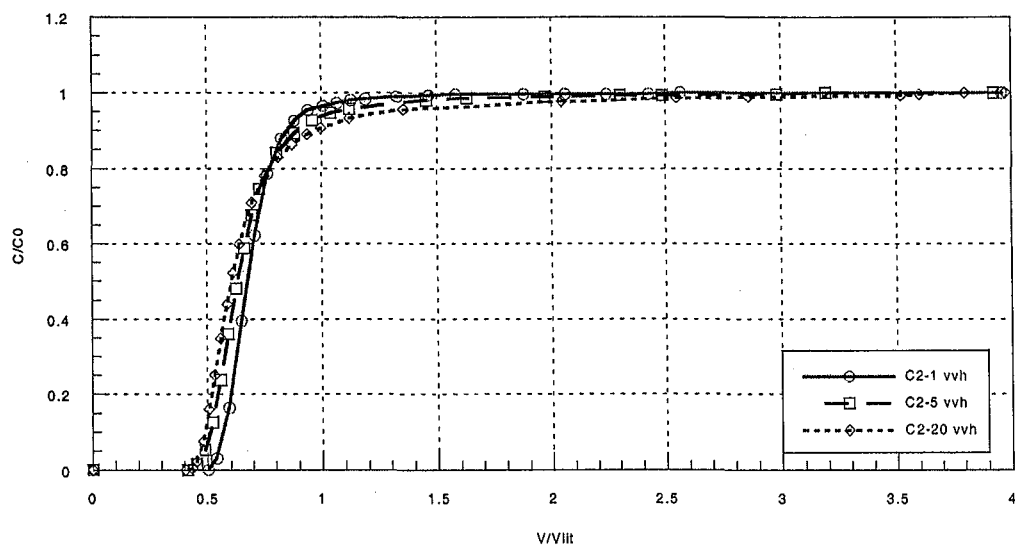


Figure 103. Influence du débit sur la DTS de la classe C2

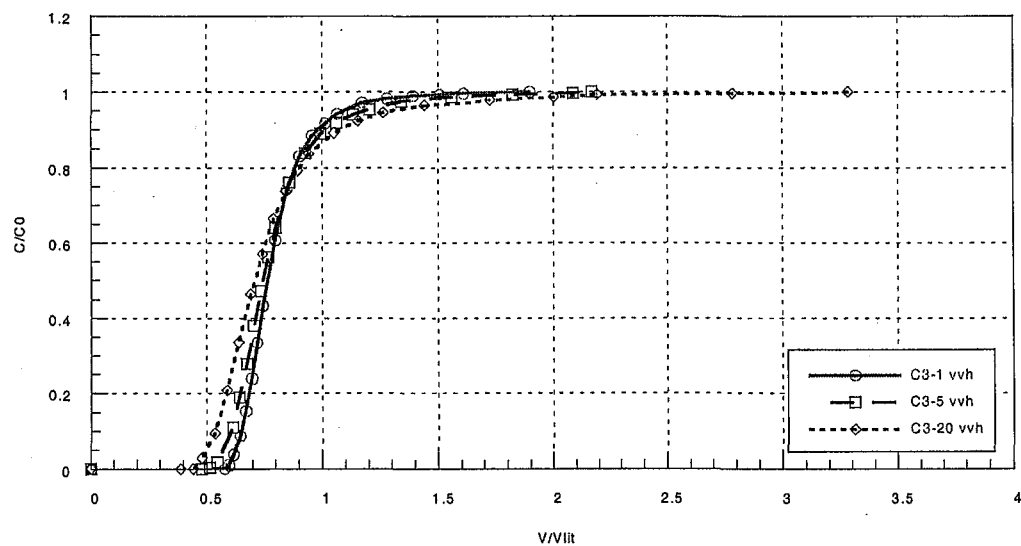


Figure 104. Influence du débit sur la DTS de la classe C3

1.2. Influence de la granulométrie

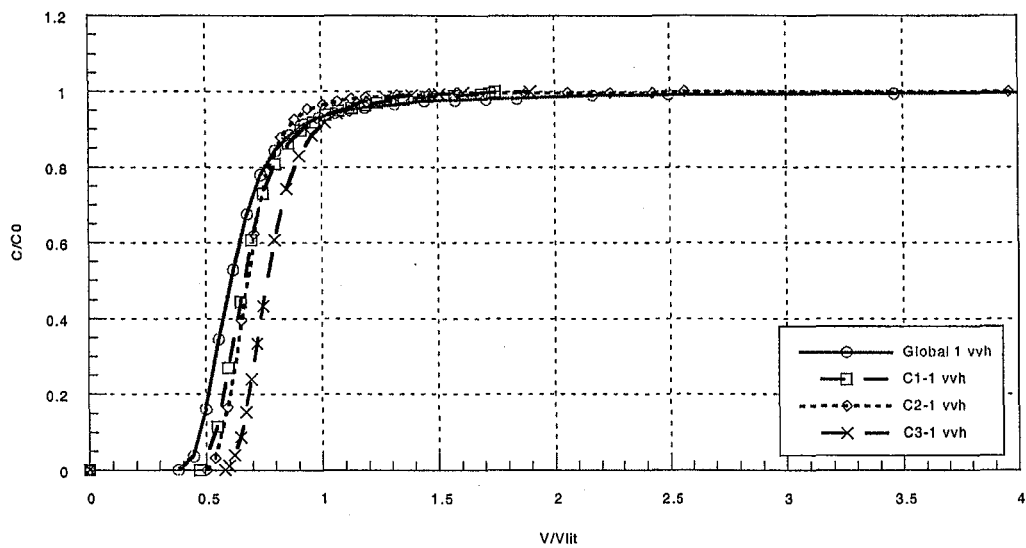


