



Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants

Véronique Lenoble

► To cite this version:

Véronique Lenoble. Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Autre. Université de Limoges, 2003. Français. NNT : . tel-00105947

HAL Id: tel-00105947

<https://theses.hal.science/tel-00105947>

Submitted on 13 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES
Ecole Doctorale Sciences – Technologie – Santé
Faculté des Sciences et Techniques de Limoges

Année : 2003

Thèse n°24/2003

Thèse
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

**Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable :
oxydation chimique et adsorption sur
des substrats solides innovants**

Présentée et soutenue le 18 Septembre 2003 par

Véronique LENOBLE

Jury :

Rapporteurs

Mr LEGUBE Bernard, Professeur, ESIP, Université de Poitiers

Mr MONTIEL Antoine, Directeur Qualité & Environnement, Sagep, Paris

Membres

**Mr BARANGER Philippe, Chef de Projets, Service Environnement &
Procédés, BRGM, Orléans**

**Mr BOLLINGER Jean-Claude, Professeur, Faculté des Sciences, Limoges
(Directeur de la thèse)**

Mr BRIL Hubert, Professeur, Faculté des Sciences, Limoges

**Mme VILLAESCUSA Isabel, Professeur, Ecole Polytechnique Supérieure,
Université de Girona (Espagne)**

Invité

Mr COSSON Dominique, Directeur, Actread Environnement SAS, Limoges

Introduction

L'arsenic, 20^{ième} élément en abondance dans la croûte terrestre, est un métalloïde entrant dans la constitution de plus de 245 minéraux (Mandal et Suzuki, 2002). Bien qu'il se rencontre en trace à l'état naturel dans de nombreux sols, les activités anthropiques (usage de pesticides, extraction et exploitation de minerais principalement) ont conduit à son accumulation dans l'environnement. Le devenir de l'arsenic dans le milieu naturel est gouverné par un certain nombre de réactions chimiques, et plus particulièrement par les phénomènes d'adsorption et d'oxydation. Les principales phases adsorbantes sont les (oxy)hydroxydes métalliques et les argiles. Dans l'eau, aux pH naturels, l'arsenic libre se rencontre essentiellement sous forme inorganique aux degrés d'oxydation (III) et/ou (V).

L'arsenic peut entrer dans la chaîne alimentaire après contamination d'organismes végétaux ou animaux. Après ingestion, il est transporté par le sang aux différents organes, principalement sous la forme de MMA (acide monométhylarsonique) puis éliminé. Cette forme organique est très peu toxique, contrairement aux formes inorganiques.

Les humains sont exposés à l'arsenic par l'air, la nourriture et surtout l'eau. Les expositions, chroniques comme aiguës, à l'arsenic inorganique peuvent provoquer de nombreux troubles de santé comme des modifications dermiques (pigmentation, hyperkératoses et ulcères) ou des problèmes respiratoires, pulmonaires, cardiovasculaires, gastro-intestinaux, hépatiques, rénaux, neurologiques, immunologiques, mutagéniques et cancérogènes.

Dans les eaux destinées à la consommation humaine, la concentration maximale admissible pour l'arsenic a été abaissée à 10 µg/L (par exemple U.S. EPA, United States Environmental Protection Agency, 2001, site <http://www.epa.gov/safewater/ars/implement.html>; directive européenne 98/83/CE; décret français n° 2001-1220 du 20 Décembre 2001). Les méthodes classiques de traitement d'effluents contaminés par l'arsenic peuvent être classées en plusieurs catégories :

- les techniques d'adsorption : charbon actif, alumine, argiles
- les techniques de précipitation : coprécipitation à l'aide de solutions de chlorure ferrique principalement, qui piège l'arsenic au sein d'un précipité d'hydroxyde de fer amorphe
- autres techniques physico-chimiques : électrolyse, extraction par solvant, échange d'ions, séparation sur membrane, oxydation/réduction
- autres techniques biologiques : biosorption, biovolatilisation, phytoextraction

L'élimination de l'arsenic par ces traitements n'est pas toujours facilement applicable *in-situ*, en raison de leur rendement, de l'optimisation nécessaire à leur mise en œuvre ou de leur coût. Le problème est d'autant plus prononcé pour les eaux faiblement contaminées. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en arsenic excèdent souvent la valeur standard préconisée. D'après l'U.S. EPA, cette nouvelle norme nécessitera la mise en place de nouveaux traitements d'élimination de l'arsenic pour plusieurs milliers de systèmes de distribution d'eau desservant au total 20 millions de personnes (DeMarco *et al.*, 2003). Depuis plusieurs années, on constate l'émergence de nouvelles techniques d'élimination de l'arsenic : par voie microbiologique (Ahmann *et al.*, 1997; Heyrend *et al.*, 1996; Taboada *et al.*, 1998; Grapin *et al.*, 2002), par phytoremédiation (Ma *et al.*, 2001) ou par adsorption sur de nouveaux supports (Altundogan *et al.*, 2002; Lombi *et al.*, 1999). Le développement de tels procédés présente un intérêt grandissant du fait de l'ampleur de la pollution arsénée dans le

monde. Ce travail s'inscrit donc dans l'orientation actuelle de traitement des pollutions par l'étude de moyens d'analyse et de dépollution facilement applicables sur le terrain.

La première partie de ce travail présente les origines et les localisations de cette pollution, les limites des techniques de remédiation sur site prouvant la complexité de l'enjeu, ainsi que la législation en vigueur en Europe et en France. Puis, elle s'attarde sur la chimie de l'arsenic dans l'environnement, de façon à mieux cerner les effets toxiques de cet élément. Enfin, un état des connaissances des moyens actuels de traitement des eaux polluées par l'arsenic est exposé et commenté.

L'importance de l'adsorption dans les mécanismes naturels de dépollution étant mise en évidence, nous nous sommes par la suite intéressés à cette catégorie de procédé. Dans un souci de développement de supports innovants, de nouveaux composés ont été synthétisés à partir d'une argile, matériau simple, universel et de faible coût. Nous avons utilisé une argile de type montmorillonite modifiée par différents polycations métalliques de façon à créer des sites plus favorables à l'adsorption. Les capacités de fixation de ces argiles pontées ont été comparées à celles de solides classiquement utilisés. Leurs propriétés ont été étudiées en utilisant différentes conditions opératoires : au pH d'auto-équilibre de ces supports, à pH fixé (valeurs acide et neutre), et en présence ou non d'oxyanions compétiteurs. Par ailleurs, les possibilités de régénération de ces matériaux ont été testées.

Ayant ainsi remarqué le rôle de la spéciation de l'arsenic dans l'adsorption, l'étude de l'oxydation de As(III) en As(V) par différents oxydants couramment utilisés en potabilisation fait l'objet de la troisième partie de ce travail. De façon à quantifier le pouvoir oxydant de ces réactifs, une méthode colorimétrique a été développée pour doser As(V). Facilement transposable sur le terrain, elle pourra être appliquée aux eaux peu chargées en phosphate.

A la suite de cette étude, un support à base d'une résine de polystyrène recouverte d'oxyde de manganèse a été synthétisé. Ce solide combine des propriétés d'oxydation et d'adsorption, ce qui lui permet d'obtenir des capacités d'adsorption remarquables aussi bien vis-à-vis de As(V) que de As(III). Cet adsorbant permet de s'affranchir de l'influence de l'état d'oxydation de l'arsenic sur l'adsorption, tout en étant très simple de préparation et de mise en œuvre.

Enfin, dans le dernier volet de ce travail, nous avons cherché à nous rapprocher des conditions du milieu naturel. En se basant sur les données des captages des eaux souterraines de type granitiques contaminées en arsenic ($> 10 \mu\text{g/L}$), une eau artificielle de composition typique a été préparée. Cette eau a ensuite été utilisée dans diverses expériences d'oxydation et d'adsorption de façon à tester l'efficacité des différents procédés précédemment étudiés dans ce travail, dans des conditions physico-chimiques proches de celles rencontrées dans le milieu naturel.

Ainsi, lors de ce travail, divers supports innovants d'adsorption ou combinant oxydation et adsorption ont été synthétisés et se sont révélés très efficaces. Ils présentent de nombreux avantages : facilité et rapidité de préparation, mise en place aisée, efficacité marquée, dans certains cas possibilité de régénération ou conditionnement commode. Par ailleurs, une méthode colorimétrique facilement utilisable sur le terrain a été développée. De plus, une étape vers l'application de ces techniques sur le terrain, en particulier au sein de petites unités de production d'eau potable, a été franchie au travers de la préparation et de l'étude d'une eau artificielle représentative des eaux habituellement concernées par la pollution arsénée.

Sommaire général

Introduction	1
I. Généralités	8
I.1. L'arsenic, une contamination préoccupante d'ampleur mondiale	8
I.1.1. Origine des contaminations	8
I.1.2. Les limites des traitements de dépollution	10
I.1.3. Législation	12
I.1.3.1. Dans les sols	12
I.1.3.2. Dans les eaux destinées à la consommation humaine	12
I.2. Chimie environnementale de l'arsenic	12
I.2.1. Les différentes formes arsénisées	12
I.2.2. Toxicité de l'arsenic	15
I.2.2.1. Effets sur les végétaux	15
I.2.2.2. Effets sur l'être humain	16
I.2.3. Mécanismes de résistance	16
I.2.3.1. Par les micro-organismes	16
I.2.3.2. Par le phytoplancton	16
I.2.3.3. Par les humains et autres mammifères	17
I.2.4. L'arsenic dans les sols	17
I.2.5. L'arsenic dans les eaux	18
I.3. Vers une réhabilitation des milieux pollués par l'arsenic	21
I.3.1. Remédiation des sols	21
I.3.2. Traitement des eaux	23
II. Adsorption de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V)	30
II.1. Choix des supports	31
II.1.1. Des supports classiques : les (oxy)hydroxydes de fer	31
II.1.2. Des supports innovants : les argiles pontées dérivées d'une montmorillonite	34
II.1.2.1. Définitions	35
II.1.2.2. Structure et propriétés des argiles	36
II.2. Matériels et méthodes	39
II.2.1. Préparation et caractérisation des solides utilisés	39
II.2.1.1. Préparation	39
II.2.1.2. Caractérisation	42
II.2.2. Adsorption	54
II.2.2.1. Matériels	54
II.2.2.2. Mode opératoire	55
II.2.2.3. Modélisation des isothermes	55
II.3. Résultats	57

II.3.1. Temps de contact	57
II.3.2. Influence du pH	58
II.3.3. Isothermes d'adsorption au pH d'auto-équilibre des matrices	59
II.3.3.1. Mesure du pH d'auto-équilibre de chaque matrice	59
II.3.3.2. Isothermes d'adsorption	61
II.3.4. Isothermes d'adsorption à pH fixé	65
II.3.4.1. Etudes préliminaires	65
II.3.4.2. Isothermes d'adsorption à pH acide et neutre	66
II.3.5. Isothermes d'adsorption en présence d'oxyanions compétiteurs	70
II.3.5.1. En présence de silicate	70
II.3.5.2. En présence de sulfate	72
II.3.5.3. En présence de phosphate	74
II.3.6. Discussion	75
II.3.7. Etude de la désorption et de la ré-adsorption	77
 III. Oxydation de l'arsenic(III)	 82
Chapitre 1 : Oxydation par des réactifs classiques et mesure colorimétrique de l'arsenic(V) formé	82
III-1.1. Préliminaires	82
III-1.1.1. Rappels bibliographiques sur l'oxydation de As(III)	82
III-1.1.2. Rappels bibliographiques sur l'analyse colorimétrique de As(V)	83
III-1.1.3. Rapport stœchiométrique électronique	84
III-1.2. Matériels et méthodes	84
III-1.2.1. Réactifs	84
III-1.2.2. Caractérisation de $\text{MnO}_{2(s)}$	85
III-1.2.3. Détermination colorimétrique de As(V)	87
III-1.2.4. Méthodes potentiométriques	87
III-1.2.5. Expériences d'oxydation	87
III-1.3. Résultats	88
III-1.3.1. Méthode colorimétrique	88
III-1.3.2. Oxydation de l'arsenic(III)	91
III-1.4. Discussion	97
Chapitre 2 : Oxydation et adsorption simultanées sur une résine chargée en $\text{MnO}_{2(s)}$	100
III-2.1. Matériels et méthodes	100
III-2.2. Préparation et caractérisation de la résine chargée en MnO_2 ("R-MnO_2")	101
III-2.2.1. Préparation et conditionnement	101
III-2.2.2. Caractérisation	102
III-2.3. Etude de l'adsorption de As(V) et As(III) sur R-MnO_2	104
III-2.3.1. Temps d'équilibre	104
III-2.3.2. Isothermes d'adsorption	105
III-2.3.3. Spéciation de l'arsenic résiduel	107
III-2.3.4. Comparaison avec l'adsorption de As(III) et As(V) sur d'autres résines	107
III-2.3.5. Mécanisme de rétention de As(III)	109

III-2.4. Etude de la désorption	112
III-2.5. Discussion	114
 IV. Application à une eau artificielle de type granitique	 120
IV.1. Caractérisation et préparation	120
IV.2. Oxydation par KMnO_4	124
IV.3. Adsorption	126
IV.3.1. Isothermes d'adsorption avec HFO et Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$	126
IV.3.3. Isothermes d'adsorption avec R- MnO_2	128
IV.3.3.1. <i>Analyse</i>	128
IV.3.3.2. <i>Isothermes en statique</i>	129
IV.3.3.2. <i>Isothermes en dynamique</i>	130
 Conclusion	 134
 Bibliographie	 138
 ANNEXES	 154
 Liste des Figures	
 Liste des Tableaux	

I. Généralités

I.1. L'arsenic, une contamination préoccupante d'ampleur mondiale

I.1.1. Origine des contaminations

Les eaux souterraines de nombreux pays sont contaminées par l'arsenic. Cette contamination peut résulter de :

- phénomènes naturels

Les contaminations naturelles ont pour la plupart une origine géologique. A la faveur de divers processus biogéochimiques, l'arsenic peut se dissoudre dans l'eau et parvenir ainsi dans les aquifères, les sources et les cours d'eau (Kim *et al.*, 2003; Hug *et al.*, 2001; Smedley et Kinniburgh, 2002; Mandal et Suzuki, 2002). Les régions contaminées par l'arsenic peuvent être celles où la sédimentation a entraîné la formation d'arsénopyrite (FeAsS), ou bien des régions où le socle granitique présente des fissures hydrothermales. De plus, la présence de phosphate pourrait entraîner la croissance du biota des sédiments et la désorption de l'arsenic des sédiments (McArthur, 1999; McArthur *et al.*, 2001). Cependant, la contamination des eaux par l'arsenic n'est pas uniforme dans l'aquifère. Des concentrations élevées apparaissent localement, probablement influencées par la situation hydro-géologique. L'activité volcanique, les feux de forêt et la volatilisation via des micro-organismes constituent également des sources naturelles d'émission de l'arsenic dans l'atmosphère (Molénat *et al.*, 2000). Celui-ci sera ensuite redistribué sur la surface terrestre par l'intermédiaire des précipitations.

- l'activité humaine

L'arsenic est présent à de fortes proportions dans différents minerais métalliques (Cu, Pb, Co et Au) : 20 à 30 g/kg dans les minerais de cuivre, jusqu'à 110 g/kg dans certains minerais d'or (Lombi *et al.*, 2000b). Les résidus de l'activité minière représentent donc des sources de pollution importantes par lessivage des halles et infiltration des eaux (Bril et Floc'h, 2002). De plus, des études menées sur le devenir des minéraux piégeant l'arsenic au sein de stériles miniers (Courtin-Nomade *et al.*, 2003) montrent que l'arsenic est progressivement libéré au fur et à mesure de la cristallisation de ces minéraux, et une proposition de la séquence de développement de la phase retenant l'arsenic est proposée. Par ailleurs, des contaminations localisées près des fonderies (Ferguson et Gavis, 1972) indiquent que la plus grande partie de l'arsenic contenu dans les fumées est éliminée rapidement sous forme de retombées sèches et dans les précipitations.

L'arsenic est aussi présent dans des produits fossiles. La quantité d'arsenic dans le charbon peut varier de 1 mg/kg à plus de 10 g/kg (Lombi *et al.*, 2000b). Aussi, lors d'une utilisation domestique, on peut constater des intoxications par inhalation. La quantité d'arsenic présente dans les pétroles est plus faible que dans le charbon (< 0,2 mg/kg : Brandstetter *et al.*, 2000) mais la grande consommation de ces matériaux énergétiques en fait une source importante d'arsenic dans le milieu naturel.

Depuis l'avènement des pesticides organochlorés puis organophosphorés, l'utilisation de l'arsenic pour le traitement de la vigne (arséniate de plomb) ou comme insecticide a diminué. Cependant, des herbicides à base d'arsenic sont toujours utilisés comme défoliants dans l'industrie du coton (Proust *et al.*, 2000). L'arsenic est utilisé dans le traitement du bois sous la forme d'un complexe Cu, Cr, As (ou CCA) et peut ainsi se retrouver dans les matériaux des

aires de jeux des enfants par exemple, ce qui n'est peut-être pas sans risques (Molénat *et al.*, 2000).

De plus, de nouvelles pollutions sont mises à jour, comme celle provenant des élevages de volailles où l'arsenic utilisé comme antibiotique (Lykkes et Kvittingen, 2003) est excrété tel quel. Une étude récente a prouvé qu'il est dégradé en arséniate et arsénite (toxiques et mobiles) par les nitrates et la matière organique contenus également dans les déjections (Bednar *et al.*, 2003).

Matschullat (2000) propose un cycle global de répartition et de transfert de l'arsenic dans les différents compartiments de l'environnement, présenté en Figure 1. Il apparaît que la lithosphère est le plus grand réservoir d'arsenic, et que les flux les plus importants vont vers la biosphère et l'hydrosphère, via le passage par la pédosphère et le volcanisme sous-marin.

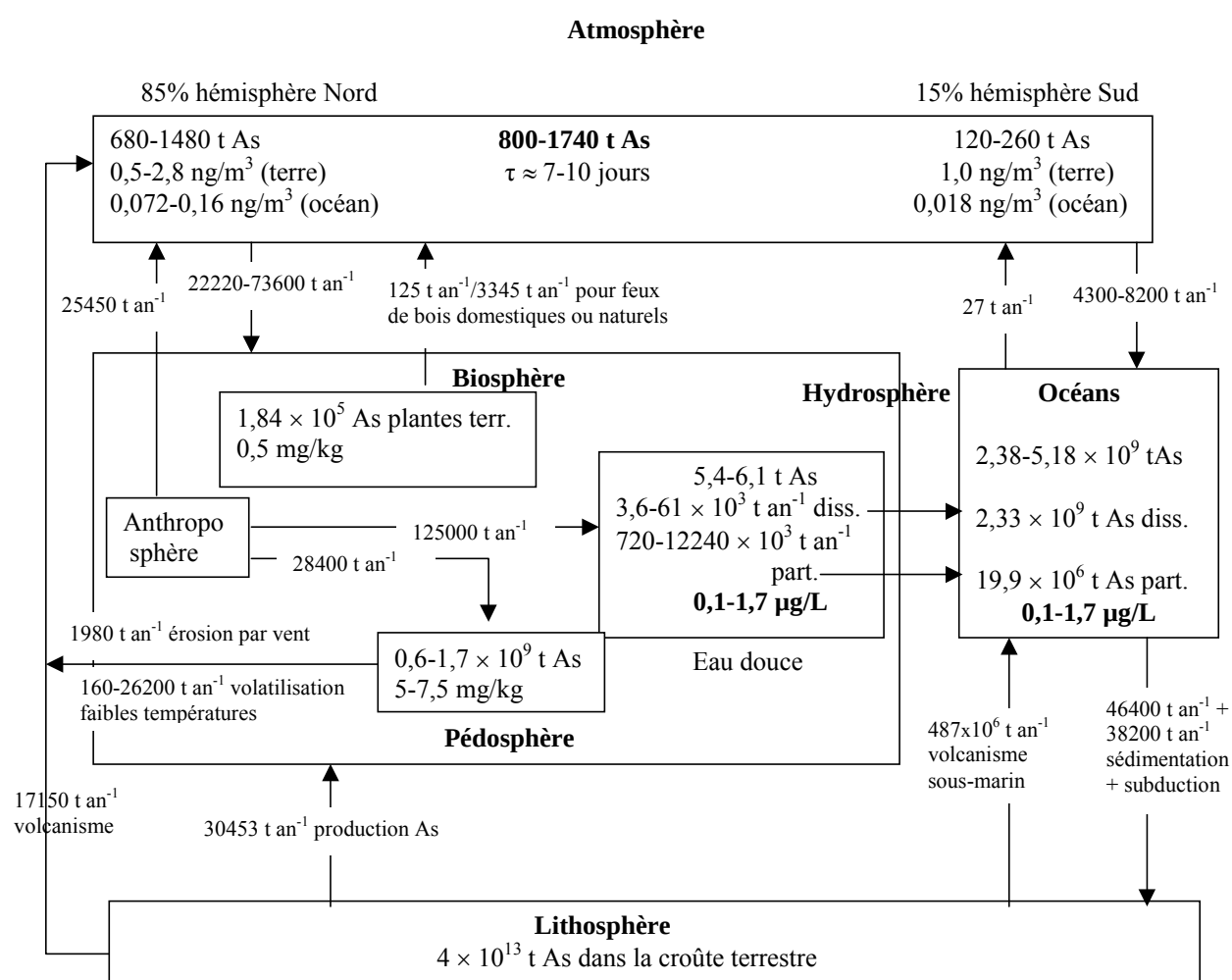


Figure 1 : Cycle global de l'arsenic, d'après Matschullat (2000), τ représente la durée de demi-vie de l'arsenic dans l'atmosphère.

L'ampleur des flux associés aux conditions géologiques entraîne une propagation de la pollution à l'échelle mondiale (Figure 2).

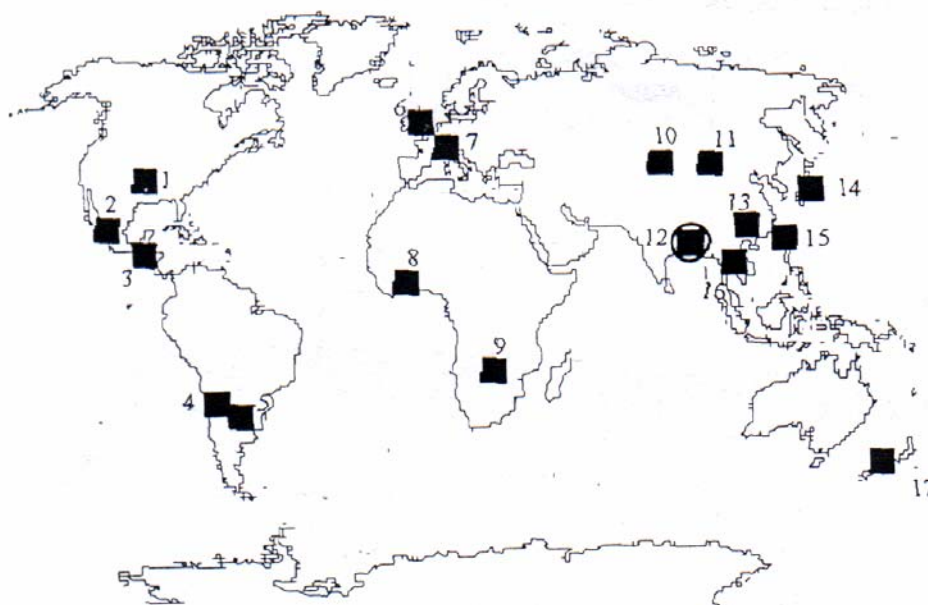


Figure 2 : Répartition mondiale de la pollution par l'arsenic: 1. USA; 2. Mexique; 3. Nicaragua; 4. Chili; 5. Argentine; 6. Angleterre; 7. Alpes, Europe Centrale; 8. Ghana; 9. Zimbabwe; 10. Province du Xinjiang, Chine; 11. Mongolie Intérieure; 12. Bengale, Inde et Bangladesh; 13. Provinces de Yunnan et de Guizhu, Chine; 14. Japon; 15. Taiwan; 16. Thaïlande; 17. Nouvelle Zélande (d'après Brandstetter *et al.*, 2000).

Il apparaît que des concentrations très fortes en arsenic sont relevées dans les aquifères de nombreuses régions du monde (Figure 2). Ainsi, la principale voie d'exposition pour les populations a lieu via l'ingestion directe d'eau riche en arsenic ou par son utilisation dans la cuisine ou l'irrigation. Pour l'être humain, la dose létale par ingestion de trioxide d'arsenic est comprise entre 70 et 180 mg (Grossier et Ledrans, 1999). Il est plus difficile de définir la toxicité chronique en cas d'ingestion quotidienne par l'alimentation et l'eau. Cette toxicité dépend de nombreux facteurs, comme l'état de santé, le régime alimentaire, l'âge, le sexe et le bagage génétique (Hug *et al.*, 2001).

La forte toxicité de cet élément nécessite le traitement des eaux arsénisées. Cependant, la concentration en arsenic et la forme sous laquelle il se trouve influent sur l'efficacité des méthodes de traitement conventionnelles. Par ailleurs, en raison de la complexité des technologies à employer (analyse et traitement) mais aussi de l'importance des moyens financiers nécessaires, l'installation d'unités de traitement n'est pas possible partout.

Ainsi, on voit l'intérêt de rechercher des moyens de diagnostic (Rahman *et al.*, 2002) et de dépollution des eaux arsénisées fiables, bon marché et de mise en œuvre simple.

I.1.2. Les limites des traitements de dépollution

La cinétique rapide de dissémination de l'arsenic entraîne la pollution de tous les compartiments (Figure 3). Ceci est rendu plus marquant par l'importance des flux, comme l'étude de la répartition de l'arsenic l'a montré précédemment.

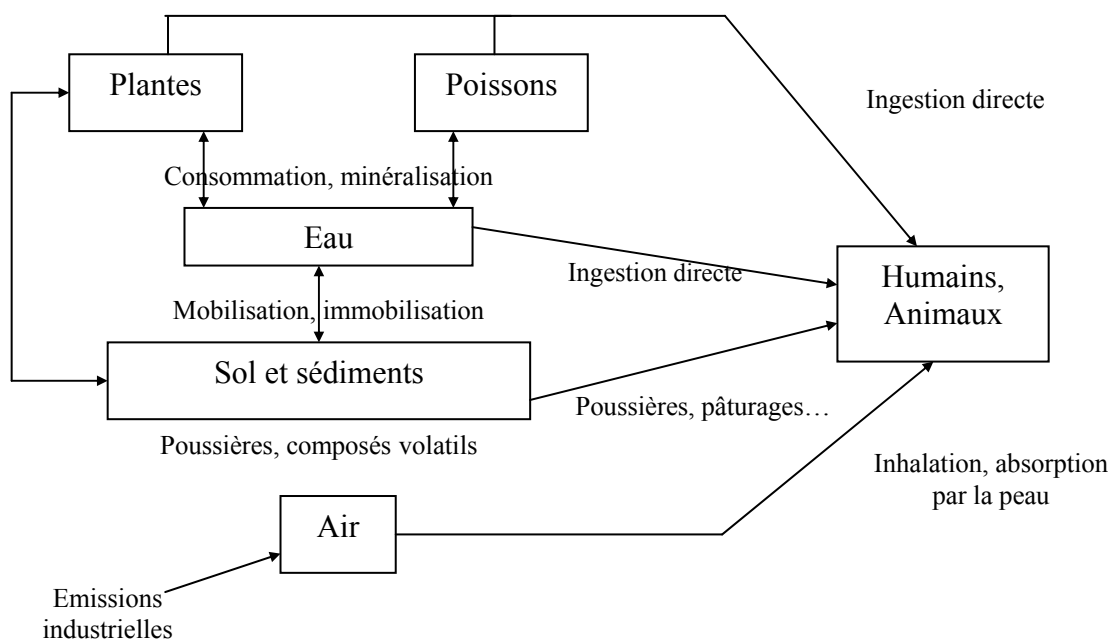


Figure 3 : Récapitulatif des différentes sources d'arsenic pouvant entraîner une intoxication (d'après Brandstetter *et al.*, 2000).

Les sols et les eaux représentent les principales sources d'ingestion d'arsenic. La présence d'arsenic inorganique dans les eaux destinées à la consommation humaine a même été identifiée comme le risque principal pour la santé.

Les différentes méthodes de remédiation des sols et eaux pollués sont présentées plus en détail dans la suite de ce travail. Les conclusions principales, en ce qui concerne les sols, sont que les procédés couramment utilisés sont peu efficaces lorsqu'un sol est pollué par l'arsenic. Les techniques émergentes comme les procédés microbiologiques ou la phytostabilisation semblent prometteuses. La phytoextraction, basée sur la faible mobilité de l'arsenic dans la plupart des sols et l'élimination par les plantes, est en particulier une technique à approfondir. Cependant, une meilleure compréhension de la transformation biologique de l'arsenic est nécessaire pour développer ces méthodes de remédiation.

En ce qui concerne les eaux polluées, certains traitements comme l'osmose inverse, l'électrodialyse ou les techniques membranaires (Clifford et Lin, 1997; Sancha *et al.*, 2000) sont efficaces mais restent trop coûteux pour la production d'eau de consommation à petite échelle. Certains procédés, plus simples et peu coûteux comme le mélange d'un effluent pollué avec de l'eau de mer dessalée ou une source vierge de contamination (Sancha *et al.*, 2000) restent des palliatifs et non de réels moyens de dépollution. Les stations de potabilisation comportent généralement une étape de coagulation-floculation permettant d'obtenir un abattement important en arsenic. Cependant, la spéciation de l'arsenic et la composition en ions majeurs du système étudié conditionnent souvent la qualité du traitement.

Le choix des techniques appropriées à mettre en place sera également fonction de la législation en vigueur concernant le type de site pollué.

I.1.3. Législation

I.1.3.1. Dans les sols

La grande mobilité de l'arsenic a obligé les pouvoirs publics à adopter des valeurs standards pour protéger la population de l'exposition potentielle à l'arsenic. En Allemagne par exemple, ces teneurs pour l'arsenic total dans les sols sont de 7 à 40 mg As/kg de matière sèche (MS) pour les usines, au maximum 20 mg As/kg MS pour les aires de jeux des enfants, 35 mg As/kg MS pour les terrains de sport, 40 mg As/kg MS pour les jardins, parcs, terrains agricoles et les écosystèmes non-agricoles, et 50 mg As/kg MS pour les sites industriels. La remédiation du site est obligatoire pour des concentrations de 50 mg As/kg MS pour les aires de jeux et terrains agricoles, 60 mg As/kg MS dans les écosystèmes non-agricoles, 80 mg As/kg MS pour les jardins, parcs, terrains agricoles, 90 mg As/kg MS pour les terrains de sport et 150 mg As/kg MS pour les sites industriels (Brandstetter *et al.*, 2000). En France, les seules données sont les VCI (Valeurs de Constat d'Impact), au delà desquelles une étude de la nature de la pollution et de ses impacts est nécessaire. Pour l'arsenic, ces valeurs sont de 37 mg As/kg MS pour les zones résidentielles, et de 120 mg As/kg MS pour les zones industrielles (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 2000).

I.1.3.2. Dans les eaux destinées à la consommation humaine

Suite à une proposition de l'O.M.S., de nombreux pays ont adopté une nouvelle réglementation. La directive européenne 98/83/CE reprend cette valeur limite de 10 µg As/L. Elle a été transcrite en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 Décembre 2001, "relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles", et sera mise en application en Décembre 2003. Par ailleurs, avant traitement de potabilisation, les eaux souterraines utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine doivent contenir au maximum 100 µg As/L. Aux USA, la valeur limite de 10 µg As/L, exprimée en arsenic total devra également être respectée par les usines de production d'eau potable en Janvier 2006 (U.S. EPA 2001).

I.2. Chimie environnementale de l'arsenic

L'arsenic est présent sous différentes formes dans l'environnement. Ces différents composés, leurs propriétés et leur comportement environnemental sont ici exposés.

I.2.1. Les différentes formes arséniées

Les roches représentent la source principale de l'arsenic naturel, puisque plus de 99% s'y trouve sous forme de différents minerais, le plus important étant le mispickel FeSAs , les autres étant des sulfures : le réalgar As_4S_4 et l'orpiment As_4S_6 .

L'arsenic est aussi présent dans le milieu aquatique sous diverses formes chimiques dépendantes des propriétés chimiques du milieu. On peut classer les dérivés d'arsenic en deux familles distinctes : les composés purement minéraux ou inorganiques et les composés organométalloïdiques.

Il apparaît que les formes organiques sont facilement volatilisables (Tableau 1). Cette propriété est souvent utilisée dans les mécanismes de détoxification de certains organismes.

Tableau 1 : Propriétés des principaux composés arséniés.

Composé	Formule (Degré d'oxydation)	pKa et constantes physico-chimiques
Acide arsénieux	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (+ \text{ III})$	9,29 12
Acide arsénique	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (+ \text{ V})$	2,24 6,96 11,5
Acide monométhylarsonique (MMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (+ \text{ V})$	4,19 8,77 point de fusion : 160,5 °C
Acide diméthylarsinique (DMA) Acide cacodylique	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} = \text{As} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (+ \text{ V})$	1,78 6,14 point de fusion : 195 °C solubilité : 66,7 g/100mL
Oxyde de triméthylarsine (TMAO)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As} = \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (+ \text{ V})$	
Arsine	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{As} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (-\text{III})$	point d'ébullition : -62,5 °C densité 3,42 g/L
Triméthylarsine (TMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (-\text{III})$	point de fusion : -87,3 °C point d'ébullition : 52°C
Arsénobétaine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \quad (+ \text{ V})$	4,7
Arsénocholine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{As}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (+ \text{ V})$	

Valeurs de pKa d'après Smith et Martell (1976-1982), T=25°C et I=0 mol/L
Constantes physico-chimiques : Handbook of Chemistry and Physics, 1996-1997.

Le pH et le potentiel redox influent fortement sur la spéciation de l'arsenic (Figure 4, 5 et 6). Les données proviennent de Smith et Martell (1976-1982), les diagrammes sont tracés avec SCD Base (Pettit et Powell, 1999).

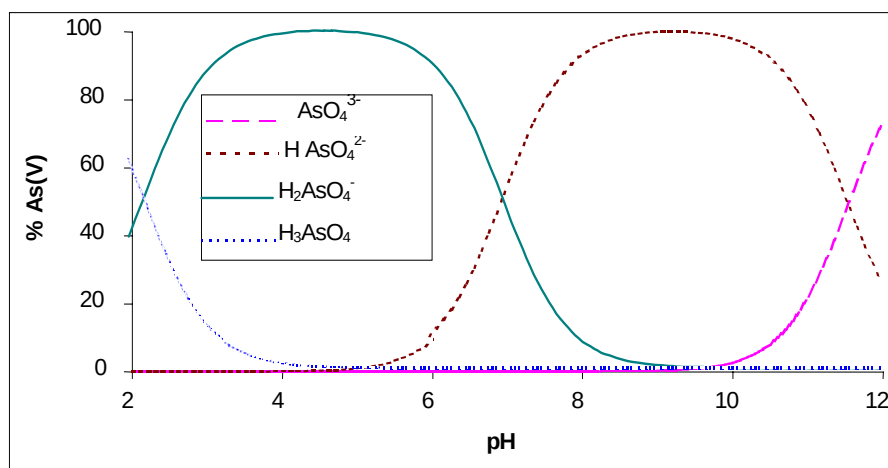


Figure 4 : Spéciation de As(V) en fonction du pH

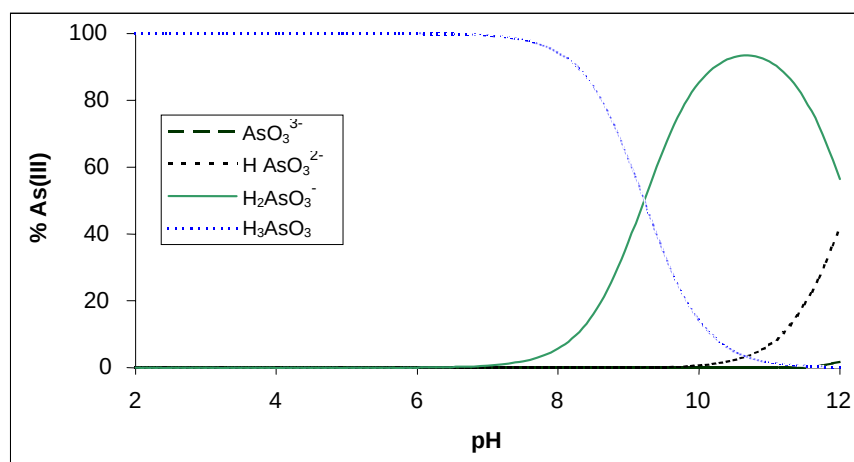


Figure 5 : Spéciation de As(III) en fonction du pH

Il apparaît donc que dans les domaines de pH des eaux souterraines ($5,5 \leq \text{pH} \leq 9$), les formes majoritaires de As(V) sont anioniques : H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} , pour As(III) il s'agit de la forme non chargée : H_3AsO_3 .

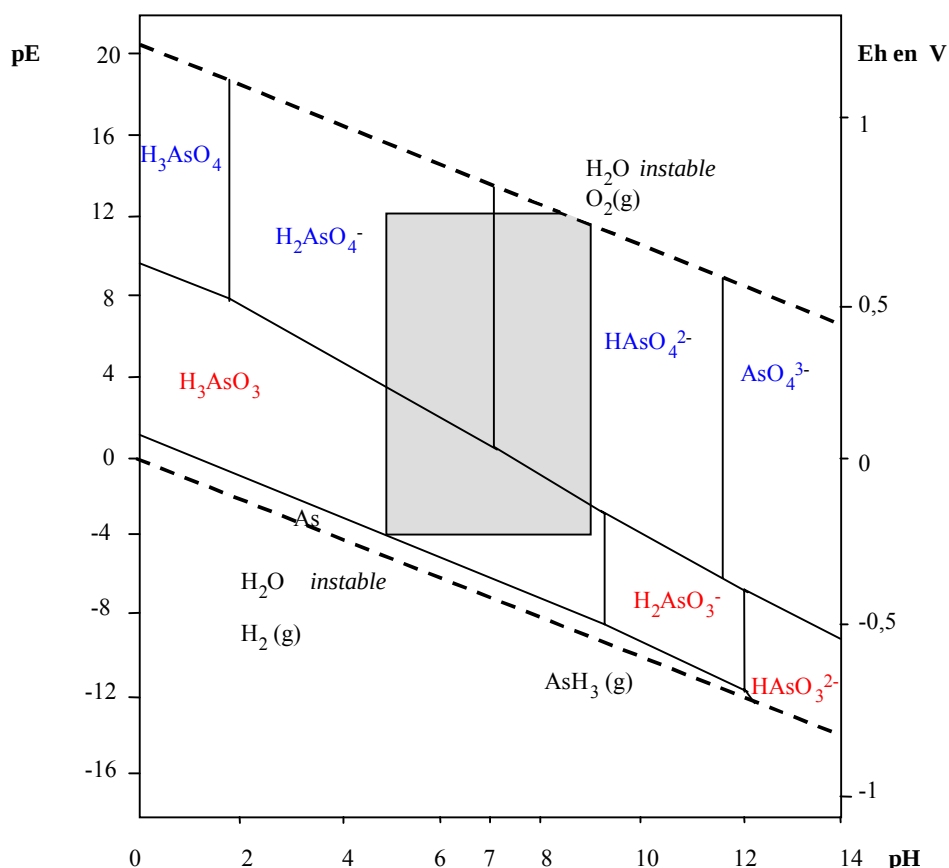


Figure 6 : Diagramme d'équilibre (potentiel, pH), d'après Lombi *et al.* (1999).

Lorsqu'on tient compte du potentiel rédox et du pH, dans les conditions naturelles (partie grisée), trois espèces co-existent : H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} et H_3AsO_3 . La spéciation de l'arsenic est nécessaire pour prédire la mobilité de l'arsenic, pour estimer les effets sur la santé et pour définir le type de traitement à mettre en œuvre. Il est cependant à noter que la législation ne prend pas en compte la spéciation de l'arsenic.

La toxicité des différentes formes de l'arsenic, ainsi que les moyens développés par les organismes pour se protéger sont abordés ci-après.

I.2.2. Toxicité de l'arsenic

I.2.2.1. Effets sur les végétaux

La présence de composés arséniés dans les sols engendre une accumulation de l'arsenic dans les végétaux. Les facteurs physico-chimiques du sol jouent un rôle important car ils affectent la disponibilité de l'arsenic et ainsi son transfert dans la plante. La présence de phosphate PO_4^{3-} , qui présente des propriétés chimiques proches de l'arséniate AsO_4^{3-} , augmente la résistance de la plante à As(V) en inhibant son absorption. Lorsqu'elles sont dans un milieu déficient en phosphate et en présence d'As(V), certaines plantes (telles que maïs, tomate, melon) sont capables de réduire As(V) et de le méthyler en MMA et DMA (Molénat *et al.*, 2000). L'arsenic est accumulé dans les racines et dans les feuilles, suivant un mécanisme de résistance mis en place par le végétal (Tlustòs *et al.*, 2002).

1.2.2.2. Effets sur l'être humain

Généralement, les composés d'arsenic(III) sont plus dangereux que les dérivés d'arsenic(V) : ainsi, les arsénites sont 60 fois plus toxiques que les arséniates (Jain et Ali, 2000; Ferguson et Gavis, 1972). Le composé minéral le plus toxique est l'arsine AsH_3 , qui est un gaz à l'odeur alliée : l'exposition pendant quelques minutes à une concentration de 5 à 10 ppm d'arsine peut déjà être dangereuse pour la santé. Le classement des différentes formes minérales de l'arsenic en fonction de la toxicité est le suivant : $\text{AsH}_{3(g)} > \text{As}_2\text{O}_{3(s)} > \text{As}_2\text{O}_{5(s)} > \text{As}_{(s)}$ (Proust *et al.*, 2000).

Sur le plan nutritionnel, les principaux apports sont dus à l'eau de boisson, aux poissons et produits de la mer, aux résidus de traitement des fruits, des légumes et du riz, aux œufs et à la viande de porc lorsque des composés arséniés sont utilisés en supplément de l'alimentation animale (Proust *et al.*, 2000). L'O.M.S. propose une dose journalière maximale admissible de 2 μg d'arsenic inorganique/kg avec un maximum de 150 $\mu\text{g}/\text{jour}$.

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

1.2.3. Mécanismes de résistance

1.2.3.1. Par les micro-organismes

La réponse des micro-organismes à une pollution arsénée peut être directe : réduction de l'arsenic, méthylation, volatilisation. Elle peut aussi être indirecte : oxydation ou réduction d'un autre élément métallique, généralement fer ou manganèse, entraînant une diminution de la biodisponibilité de l'arsenic (Molénat *et al.*, 2000). Ces processus permettent ainsi aux micro-organismes de s'adapter à un environnement pollué en arsenic et de tolérer des concentrations importantes de toxique (Molénat *et al.*, 2000) en le méthylant par des mécanismes biologiques en MMA et DMA moins toxiques.

Différentes études ont mis en évidence des souches de champignons, de levures ou de bactéries capables de méthyler l'arsenic, entraînant sa volatilisation. La méthylation de l'arsenic a été également observée dans des sols, des sédiments et des eaux pollués en arsenic. Sa volatilisation par voie "biologique" ($\text{As inorganique} \rightarrow \text{DMA} \rightarrow \text{arsine}$) est décrite par certains auteurs comme une cause importante de la diminution de la concentration en arsenic dans les sols (Gao et Bureau, 1997; Sadiq, 1997). De nombreux paramètres biologiques ou physico-chimiques, par exemple la souche microbienne, le pH, l'humidité et la quantité de matière organique du sol, affectent la méthylation et la volatilisation de l'arsenic (Molénat *et al.*, 2000).

1.2.3.2. Par le phytoplancton

A la différence des autres organismes étudiés, le phytoplancton est plus sensible à As(V) qu'à As(III) . Les mécanismes de détoxification passent par une réduction de As(V) en As(III) , produisant les composés méthylés non toxiques, pouvant par la suite être excrétés. La toxicité décroît avec la méthylation : ainsi le DMA n'a aucun impact sur la communauté algale car c'est le produit final résultant de la détoxification (Knauer *et al.*, 1999). Certaines voies métaboliques de méthylation vont jusqu'à la production de produits couramment rencontrés

dans l'environnement, l'arsénocholone et l'arsénobétaine (Andreae et Klumpp, 1979; Beceiro-Gonzalez *et al.*, 2000). Pour certaines espèces, plus sensibles aux composés méthylés, le mécanisme de détoxification n'intègre pas la méthylation complète (Knauer *et al.*, 1999) c'est à dire jusqu'à la production de MMA et DMA.

Les algues provenant de sites pollués présentent une résistance élevée aux fortes concentrations d'As(V) et de MMA. Cette tolérance est due à une réduction de As(V) en As(III), donc une détoxification, plus rapide. Les algues provenant de sites non pollués, elles, y sont sensibles, même lorsque As(V) est présent à des concentrations légèrement supérieures aux concentrations environnementales.

1.2.3.3. Par les humains et autres mammifères

Le mode d'action de l'arsenic intracellulaire n'est pas complètement connu. Exposés aux différentes formes de 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 de le transformer en des formes moins toxiques (Kitchin, 2001). Cette détoxification a lieu dans les reins et réduit l'affinité du composé dans les tissus : $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)} \rightarrow \text{MMA} \rightarrow \text{DMA}$ (le DMA est considéré comme le produit final de méthylation). 2 à 4 jours après une ingestion d'As(III), MMA et DMA sont détectés majoritairement dans les urines de différents mammifères. Les rendements de formation de ces métabolites et leur rapidité d'excrétion dépendent de la forme arsénée, de la dose ingérée, mais surtout des espèces animales considérées. Seuls les humains excrètent du MMA en quantité non négligeable (Kitchin, 2001). L'arsénobétaine est excrétée à 70% dans les 3 jours suivant l'ingestion et reste inchangée. Les muqueuses et les organes absorbent les espèces oxydées. 40 à 50% de l'arsenic ingéré est retenu par le corps humain. 96% de l'arsenic inorganique se retrouve dans le plasma, 4% se fixe aux globules rouges (Karim, 2000).

La toxicité de l'arsenic dépend donc de sa spéciation. Nous présentons ici les différents mécanismes régulant sa biodisponibilité dans les sols ainsi que dans les eaux.

1.2.4. L'arsenic dans les sols

La concentration d'arsenic mobile relargué dans les eaux dépend de la stabilité des formes minérales de l'arsenic. Leur dissolution est contrôlée principalement par le pH et les conditions oxydo-réductrices. As(V) majoritaire dans les sols sous conditions oxydantes, est retenu par sorption ou précipitation avec les hydroxydes de fer, de manganèse, et d'aluminium (Smedley et Kinniburgh, 2002; Sadiq, 1997). Dans les milieux réducteurs et acides, les oxydes de As(III) et les sulfures d'arsenic sont stables (Sadiq *et al.*, 1983). Lorsque les conditions (pH, E^0) dans les sols changent, la mobilité de l'arsenic varie également (Masscheleyn *et al.*, 1991; Seidel *et al.*, 2002). Ces auteurs ont aussi montré que l'arsenic est libéré avant le fer, impliquant une désorption réductrice à partir des oxydes de fer plutôt qu'une dissolution réductrice.

L'arsenic peut aussi précipiter après adsorption sur la surface de colloïdes du sol (Figure 7). Les ions adsorbés vont graduellement se déplacer au sein des couches hydratées des colloïdes. Cette translocation entraîne une variation de la concentration en arsenic dans le minéral au cours du temps, jusqu'à l'obtention d'un précipité (Sadiq, 1997).

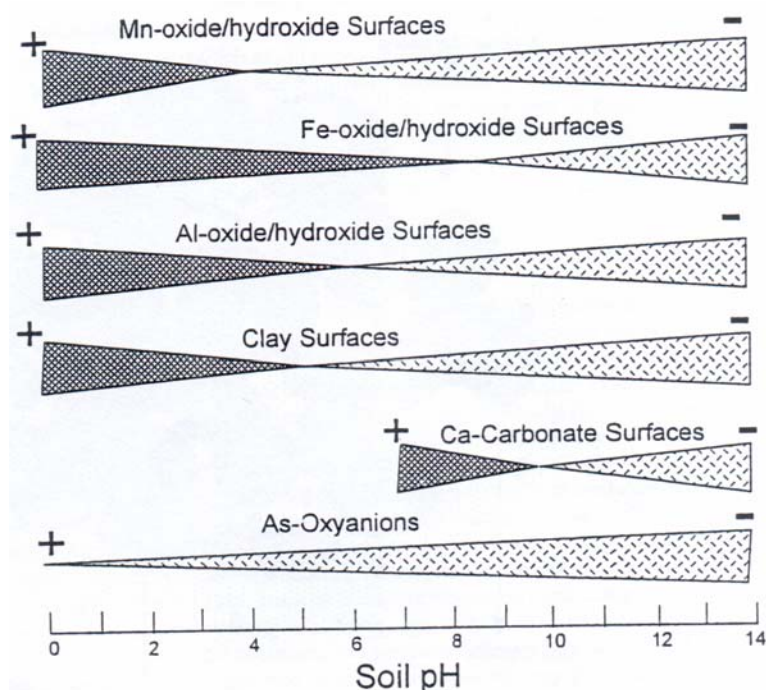


Figure 7 : Distribution des charges de surface des colloïdes du sol (d'après Sadiq, 1997).

A ces phénomènes physico-chimiques s'ajoute l'activité microbienne (Ahmann *et al.*, 1997; Shukla et Pandey, 1993). Des micro-organismes présents dans les sols sont capables de réduire ou d'oxyder l'arsenic minéral. De plus, la réduction du Fe(III) en Fe(II) dans les zones anoxiques, par des bactéries spécifiques, entraîne la dissolution des (oxy)hydroxydes de fer et ainsi le relargage de l'arsenic (V) adsorbé. Celui-ci subira alors diverses transformations (oxydation, réduction, sorption) suivant la composition chimique du sol ainsi que les différents mécanismes de résistance mis en place par les micro-organismes.

Des composés méthylés (MMA, DMA, TMAO) sont présents dans les sols; leur origine peut être soit une méthylation directe par les micro-organismes, soit un apport lié à l'activité humaine, principalement agricole (pesticides, fertilisants) (Lombi *et al.*, 2000b).

Les interactions entre l'arsenic et la matière organique ne sont pas encore bien comprises. Les substances humiques adsorbent préférentiellement l'As(V) avec un maximum d'adsorption vers pH 5,5 (Sadiq, 1997). Le mécanisme d'adsorption est probablement lié à la capacité d'échange anionique des acides humiques. Sadiq (1997) suggère que l'interaction entre les oxyanions d'arsenic et la matière organique est probablement limitée, à cause des charges électriques similaires. Ainsi, une étude a été menée sur l'élimination de différents polluants inorganiques d'une eau par extraction à l'aide d'acides humiques (Yates et von Wandruszka, 1999). Elle révèle que l'arsenic est le composé le plus réfractaire à l'extraction.

I.2.5. L'arsenic dans les eaux

Dans les eaux, les concentrations en arsenic organique sont inférieures à 1 µg/L; de plus, la plupart des eaux de surface ont une concentration en arsenic total inférieure à 10 µg/L (sauf pollution anthropogénique particulière). La concentration de cet élément dans l'eau de mer est généralement comprise entre 1 et 2 µg/L. Les eaux souterraines ont des teneurs similaires, hormis les eaux issues de fonds géochimiques granitiques ou basaltiques qui peuvent alors contenir jusqu'à plusieurs centaines de µg/L.

La présence de ces espèces arsénisées résulte de la mobilisation de l'arsenic des sols. La composition géologique du sol drainé par les eaux douces ou celle des sédiments

conditionnent la concentration en arsenic (Kim *et al.*, 2003). Les facteurs physico-chimiques (pH, Eh, température, taux de phosphate, fer et/ou manganèse) affectent la capacité d'adsorption et ainsi le flux d'arsenic à l'interface liquide-solide dans les aquifères.

Les réactions redox gouvernent la spéciation de l'arsenic dans les eaux naturelles. Les calculs d'équilibres thermodynamiques (Figure 6) prédisent que dans les eaux sous conditions oxydantes ($0,2 < Eh < 0,5$ V), l'arséniate est largement majoritaire, et les espèces $H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$ coexistent, alors que sous conditions réductrices ($0 < Eh < -0,1$ V) H_3AsO_3 est la forme la plus stable (Dauss *et al.*, 2000). Cependant, la présence d'arsénite et/ou d'arséniate ne semble pas uniquement dictée par les données thermodynamiques et les constantes cinétiques des réactions d'oxydo-réduction perturbent la répartition de l'arsenic minéral (Sadiq *et al.*, 1983). Dans les eaux naturelles où différents couples oxydo-réducteurs peuvent impliquer différents potentiels redox, par exemple à Oslofjord (Norvège), As(III) est présent dans les eaux, alors que les conditions sont oxydantes (Abdullah *et al.*, 1995). Dans l'eau de mer, la demi-vie d'As(III) peut aller de plusieurs mois à un an, et la stabilité du rapport As(III)/As(V) sur plusieurs jours ou semaines a été démontrée (Smedley et Kinniburgh, 2002; Kim *et al.*, 2003).

Les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium sont des composants importants qui se trouvent souvent en contact avec les eaux naturelles (sédiments ou matière en suspension). En milieu aqueux, des surfaces d'oxydes s'hydratent et forment des groupes OH de surface amphotères, dont la quantité dépend de la structure de chaque oxyde. Des cations peuvent être liés à ces groupes OH par échange avec les protons. Pour ces réactions, il s'agit souvent d'adsorption par formation de complexes de sphère interne (Figure 8).

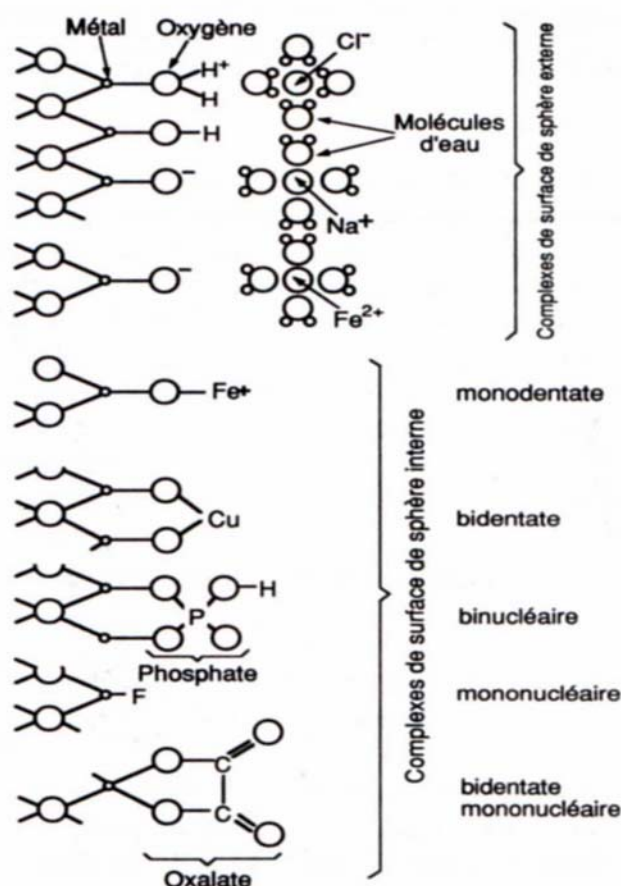


Figure 8 : Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'alumino-silicates en solution (d'après Sigg *et al.*, 2000).

Ces surfaces peuvent aussi réagir avec les anions et les acides faibles peuvent se lier à la surface lors d'échanges de ligands qui remplacent alors les groupes OH de surface. L'exemple de l'arsenic est présenté dans la Figure 9.