Figure 105. Influence de la granulométrie sur la DTS à 1 V/V/h

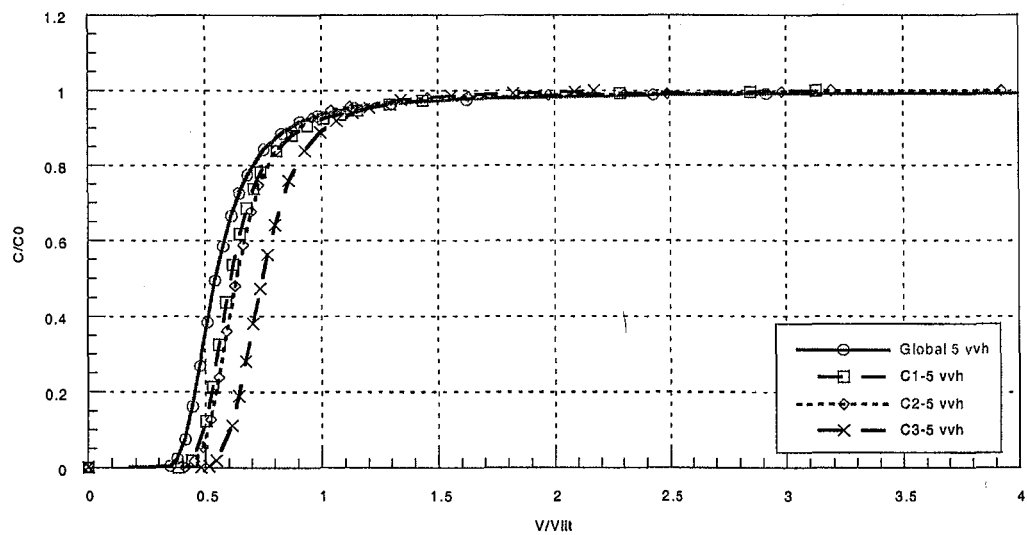


Figure 106. Influence de la granulométrie sur la DTS à 5 V/V/h

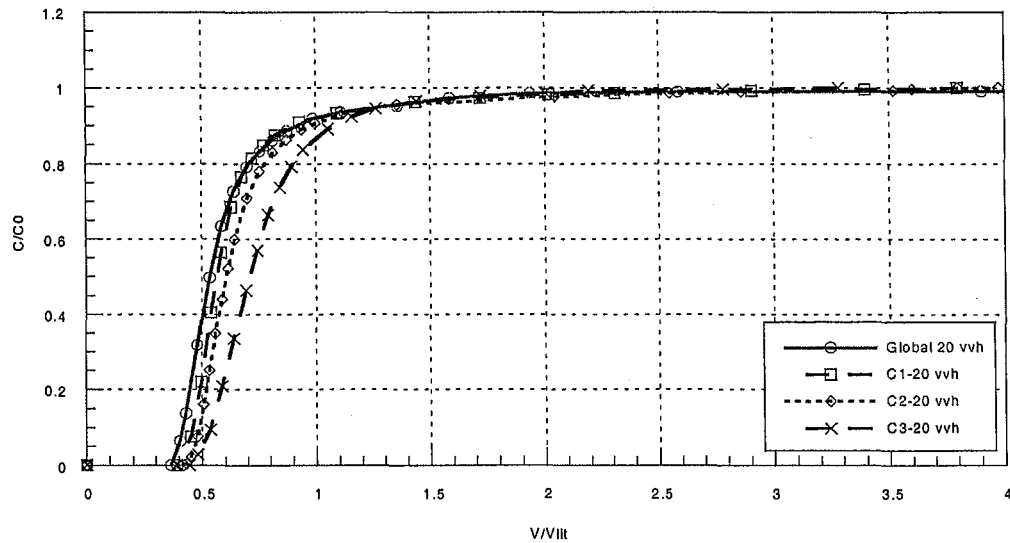


Figure 107. Influence de la granulométrie sur la DTS à 20 V/V/h

2. Percée d'une solution d'arsenic