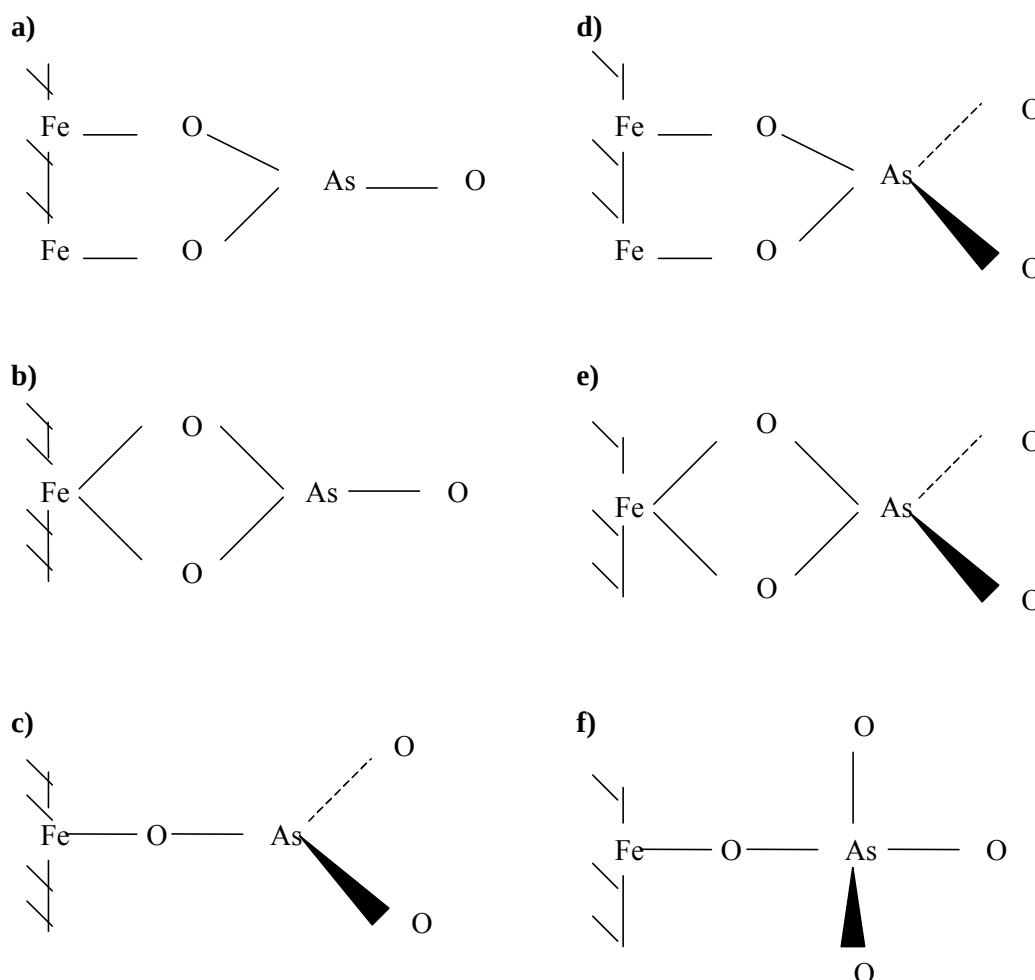


Figure 9 : Configuration moléculaire des complexes de sphère interne d'As(III) et d'As(V) **a)** complexe bidentate binucléaire d'As(III), **b)** complexe bidentate mononucléaire d'As(III), **c)** complexe monodentate mononucléaire d'As(III), **d)** complexe bidentate binucléaire d'As(V), **e)** complexe bidentate mononucléaire d'As(V), **f)** complexe monodentate mononucléaire d'As(V) (adapté d'après Arai *et al.*, 2001).

Ainsi, l'adsorption de contaminants en traces sur les oxydes des sols ou dans les eaux est un moyen naturel d'auto-dépollution des écosystèmes.

La vitesse d'oxydation de As(III) dans un milieu saturé en oxygène mais à faible teneur en fer est lente, (Cherry *et al.*, 1979; Hug et Leupin, 2003). Dans une eau présentant un excès de fer(III) mais sans manganèse, 65% de As(III) présent est oxydé en deux semaines (Dauss *et al.*, 2000). Cependant, la vitesse d'oxydation de As(III) est augmentée en présence d'oxyde de manganèse, avec une durée de demi-vie réduite à 10-20 minutes (Oscarson *et al.*, 1981a). Cette particularité est utilisée dans l'élimination de l'arsenic par les oxydes de manganèse (Driehaus *et al.*, 1995).

En milieu naturel, l'action des micro-organismes est prépondérante et les constantes cinétiques gouvernant l'oxydation sont supérieures à celles rencontrées en conditions abiotiques. Wilkie et Hering (1998) ont observé dans des affluents géothermaux qu'As(III) est rapidement oxydé après passage dans le courant principal, et les auteurs attribuent ceci à la présence de bactéries. Les espèces méthylées d'arsenic sont aussi rapidement oxydées chimiquement et biologiquement (Abdullah *et al.*, 1995).

Les composés arséniés organiques, MMA, DMA et TMAO sont également présents dans les eaux naturelles, mais généralement en faibles concentrations (Smedley et Kinniburgh, 2002).

I.3. Vers une réhabilitation des milieux pollués par l'arsenic

La réglementation stricte de la teneur en arsenic dans les sols et dans les eaux a contribué à la mise en place d'une politique de dépollution ou de réhabilitation des systèmes contaminés.

I.3.1. Remédiation des sols

Les différentes façons d'appréhender un sol pollué sont présentées Figure 10. La plus simple consiste à réduire les mouvements du polluant, par exemple par adsorption naturelle ou par la mise en place de barrières physiques destinées à prévenir les infiltrations d'eau non-contaminée et à réduire les migrations vers le fond ou les côtés. Dans le cas d'une barrière proche de la surface, l'introduction de plantes tolérantes peut aider à éliminer le polluant par fixation et/ou à limiter l'érosion du sol (Lombi *et al.*, 2000b). On peut aussi utiliser des techniques *ex-situ* comme la solidification/stabilisation, ou encapsulation. Cette technique est appliquée en mélangeant le sol contaminé avec un agent liant pour former une structure cristalline, vitreuse ou polymérique autour des particules polluantes (U.S. EPA, 1997a). Les lixiviats provenant des formes solidifiées/stabilisées doivent être conformes aux réglementations et leur passage dans les aquifères surveillé (Leist *et al.*, 2000).

Dans un sol, l'arsenic se distribue parmi les différentes fractions présentes selon la séquence : argile >> limon > sable, ce qui est en accord avec une capacité d'adsorption supérieure pour les fractions fines en raison de leur grande surface spécifique et leur pourcentage d'oxyde de fer (Lombi *et al.*, 2000a). La stabilité et l'efficacité de l'adsorption à long terme sont capitales. Une étude menée sur du sable recouvert d'oxyde de fer a permis d'évaluer la réversibilité d'adsorption d'As(V) en fonction du temps (Lombi *et al.*, 1999) : plus de 99% d'As(III) et la totalité d'As(V) d'un effluent sont éliminés par ce sable au bout de 30 jours. Ainsi, dans un sol pollué par un mélange de métaux et métalloïdes, les métaux lourds et l'arsenic peuvent être immobilisés grâce à leur affinité pour les oxydes de fer.

Bien que moins efficaces, les oxydes de manganèse piègent également l'arsenic (Oscarson *et al.*, 1981a) et peuvent oxyder As(III) en As(V) moins toxique (Oscarson *et al.*, 1981b). La combinaison des oxydes de fer et de manganèse permet donc une immobilisation de l'arsenic dans les sols peu réducteurs.

La solidification/stabilisation n'est pas applicable à un sol pollué par l'arsenic car ce métalloïde n'y est pas incorporé de façon efficace (cas similaire pour le plomb et le sélénium). De plus, la température nécessaire est telle que l'arsenic peut se volatiliser et les émissions produites lors de ce traitement doivent donc être contrôlées efficacement (Lombi *et al.*, 2000b).

Ainsi, parmi les techniques d'immobilisation, l'adsorption semble être la technique optimale.

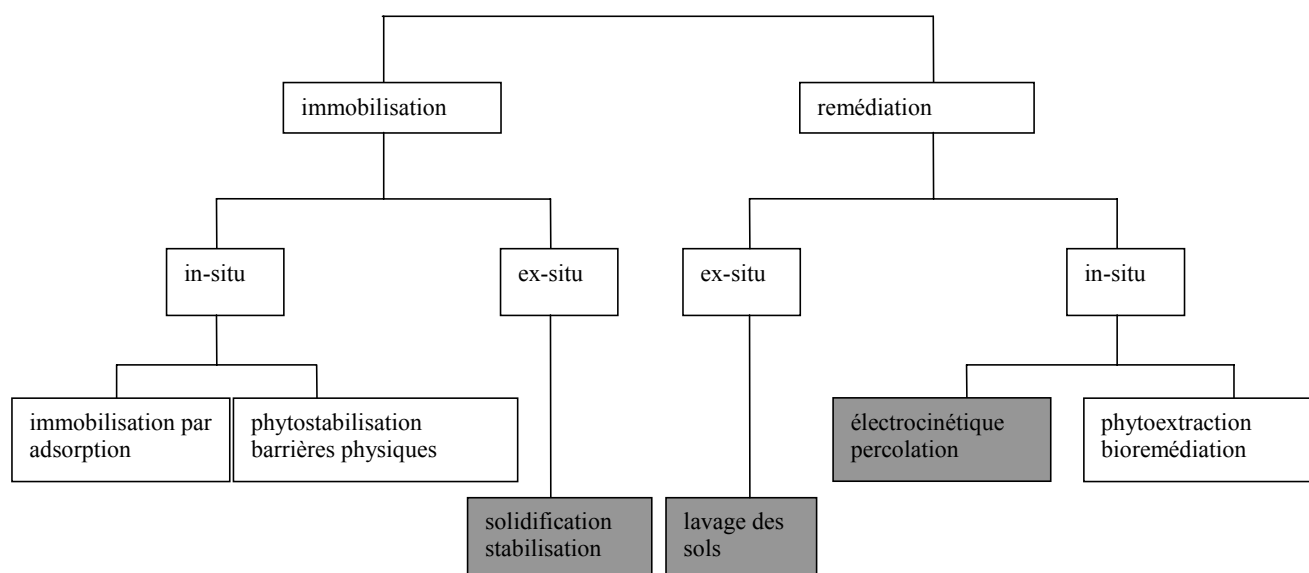


Figure 10 : : Traitement des sols pollués, et correspondent aux techniques respectivement applicables et non applicables aux sols pollués par l'arsenic.

Un sol pollué peut aussi être soumis à une remédiation. Une solution consiste à concentrer le polluant dans un plus petit volume qui peut ensuite être dépollué. Le sol contaminé est prélevé puis différentes techniques peuvent alors être utilisées pour le nettoyer : techniques thermiques qui volatilisent le contaminant et le concentrent dans les fumées ou utilisation de liquides percolants qui permettent sa récupération (U.S. EPA, 1996). Diverses techniques *in-situ* peuvent aussi être proposées : traitement électrocinétique éliminant les polluants chargés par l'application d'un courant de faible intensité entre des électrodes enfoncées dans le sol (U.S. EPA, 1990) ou percolation d'un liquide permettant de remobiliser le polluant.

En ce qui concerne la remédiation, les différentes techniques présentées ne sont pas ou peu applicables à un sol pollué par l'arsenic. En effet, l'arsenic ne peut être éliminé par voie thermique au vu de la faible valeur commerciale du produit obtenu (U.S. EPA, 1997b), et de la nécessité d'atteindre des températures élevées. Sous atmosphère réductrice, ou en milieu très acide, ou à hautes températures, la volatilisation de l'arsenic augmente (Overcamp *et al.*, 1999; Gray *et al.*, 2001). Par ailleurs, le choix de la solution percolante doit prendre en compte son affinité pour l'arsenic, son coût et les éventuels sous-produits.

Les limites des techniques d'immobilisation ou de remédiation ont conduit à l'étude de nouvelles technologies. Les microorganismes sont capables de générer une grande variété de réactions pour se protéger des polluants toxiques ou pour utiliser ces contaminants comme substrats. Des procédés tels que la biosorption, la biovolatilisation, l'oxydation biologique et la réduction peuvent fournir des traitements *in-situ* sans avoir à utiliser des produits chimiques. Ainsi, Ahmann *et al.* (1997) ont montré l'existence d'une bactérie qui réduit As(V) en As(III) dans un bassin de drainage dans le Massachusetts. Ce processus biologique peut être appliqué à des traitements hors-site où As(V) peu soluble pourrait être réduit en As(III) plus mobile et donc plus aisément éliminé du sol contaminé par lavage. Ces capacités remarquables pour lier biologiquement l'arsenic peuvent conduire au développement de nouvelles technologies basées sur des procédés microbiologiques (Battaglia-Brunet *et al.*, 2002; Heyrend *et al.*, 1996).

D'autres techniques regroupent la phytostabilisation et la phytovolatilisation par des plantes, sur des sols pollués chimiquement. La phytostabilisation consiste en l'utilisation d'une plante tolérante qui stabilise mécaniquement le sol pollué pour éviter le transport aérien vers d'autres environnements. La biodisponibilité et l'absorption de l'arsenic par les plantes dépendent de nombreux facteurs : source et forme de l'élément, pH du sol, potentiel d'oxydoréduction, conditions de drainage, type et quantité de matière organique présente. Cette approche peut être efficacement complétée par la présence de supports qui diminuent la biodisponibilité de l'arsenic comme les (oxy)hydroxydes de fer. Seules quelques plantes ont la capacité d'accumuler des quantités importantes d'arsenic. Ainsi, Ma *et al.* (2001) ont découvert une fougère extrêmement efficace pour extraire l'arsenic des sols et le transférer dans les feuilles et racines. Cette plante peut non seulement pousser sur des sols contenant jusqu'à 1500 ppm d'arsenic mais aussi prélever et accumuler de grandes quantités d'arsenic sur un court laps de temps (22630 ppm en 6 semaines). Presque tout l'arsenic s'y retrouve présent sous forme inorganique, avec peu d'espèces organoarséniées détectables. La concentration d'As(III) est plus importante dans les feuilles que dans les racines, indiquant que l'As(V) est converti en As(III) pendant le transport des racines au feuillage (Webb *et al.*, 2003).

La phytovolatilisation n'implique pas les processus internes des plantes mais assiste et stimule la volatilisation microbienne via des interactions avec les microorganismes. Cette technique n'a pas encore été développée pour l'arsenic.

Ainsi, les moyens classiques de dépollution d'un sol contaminé sont peu applicables au cas de l'arsenic, à l'exception des procédés microbiologiques ou de la phytostabilisation. A titre d'exemple, la modélisation de différents schémas de dépollution d'un site industriel contaminé a montré que la réhabilitation prendrait 9 ans par atténuation naturelle, 4 ans par excavation ou 2 ans par couplage excavation/injection d'oxygène (Lieberman *et al.*, 1995).

I.3.2. Traitement des eaux

Les traitements d'élimination de l'arsenic des eaux sont nombreux (Thomas *et al.*, 2002). On citera notamment :

- la coprécipitation
- les techniques membranaires
- l'échange d'ions
- l'élimination par les sels de fer ou d'aluminium (coagulation-floculation)
- l'adsorption (alumine, sable de manganèse, oxydes de fer...)

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

L'utilisation de techniques membranaires comme l'osmose inverse ou la nanofiltration permet d'obtenir une concentration en arsenic résiduelle très faible mais nécessite un pré-conditionnement de l'eau à traiter (Sancha *et al.*, 2000) et pose des problèmes de régénération (Clifford et Lin, 1991). De plus, l'osmose inverse ne permet un traitement que de 75% du volume d'eau traitée (Sancha *et al.*, 2000).

Une méthode simple de séparation et de rétention d'As(III) et d'As(V) est l'échange d'ions (Ficklin, 1983). Une étude réalisée à l'aide d'une résine sélective a permis de démontrer que les ions chlorure n'affectent pas la capacité d'échange (Guenegou *et al.*, 1998). Ceci permet l'usage de la technique d'échange d'ions pour un grand nombre d'eaux contaminées. Cependant, l'utilisation est limitée pour les eaux riches en sulfate à cause de la compétition avec l'arsenic (Sancha *et al.*, 2000). De plus, cette technique n'est pas utilisable en présence de fluorures (Clifford et Lin, 1991) ou de nitrates (Korngold *et al.*, 2001) pour les mêmes raisons. Les inconvénients de cette méthode sont principalement la nécessité de filtrer les échantillons pour éliminer les solides en suspension, le problème de détérioration du support et le devenir des déchets concentrés obtenus (Korngold *et al.*, 2001). Par ailleurs, si l'eau considérée contient de l'arsenic organique, il y a un risque de sous-estimer la teneur en arsenic durant la mesure, il faut donc au préalable séparer arsenic inorganique et organique (Miller *et al.*, 2000; Pacey et Ford, 1981).

L'utilisation de membranes et l'échange d'ions sont des méthodes d'élimination efficaces mais onéreuses, par conséquent peu applicables à la production d'eau potable en zone à habitat dispersé.

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

Les coagulants à base de fer(III) sont toujours plus efficaces que ceux à base d'aluminium pour l'élimination de As(V), et plus efficaces pour l'élimination de As(III) à pH > 7,5 (Thirunavukkarasu *et al.*, 2001 ; Gregor, 2001; Borho et Wilderer, 1996). Ceci est dû aux constantes de dissociation (Brewster et Lashinger, 1992) et à la stabilité des floes (McNeill et Edwards, 1997). Le rendement d'élimination d'As(V) dans la gamme de concentration de 0,1 à 1 mg As(V)/L approche 95 à 98%, la quantité résiduelle est cependant supérieure à 10 µg/L. Pour As(III), le rendement d'élimination varie entre 50 et 60%; ceci s'explique par la capacité de liaison à Fe(III) plus faible pour As(III) (Borho et Wilderer, 1996; Smedley et Kinniburgh, 2002). Ainsi, l'élimination de l'arsenic de l'eau par l'utilisation de sels de Fe(III) nécessite au préalable l'oxydation complète d'As(III) (Subramanian *et al.*, 1997).

Les inconvénients de ces méthodes chimiques sont qu'un dosage adéquat du coagulant est nécessaire pour éliminer les formes solubles de l'arsenic (Sato *et al.*, 2002). D'autre part, les rendements d'élimination de l'arsenic sont affectés par la présence d'ions compétiteurs tels que SO_4^{2-} , Cl^- ou NO_3^- , qui perturbent le traitement en occupant directement les sites d'adsorption ou en créant une répulsion de charge, empêchant ainsi les arsénates de s'adsorber (Brewster et Lashinger, 1992; Meng *et al.*, 2000 et 2002). De plus, ces méthodes produisent des boues non revalorisables (Paige *et al.*, 1996).

L'étude de l'élimination de l'arsenic par adsorption a porté sur de nombreux supports, cependant, les applications sont souvent limitées. Ainsi, l'utilisation d'alumine activée est limitée du fait de la compétition entre l'arsenic et les sulfate, chlorure, fluorure et orthophosphate (Sancha *et al.*, 2000). L'utilisation du charbon actif en poudre quant à lui, nécessite de travailler en présence de fer(II) à pH acide et ce support ne peut être régénéré (Huang et Fu, 1984; Pattanayak *et al.*, 2000).

L'adsorption sur un sable recouvert d'oxyde de manganèse a été étudiée (Phommavong *et al.*, 1996 ; Subramanian *et al.*, 1997). Le mécanisme se décompose en 4 étapes :

- As(III) se lie à la surface de l'oxyde de manganèse
- oxydation de l'arsenic $\text{As(III)} \rightarrow \text{As(V)}$, réduction du manganèse $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(II)}$
- As(V) adsorbé à la surface de l'oxyde de manganèse
- libération de Mn(II)

Il apparaît que le sable de manganèse est un adsorbant peu efficace, surtout pour des pH supérieurs à 6,5. Il existe au demeurant des contraintes majeures :

- l'adsorption atteint un maximum et une augmentation de la quantité de sable n'augmente pas la valeur de ce maximum,
- la présence de fer(II) dans l'influent à traiter est nécessaire,
- l'élimination est affectée par la présence de cations bivalents et d'ions alcalins,
- ce système entraîne l'élution de manganèse et la stabilité à long terme de ces filtres à sable n'est pas connue.

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

Un réacteur mixte fer-calcium a aussi été réalisé, chacun de ces éléments correspondant à une colonne distincte contenant soit de la sidérite FeCO_3 soit du calcaire CaCO_3 (Wang et Reardon, 2001). Il apparaît que la majorité de l'arsenic est éliminé par le fer, et que la percolation de fer dans la deuxième colonne joue le rôle d'un second piège pour l'arsenic. Cependant, ce système nécessite la présence d'oxydants pour générer la formation d'(oxy)hydroxydes de fer(III) permettant l'élimination de l'arsenic. Il est à souligner qu'il y a de plus une libération d'ions calcium dans l'effluent.

L'adsorption sur les oxydes de fer semble donner les résultats les plus encourageants (Driehaus *et al.*, 1998). Les résultats de Raven *et al.* (1998) montrent qu'à la fois As(V) et As(III) ont de fortes affinités pour la ferrihydrite et qu'As(III) est retenu en plus grande quantité qu'As(V) à $\text{pH} > 7,5$ ou pour de fortes concentrations en arsenic au sein de la solution.

Ainsi, depuis ces dernières années, il y a un effort considérable de développement de technologies efficaces pour atteindre des concentrations faibles d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine.

La méthode de traitement la plus courante est la coagulation/floculation avec des sels d'aluminium et de fer, cependant, cette technique est peu efficace sur les eaux peu chargées en MES et/ou colloïdes, comme c'est le cas des eaux naturelles souterraines. De plus, dans sa configuration usuelle, ce procédé n'est pas adapté au traitement des eaux pour de petites installations ($< 10 \text{ m}^3/\text{h}$) comme celles rencontrées dans les zones à habitat dispersé. En effet,

cette procédure s'avère trop coûteuse en terme d'investissement mais aussi de fonctionnement.

Parmi les technologies applicables à de petites unités de traitement, l'adsorption/filtration semble particulièrement prometteuse.

II. Adsorption de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V)

II.1. Choix des supports	31
II.1.1. Des supports classiques : les (oxy)hydroxydes de fer	31
II.1.2. Des supports innovants : les argiles pontées dérivées d'une montmorillonite	34
II.1.2.1. Définitions	35
II.1.2.2. Structure et propriétés des argiles	36
II.1.2.2.a) Structure	36
II.1.2.2.b) Propriétés	37
II.1.2.2.c) Classification des minéraux argileux	37
II.1.2.2.d) Cas de la montmorillonite	37
II.1.2.2.e) Synthèse des argiles pontées	38
II.2. Matériels et méthodes	39
II.2.1. Préparation et caractérisation des solides utilisés	39
II.2.1.1. Préparation	39
II.2.1.1.a) Goethite α -FeO(OH)	39
II.2.1.1.b) Hydroxyde de fer amorphe Fe(OH) _{3s}	39
II.2.1.1.c) Argiles intercalées	39
II.2.1.2. Caractérisation	42
II.2.1.2.a) Méthodologies	42
II.2.1.2.b) Caractérisation des supports	42
II.2.2. Adsorption	54
II.2.2.1. Matériels	54
II.2.2.2. Mode opératoire	55
II.2.2.3. Modélisation des isothermes	55
II.2.2.3.a) Relation de Langmuir	56
II.2.2.3.b) Relation de Freundlich	56
II.2.2.3.c) Relation d'Elovitch	56
II.3. Résultats	57
II.3.1. Temps de contact	57
II.3.2. Influence du pH	58
II.3.3. Isothermes d'adsorption au pH d'auto-équilibre des matrices	59
II.3.3.1. Mesure du pH d'auto-équilibre de chaque matrice	59
II.3.3.2. Isothermes d'adsorption	61
II.3.4. Isothermes d'adsorption à pH fixé	65
II.3.4.1. Etudes préliminaires	65
II.3.4.2. Isothermes d'adsorption à pH acide et neutre	66
II.3.5. Isothermes d'adsorption en présence d'oxyanions compétiteurs	70
II.3.5.1. En présence de silicate	70
II.3.5.2. En présence de sulfate	72
II.3.5.3. En présence de phosphate	74
II.3.6. Discussion	75
II.3.7. Etude de la désorption et de la ré-adsorption	77

II. Adsorption de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V)

Les eaux souterraines de nombreux pays sont contaminées par l'arsenic, soit en raison de la nature du fond géochimique, soit à la suite des activités humaines. Le cycle de l'arsenic et l'étude de son devenir prouvent que les flux les plus importants se font vers l'hydrosphère et la biosphère, et que la consommation d'eau polluée est la source principale d'intoxication humaine. Les résultats récents concernant la toxicité de l'arsenic ont entraîné la diminution de la concentration maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine : 10 µg As/L, exprimée en arsenic total.

Dans le milieu naturel, l'arsenic est présent majoritairement sous forme inorganique. La spéciation des différentes formes dépend des conditions pH et redox du milieu. Dans les conditions rencontrées dans le milieu naturel, les formes majoritaires de As(V) sont anioniques : H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} ; pour As(III), il s'agit d'une forme non chargée : H_3AsO_3 . Pour les humains, As(V) est moins toxique que As(III), mais une exposition longue à l'une ou l'autre de ces formes entraîne des troubles graves.

Dans les eaux naturelles, le comportement des espèces majoritaires de l'arsenic dépend d'un certain nombre de facteurs : équilibres rédox, activité microbiologique et phénomènes d'adsorption, en particulier sur les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. La nature des liaisons entre la surface de ces oxydes et les cations considérés est particulièrement bien détaillée dans la littérature. Ainsi, l'arsenic forme des complexes de sphère interne monodentate et bidentate et l'adsorption est le moyen privilégié de son immobilisation naturelle dans les écosystèmes.

La réglementation stricte de la teneur en arsenic dans les sols et dans les eaux a contribué à la mise en place d'une politique de dépollution et/ou de réhabilitation des systèmes contaminés. En ce qui concerne les sols, on peut immobiliser le polluant par adsorption naturelle, par la mise en place de barrières physiques, ou par immobilisation ex-situ. La meilleure technique doit être un compromis entre la toxicité et l'origine du contaminant, les dangers potentiels, les caractéristiques physiques et chimiques du sol, l'utilisation qui en est faite et l'analyse des coûts. Pour les eaux, les traitements d'élimination de l'arsenic sont nombreux mais une majorité n'est pas ou peu applicable à la production d'eau potable en zone à habitat dispersé, principalement à cause de leur coût. L'adsorption/filtration semble être la méthode la plus prometteuse pour ce type d'utilisation. On constate ainsi depuis plusieurs années l'émergence de nouvelles techniques d'élimination de l'arsenic : par voie microbiologique ou par synthèse de nouveaux composés adsorbants.

Cette dernière voie de dépollution est détaillée dans la présente partie, au travers de la description de différents supports adsorbants. Dans un premier temps, nous présentons les (oxy)hydroxydes de fer (solides souvent choisis comme référence), leur formation et le cas particulier de l'adsorption de l'arsenic sur leur surface. Puis nous évoquons des supports solides innovants : les argiles pontées par des piliers de polycations métalliques.

Nous décrivons ensuite la préparation détaillée et la caractérisation de ces différents solides, ainsi que leur utilisation dans l'élimination de l'arsenic(III) et (V) contenus dans l'eau, sous différentes conditions opératoires. Cette partie de l'étude a fait l'objet d'une publication (Lenoble *et al.*, 2002) reproduite en Annexe 2.

II.1. Choix des supports

II.1.1. Des supports classiques : les (oxy)hydroxydes de fer

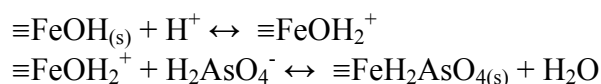
Les hydroxydes de fer naturels résultent essentiellement de l'altération des minéraux ferromagnésiens : les formes ioniques, solubles ou complexées sont minoritaires, sauf dans les sols très acides ou mal aérés (sols podzoliques). Dans les milieux bien aérés et biologiquement actifs, le fer se trouve rapidement sous la forme d'(oxy)hydroxydes insolubles. L'évolution des formes amorphes vers les formes cristallisées dépend de la quantité de matière organique présente dans le milieu, celle-ci freinant le processus de cristallisation. Ainsi, la forme ionique Fe^{3+} évolue vers les ions hydroxylés complexes $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ voire les hydrates ferriques amorphes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui s'associent aux argiles et jouent le rôle de cations de liaison au sein des agrégats argile-fer-humus (Duchaufour, 2001). Ils se comportent aussi en échangeur d'anions efficaces. En milieu réducteur par contre, Fe^{2+} soluble ou échangeable est présent en quantité d'autant plus grande que le potentiel redox est faible et que le pH est acide.

Il existe 2 formes cristallines principales : la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La goethite résulte d'une cristallisation progressive, au fur et à mesure que la matière organique se biodégrade. L'acidité du milieu et les températures modérées sont des facteurs favorables à sa formation. La formation de l'hématite, quant à elle, résulte d'une cristallisation rapide en l'absence de matière organique complexante, et elle est favorisée par les températures élevées (Duchaufour, 2001).

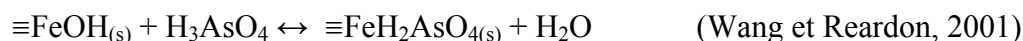
La distribution des contaminants inorganiques en traces comme l'arsenic, entre les phases particulaire et dissoute (Roussel *et al.*, 2000), est un facteur important influençant la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de ces contaminants dans les eaux naturelles et leur élimination lors du traitement des eaux. Les contaminants inorganiques en traces sont souvent présents dans le milieu naturel à des concentrations trop faibles pour permettre la précipitation au sein de minéraux solides. La répartition dans la phase particulaire est donc souvent gouvernée par la sorption à la surface des minéraux. En effet, les groupes hydroxyles sur la surface de nombreux minéraux des sols sont les sites d'adsorption les plus abondants et les plus réactifs. Pour l'arsenic, les variations de concentrations des espèces dissoutes dans les eaux ont été attribuées à la sorption sur l'hydroxyde de fer amorphe (noté HFO, d'après Dzombak et Morel, 1990), qui est un adsorbant important dans de nombreux systèmes aquatiques (Wilkie et Hering, 1996).

De nombreuses études ont donc porté sur l'adsorption d'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer synthétiques (Pierce et Moore, 1982; Wilkie et Hering, 1996; Raven *et al.*, 1998; Sun et Doner, 1998; Goldberg et Johnston, 2001; Grafe *et al.*, 2001; Farquhar *et al.*, 2002). Des interactions chimiques spécifiques entre l'arsenic adsorbé et le fer ont été mises en évidence à la surface de HFO (Pierce et Moore, 1982; Hsia *et al.*, 1994; Waychunas *et al.*, 1993). L'utilisation de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) a permis la mise en évidence de la formation d'un complexe bidentate de l'As(V) sur la surface de la goethite et de la ferrihydrite (Waychunas *et al.*, 1993; Manceau, 1995; Farquhar *et al.*, 2002). Ce complexe est la forme dominante pour un taux de recouvrement de surface élevé alors que pour de faibles rapports adsorbat/adsorbant, la formation de complexes de type sphère interne monodentates est prépondérante (Wilkie et Hering, 1996; Hiemstra et Van Riemsdijk, 1999).

L'adsorption spécifique d' AsO_4^{3-} sur la goethite consiste en un échange de ligand avec les groupements hydroxyles de surface selon :



ou



La nature des liaisons d'As(III) et d'As(V) sur la goethite a été étudiée par spectroscopie IRTF et RTA-IRTF (Réflexion Totale Atténuée) (Sun et Doner, 1996). Les spectres RTA-IRTF de la goethite deutériée mettent en évidence trois bandes OD, correspondant aux groupements OH de surface simplement, doublement et triplement coordonnés à la surface de la goethite.

Les deux modes IRTF utilisés fournissent les mêmes informations structurales pour l'adsorption de l'arsenic. La plupart des oxyanions d'arséniate ou d'arsénite remplacent deux OH de surface simplement coordonnés (type A, Figure 11) pour former des complexes de surface binucléaires Fe-O-AsO(OH)-O-Fe et Fe-O-As(OH)-O-Fe. Cependant, leurs effets sur les OH doublement et triplement coordonnés (type C et B respectivement, Figure 11) sont différents. Ces réactions peuvent être attribuées aux liaisons-hydrogène et/ou aux liaisons chimiques.

Il est à noter que la distance O-O dans l'espèce H_2AsO_4^- est plus courte que celle séparant les deux groupements hydroxyles de type A le long de l'axe (c) de la goethite (Figure 11). Il y a donc un changement de la forme de l'octaèdre FeOOH pour compenser la tension créée par l'adsorption d'As(V). Les spectres IRTF et RTA-IRTF montrent qu'As(V) peut réagir avec des hydroxyles de type B et diminuer ainsi leur absorbance en IR. Le mécanisme de cette réaction peut être attribué aux liaisons-hydrogène ou à un lien tri-nucléaire.

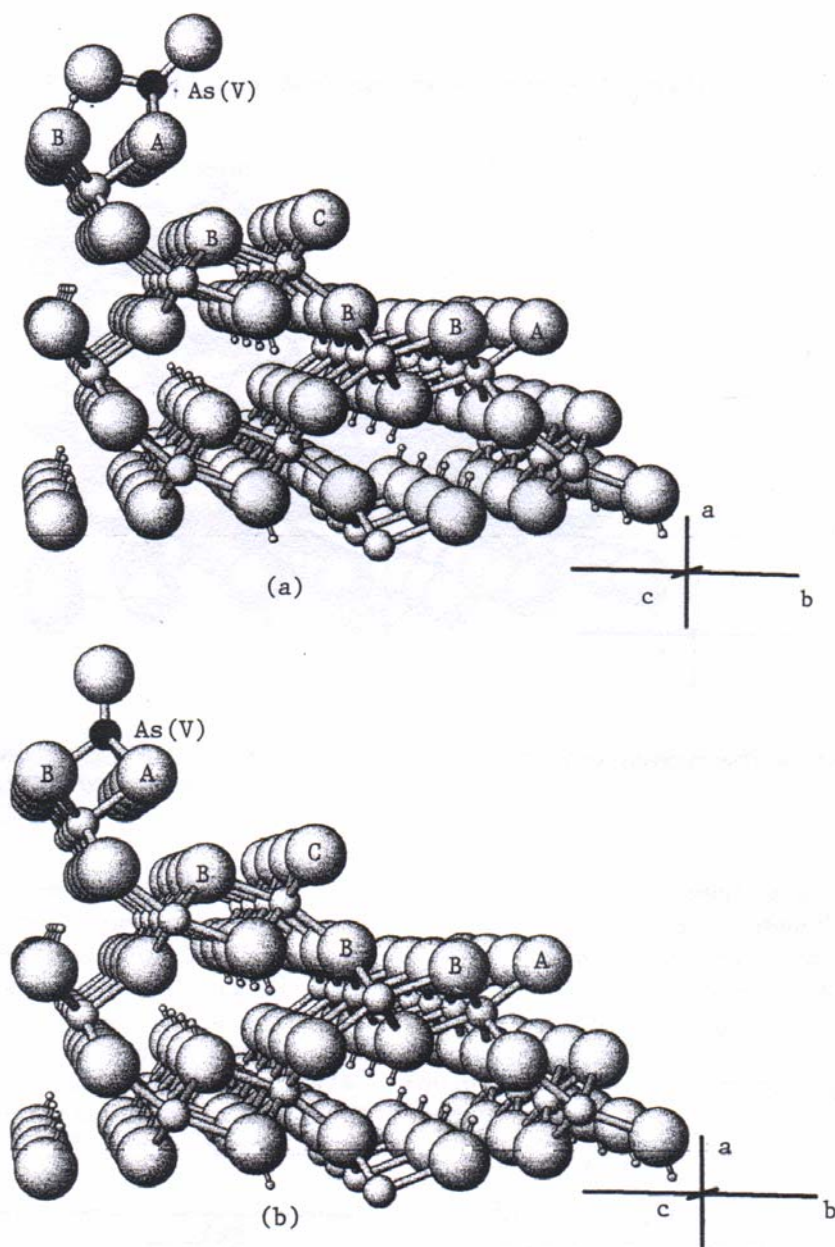


Figure 11 : Les liaisons possibles d'As(V) sur la face (001) de la goethite, (a) : complexe binucléaire avec 2 hydroxyles de type A et liaison-hydrogène avec un hydroxyle de type B; (b) : complexe tri nucléaire (d'après Sun et Doner, 1996).

La distance O-O dans l'espèce H_2AsO_3^- est supérieure à celle séparant les 2 groupements hydroxyles de type A le long de l'axe (c) de la goethite (Figure 12) donc le remplacement de 2 hydroxyles contigus de type A par As(III) introduira aussi un changement dans la forme des octaèdres oxy-hydroxyles. Les spectres IR indiquent que contrairement à As(V), H_2AsO_3^- réagit avec les hydroxyles de type C. La seule explication est la formation de liaison-hydrogène.

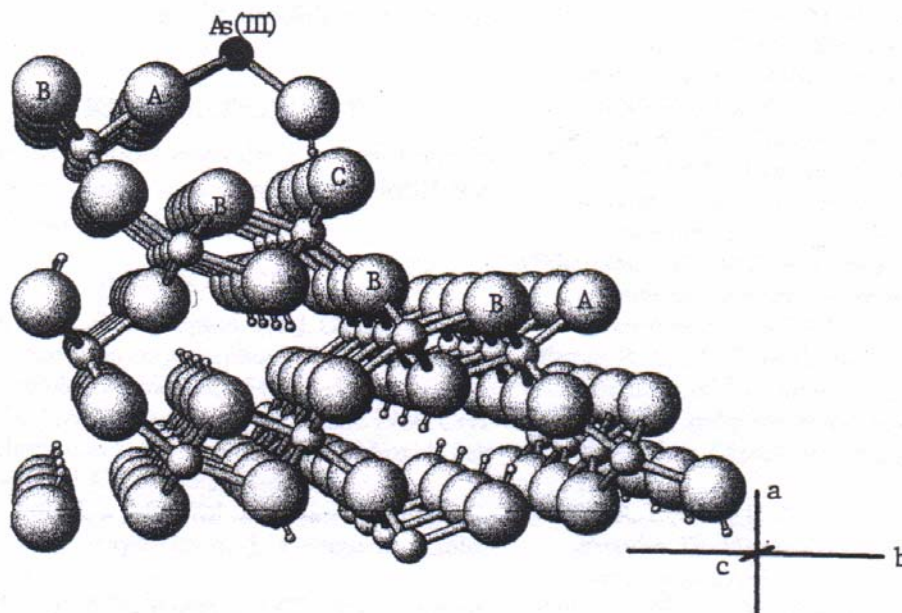


Figure 12 : Les liaisons possibles d'As(III) sur la face (001) de la goéthite : complexe binucléaire avec 2 hydroxyles de type A et liaison-hydrogène avec un hydroxyle de type C (d'après Sun et Doner, 1996).

Ainsi, l'adsorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes de fer est largement décrite dans la littérature. Nous pourrions donc utiliser ces supports comme modèles dans notre travail. Par ailleurs, de nouveaux composés ont été synthétisés dans notre étude, et testés pour leur capacité à adsorber l'arsenic.

II.1.2. Des supports innovants : les argiles pontées dérivées d'une montmorillonite

Les roches en surface ou proches de la surface de la Terre sont fragmentées, décomposées, transformées et dissoutes du fait des effets physico-mécaniques et chimiques. L'érosion est un processus essentiel dans le cycle géologique global des roches. Les réactions d'altération engendrent, dans les espaces interstitiels, des solutions dont la composition chimique varie largement en fonction de l'inventaire minéralogique de la roche mère. En fonction du chimisme de la roche mère et des conditions climatiques sur le lieu de l'altération, les espèces minérales néoformées constitueront la large gamme des minéraux argileux.

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre est inférieur 2 μm . La confusion vient parfois du fait que cette fraction granulométrique peut renfermer aussi bien des minéraux argileux nés de l'altération et de la néoformation, que de minuscules fragments de minéraux primaires tels que le quartz, le mica et le feldspath. En tant que roche et matière première brute, l'argile est généralement un mélange de phases solides de compositions diverses et de minéraux argileux responsables de ses propriétés : gonflement, plasticité et propriétés d'adsorption.

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères (Caillère *et al.*, 1982a et b) :

- division : les minéraux doivent présenter une faible granulométrie ($< 2 \mu\text{m}$)
- faciès : les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des liquides, en particulier de l'eau
- dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle
- constitution chimique : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées. Ils sont souvent désignés par le terme de phyllosilicates.

II.1.2.1. Définitions

La translation dans les trois dimensions de l'espace du volume élémentaire ou maille constitue le cristal, dont la symétrie est définie par les propriétés et le mode d'empilement de ces fractions simples.

Le plan d'atomes est ici défini par deux motifs structuraux : le tétraèdre et l'octaèdre. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. Les trois oxygènes formant la base sont mis en commun avec les trois autres tétraèdres avoisinants. L'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique (voir Figure 13). L'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyle disposés aux sommets de l'édifice. De la même façon que les tétraèdres, l'association d'octaèdres forme la couche octaédrique (Figure 13). Les deux couches s'associent en mettant en commun les atomes d'oxygène des sommets. Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres. Cette combinaison donne un feuillet élémentaire. Les forces qui associent les éléments de ce feuillet sont de nature ionique et particulièrement stables. On a par exemple (Figure 13) un feuillet 1/1 (une couche tétraédrique puis une couche octaédrique), ou un feuillet 2/1 (une couche octaédrique entre 2 couches tétraédriques). La nature des forces entre les feuillets détermine la stabilité du cristal.

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par un nombre constant de ces plans formant un ensemble de feuillets. L'épaisseur de celui-ci est une des caractéristiques essentielles du minéral.

L'espace interfoliaire ou distance basale est l'espace séparant 2 feuillets. Le plus souvent il contient des cations, des hydroxydes ou des groupes hydroxylés.

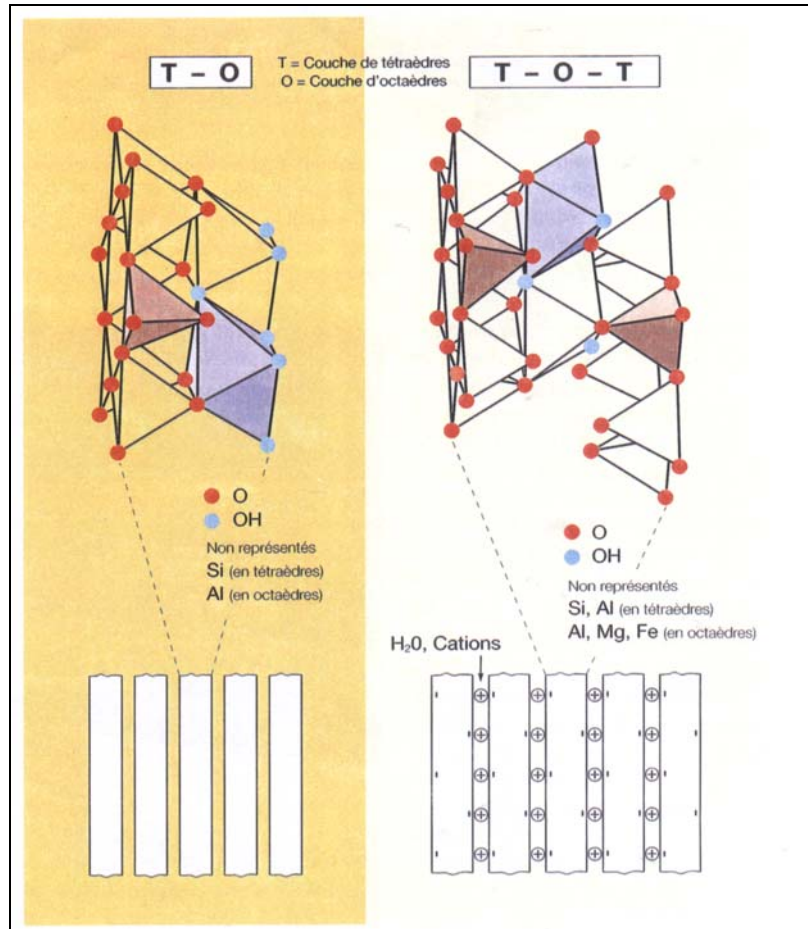


Figure 13 : Organisation cristalline typique d'un minéral à deux couches (1/1, à gauche) ou à 3 couches (2/1, à droite) (d'après Lambert, 1997-1998).

II.1.2.2. Structure et propriétés des argiles

II.1.2.2.a) Structure

Suite à la substitution d'atomes isomorphes dans le réseau cristallin ($\text{Al} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$) les minéraux argileux ont un excédent de charge négative plus ou moins important. La neutralité électrique de la maille devant être respectée, diverses compensations peuvent se présenter. La charpente formée par l'assemblage des éléments électronégatifs (oxyde, hydroxyle ou fluorure) va jouer le rôle d'un crible et seuls les éléments positifs ayant un diamètre adéquat sont susceptibles d'être situés au centre d'un assemblage. Des compensations de charge peuvent se réaliser par addition ou soustraction d'un proton. Des déficits de charge peuvent être compensés par substitution d'un cation trivalent à un ion divalent dans la couche octaédrique. Une autre possibilité est la compensation d'un déficit de charge tétraédrique (dû à une substitution $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$) par des cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) dans les cavités hexagonales. Il existe aussi des substitutions avec déficit de charge en couche octaédrique. Les compensations de charge se font comme précédemment, par des cations qui se logent dans les cavités hexagonales. Mais l'attraction des feuillets est alors faible. Ceux-ci peuvent se séparer au contact de l'eau : les cations deviennent échangeables.

II.1.2.2.b) Propriétés

Les argiles peuvent se trouver dans le sol à l'état dispersé (en milieu fortement alcalin par exemple) ou à l'état floculé (en présence de cations polyvalents flocculants : Al^{3+} , Ca^{2+}) et jouent de ce fait un grand rôle dans la formation d'agrégats dont elles constituent, avec la matière organique, les ciments (Duchaufour, 2001).

Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'absorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui équilibrent les charges. Les caractéristiques structurales sont responsables du potentiel d'adsorption élevé et de la capacité d'échange ionique importante de nombreux minéraux argileux. La capacité de l'argile à lier des cations de manière interchangeable est un effet de l'adsorption pour équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre (Duchaufour, 2001). La capacité d'échange est élevée puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets.

De plus, les fines granulométries minérales génèrent des surfaces spécifiques totales élevées allant jusqu'à $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les minéraux argileux sont classés en fonction de leur structure. Il existe différents critères de classification dont les principaux sont présentés ci-dessous.

II.1.2.2.c) Classification des minéraux argileux

Le problème de la classification et de la nomenclature des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que les espèces sont micro-cristallines et que leurs constitutions chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. Il est tout de même envisageable de classer les argiles selon les grandes données structurales (nombres de couches tétraédriques et octaédriques déterminant l'épaisseur du feuillet) et les particularités de la constitution des couches (se manifestant par différentes propriétés caractéristiques au niveau du comportement des feuillets : modification des équidistances, importance de la capacité d'échange, rétention d'eau, etc...).

II.1.2.2.d) Cas de la montmorillonite

La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (2:1) d'épaisseur $10 \text{ \AA}$, avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , et des charges libres compensées par des cations monovalents ou divalents (Na^+ , Ca^{2+} ...).

La formule générale pour la demi-maille est $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x)(\text{OH})_2\text{CE}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ où CE symbolise les cations échangeables et R représente le magnésium dans les montmorillonites types (on trouve cependant de nombreuses variétés chimiques où R représente des cations comme Fe^{2+} ou Mn^{2+}).

La capacité d'échange cationique varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C (Caillère *et al.*, 1982b).

II.1.2.2.e) Synthèse des argiles pontées

On appelle argile pontée (définition de Schoonheydt *et al.*, 1999) une argile modifiée par intercalation de piliers entre les feuillets, selon le protocole général présenté dans la Figure 14.

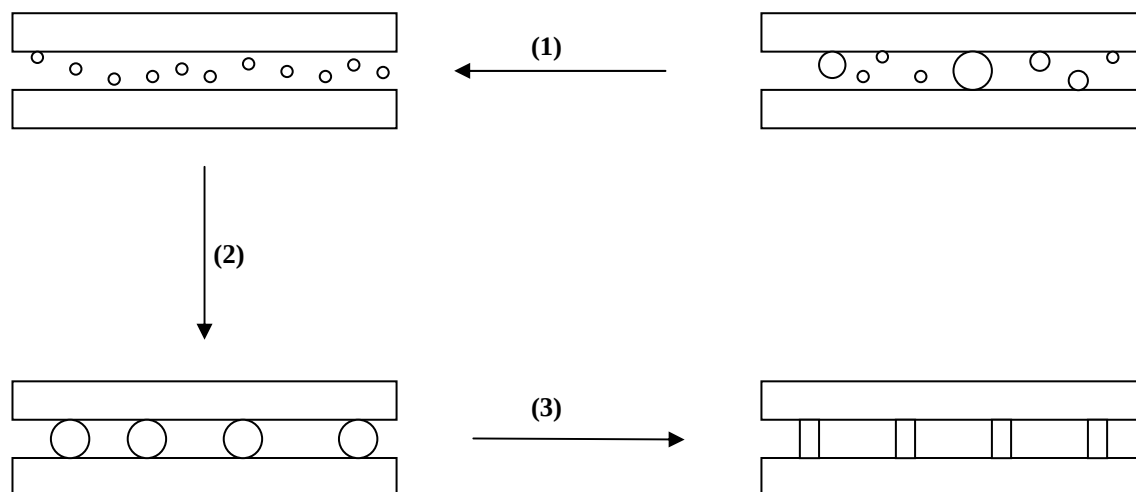


Figure 14 : Schéma du pontage des argiles

- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique
- (2) pontage de l'argile purifiée
- (3) solidification du pontage

L'argile est tout d'abord purifiée de façon à en éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na^+ et à avoir des fractions granulométriques bien définies (1). Une solution pontante (voir définition et exemple en II.2.1.1.c)) est préparée puis l'argile purifiée est mise en contact avec cette solution (2). La solidification du pontage (par calcination) permet l'intercalation irréversible de l'argile par le polycation métallique (3).

Le rapport Metal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. Le fait d'insérer des piliers inorganiques (généralement des hydroxydes métalliques) permet d'écarter les feuillets et de créer un espace inter-foliaire plus important, donc favorisant l'adsorption (Vengris *et al.*, 2001; Bouras *et al.*, 1998; Khalaf *et al.*, 1997). La distance basale doit donc être la plus grande possible. Divers travaux ont permis de déterminer les paramètres optimum pour la synthèse de montmorillonite pontée à l'aluminium (Khalaf *et al.*, 1997; Klopogge *et al.*, 2002) ou au titane (Sterte, 1986).

Les propriétés d'adsorption des argiles pontées (petites cavités et grandes surfaces spécifiques) alliées à leur faible coût en font des adsorbants très intéressants.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Préparation et caractérisation des solides utilisés

II.2.1.1. Préparation

Tous les produits sont de qualité "pour analyse" et utilisés sans purification ultérieure. Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra-pure (résistivité 18,2 MΩ.cm) obtenue à l'aide d'un système de purification d'eau MilliQ (Elgastat PRIMA 1-3). Avant utilisation, la verrerie est lavée dans HNO₃ 10% et rincée soigneusement avec de l'eau ultra-pure. Après utilisation, elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau ultra-pure, séchée et conservée fermée jusqu'à réemploi.

II.2.1.1.a) Goethite α-FeO(OH)

La synthèse de la goethite a été réalisée par précipitation de sel ferrique en milieu basique selon le protocole de Schwertmann et Cornell (1996b).

100 mL de Fe(NO₃)₃.9H₂O 1M (> 98 %, Prolabo) et 180 mL de NaOH 5M (> 98 %, Prolabo) sont mélangés rapidement sous agitation et bullage d'azote (afin d'éviter la carbonatation par CO₂ atmosphérique), puis cette solution est diluée à 2 L. Elle est ensuite placée à l'étuve à 70°C pendant 60 heures. Le précipité obtenu est centrifugé (Jouan, MR23i) pendant 15 minutes à 1430g puis lavé trois fois dans 500 mL d'eau ultra-pure, afin d'éliminer les nitrates. Enfin, il est séché à l'étuve à 60°C pendant environ 24 heures et broyé pour obtenir un solide homogène.

II.2.1.1.b) Hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)_{3s}

L'hydroxyde de fer amorphe Fe(OH)_{3s} désigné par HFO (Dzombak et Morel, 1990) a été synthétisé selon le protocole de Schwertmann et Cornell (1996b) légèrement modifié.

On dissout lentement, sous agitation et bullage d'azote, 60 g de soude en pastille dans 500 mL de Fe(NO₃)₃.9H₂O 0,5M. Si en fin d'opération le pH est inférieur à 6, il est ajusté avec de la soude mais avec beaucoup de précautions pour que le précipité ne se dissolve pas.

On laisse ensuite le précipité décanter, le surnageant est éliminé, puis le solide est centrifugé pendant 20 minutes à 2540g et lavé 3 fois avec de l'eau ultra-pure. Le résidu obtenu est séché à l'air libre ou dans une étuve à 25°C, puis broyé.

II.2.1.1.c) Argiles intercalées

Les conditions de synthèse ont été optimisées par Khalaf *et al.* (1997) et Bouras *et al.* (1998).

Les matrices adsorbantes utilisées dans cette étude sont préparées à partir d'une bentonite algérienne (Maghnia), fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux), de composition connue (Khalaf *et al.*, 1997), traitée en plusieurs étapes :

Purification de la bentonite

La purification de la bentonite consiste à en éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na⁺ et à avoir des fractions granulométriques bien définies.

Le traitement suivant est appliqué :

- homogénéisation sodique par traitements répétés avec une solution de NaCl 1M
- élimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau ultra-pure
- récupération de la fraction montmorillonitique ($< 2\mu\text{m}$) par sédimentation

Cette fraction est désignée par Montm-Na.

Les diffractogrammes des rayons X de la bentonite brute et purifiée (Figure 15) indiquent la disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite...), et l'apparition et l'intensification des raies d'ordre (001) relatives à la montmorillonite, masquées initialement par ces impuretés.

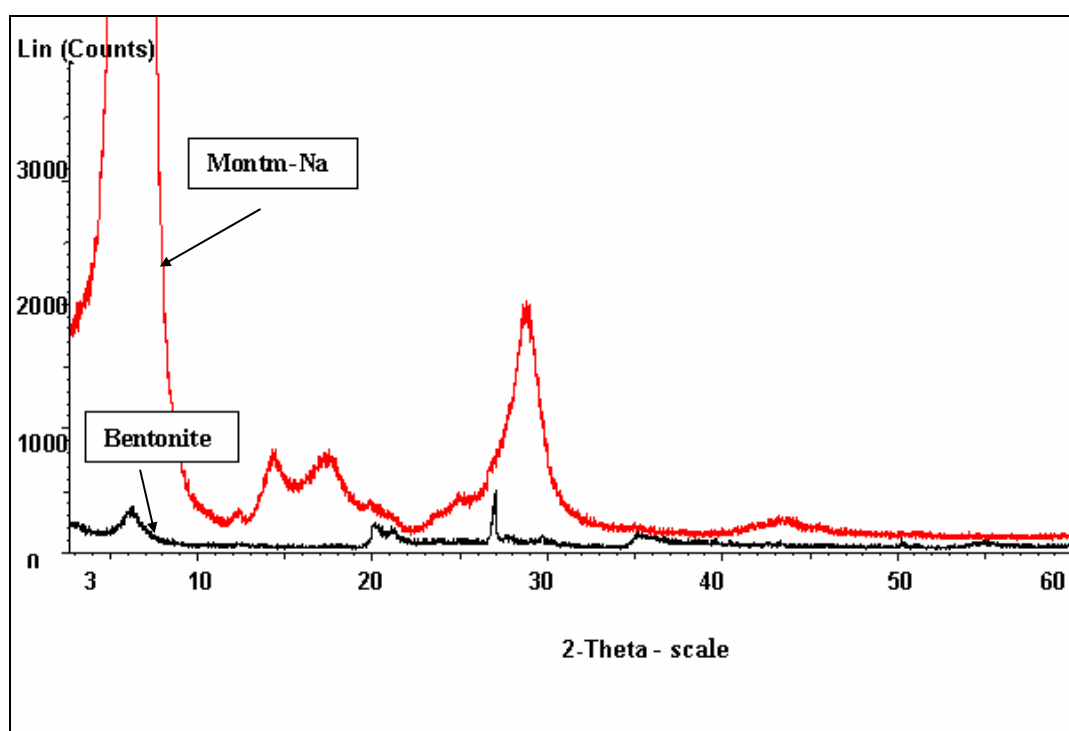


Figure 15 : Diffractogrammes de la bentonite brute et du précurseur Montm-Na, analyse entre 2 et 60°, pas de 0,010° et durée de pas de 8 secondes.