2.1. Influence du débit

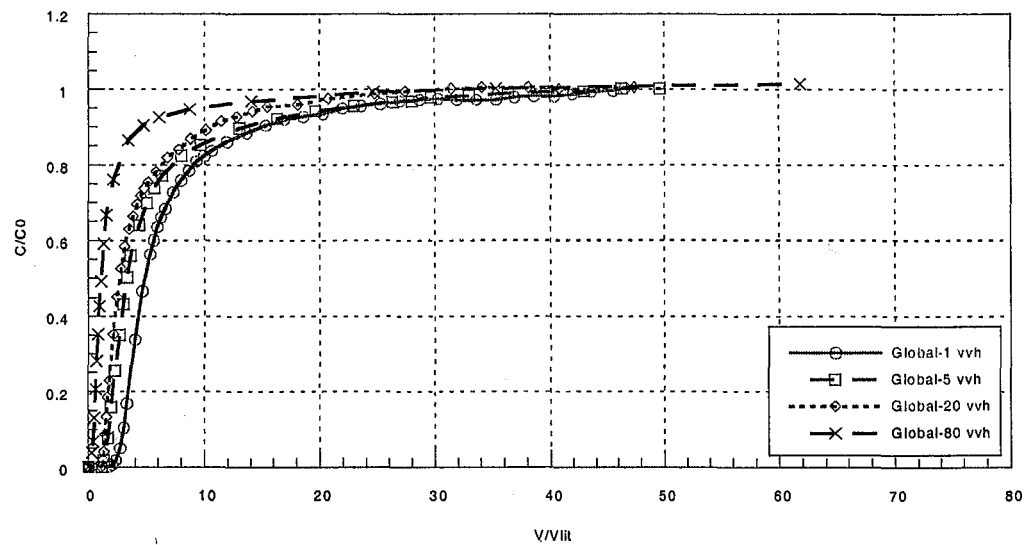


Figure 108. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour quatre débits sur la classe globale

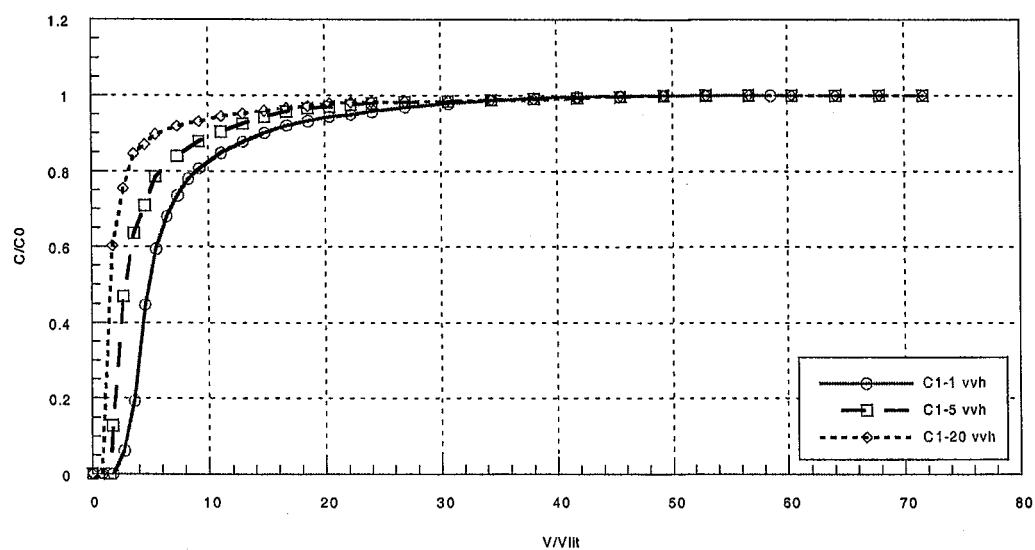


Figure 109. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour trois débits sur la classe C1

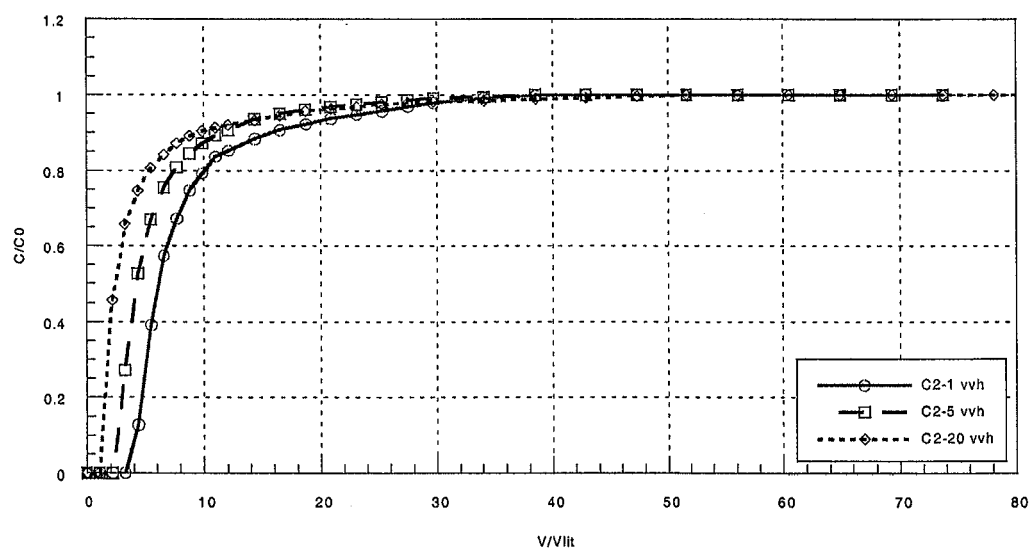


Figure 110. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour trois débits sur la classe C2

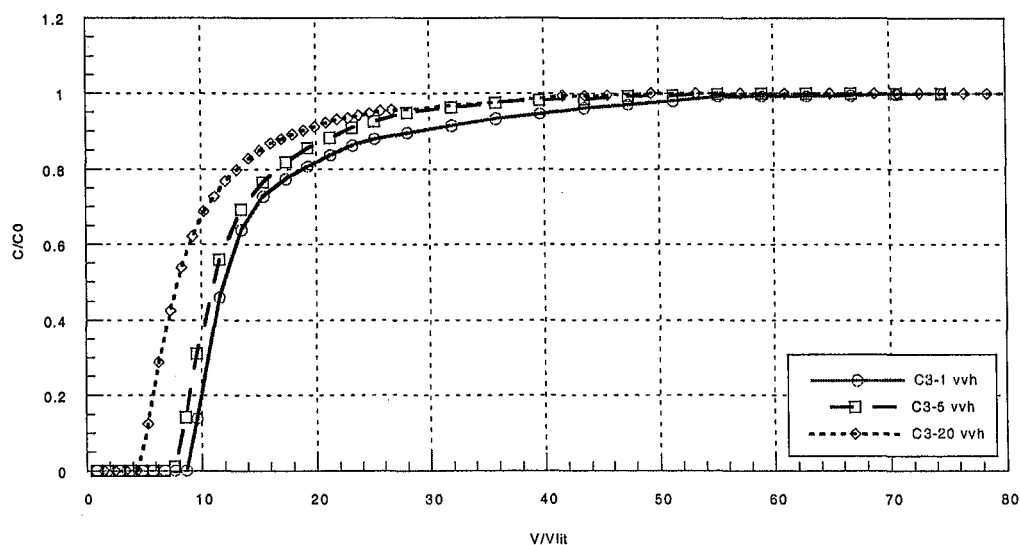


Figure 111. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour trois débits sur la classe C3