Préparation des solutions pontantes

Trois solutions pontantes à base de titane (IV), de fer (III) et d'aluminium (III) (notées respectivement PCBT, PCBF et PCBA) sont préparées pour ponter la montmorillonite Montm-Na. Ces espèces ont été choisies pour leur propriétés chimiques ou leur capacité adsorbante. L'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, par exemple, présente des capacités d'adsorption notables : 0,2 mmol As(V)/g à pH 4,5 (Arai et Sparks, 2002).

- à base de Ti (IV)

Le procédé de polymérisation consiste à mélanger 27,5 mL de TiCl_4 liquide (99,9%, Acros) avec 50 mL d'une solution HCl 6M (Normapur, Prolabo) sous agitation énergique, puis 227 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés.

- à base de Fe (III)

On mélange sous agitation énergique 100 mL de nitrate de fer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,43M (Normapur, Prolabo) et 114,7 mL de soude 0,75M (p.a., Fluka).

- à base d'Al (III)

On mélange sous agitation énergique 50 mL de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5M (99%, Acros) et 200 mL de soude 0,225M (p.a., Fluka).

Les solutions PCBT, PCBF et PCBA fournissent des polycations, respectivement notés Ti_xH_y , $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ et $\text{Al}_x(\text{OH})_y$. Ces solutions sont gardées à l'obscurité pour maturation.

La meilleure préparation de chacune des solutions pontantes est obtenue avec les paramètres suivants :

concentration finale $[\text{Ti}]_f : 0,82\text{M}$; $[\text{Fe}]_f : 0,2\text{M}$; $[\text{Al}]_f : 0,1\text{M}$

rapport molaire $\text{H}^+ / \text{Ti}^{4+} = 1,2$; $\text{OH}^- / \text{Fe}^{3+} = 2$; $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+} = 2$

âge des solutions PCBT: 3 heures; PCBF: 10 jours; PCBA: 2 jours.

Intercalation des argiles

Elle est réalisée par ajout goutte à goutte de la solution pontante sur une suspension argileuse (de concentration comprise entre 0,1 et 0,5 % p/v) sous agitation permanente (agitation par hélice). Différents rapports PCBT/Montm-Na et PCBF/Montm-Na sont étudiés de façon à faire varier la taille des piliers et obtenir la distance basale optimale. Les valeurs étudiées sont PCBT/Montm-Na = 1; 5; 10; 20 et 40 mmol.g^{-1} et PCBF/Montm-Na = 2; 4; 7; 10 mmol.g^{-1} (pour l'aluminium, ces essais avaient déjà été effectués : Khalaf *et al.*, 1997).

Les produits argileux pontés obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau ultra-pure et récupérés à 40°C. Selon des procédures établies, les composés pontés obtenus à l'aide de solutions pontantes de titane, de fer, et d'aluminium sont respectivement notés Montm- Ti_xH_y , Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, Montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$.

L'ensemble du protocole est repris dans la Figure 16.

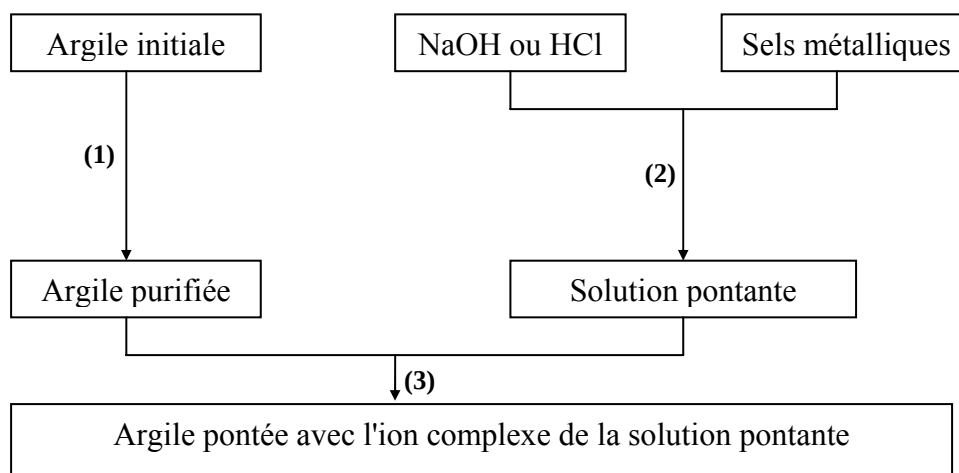


Figure 16 : Protocole de préparation des argiles pontées.

- (1) purification de l'argile, homogénéisation sodique
- (2) préparation et maturation de la solution pontante
- (3) pontage de l'argile purifiée

II.2.1.2. Caractérisation

II.2.1.2.a) Méthodologies

Les différentes méthodes utilisées sont :

- pour la caractérisation des solides obtenus : la diffraction des rayons X, la détermination de la surface spécifique par analyse BET, la détermination de la charge de surface, l'analyse thermique ATD/ATG, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier,
- pour les argiles : mêmes analyses que précédemment, plus la détermination de la CEC et l'analyse au Microscope Electronique à Balayage,

comme décrit dans l'Annexe 1 "Méthodes physico-chimiques d'analyses des solides".

II.2.1.2.b) Caractérisation des supports

Goethite et Hydroxyde de fer amorphe

Les résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Caractérisation des (oxy)hydroxydes de fer.

Echantillon	Charge de surface Zétamétrie	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)		d (Å)		IRTF (cm ⁻¹)	
		cette étude	référence (Davranche et Bollinger, 2000)	cette étude	référence	cette étude	référence
Goethite	pH _{zpt} = 6,7	39	36	4,99 4,19 3,38 2,69 2,45 2,25 2,19 1,91 1,80 1,72 1,68 1,65 1,56	4,98 4,18 3,38 2,69 2,45 2,25 2,19 1,92 1,80 1,71 1,69 1,65 1,56 (Schwertmann et Cornell, 1996a)	3125- 3560 900 808 643	3140 892 795 630 (Cambier, 1986)
Hydroxyde de fer amorphe	pH _{zpt} = 5,0	200	274	2,57 1,42	2,75 1,52 (Jambor et Dutrizac, 1998)	3500 1637	3450 1620 (Towe et Bradley, 1967)

Les résultats obtenus par DRX (Figure 17 et Figure 18) mettent en évidence un composé bien cristallisé : la goethite, et un composé amorphe : HFO. Les distances inter-réticulaires d de Schwertmann et Cornell (1996a) et de Jambor et Dutrizac (1998) pour la goethite et HFO sont similaires aux valeurs obtenues pour les (oxy)hydroxydes synthétisés ici.

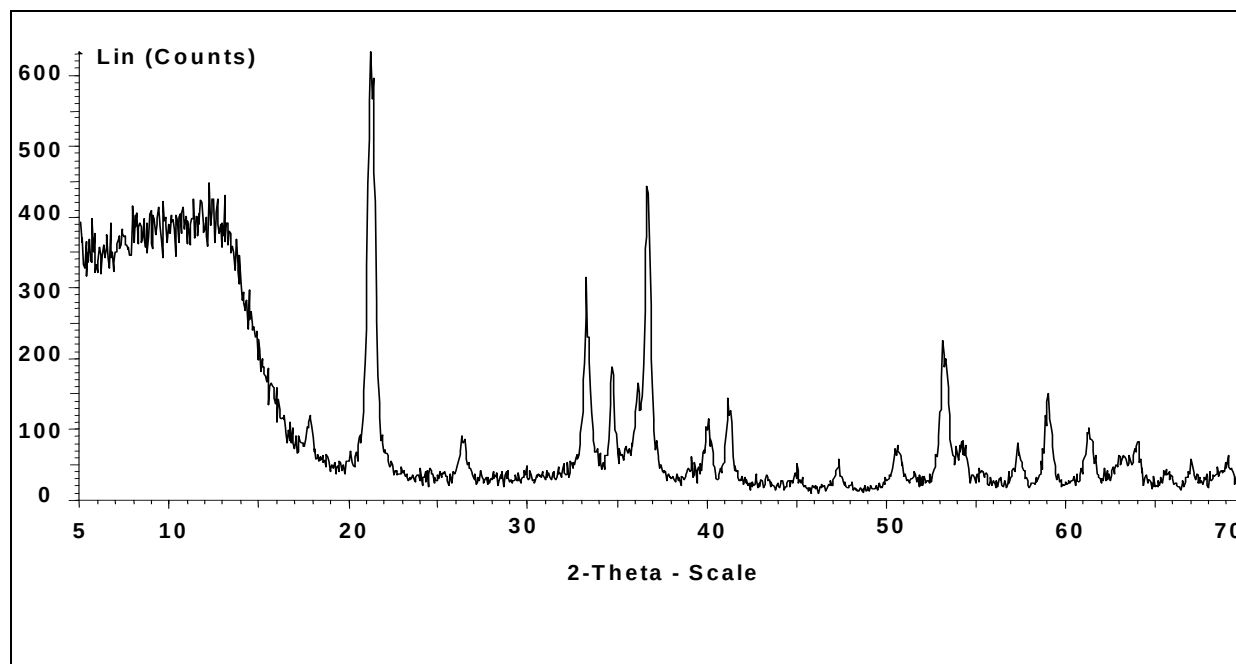


Figure 17 : Diffractogramme de la goethite synthétisée, analyse entre 5 et 70°, pas de 0,055° et durée de pas de 6 secondes.

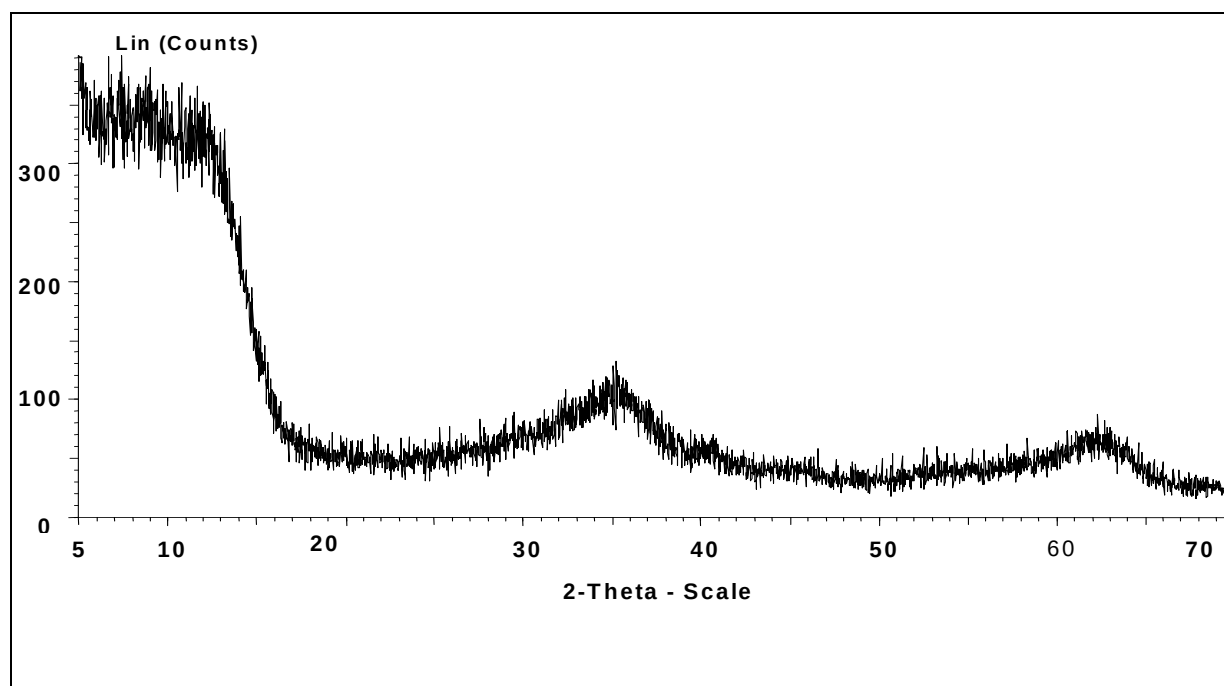


Figure 18 : Diffractogramme de l'hydroxyde de fer amorphe synthétisé, analyse entre 5 et 70°, pas de 0,02° et durée de pas de 6 secondes.

Les spectres IRTF sont présentés dans la Figure 19. Towe et Bradley (1967) ont montré d'une part que les bandes caractéristiques du spectre IR de l'hydroxyde de fer sont à 3450 cm^{-1} (large) et 1620 cm^{-1} (petite) et que d'autre part, contrairement à de nombreux (oxy)hydroxydes, il n'y a pas de bande correspondant aux hydroxyles entre 3600-3700 cm^{-1} et

800-850 cm^{-1} . Pour la goethite, la configuration correspond à une structure cristallisée. Le pic aux alentours de 3155 cm^{-1} correspond à la vibration OH.

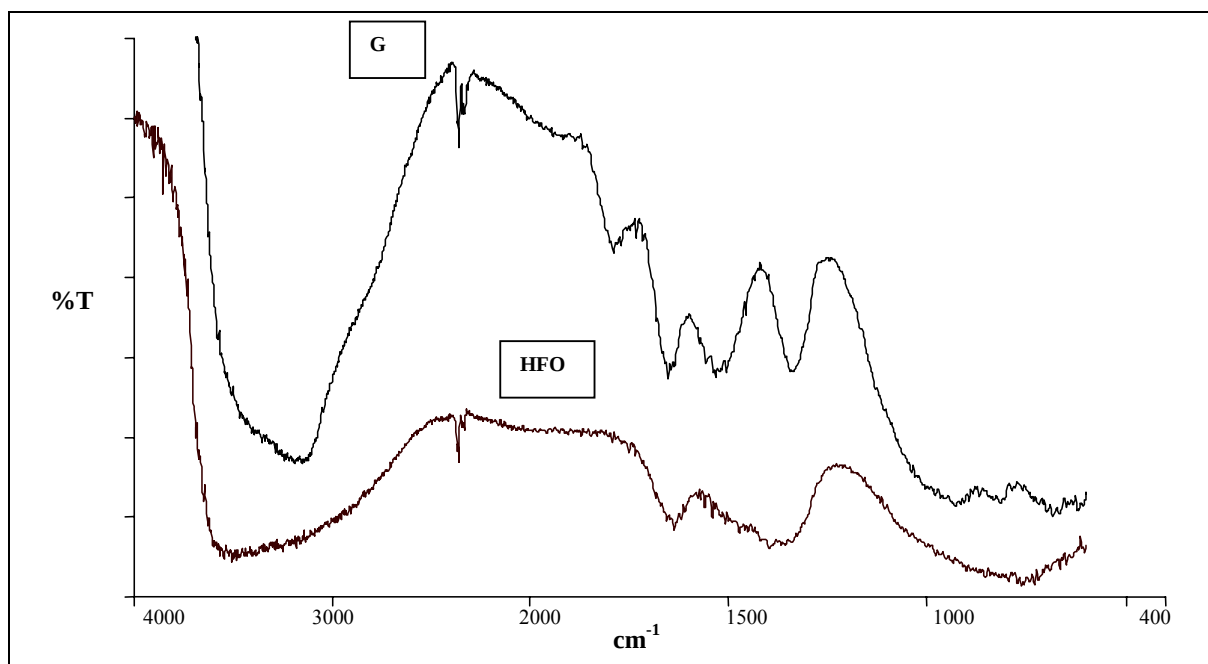


Figure 19 : Spectres IRTF obtenus pour la goethite et l'hydroxyde de fer amorphe.

Les résultats obtenus pour les analyses ATD/ATG sont présentés Figure 20.

L'étude de la stabilité thermique montre que la goethite est stable jusqu'à 900 °C, l'hydroxyde de fer amorphe jusqu'à 350 °C. Les pertes de masse correspondant à la déshydratation et la déshydroxylation sont de 7 % à 110 °C et 11 % à 300 °C pour la goethite et de 24 % à 140 °C et 4 % à 370 °C pour HFO.

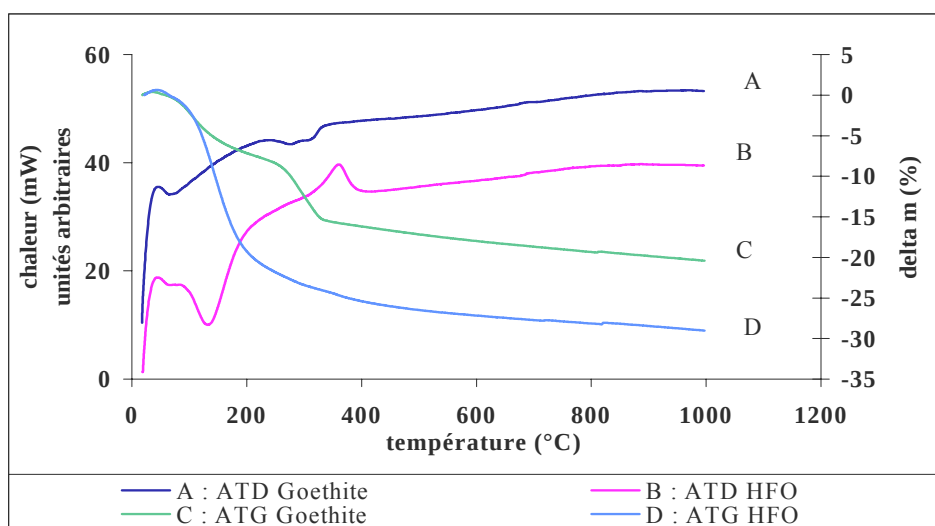


Figure 20 : Spectres ATD/ATG pour les (oxy)hydroxydes de fer.

Les résultats obtenus par la mesure d'acidité de surface sont présentés Figure 21 et Figure 22.

Pour HFO, le pH_{zpt} obtenu est de $5,0 \pm 0,1$. Cette valeur est plus faible que celle obtenue par Dzombak et Morel (1990); ceci peut être expliqué par la méthode de synthèse utilisée : la

soude, au lieu d'être ajoutée sous forme de solution, a été utilisée sous forme de pastilles. Les variations de pH au sein de la solution sont donc importantes, et ceci peut être responsable du pH_{zpt} différent.

La zétamétrie confirme ce résultat, en indiquant une charge de surface positive pour $\text{pH} = 4,1$ et $\text{pH} = 4,7$ et une charge de surface négative pour $\text{pH} = 6,5$.

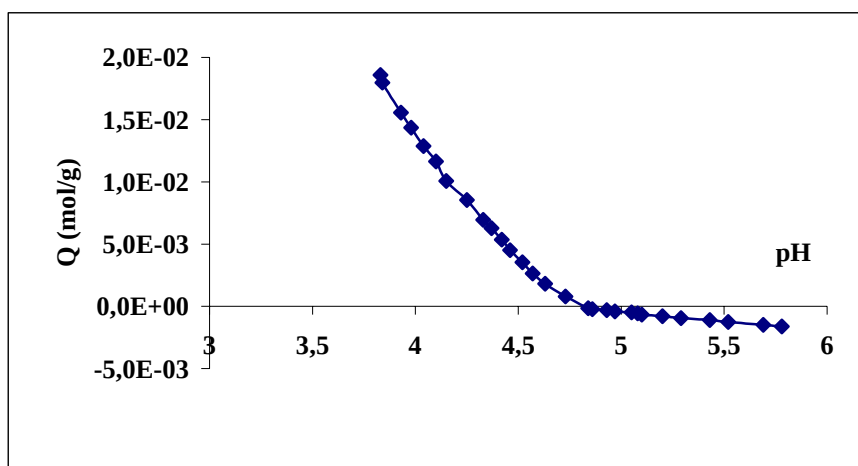


Figure 21 : Mesure de la charge de surface de HFO.

Pour la goethite, la mesure de la charge de surface donne un pH_{zpt} de $6,7 \pm 0,1$ ce qui est en accord avec les résultats rencontrés dans la littérature (Dzombak et Morel, 1990). Il n'y a pas de données de zétamétrie car la taille des particules est trop faible pour obtenir des résultats fiables par cette méthode.

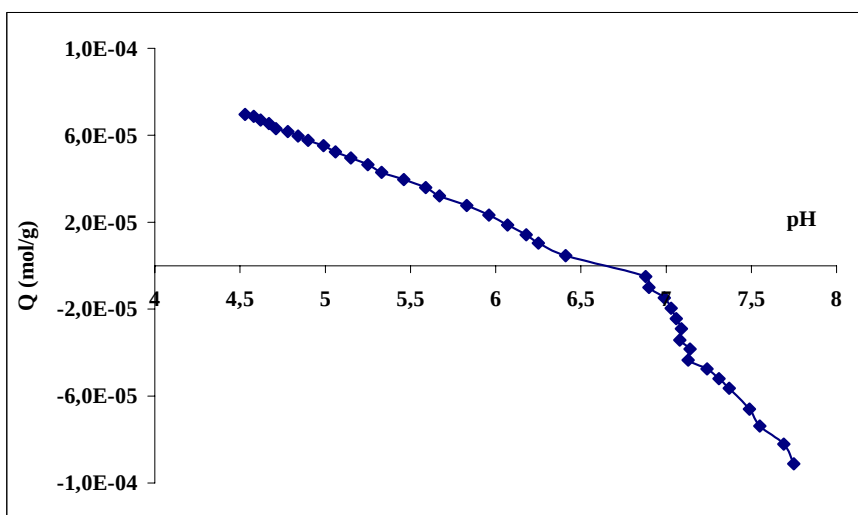


Figure 22 : Mesure de la charge de surface de la goethite.

Argiles pontées

Les résultats présentés dans le Tableau 3 proviennent de la présente étude et de Bouras *et al.* (2002).

Tableau 3 : Caractérisation des argiles pontées.

Echantillon	d_{001} à 40°C (Å)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Charge de surface (zétamétrie)	Dimension des pores (Å)	CEC ($\text{meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$)
Bentonite pure	14	54		-	65
Montm-Na	15 (9,6 à 200 °C)	91		-	78
Montm- Ti_xH_y	26	249	Charge de surface négative	< 21	10
Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$	22	165	Charge de surface négative	< 21	12
Montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$	20	229	$\text{pH}_{\text{zpt}} = 4,9$	< 21	14

Les résultats obtenus pour Montm- Ti_xH_y sont en accord avec ceux de Sterte (1986).

Les Figure 23 et Figure 24 présentent les résultats obtenus par DRX pour les différents rapports PCBF/Montm-Na et PCBT/Montm-Na étudiés. Les distances basales correspondant à chaque rapport r étudié sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Distances basales obtenues pour les différents rapports PCBF/Montm-Na et PCBT/Montm-Na étudiés.

	PCBF/Montm-Na				PCBT/Montm-Na				
r (mmoles. g^{-1})	2	4	7	10	1	5	10	20	40
$d_{(001)}$ (Å)	14	14	22,6 14	20,3 14	16	14	25 14	26,7 14	20

Le pontage inter-foliaire réalisé permet la création de piliers thermiquement stables. Selon la nature de la solution pontante utilisée (et donc du pilier inséré), les écartements entre les feuillets vont varier et donc créer des réseaux microporeux favorables à une adsorption. Le rapport qui permet la meilleure adsorption est celui qui donne la distance basale la plus grande. Par conséquent, les rapports utilisés dans la suite de ce travail pour PCBF/Montm-Na et PCBT/Montm-Na sont respectivement $r = 7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, et $r = 20 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Le rapport PCBA/Montm-Na utilisé est de $4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Khalaf *et al.*, 1997).

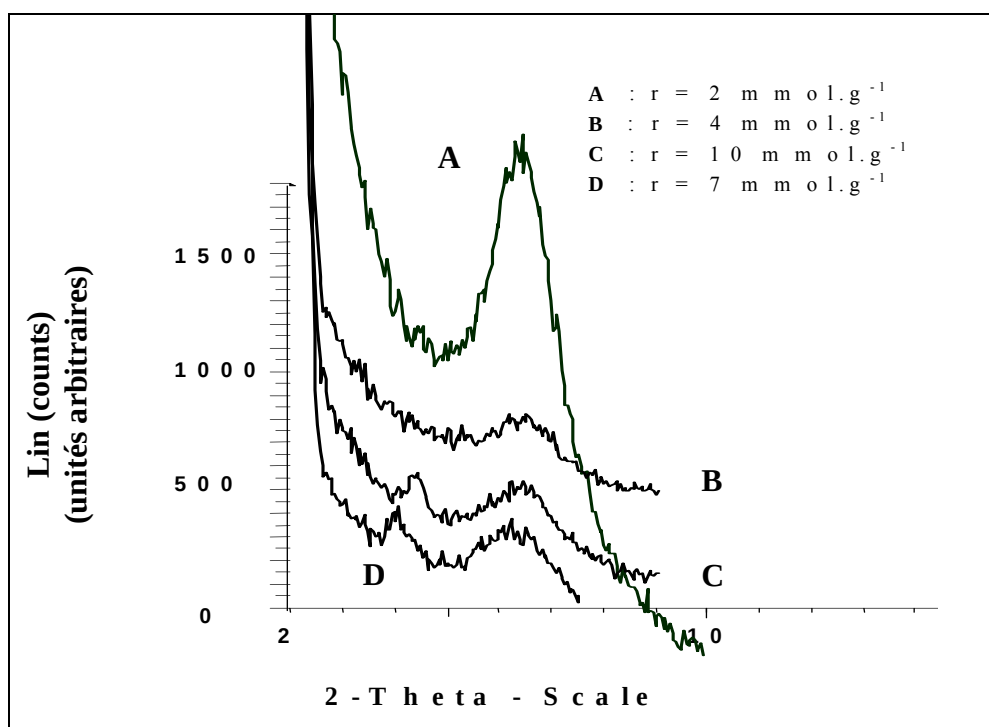


Figure 23 : Diffractogrammes pour les différents rapports PCBF/Montm-Na étudiés, analyse entre 2 et 10° , pas de $0,04^\circ$ et durée de pas de 32 secondes.

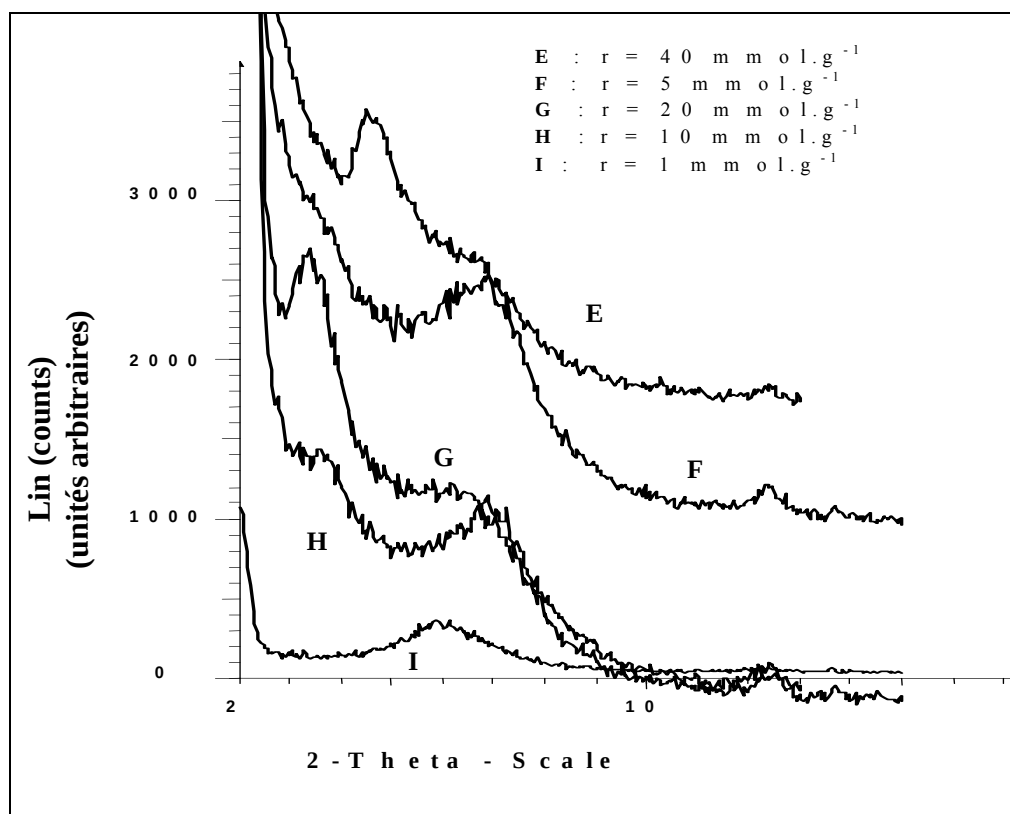


Figure 24 : Diffractogrammes pour les différents rapports PCBT/Montm-Na étudiés, analyse entre 2 et 15° , pas de $0,04^\circ$ et durée de pas de 32 secondes.

Les résultats montrent qu'après l'intercalation, la distance $d_{(001)}$ augmente considérablement jusqu'à 26 Å pour Montm- Ti_xH_y , 22 Å pour Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, et jusqu'à 20 Å pour Montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ alors que le précurseur Montm-Na déshydraté présente une distance de seulement 9,6 Å.

Comme le montrent les valeurs du Tableau 3, la surface spécifique des trois argiles pontées étudiées est dans la gamme $160\text{-}250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui est très supérieur à la valeur obtenue pour le précurseur (Montm-Na) et ces résultats sont confirmés par DRX. Ceci suggère un système microporeux dans l'espace inter-foliaire de ces argiles. Ces constatations ont déjà été rapportées par Khalaf *et al.* (1997).

Les faibles valeurs de la CEC suggèrent l'irréversibilité de l'échange cationique, les polycations métalliques intercalés sont difficilement échangeables. Ainsi, la CEC représenterait seulement l'échange d'espèces monomères ou dimères qui co-existent avec le polycation dans la solution pontante.

Les spectres IRTF des argiles pontées (Figure 25) montrent que le précurseur a un fort effet hydrophile prouvé par la bande d'absorption large située entre 1800 et 3200 cm^{-1} , alors que les supports modifiés ont un fort effet hydrophobe puisque cette bande n'apparaît plus sur les spectres.

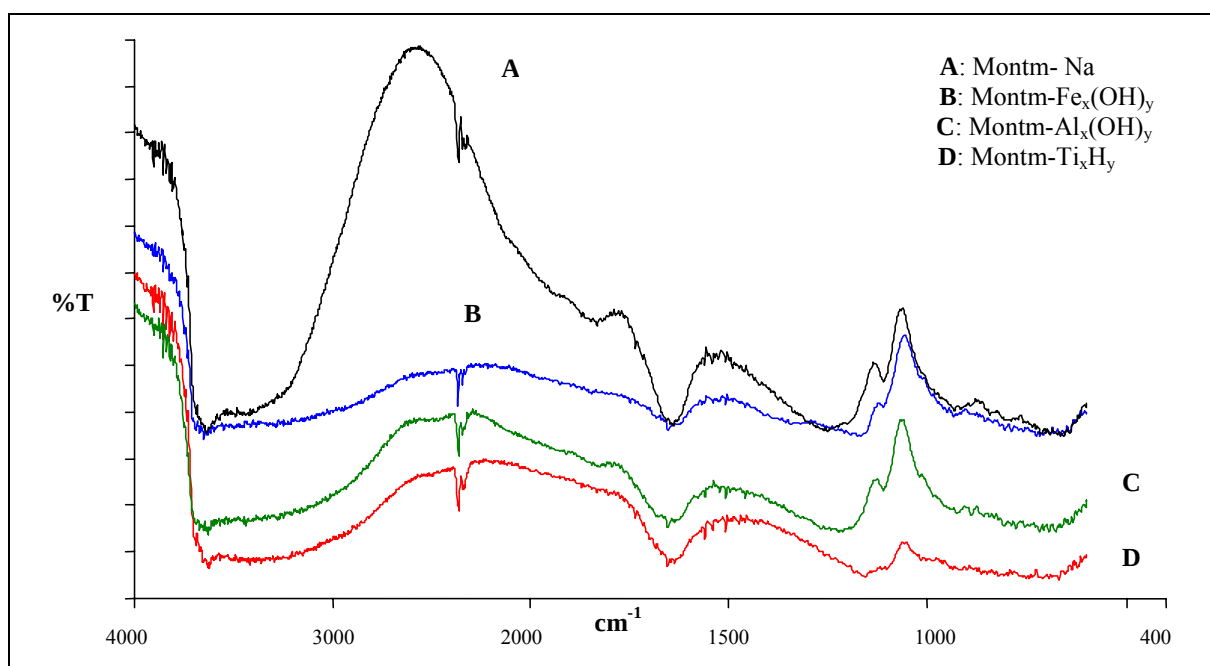


Figure 25 : Spectres IRTF des argiles pontées et du précurseur.

La stabilité thermique de tous les adsorbants est présentée Figure 26. Ces courbes confirment une bonne stabilité des argiles pontées jusqu'à 900°C excepté pour Montm-Fe_x(OH)_y qui présente un changement structural vers 350 °C. Les spectres ATG montrent des pertes de masse situées à 70-160°C et 450-530°C respectivement dues à la déshydratation (-H₂O) et la déshydroxylation (-OH) des supports utilisés.

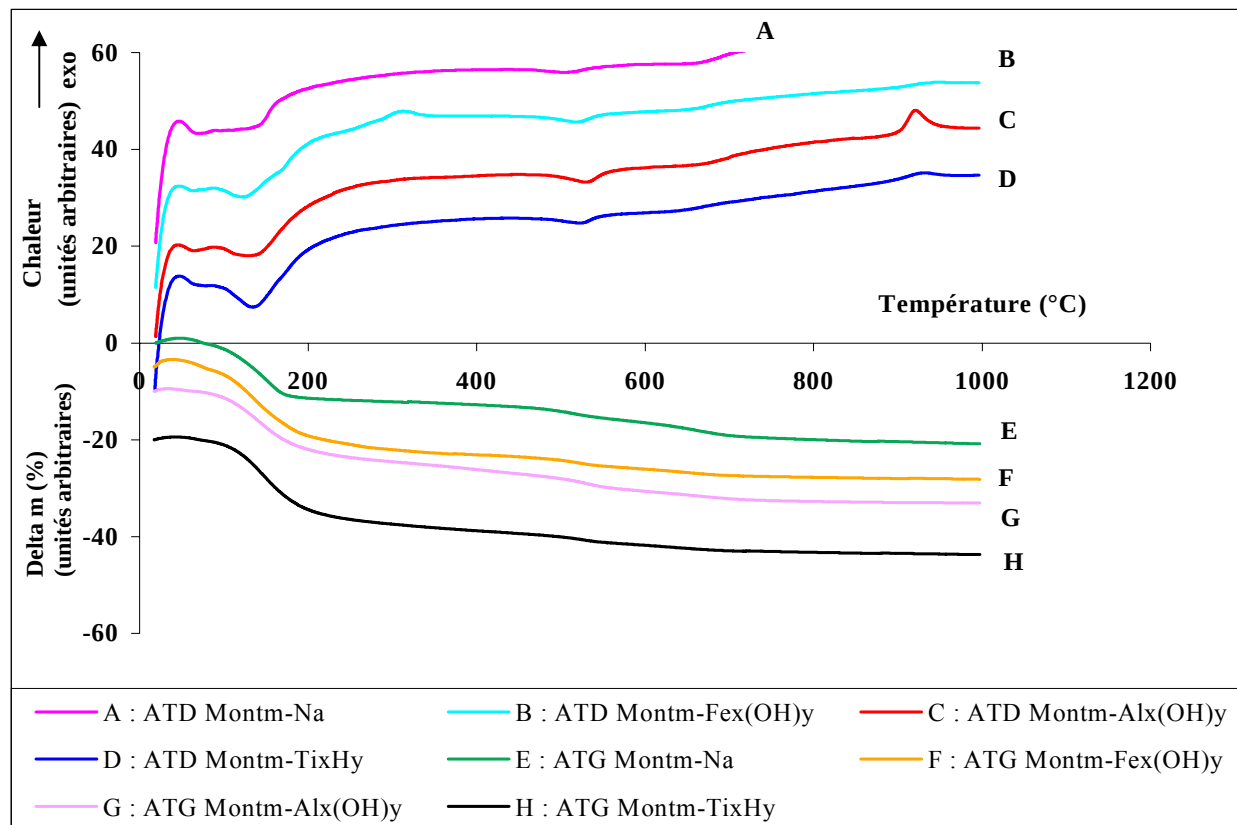


Figure 26 : Spectres ATD/ATG des argiles pontées et du précurseur.

Les charges de surface sont négatives dans la zone de pH étudiée : de 3,5 à 4,7 et de 3,6 à 3,9 respectivement pour Montm-Ti_xH_y et Montm-Fe_x(OH)_y (Figure 27 et Figure 28). Ceci est confirmé par zétamétrie : pour Montm-Ti_xH_y, valeurs négatives pour pH = 3,1 et pH = 6,0; pour Montm-Fe_x(OH)_y valeurs négatives pour pH = 3,2 et pH = 6,5.

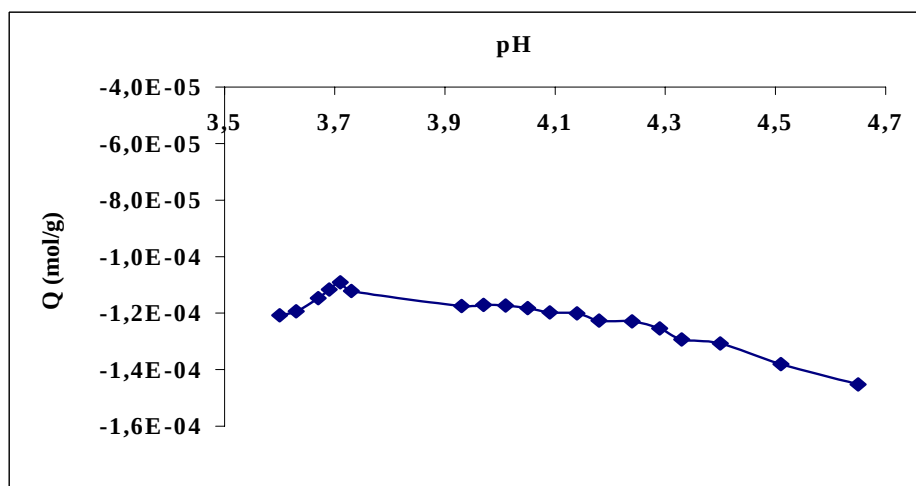
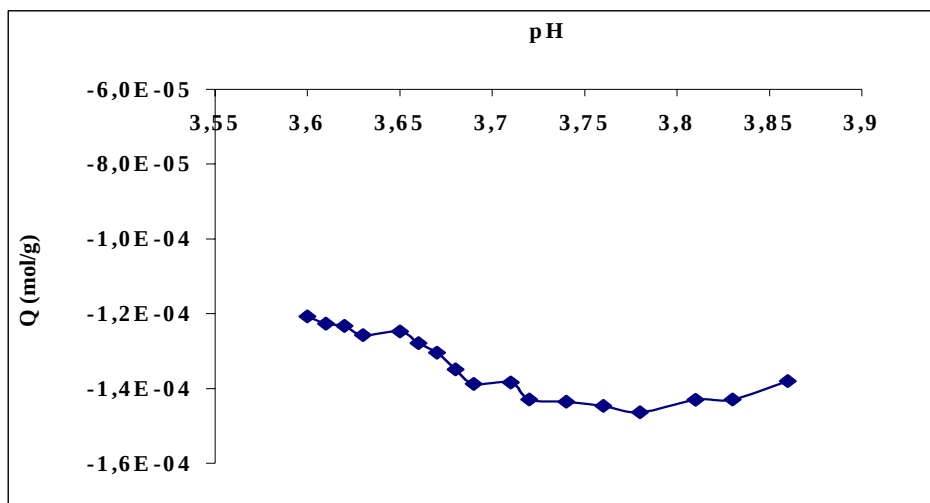
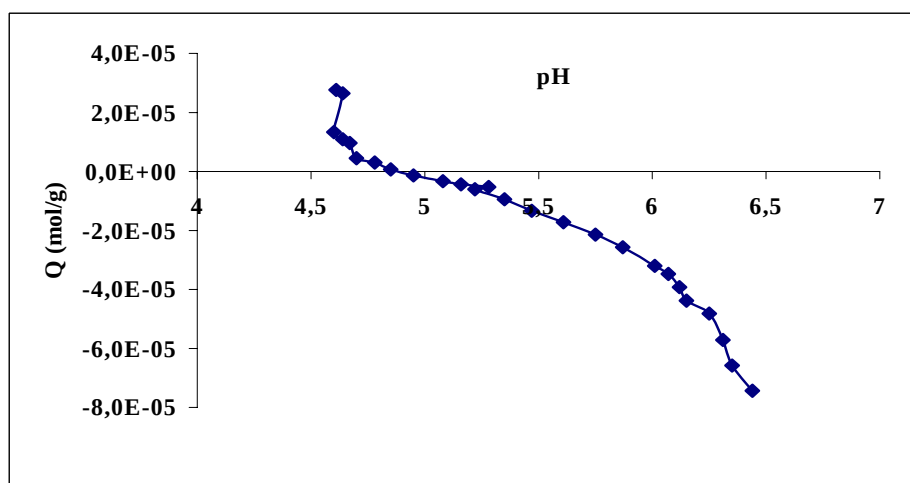


Figure 27 : Mesure de la charge de surface de Montm-Ti_xH_y.

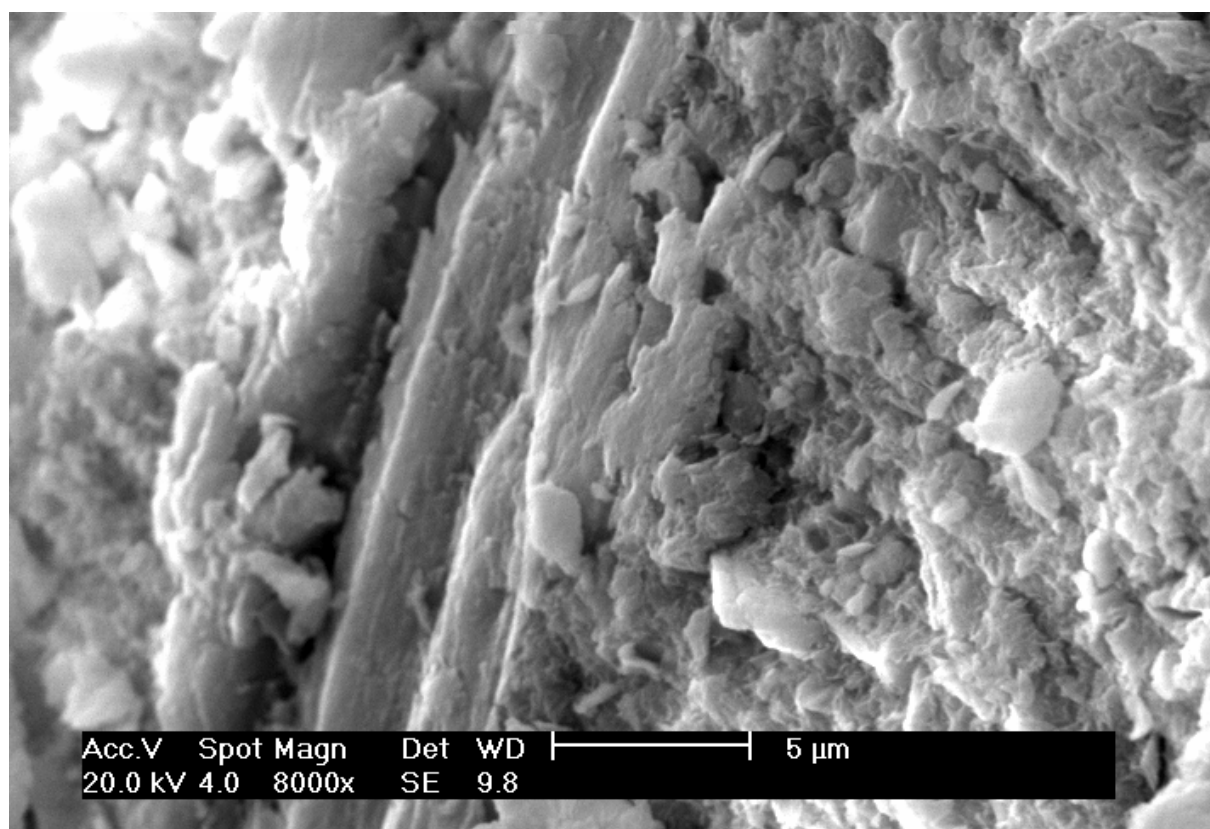
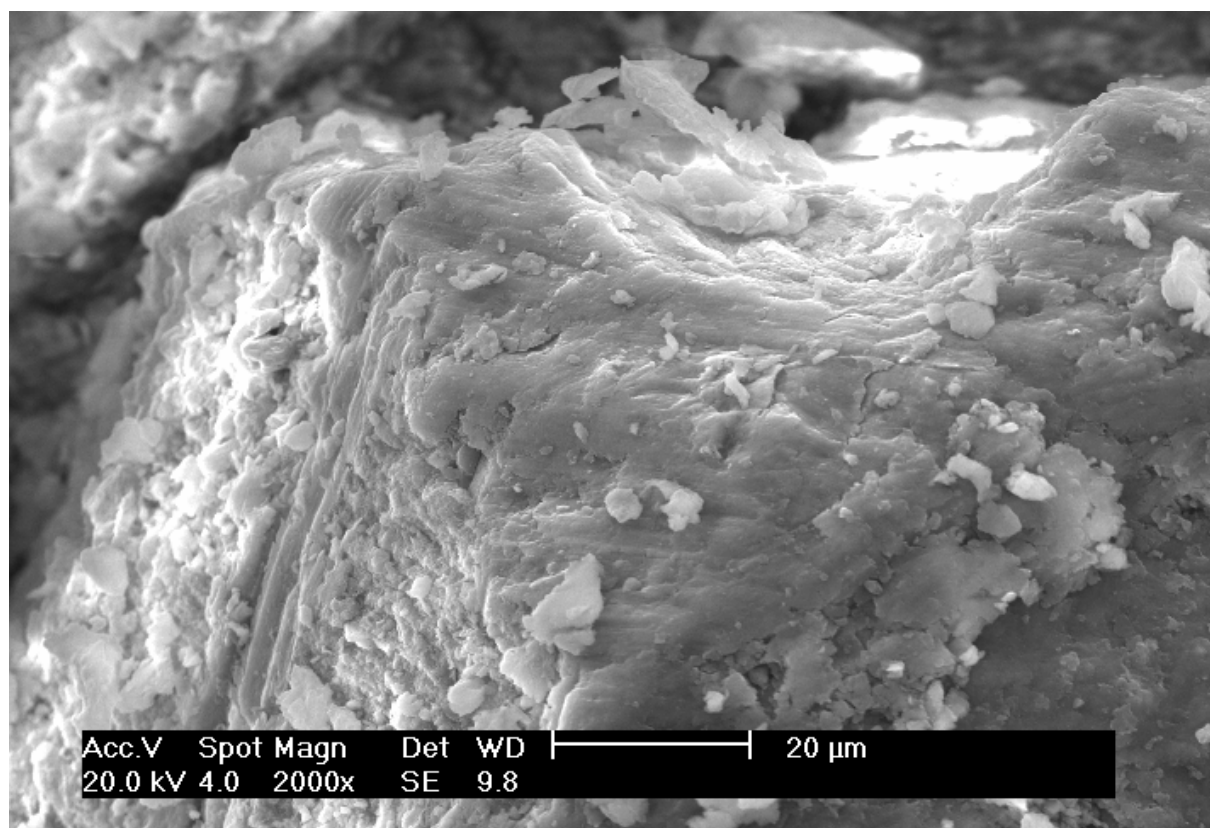
Figure 28 : Mesure de la charge de surface de Montm-Fe_x(OH)_y.

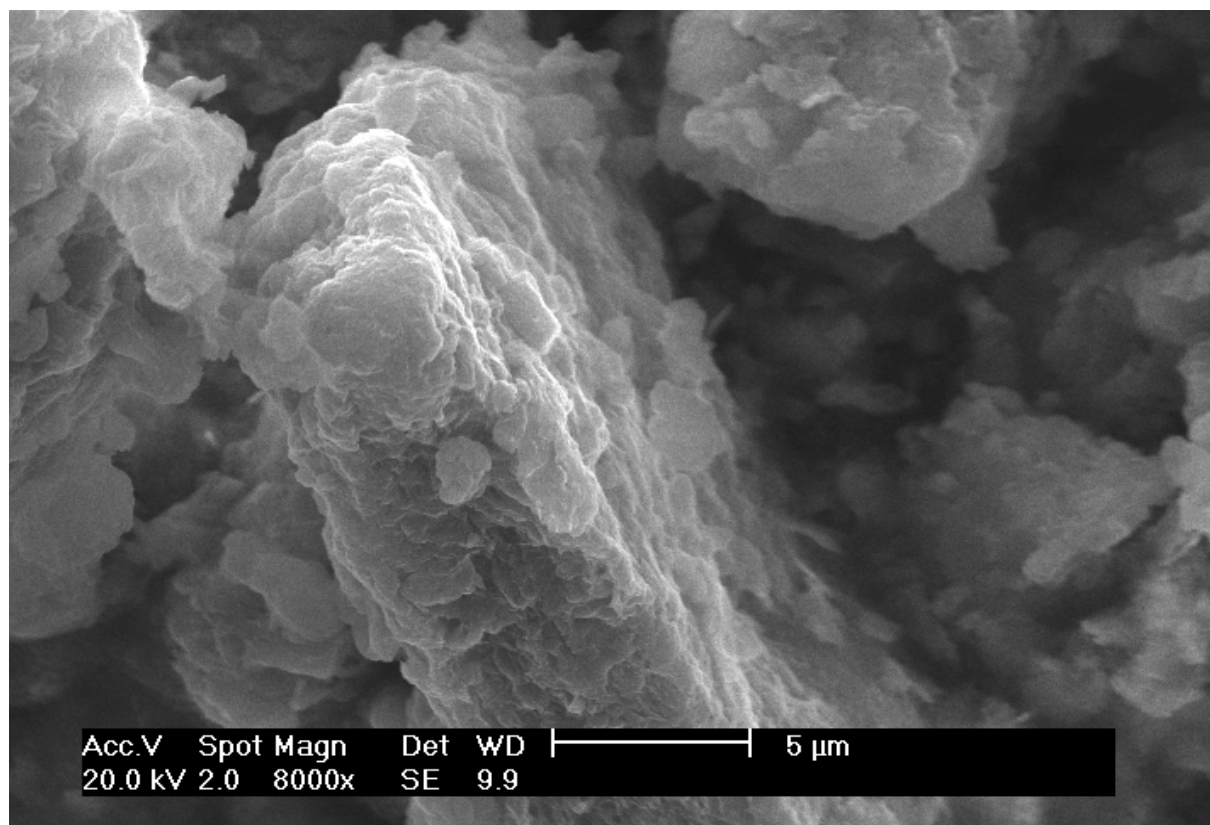
Pour Montm-Al_x(OH)_y, les résultats obtenus par la mesure d'acidité de surface sont présentés dans la Figure 29. Le pH_{zpt} obtenu est de $4,9 \pm 0,1$. La zétamétrie confirme ce résultat avec une charge de surface positive pour pH = 3,0 et pH = 4,2.

Figure 29 : Mesure de la charge de surface de Montm-Al_x(OH)_y.

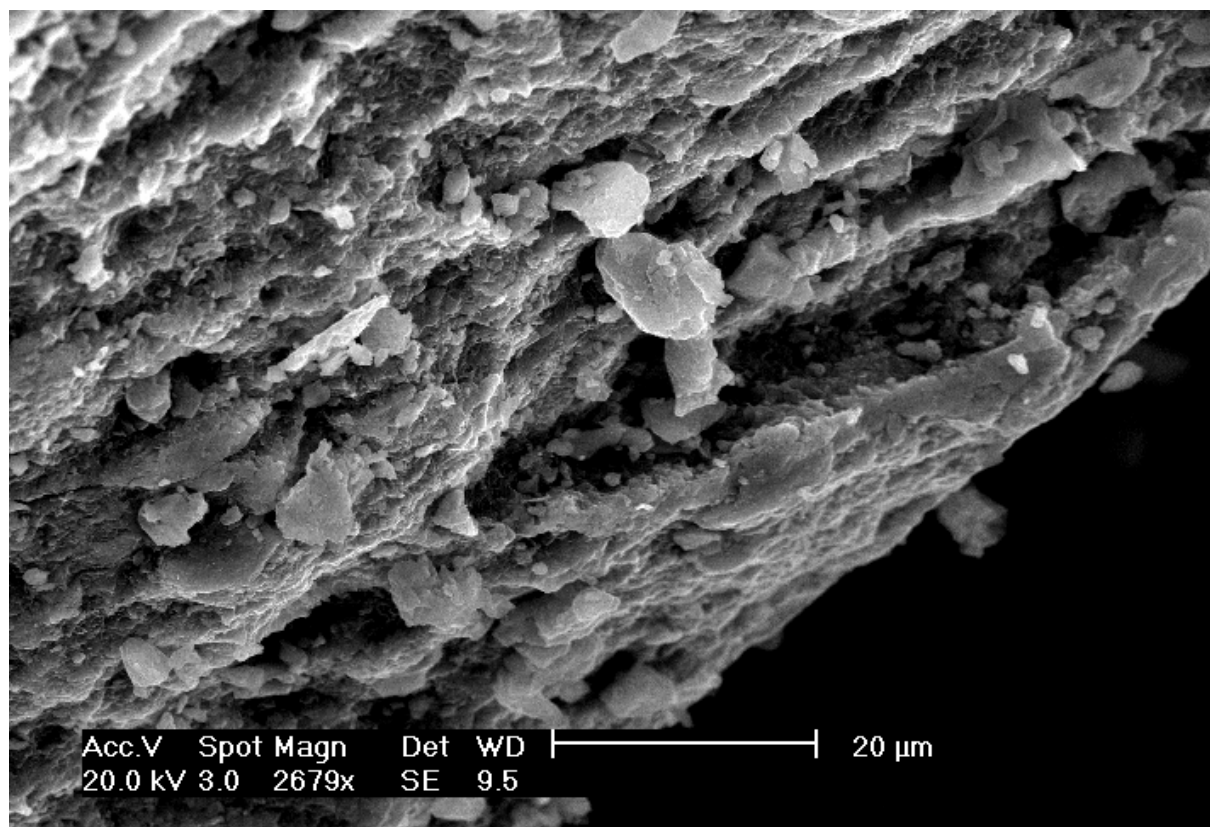
Les images obtenues à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (Images 1 à 5) montrent la structure en feuillets de ces argiles. L'analyse permet de mettre en évidence la présence des polycations métalliques mais pas de les distinguer. De même pour l'arsenic, la cartographie relève sa présence mais pas sa position.