2.2. Influence de la granulométrie

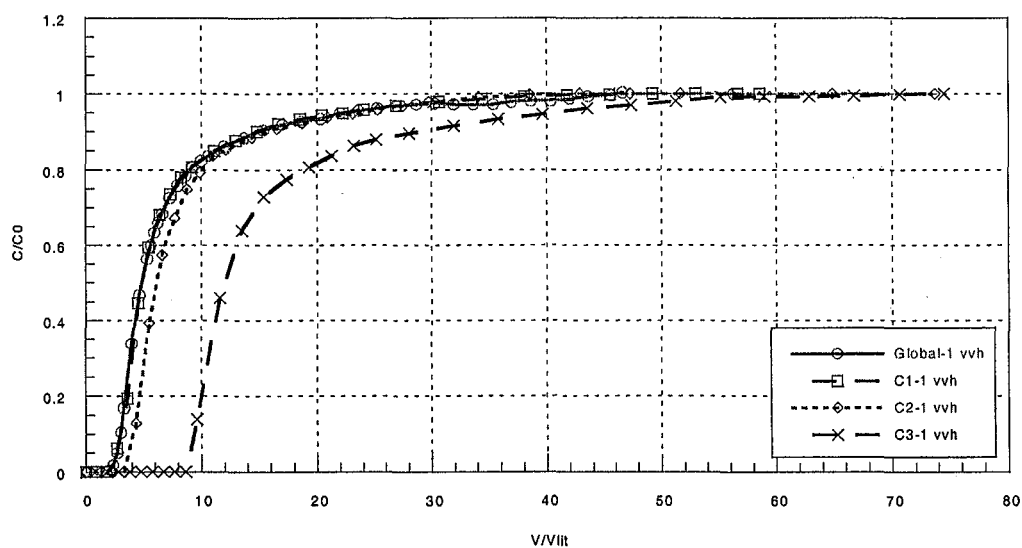


Figure 112. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour quatre granulométries à un débit de 1 V/V/h

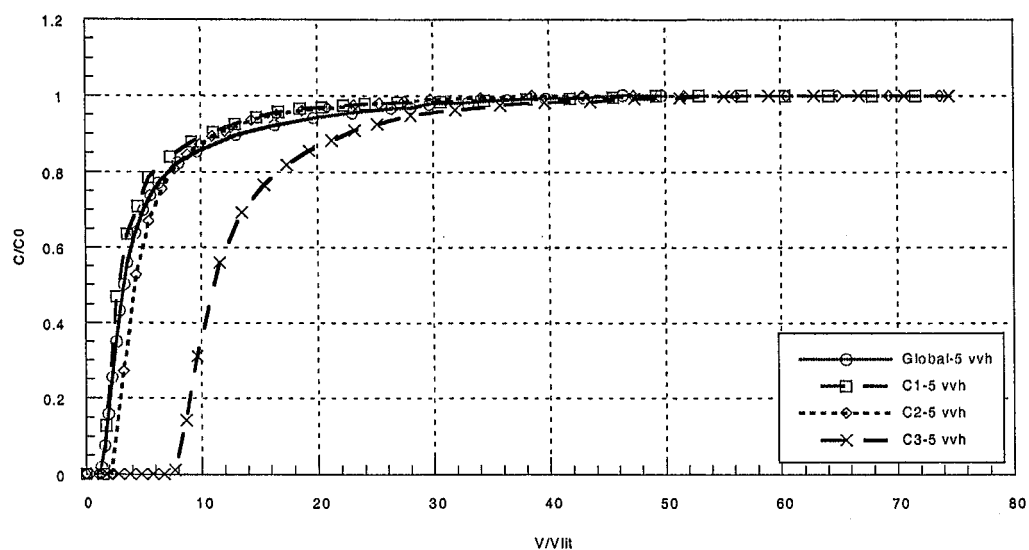


Figure 113. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour quatre granulométries à un débit de 5 V/V/h

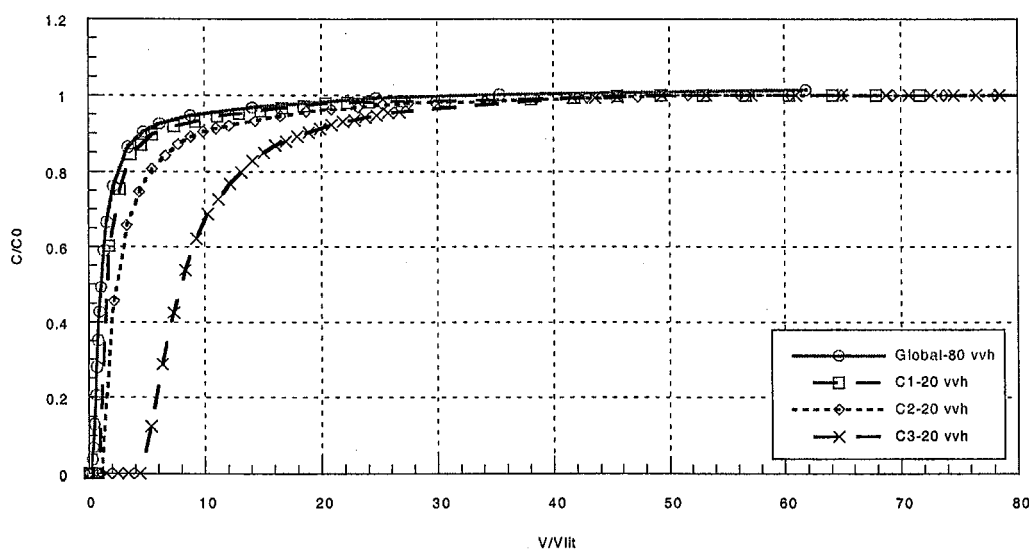


Figure 114. Courbes de percées d'arsenic 0,67 mM pour quatre granulométries à un débit de 20 V/V/h

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur LAPLANCHE Alain, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Monsieur LE CLOIREC Pierre, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle OUVRARD Stéphanie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Couplage matériau/procédé d'adsorption pour l'élimination sélective d'arsenic présent
en traces dans les eaux".**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

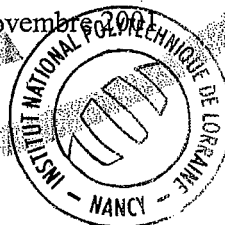
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés »

Fait à Vandoeuvre, le 23 novembre 2000

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Bibliothèques
BU INGÉNIEURS BRABOIS

Résumé

L'arsenic est toxique, même en traces, et sa teneur ne doit pas dépasser $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux de consommation. Les eaux conditionnées contenant de l'arsenic peuvent être traitées par adsorption sur sable manganifère. L'objectif de ce travail était d'apporter une meilleure compréhension du fonctionnement d'un tel procédé, qui doit offrir une grande capacité de traitement tout en étant sélectif vis-à-vis de l'arsenic, et en répondant aux contraintes d'alimentarité. Cette recherche a été menée dans une double approche, Génie des Procédés et Science des matériaux, alliant des caractérisations du solide et de sa surface, des expériences d'adsorption en batch et en colonne et leur modélisation. Il a été montré que l'adsorption d'arsenic, sans être réellement spécifique, était hautement favorisée et n'engendrait pas de compétition avec les majeurs de l'eau. Le pH est apparu comme un paramètre-clé, puisque la capacité de traitement augmente significativement lorsque le pH diminue. L'existence de limitations par le transfert interne a été prouvée et les courbes de percée obtenues pour différents débits et granulométries ont été modélisées. L'étude des cycles de régénération a montré que la capacité était conservée et a indiqué comment minimiser les risques de dégradation du sable manganifère par attaque chimique. Enfin, une caractérisation poussée de l'adsorbant a permis d'identifier des critères de capacité. Ces résultats ont mis en lumière des paramètres-clés gouvernant le fonctionnement du procédé et l'évolution de l'adsorbant avec le temps. Ils ont également ouvert la voie vers la prédiction des performances du procédé selon l'eau à traiter et le choix des conditions opératoires.

Abstract

Arsenic remains toxic even at low ingestion rates and its concentration is limited to $10 \mu\text{g L}^{-1}$ in drinking waters. In bottled waters, arsenic can be removed with an adsorption process using a natural manganese oxide as an adsorbent. This process requires a high capacity as well as selectivity and should answer food agreement. Through a parallel approach using both chemical engineering and material sciences tools, this work proposes a better understanding of the process. Although arsenic does not adsorb specifically on manganese oxides, thanks to its high affinity no competition with major water species occurs. pH appeared as a key parameter and adsorption capacity greatly increased as pH decreased. Internal mass transfer limitations were identified with both batch and column experiments and flow rate and particle size influences on breakthrough curves were modelled. A regeneration procedure was tested. Results showed that capacity remained steady through regeneration cycles and some clues were given to minimize the adsorbent degradation. Fine characterization of the adsorbent led to the identification of some capacity control parameters. On the whole, key parameters governing the process were defined. Prediction and modelling tools were proposed for performance assessment for wide water types and operating conditions.