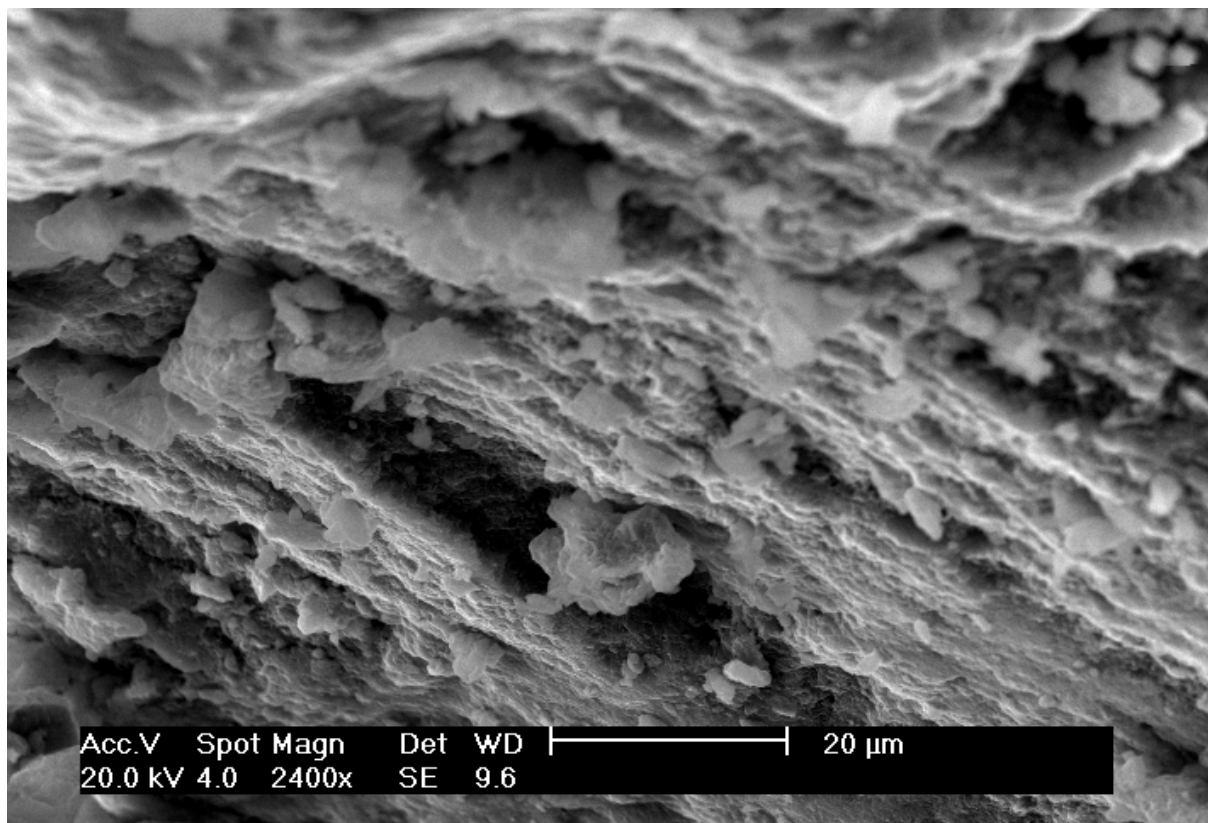
Images 1 à 3 : Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ par l'analyse au Microscope Electronique à Balayage





Images 4 et 5 : Montm-Ti_xH_y par l'analyse au Microscope Electronique à Balayage





Ainsi, les différents supports synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes de façon à connaître au mieux leurs propriétés de surface. Ils ont été utilisés dans plusieurs expériences d'adsorption de As(III) ou As(V), dans différentes conditions de pH et de milieu.

II.2.2. Adsorption

II.2.2.1. Matériels

Les solutions utilisées sont des solutions d'arsenic (V) préparées à partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (> 98,5%, Fluka), et d'arsenic (III) préparées à partir de NaAsO_2 (> 99%, Fluka), de concentration 10^{-2} M, les solutions filles sont préparées juste avant emploi par dilution de ces solutions mères.

Les solutions concentrées d'HCl et NaOH utilisées pour fixer le pH sont de qualité Pour Analyse (Prolabo).

Les mesures de concentration en arsenic total sont réalisées par absorption atomique à four graphite (GFAAS) à l'aide d'un spectrophotomètre Varian SpectrAA 800 avec correction Zeeman. Toutes les mesures sont réalisées à 193,7 nm avec une lampe à cathode creuse (Varian). Le modificateur utilisé est un mélange palladium-magnésium. Le gaz vecteur est de l'Argon (AGA, > 99%). La température de dissociation est de 1400 °C, la température d'atomisation de 2500 °C. La précision est de 5 %, la déviation standard de ± 7 % (mesuré par des tests de répétabilité, $n > 100$). Le domaine de mesure s'étend de 20 à 100 $\mu\text{g/L}$ d'arsenic pour chaque analyse.

Une gamme étalon d'arsenic total a été réalisée à partir d'une solution standard (Fluka, 1g/L) et conservée au frais (4°C) au maximum 3 mois.

II.2.2.2. Mode opératoire

Les expériences ont été menées séparément sur des solutions de As(V) ou de As(III). Après vérification, la cinétique d'oxydation de As(III) par l'oxygène de l'air se révèle très faible. Pour chaque matrice (Montm-Fe_x(OH)_y, Montm-Ti_xH_y, Montm-Al_x(OH)_y, goethite et HFO), une concentration de 1,6 g solide/L est choisie. Chaque solide est mélangé avec la solution d'arsenic dans des fioles fermées et mises à agiter à température ambiante sur une table oscillante à 200 tr.min⁻¹ (Ikalabortechnik KS 501). Il a été montré (Hsia *et al.*, 1994) qu'une variation de force ionique de 0,005 à 0,1 M NaNO₃ a peu d'effet sur l'adsorption d'arsénates par HFO, la force ionique n'a donc pas été fixée tout au long de nos manipulations.

Dans un premier temps, les expériences sont menées au pH d'auto-équilibre de chaque matrice (pH non fixé). Dans un second temps, le pH est fixé de façon à obtenir des isothermes d'adsorption en milieu acide (pH ≤ 4) et neutre (6 < pH < 8); le pH des suspensions solide-arsenic est alors ajusté avec NaOH ou HCl concentrés.

Le temps de contact nécessaire à l'obtention de l'équilibre a été étudié. A intervalles de temps fixés, les solutions sont filtrées sur filtres sans cendres Whatman n°40 (Prolabo, porosité 8 µm), puis la concentration en arsenic est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. La compétition avec d'autres espèces telles que silicate, sulfate et phosphate a été étudiée. Les silicates sont introduits sous forme de métasilicate de sodium, Na₂SiO₃.5H₂O (Normapur, Prolabo) de façon à obtenir une concentration de 10 mg/L. Les sulfates sont introduits sous forme de Na₂SO₄ (Aldrich, 98%) et de CaSO₄.2H₂O (Prolabo, Normapur) pour obtenir une concentration de 50 mg/L. La solution de phosphate est préparée à partir de Na₂HPO₄.12H₂O (Prolabo, Normapur) de façon à obtenir une concentration de 40 µg/L. Ces concentrations sont fixées d'après des analyses d'eaux issues de sols granitiques et présentant des concentrations en arsenic significatives (société ACTREAD-Environnement, Limoges; Roussel *et al.*, 2000).

Les possibilités de désorption de l'arsenic des matrices utilisées, ainsi que la ré-adsorption, sont également testées. Les matrices chargées en arsénites ou arsénates sont séchées puis immergées dans HCl 1M pendant une durée équivalente au temps d'adsorption. Les volumes utilisés pour l'adsorption V_a et pour la désorption V_d sont tels que V_d/V_a = 0,5 (Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001a et b). La quantité d'arsenic désorbé et passant en solution est déterminée par GFAAS.

Le solide est filtré, puis remis en contact avec de l'arsenic dans les mêmes conditions (degré d'oxydation de l'arsenic et valeur du pH) que lors de la première adsorption.

II.2.2.3. Modélisation des isothermes

La modélisation de l'adsorption d'un soluté en phase liquide sur un matériau solide emprunte certaines relations utilisées pour l'étude de l'adsorption de gaz sur un oxyde métallique dans des conditions réversibles (Atkins, 1986). La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans spéculation aucune quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption.

Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées au cours de ce travail. L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est étudiée parallèlement à l'équation d'Elovitch, compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant. La relation de Freundlich, quant à

elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micro-polluant et la surface d'un support solide.

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées. Les principes généraux sont rappelés ici, cependant la littérature fournit de nombreux renseignements complémentaires (Atkins, 1986; Stumm et Morgan, 1996).

En appelant q la capacité d'adsorption du solide avec $q = C_{ad}/m$ (mg/g), C_{ad} correspondant à la concentration de soluté adsorbé et m à la masse de solide utilisé, C_r étant la concentration résiduelle du soluté à l'équilibre, on obtient les relations définies ci-après.

II.2.2.3.a) Relation de Langmuir

L'utilisation du modèle d'isotherme selon Langmuir nécessite quelques restrictions :

- l'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- l'adsorption est monocouche
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

En appelant q_m la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et K la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient :

$$q = q_m \times (K \times C_r / (1 + K \times C_r))$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = ((1/q_m \times K) \times (1/C_r)) + (1/q_m)$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \times K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$ ce qui permet de déterminer les 2 paramètres caractéristiques de l'équilibre : q_m et K .

II.2.2.3.b) Relation de Freundlich

L'équation correspondant à cette relation s'écrit :

$$q = K_F \times C_r^{1/n}$$

où K_F caractérise le pouvoir adsorbant du support, et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation conduit à l'équation suivante :

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C_r$$

On constate que cette isotherme ne prévoit pas de limite supérieure pour l'adsorption ce qui implique qu'elle n'est pas applicable dans le domaine des taux de recouvrement élevés.

II.2.2.3.c) Relation d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation

$$K \times C_r \times e^{-(q/q_m)} = q/q_m$$

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

$$\ln q/C_r = \ln (K \times q_m) - q \times (1/q_m)$$

ce qui correspond à une droite de pente $-1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $\ln (K \times q_m)$.

Les différentes isothermes d'adsorption expérimentales seront donc décrites par ces relations simples.

II.3. Résultats

II.3.1. Temps de contact

La durée nécessaire pour obtenir l'équilibre de fixation des arsénites et des arsénites sur les divers solides testés a été déterminée (Figure 30 et Figure 31). C_0 et C_r correspondent respectivement à la concentration initiale et à la concentration résiduelle d'arsenic mesurées par GFAAS.

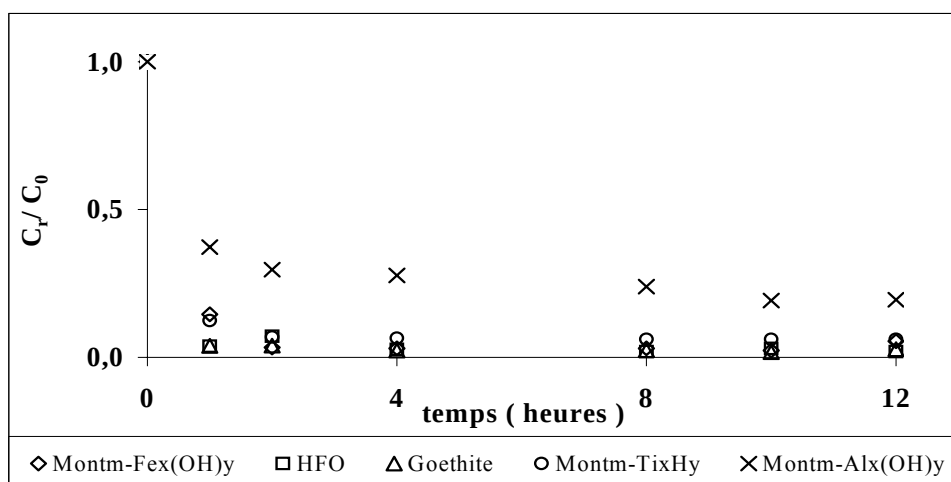


Figure 30 : Etude cinétique pour les arsénites, 1,6 g solide/L, $[As] = 5.10^{-6}M$.

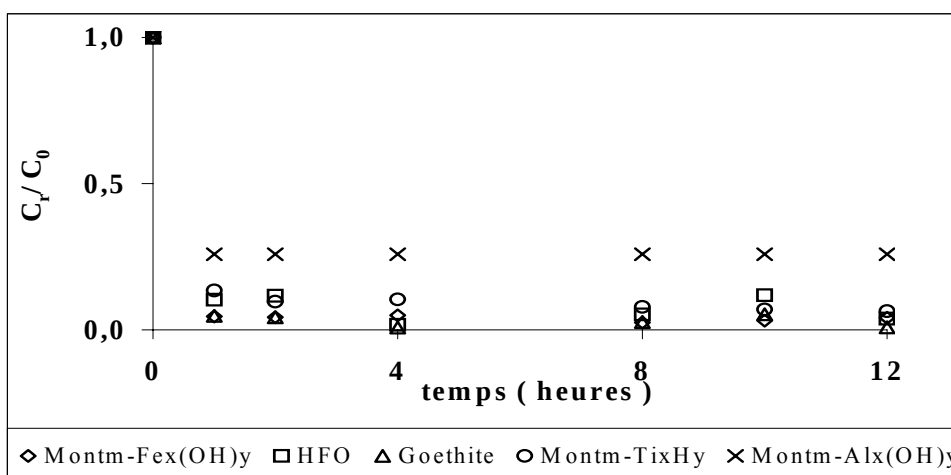


Figure 31 : Etude cinétique pour les arsénates, 1,6 g solide/L, $[As] = 5.10^{-6}M$.

Au bout de 4 heures, à la fois pour les arsénites et les arsénates, le rapport C_r/C_0 est stable pour tous les solides; en conséquence, le temps de contact pour les études suivantes est fixé à

4 heures. Ce temps d'équilibre est en accord avec les résultats de Raven *et al.* (1998), et de Pierce et Moore (1982) qui ont observé que 99% de l'adsorption maximale d'arsénites et d'arséniates sur de la ferrihydrite était réalisée en 4 heures.

Montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ présente la plus faible capacité d'adsorption.

L'élimination n'est pas proportionnelle aux surfaces spécifiques, donc SSA n'est pas le facteur contrôlant les interactions des arsénates et des arsénites avec les différentes matrices, comme cela a été précédemment montré par Su et Puls (2001a).

II.3.2. Influence du pH

Les études suivantes ne portent plus que sur les matrices Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, Montm- Ti_xH_y , goethite et HFO. En effet, Montm- $\text{Al}_x(\text{OH})_y$ ne paraît pas efficace pour l'élimination de l'arsenic. Les expériences d'élimination de l'arsenic par adsorption ont été réalisées séparément pour l'arsenic(III) et (V) (Figure 32 et Figure 33) avec le mode opératoire décrit précédemment. On constate que l'élimination de l'arsenic est fonction du pH. Ces variations sont expliquées par 2 paramètres : la spéciation de l'arsenic et les charges de surface, qui sont également présentées sur ces figures.

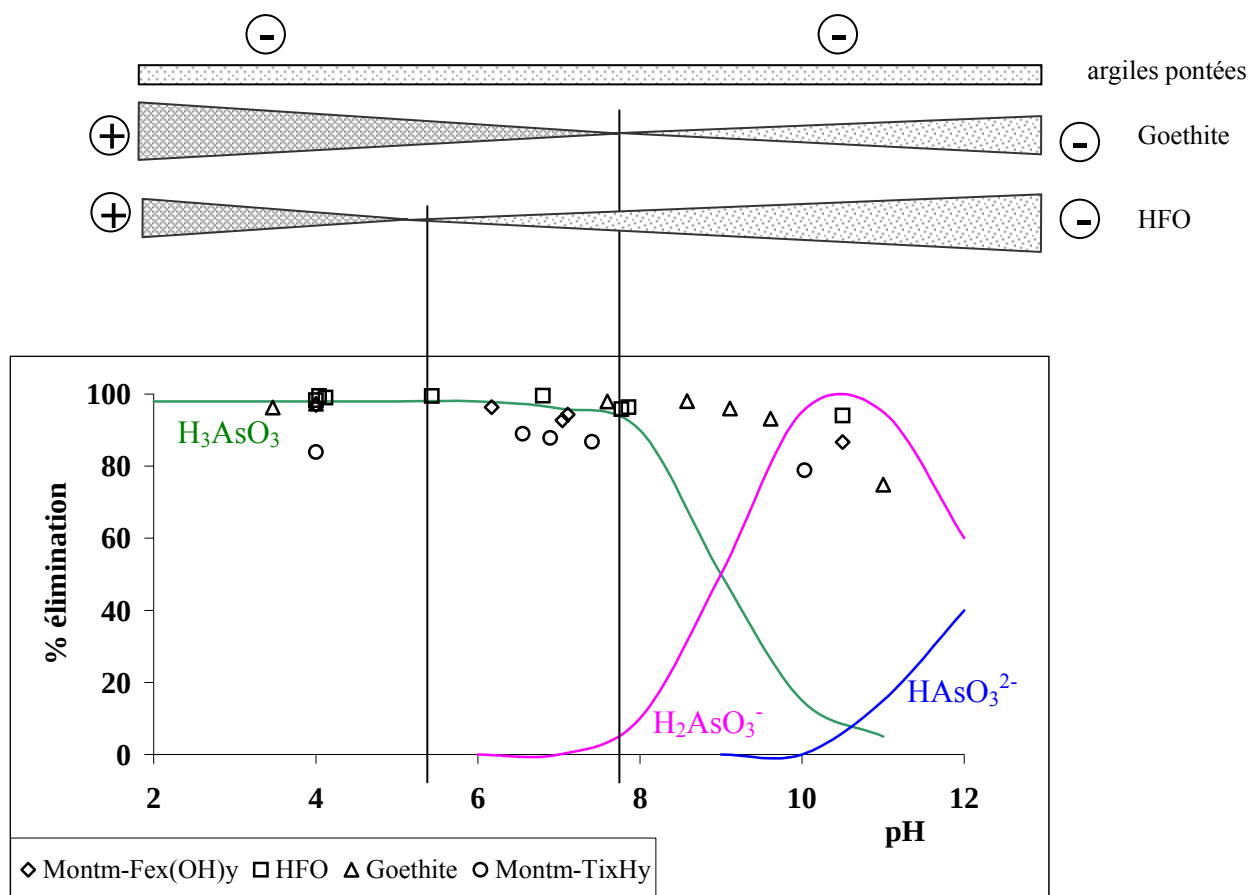


Figure 32 : Elimination de As(III), charge de surface et espèces présentes en fonction du pH.

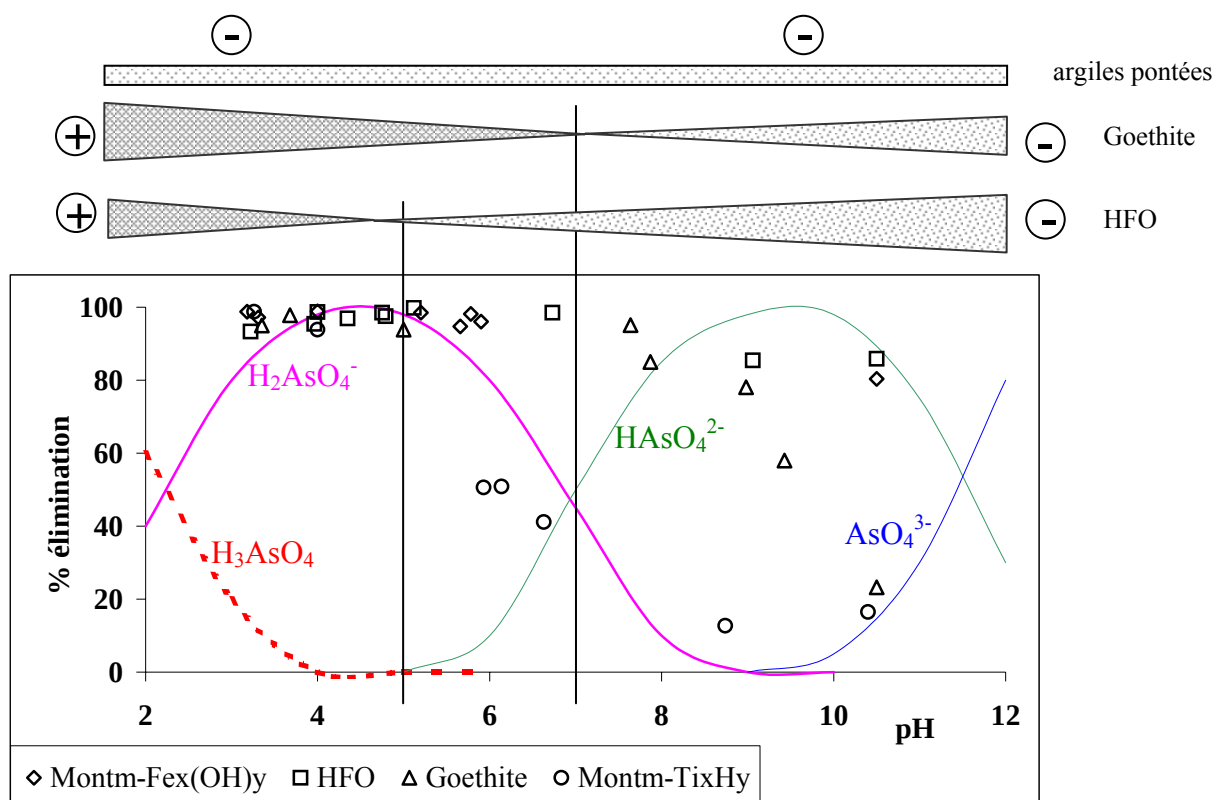


Figure 33 : Elimination de As(V), charge de surface et espèces présentes en fonction du pH.

Pour des pH acides ($3 < \text{pH} < 5$) l'élimination des arsénites et des arsénates est totale, alors que pour des valeurs de pH neutres ($6 < \text{pH} < 8$), les arsénites sont mieux adsorbés. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur un sable recouvert de fer (Lombi *et al.*, 1999), sur des sols Californiens (Manning et Goldberg, 1997a), et avec ceux obtenus sur des adsorbants à base de carbone ou sur du fer métal (Pattanayak *et al.*, 2000; Su et Puls, 2001a). Le pourcentage d'adsorption des arsénates augmente quand le pH diminue. Ce phénomène s'explique par le fait que la protonation de la surface augmente le nombre de sites de charges positives quand le pH décroît. Ceci favorise les forces d'attraction entre les espèces anioniques de l'arsenic(V) et la surface, et augmente ainsi la quantité d'arsénates fixée sur la surface (Hsia *et al.*, 1994).

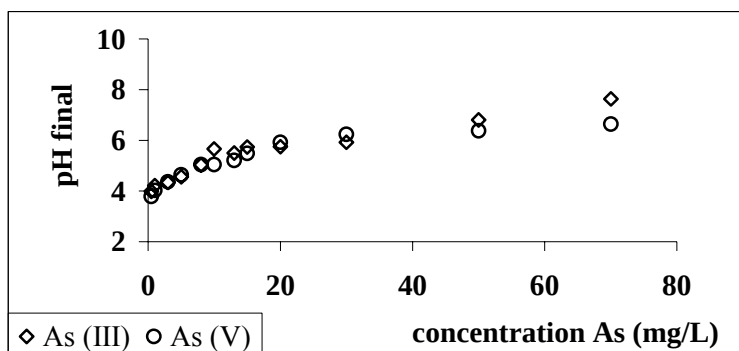
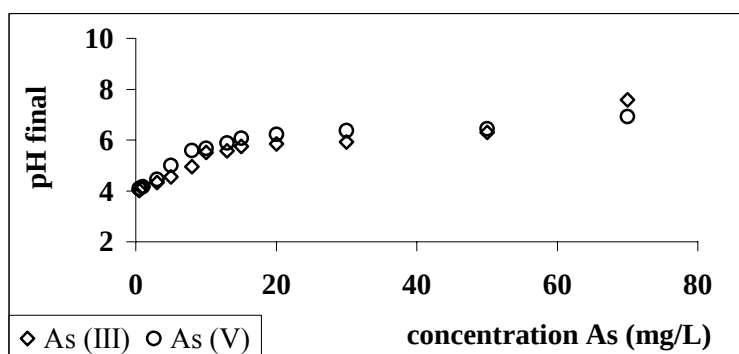
Dans tous les cas, Montm-Ti_xHy est moins efficace que les autres matrices. En ce qui concerne HFO, les résultats obtenus sont en accord avec ceux cités par Wilkie et Hering (1996). Pour des pH basiques (> 10), les supports sont légèrement dégradés et l'adsorption diminue.

Ainsi, aux pH des eaux naturelles, l'argile pontée au fer et les (oxy)hydroxydes de fer ont des capacités adsorbantes fortes et similaires.

II.3.3. Isothermes d'adsorption au pH d'auto-équilibre des matrices

II.3.3.1. Mesure du pH d'auto-équilibre de chaque matrice

Le pH d'auto-équilibre de chaque matrice (Figure 34 à Figure 37) est mesuré en fonction de la concentration en arsenic.

Figure 34 : pH d'auto-équilibre pour Montm-Fe_x(OH)_y.Figure 35 : pH d'auto-équilibre pour Montm-Ti_xH_y.

Pour les argiles pontées, jusqu'à une concentration de 10 mg/L en As(III) ou As(V), le pH d'auto-équilibre est acide ($\text{pH} < 5$). Au-delà, le pH atteint des valeurs proches de la neutralité ($6 < \text{pH} < 8$). L'augmentation de pH n'est pas proportionnelle à la concentration en arsenic, et pour des concentrations supérieures à 30 mg/L, le pH atteint un plateau. On a vu précédemment que la charge de surface de ces composés est négative. L'augmentation du pH est due à la consommation des protons par les argiles (Curkovic *et al.*, 1997), et à la basicité croissante des solutions mères d'arsenic utilisées.

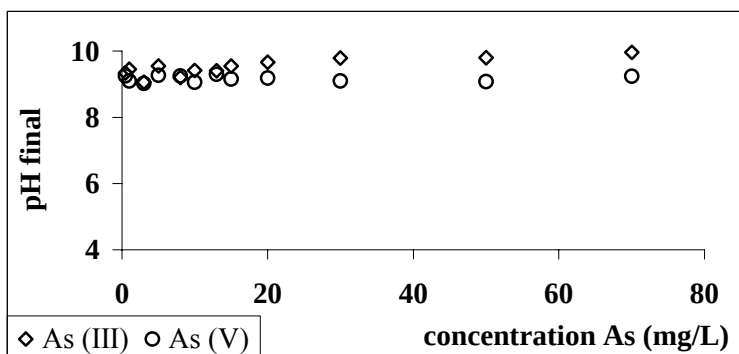


Figure 36 : pH d'auto-équilibre pour la goethite.

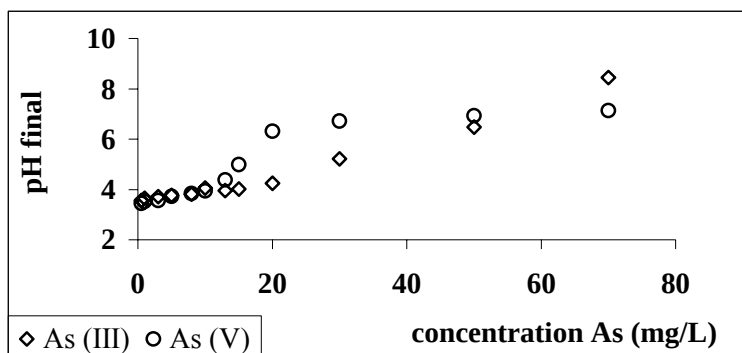


Figure 37 : pH d'auto-équilibre pour HFO.

En ce qui concerne la goethite, le pH d'auto-équilibre est proche de 9 et il ne varie pas avec l'apport de As(III) ou As(V). La charge de surface est donc toujours négative.

Pour HFO, jusqu'à une concentration de 30 mg/L en As(III) ou de 17 mg/L en As(V), le pH est acide et la charge de surface positive.

Pour tous les supports, l'apport des arsénites et des arsénates induit une augmentation de pH, excepté avec la goethite pour laquelle la concentration en arsenic n'influe pas sur le pH d'auto-équilibre.

Les relations entre le pH initial et le pH d'auto-équilibre atteint lors de l'adsorption de As(III) et As(V) par HFO et les argiles pontées suggèrent que ces matrices ont un fort pouvoir tampon.

Leurs pH d'auto-équilibre étant déterminés, les matrices ont ensuite été testées pour leurs capacités d'adsorption de l'arsenic.

II.3.3.2. Isothermes d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées sur ces 4 matrices, dans les conditions présentées précédemment; les résultats sont rassemblés dans les Figure 38 et Figure 39. Un minimum de 5 essais a permis de conclure à une incertitude expérimentale de 3% pour As(III) et de 5% pour As(V). Ces variations sont prises en compte dans la taille des symboles des différentes figures présentées.

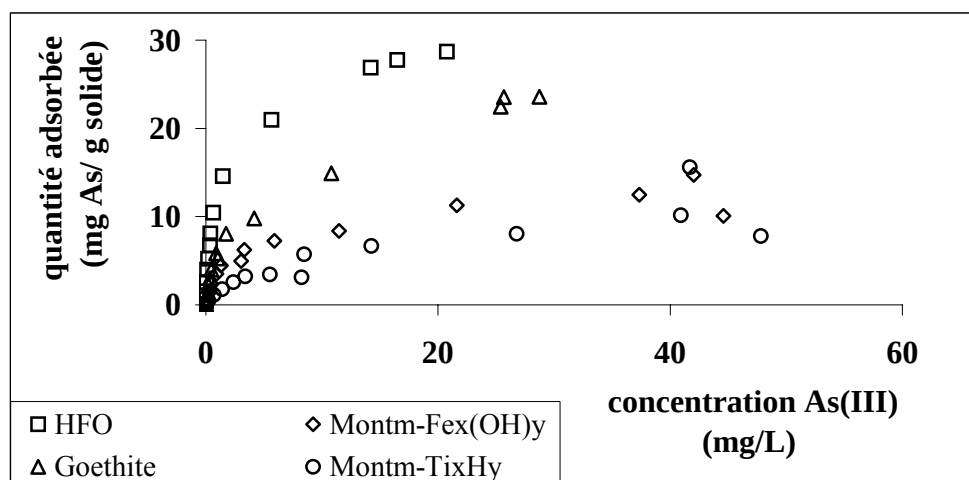


Figure 38 : Isothermes d'adsorption de As(III), après un temps d'équilibre de 4 heures, 1,6 g solide/L, pH non fixé.

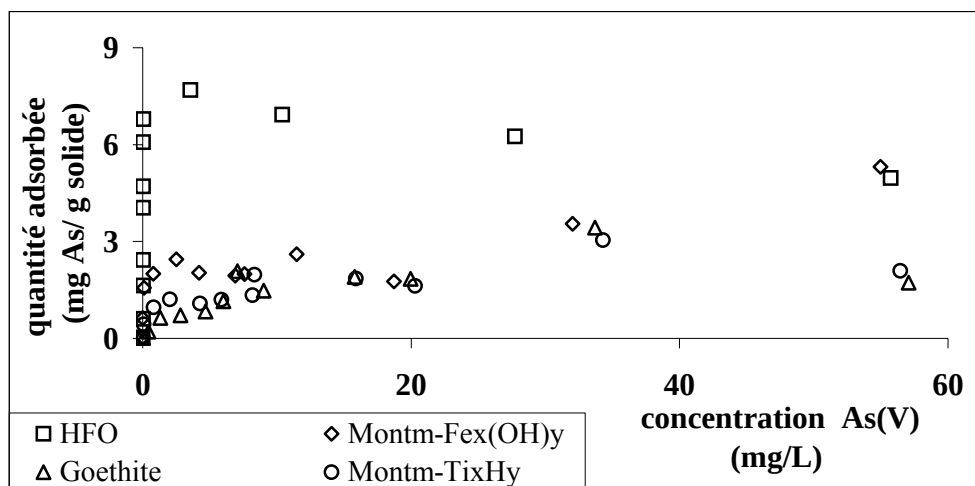


Figure 39 : Isothermes d'adsorption de As(V), après un temps d'équilibre de 4 heures, 1,6 g solide/L, pH non fixé.

L'étude des isothermes par les linéarisations de Langmuir, Freundlich et Elovitch, définies précédemment, donne les coefficients de régression rassemblés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Coefficients de régression R^2 obtenus pour chaque matrice avec les linéarisations de Langmuir, Freundlich et Elovitch.

	As(III)			As(V)		
	Langmuir	Freundlich	Elovitch	Langmuir	Freundlich	Elovitch
HFO	0,984	0,885	0,961	0,958	0,320	0,107
Goethite	0,992	0,974	0,954	0,999	0,921	0,437
Montm-Fe _x (OH) _y	0,999	0,914	0,910	0,994	0,755	0,537
Montm-Ti _x H _y	0,998	0,977	0,532	0,999	0,863	0,688

Les meilleures régressions sont toujours obtenues avec la linéarisation de Langmuir. En ce qui concerne les (oxy)hydroxydes de fer, ce résultat a déjà été mis en évidence (Ferguson et Gavis, 1972; Gupta et Chen, 1978). On a donc probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie d'adsorption est identique (voir les restrictions du modèle de Langmuir, II.2.2.3.).

La linéarisation de Langmuir est donc appliquée aux isothermes obtenues de façon à calculer la capacité maximale d'adsorption de chaque matrice vis-à-vis de l'espèce d'arsenic considérée. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 6, ainsi qu'un rappel des résultats obtenus précédemment pour chaque support.

On appelle capacité maximale d'adsorption directe la capacité directement lue sur la figure, correspondant au palier maximal d'adsorption de l'isotherme. L'incertitude est calculée à partir des expériences de répétabilité (3% pour les arsénites, 5% pour les arsénates).

Tableau 6 : pH d'auto-équilibre, charge de surface et capacité maximale d'adsorption calculée (par linéarisation de Langmuir) et capacité maximale d'adsorption directe de chaque matrice vis-à-vis des arsénites et arsénates.

		HFO	Goethite	Montm- Fe_x(OH)_y	Montm- Ti_xH_y
	pH d'auto-équilibre	< 9	= 9	< 9	< 9
	pH _{zpt}	5,0	6,7	non déterminé	non déterminé
Adsorption As(III)	Charge de surface du solide	>0 jusqu'à [As(III)] = 30 mg/L	< 0	< 0	< 0
	Spéciation	H ₃ AsO ₃	H ₃ AsO ₃ / H ₂ AsO ₃ ⁻	H ₃ AsO ₃	H ₃ AsO ₃
	Capacité maximale d'adsorption calculée (mg As/g solide)	11,4 ± 2,4	14,8 ± 1,8	7,1 ± 1,2	2,7 ± 0,9
	Capacité maximale d'adsorption directe (mg As/g solide)	27,2 ± 0,8	19,8 ± 0,6	11,3 ± 0,3	7,5 ± 0,2
Adsorption As(V)	Charge de surface du solide	< 0 jusqu'à [As(V)] = 17 mg/L	< 0	< 0	< 0
	Spéciation	H ₂ AsO ₄ ⁻ / HAsO ₄ ²⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻ / HAsO ₄ ²⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻ / HAsO ₄ ²⁻
	Capacité maximale d'adsorption calculée (mg As/g solide)	7,1 ± 1,5	1,5 ± 0,3	2,3 ± 0,2	1,9 ± 0,4
	Capacité maximale d'adsorption directe (mg As/g solide)	7,1 ± 0,3	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1

D'après les diagrammes de stabilité des espèces (Figure 40 **a** et **b**), As(III) est prédominant dans la zone de pH 0-9 sous la forme H₃AsO₃; pour As(V), les espèces majoritaires sont anioniques : H₂AsO₄⁻ pour pH 3 à 6, et HAsO₄²⁻ pour pH 7 à 11.

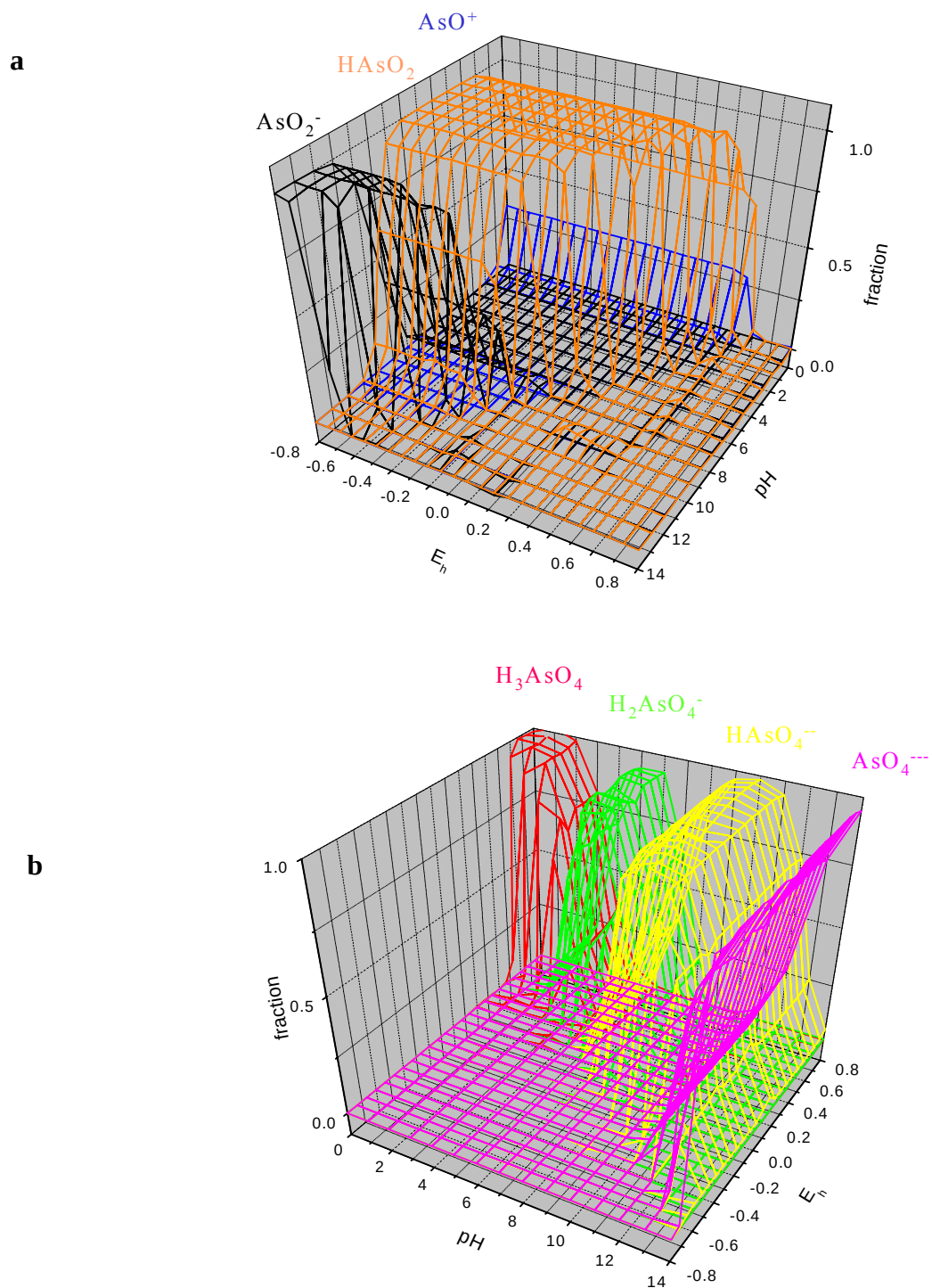


Figure 40 : Distribution des espèces de As(III) **a** et des espèces de As(V) **b**, d'après Van Elteren *et al.*, (2002), avec la permission d'Elsevier Science.

Les tendances des différentes adsorptions sont similaires, cependant, on peut noter une différence entre les capacités maximales d'adsorption directes et calculées par linéarisation de Langmuir, en particulier pour As(III). Fréquemment, l'adsorption sur une surface est suivie par des interactions additionnelles, par exemple, une association bidimensionnelle liée à une première adsorption monocouche ou une répulsion au sein de la couche adsorbée provoquée par la charge des ions adsorbés, qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

Pour tous les supports, l'adsorption des arsénites est plus forte que celle des arsénates. Ceci est en opposition avec certains résultats de la littérature, en particulier en ce qui concerne HFO. Suite à une étude (non présentée ici) sur l'adsorption de l'arsenic sur un phosphate de fer(III), il s'avère que les ions Fe^{3+} libérés lors de la dissolution du solide, même en faible quantité, suffisent à oxyder une partie de l'As(III) de la solution initiale. On suppose le même mécanisme ici, As(III) serait adsorbé en tant que As(V).

La goethite présente une forte capacité d'adsorption vis-à-vis des arsénites et la capacité maximale calculée obtenue est très proche de celle indiquée Sun et Doner (1998). Il est à noter que l'arsenic(III) adsorbé à la surface de la goethite n'est pas stable : plus de 20% s'oxyde en As(V) en 20 jours (Sun et Doner, 1998).

Pour les argiles pontées, la charge de surface et les espèces d'arsenic présentes expliquent l'adsorption plus forte des arsénites. Il est à noter que les argiles pontées et la goethite présentent des capacités maximales d'adsorption proches envers les arsénates.

En ce qui concerne HFO, sa charge de surface est positive. Pour les arsénites (concentrations inférieures à 30 mg/L), les espèces sont neutres et la capacité maximale d'adsorption de HFO vis-à-vis des arsénites est forte. Pour l'isotherme relative aux arsénates, la capacité maximale de HFO est plus faible : les valeurs de pH impliquant une charge de surface négative combinée à une espèce anionique d'arsenic expliquent la diminution de la capacité maximale d'adsorption. Hsia *et al.* (1994) ont montré que les arsénates étaient chimisorbés à la surface de HFO.

Pierce et Moore (1982) suggèrent que la forte capacité d'adsorption de HFO peut être expliquée par sa structure lâche et hydratée : les ions peuvent diffuser librement et ne sont pas limités aux sites de la surface externe. Diverses études ont montré que l'adsorption d'arsénates se faisait via des complexes bidentés (voir définition ci-dessus dans la partie I.2.5) de type sphère interne (Wilkie et Hering, 1996; Goldberg et Johnston, 2001) et que les réactions entre HFO et arsenic sont contrôlées par la diffusion (Raven *et al.*, 1998).

Les expériences d'adsorption ont ensuite été menées en fixant le pH initial de façon à quantifier l'influence d'une variation de pH sur l'adsorption.

II.3.4. Isothermes d'adsorption à pH fixé

II.3.4.1. Etudes préliminaires

Pour chaque matrice, l'influence de la valeur acide (≤ 4) ou neutre ($6 < \text{pH} < 8$) du pH du milieu réactionnel est étudiée. Pour ces pH, la spéciation de l'arsenic est connue (d'après les diagrammes d'équilibre, Figure 40 **a** et **b**), ainsi que la charge de surface du support.

- pH acide

Pour tous les supports, en fixant le pH initial entre 3 et 4, le pH du milieu réactionnel ne varie pas ou peu ($\pm 0,2$ unité de pH au maximum). Dans les conditions utilisées, les formes de

As(III) ou As(V) seront identiques pour les 4 matrices : H_3AsO_3 ou H_2AsO_4^- majoritairement. Dans le cas des argiles pontées, la charge de surface est négative; elle est positive pour les (oxy)hydroxydes de fer (pH_{zpt} de 5,0 et 6,7 pour HFO et la goethite respectivement).

- pH neutre

Des conditions expérimentales répétables nous amènent à un pH de réaction de : 6 pour Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ et Montm- Ti_xH_y , 8 pour la goethite et 7,5 pour HFO, ce qui correspond à la gamme de pH désirée. Dans ces conditions, la spéciation de As(III) et As(V) est connue, de même que la charge de surface des solides considérés.

II.3.4.2. Isothermes d'adsorption à pH acide et neutre

Les résultats sont présentés dans les Figure 41 à 44 (*la taille des symboles correspond à l'incertitude expérimentale*). Le temps d'équilibre est pris égal à 4 heures, la concentration en solide de 1,6 g/L.

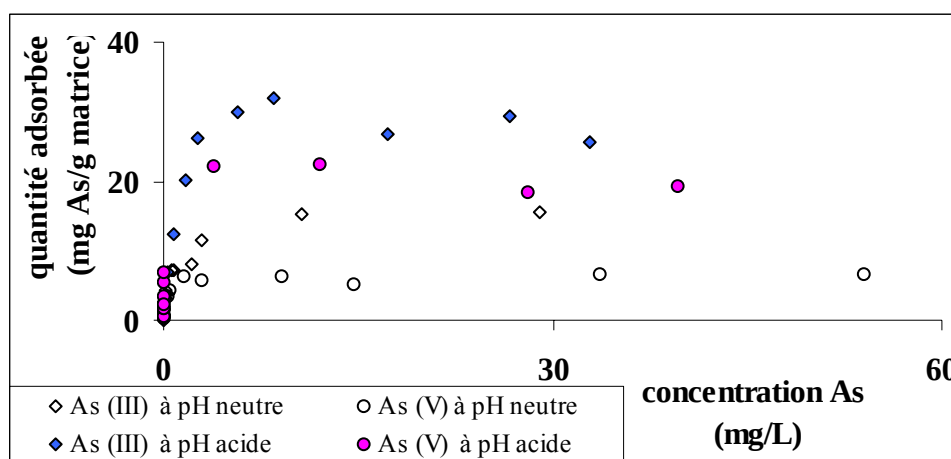


Figure 41 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) à pH acide et neutre sur HFO.

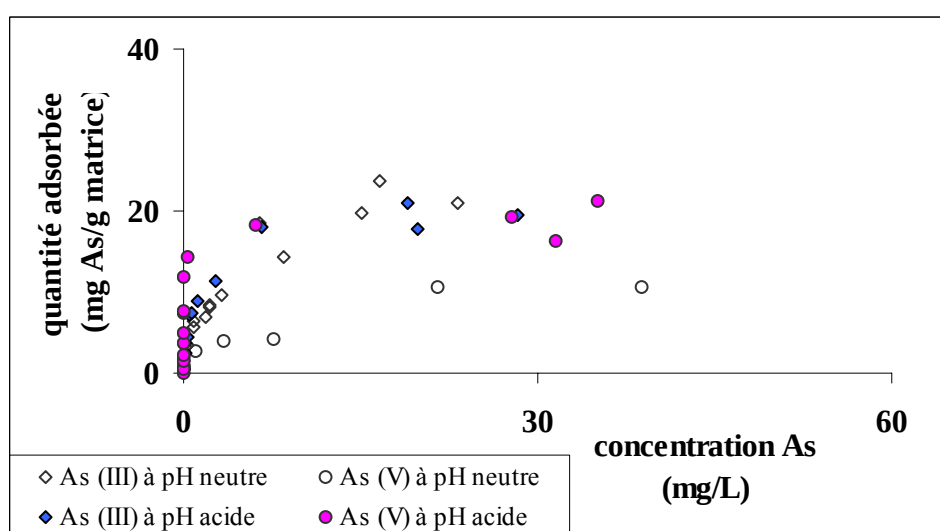


Figure 42 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) à pH acide et neutre sur la goethite.

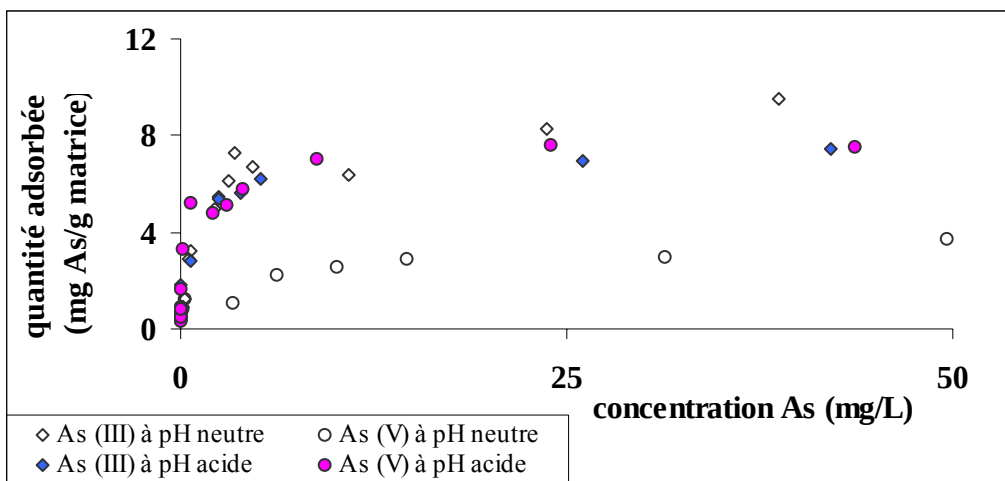


Figure 43 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) à pH acide et neutre sur Montm-Fe_x(OH)_y.

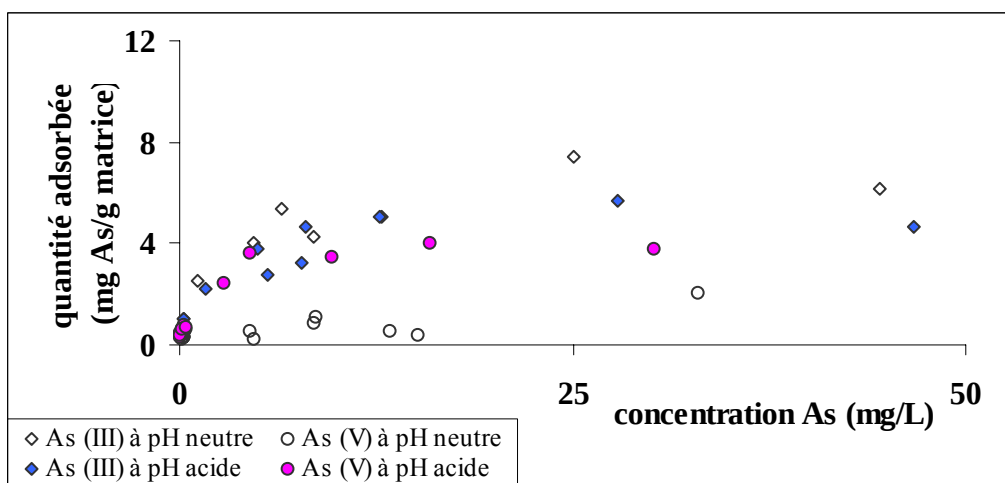


Figure 44 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) à pH acide et neutre sur Montm-Ti_xH_y.

Les Tableaux 7a, 7b, 7c et 7d présentent les capacités d'adsorption directes de chaque matrice ainsi qu'un rappel des résultats obtenus précédemment. Les modélisations donnant des corrélations médiocres, nous avons choisi de ne considérer que les capacités maximales d'adsorption directes.

Tableaux 7a, 7b, 7c et 7d : pH du milieu, pH_{zpt} , charge de surface et capacité d'adsorption maximale directe de chaque matrice vis-à-vis des arsénites et arsénates.

a			
HFO			
	pH considéré	acide ($pH < 4$)	7
	pH_{zpt}	5,0	
As(III)	charge de surface du solide	+	-
	Spéciation	H_3AsO_3	H_3AsO_3
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	$30,1 \pm 0,9$	$16,8 \pm 0,5$
As(V)	charge de surface du solide	+	-
	Spéciation	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	20 ± 1	$8,3 \pm 0,4$
b			
Goethite			
	pH considéré	acide ($pH < 4$)	8
	pH_{zpt}	6,7	
As(III)	charge de surface du solide	+	-
	Spéciation	H_3AsO_3	H_3AsO_3
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	$19,6 \pm 0,6$	$20,2 \pm 0,6$
As(V)	charge de surface du solide	+	-
	Spéciation	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	19 ± 1	$9,4 \pm 0,5$
c			
Montm-$Fe_x(OH)_y$			
	pH considéré	acide ($pH < 4$)	6
	pH_{zpt}	non déterminé	
As(III)	charge de surface du solide	-	-
	Spéciation	H_3AsO_3	H_3AsO_3
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	$7,1 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,2$
As(V)	charge de surface du solide	-	-
	Spéciation	$H_2AsO_4^-$	$H_2AsO_4^-$
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	$7,5 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2$

d	Montm-Ti_xH_y		
	pH considéré	acide (pH < 4)	6
	pH _{zpt}	non déterminé	
As(III)	charge de surface du solide	-	-
	Spéciation	H ₃ AsO ₃	H ₃ AsO ₃
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	5,6 ± 0,1	6,4 ± 0,2
As(V)	charge de surface du solide	-	-
	Spéciation	H ₂ AsO ₄ ⁻	H ₂ AsO ₄ ⁻
	capacité maximale directe (mg As/g solide)	3,8 ± 0,2	0,95 ± 0,05

Les deux argiles pontées (Tableaux **c** et **d**) n'ont pas les mêmes capacités maximales d'adsorption. Cependant, sur les 2 supports, les capacités maximales d'adsorption pour As(III) à pH acide et neutre, et pour As(V) à pH acide sont du même ordre de grandeur, aux incertitudes près. L'adsorption de As(V) à pH neutre est toujours la plus faible.

Il y a peu d'influence du pH sur la capacité maximale d'adsorption de As(III), par contre, le pH influe sur la capacité maximale d'adsorption de As(V). Les charges de surface et les espèces de l'arsenic(III) et/ou (V) peuvent expliquer ces variations de capacités maximales d'adsorption.

Pour HFO, à pH acide et à pH neutre, la capacité maximale d'adsorption vis-à-vis de As(III) est toujours plus forte que celle vis-à-vis de As(V). Ceci est expliqué par la combinaison des charges de surface et la nature anionique d'As(V). Pour la goethite, on obtient le même résultat. En ce qui concerne les argiles pontées, à pH acide, on a des adsorptions proches pour As(III) et As(V); et à pH neutre, As(III) s'adsorbe plus que As(V). L'argile pontée au fer adsorbe toujours plus que celle pontée au titane.

Cependant, les résultats obtenus pour la goethite (même capacité d'adsorption vis-à-vis de H₃AsO₃ alors que la charge de surface change de signe), et pour les argiles pontées (capacité différente vis-à-vis de H₃AsO₃ pour la même charge de surface) prouvent que le mécanisme d'adsorption n'est pas contrôlé uniquement par des mécanismes électrostatiques ou les interactions molécule-surface.

De façon générale, les (oxy)hydroxydes de fer adsorbent mieux que les argiles pontées, quel que soit le degré d'oxydation de l'arsenic.

Il est à noter que les capacités maximales sont plus fortes lorsque le pH est fixé en début d'expérience, particulièrement pour les (oxy)hydroxydes de fer.

La suite des expériences d'adsorption met en jeu uniquement HFO et l'argile pontée au fer. L'adsorption de As(III) et As(V) est réalisée à pH proche de la neutralité, dans les mêmes conditions que celles vues précédemment c'est à dire un pH réactionnel voisin de 6 pour Montm-Fe_x(OH)_y et voisin de 7 pour HFO. Ce milieu est rendu plus complexe par la présence d'anions présents majoritairement dans les eaux typiques des régions granitiques. Cette

approche nous permet d'appréhender les phénomènes de compétition se produisant dans le milieu naturel.

II.3.5. Isothermes d'adsorption en présence d'oxyanions compétiteurs

II.3.5.1. En présence de silicate

La compétition des ions silicate avec l'arsenic a été étudiée sur l'argile pontée au fer et sur HFO à pH neutre pour une concentration en silicate de 10 mg/L (soit 0,17 mM) valeur choisie à partir d'analyses d'eaux naturelles. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes (Figure 45 à Figure 48, la taille des symboles correspond à l'incertitude expérimentale). Le temps d'équilibre est pris égal à 4 heures, la concentration en solide de 1,6 g/L.

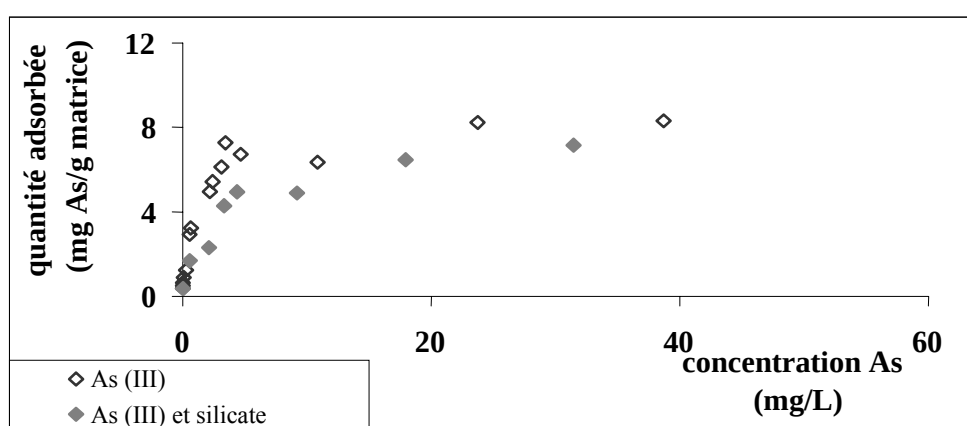


Figure 45 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de silicate (10 mg/L), à un pH de 6,0 ± 0,1.

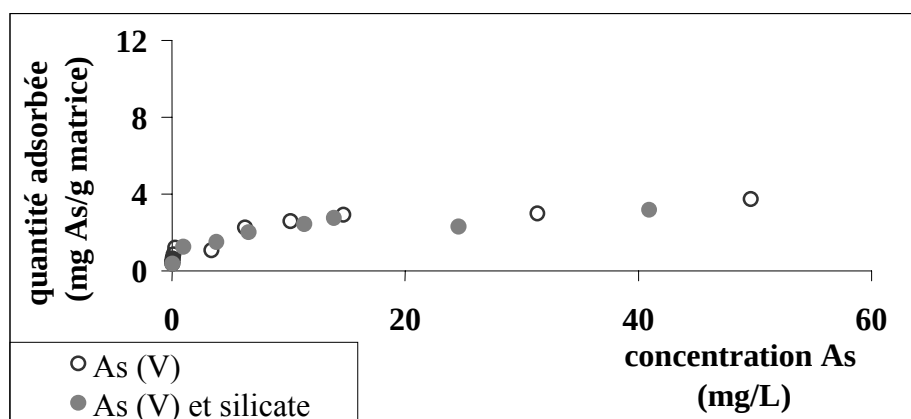


Figure 46 : Comparaison de l'adsorption de As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de silicate (10 mg/L), à un pH de 6,0 ± 0,1.

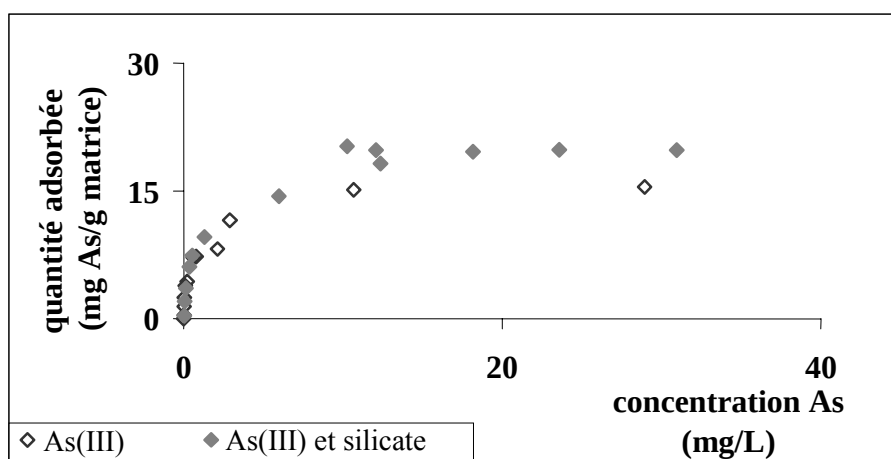


Figure 47 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur HFO en présence ou non de silicate (10 mg/L), à un pH de $7,0 \pm 0,1$.

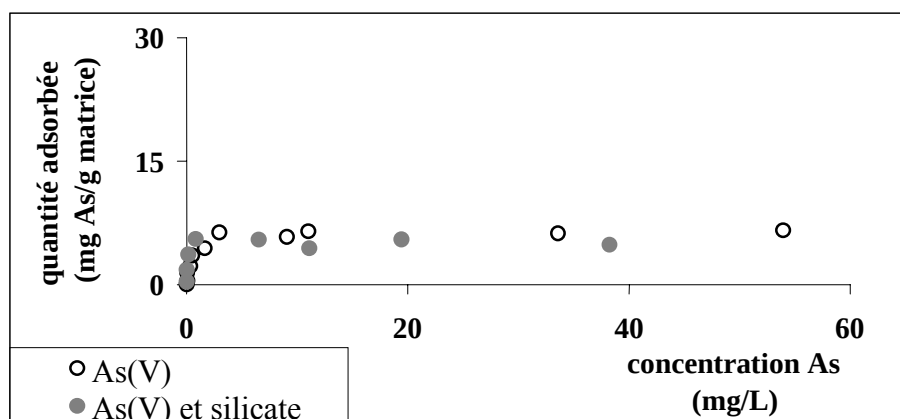


Figure 48 : Comparaison de l'adsorption de As(V) sur HFO en présence ou non de silicate (10 mg/L), à un pH de $7,0 \pm 0,1$.

Les capacités maximales d'adsorption, en présence ou non de silicate, sont rassemblées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Capacités maximales d'adsorption à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arsénates en présence de silicate (10 mg/L) sur les 2 matrices considérées.

	Montm-Fe _x (OH) _y	
	capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)	
	arsenic seul	en présence de silicate
As(III)	$7,9 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,2$
As(V)	$3,8 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,1$

	HFO	
	capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)	
	arsenic seul	en présence de silicate
As(III)	$16,8 \pm 0,5$	$17,7 \pm 0,8$
As(V)	$8 \pm 0,4$	$6,1 \pm 0,1$

Sur l'argile pontée au fer, on constate un faible effet de compétition des silicates sur l'adsorption de As(III) et de As(V). Ceci rejoint les résultats obtenus sur une zéolithe (Xu *et al.*, 2000).

En ce qui concerne HFO, les silicates diminuent l'adsorption de As(V). Ceci est expliqué par des effets compétitifs entre silicates et arsénates et par la neutralisation de la charge de surface, ce qui augmente la répulsion électrostatique entre As(V) et la surface. Ces résultats sont en accord avec ceux de Meng *et al.* (2000, 2002), de Davis *et al.* (2001) et de Swedlund et Webster (1999).

II.3.5.2. En présence de sulfate

La compétition des ions sulfate avec l'arsenic a été estimée sur l'argile pontée au fer et sur HFO à pH neutre pour une concentration en sulfate de 50 mg/L (soit 0,52 mM) qui est la concentration la plus élevée rencontrée dans les eaux étudiées. Deux types de solutions ont été utilisées : sulfate de sodium et sulfate de calcium de façon à étudier l'influence des contre-ions sur la compétition. Les figures suivantes (Figure 49 à Figure 52) présentent les isothermes obtenues.

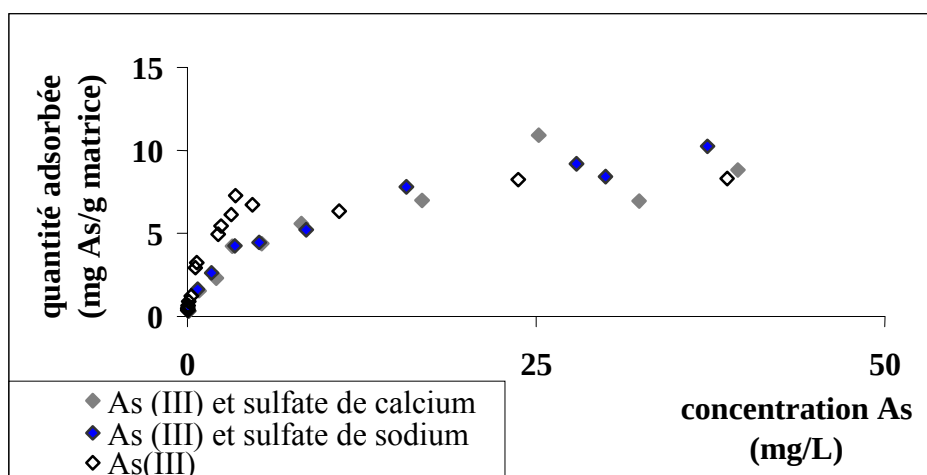


Figure 49 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de sulfate (50 mg/L), à pH de $6,0 \pm 0,1$.

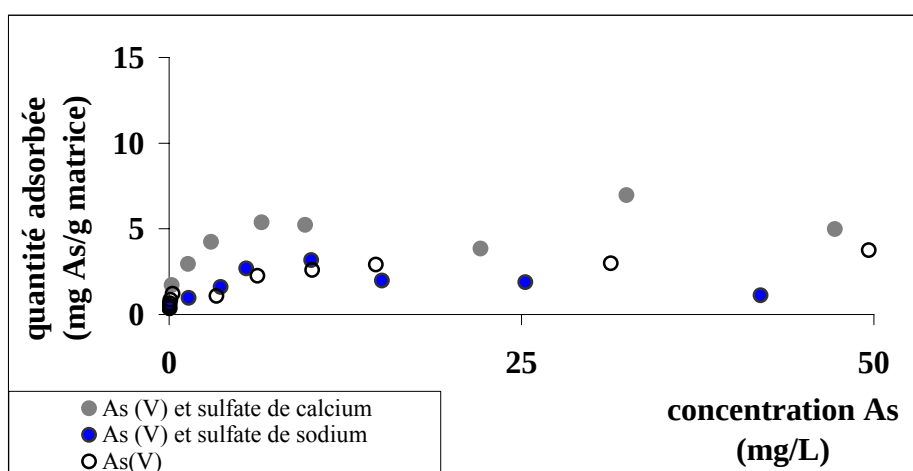


Figure 50 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de sulfate(50 mg/L), à pH de $6,0 \pm 0,1$.

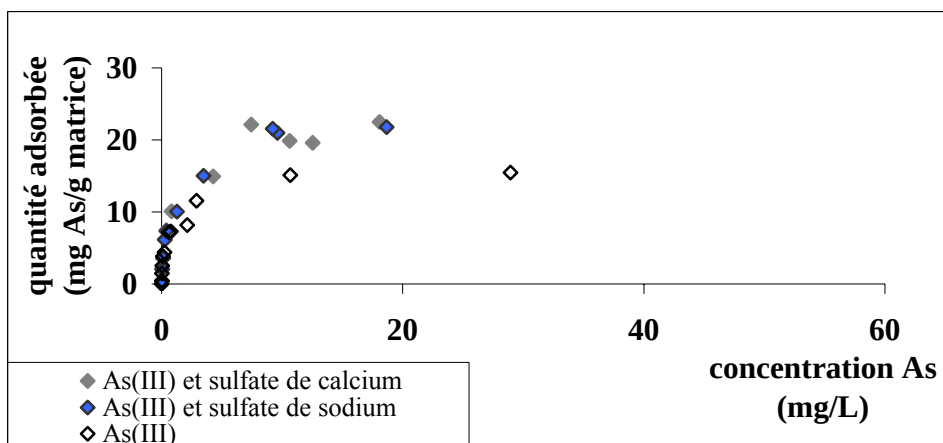


Figure 51 : Comparaison de l'adsorption d'As(III) sur HFO en présence ou non de sulfate (50 mg/L), à pH de $7,0 \pm 0,1$.

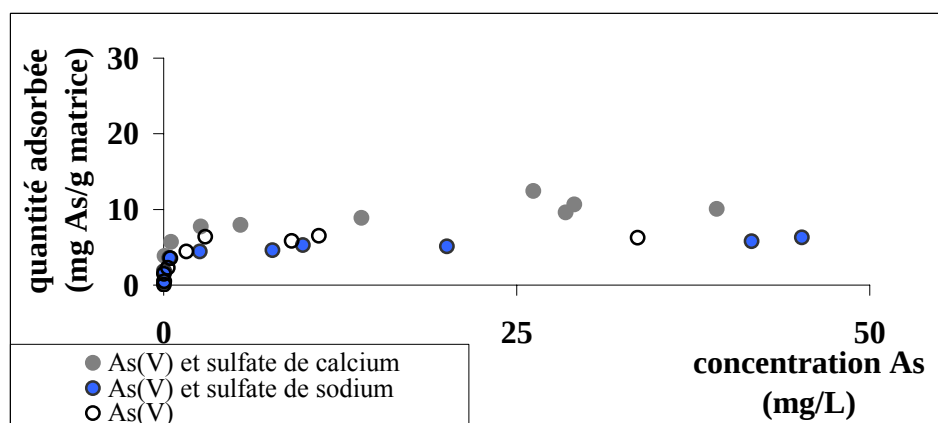


Figure 52 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur HFO en présence ou non de sulfate (50 mg/L), à pH de $7,0 \pm 0,1$.

Les capacités maximales d'adsorption, en présence ou non de sulfate, sont rassemblées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Capacités maximales d'adsorption, à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arséniate en présence de sulfate (50 mg/L) sur les 2 matrices considérées.

Montm-Fe_x(OH)_y			
capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)			
	arsenic seul	en présence de sulfate de sodium	en présence de sulfate de calcium
As(III)	$7,9 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,3$
As(V)	$3,8 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,3$

HFO			
capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)			
	arsenic seul	en présence de sulfate de sodium	en présence de sulfate de calcium
As(III)	$16,8 \pm 0,5$	$20,4 \pm 0,6$	$20,5 \pm 0,6$
As(V)	$8,3 \pm 0,4$	$5,7 \pm 0,2$	$10,2 \pm 0,5$

Les tendances d'adsorption sont similaires pour les 2 supports. Ainsi, il y a peu d'effet des ions sulfate (quelle que soit la forme de l'ajout) sur l'adsorption d'As(III) sur Montm-Fe_x(OH)_y. La présence de SO₄²⁻, quelle que soit sa forme, favorise légèrement l'adsorption d'As(III) sur HFO. Par contre, l'adsorption d'As(V) dépend de la forme sous laquelle sont ajoutés les ions sulfate : effet de compétition avec le sulfate de sodium, effet d'exaltation avec le sulfate de calcium.

Cette exaltation pourrait s'expliquer par l'immobilisation de l'arsenic au sein d'un précipité de calcium. Cependant, la structure du précipité dépend du pH de la solution (Bothe et Brown, 1999) : ainsi, pour des pH > 11, la précipitation de Ca₃(AsO₄)₂·32/3H₂O a lieu, et celle-ci est efficace pour immobiliser l'arsenic; pour 7 < pH < 11, Ca₃(AsO₄)₂·41/4H₂O précipite, mais cet hydrate n'est pas un piège efficace (Bothe et Brown, 1999). Il faudrait donc se placer à des pH très basiques pour avoir une précipitation de l'arséniate de calcium entraînant une diminution notable de la concentration en arsenic par immobilisation au sein de ce précipité (Sadiq, 1997). Dans notre cas, ce mécanisme de précipitation n'intervient pas. Les variations de capacités maximales d'adsorption sont donc expliquées par un autre mécanisme que ce phénomène.

Par ailleurs, les interactions coulombiennes pourraient également justifier une variation d'adsorption. En effet, l'ajout de calcium contribue à la neutralisation des charges de surface négatives, et donc, diminue la répulsion électrostatique entre le solide et les espèces de l'arsenic, ce qui pourrait favoriser l'adsorption (Wilkie et Hering, 1996; Meng *et al.*, 2000).

Enfin, dans nos conditions opératoires, la présence de ponts calciques est envisageable. De tels phénomènes peuvent piéger l'arsenic, entraînant ainsi une diminution de la concentration en arsenic en solution et donc augmenter faussement l'adsorption.

II.3.5.3. En présence de phosphate

L'influence des phosphates sur l'adsorption de l'arsenic sur les (oxy)hydroxydes étant amplement décrite dans la littérature (Driehaus *et al.*, 1998; Su et Puls, 2001b; Grafe *et al.*, 2001; Meng *et al.*, 2002), nous avons étudié seulement la compétition des ions phosphate avec l'arsenic sur l'argile pontée au fer à pH neutre pour une concentration en phosphate de 40 µg/L (soit 0,42 µM) qui est la concentration moyenne relevée dans les analyses d'eaux étudiées (Figure 53 et Figure 54).

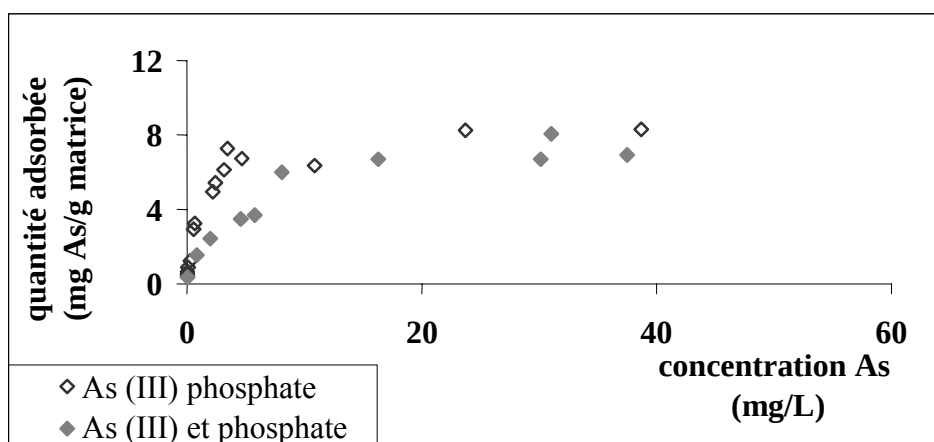


Figure 53 : Comparaison de l'adsorption d'As(III) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de phosphate (40 µg/L), à pH de 6,0 ± 0,1.

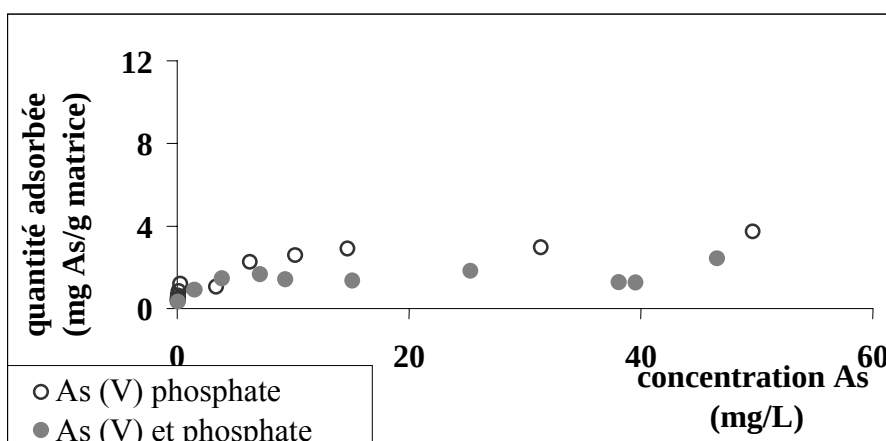


Figure 54 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y en présence ou non de phosphate (40 µg/L), à pH de 6,0 ± 0,1.

Les capacités maximales d'adsorption, en présence ou non de phosphate, sont rassemblées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Capacités maximales d'adsorption, à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arsénates en présence de phosphate (40 µg/L) sur Montm-Fe_x(OH)_y.

	Montm-Fe _x (OH) _y	
	capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)	
	arsenic seul	en présence de phosphate
As(III)	7,9 ± 0,2	7,7 ± 0,2
As(V)	3,8 ± 0,2	2,7 ± 0,1

On constate qu'il n'y a que peu d'influence des phosphates sur l'adsorption d'arsenic(III) par l'argile pontée au fer; leur présence entraîne une diminution de l'adsorption d'arsenic(V). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur les oxydes de fer par Driehaus *et al.* (1998).

II.3.6. Discussion

Les résultats d'adsorption obtenus en présence de silicate, sulfate ou phosphate sont rassemblés et comparés (Tableau 11 et Tableau 12).

Tableau 11 : Récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus pour As(III) et As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y à un pH voisin de 6 en présence d'oxyanions compétiteurs.

	Montm-Fe _x (OH) _y				
	capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)				
	arsenic seul	en présence de phosphate	en présence de silicate	en présence de sulfate de sodium	en présence de sulfate de calcium
As(III)	7,9 ± 0,2	7,7 ± 0,2	7,1 ± 0,2	8,3 ± 0,3	8,5 ± 0,3
As(V)	3,8 ± 0,2	2,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	6,1 ± 0,3

Tableau 12 : Récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus pour As(III) et As(V) sur HFO à un pH voisin de 7 en présence d'oxyanions compétiteurs.

	HFO			
	capacité maximale d'adsorption (mg As/g solide)			
	arsenic seul	en présence de silicate	en présence de sulfate de sodium	en présence de sulfate de calcium
As(III)	16,8 ± 0,5	17,7 ± 0,8	20,4 ± 0,6	20,5 ± 0,6
As(V)	8,3 ± 0,4	6,1 ± 0,1	5,7 ± 0,2	10,2 ± 0,5

Les oxyanions compétiteurs étudiés (silicate et sulfate avec différents contre-ions) n'ont que peu d'effet sur l'adsorption d'As(III), aussi bien sur HFO que sur l'argile pontée au fer. Ceci rejoint les résultats de Xu *et al.* (2000), Driehaus *et al.* (1998), Su et Puls (2001b), Grafe *et al.* (2001) et Meng *et al.* (2002).

Par contre, les silicates, les phosphates et le sulfate de sodium ont un effet de compétition croissant avec As(V) sur les 2 supports considérés, en accord avec la littérature (Meng *et al.*, 2000 et 2002; Davis *et al.*, 2001). Le sulfate de calcium quant à lui, semble provoquer une exaltation de l'adsorption d'As(V) sur HFO et sur l'argile pontée au fer, probablement par la neutralisation des charges de surface négatives, et donc une diminution de la répulsion électrostatique entre le solide et les espèces de l'arsenic (Bothe et Brown, 1999; Wilkie et Hering, 1996; Meng *et al.*, 2000). La présence de ponts calciques piégeant l'arsenic est aussi envisageable.

De façon générale, les (oxy)hydroxydes de fer adsorbent mieux l'arsenic que les argiles pontées, quel que soit le degré d'oxydation de l'arsenic.

D'autres auteurs ont étudié un autre type d'argile, une kaolinite, argile à deux couches (octaédrique-tétraédrique) au lieu de trois dans le cas de la montmorillonite, et ont montré que l'adsorption dépend de la structure de ces solides. En effet, l'adsorption est de 0,075 mg As(V)/g kaolinite, à pH 7 (Saada *et al.*, 2003).

De nombreuses études portent sur l'adsorption de l'arsenic sur des zéolites. La structure d'une zéolite consiste en un réseau tri-dimensionnel de tétraèdres SiO₄ et AlO₄. Les ions aluminium sont assez petits pour occuper la position centrale du tétraèdre formé par 4 atomes d'oxygène, et le remplacement isomorphique d'Al³⁺ par Si⁴⁺ entraîne un déficit de charge dans le réseau. Ce déficit est contrebalancé par les cations échangeables (sodium, potassium et calcium). Ces contre-ions ne représentent aucun risque de toxicité et peuvent être facilement échangés. Ces considérations structurales sont observées aussi pour les montmorillonites. Deux mécanismes de diffusion intra-particulaires sont mis en jeu lors de l'adsorption : diffusion dans le volume de pore et diffusion le long des surfaces de pores (Meshko *et al.*, 2001), la diffusion dans le volume de pore étant le facteur limitant (Yadava *et al.*, 1988). Le mécanisme d'élimination est basé sur l'échange d'ions et l'adsorption (Curkovic *et al.*, 1997). Les résultats observés dans notre étude sur les argiles pontées rejoignent de nombreux résultats de la littérature : ainsi, l'adsorption de l'arsenic en fonction du pH fait apparaître une adsorption d'As(III) maximale entre pH 6 et 9,5 (Manning et Goldberg, 1997b; Xu *et al.*, 2002; Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001b). De plus, l'addition de sulfate n'affecte pas l'adsorption de l'arsenic(III) (Xu *et al.*, 2000 et 2002).

En ce qui concerne l'adsorption d'As(III), plusieurs études mettent en évidence son oxydation en As(V) sur de nombreux supports. Ainsi, la désorption d'arsenic de la surface de montmorillonites a révélé que l'oxydation d'As(III) a lieu à la surface des argiles et entraîne la

formation de quantité mesurable d'As(V) lié à la surface (Yadava *et al.*, 1988; Lin et Puls, 2000). De même, l'étude de l'adsorption d'As(III) sur différentes zéolites a montré que la concentration en As(III) diminue mais qu'il y a formation d'As(V) rapidement sorbé (Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001b), cependant, cette oxydation n'est pas totale et les 2 espèces sont retenues sur la surface de la zéolite.

A la surface des hydroxydes de fer, l'oxydation d'As(III) a aussi été mise en évidence (Wilkie et Hering, 1996). De plus, Sun et Doner (1998) estiment que 20% de l'As(III) adsorbé sur la goethite est oxydé en As(V) sous 20 jours. Le processus pourrait se décomposer en plusieurs étapes : (i) adsorption/désorption d'As(III) sur la goethite, (ii) oxydation d'As(III) en As(V) dans la solution et sur la surface de la goethite, (iii) adsorption/désorption d'As(V) sur la goethite. Cette oxydation en solution peut être due à la présence de Fe(III). L'oxydation par l'oxygène de l'air est également possible en milieu basique (Sun et Doner, 1998).

Depuis ces dernières années, un effort considérable est réalisé pour développer des méthodes permettant d'atteindre une faible concentration d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine. Pour de petites unités de traitement, l'adsorption semble la technique la plus prometteuse.

Dans le but d'intégrer ce procédé d'adsorption dans une filière de traitement, les capacités de désorption et de ré-adsorption représentent un paramètre déterminant dans le choix de supports efficaces.

II.3.7. Etude de la désorption et de la ré-adsorption

Cette étude porte sur les deux argiles pontées au fer et au titane, et les (oxy)hydroxydes de fer, cependant, seuls les résultats sur l'argile pontée au fer sont présentés.

La désorption peut se faire à l'aide d'une solution d'HCl 1M (Elizalde-Gonzalez, 2001a et b) ou de phosphate (NaH_2PO_4 : Su et Puls, 2001a; mélange 50:50 KH_2PO_4 : K_2HPO_4 : Manning et Goldberg, 1997b). Dans notre cas, le traitement avec HCl semble le plus indiqué compte tenu de l'affinité très proche des ions phosphate et arséniate. Cependant, on peut s'attendre à ce que les (oxy)hydroxydes de fer soient gravement endommagés durant un tel traitement.

L'efficacité de la désorption est différente selon la nature des argiles pontées. Celle pontée au fer montre une capacité de désorption supérieure ou égale à 95% vis-à-vis des arsénates, d'environ 80% vis-à-vis des arsénites (Figure 55 et Figure 56). L'argile pontée au titane montre une capacité de désorption voisine de 40% et 30% vis-à-vis des arsénates et arsénites respectivement. Ces tendances se retrouvent au cours de différents essais de répétabilité ($n > 5$). Les résultats relatifs à l'argile pontée au titane sont présentés en Annexe 2.

Une ré-adsorption a été testée sur l'argile pontée au fer, vis-à-vis de As(III) et As(V) à pH neutre et acide. Les résultats prouvent qu'une ré-adsorption est possible : < 50% pour l'As(III) quel que soit le pH, 75% et 95% de ré-adsorption pour l'As(V) à pH acide et neutre respectivement. Il y a donc toujours une sorption résiduelle. Cette diminution peut être due à la dégradation du support par le milieu acide, causant une diminution de sa surface spécifique (Altundogan *et al.*, 2002).

Il apparaît que seules les argiles pontées peuvent être régénérées, alors que les (oxy)hydroxydes de fer sont détruits durant cette opération. De plus, la capacité d'adsorption de $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ est aussi forte avant et après régénération pour As(V) à pH neutre, et reste supérieure à 50 % dans les autres cas.

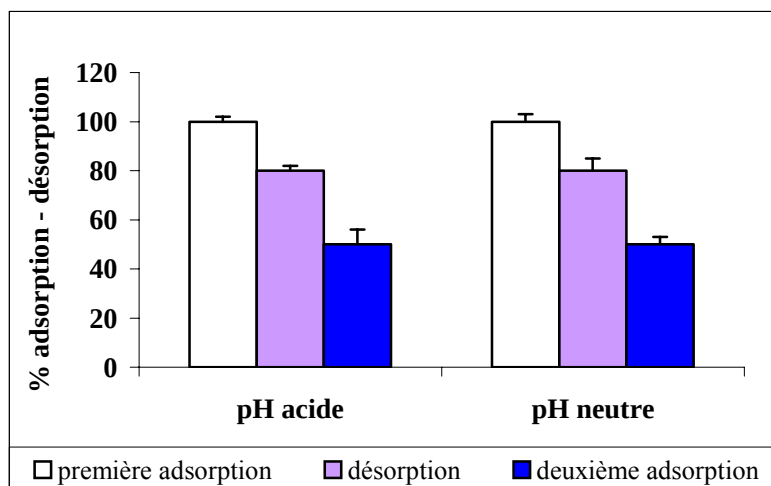


Figure 55 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(III) sur Montm-Fe_x(OH)_y à pH = 4,0 ± 0,1 et pH = 6,0 ± 0,1, C₀ = 80 mg/L, 1,6 g solide/L.

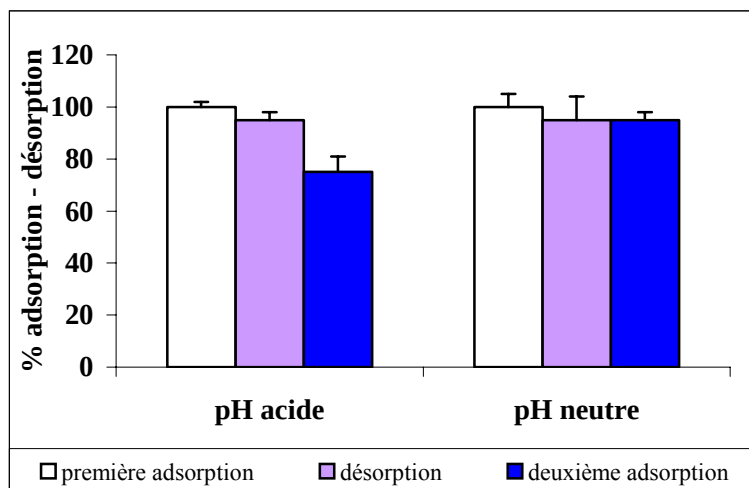


Figure 56 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y à pH = 4,0 ± 0,1 et pH = 6,0 ± 0,1, C₀ = 80 mg/L, 1,6 g solide/L.

Ces différents résultats recourent ceux issus des travaux d'Elizalde-Gonzalez *et al.* (2001b) : lors d'essais de désorption/ré-adsorption d'arsenic fixé sur une zéolithe, les auteurs trouvent une désorption d'arséniate de 100% suivie d'une ré-adsorption correspondant à 75% de la première adsorption.

Plusieurs études portant sur les argiles montrent que la désorption est souvent proche de 70% (Lin et Puls, 2000; Xu *et al.* 2002) et que lors d'une ré-adsorption, la quantité retenue est moins forte que lors du premier passage à cause d'un niveau de sorption résiduel (Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001b).

Notre étude (Lenoble *et al.*, 2002) a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de nouveaux supports pour l'adsorption (et donc l'élimination) de l'arsenic. Ces supports, issus de montmorillonite, ont été synthétisés et caractérisés au laboratoire. Leur synthèse est parfaitement définie, et consiste en 3 étapes principales : un remplacement de tous les cations échangeables par des ions sodium, la préparation de solutions pontantes et l'intercalation de piliers entre les feuillets de la structure de façon à créer un réseau microporeux favorable à l'adsorption. Dans notre cas, les piliers sont constitués de polycations de fer, de titane ou d'aluminium. Des (oxy)hydroxyde de fer ont aussi été étudiés.

Les divers essais d'adsorption/désorption réalisés sur ces différents solides ont fourni les principaux résultats suivants :

- l'équilibre de réaction est atteint dès 4 heures de temps de contact,
- l'élimination d'As(III) est optimale au-dessus de pH 6, celle d'As(V) pour des valeurs plus acides (pH < 5),
- l'argile pontée à l'aluminium est l'adsorbant le moins efficace,
- sans fixer le pH, les capacités d'adsorption sont moins fortes que lorsque le pH se situe entre 6 et 7,
- parmi les anions présents majoritairement dans des eaux issues de sols granitiques, PO_4^{3-} et SO_4^{2-} influent sur l'adsorption d'As(III) et d'As(V)
- seules les argiles pontées peuvent être régénérées, et dans le cas de l'argile pontée au fer, une ré-adsorption quasi équivalente à la première adsorption est obtenue.

Deux supports intéressants, HFO et l'argile pontée au fer, sont utilisables pour l'adsorption d'arsenic dissous dans des eaux typiques de sols granitiques, ayant une teneur en arsenic supérieure à la norme de potabilisation. Les résultats montrent que l'hydroxyde de fer amorphe présente la plus forte capacité d'adsorption à pH proche de 7 : 0,16 et 0,3 mmol As/g pour As(III) et As(V) respectivement; cependant, cette matrice ne peut être régénérée. L'argile pontée au fer a une capacité d'adsorption plus faible : 0,054 et 0,056 mmol As/g pour As(III) et As(V) respectivement. Ce support peut être régénéré et adsorber, lors d'une seconde adsorption, une quantité presque égale de polluant ce qui en fait une matrice intéressante.

Par ailleurs, ce support peut être privilégié dans le cadre de l'exploitation et la valorisation des ressources naturelles d'un pays en voie de développement.

III. Oxydation de l'arsenic(III)	82
Chapitre 1 : Oxydation par des réactifs classiques et mesure colorimétrique de l'arsenic(V) formé	82
III-1.1. Préliminaires	82
III-1.1.1. Rappels bibliographiques sur l'oxydation de As(III)	82
III-1.1.2. Rappels bibliographiques sur l'analyse colorimétrique de As(V)	83
III-1.1.3. Rapport stœchiométrique électronique	84
III-1.2. Matériels et méthodes	84
III-1.2.1. Réactifs	84
III-1.2.2. Caractérisation de MnO_2	85
III-1.2.2.a) Méthodologies	85
III-1.2.2.b) Caractérisation	85
III-1.2.3. Détermination colorimétrique de As(V)	87
III-1.2.4. Méthodes potentiométriques	87
III-1.2.5. Expériences d'oxydation	87
III-1.3. Résultats	88
III-1.3.1. Méthode colorimétrique	88
III-1.3.2. Oxydation de l'arsenic(III)	91
III-1.3.2.a) Par H_2O_2	91
III-1.3.2.b) Par NaOCl	92
III-1.3.2.c) Par FeCl_3	93
III-1.3.2.d) Par KMnO_4	94
III-1.3.2.e) Par $\text{MnO}_{2(s)}$	96
III-1.4. Discussion	97
Chapitre 2 : Oxydation et adsorption simultanées sur une résine chargée en $\text{MnO}_{2(s)}$	100
III-2.1. Matériels et méthodes	100
III-2.2. Préparation et caractérisation de la résine chargée en MnO_2 ("R-MnO_2")	101
III-2.2.1. Préparation et conditionnement	101
III-2.2.2. Caractérisation	102
III-2.3. Etude de l'adsorption de As(V) et As(III) sur R-MnO_2	104
III-2.3.1. Temps d'équilibre	104
III-2.3.2. Isothermes d'adsorption	105
III-2.3.3. Spéciation de l'arsenic résiduel	107
III-2.3.4. Comparaison avec l'adsorption de As(III) et As(V) sur d'autres résines	107
III-2.3.5. Mécanisme de rétention de As(III)	109
III-2.4. Etude de la désorption	112
III-2.5. Discussion	114

III. Oxydation de l'arsenic(III)

L'état d'oxydation de l'arsenic joue un rôle important puisqu'il a un impact sur la toxicité, les possibilités d'adsorption et la mobilité des espèces de l'arsenic dans le milieu aquatique. On sait que l'état réduit As(III) est l'espèce la plus toxique et la plus mobile. Dans les eaux naturelles, ce polluant est souvent présent sous les deux formes.

Nous venons de voir l'importance de la spéciation de l'arsenic sur les capacités maximales d'adsorption de différents solides. Lors des procédés usuels de traitement, l'élimination de As(III) n'est efficace que si celui-ci a été préalablement oxydé en As(V) (Borho et Wilderer, 1996).

Compte tenu de ces résultats, une étude de la capacité oxydante de différents réactifs couramment utilisés dans les procédés de traitement a été menée.

Puis, nous avons développé un nouveau support solide, une résine polystyrène chargée en dioxyde de manganèse, qui nous a permis de réaliser simultanément l'oxydation de As(III) et l'adsorption de As(V) (initial et/ou formé).

Ces travaux font l'objet de ce chapitre.

Chapitre 1 : Oxydation par des réactifs classiques et mesure colorimétrique de l'arsenic(V) formé

L'ensemble de ce travail est destiné à être appliqué à des unités de production d'eau potable de faibles débits ($< 10 \text{ m}^3/\text{h}$) comme celles rencontrées dans les zones à habitat dispersé. L'oxydation doit donc être réalisée de façon simple, rapide et efficace, et une méthode de détermination des arsénates facile et fiable doit être mise en place. Les eaux ciblées issues de zones granitiques sont peu minéralisées et peuvent contenir une concentration maximale en silicate, sulfate et phosphate de 10, 35 et 0,04 mg/L respectivement, et des concentrations en arsenic total jusqu'à 0,75 mg/L (Roussel *et al.*, 2000).

Dans cette étude, 5 oxydants industriels parmi les plus courants (H_2O_2 , NaOCl, FeCl_3 , KMnO_4 et $\text{MnO}_{2(s)}$) ont été testés pour leur capacité à oxyder As(III). Leurs performances sont appréciées par titrages potentiométriques et/ou par un dosage colorimétrique de As(V) développé à partir de la norme ISO 6878-1:1986 pour la mesure des orthophosphates.

III-1.1. Préliminaires

III-1.1.1. Rappels bibliographiques sur l'oxydation de As(III)

Compte tenu de l'importance de la pollution arsénée, de nombreuses études ont porté sur l'oxydation de l'arsenic(III) en arsenic(V), moins toxique, et spécialement avec des oxydants simples (Hug *et al.*, 2001; McMullin *et al.*, 1995; Kim et Nriagu, 2000; Tozawa et Nishimura, 1984). Dans ces études, seuls le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'ozone sont comparés. L'ozone est un oxydant très intéressant mais difficile à mettre en place dans le cas de petites unités de traitement des eaux (Kim et Nriagu, 2000). Aussi il paraît judicieux de pouvoir travailler avec un plus large panel de réactifs utilisés couramment, tels que H_2O_2 (Teixeira *et al.*, 1990; Pettine *et al.*, 1999; Molnar *et al.*, 1994), NaOCl (McMullin *et al.*, 1995; Torrens et Salerno, 1995), FeCl_3 (Meng *et al.*, 2000 et 2002; Brewster et Lashinger, 1992) et KMnO_4 (Chiu et Hering, 2000; Subramanian *et al.*, 1997).

Concernant H_2O_2 , Teixeira *et al.* (1990) ont montré qu'un excès de 100% était nécessaire pour oxyder une solution de As(III) $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ soit 200 ppm; et que plus la concentration en As(III) était faible, plus cet excès était important. De plus, l'oxydation est plus efficace pour des valeurs de pH basiques, les formes anioniques de l'arsénite étant plus réactives que les formes

neutres (Molnar *et al.*, 1994). Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'oxydation par H_2O_2 devait être menée à pH élevé ou à des températures élevées si le pH était bas, mais que la vitesse de cette réaction restait assez faible (Tozawa et Nishimura, 1984; Pettine *et al.*, 1999).

NaOCl peut être utilisé dans l'étape de pré-oxydation des installations de production d'eau potable si la teneur en matière organique de l'eau à traiter est faible (Torrens et Salerno, 1995), ce qui est le cas des eaux souterraines. McMullin *et al.* (1995) ont montré que cet oxydant entraîne l'oxydation complète de l'arsenic(III).

Les coagulants à base de fer(III) sont souvent étudiés puisqu'ils sont plus efficaces que ceux à base d'aluminium (voir I.3.2.). FeCl_3 semble être l'oxydant le plus efficace, même si son utilisation entraîne une production de boues polluées et non revalorisables (Meng *et al.*, 2000 et 2002), et si la présence de certains ions (sulfates, chlorures ou nitrates) diminue son action.

L'oxydation de As(III) par KMnO_4 est indépendante du pH et ne suit pas la stœchiométrie (Lauf et Waer, 1993).

III-1.1.2. Rappels bibliographiques sur l'analyse colorimétrique de As(V)

Les propriétés des phosphates et des arsénates étant très similaires, le dosage des arsénates par formation d'un complexe proche du complexe antimonyl-phosphomolybdate est envisageable. Ce complexe est réduit à l'aide d'acide ascorbique, donnant une espèce bleue dont l'absorbance est liée à la concentration en orthophosphate (norme AFNOR NFT 90-023 basée sur la norme ISO 6878-1:1986, Afnor 1997a). Les arsénates donnent une coloration similaire à celle produite par les orthophosphates, mais avec une cinétique plus lente. Connue depuis longtemps, cette réaction "céruléomolybdique" (Duval, 1969 et références citées) a notamment été appliquée à la détermination simultanée des arsénites, arsénates et phosphates dans l'eau de mer (Johnson et Pilon, 1972). Une étude a prouvé que l'absorbance due aux phosphates augmentait en présence d'arséniate (Blomqvist *et al.*, 1993). Bogdanova (1984) a appliqué cette méthode de dosage aux arsénates en utilisant l'hydrazine au lieu d'acide ascorbique, l'absorbance, indépendante de la température, étant mesurée à 840 nm. Cependant, la formation du complexe étant très lente à température ambiante, un chauffage est nécessaire, sa durée et la température devant être constantes pour obtenir une bonne sensibilité de la méthode.

Une détermination simultanée des phosphates et arsénates a été mise au point (Pettersson et Karlberg, 1997) à l'aide d'une méthode spectrophotométrique à 2 longueurs d'onde. Cette méthode, basée sur le calcul matriciel, utilise les différences spectrales entre les complexes molybdate-phosphate et molybdate-arséniate. Ces auteurs ont remarqué que le phosphate semble être responsable de la réaction entre arséniate et réactifs puisque le développement de la couleur pour un mélange phosphate-arséniate est presque aussi rapide que pour les phosphates seuls. Le temps optimal de formation est 30 minutes. Une diminution de pH ou une variation de concentration de molybdate dans le réactif permet de réduire ce temps de développement au détriment de la stabilité des complexes formés car il semble y avoir une précipitation gênant la formation des complexes. La combinaison des spectres observés et des différences de cinétique de formation du complexe avec les phosphates et arsénates peut conduire à une modélisation permettant la détermination simultanée de ces composés au sein d'un échantillon.

Récemment, Dasgupta *et al.* (2002) ont présenté une méthode permettant l'analyse *in-situ* de l'arsenic à des concentrations comprises entre le ppm et le ppb. L'arsenic(III) est séparé de l'arsenic(V) et des phosphates par une résine échangeuse d'anions, puis oxydé avec KBrO_3 .

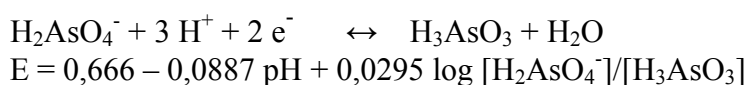
Ces auteurs remarquent cependant que l'optimisation de la formation du complexe à partir de l'arsénomolybdate n'est pas encore décrite.

III-1.1.3. Rapport stœchiométrique électronique

D'après les valeurs de pK_a correspondant à As(III) et As(V), les couples redox des espèces correspondant à l'arsenic s'écrivent (voir I.2.1.):

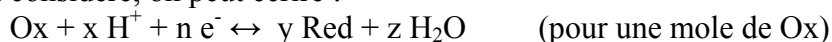


Lors des expériences réalisées dans cette étude, le pH étant généralement inférieur à 7, le couple redox considéré est le premier, la demi-équation d'oxydo-réduction est donc la suivante (Pourbaix, 1963) :



où E (en volts) est le potentiel redox calculé à 25°C selon l'équation de Nernst.

En ce qui concerne l'oxydant considéré, on peut écrire :



On définit le rapport stœchiométrique électronique relatif à l'arsenic et à l'oxydant par la relation suivante :

$$r = \frac{n \times [\text{Ox}] \times V_{\text{ox}}}{2 \times [\text{As}] \times V_{\text{As}}}$$

où n est le nombre d'électrons impliqués par le couple Ox/Red, [Ox] et V_{ox} sont respectivement la concentration molaire et le volume de la solution d'oxydant, [As] et V_{As} la concentration molaire et le volume de la solution d'As(III) utilisés lors du dosage rédox de As(III).

Ainsi, pour chaque oxydant testé on définit un rapport stœchiométrique électronique correspondant au nombre de moles d'électrons consommés par l'oxydant pour une mole d'électron fournie par As(III).

III-1.2. Matériels et méthodes

III-1.2.1. Réactifs

Les réactifs utilisés pour la détermination colorimétrique sont ceux préconisés par la norme standard ISO 6878-1:1986. Deux solutions séparées de 100 mL contenant respectivement $13,0 \pm 0,5$ g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (> 99%, Fluka) ou $0,35 \pm 0,05$ g de $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (> 99%, Aldrich) sont mélangées avec H_2SO_4 9M (98%, Prolabo) dans une fiole de 500 mL. Ce réactif (appelé réactif A) est stable pendant 2 mois s'il est stocké dans un flacon opaque. Une solution d'acide ascorbique à $10 \pm 0,5$ g/100 mL (> 99%, Aldrich) est préparée avant chaque utilisation.

Les solutions de silicate et de sulfate utilisées lors des expériences de développement du complexe arséno-molybdique sont préparées à partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (> 98%, Prolabo), de Na_2SO_4 (98%, Aldrich) ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (> 98%, Prolabo) dissous dans de l'eau ultra-pure.

Les sulfates ont été introduits de deux façons différentes afin d'observer l'influence des contre-ions sur le développement du complexe coloré.

Les oxydants utilisés sont des solutions de H_2O_2 (30%, Normapur, Prolabo), NaOCl (13%, Normapur, Prolabo), FeCl_3 (30%, Normapur, Prolabo) et KMnO_4 (> 99%, Fluka).

$\text{MnO}_{2(s)}$ est préparé selon le protocole utilisé par Davranche et Bollinger (2000). Un mélange de 187,5 mL de HCl 1M (Normapur, Prolabo) et 200 mL de KMnO_4 0,25M (> 99%, Fluka) est agité vigoureusement pendant 24 heures. Le précipité brun obtenu est filtré sur filtre Whatman (8 μm), lavé à l'eau ultra-pure et séché à une température n'excédant pas 40°C.

III-1.2.2. Caractérisation de $\text{MnO}_{2(s)}$

III-1.2.2.a) Méthodologies

Les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de $\text{MnO}_{2(s)}$ sont : la diffraction des rayons X, l'analyse BET, la microscopie électronique à balayage, la détermination de la charge de surface et l'analyse thermique ATD/ATG, présentées dans l'Annexe 1 "Méthodes physico-chimiques d'analyses des solides".

III-1.2.2.b) Caractérisation

Les résultats obtenus par les différentes méthodes utilisées sont rassemblés dans le Tableau 13 et Figure 57 à Figure 59.

Tableau 13 : Caractérisation du $\delta\text{-MnO}_2$ synthétisé.

Echantillon	Acidité de surface	SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		CEC (meq/100 g)	d (Å)	
	$\text{pH}_{\text{zpt}} = 3,6$	présente étude	référence	181	présente étude	référence (Mc Kenzie, 1989)
$\delta\text{-MnO}_2$	$\text{pK}_a^s = 6,3$	$3,78 \pm 0,03$	4,70 ⁽¹⁾ 4,0 ⁽²⁾		2,41 1,40	2,46 1,42

(1) : Nelson *et al.*, 2002

(2) : Prélôt *et al.*, 2002

Le diffractogramme montre le caractère amorphe du solide synthétisé (Figure 57). Les distances inter-réticulaires d pour le solide synthétisé sont similaires aux valeurs données par Mc Kenzie (1989), caractéristiques de la birnessite synthétique $\delta\text{-MnO}_2$: deux pics à $d = 2,41$ Å et à $d = 1,40$ Å.

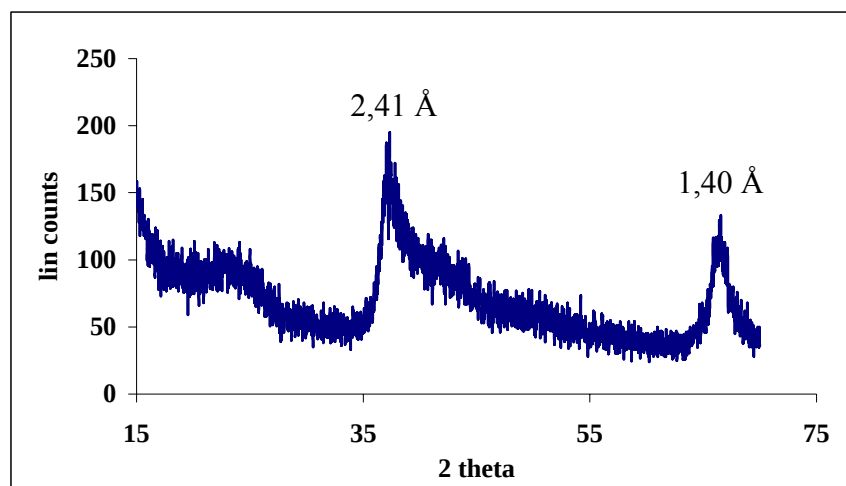


Figure 57 : Diffractogramme du $\delta\text{-MnO}_{2(s)}$ synthétisé, analyse entre 15 et 70°, pas de 0,020° et durée de pas de 6 secondes.

L'étude de la charge de surface indique que le pH_{zpt} est de $3,6 \pm 0,1$ (Figure 58). La détermination de la CEC (181 meq/100 g solide) permet de déterminer l'acidité de surface soit $\text{pK}_a^s = 6,3$.

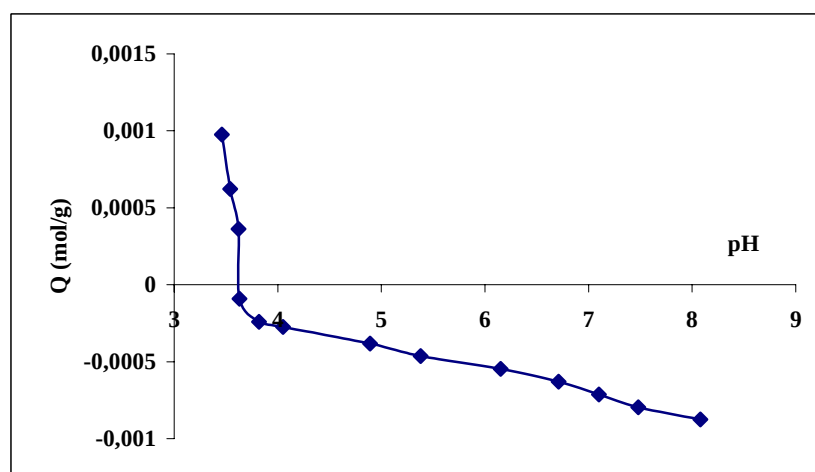
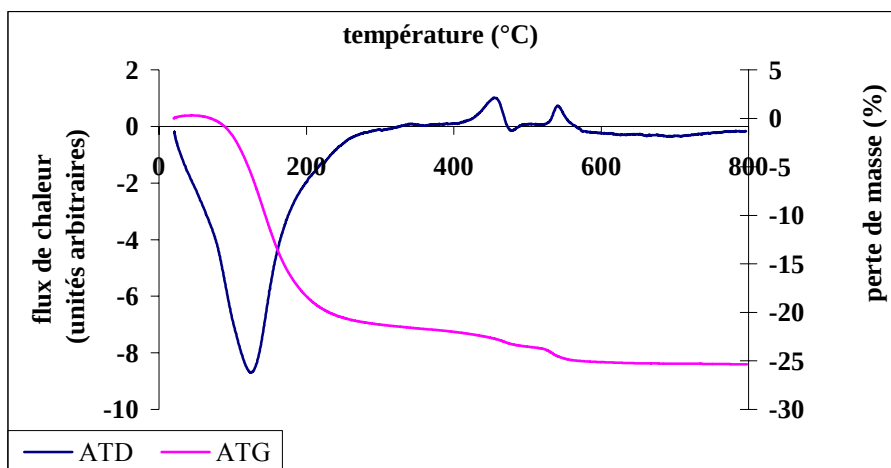


Figure 58 : Mesure de la charge de surface de $\delta\text{-MnO}_2$.

Les résultats obtenus pour les analyses ATD/ATG sont présentés dans la Figure 59. L'étude de la stabilité thermique montre que $\delta\text{-MnO}_2$ est stable jusqu'à 450 °C. La perte de masse correspondant à la déshydratation est de 24 % à 120 °C.

Figure 59 : ATD/ATG pour MnO_2 .

III-1.2.3. Détermination colorimétrique de As(V)

Selon le protocole normalisé (Afnor, 1997a), dans une fiole de 50 mL on place un volume d'échantillon de 40 mL, auquel on ajoute successivement 1 mL de la solution d'acide ascorbique et 2 mL du réactif A; le volume est ensuite complété avec de l'eau ultra-pure. Un blanc est préparé selon la même méthode en utilisant le volume approprié d'eau ultra-pure. Les analyses sont réalisées dans des cuves de 1 cm, dans la gamme 200 à 1100 nm à l'aide d'un spectromètre Agilent 8453-UV visible.

La formation du complexe est réalisée à température constante ($20 \pm 1^\circ\text{C}$). Le temps optimal de formation est déterminé pour une concentration en As(V) de 2.10^{-5} M (1,5 ppm). A intervalles de temps réguliers, la formation du complexe est déterminée par le suivi de l'absorbance. En parallèle, la longueur d'onde de détection la plus sensible est déterminée.

L'influence de différents paramètres sur le développement du complexe a été testée : développement à la lumière ou à l'obscurité, à différentes températures entre 5 et 50°C , en présence de silicates et de sulfates à des concentrations respectives de 10 et 35 mg/L, concentrations usuellement rencontrées dans les régions granitiques polluées par l'arsenic (Roussel *et al.*, 2000).

Enfin, la limite de détection de cette méthode a été déterminée, avec des cuves de 10 cm. Pour cela, la concentration en As(V) est progressivement diminuée et les mesures d'absorbance effectuées jusqu'à ce qu'un signal instable ou une absence de répétabilité soit obtenu.

III-1.2.4. Méthodes potentiométriques

Les dosages potentiométriques ont été effectués par un titrateur automatique Metrohm 716 DMS Titrino. Le mode de fonctionnement choisi est le mode DET (Dynamic Equivalent point Titration). Les paramètres utilisés ont été choisis comme suit : densité de points = 4, dérive du signal = 2 mV/min, température de dosage : $25 \pm 1^\circ\text{C}$ (utilisation d'un bain thermostaté). Une électrode de platine combinée à une référence Ag/AgCl (KCl 3M) Metrohm 6.0401.100(JF) est utilisée. La vérification de la réponse de l'électrode est réalisée avec trois solutions tampons redox (produits Schott Gerade) : 230, 470 et 640 mV/ Pt-Ag/AgCl.

III-1.2.5. Expériences d'oxydation

Les diverses expériences ont été menées avec des concentrations en As(III) de 10^{-5} et 10^{-6} M, correspondant aux concentrations environnementales, et des concentrations de 10^{-3} et 10^{-4} M

afin d'obtenir des résultats assez significatifs pour pouvoir discuter des efficacités respectives des différents oxydants.

Les expériences d'oxydation avec H_2O_2 et NaOCl sont menées avec une concentration en As(III) de 10^{-4} M.

L'oxydation avec FeCl_3 est effectuée avec des solutions de As(III) de concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} M. Les cations ferriques perturbant le développement de la couleur lors de la méthode colorimétrique pour une concentration supérieure à 10 mg/L (norme ISO 6878-1:1986), le suivi de l'oxydation par FeCl_3 est donc seulement effectué par potentiométrie.

L'oxydation par KMnO_4 a été réalisée par dosage potentiométrique et par colorimétrie. Pour ce dernier mode de dosage, les expériences ont été menées en 2 étapes : tout d'abord, détermination du temps de contact nécessaire à l'oxydation complète en se plaçant dans des conditions favorables (rapport stœchiométrique électronique égal à 1), puis, variation du rapport stœchiométrique et mesure, par colorimétrie, de la quantité de As(V) formé, en prenant comme durée de formation le temps de contact déterminé précédemment. Les différentes expériences menées lors de ces deux étapes ont été réalisées avec des solutions de As(III) de concentration 10^{-4} et 10^{-5} M et KMnO_4 à 10^{-4} M, et ont toutes été contrôlées par titration potentiométrique, détermination du volume à l'équivalence et calcul du rapport stœchiométrique électronique.

L'oxydation par $\text{MnO}_{2(s)}$ suit le même schéma que celui adopté pour l'étude de KMnO_4 .

III-1.3. Résultats

III-1.3.1. Méthode colorimétrique

L'étude du développement du complexe coloré montre que sa formation à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ est optimale en une heure (Figure 60). Cette durée optimale est choisie comme référence pour les expériences suivantes. La longueur d'onde la plus sensible se situe vers 870 nm. L'incertitude expérimentale sur l'absorbance, calculée par répliquations, est de 3%.

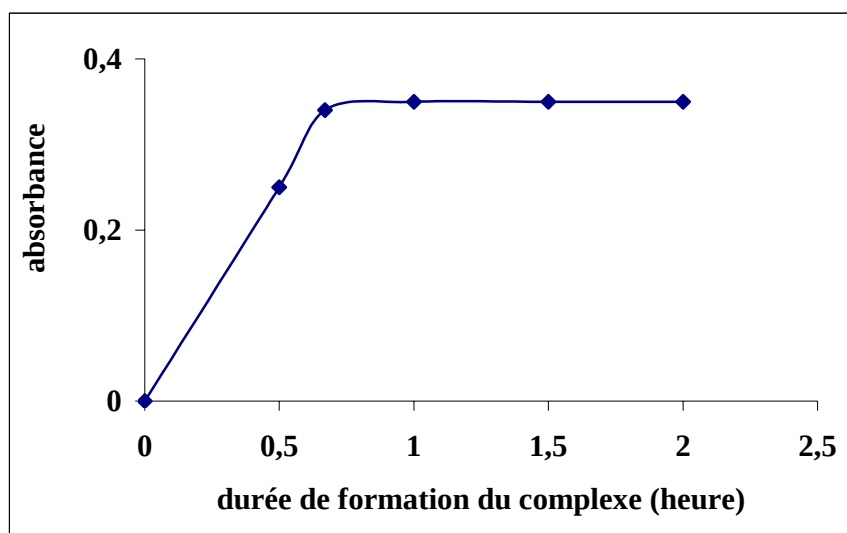


Figure 60 : Absorbances en fonction de la durée de formation du complexe arsénomolybdate testée, $[\text{As(V)}] = 2 \cdot 10^{-5}$ M, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $\lambda = 870$ nm.

La comparaison entre le développement de la couleur à l'obscurité et à la lumière met en évidence un léger effet inhibiteur de l'obscurité.

Dans un souci de simplification des expériences suivantes, le développement de la couleur se fera désormais à la lumière. Les résultats du développement du complexe coloré en fonction de la température sont présentés dans le Tableau 14.

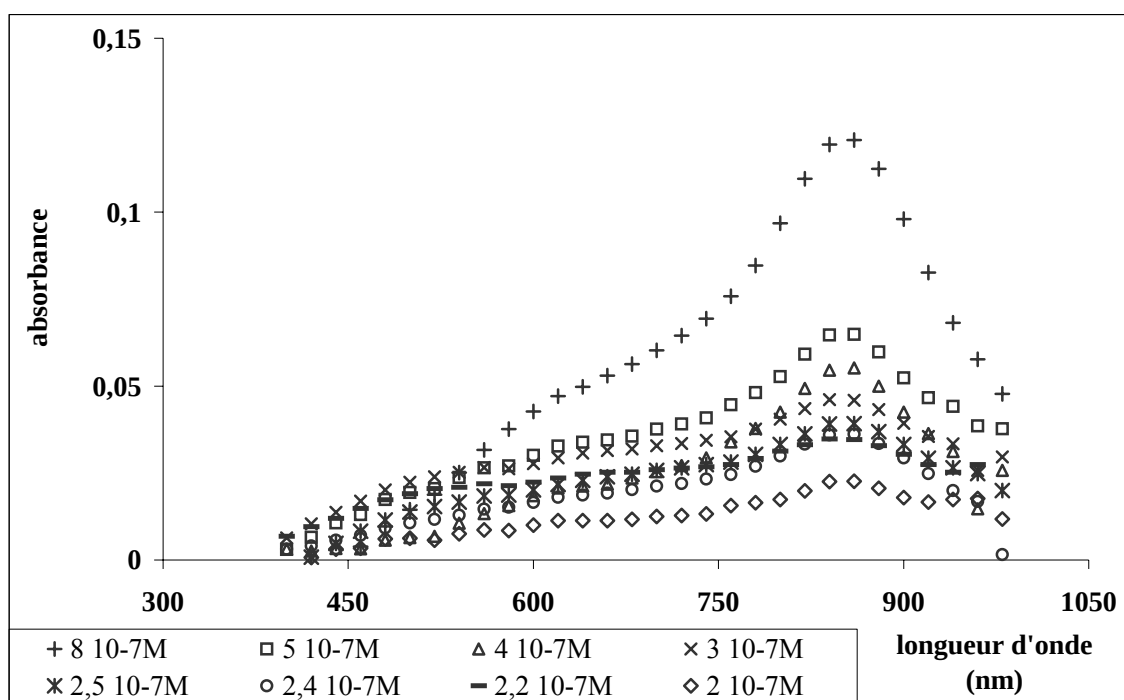
Tableau 14 : Formation du complexe à différentes températures pour $[\text{As(V)}] = 10^{-5} \text{ M}$.

Température (°C)	Durée optimale de formation	Longueur d'onde maximale (nm) (± 2)	Absorbance ($\pm 0,005$)
5	2 heures	870	0,165
10	1 heure 20 min	872	0,172
15	1 heure	870	0,165
20	1 heure	868	0,173
35	20 min	869	0,171
50	10 min	864	0,173

La vitesse de formation diminue avec la température mais au maximum de développement de la couleur, les absorbances sont similaires. Ceci rejoint les résultats obtenus pour les ions phosphate par Sjösten et Blomqvist (1997). Il y a peu de différences entre les résultats obtenus à 15 et 20°C, ce qui est en accord avec les travaux de Blomqvist *et al.* (1993).

Une série d'expérience a été menée à 90°C mais, à cette température, on constate que la formation du complexe est perturbée (changement de couleur qui se traduit par un décalage de la longueur d'onde de détection).

L'étude de la limite de détection (10 tests de répétabilité pour chaque concentration) montre que cette méthode est effective jusqu'à une concentration en arsenic de $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ou 20 µg/L, pour une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et après une durée de formation d'une heure (Figure 61). Cette valeur est certes au-dessus de la valeur standard pour les eaux destinées à la consommation humaine, cependant, cette analyse simple peut être utilisée en tant que mesure d'alerte.



Des oxyanions compétiteurs (silicate et sulfate) ont été testés à des concentrations similaires à celles rencontrées dans les eaux granitiques. Il n'y a pas d'influence de ces oxyanions sur le développement du complexe, les absorbances obtenues étant similaires (Tableau 15).

Tableau 15 : Influence des oxyanions compétiteurs sur la formation du complexe, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et durée de formation du complexe = 1 heure, pour $[\text{As(V)}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Echantillon	Absorbance ($\pm 0,02$) à $\lambda = 870 \text{ nm}$
Arsenic seul ($[\text{As(V)}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)	0,38
Arsenic et silicate ($[\text{SiO}_2] = 10 \text{ mg/L}$)	0,39
Arsenic et sulfate de sodium ($[\text{SO}_4] = 35 \text{ mg/L}$)	0,36
Arsenic et sulfate de calcium ($[\text{SO}_4] = 35 \text{ mg/L}$)	0,35

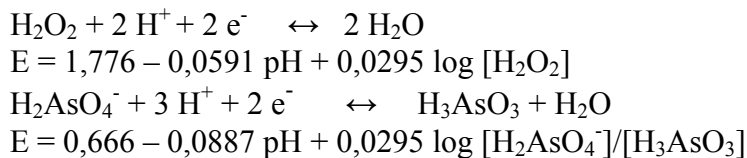
Ainsi, la méthode développée permet de mesurer de façon fiable une très faible concentration d'arséniate dans une eau pouvant contenir certains oxyanions compétiteurs (silicate et sulfate).

Il s'agit maintenant de trouver un oxydant adéquat, permettant l'oxydation rapide et totale de l'arsenic(III).

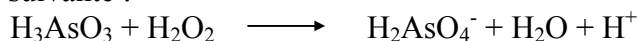
III-1.3.2. Oxydation de l'arsenic(III)

III-1.3.2.a) Par H_2O_2

L'oxydation met en jeu les équilibres et potentiels redox suivants, en V, calculés à 25 °C (Pourbaix, 1963) :



L'équation d'oxydation est la suivante :



Les résultats de Teixeira *et al.* (1990) sont vérifiés ici puisque même un très fort excès (> 10000%) n'a pas permis d'oxyder totalement la solution d'As(III) de concentration 10^{-4} M (Figure 62).

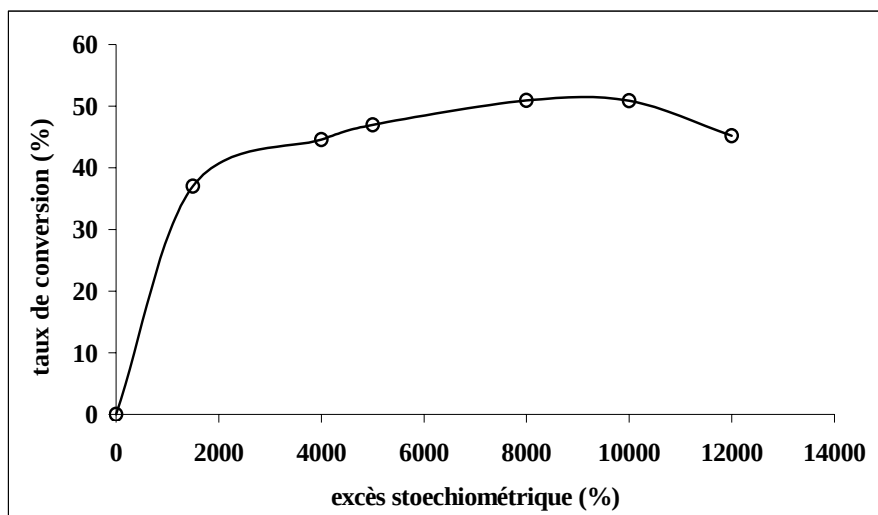


Figure 62 : Détermination de l'excès stœchiométrique nécessaire pour oxyder avec H_2O_2 une solution de As(III) de concentration 10^{-4} M (Belard, 2000).

L'étude de l'oxydation de As(III) pendant la réaction de Fenton (présence simultanée de Fe(II) et H_2O_2) montre que Fe(II) et H_2O_2 donnent un intermédiaire (noté [INT]), entraînant la formation de Fe(IV) pour des pH neutres, et de $OH^\bullet$ aux pH faibles (Hug et Leupin, 2003). $OH^\bullet$ peut donc être l'oxydant de As(III) aux pH faibles. Cependant, pour des valeurs de pH neutres, l'oxydation se fait différemment : la réaction de Fe(IV) avec As(III) donne Fe(III) et As(IV). As(IV) réagit immédiatement avec O_2 dissous pour donner As(V) et $O_2^{\bullet-}$; la chaîne se propage par la réduction de Fe(III) avec $O_2^{\bullet-}$ pour former Fe(II). L'efficacité de la réaction se justifie donc par la présence de ces composés (Fe(IV) et $OH^\bullet$), ce qui explique le peu de réactivité de H_2O_2 seul.

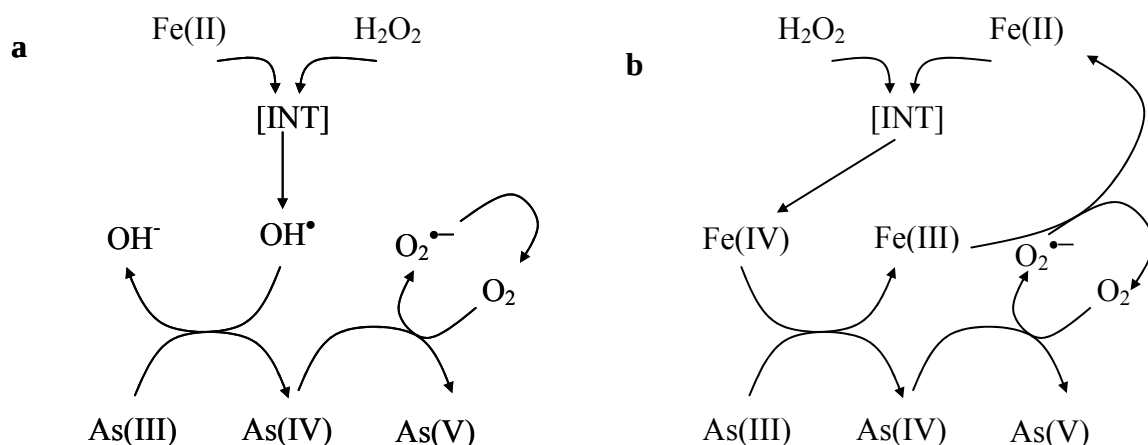
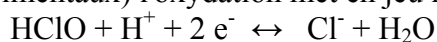


Figure 63 : Représentation de l'oxydation par le réactif de Fenton pour des valeurs de pH faibles (a) ou neutres (b), d'après Hug et Leupin (2003).

Les faibles capacités d'oxydation relevées lors de ces expériences peuvent être expliquées si l'on considère que, lors de la demi-équation correspondant au peroxyde d'hydrogène, seul un électron entre en jeu, le produit formé étant alors HO₂•. Le potentiel redox de ce couple est de 0,5 V soit inférieur à celui du couple H₂AsO₄⁻/ H₃AsO₃, l'oxydation est donc difficile.

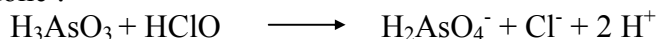
III-1.3.2.b) Par NaOCl

Pour des pH < 7,5 (pH expérimentaux) l'oxydation met en jeu l'équilibre (Pourbaix, 1963) :



$$E = 1,494 - 0,0295 \text{ pH} + 0,0295 \log [\text{HClO}]/[\text{Cl}^-]$$

La réaction d'oxydation est donc :



Le suivi de l'absorbance pour différents rapports stœchiométriques électroniques NaOCl/As(III) montre que l'absorbance maximale est atteinte pour $r = 4$ (Figure 64), correspondant à une quantité d'oxydant de 2,65 mg ClO⁻/mg As(III).

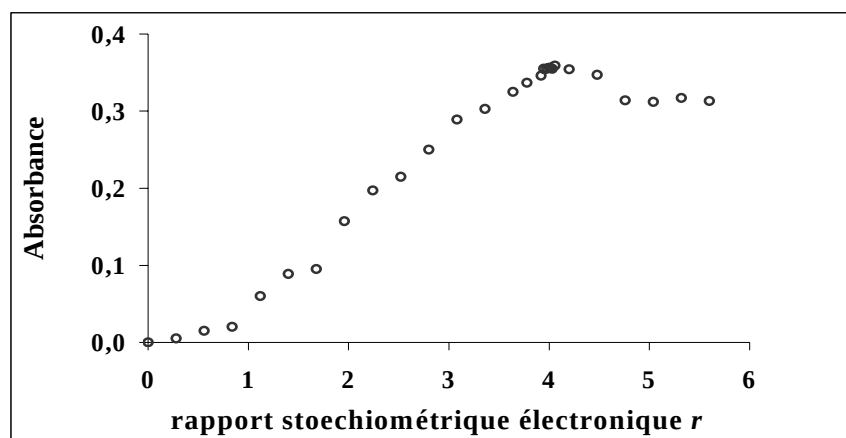


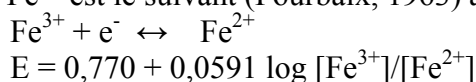
Figure 64 : Détermination du rapport stœchiométrique électronique nécessaire pour oxyder avec NaOCl une solution de As(III) de concentration 10^{-4} M, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, temps de formation du complexe d'une heure (Belard, 2000).

Le fort pouvoir oxydant de NaOCl a déjà été mis en évidence (Mc Mullin *et al.*, 1995) mais son utilisation en pré-oxydation lors du traitement de l'eau par les unités de production d'eau potable n'est pas conseillée, voire interdite à cause de la production de trihalométhanes (THM) en présence de matière organique (Torrens et Salerno, 1995). NaOCl est cependant retenu comme oxydant possible dans notre cas, du fait de la faible teneur en matière organique des eaux ciblées, de son faible coût et de son utilisation facile.

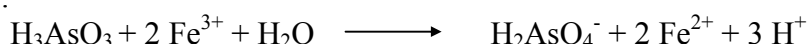
III-1.3.2.c) Par FeCl_3

Une méthode simple et efficace d'élimination de As(V) est sa précipitation avec des sels de Fe(III). Cependant, ce procédé nécessite au préalable l'oxydation complète de As(III) (Borho et Wilderer, 1996). As(V), moins toxique, soluble et mobile (Mandal et Suzuki, 2002; Kim et Nriagu, 2000), est alors partiellement ou totalement éliminé par adsorption. Les coagulants à base de fer ont été étudiés car ils sont plus efficaces que ceux à base d'aluminium aux pH neutres (Subramanian *et al.*, 1997; Thirunavukkarasu *et al.*, 2001; Gregor, 2001). Par ailleurs, les sels d'aluminium sont de moins en moins utilisés dans la production d'eau potable étant donné leur implication probable dans le développement de la maladie d'Alzheimer.

L'équilibre redox impliquant Fe^{3+} est le suivant (Pourbaix, 1963) à 25°C :



D'où la réaction d'oxydation :



Les titrations potentiométriques obtenues avec des solutions de As(III) de concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} M montrent que l'oxydation est immédiate aux plus faibles concentrations (Figure 65).

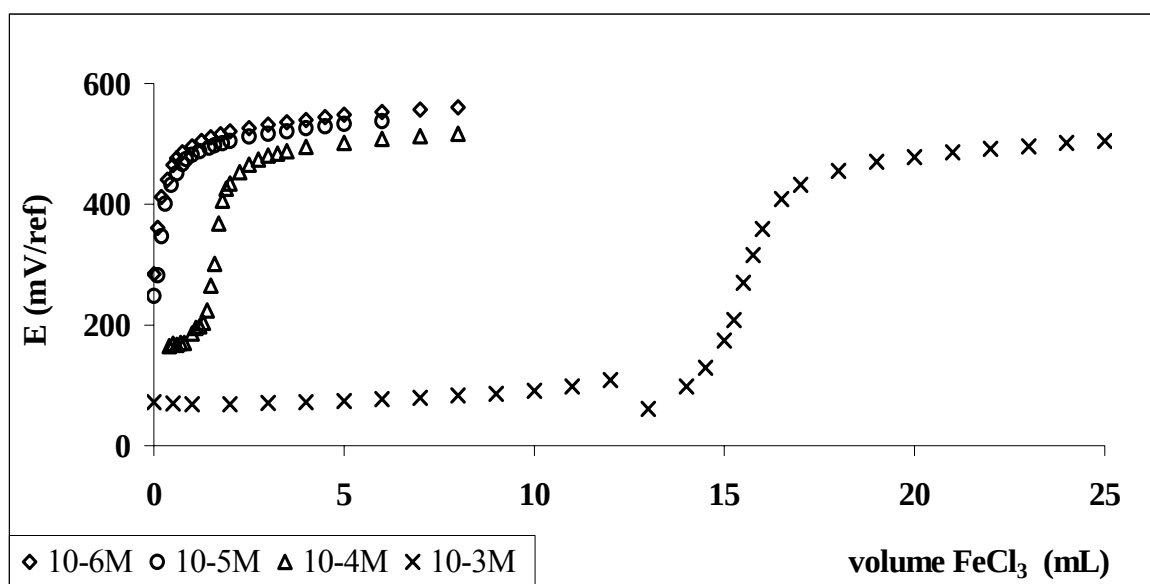


Figure 65 : Titrations potentiométriques de solutions de As(III) de concentrations 10^{-6} à 10^{-3} M, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et $[\text{FeCl}_3] = 2,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

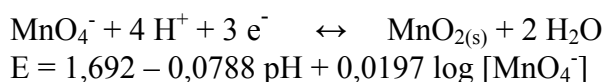
Le traitement mathématique des courbes fournit le volume à l'équivalence et le rapport stœchiométrique électronique de chaque titration, $r = 0,20$ et $0,18 (\pm 0,01)$ pour les concentrations en As(III) de 10^{-4} et 10^{-3} M respectivement. Ce résultat met en évidence la présence d'un autre mécanisme.

Des mesures par colorimétrie ont été tentées sur les concentrations en As(III) les plus fortes, mais aucun résultat significatif n'a pu être mis en évidence à cause des interférences provoquées par les ions Fe^{3+} sur le développement de la couleur.

Ce réactif paraît être le plus performant dans le cadre de notre étude. Cependant, il faut prendre en compte les ions interférants (SO_4^{2-} , Cl^- ou NO_3^-) qui peuvent occuper directement les sites d'adsorption ou charger négativement ces sites, empêchant ainsi l'adsorption des arsénates (Brewster et Lashinger, 1992). Par ailleurs, le processus génère des boues arsénées, qui doivent être par la suite retraitées (Meng *et al.*, 2000 et 2002).

III-1.3.2.d) Par KMnO_4

L'oxydation met en jeu le système redox suivant (Pourbaix, 1963) :



Le pH des solutions de As(III) utilisées (10^{-4} M et 10^{-5} M) étant inférieur à 7 (5,5 et 6 respectivement), la réaction d'oxydation est :



L'oxydation de As(III) par KMnO_4 a tout d'abord été réalisée pour $r = 1$ et suivie par la mesure de l'absorbance en fonction du temps. Le temps de contact permettant l'oxydation totale de As(III) a ainsi été déterminé. Comme le montrent les résultats d'absorbance présentés dans le Tableau 16, il suffit de 5 minutes pour oxyder complètement une solution de As(III) de concentration 10^{-4} M dans des conditions stœchiométriques.

Tableau 16 : Suivi de l'oxydation en fonction du temps d'une solution de As(III) 10^{-4} M par KMnO_4 10^{-4} M, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$, $r = 1$.

Temps de contact (min)	Longueur d'onde maximale	
	(nm)	Absorbance ($\pm 0,02$)
	(± 2)	
5	871	0,83
15	872	0,82
30	872	0,82
60	872	0,82

Ensuite, l'oxydation a été réalisée en faisant varier le rapport stœchiométrique électronique et en gardant le temps de contact constant (Figure 66). Le rapport permettant l'oxydation complète a ensuite été déterminé : il ne suit pas la stœchiométrie de la réaction puisque

l'oxydation est complète dès $r = 0,9$ pour des solutions de As(III) de concentration 10^{-4} et 10^{-5} M.

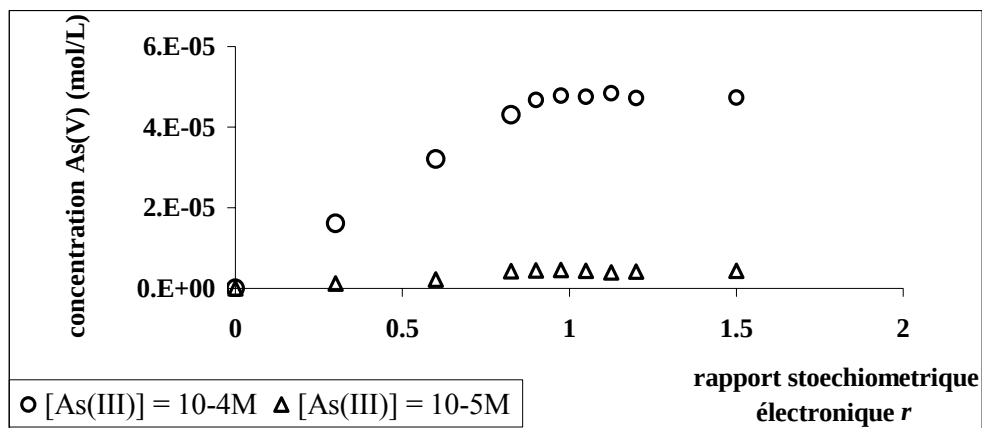


Figure 66 : Suivi de la formation de As(V) pour différents rapports stoechiométriques électroniques $MnO_4/As(III)$, $T = 20 \pm 1^\circ C$, $[As(III)] = 10^{-4}$ et 10^{-5} M, après un temps de contact de 5 minutes et une durée de développement de la couleur du complexe d'une heure.

Ces résultats ont été confirmés par titration potentiométrique (Figure 67 et Figure 68), le même rapport a été retrouvé par traitement mathématique des courbes obtenues.

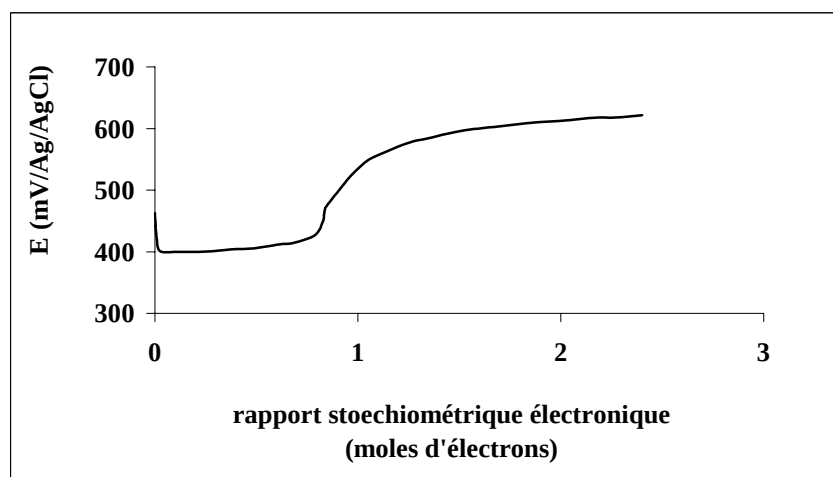


Figure 67 : Titration potentiométrique en fonction du rapport stoechiométrique électronique d'une solution de As(III) de concentration $10^{-4} M$ par une solution de $KMnO_4$ de concentration $10^{-4} M$.

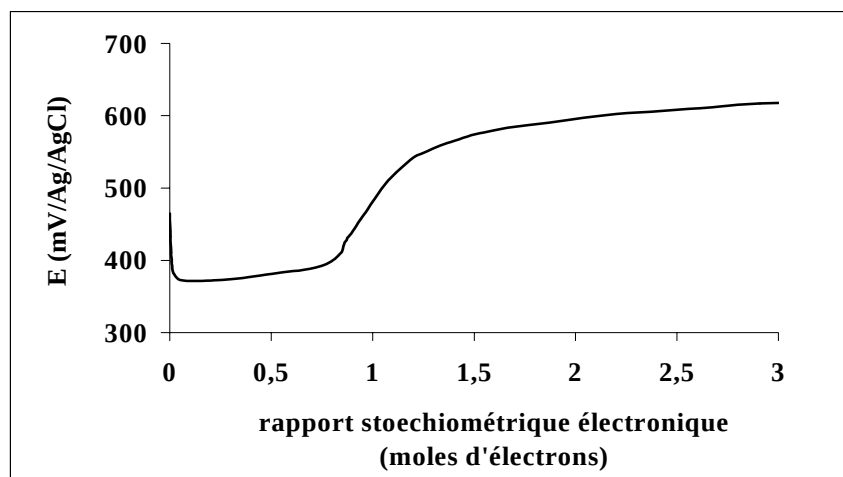


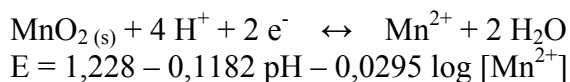
Figure 68 : Titration potentiométrique en fonction du rapport stœchiométrique électronique d'une solution de As(III) de concentration 10^{-5} M par une solution de KMnO_4 de concentration 10^{-4} M.

Ce rapport de 0,9 permet de calculer qu'une quantité de 1,26 mg KMnO_4 /mg As(III) entraîne l'oxydation complète de l'arsenic présent. Ce non-respect de la stœchiométrie pourrait s'expliquer par une réaction intermédiaire avec $\text{MnO}_{2(s)}$ formé *in-situ*.

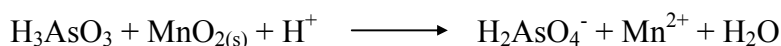
De façon à vérifier l'hypothèse de réaction *in-situ*, l'oxydation a été effectuée avec $\text{MnO}_{2(s)}$.

III-1.3.2.e) Par $\text{MnO}_{2(s)}$

Plusieurs auteurs (Subramanian *et al.*, 1997; Oscarson *et al.*, 1981a; Driehaus *et al.*, 1995) ont montré la capacité oxydante de $\text{MnO}_{2(s)}$ vis-à-vis d'As(III) selon la réaction (Pourbaix, 1963) :



Soit :



L'oxydation est confirmée par l'augmentation de la concentration en Mn^{2+} au sein de la solution (Subramanian *et al.*, 1997; Tournassat *et al.*, 2002).

Les absorbances sont présentées en fonction du rapport stœchiométrique électronique Figure 69, le temps de contact entre arsenic et oxydant étant conservé à 5 minutes, de façon à quantifier l'influence de l'oxydation par $\text{MnO}_{2(s)}$ sur celle par KMnO_4 .

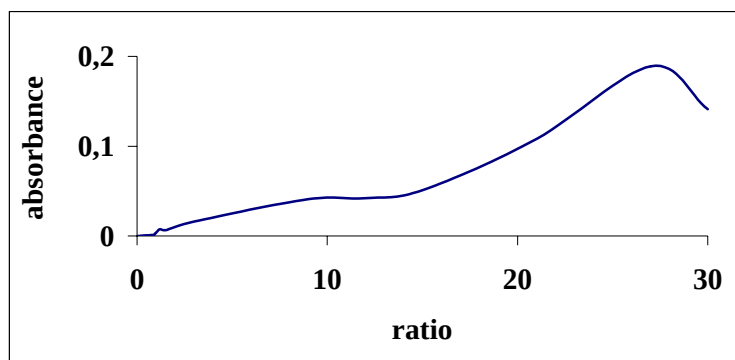


Figure 69 : Absorbance correspondant à différents rapports stœchiométriques électroniques $\text{MnO}_{2(s)}/\text{As(III)}$, $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et une durée de développement de la couleur du complexe d'une heure.

La capacité oxydante de $\text{MnO}_{2(s)}$ est très faible, son influence au sein d'une solution de KMnO_4 est donc faible. Il est probable que le non-respect de la stœchiométrie pour KMnO_4 s'explique par la formation *in-situ* de Mn(OH)_2 ou MnO(OH) au lieu de $\text{MnO}_{2(s)}$. Par ailleurs, un précipité d'arséniate de manganèse(II) peut se former, comme cela a été montré par Tournassat *et al.* (2002). Enfin une adsorption d'arséniate via 2 sites de réaction à la surface de $\text{MnO}_{2(s)}$: un site échangeur d'anion et un site de complexation de surface peut également se produire (Ouvrard *et al.*, 2002a).

III-1.4. Discussion

Parmi les différents oxydants testés dans cette étude (Tableau 17), H_2O_2 est le moins efficace compte tenu de l'excès nécessaire à l'oxydation.

Tableau 17 : Présentation des avantages et inconvénients de chaque oxydant testé.

	H_2O_2	NaOCl	FeCl_3	$\text{KMnO}_4/\text{MnO}_{2(s)}$
Stabilité pour application sur le terrain	non	non	oui	oui
Quantité d'oxydant nécessaire	Très fort excès	Excès ($r = 4$)	Inférieure à la stœchiométrie théorique ($r < 1$)	Inférieure à la stœchiométrie théorique ($r < 1$)
Risques liés à la santé	non	oui	non	non
Production de boues	non	non	oui	oui
coût	élevé	faible	faible	faible
Oxydant efficace lors de notre étude	non	oui	oui	oui
Analyse colorimétrique	Pas testée	Possible	Pas possible	Possible

Dans le cas des eaux des régions granitiques, la teneur en matière organique est faible. NaOCl peut donc être retenu comme oxydant potentiel.

La comparaison de l'oxydation par NaOCl et KMnO_4 est reprise Figure 70.

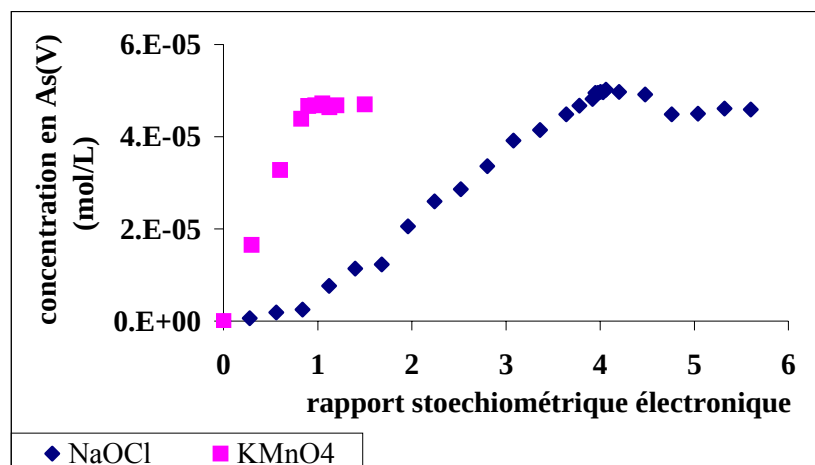


Figure 70 : Concentration en As(V) pour différents rapports stœchiométriques électroniques r correspondant à NaOCl/As(III) et KMnO_4 /As(III), $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ et après une durée de développement de la couleur du complexe d'une heure, $[\text{As(III)}] = 10^{-4} \text{ M}$.

Un excès est nécessaire pour oxyder totalement As(III) avec NaOCl ($r = 4$), mais le faible coût de cet oxydant et son utilisation facile en font un oxydant intéressant pour notre étude (Tableau 17). Il faut aussi rappeler que cet oxydant, plutôt instable, est déconseillé lors du traitement d'eaux chargées en matière organique.

En ce qui concerne KMnO_4 , l'oxydation est totale sans suivre la stœchiométrie ($r = 0,9$). Une explication envisagée est l'action de la formation de $\text{MnO}_{2(s)}$ *in-situ*. Après étude de l'oxydation par ce solide, il s'avère que la capacité oxydante de $\text{MnO}_{2(s)}$ est très faible. Un autre support à base de MnO_2 a été synthétisé et testé pour ses capacités d'oxydation (Chapitre 2).

A l'échelle industrielle, on atteint 80 à 95% d'élimination de l'arsenic par utilisation de Fe(III) et MnOOH (Charles, 2000). D'après les résultats de notre étude, la présence de FeCl_3 entraîne l'oxydation immédiate de solutions de As(III) de concentration 10^{-6} et 10^{-5} M , et pour les autres concentrations testées $r < 0,2$ ce qui en fait l'oxydant le plus efficace parmi ceux testés ici. La méthode colorimétrique n'est pas utilisable pour la détermination de la concentration de As(V) à cause des interférences induites par les ions Fe(III) sur le développement du complexe. On peut penser, compte tenu des similitudes chimiques entre phosphate et arséniate que le comportement des ions Fe(III) est identique vis-à-vis de ces espèces anioniques, c'est à dire que l'élimination des arsénates se fait via un procédé d'adsorption/précipitation au sein de floccs, d'autant plus que la formation de colloïdes est visible lors de la titration potentiométrique. Cet oxydant semble être le plus approprié dans le cadre de notre étude (Tableau 17). Cependant les effets d'ions compétiteurs couramment rencontrés dans les eaux de type granitique ($\text{SO}_4^{2-} 2,50 \pm 1,41 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_3^- 7,75 \pm 6,64 \text{ mg/L}$ d'après des analyses fournies par la DDASS 87 et 23) ainsi que l'ajustement du pH vers des valeurs neutres (Subramanian *et al.*, 1997) et la production de boues à retraiter limitent son application pratique pour de petites unités.

Cette étude, qui a fait l'objet d'une publication (Lenoble *et al.*, 2003a) reproduite en Annexe 3, concerne le développement et l'optimisation d'une nouvelle méthode de détermination de l'As(V) via une analyse colorimétrique. Cette méthode n'est pas influencée par les ions fréquemment rencontrés dans les eaux des régions granitiques (silicates et sulfates) et a

permis la détermination de l'efficacité de plusieurs oxydants industriels couramment utilisés. Il apparaît que FeCl_3 est l'oxydant le plus fort, néanmoins, certains inconvénients restreignent son utilisation pour de petites unités de traitement.

A partir des résultats obtenus avec les différents oxydants testés, le permanganate de potassium semble être l'oxydant le plus prometteur car l'oxydation totale nécessite une quantité inférieure à celle prévue par la stœchiométrie et il n'entraîne pas la formation de sous-produits toxiques.

Il est reconnu que les processus d'adsorption sont simples à mettre en place et ne demandent pas d'optimisation longue. Cependant, pour que ce procédé soit économiquement viable et compétitif, le sorbant utilisé doit être hautement sélectif envers le contaminant ciblé, de forte capacité d'adsorption et résistant. De plus, l'élimination du contaminant ciblé ne doit pas entraîner de changements majeurs dans la composition ou le pH de l'eau.

Les résines greffées répondent à ces exigences et ont montré leur efficacité dans l'élimination de métaux ou d'anions toxiques. L'utilisation d'une résine anionique à base de polystyrène peut éliminer les espèces As(V) d'une eau. Par ailleurs, si cette résine est chargée avec un groupement oxydant, les espèces As(III) seront oxydées en As(V) puis fixées. Parmi les oxydants étudiés précédemment, seul $\text{MnO}_{2(s)}$ peut être envisagé dans cette application.

L'objectif de cette étude est donc de présenter un nouveau support d'adsorption qui combine la rétention de As(V) par des phénomènes classiques d'adsorption, et surtout l'oxydation et l'adsorption simultanées de As(III) , conduisant à l'élimination de ce dernier.

Chapitre 2 : Oxydation et adsorption simultanées sur une résine chargée en $\text{MnO}_{2(s)}$.

Certaines résines à base de polystyrène/divinylbenzène (PS/DVB) sont utilisables dans les procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine, en vue d'échange anionique ou cationique. Leur utilisation est alors autorisée, comme par exemple, par la Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 (Direction Générale de la Santé), après étude du dossier par le CSHPF (Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France).

Aussi, nous avons décidé d'utiliser ce type de résine, auparavant préparée et testée comme support de pré-concentration (Prigent *et al.*, 1999), dans la fixation de l'arsenic. Ce support, nommé ici R-MnO_2 , avait fait l'objet d'un brevet (Clanet et Ducos-Fonfrède, 1991) de la part de ces auteurs. Nous remercions le Professeur Franck Clanet et Mme Simone Prigent (Université de Tours) pour les informations qu'ils ont bien voulu nous communiquer à ce sujet.

Le conditionnement de R-MnO_2 a été optimisé par l'étude de différents protocoles. L'adsorption de As(III) et As(V) a été réalisée sur ce support et comparée à l'adsorption obtenue sur des résines non modifiées : résine échangeuse avec différents contre-ions Cl^- , CH_3COO^- ou OH^- et résine macroporeuse. Le mécanisme d'adsorption a pu ainsi être identifié. L'étude de la désorption a également été réalisée.

III-2.1. Matériels et méthodes

La résine R-MnO_2 est préparée à partir de résine Dowex 1×8-400 (200-400 mesh, Sigma; nommée dans ce travail "R-Cl") possédant un réseau microporeux à base de polystyrène réticulé par 8% de divinylbenzène (Figure 71). Les groupements échangeurs sont ici de type base forte, $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, avec des contre-ions chlorure.

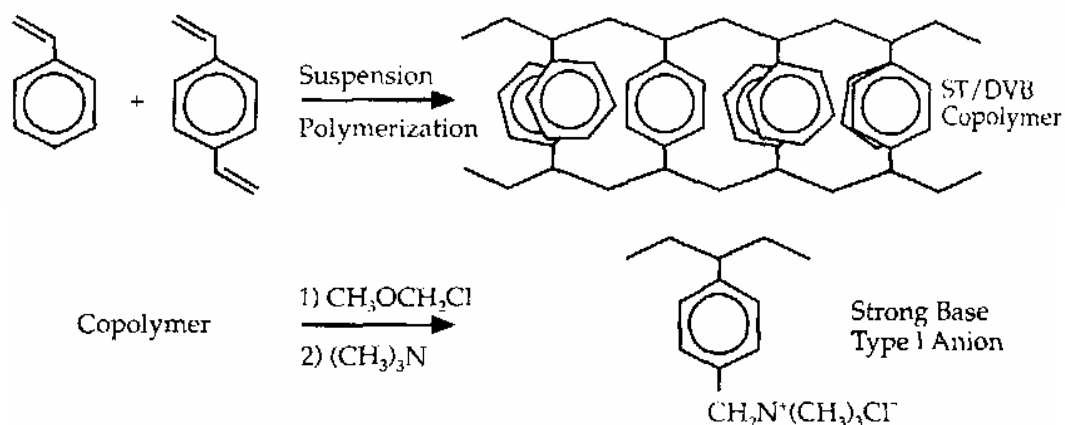


Figure 71 : Synthèse des résines échangeuses Dowex.

Une résine XAD (Amberlite XAD-4, Rohm and Haas) a aussi été utilisée : ce support macroporeux présente une matrice de même nature que la résine Dowex initiale utilisée (polystyrène).

Une résine avec des sites actifs de type acétate (R-Ac) a également été conditionnée. Elle a été préparée selon le protocole de Thirunavukkarasu *et al.* (2001) : 30 g de résine Dowex 1×8-400 sont lavés 3 fois avec 30 mL de NaOH 1M et agités 1 heure. Une filtration suivie d'un rinçage avec de l'eau ultra-pure puis de 2 lavages avec 30 mL d'acide acétique (Normapur, Prolabo) 1N (agitation de 5 minutes et filtration) est réalisée. La résine est ensuite rincée avec de l'eau ultra-pure et séchée puis stockée à l'abri de l'air et de la lumière.

L'étude de l'adsorption de l'arsenic R-MnO₂ a été réalisée avec des solutions séparées de As(V) ou As(III). La suspension de résine sèche est à chaque fois de 1,6 g solide/L. Après détermination du temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre, les isothermes d'adsorption de As(III) ou As(V) ont été réalisées.

En ce qui concerne l'étude de la désorption, on a tout d'abord adsorbé l'arsenic à partir de solutions de concentrations initiales en As(III) ou As(V) correspondant au maximum d'adsorption de la résine. La désorption a été effectuée en immergeant la résine sèche (saturée en arsenic) dans 50 mL de HNO₃ 2,5 M (Normapur, Prolabo) pendant 2 heures (Prigent *et al.*, 1999). La désorption a aussi été réalisée avec une solution de NaOH 0,2 M. La solution est ensuite filtrée et une deuxième adsorption est réalisée sur le solide récupéré, dans les mêmes conditions que la première adsorption (même concentration et même espèce d'arsenic). Les quantités d'arsenic adsorbées lors de la première et deuxième adsorption, ainsi que les quantités désorbées sont mesurées par GFAAS.

III-2.2. Préparation et caractérisation de la résine chargée en MnO₂ ("R-MnO₂")

III-2.2.1. Préparation et conditionnement

Deux protocoles de conditionnement ont été réalisés à partir de la résine R-Cl. Un protocole en une étape : en batch ou en colonne, en présence d'un excès de permanganate et un protocole en deux étapes, en effectuant tout d'abord un remplacement des contre-ions chlorures par des contre-ions hydroxyles. Ces modes de conditionnement sont détaillés ci-après.

La capacité d'échange cationique de la résine est de 3,5 meq/g résine sèche (selon le fournisseur). Le conditionnement de la résine a été réalisé en batch, en présence d'un excès de permanganate : 1 g de résine sèche Dowex 1×8-400 est mise en contact avec 100 mL de solution de permanganate de potassium de concentration $5 \cdot 10^{-2}$ M pendant 5 heures et sous agitation. Après échange total des ions chlorure de la résine par les ions permanganate (test au nitrate d'argent), ceux-ci sont simultanément réduits en oxydes amorphes de manganèse(IV) au sein du réseau macromoléculaire réducteur de la résine. Un léger dégagement de Cl₂ est observé (test colorimétrique à l'aide de o-tolidine). Après filtration de la résine, l'excès d'ions permanganate et d'oxyde non fixés est éliminé par lavages successifs à l'eau ultra-pure. Le solide noir est ensuite séché à l'air et stocké en récipients fermés, à l'abri de la lumière (protocole adapté de celui de Prigent *et al.*, 1999). Le pH ne varie pas durant la préparation de cette résine.

Des manipulations ont été également réalisées en colonne (en PEHD, H = 6 cm, diamètre = 1,5 cm, masse de solide = 5g) en utilisant des solutions diluées (10^{-3} M) de permanganate de potassium de façon à réaliser une substitution ménagée. Ce mode de conditionnement paraît moins homogène car le lit de la résine n'a pas un temps de contact identique en tout point de la colonne.

Un autre mode de préparation a consisté à remplacer d'abord les ions chlorures par des ions OH⁻ de façon à être sûr que tous les contre-ions sont échangés lors du conditionnement avec le permanganate de potassium. 30 g de résine sèche Dowex 1×8-400 est mise en contact avec 30 mL de solution de soude 1 M pendant 1 heures et sous agitation (protocole de Thirunavukkarasu *et al.*, 2001). Après plusieurs rinçages à l'eau ultra-pure, le solide est récupéré par filtration, puis le chargement en MnO₂ est réalisé de la même façon que lors de

la préparation de la résine R-MnO₂ (cette résine est nommée "R-O-Mn"). Ce protocole permet d'être sûr d'avoir échangé tous les sites.

III-2.2.2. Caractérisation

Les solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X (voir le détail de cette méthode d'analyse dans l'Annexe 1 "Méthodes physico-chimiques d'analyse des solides"). La nature de la modification est vérifiée par analogie avec le diffractogramme de δ -MnO₂; par ailleurs, les deux modes de préparation (batch et colonne) ont été comparés. Le diffractogramme de R-O-Mn est aussi présenté (Figure 72).

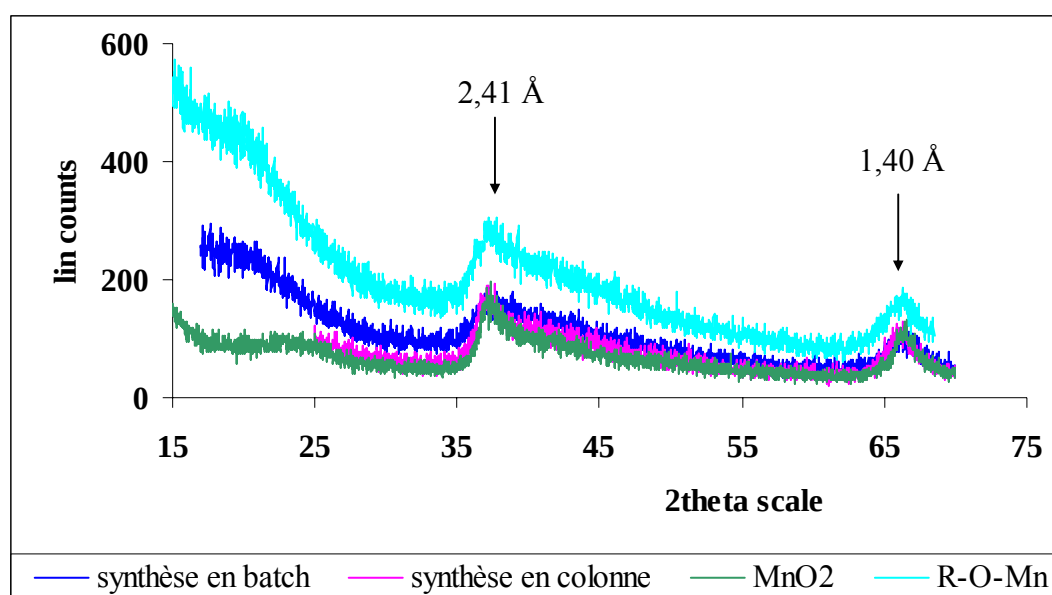


Figure 72 : Diffractogramme des rayons X pour MnO₂, pour R-MnO₂ synthétisé en batch et en colonne, et pour R-O-Mn, analyse entre 17 et 70°, pas de 0,020° et durée de pas de 6 secondes.

R-O-Mn ne présente pas un diffractogramme différent de celui obtenu avec les autres modes de préparation. Le chargement en MnO₂ en une étape avec du permanganate en excès permet donc le remplacement de tous les sites actifs.

En ce qui concerne les synthèses en batch et en colonne, il apparaît que les modifications sont bien celles attendues. De plus, le mode de préparation n'influe pas sur le remplacement des ions chlorure.

Dans la suite de cette étude, le mode de préparation en statique et en une seule étape sera préféré car il est plus rapide et plus simple.

Les différents solides ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage (Images 6 et 7). La résine initiale (R-Cl) présente une surface "en plaque" (Image 6a). Après réaction de la solution de permanganate, il apparaît clairement que le solide MnO₂ recouvre la surface de la résine (Image 7a, et comparaison des analyses 6b et 7b : disparition du pic du chlore au profit du pic de manganèse).

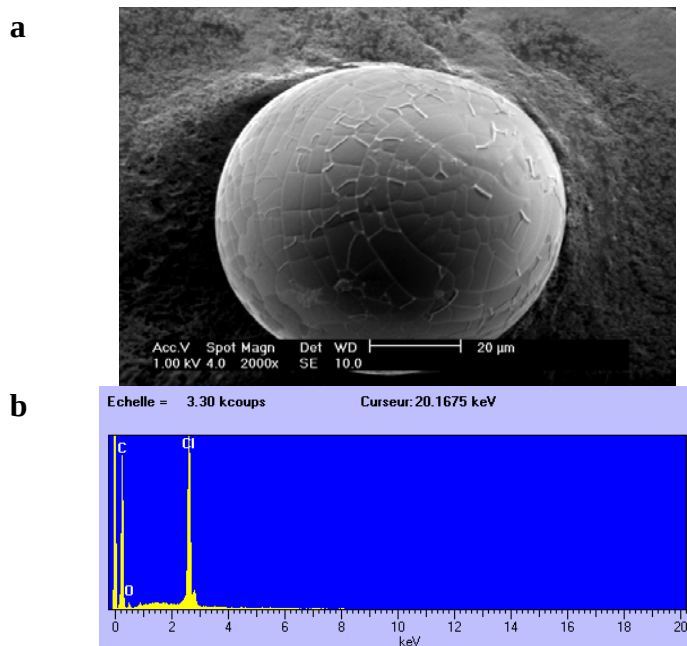


Image 6 : Structure de R-Cl (**a**) et analyse de la surface (**b**).

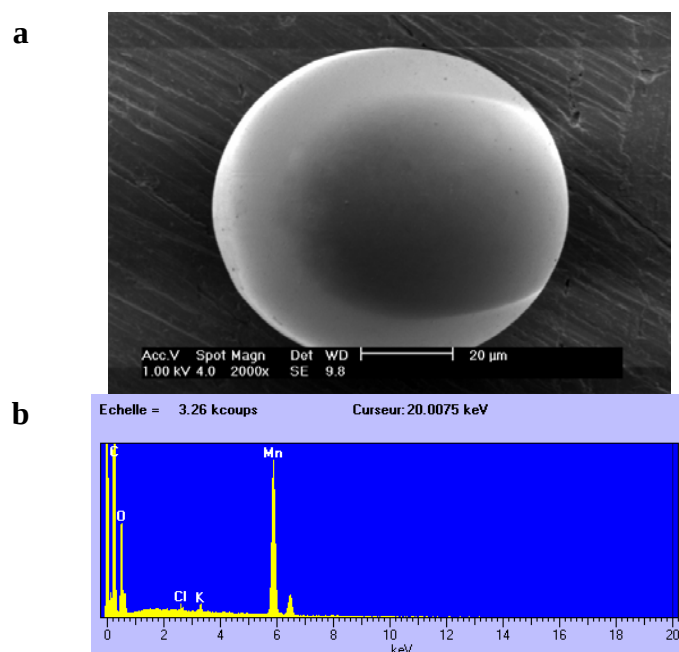


Image 7 : Structure de R-MnO₂ (**a**) et analyse de la surface (**b**).

Une destruction du recouvrement par HNO₃ 7,5 M a permis de déterminer la quantité de MnO₂ fixée à la surface de la résine (n=3). Il s'avère que l'on fixe $0,30 \pm 0,01$ g MnO₂/g résine.

L'analyse infra-rouge des résines R-Cl et R-MnO₂ ne permet pas de noter de différences appréciables entre les 2 supports.

Le pH_{zpt} des résines R-MnO₂ et R-O-Mn a ensuite été déterminé (Figure 73), selon le protocole défini en Annexe, et comparé à celui de δ-MnO₂ (synthétisé selon le protocole de Davranche et Bollinger, 2000), voir aussi parties III-1.2.1. et III-1.2.2.

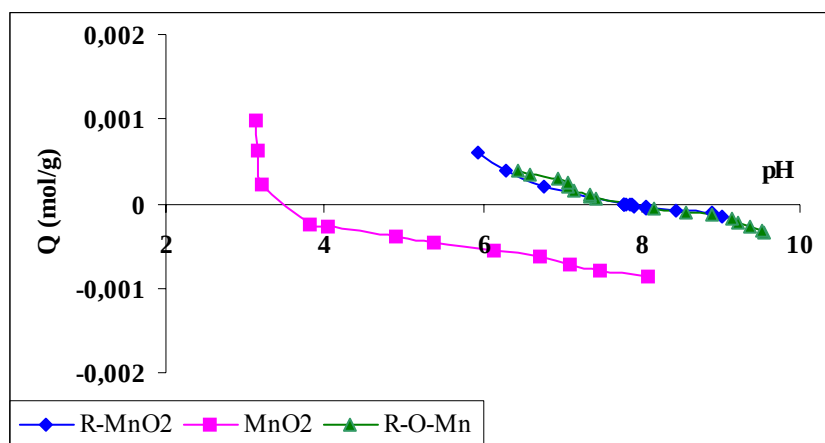


Figure 73 : pH_{zpt} des résines R-MnO₂ et R-O-Mn, et de δ-MnO₂.

Les deux résines ont le même pH_{zpt}, qui est très supérieur à celui de MnO₂ : $7,8 \pm 0,1$ pour les résines R-MnO₂ et R-O-Mn contre $3,6 \pm 0,1$ pour MnO₂. Cette dernière valeur est du même ordre de grandeur que le pH_{zpc} déterminé par Prélot *et al.* (2003) lors de l'étude de la birnessite naturelle.

Il apparaît que quel que soit le mode de préparation (en une ou deux étapes), la résine a les mêmes propriétés. Les valeurs de CEC pour R-MnO₂ et MnO₂ sont respectivement : 71 et 181 meq/100 g solide, et les pK_a de surface ont été calculés à partir de ces valeurs : 5,4 et 6,3 respectivement.

III-2.3. Etude de l'adsorption de As(V) et As(III) sur R-MnO₂

III-2.3.1. Temps d'équilibre

Le temps d'équilibre a été déterminé pour As(V) et As(III) sur R-MnO₂ (Figure 74) et R-O-Mn (résultats non présentés). Les concentrations utilisées sont une concentration en arsenic(III) ou (V) de 60 mg/L et en résine sèche de 1,6 g/L. C₀ et C_r représentent respectivement la concentration en arsenic initiale et la concentration résiduelle mesurées par GFAAS. Dans toutes les figures, la taille des symboles correspond à l'incertitude expérimentale.

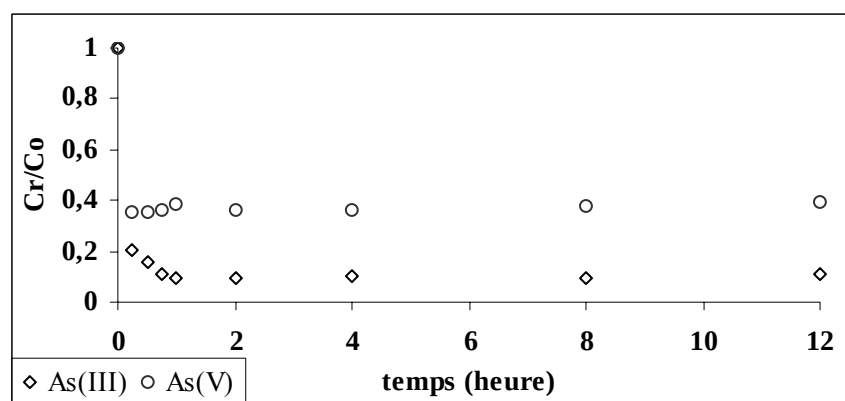


Figure 74 : Etude du temps de contact pour As(V) et As(III) sur la résine R-MnO₂.

Pour As(III) et As(V), le temps d'équilibre est atteint très rapidement, il est fixé à 2 heures dans la suite des expériences. La capacité de rétention de R-MnO₂ est plus forte vis-à-vis de As(III).

Les résultats obtenus avec R-O-Mn sont identiques à ceux présentés sur la Figure 74, cette méthode de conditionnement n'influe donc pas sur l'adsorption. Dans un souci de facilité de préparation du support, le conditionnement à partir de R-Cl est réalisé en une seule étape en batch, avec excès de permanganate.

Le suivi du pH durant ces expériences met en évidence un mécanisme de fixation différent entre As(III) et As(V) : en effet, la variation de pH pour As(V) est inférieure à 0,5 unité de pH ($pH_i = 8,1$, $pH_f = 8,2$ en moyenne), alors que pour As(III), on constate une chute de environ 2 unités pH ($pH_i = 9,3$, $pH_f = 7,7$ en moyenne). L'oxydation simple entraîne une consommation de protons (voir III-1.3.2.e) : il y aurait donc une réaction postérieure à l'oxydation, produisant des protons (voir ci-dessous partie III.2.3.5.).

III-2.3.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur R-MnO₂ ainsi que sur MnO₂ sont présentées sur la Figure 75 (concentration en solide de 1,6 g solide/L, temps d'équilibre de 2 heures). Le temps de contact pour As(III) et As(V) sur MnO₂ est de 10 heures (Laclautre, 2003).

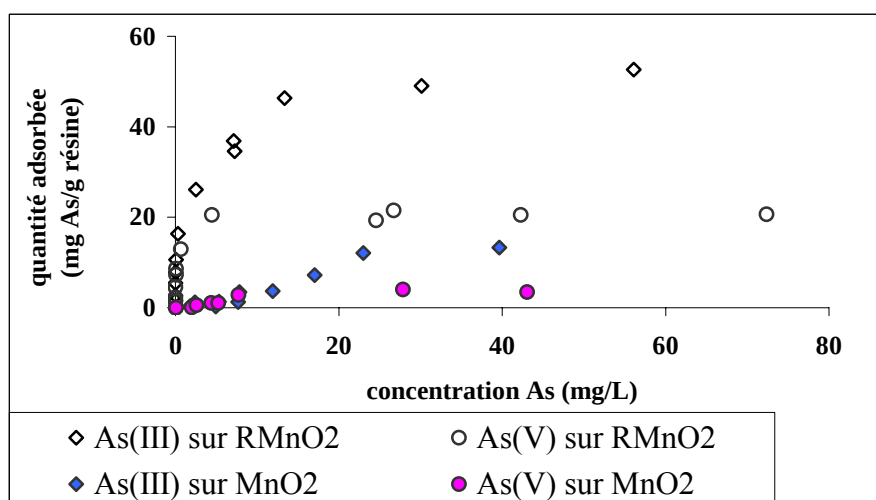


Figure 75 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur R-MnO₂ et sur MnO₂, temps d'équilibre de 2 heures sur R-MnO₂, de 10 heures sur MnO₂.

Les variations de pH sont les mêmes que celles observées durant l'étude du temps d'équilibre. Les isothermes d'adsorption sur les 2 supports sont très différents. Ceci s'explique par la différence de charge de surface entre les deux solides (voir Figure 73 et Figure 76) : aux pH proches de la neutralité, MnO_2 est chargé négativement, R-MnO_2 positivement. Par ailleurs, l'adsorption favorisée de As(III) provient de la spéciation des espèces de As(III) et As(V) : espèce neutre pour As(III) , espèces chargées négativement pour As(V) (voir diagramme des espèces, II.3.3.2. et Figure 76).

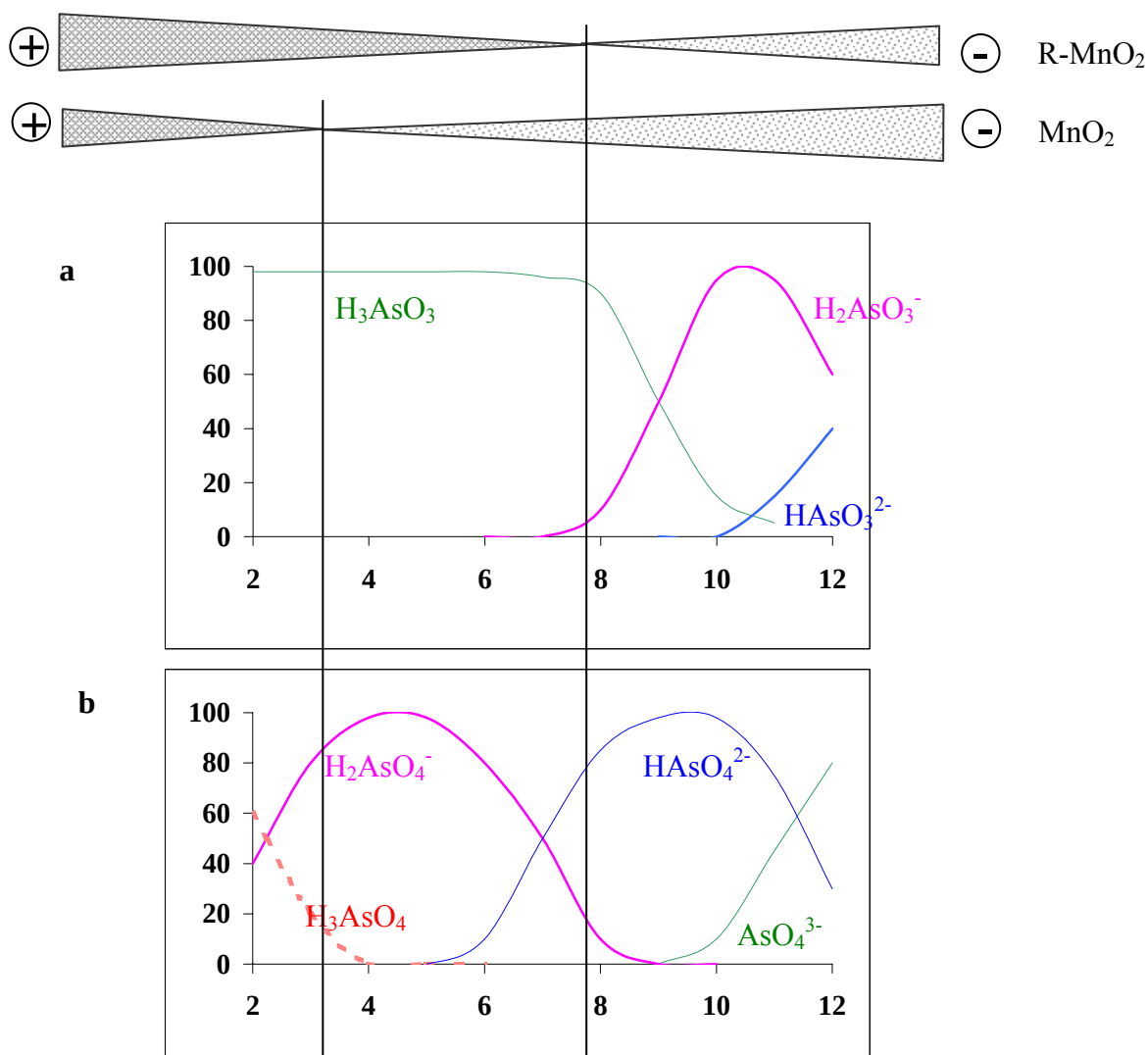


Figure 76 **a** et **b** : Charges de surface de MnO_2 et R-MnO_2 et spéciation de As(III) (**a**) et As(V) (**b**) en fonction du pH.

De plus, même si la quantité de solide est identique (1,6 g/L), l'oxyde de manganèse est réparti sur toute la surface des billes de résine ($0,30 \pm 0,01$ g MnO_2 /g résine) donnant une meilleure surface de contact.

En ce qui concerne R-MnO_2 , la capacité d'adsorption maximale vis-à-vis de As(III) est plus forte que celle vis-à-vis de As(V) . En effet, la détermination graphique directe (correspondant au palier d'adsorption de l'isotherme) donne une capacité maximale d'adsorption de 53 mg As(III) /g résine (soit 0,7 mmol/g) et de 22 mg As(V) /g résine (soit 0,3 mmol/g). Ceci met en

évidence un comportement inattendu d'As(III) : si seule une oxydation de As(III) préalable à l'adsorption avait lieu, les capacités maximales d'adsorption vis-à-vis de As(V) et de As(III) oxydé devraient être les mêmes. Un autre phénomène entre donc en jeu dans la rétention d'As(III) oxydé.

L'analyse au MEB avec spectroscopie des électrons rétrodiffusés (MEB-EDS) du solide récupéré par filtration montre que l'arsenic est présent partout sur la surface de la résine, en quantité moins importante que le manganèse (résultats non présentés). Cependant, cette analyse ne permet pas de déterminer la spéciation ou la quantité d'arsenic, ni la nature de la liaison permettant la rétention.

De façon à préciser ce phénomène favorisant l'adsorption de As(III) : piégeage au sein du réseau et/ou adsorption par la résine elle-même et/ou fixation par les sites MnO_2 , diverses expériences ont été réalisées.

III-2.3.3. Spéciation de l'arsenic résiduel

Pour les plus fortes concentrations en As(III), l'adsorption atteint un palier, la résine est saturée. Une étude par colorimétrie de l'arsenic résiduel a été menée, de façon à voir si la capacité d'oxydation de MnO_2 était toujours opérante (voir protocole dans la partie III-1.2.3.). Les résultats obtenus montrent que tout l'arsenic résiduel est exclusivement sous forme As(V), ce qui implique que même saturée, la résine garde intacte sa capacité à oxyder l'arsenic(III) d'une eau en arsenic(V) moins toxique.

III-2.3.4. Comparaison avec l'adsorption de As(III) et As(V) sur d'autres résines

De façon à mieux définir le mécanisme de fixation sur le support R- MnO_2 , différentes comparaisons ont été réalisées :

- avec une résine XAD qui présente un réseau macroporeux (PS/DVB) similaire à celui de la résine Dowex initiale utilisée, mais sans groupements échangeurs : 50 % volume poreux, diamètre poreux 50 Å, surface spécifique $\approx 750 \text{ m}^2/\text{g}$ selon le fournisseur. On pourra donc vérifier si l'arsenic est simplement piégé par le réseau de la résine
- avec la résine Dowex initiale non traitée (contre-ions chlorure, R-Cl)
- avec la résine Dowex initiale échangée par des groupements acétate (R-Ac) afin d'apprécier le rôle des contre-ions. Cette résine pourra retenir As(V) qui est sous forme anionique aux pH proches de la neutralité, à la différence de As(III) non chargé qui ne sera pas fixé.

Les résultats obtenus sur les différentes résines sont présentés dans les Figure 77 et Figure 78. Les expériences sont réalisées en batch et les conditions opératoires étant celles appliquées à R- MnO_2 .

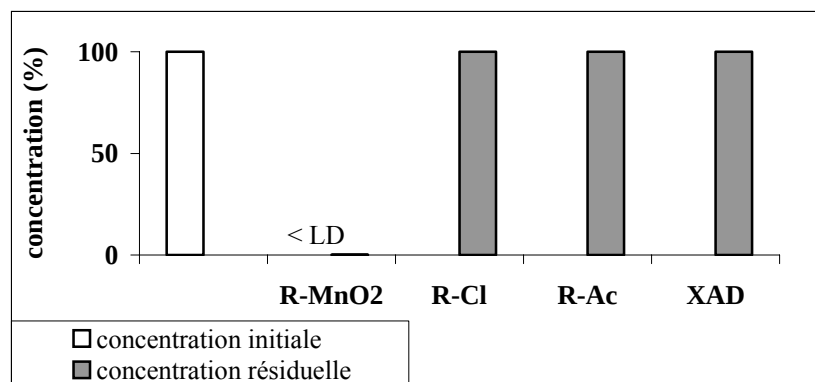


Figure 77 : Comparaison de la concentration résiduelle d'une solution de As(III) de concentration 50 µg/L, après passage sur les différentes résines, LD < 1 µg/L.

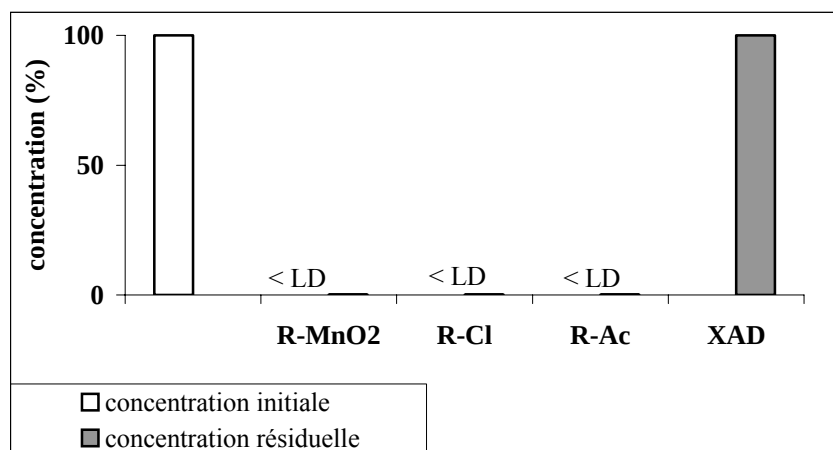


Figure 78 : Comparaison de la concentration résiduelle d'une solution de As(V) de concentration 50 µg/L, après passage sur les différentes résines, LD < 1 µg/L.

La rétention de l'arsenic(III) et (V) ne se fait pas par piégeage au sein du réseau macroporeux PS/DVB car il n'y a pas de variation de concentration après passage sur la résine XAD. Il s'agit donc bien d'un échange d'ions.

R-Cl et R-Ac ont les mêmes comportements : As(V) retenu, As(III) non fixé. Il est à noter que R-MnO₂ est la seule résine permettant à la fois la fixation de As(III) et de As(V). L'influence de la charge de surface peut expliquer ce phénomène. En effet, R-MnO₂ est chargée positivement à pH < 7,8 (voir Figure 73 et Figure 76). Les diagrammes de spéciation (Lombi *et al.*, 1999; Van Elteren *et al.*, 2002) montrent que, dans nos conditions expérimentales (7,0 < pH < 8,5), As(III) est présent sous la forme neutre H₃AsO₃⁰ et As(V) sous les formes anioniques H₂AsO₄⁻ et HAsO₄²⁻. Ainsi, un processus d'adsorption électrostatique peut se produire en ce qui concerne As(V). Pour As(III), un tel mécanisme n'est pas envisageable. Ceci rejoint les résultats d'Ouvrard *et al.* (2002a) portant sur l'adsorption des ions arséniate et phosphate sur des oxydes de manganèse naturels. Ces travaux mettent en évidence 2 comportements : complexation de surface et échange d'ions.

Le temps d'équilibre vis-à-vis de As(V) est déterminé pour les 3 résines utilisées (Figure 79). La concentration en As(V) utilisée est de 60 mg/L, celle en solide de 1,6 g solide/L pour chacun des supports.

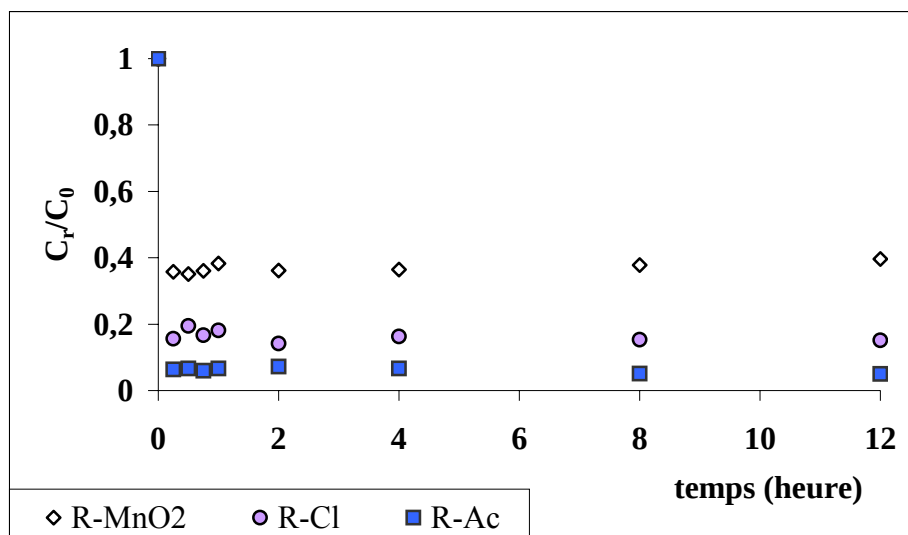


Figure 79 : Etude du temps de contact pour As(V) sur les différentes résines R-MnO₂, R-Ac et R-Cl.

Pour tous les solides testés, l'équilibre est atteint très rapidement (< 1 heure), et la capacité d'adsorption est importante pour tous les solides. La résine qui a la plus grande capacité d'adsorption vis-à-vis de As(V) est R-Ac : en quelques minutes, entre 90 et 95% de As(V) introduit sont éliminés de la solution. R-Cl présente également une capacité importante de rétention d'arsenic(V). La différence d'élimination entre R-Cl et R-Ac peut être expliquée par l'encombrement stérique des groupements actifs.

III-2.3.5. Mécanisme de rétention de As(III)

Les résultats de la quantification du manganèse relargué, après contact entre la résine et les solutions de As(III) et As(V) donnant le maximum d'adsorption, confirment (Figure 80) que la fixation de As(III) diffère de celle de As(V).

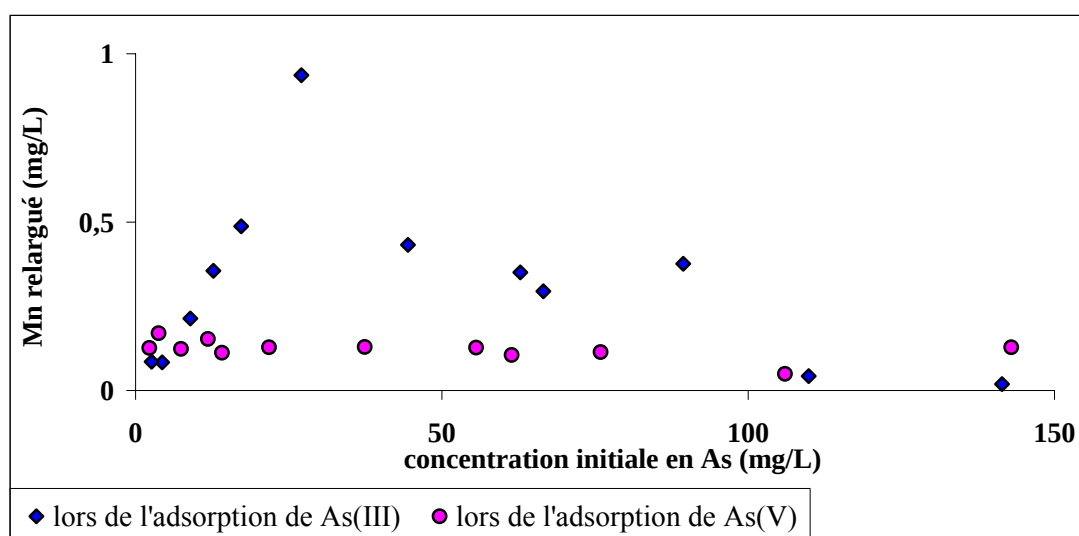
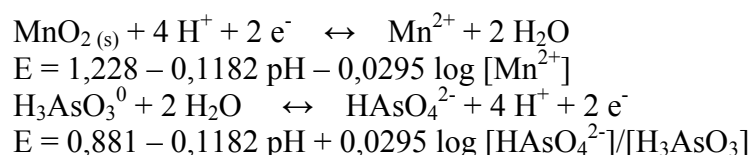
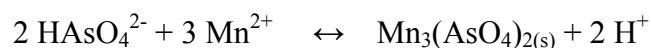


Figure 80 : Etude du relargage de manganèse lors de la rétention de As(III) et As(V).

Lors de l'élimination de As(V), la libération de manganèse reste constante, elle résulte sûrement du mécanisme de fixation de As(V). En ce qui concerne As(III), le relargage passe par un maximum pour une concentration initiale en arsenic de 30 mg As/L puis diminue pour rejoindre les valeurs obtenues lors de l'adsorption d'As(V). L'explication formulée, justifiant à la fois la rétention importante d'As(III) et le profil de libération du manganèse, est que As(III) serait oxydé en As(V) par les groupements MnO_2 , eux-mêmes réduits en Mn^{2+} (Pourbaix, 1963) :



La présence simultanée en solution de As(V) et Mn^{2+} peut entraîner la formation d'un précipité d'arséniate de manganèse(II) (Tournassat *et al.*, 2002) :



avec $K = [\text{Mn}^{2+}]^3 \times [\text{HAsO}_4^{2-}]^2 / [\text{H}^+]^2 = 10^{-8,51}$ pour $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s)$ (Sadiq, 1997). Cette réaction expliquerait aussi la diminution de pH observée lors l'étude de l'adsorption (voir partie III-2.3.1.).

Pour chaque concentration initiale en arsenic, la précipitation de $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ pendant les expériences, est vérifiée par le calcul du produit des activités ioniques :

$$\text{IAP} = ([\text{Mn}^{2+}]^3 \times [\text{As}_{\text{tot}}]^2) / ([\text{H}^+]^2 \times \alpha^2)$$

où $[\text{As}_{\text{tot}}]$ est la concentration totale en As(V), et où $\alpha = f(\text{pH})$ permet de calculer précisément $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ en fonction de [As] totale et du pH (Gal *et al.*, 1989). Le résultat du calcul est présenté sur la Figure 81, et comparé à la valeur de Sadiq en vue de déterminer la concentration à partir de laquelle les conditions sont favorables à la formation du précipité d'arséniate de manganèse.

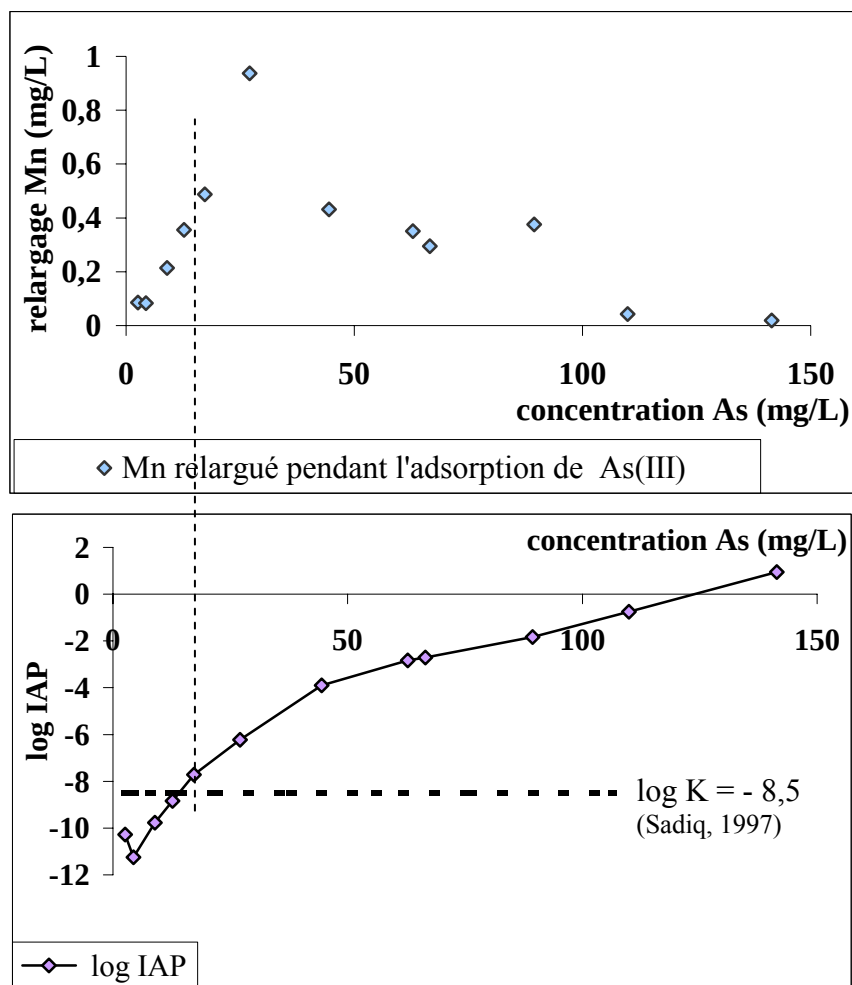


Figure 81 : Mn relargué pendant l'adsorption de As(III) et calcul de log IAP.

Il apparaît donc que la formation d'un tel précipité est thermodynamiquement favorisée lorsque la concentration initiale en arsenic est supérieure à 20 mg/L ($\log IAP > \log K$). Le début de la précipitation peut donc avoir lieu lorsque la concentration en manganèse relarguée est maximale, et au-delà.

Pour essayer de mettre en évidence la présence de précipité *in-situ*, lors d'une expérience d'adsorption, le précipité a été récupéré en même temps que la résine et l'ensemble a été analysé par DRX. Nous n'avons cependant pas pu mettre en évidence, par cette méthode, la présence d'un composé supplémentaire (Figure 82).

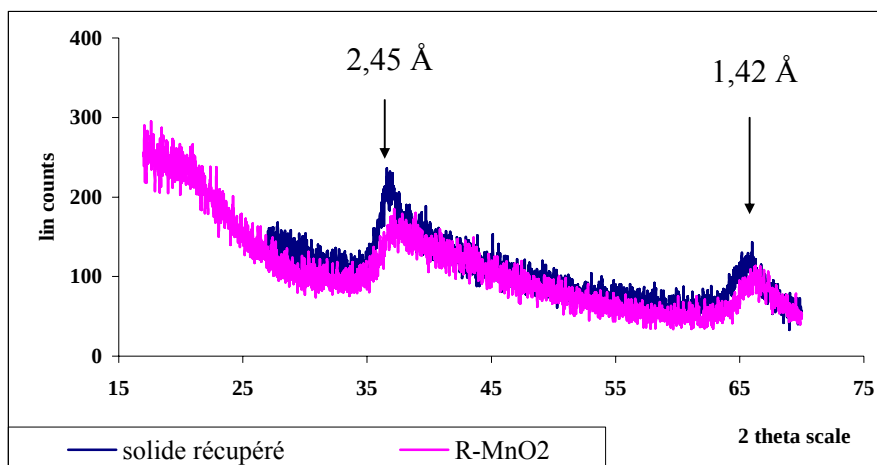


Figure 82 : Diffractogramme de MnO_2 et du solide filtré après passage sur la résine d'une solution concentrée de As(III) , analyse entre 17 et 70° , pas de $0,020^\circ$ et durée de pas de 6 secondes

Cette méthode d'analyse n'est sans doute pas adaptée à la faible proportion de précipité formé par rapport à la quantité importante de résine. D'autres techniques (EXAFS par exemple) pourraient être sollicitées. Ainsi, Manning *et al.* (2002) ont récemment comparé par EXAFS la structure et la composition d'un oxyde de manganèse (K-birnessite) ayant adsorbé de l'arsenic(V) dans deux types d'expériences : (1) à partir d'une solution de As(V) ; (2) à partir d'une solution de As(III) , qui subit alors le double processus d'oxydation et d'adsorption. Les structures sont identiques dans les deux cas : deux atomes de Mn au voisinage de chaque atome de As, avec une distance As-Mn de $3,2 \text{ \AA}$ environ, ce qui correspondrait à un complexe bidentate binucléaire, confirmé par Foster *et al.* (2003) sur la K-birnessite et $\delta\text{-MnO}_2$. La dissolution réductive de MnO_2 durant l'oxydation de As(III) induit une augmentation de l'adsorption de As(V) formé, ce qui suggère à Manning *et al.* (2002) la formation d'altérations en surface de MnO_2 , créant ainsi des sites nouveaux disponibles pour l'adsorption de As(V) .

III-2.4. Etude de la désorption

Les expériences ont été réalisées sur des solutions de As(III) et As(V) , de concentrations initiales de 80, 100 et 150 mg/L correspondant au palier d'adsorption (voir Figure 75). Deux réactifs de désorption ont été utilisés : HNO_3 2,5M et NaOH 0,2M.

Les résultats présentés (Figure 83 à Figure 86) sont ceux obtenus en désorbant avec HNO_3 . La différence entre la concentration initiale en arsenic et la concentration en arsenic résiduel après la première adsorption (mesurées par GFAAS) donne la concentration en arsenic fixée sur la résine. La concentration en arsenic désorbé est exprimée par rapport à cette quantité fixée. La deuxième adsorption a été réalisée dans les mêmes conditions que la première, même concentration et même espèce d'arsenic, et la quantité fixée est calculée comme lors de la première adsorption.

L'utilisation de NaOH 0,2 M conduit à des résultats de désorption similaires à HNO_3 2,5 M.

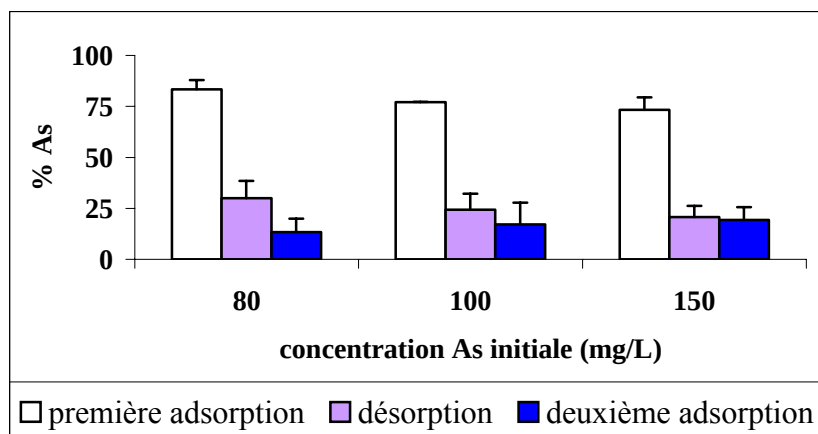


Figure 83 : Résultats en % correspondant à la première adsorption d'arsenic(III), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R-MnO₂.

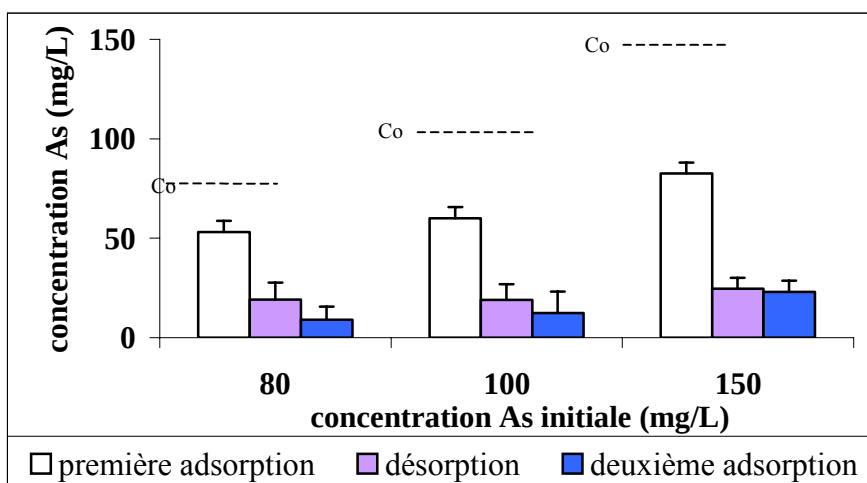


Figure 84 : Résultats en mg/L correspondant à la première adsorption d'arsenic(III), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R-MnO₂.

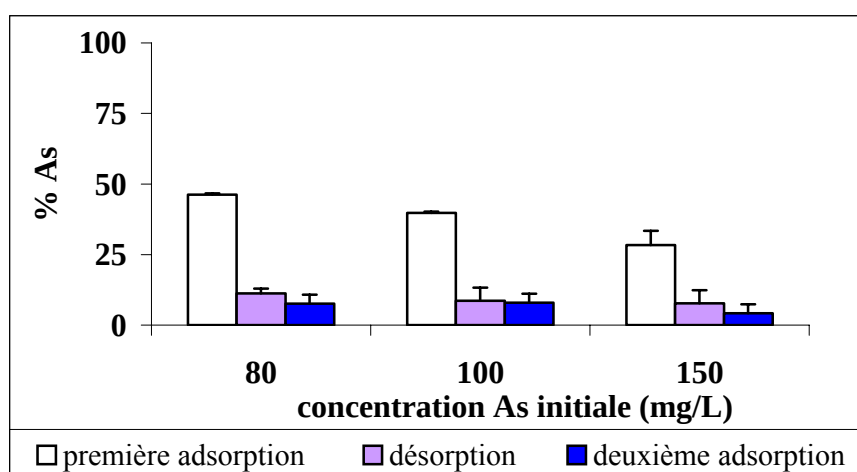


Figure 85 : Résultats en % correspondant à la première adsorption d'arsenic(V), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R-MnO₂.

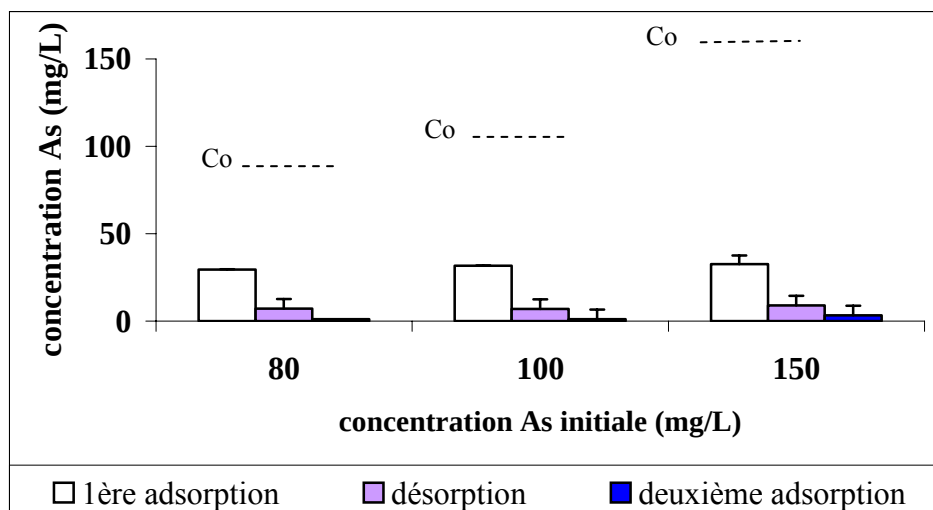


Figure 86 : Résultats en mg/L correspondant à la première adsorption d'arsenic(V), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R-MnO₂.

La quantité d'arsenic fixée pendant la première adsorption augmente avec la concentration initiale, avec une meilleure adsorption de l'arsenic(III), comme cela est démontré lors de l'étude des isothermes. La désorption et la deuxième adsorption sont plus fortes dans le cas de As(III). La désorption est cependant faible, dans les 2 cas considérés : 20 % pour As(III), et autour de 15 % pour As(V). On peut donc conclure que le mécanisme d'adsorption donne une liaison assez forte pour résister à une attaque fortement acide ou basique. De plus, une fois que la matrice a été attaquée lors de la désorption, la fixation de l'arsenic est plus difficile seulement 20% d'adsorption dans le meilleur des cas. La ré-adsorption est donc très faible. Les résultats obtenus avec NaOH sont similaires.

Une autre technique pour appréhender les possibilités de désorption serait de désorber entièrement As et Mn à l'aide de HNO₃ 2,5 M puis de re-conditionner la résine. Cependant, ce milieu très acide endommagerait sûrement le réseau PS/DVB.

III-2.5. Discussion

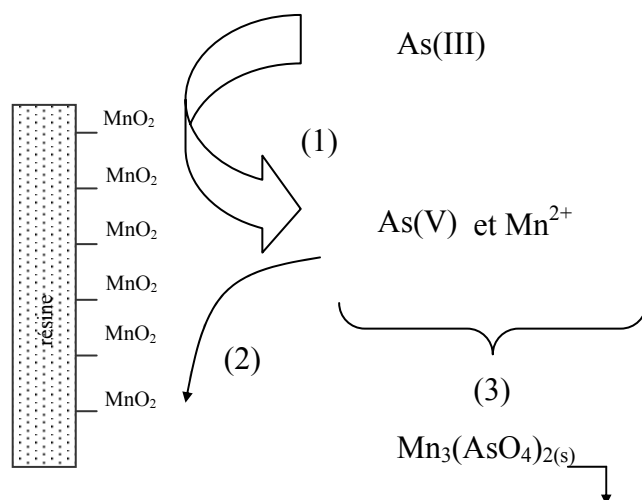
La résine synthétisée se révèle de préparation simple et de mise en œuvre aisée. Il apparaît que le recouvrement par l'oxyde de manganèse est important puisque l'on fixe 0,3 g MnO₂/g résine. Lors d'une mise en contact avec des solutions d'arsenic(III) ou (V), le temps d'équilibre est atteint rapidement (2 heures). Les quantités d'arsenic adsorbé sur la résine sont très élevées (respectivement 22 et 53 mg As(V) et As(III)/g résine).

L'étude d'un sable recouvert d'oxyde de manganèse (Subramanian *et al.*, 1997) montre que ce sable n'a qu'une capacité d'adsorption de 13,3 µgAs/g solide. De plus, son utilisation nécessite la présence de fer dans l'influent, et son efficacité est affectée par la présence de cations divalents. Il est à noter que ce sable comme la résine R-MnO₂ entraînent l'élution de manganèse dans l'effluent.

L'étude de l'adsorption de l'arsenic(III) et de l'arsenic(V) sur R-MnO₂ met en évidence une différence de comportement :

- en ce qui concerne As(V) : rétention expliquée par la charge de surface et la spéciation de l'arsenic

- en ce qui concerne As(III) : (1) oxydation d'As(III) par MnO_2 et libération de manganèse, (2) fixation d'une partie d'As(V) formé et (3) précipitation d'arséniate de manganèse(II).



Ces différents mécanismes ont été mis en évidence lors de cette étude par l'utilisation de techniques analytiques spécifiques. Par ailleurs, l'étude de la désorption montre que l'arsenic adsorbé résiste à une attaque acide ou basique.

Si l'on compare les performances des solides synthétisés dans ce travail avec celles d'autres types de matrices utilisées pour l'adsorption de l'arsenic (Tableau 18), la forte capacité d'adsorption de R- MnO_2 est mise en évidence.

Tableau 18 : Comparaison des capacités d'adsorption de différents supports vis-à-vis de l'arsenic.

matrices		Références valeurs de la littérature	Capacité d'adsorption maximale vis-à-vis d'As(III) (mmol As/g)	Capacité d'adsorption maximale vis-à-vis d'As(V) (mmol As/g)
A base d'oxyde de manganèse	R-MnO ₂	Présente étude	0,7	0,3
	MnO ₂	Présente étude	0,13	0,1
	MnO ₂	Ouvrard <i>et al.</i> (2002a)		0,022 (pH 7,9)
A base de fer(III)	HFO	Présente étude, en accord avec Pierce et Moore (1982)	0,22 (pH 4) 0,16 (pH 7)	0,4 (pH 4) 0,3 (pH 7)
	Goethite	Présente étude, en accord avec Sun et Doner (1998)	0,10 (pH 4) 0,06 (pH 7)	0,13 (pH 4) 0,12 (pH 7)
	Ferrihydrite	Garcia-Sanchez <i>et al.</i> (2002)		1 (pH 5)
	Sable recouvert d'oxyde de fer	Lombi <i>et al.</i> (1999)	0,0013	0,0013
	Sable recouvert d'oxyde de fer	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2003)	0,0057 (pH 7,6)	0,0055 (pH 7,6)
	Résine chargée avec Fe(III)	Rau <i>et al.</i> (2003)	0,15 (pH 1,7)	0,80 (pH 1,7)
	Eponge chargée avec Fe(III)	Muñoz <i>et al.</i> (2002)	1,83 (pH 4,5)	0,24 (pH 9,0)
A base d'argile	Montm- Fe _x (OH) _y	Présente étude	0,08 (pH 4) 0,054 (pH 7)	0,073 (pH 4) 0,076 (pH 7)
	Montm-Ti _x H _y	Présente étude	0,042 (pH 4) 0,017 (pH 7)	0,05 (pH 4) 0,056 (pH 7)
	kaolinite	Saada <i>et al.</i> (2003)		0,001 (pH 7)
	Argile chinoise	Yadava <i>et al.</i> (1988)		0,00033 (pH 8)
Autres	Al(OH) ₃ amorphe	Manning et Goldberg (1997b)		0,000142 (pH 8)
	γ-Al ₂ O ₃	Arai et Sparks (2002)		0,2 (pH 4,5)
	Zéolithe	Elizalde-Gonzales <i>et al.</i> (2001a)	0,00033	0,00004
	Zéolithe chargée en aluminium	Xu <i>et al.</i> (2000)	0,0906 (pH 7)	
	Résine chargée en oxyde de zirconium	Suzuki <i>et al.</i> (2000)	1,5	1,2

La résine modifiée donne les meilleures capacités d'adsorption, à l'exception de l'éponge chargée avec fer(III).

Parmi les avantages des solides étudiés ici, la synthèse facile et la résistance de l'adsorption aux variations de pH sont des atouts majeurs.

Le recouvrement d'une résine par MnO_2 a permis d'obtenir un support oxydant l'arsenic(III) d'une solution polluée, même à de fortes concentrations. Par ailleurs, cette résine montre une forte capacité d'adsorption aussi bien pour As(V) que pour As(III). L'adsorption est facilitée dans le cas d'une oxydation *in-situ* car la capacité d'adsorption maximale vis-à-vis d'As(III) est presque le double de celle obtenue avec As(V). Ce résultat s'explique par la combinaison de plusieurs mécanismes : adsorption sur les sites MnO_2 et immobilisation de l'arsenic au sein d'un précipité d'arséniate de manganèse. Ces différents mécanismes pourraient expliquer la forte capacité de rétention de As(III) et As(V) de cette résine : 0,7 et 0,3 mmol/g respectivement. Ces résultats font l'objet d'un article soumis pour publication (Lenoble *et al.*, 2003b).

Nous avons voulu par la suite travailler dans des conditions plus proches du milieu naturel. La préparation d'une solution se rapprochant des milieux environnementaux (eau de mer,...) ou physiologiques (salive, sueur,...), mais de composition fixe et contrôlable, est un sujet longuement étudié depuis de nombreuses années, notamment en vue de tests normalisés.

IV. Application à une eau artificielle de type granitique	120
IV.1. Caractérisation et préparation	120
IV.2. Oxydation par KMnO_4	124
IV.3. Adsorption	126
IV.3.1. Isothermes d'adsorption avec HFO et Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$	126
IV.3.3. Isothermes d'adsorption avec R- MnO_2	128
IV.3.3.1. <i>Analyse</i>	128
IV.3.3.2. <i>Isothermes en statique</i>	129
IV.3.3.2. <i>Isothermes en dynamique</i>	130

IV. Application à une eau artificielle de type granitique

Lors des essais réalisés précédemment, les concentrations en oxyanions compétiteurs avaient été déterminées d'après un nombre restreint d'analyses d'eaux souterraines. Il nous a donc paru judicieux d'entreprendre une étude plus systématique, basée sur des eaux destinées à la production d'eau potable.

Afin de modéliser au mieux une eau typique provenant de terrains granitiques et riche en arsenic, tout en tenant compte des différents ions présents, nous nous sommes basés sur la démarche déjà utilisée par exemple par Gal *et al.* (2001) pour préparer une salive artificielle pour études électrochimiques, et également mise en œuvre par Smith *et al.* (2002) pour des eaux de surface. Nous sommes partis d'une compilation originale de compositions d'eaux souterraines destinées à la production d'eau potable, dont les captages contiennent une concentration en arsenic supérieure à 10 µg/L, ce qui les soumet à des traitements complémentaires pour respecter, à partir de Décembre 2003, le décret n° 2001-1220. Le protocole de préparation a été optimisé, puis nous avons testé les techniques de traitement de l'arsenic décrites dans ce travail (adsorption, oxydation) sur cette eau artificielle. Ceci nous permettra de mieux justifier les avantages et inconvénients de l'application réaliste de ces méthodes, sur le terrain, pour le traitement d'eaux de captages de faibles débits (< 10 m³/h).

IV.1. Caractérisation et préparation

Les analyses d'eaux souterraines destinées à la production d'eau potable ([As] < 100 µg/L) nous ont été fournies par les DDASS 87 et 23. L'étude des captages ayant des teneurs en arsenic supérieures à 10 µg/L (pour le département Haute-Vienne, cela concerne 15 captages sur 120; pour la Creuse, 8 captages sur 15) a permis de dégager les concentrations communes moyennes de chaque ion majeur caractéristique, ainsi que les paramètres physico-chimiques spécifiques de ces eaux (Tableau 19).

Tableau 19 : Présentation des caractéristiques communes aux captages d'eaux souterraines des départements 87 et 23, ayant des concentrations en arsenic comprises entre 10 et 100 µg/L (23 captages recensés).

	Minima (mg/L)	Moyenne (mg/L)	Maxima (mg/L)	Moyenne (mmol/L)
Calcium	1	3,6	6,5	0,09
Magnésium	0,3	1,6	3,2	0,07
Sodium	1,81	6,5	8,6	0,28
Potassium	0,6	1,1	2,3	0,03
Sulfates	0,5	2,5	4,3	0,03
Chlorures	1,5	6,0	7,8	0,17
Nitrates	0,9	7,7	23,7	0,13
Fluorures	0	0,02	0,07	0,001
Fer	0	0,02	0,07	0,0004
Silice	7,52	16,8	28	0,38
pH	5,4	Valeur médiane : 5,9	6,1	
TAC (°f)	0,8	1,4	2,5	

A partir de ces résultats, et en se basant sur le protocole de Smith *et al.* (2002), nous avons choisi la composition d'une eau naturelle "modèle", le captage du Vincou (87), dont les concentrations en ions majeurs se rapprochent des moyennes désirées tout en respectant la balance ionique (Tableau 20).

Tableau 20 : Présentation des concentrations en ions majeurs de l'eau naturelle "modèle", captage du Vincou (87).

	concentration totale désirée	
	(mmol/L)	(mg/L)
Calcium	0,0998	4,0
Magnésium	0,0535	1,3
Sodium	0,3741	8,6
Potassium	0,0205	0,8
Hydrogénocarbonates	0,2400	14,6
Sulfates	0,0333	3,2
Chlorures	0,1918	6,8
Nitrates	0,1597	9,9
Silice	0,2579	15,5

L'écart à la balance ionique est de 6%, cependant, ceci est dû au fait que la silice n'est pas prise en compte dans le calcul. En effet, la quantité présentée ici prend en compte la silice dissoute et particulaire (norme NF 90-007), mais on ne sait pas en quelles proportions.

Il est à noter que Smith *et al.* (2002) ne tiennent pas compte de la silice, même pour des eaux acides. La mesure par la norme NF 90-007 (Afnor, 1997b) correspond aux phases particulaire et dissoute, or dans notre cas, pour simplifier le protocole de préparation, nous ne prenons en compte que la phase dissoute, en introduisant Na_2SiO_3 . Nous avons donc choisi un compromis entre une quantité suffisante de silice dissoute et un faible apport de sodium.

Les teneurs en fer et en fluorure correspondent globalement aux impuretés contenues dans les différents produits. Les produits utilisés sont tous de qualité "Pour Analyse" : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, > 99,5%), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, Normapur), KHCO_3 (Acros, P.A.), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, P.A.), HCl (Prolabo, Normapur), H_2SO_4 (Prolabo, Normapur).

L'eau artificielle est préparée en plusieurs étapes (voir aussi Tableau 21):

- la concentration en MgCl_2 est déterminée d'après la quantité requise en Mg^{2+} (0,0535mmol/L) en mauve dans le Tableau
- la concentration nécessaire en nitrate donne la quantité requise en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,1597 mmol/L pour NO_3^- et 0,0798 mmol/L pour le calcium, en vert clair dans le Tableau 21a)
- la concentration en potassium indique la quantité nécessaire en KHCO_3 (0,0205 mmol/L pour le potassium et les hydrogénocarbonates, en bleu clair)
- préparation de solutions concentrées de chacun de ces sel pris individuellement,
- combinaison de ces solutions en 2 solutions mères,
- la silice est ajoutée sous forme $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de façon à trouver un compromis entre la quantité désirée et l'apport de sodium très important qui en découle (en orange dans le Tableau)
- mélange de ces 2 solutions mères et de la solution de silice pour constituer l'eau artificielle.

Les solutions initiales sont 100 à 250 fois plus concentrées que les solutions mères qui résulteront de leur mélange. Ainsi, les masses de sels à peser sont suffisantes pour garantir une bonne précision sans excéder la limite de solubilité de chaque produit.

Tableau 21 : Présentation des concentrations en ions majeurs de l'eau artificielle préparée (**a**) et de ses propriétés (**b**). Le rapport : concentration totale calculée sur concentration totale désirée est présenté de façon à comparer l'écart entre eau artificielle et eau naturelle "modèle".

a	mmol/L	concentration totale calculée		rapport
		(mmol/L)	(mg/L)	
Calcium	0,0798	0,0798	3,2	0,8
Magnésium	0,0535	0,0535	1,3	1,0
Sodium	0,3000	0,3000	6,9	0,8
Potassium	0,0205	0,0205	0,8	1,0
Hydrogénocarbonates	0,0205	0,0205	1,2	0,1
Sulfates	0,0355	0,0355	3,4	1,1
Chlorures	0,1069 0,12	0,2273	8,1	1,2
Nitrates	0,1597	0,1597	9,9	1,0
Silice	0,1500	0,1500	9,0	0,6

b		valeur obtenue	valeur désirée
pH		6,0 +/- 0,1	5,9 +/- 0,2
TAC (°f)		0,90 +/- 0,2	1,4 +/- 0,6
force ionique (mmol/L)		1,24	—

Des étapes supplémentaires dans le protocole de préparation ont été nécessaires. En effet, le pH de la solution de silice étant basique ($12,2 \pm 0,2$), le pH final de la solution est trop élevé. Lorsque le sel $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ est dissous, la silice est presque exclusivement présente dans le milieu sous la forme d'ions monosilicate. Si le pH des solutions mères de silice est inférieur à 11,5 des polymères complexes de silice ou des colloïdes se forment (Davis *et al.*, 2001). Cependant, dans les systèmes naturels, la silice existe seulement sous forme de monomères (Davis *et al.*, 2001), la formation de polymères complexes ou de colloïdes n'est donc pas souhaitée dans nos expériences; aussi, le pH de cette solution mère ne peut être changé. Une solution palliative est d'aérer la solution par le passage d'air naturellement chargé en CO_2 . Ainsi, autre avantage, le déficit d'hydrogénocarbonates sera compensé en fin de préparation et une vérification du TAC est effectuée (selon la norme ISO 9963-1; Afnor, 1997c). De plus, après aération, une partie des chlorures est introduite sous forme de HCl (en bleu foncé dans le Tableau 21a) au lieu de CaCl_2 et une partie des sulfates sous forme de H_2SO_4 (en rose dans le Tableau 21a) au lieu de Na_2SO_4 . Les rapports correspondant au sodium et au calcium s'en trouvent alors légèrement déficitaires; mais le pH et le TAC satisfont désormais les conditions désirées : $6,0 \pm 0,1$ et $0,90 \pm 0,2^\circ\text{f}$ respectivement, mêmes si les rapports correspondant aux chlorures et sulfates se trouvent légèrement supérieurs à 1 (Tableau 21 a et b).

Ainsi le protocole final de préparation comporte après optimisation (Tableau 22) :

- une solution mère (Solution 1) composée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (concentration 1,5966 mmol/L) et MgCl_2 (concentration 1,0694 mmol/L)
- une solution mère (Solution 2) composée de KHCO_3 (concentration 0,4092 mmol/L)
- une solution (Solution 3) composée de Na_2SiO_3 (concentration 15 mmol/L)
- une aération (12 heures) après mélange des quantités nécessaires de ces 3 solutions
- ajout d'HCl : 10 μL de HCl pur (37%), et de H_2SO_4 (100 μL d'acide sulfurique 98%, dilué 50 fois)

Tableau 22 : Détails de la préparation d'un litre d'eau artificielle.

	Préparation solutions initiales					Préparation solutions mères				Préparation Eau Artificielle			
	masse molaire produits commerciaux	pureté	masse à peser (g) en tenant compte de la pureté	volume solution initiale (L)	concentration dans solution initiale (mmol/L)	facteur de dilution	prélèvement solution initiale (mL)	volume solution mère (L)	concentration dans solution mère (mmol/L)	facteur de dilution	prélèvement de solution mère (mL)	volume final (L) (S1+S2+S3)	concentration dans solution finale (mmol/L)
						Solution 1							
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	236,15	98	3,8474	0,1	159,6648	100	5	0,5	1,5966	20	50	1	0,0798
MgCl ₂ .2H ₂ O	203,30	98	2,2185	0,1	106,9431	100	5	0,5	1,0694				0,0535
						Solution 2							
KHCO ₃	100,12	100	1,0293	0,1	102,2966	250	2	0,5	0,4092	20	50		0,0205
						Solution 3							
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	212,14	97	1,6403	0,5	15	non modifiée				100	10	0,15	

Les concentrations des ions majeurs de l'eau artificielle ont été caractérisées par l'utilisation de la chromatographie ionique (Tableau 23, n>5). L'appareil est un Dionex DX 120, équipé d'une colonne anionique AS9.HC (phase éluante Na_2CO_3), et d'une colonne cationique CS12.A (phase éluante $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Par ailleurs, l'eau artificielle a été analysée par un laboratoire agréé (Laboratoire Régional de contrôle des eaux de la ville de Limoges).

Tableau 23 : Résultats (en mg/L) des analyses par chromatographie ionique (a) et par le Laboratoire Régional (b) sur l'eau artificielle (protocole du Tableau 22).

a	Analyses 87 et 23		eau artificielle	
	moyenne	écart type	moyenne	écart type
Calcium	3,6	2,3	3,6	0,2
Magnesium	1,6	1,3	1,5	0,1
Sodium	6,5	1,8	7,0	0,5
Potassium	1,1	0,8	0,9	0,1
Sulfates	2,5	1,5	4,0	0,4
Chlorures	6,1	1,5	8,6	0,6
Nitrates	7,8	6,6	10,9	0,5

b	Analyse Laboratoire Régional de contrôle des eaux (mg/L)
Calcium	3,0
Magnesium	1,3
Sodium	6,4
Potassium	0,7
Hydrogénocarbonates	10,35
Sulfates	3,0
Chlorures	6,5
Nitrates	9,5
Manganèse total	< 5 µg/L
Aluminium total	< 20 µg/L
Cuivre	< 5 µg/L
Zinc	< 30 µg/L
Fluorures	< 100 µg/L
Fer total	< 25 µg/L
Phosphore total	< 0,02 mg/L (en P ₂ O ₅)
pH	6,7 (à 20 °C)
TAC	0,85

Cette eau artificielle été ensuite utilisée, après dopage en As(III) et/ou As(V), dans diverses expériences reprenant les techniques et protocoles développés pour l'oxydation et l'adsorption de l'arsenic.

IV.2. Oxydation par KMnO₄

Les expériences développées dans la partie III sont reprises avec l'eau artificielle présentée ci-dessus dopée avec de l'arsenic(III) et/ou (V). KMnO₄ a été choisi car cet oxydant présente toutes les qualités (Tableau 17) pour être mis en œuvre dans des usines de potabilisation. Des essais de répétabilité (n > 5) montrent qu'il y a peu de variation quant à l'allure des courbes et la quantité d'oxydant nécessaire pour chaque dosage.

Différents essais d'oxydation par KMnO_4 (10^{-4}M) ont été réalisés sur l'eau artificielle considérée dopée avec 100 ppb de As(III) (Figure 87), et différents mélanges As(III)/As(V) (Figure 88 et Figure 89).

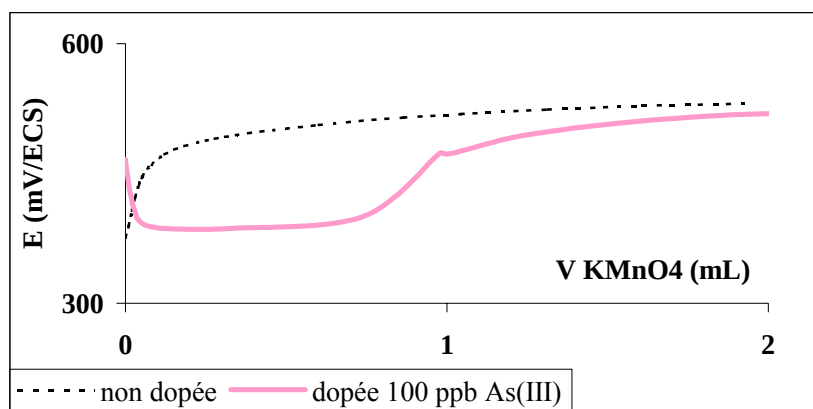


Figure 87 : Oxydation d'une eau artificielle contenant de la silice, dopée ou non par 100 ppb de As(III), $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4}\text{ M}$.

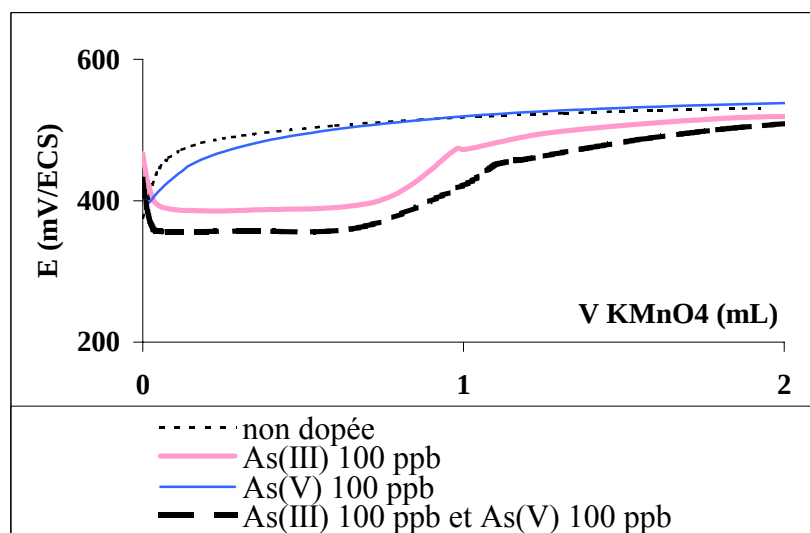


Figure 88 : Oxydation d'une eau artificielle contenant de la silice, dopée ou non par 100 ppb de As(III) et/ou de As(V), $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4}\text{ M}$.

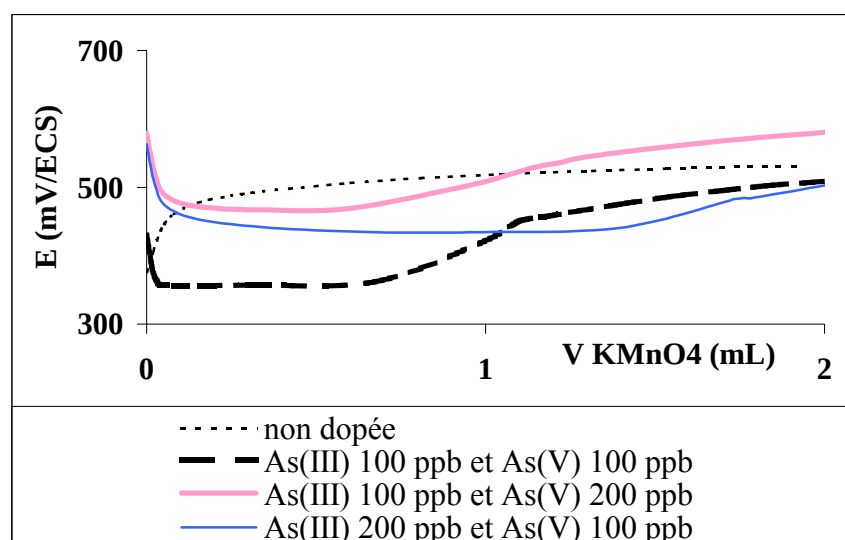


Figure 89 : Oxydation de différents mélanges As(III)/As(V), en présence de silice, $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$.

Le ratio r ($r = \frac{n \times [\text{Ox}] \times V_{\text{ox}}}{2 \times [\text{As}] \times V_{\text{As}}}$, défini en III-1.1.3.) est toujours inférieur à 1 comme pour les résultats précédemment obtenus lors des réactions d'oxydation présentées en partie III, Chapitre 1. As(V) influe sur la valeur du potentiel rédox de la solution, mais pas sur la réaction d'oxydation, ce qui paraît logique. En mélange, la quantité d'oxydant nécessaire est légèrement augmentée, cependant le ratio reste inférieur à 1. Lorsque la quantité de As(III) est doublée, le volume d'oxydant nécessaire l'est aussi, le ratio reste donc identique. On peut observer que les ions majeurs et la silice n'ont que peu d'influence sur l'oxydation.

Ainsi, les expériences d'oxydation avec l'eau artificielle correspondent aux résultats précédemment obtenus. Les ions majeurs ne perturbent pas le dosage, KMnO_4 est donc efficace pour oxyder As(III), même sur une eau de composition complexe.

IV.3. Adsorption

L'eau artificielle a été dopée en As(III) ou As(V), puis utilisée pour réaliser les isothermes d'adsorption en statique sur HFO, $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ et R-MnO_2 . Ceci a permis de mieux appréhender le comportement de ces adsorbants en milieu proche des conditions naturelles. R-MnO_2 étant l'adsorbant le plus efficace, ce support a fait de plus l'objet d'une étude en dynamique. Du fait des résultats obtenus, une méthode d'analyse simple, ayant une limite de détection plus faible que l'analyse GFAAS, a été développée.

IV.3.1. Isothermes d'adsorption avec HFO et $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$

De façon à compléter les résultats obtenus dans la partie II, l'adsorption sur HFO (Figure 90 et Figure 91) et sur $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$ (Figure 92 et Figure 93) de l'arsenic(III) ou (V) contenu dans de l'eau artificielle a été étudiée. Les conditions sont identiques à celles utilisées dans la partie II, soit une suspension en solide de 1,6 g/L, le temps de contact est pris égal à 4 heures, le pH a été mesuré de façon à comparer avec les études précédentes.

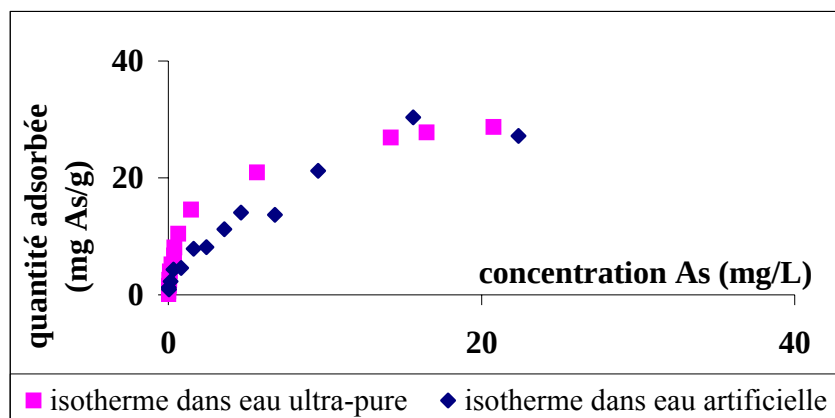


Figure 90 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur HFO, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

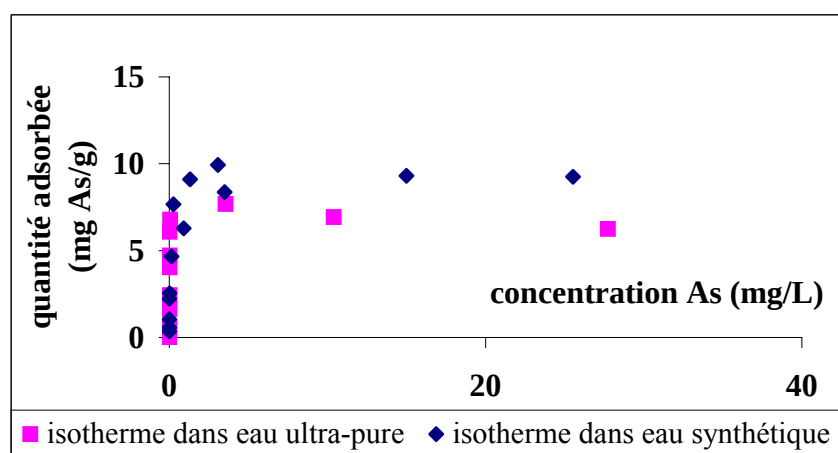


Figure 91 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur HFO, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

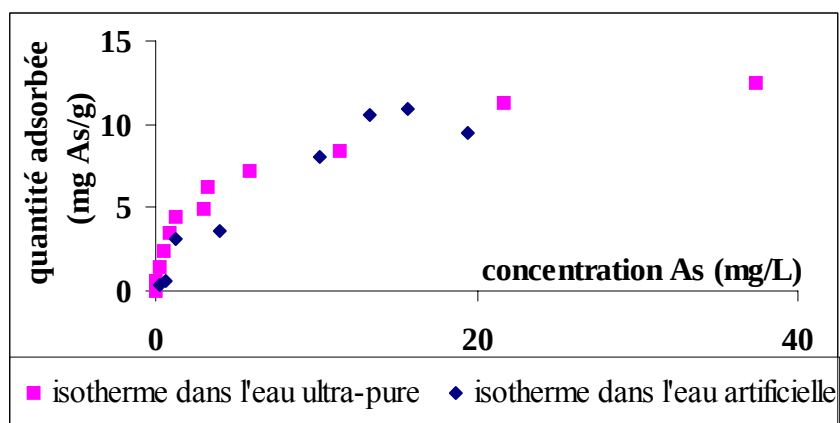


Figure 92 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

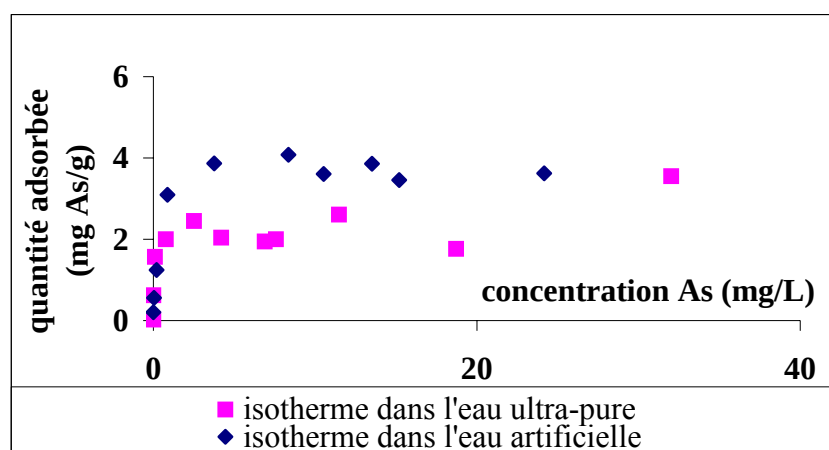


Figure 93 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur Montm-Fe_x(OH)_y, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

Bien que les allures des isothermes soient différentes, les capacités d'adsorption dans l'eau ultra-pure et l'eau artificielle de As(III) sur HFO et sur Montm-Fe_x(OH)_y ne sont pas significativement différentes, ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence des ions compétiteurs pris individuellement (II.3.6.).

Par contre, les ions contenus dans l'eau artificielle semblent avoir un léger effet d'exaltation sur l'adsorption de l'arsenic(V) et ce sur les 2 supports. Le calcium, en particulier, favoriserait l'adsorption en diminuant les répulsions électrostatiques et donc en neutralisant les charges de surface négatives, comme cela a été précisé précédemment (II.3.6.).

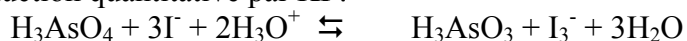
Les variations de pH sont les mêmes pour les isothermes dans l'eau ultra-pure et dans l'eau artificielle, pour les deux solides.

IV.3.3. Isothermes d'adsorption avec R-MnO₂

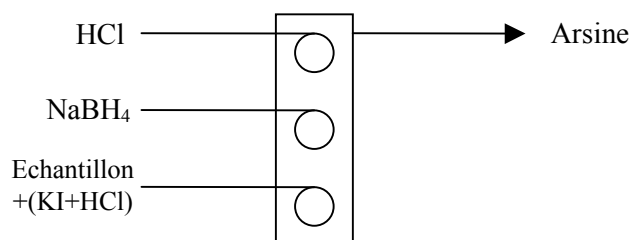
IV.3.3.1. Analyse

L'analyse de l'arsenic par AAS après génération d'hydrures (HG-AAS) est peu sensible aux interférences et ne présente qu'un faible coût analytique (Lopez-Molinero *et al.*, 1999; Pillai *et al.*, 2000). Cette méthode a été optimisée au laboratoire, et permet de mesurer des concentrations de l'ordre du ppb en arsenic total.

Le principe est de volatiliser l'arsenic de l'échantillon sous forme d'arsine AsH₃ à partir de As(III). Pour cela, l'échantillon est mis en présence de KI et le milieu est acidifié avec HCl de façon à obtenir une réduction quantitative par KI :



Après un temps d'attente suffisant pour permettre cette réduction, l'échantillon est mélangé à HCl fortement concentré et NaBH₄, pour former l'arsine. Le mélange est transféré au sein d'une cellule en quartz, placée dans la flamme, sur le trajet optique. La mesure est réalisée par absorption atomique de flamme, à 193,7 nm, avec une lampe à cathode creuse à arsenic.



Les différents paramètres ont été testés et optimisés (Chabroullet, 2003). La meilleure volatilisation se fait en ajoutant 2% de KI et HCl 1M dans l'échantillon : par exemple, 5 mL de HCl 32% Pour Analyse (As < 0,000001%, Merck) et 1g de KI dans 50 mL, et après un temps de réduction de 3 heures. La mesure est effectuée en mélangeant l'échantillon avec HCl 5M et NaBH₄ 0,3% (pureté 96%, As < 0.000005%, Fluka).

Cette méthode est utilisée pour les gammes de concentration en arsenic inférieures à 20 ppb; au-delà, les analyses sont effectuées par absorption atomique à four graphite.

IV.3.3.2. Isothermes en statique

Les conditions expérimentales sont similaires à celles définies en III-2.3.2. Les résultats obtenus sont présentés dans les Figure 94 et Figure 95.

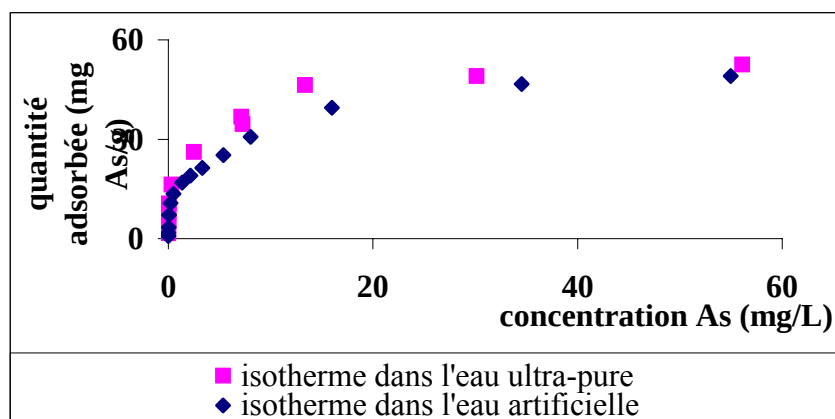


Figure 94 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur R-MnO₂, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

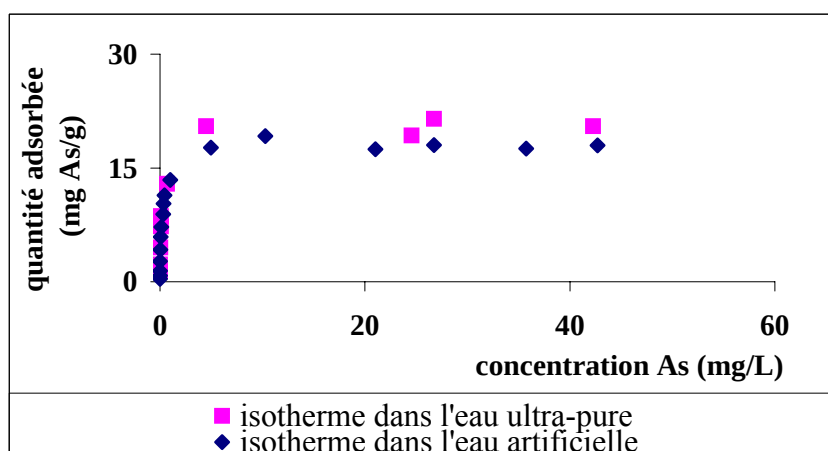


Figure 95 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur R-MnO₂, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.

Les capacités maximales d'adsorption diminuent légèrement dans l'eau artificielle. Ce support chargé en MnO_2 reste cependant celui qui présente la plus forte capacité d'adsorption aussi bien vis-à-vis de As(III) que de As(V) . Ici également, les variations de pH sont les mêmes pour les isothermes dans l'eau ultra-pure et dans l'eau artificielle.

En parallèle à ces expériences en batch, des essais en colonnes ont été réalisés.

IV.3.3.2. Isothermes en dynamique

Ces isothermes sont réalisées à l'aide de colonnes en verre de diamètre 1 mm, la hauteur du lit étant de 5 cm. En colonne, la taille des particules et le débit sont des paramètres décisifs, en terme d'efficacité, pour le procédé : plus les particules sont petites et le flux faible, plus l'élimination est efficace (Ouvrard *et al.*, 2002b). La masse de résine utilisée est de 25 mg et le débit moyen de 5 mL/h, permettant un temps de contact suffisant. La concentration en arsenic total résiduel, en manganèse relargué et le pH dans l'éluat ont été suivis au cours de l'expérience (Figure 96 et Figure 97). Les normes de potabilisation pour l'arsenic et le manganèse sont respectivement de $10\mu\text{g/L}$ et $50\mu\text{g/L}$ soit $0,133\mu\text{mol/L}$ et $0,91\mu\text{mol/L}$, représentées sur les figures.

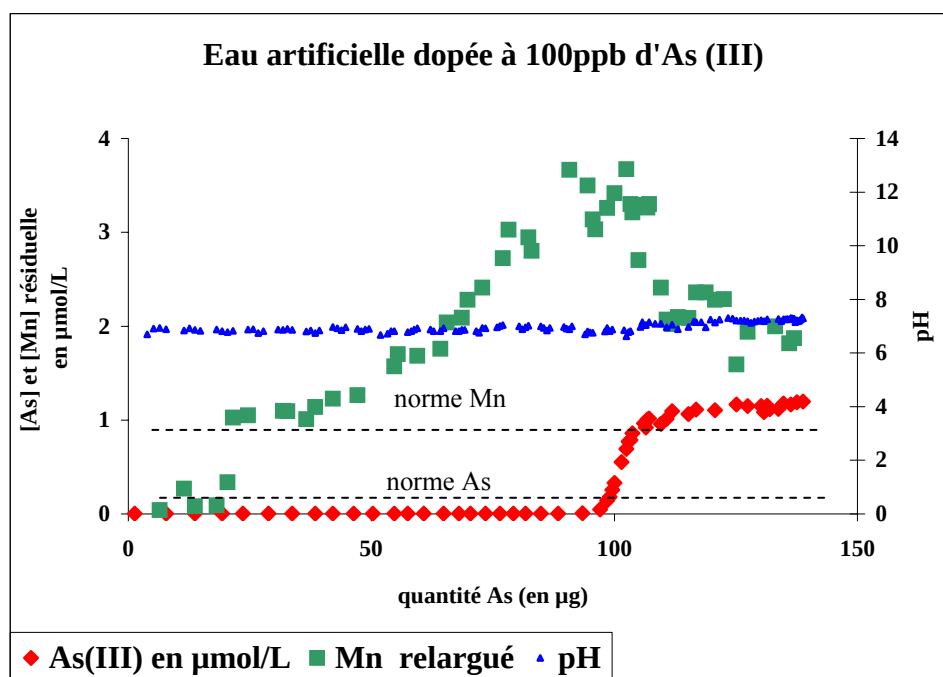


Figure 96 : Suivi des différents paramètres lors du passage sur R-MnO_2 de l'eau artificielle dopée par 100 ppb As(III) .

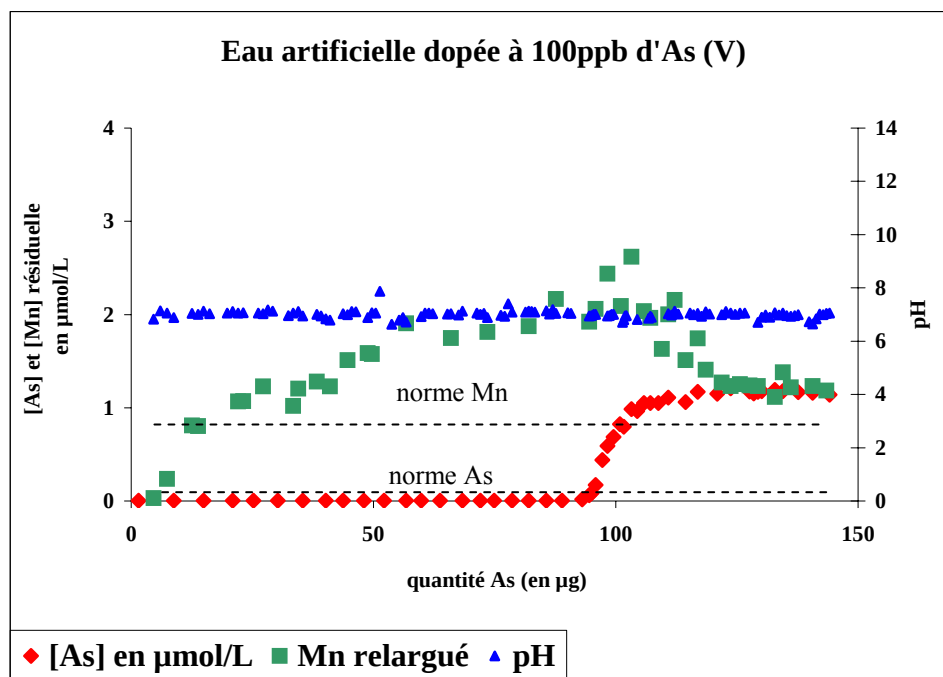


Figure 97 : Suivi des différents paramètres lors du passage sur R-MnO₂ de l'eau artificielle dopée par 100 ppb As(V).

La quantité d'arsenic(III) et (V) fixée est la même : 4 mg/g R-MnO₂ dans les deux cas. Ces capacités maximales d'adsorption, plus faibles que celles obtenues lors de l'étude en statique, peuvent être dues à plusieurs facteurs, en particulier le temps de contact qui n'est pas suffisant, bien que l'arsenic semble efficacement éliminé. Par ailleurs, la géométrie des billes de résine n'est pas régulière, la surface de contact est donc plus faible qu'en statique. Ceci est mis en évidence par le dosage colorimétrique de l'arsenic résiduel : une fois la résine saturée, l'oxydation de As(III) n'a plus lieu, contrairement aux constatations résultant de l'étude en statique. Enfin, pour As(III) et As(V), en dynamique, les capacités maximales d'adsorption sont les mêmes, et le pH ne varie pas durant les expériences. Le mécanisme de fixation de As(III) est donc différent lors de l'étude en dynamique et en statique, bien que les résultats du relargage de manganèse lors de la fixation de As(III) et As(V) en dynamique et en statique soient similaires. Néanmoins, en dynamique, le manganèse relargué est élué. Par conséquent, la formation d'un précipité avec le manganèse(II) est défavorisée.

L'analyse des effluents par chromatographie ionique avant et après percée montre que les ions sulfate sont retenus en même temps que l'arsenic, dans les deux cas (dopage As(III) et dopage As(V)).

La quantité de manganèse relargué est supérieure à celle préconisée par la norme de potabilisation, cependant, la démanganisation de l'eau est réalisable (par exemple par oxydation biologique).

Dans cette étude, l'optimisation d'un protocole de préparation d'eau artificielle a permis la préparation d'une eau de type granitique, dont la composition résulte de la compilation des données physico-chimiques des eaux souterraines destinées à la consommation humaine de plusieurs départements. La composition de cette eau a été vérifiée et validée par différentes méthodes analytiques.

Il apparaît que les ions présents dans l'eau artificielle interfèrent peu avec l'oxydation et avec l'adsorption de l'arsenic. On retrouve les résultats ébauchés lors de l'étude de l'influence des ions majeurs pris individuellement, et ce pour les différents supports d'adsorption étudiés : HFO, Montm- $\text{Fe}_x(\text{OH})_y$ et R- MnO_2 .

Lors de l'étude en dynamique, les capacités d'adsorption vis-à-vis de As(III) et As(V) sont plus faibles qu'en statique. Différentes hypothèses, présentées en particulier, permettent d'expliquer ce résultat. D'autre part, il a été montré que ces capacités d'adsorption sont similaires pour As(III) et As(V), contrairement aux résultats obtenus en statique. En effet, la formation du précipité $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ n'a plus lieu lors de la fixation en dynamique, de par l'élution des ions constitutifs.

L'inconvénient de l'utilisation de la résine R- MnO_2 est le relargage de manganèse à des concentrations supérieures à celles préconisées par la réglementation. Cependant, des techniques d'élimination simples et peu coûteuses sont envisageables.

Conclusion

Les eaux souterraines de nombreux pays sont contaminées par l'arsenic d'origine principalement géogène. La toxicité de l'arsenic, même à de faibles doses, a entraîné la mise en place de réglementations plus strictes en ce qui concerne l'eau de boisson. Consécutivement à l'abaissement de la limite de qualité pour l'arsenic à 10 µg As/L dans les eaux destinées à la consommation humaine, de nouveaux moyens de traitement, facilement applicables et transposables sur le terrain, doivent être développés. Ces méthodes d'élimination doivent tenir compte de la spéciation de l'arsenic et de la composition en ions majeurs du système étudié. L'étude des différentes formes de l'arsenic, ainsi que des différents mécanismes régulant leur biodisponibilité dans les sols et dans les eaux, montre que les oxydes présents dans ces milieux permettent de diminuer la concentration en arsenic par oxydation puis par adsorption. Il existe de nombreuses techniques de remédiation de milieux pollués. En ce qui concerne les sols, les moyens classiques de dépollution sont peu applicables au cas de l'arsenic; pour les eaux, différentes méthodes sont efficaces mais trop restrictives ou demandent trop d'investissements pour pouvoir être envisageables dans le cas de petites unités de traitement.

L'adsorption de As(III) et As(V) sur différents supports a été étudiée. En premier lieu, la préparation des (oxy)hydroxydes de fer et le détail de l'adsorption de l'arsenic sont abordés. Un autre type de support innovant est ensuite étudié : les argiles pontées dérivées d'une montmorillonite. Ces solides ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, IR, MEB, ATD/ATG....).

L'adsorption de As(III) et As(V), réalisée sous différentes conditions opératoires, permet de conclure quant au comportement de ces solides : les (oxy)hydroxydes de fer fixent plus d'arsenic que les argiles pontées, tant sous la forme As(III) que As(V). Pour un pH proche de 7, l'hydroxyde de fer amorphe présente la plus forte capacité d'adsorption: 0,16 et 0,3 mmol As/g pour As(III) et As(V) respectivement. L'argile pontée au fer a une capacité d'adsorption plus faible : 0,054 et 0,056 mmol As/g pour As(III) et As(V) respectivement. Par ailleurs, les silicates, les phosphates et le sulfate de sodium ont un effet de compétition croissant avec As(V) sur les 2 supports considérés. Le pH du milieu réactionnel, de même que la nature des oxyanions compétiteurs présents dans le milieu, ont un rôle clef. En ce qui concerne l'adsorption d'As(III), plusieurs études mettent en évidence son oxydation en As(V) sur de nombreux supports. Ainsi, des études ont révélé que l'oxydation d'As(III) a lieu aussi bien à la surface des argiles qu'à la surface des hydroxydes de fer. L'étude de la désorption/ré-adsorption de l'arsenic prouve la capacité importante de régénération de l'argile pontée au fer, contrairement aux (oxy)hydroxydes de fer. Ainsi, l'utilisation de ce solide est envisageable dans le cas de l'exploitation et la valorisation de ressources naturelles par un pays en voie de développement.

Compte tenu de l'importance de la spéciation de l'arsenic, une étude de la capacité oxydante de différents réactifs couramment utilisés dans les procédés de traitement a été menée : H₂O₂, NaOCl, FeCl₃, KMnO₄. Leur efficacité a été testée par la mesure de As(V) formé et la définition d'une relation prenant en compte : les électrons échangés lors de l'oxydation, les concentrations et les volumes respectifs de l'oxydant et de la solution d'arsenic.

Une méthode colorimétrique, basée sur la mesure des orthophosphates, a été optimisée pour permettre le dosage de As(V) : le développement du complexe coloré est maximal au bout d'une heure et la présence d'ions compétiteurs n'influe pas sur sa formation. De même, la

température ne joue que sur la cinétique. La limite de détection de cette méthode est de 20 $\mu\text{g As(V)/L}$.

Parmi les différents réactifs testés dans cette étude, H_2O_2 est le moins efficace. En ce qui concerne NaOCl , un excès est nécessaire pour oxyder totalement As(III) ; cependant son faible coût et son utilisation facile en font un oxydant intéressant dans le cadre de cette étude. Il faut rappeler que l'utilisation de cet oxydant est déconseillée lors du traitement d'eaux chargées en matière organique. Avec KMnO_4 , l'oxydation est totale et la quantité d'oxydant nécessaire est inférieure à celle prévue par la stœchiométrie. Ce non-respect de la stœchiométrie peut être expliqué par l'action de la formation de $\text{MnO}_{2(s)}$ *in-situ*. FeCl_3 est un des réactifs les plus efficaces parmi ceux testés ici, et dans le cas bien précis des petites unités de traitement développé le long de ce travail. Cependant, pour cet oxydant, la méthode colorimétrique n'est pas utilisable pour la détermination de la concentration de As(V) à cause des interférences induites par les ions Fe(III) sur le développement du complexe.

Les résines greffées ayant montré leur efficacité dans l'élimination d'anions chargés (As(V) par exemple), nous avons synthétisé une résine chargée en MnO_2 dans le but d'oxyder As(III) puis de le fixer. Cette résine a été synthétisée par la mise en contact d'un excès de permanganate de potassium avec une résine anionique possédant un contre-ion chlorure. Après analyse au MEB, il apparaît clairement que le solide MnO_2 recouvre la surface de la résine de façon uniforme. La quantité de MnO_2 fixée à la surface de la résine est de $0,30 \pm 0,01 \text{ g MnO}_2/\text{g résine}$. Ce solide a été caractérisé par différentes techniques (DRX, IR, MEB...). Lors de l'élimination de l'arsenic, le temps d'équilibre est rapidement atteint aussi bien pour As(III) que pour As(V) . Les capacités d'adsorption maximales sur cette résine sont très fortes : 53 mg $\text{As(III)}/\text{g résine}$ (soit 0,7 mmol/g) et 22 mg $\text{As(V)}/\text{g résine}$ (soit 0,3 mmol/g). Les adsorptions différentes entre As(III) et As(V) mettent en évidence un comportement inattendu d' As(III) : si seule une oxydation de As(III) préalable à l'adsorption avait lieu, les capacités maximales d'adsorption vis-à-vis de As(V) et de As(III) oxydé devraient être les mêmes. Un autre phénomène entre donc en jeu dans la rétention d' As(III) . Il s'avère que l'oxydation de As(III) entraîne la présence simultanée en solution de As(V) et Mn^{2+} , pouvant donner lieu à la formation d'un précipité d'arséniate de manganèse(II) $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2(s)$ précédemment mis en évidence dans la littérature. Ce double mécanisme explique la forte capacité d'adsorption de la résine vis-à-vis de As(III) . L'étude de la régénération de ce support prouve que le mécanisme d'adsorption donne une liaison assez forte pour résister à une attaque acide ou basique. De plus, une fois que la résine a été attaquée lors de la désorption, la fixation de l'arsenic est plus difficile. La comparaison de l'adsorption sur cette résine et sur des solides habituellement utilisés pour l'élimination de l'arsenic montre que, à l'exception d'une éponge chargée en fer(III), les résines modifiées donnent les meilleures capacités d'adsorption.

Par la suite, des conditions de travail plus proches du milieu naturel sont envisagées via la préparation d'une eau artificielle de composition fixe et contrôlable, dopée en arsenic. Les eaux souterraines de type granitique étant généralement polluées par l'arsenic, elles ont été utilisées pour définir la composition de cette eau artificielle. L'étude des captages (de deux départements) ayant des teneurs en arsenic supérieures à 10 $\mu\text{g/L}$ a permis de dégager les concentrations communes moyennes de chaque ion majeur caractéristique, ainsi que les paramètres physico-chimiques spécifiques de ces eaux. A partir de ces résultats, et en se basant sur un protocole existant, nous avons déterminé la composition d'une eau "modèle", dont les concentrations en ions majeurs se rapprochent des moyennes désirées tout en respectant la balance ionique.

L'eau artificielle est préparée en plusieurs étapes, à partir de plusieurs solutions très concentrées. Les ions majeurs considérés sont : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et la silice. Le protocole optimisé permet la synthèse d'une eau typique des fonds géochimiques granitiques, qui, après dopage en As(III) et/ou As(V), permet la validation des méthodes d'oxydation et d'adsorption développées dans ce travail.

Il s'avère que l'influence de cette matrice est faible, aussi bien pour l'oxydation que pour l'adsorption, les différents ions présents n'affectant pas les mécanismes mis en jeu. La résine R-MnO₂ présentant la capacité d'adsorption la plus forte, ce support a été utilisé en dynamique. Cette étude montre que la capacité d'adsorption vis-à-vis de As(III) et As(V) est la même pour les deux espèces. Différentes hypothèses permettent d'expliquer ce résultat. La différence majeure avec l'étude en statique provient de l'absence de précipitation lors de la fixation en dynamique.

Ainsi, ce travail contribue à une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation et d'adsorption de l'arsenic qui permettent un traitement de l'arsenic dans les eaux.

Il est prévu d'élargir cette étude au sein du Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, par le biais d'une thèse débutant en Octobre 2003 et portant, entre autres, sur les thèmes suivants :

- l'étude d'autres mécanismes d'oxydation de As(III), par voie biologique cette fois
- la mise en œuvre sur pilote de certains procédés développés ici
- l'étude d'eaux artificielles de signatures chimiques différentes

Bibliographie

A

Abdullah M.I., Shiyu Z., Mosgren K. (1995) Arsenic and selenium species in the oxic and anoxic waters of the Oslofjord, Norway, *Mar. Pollut. Bull.*, 31, 116-126.

Afnor (1997a) *Qualité des Eaux*, norme ISO 6878-1:1986, détermination de la concentration en phosphate, pages 265-290, Tome 3, Afnor édition, Paris.

Afnor (1997b) *Qualité des Eaux*, norme NF T90-007, détermination de la concentration en silice, pages 123-126, Tome 3, Afnor édition, Paris.

Afnor (1997c) *Qualité des Eaux*, norme ISO 9963-1, mesure du TAC, pages 115-125, Tome 2, Afnor édition, Paris.

Afnor (1997d) *Qualité des Sols*, norme NF X31-130, détermination de la CEC, pages 109-122, Afnor édition, Paris.

Ahmann D., Krumholz L.R., Hemond H.F., Lovley D.R., Morel F.M.M. (1997) Microbial mobilization of arsenic from sediments of the Aberjona watershed, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2923-2930.

Altundogan H.S., Altundogan S., Tümen F., Bildik M. (2002) Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manage.*, 22, 357-363.

Andreae M., Klumpp D. (1979) Biosynthesis and release of organoarsenic compounds by marine algae, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 738-741.

Arai Y., Sparks D.L. (2002) Residence time effects on arsenate surface speciation at the aluminium oxide-water interface, *Soil Sci.*, 167, 303-314.

Arai Y., Elzinga E.J., Sparks D.L. (2001) X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminium oxide – water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 235, 80-88.

Atkins P.W. (1986), *Physical Chemistry*, 3rd edition, Oxford University Press, Oxford, p. 777-782.

B

Battaglia-Brunet F., Dictor M.-C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger P. (2002) An arsenic(III)-oxidizing bacterial population: selection, characterisation, and performance in reactors, *J. Appl. Microbiol.*, 93, 656-667.

Beceiro-Gonzalez E., Taboada de la Calzada A., Alonzo-Rodriguez E., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodriguez D. (2000) Interaction between metallic species and biological substrates: approximation to possible interaction mechanisms between the alga *Chlorella Vulgaris* and arsenic(III), *Trends Anal. Chem.*, 19, 475-480.

Bednar A.J., Garbarino J.R., Ferrer I., Rutherford D.W., Wershaw R.L., Ranville J.F., Wildeman T.R. (2003) Photodegradation of roxarsone in poultry litter leachate, *Sci. Total Environ.*, 302, 237-245.

Belard C. (2000) Contribution à l'étude de l'oxydation de l'As(III), DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau – Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges.

Blomqvist S., Hjellström K., Sjösten A. (1993) Interference from arsenate, fluoride and silicate when determining phosphate in water by the phosphoantimonymolybdenum blue method, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 54, 31-43.

Bogdanova V.I. (1984) The choice of optimal conditions for the determination of arsenic in form of molybdenum blue, *Mikrochim. Acta*, 11, 317-330.

Borho M., Wilderer P. (1996) Optimized removal of arsenate (III) by adaptation of oxidation and precipitation processes to the filtration step, *Water Sci. Technol.*, 34, 25-31.

Bothe J.V., Brown P.W. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3806-3811.

Bouras O., Chami T., Houari M., Khalaf H., Bollinger J.-C., Baudu M. (2002) Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, *Environ. Technol.*, 23, 405-411.

Bouras O., Khalaf H., Berrezeg A., Ghribi D. (1998) Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tensio-actif, *J. Soc. Alg. Chim. (JSAC)*, 8, 57-66.

Brandstetter A., Lombi E., Wenzel W.W., Adriano D.C. (2000) Arsenic-contaminated soils: I. risk assessment, chap 33, in *Remediation engineering of contaminated soils*, D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang and U. Stottmeister editors, Dekker, New York, p. 715-738.

Brewster M. D., Lashinger M.N. (1992) Arsenic removal using electrochemically generated iron in conjunction with hydrogen peroxide addition, *46th Purdue Industrial Waste Conf. Proc.*, p. 339-346.

Bril H., Floc'h J.-P. (2002) Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du Massif Central Français, *Géologues*, 131, 233-241.

C

Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982a) *Minéralogie des argiles 1. Structure et propriétés physico-chimiques*, INRA-Masson, Paris.

Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982b) *Minéralogie des argiles 2. Classification et nomenclature*, INRA-Masson, Paris.

Cambier P. (1986) Infrared study of goethite of varying crystallinity and particle size. I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies, *Clays Min.*, 21, 191-200.

Chabrouillet C. (2003) Mise au point de méthodes de dosage de l'arsenic : validation sur une eau artificielle, DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau – Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges.

Chakravarty S., Dureja V., Bhattacharyya G., Maity S., Bhattacharjee S. (2002) Removal of arsenic from groundwater using low cost ferruginous manganese ore, *Water Res.*, 36, 625-632.

Charles P. (2000) Elimination de certains micropolluants relargués par les sédiments, *Techniques Sciences et Méthodes*, n°12, 37-43.

Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979) Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater, *J. Hydrol.*, 43, 373-392.

Chiu V.Q., Hering J.G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces.1 Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2029-2034.

Clanet F., Ducos-Fonfrède S. (1991) "Procédé d'élimination des substances indésirables dans un liquide sans modification de sa composition caractéristique et dispositif pour sa mise en œuvre". Brevet France au nom de S.A. Eaux Minérales d'Evian 1991, n° d'enregistrement national : 98 04663.

Clifford D., Lin C.-C. (1991) Arsenic(III) and arsenic(V) removal from drinking water in San Ysidro, New Mexico, EPA/600/S2-91/011, U.S. EPA, Cincinnati.

Courtin-Nomade A., Bril H., Neel C., Lenain J.-F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine: Enguialès, Aveyron, France, *Appl. Geochem.*, 18, 395-408.

Curkovic L., Cerjan-Stephanovic S., Filipan T. (1997) Metal ion exchange by natural and modified zeolites, *Water Res.*, 31, 1379-1382.

D

Dasgupta P.K., Huang H., Zhang G., Cogg G.P., (2002) Photometric measurement of trace As(III) and As(V) in drinking water, *Talanta*, 58, 153-164.

Dauss B., Mattusch J., Paschke A., Wennrich R., Weiss H. (2000) Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond, *Talanta*, 51, 1087-1095.

Davis C.C., Knocke W.R., Edwards M. (2001) Implications of aqueous silica sorption to iron hydroxide: mobilization of iron colloids and interference with sorption of arsenate and humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3158-3162.

Davranche M., Bollinger J.-C. (2000) Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions, *J. Colloid Interface Sci.*, 227, 531-539.

Davranche M., Lacour S., Bordas F., Bollinger J.-C. (2003) An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids, *J. Chem. Educ.*, 80, 76-78.

DeMarco M.J., SenGupta A.K., Greenleaf J.E. (2003) Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.*, 37, 164-176.

Direction Générale de la Santé, Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166, site : <http://recherche.sante.gouv.fr>

Driehaus W., Seith R., Jekel M. (1995) Oxidation of arsenate(III) with manganese oxides in water treatment, *Water Res.*, 29, 297-305.

Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. (1998) Granular ferric hydroxide- a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, *J. Water Suppl. Res. Technol.- Aqua*, 47, 30-35.

Duchaufour P. (2001) *Introduction à la Science du Sol*, 6^{ième} édition, Dunod, Paris.

Duval L. (1969) Sur les propriétés de la réaction céruléomolybdique de l'acide arsénique; conséquences pratiques, *Chim. Anal.*, 51, 415-424.

Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling, Hydrous Ferric Oxide*, Wiley – Interscience, New York.

E

Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Wennrich R. (2001a) Application of natural zeolites for preconcentration of arsenic species in water samples, *J. Environ. Monit.*, 3, 22-26.

Elizalde-Gonzalez M.P., Mattusch J., Einicke W.-D., Wennrich R. (2001b) Sorption on natural solids for arsenic removal, *Chem. Eng. J.*, 81, 187-195.

F

Farquhar M.L., Charnock J.M., Livens F.R., Vaughan D.J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1757-1762.

Ferguson J.F., Gavis J. (1972) A review of the arsenic cycle in natural waters, *Water Res.*, 16, 1259-1274.

Ficklin W.H. (1983) Separation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in ground waters by ion exchange, *Talanta*, 30, 371-373.

Foster A.L., Brown G.E., Parks G.A. (2003) X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1937-1953.

G

Gal J.Y., Fovet Y., Adib-Yadzi M. (2001) About a synthetic saliva for *in vitro* studies, *Talanta*, 53, 1103-1115.

Gal J.Y., Gal J., Bourg B. (1989) *Etude Analytique des Réactions Chimiques dans l'Eau*. Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.

Gao S., Burau R.G. (1997) Environmental factors affecting rates of arsine evolution and mineralization of arsenicals in soils, *J. Environ. Qual.*, 26, 753-763.

Garcia-Sanchez A., Alvarez-Ayuso E., Rodriguez-Martin F. (2002) Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clay minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils, *Clays Min.*, 37, 187-194.

Goldberg S., Johnston C.T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrationnal spectroscopy, and surface complexation modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 234, 204-216.

Grafe M., Eick M.J., Grossl P.R. (2001) Adsorption of arsenate(V) and arsenite(III) on goethite in the presence and absence of dissolved organic carbon, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 65, 1680-1687.

Grabin G., Soyer H., Cayrou M., Drakides C. (2002) Norme arsenic- un traitement alternatif pour les unités de production d'eau potable, *Techniques Sciences et Méthodes*, n°10, 49-53.

Gray D.B., Watts F., Overcamp T.J. (2001) Volatility of Arsenic in contaminated clay at high temperatures, *Environ. Engin. Sci.*, 18, 1-7.

Gregor J. (2001) Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment, *Water Res.*, 35, 1659-1664.

Grossier P., Ledrans M. (1999) Contamination par l'arsenic des eaux de distribution en France : une première approche de l'exposition de la population, *Techniques Sciences et Méthodes*, n°2, 27-32.

Guenegou T., Tambute A., Jardy A., Caude M. (1998) Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment, *Analisis*, 26, 352-357.

Gupta S.K., Chen K.Y. (1978) Arsenic removal by adsorption, *J. Water Poll. Control. Fedn.*, 493-506.

H

Handbook of Chemistry and Physics (1996-1997), 77th Edition, David R. Lide Editor-in-chief, CRC press, Boca Raton, FL.

Heyrend T., Adams J., Hayes D. (1996) Arsenate reduction to arsenite by two *Pseudomonas* Species isolated from mine drainage waters ; microbial arsenic removal using upflow GAC columns, *Randol Gold Forum*, Conference proceeding, edited by McPherson Nilles, Nora. Randol International: Golden, Colo.

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. (1999) Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)oxydes, *J. Colloid Interface Sci.*, 210, 182-193.

Hsia T.-H., Lo S.-L., Lin C.-F., Lee D.-Y. (1994) Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods, *Colloids Surfaces A*, 85, 1-7.

Huang C.P., Fu P.L.K. (1984) Treatment of Arsenic (V)-containing water by the activated carbon process, *J. Water Poll. Control. Fedn.*, 56, 233-242.

Hug S.J., Canonica L., Wegelin M., Gechter D., Von Gunten U. (2001) Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2114-2121.

Hug S.J., Leupin O. (2003) Iron-catalyzed oxidation of arsenic(III) by oxygen and by hydrogen peroxide: pH-dependent formation of oxidants in the Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2734-2742.

J

Jain C.K., Ali I. (2000) Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Res.*, 34, 4304-4312.

Jambor J.L., Dutrizac J.E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxyde, *Chem. Rev.*, 98, 2549-2585.

Johnson D.L., Pilson M.E.Q. (1972) Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 58, 289-299.

K

Kaltreider R.C., Hamilton J.W. (2001) Arsenic alters the function of the glucocorticoid receptor as a transcription factor, *Environ. Health Perspect.*, 109, 245-251.

Karim M.M. (2000) Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh, *Water Res.*, 34, 304-310.

Khalaf H., Bouras O., Perrichon V. (1997) Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Mater.*, 8, 141-150.

Kim M.J., Nriagu J. (2000) Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen, *Sci. Total Environ.*, 247, 71-79.

Kim M.J., Nriagu J., Haack S. (2003) Arsenic behavior in newly drilled wells, *Chemosphere*, 52, 623-633.

Kitchin K.T. (2001) Recent advances in arsenic carcinogenesis: modes of action, animal model systems and methylated arsenic metabolites, *Toxicol. Appl. Pharm.*, 172, 249-261.

Kloprogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L. (2002) Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia), *Appl. Clay Sci.*, 20, 157-163.

Knauer K., Behra R., Hemond H. (1999) Toxicity of inorganic and methylated arsenic to algal communities from lakes along an arsenic contamination gradient, *Aquatic Toxicol.*, 46, 221-230.

Korngold E., Belayev N., Aronov L. (2001) Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers, *Desalination*, 141, 81-84.

Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. (1998) On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2829-2838.

Kummert R., Stumm W. (1980) The surface complexation of organic acids on hydrous α - Al_2O_3 , *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 373-385.

L

Laclautre C (2003) Elimination de l'arsenic par adsorption sur différents supports solides : le phosphate de fer et une résine chargée en MnO_2 , DEA Chimie et Microbiologie de l'Eau – Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges.

Lambert A. (déc 1997-avril 1998) L'argile, petites particules, grands effets, *Cédra informe* n°31, 6-18.

Lauf G.F., Waer M.A. (1993) Arsenic removal using potassium permanganate, Proceedings of the Water Quality Technology Conference, Illinois, p. 1024-1038, ISSN: 0164-0755.

Leist M., Casey R.J., Caridi D. (2000) The management of arsenic wastes: problems and prospects, *J. Hazard. Mater.*, B76, 125-138.

Lenoble V., Bouras O., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.-C. (2002) Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 255, 52-58.

Lenoble V., Deluchat V., Serpaud B., Bollinger J.-C. (2003a) Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method, *Talanta*, sous presse.

Lenoble V., Laclautre C., Serpaud B., Deluchat V., Bollinger J.-C. (2003b) Simultaneous As(III) oxidation and adsorption on a MnO_2 -loaded polystyrene resin, soumis pour publication dans *Sci. Total Environ.*

Lieberman J., Gerath M., Duvel W. (1995) Redox-controlled groundwater mobilization of soil arsenic: a case study and model, *Proc. Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo.*, 68th, 2, p. 367-376.

Lin Z., Puls R.W. (2000) Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process, *Environ. Geol.*, 39, 753-759.

Lombi E., Wenzel W.W., Sletten R.S. (1999) Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility, *J. Plant. Nutr. Soil. Sci.*, 162, 451-456.

Lombi E., Sletten R.S., Wenzel W.W. (2000a) Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils, *Water, Air, Soil Poll.*, 124, 319-332.

Lombi E., Wenzel W.W., Adriano D.C. (2000b) Arsenic-contaminated soils: II. Remedial action, chap 33, in *Remediation engineering of contaminated soils*, D.L. Wise, D.J. Trantolo, E.J. Cichon, H.I. Inyang and U. Stottmeister editors, Dekker, New York, p. 739-758.

Lopez-Molinero A., Castillo J.R., Chamorro Pascual P., Callizo A. (1999) Flame atomic absorption spectrometric determination of arsenic after volatilisation of As(III) with chloride ions, *Mikrochim. Acta*, 131, 225-230.

Lykkes A., Kvittingen L. (2003) Arsenic, not so evil after all ?, *J. Chem. Ed.*, 80, 497-500.

M

McArthur J.M. (1999) Arsenic poisoning in the Ganges delta, *Nature*, 401, 545-547.

McArthur J.M., Ravenscroft P., Safiulla S., Thirlwall M.F. (2001) Arsenic in groundwater: testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Resources Res.*, 37, 109-117.

McKenzie R.M. (1989) Manganese oxides and hydroxides, in *Minerals in soils environments* SSSA Book Series 1, Soil Science Society of America, chap 9, J.B. Dixon, S.B. Weed editors, Madison, WI, p. 439-465.

McMullin M., Winchester E., W. Hoyer (1995) Arsenic removal from ground water using a simple oxidation/filtration process, *Proceedings –Annu. Conf., Am. Water Works Assoc.*, p. 937-945, ISSN: 0360-814X.

McNeill L.S., Edwards M. (1997) Predicting As removal during metal hydroxide precipitation, *J. Am. Water Works Ass.*, 89, 75-86.

Ma L.Q., Komart K.M., Tu C., Zhang W., Cai Y., Kennelley E.D. (2001) A fern that hyperaccumulates arsenic, *Nature*, 409, 579.

Manceau A. (1995) The mechanism of anion adsorption on iron oxides: evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)₆ edges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3647-3653.

- Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002) Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235.
- Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L. (2002) Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 976-981.
- Manning B.A., Goldberg S. (1997a) Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils, *Soil Sci.*, 162, 886-895.
- Manning B.A., Goldberg S. (1997b) Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2005-2011.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W.H. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1414-1419.
- Matschullat J. (2000) Arsenic in the geosphere — a review, *Sci. Total Environ.*, 249, 297-312.
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. (2000) Effects of silicate, sulfate and carbonate on arsenic removal by ferric chloride, *Water Res.*, 34, 1255-1261.
- Meng X., Korfiatis G.P., Bang S., Bang K.W. (2002) Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides, *Toxicol. Lett.*, 133, 103-111.
- Meshko V., Markovska L., Mincheva M., Rodrigues A.E. (2001) Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Res.*, 35, 3357-3366.
- Miller G.P., Norman D.I., Frisch P.L. (2000) A comment on arsenic species separation using ion exchange, *Water Res.*, 34, 1397-1400.
- Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, (2000) *Gestion des Sites "Potentiellement" Pollués*, BRGM édition, Orléans.
- Molénat N., Holeman M., Pinel R. (2000) L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformation, *L'Actualité Chimique*, juin 2000, 12-23.
- Molnar L., Vircikova E., Lech P. (1994) Experimental study of As (III) oxidation by H₂O₂, *Hydrometall.*, 35, 1-9.
- Muñoz J.A., Gonzalo A., Valiente M. (2002) Arsenic adsorption by Fe(III)-loaded open-celled cellulose sponge. Thermodynamic and selectivity aspects, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3405-3411.

N

- Nelson Y.M., Lion L.W., Shuler M.L., Ghiorse W.C. (2002) Effect of oxide formation mechanisms on lead adsorption by biogenic manganese (hydr)oxides, iron (hydr)oxides and their mixture, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 421-425.

O

Oscarson D.W., Huang P.M., Defosse C., Herbillon A. (1981a) 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. (1981b) Role of manganese in the oxydation of arsenite by freshwater lake sediments. *Clays Clay Miner.*, 29, 219-225.

Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M. (2002a) Reactive behavior of natural manganese oxides towards the adsorption of phosphate and arsenate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2785-2791.

Ouvrard S., Simonnot M.-O., de Donato P., Sardin M. (2002b) Diffusion-controlled adsorption of arsenate on a natural manganese oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6194-6199.

Overcamp T.J., Hoffman D.L., Striebig B.A., Watts F. (1999) Volatility of arsenic and lead from simulated incinerator slags, *Environ. Engin. Sci.*, 16, 157-164.

P

Pacey G.E., Ford J.A. (1981) Arsenic speciation by ion exchange separation and graphite furnace atomic-absorption spectrophotometry, *Talanta*, 28, 935-938.

Paige C.R., Snodgrass W.J., Nicholson R.V., Sharer J.M. (1996) The crystallization of arsenate-contaminated iron hydroxide solids at high pH, *Water Environ. Res.*, 68, 981-987.

Pattanayak J., Mondal K., Mathew S., Lalvani S.B. (2000) A parametric evaluation of the removal of As (V) and As (III) by carbon-based adsorbents, *Carbon*, 38, 589-596.

Pettersson A.K., Karlberg B. (1997) Simultaneous determination of orthophosphate and arsenate based on multi-way spectroscopic-kinetic data evaluation, *Anal. Chim. Acta*, 354, 241-248.

Pettine M., Campanella L., Millero F.J. (1999) Arsenite oxydation by H₂O₂ in aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2727-2735.

Pettit L.D., Powell H.K.J. (1999) *IUPAC Stability Constants Database*, version 4.0, Academic Software, Otley (UK).

Phommavong T., Viraragavan T., Subramanian K.S. (1996) Removal of arsenic with KMnO₄ oxidation and manganese Greensand filtration, *W.C.W.W.A. 48th Annual Conference in Saskatchewan*, p. 173-192.

Pierce M.L., Moore C.B. (1982) Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, 16, 1247-1253.

Pillai A., Sunita G., Gupta V.K. (2000) A new system for the spectrophotometric determination of arsenic in environmental and biological samples, *Anal. Chim. Acta*, 408, 111-115.

Pourbaix M. (1963) *Atlas des Equilibres Electrochimiques à 25 °C*, Gautier-Villars, Paris.

Prélot B., Poinsignon C., Thomas F., Schouller E., Villières F. (2003) Structural-chemical disorder of manganese dioxides 1. Influence on surface properties at the solid-electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 257, 77-84.

Prigent S., Clanet F., Rousseau M. (1999) Echantillonnage d'eaux de réseau sur un capteur de résine RMnO₂ en vue de la détermination du Plomb, *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*, 4, 35-41.

Proust N., Guéry J., Picot A. (2000) Toxicologie de l'arsenic et de ses composés : importance de la spéciation, *L'Actualité Chimique*, juin 2000, 3-11.

R

Rahman M.M., Mukherjee D., Sengupta M.K., Chowdhury U.K., Lodh D., Chanda C.R., Roy S., Selim M.D., Quamruzzaman Q., Milton A.H., Shahidullah S.M., Rahman M.D.T., Chakraborti D. (2002) Effectiveness and reliability of arsenic field testing kits: are the million dollar screening projects effective or not ?, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 5385-5394.

Rau I., Gonzalo A., Valiente M. (2003) Arsenic(V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. *React. Funct. Polym.*, 54, 85-94.

Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 344-349.

Roussel C., Bril H., Fernandez A. (2000) Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mines wastes, *J. Environ. Qual.*, 29, 182-188.

S

Saada A., Breeze D., Crouzet C., Cornu S., Baranger P. (2003) Adsorption of As(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen group, *Chemosphere*, 51, 757-763.

Sadiq M. (1997) Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and fields observations, *Water Air Soil Poll.*, 93, 117-136.

Sadiq M., Zaidi T.H., Mian A.A. (1983) Environmental behavior of arsenic in soils: theoretical, *Water Air Soil Poll.*, 20, 369-377.

Sancha A.M., O'Ryan R., Perez O. (2000) The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. *Interdisciplinary perspectives on drinking water risk*

assessment and management, (Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998), IAHS publ. 260, p. 17-25.

Sato Y., Kang M., Kamei T., Magara Y. (2002) Performance of nanofiltration for arsenic removal, *Water Res.*, 36, 3371-3377.

Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. (1999) Pillared clays and pillared layered solids, *Pure Appl. Chem.*, 71, 2367-2371.

Schwertmann U., Cornell R.M. (1996a) *Iron Oxides in the Laboratory : Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim.

Schwertmann U., Cornell R.M. (1996b) *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization*, 2nd edition, VCH Verlag, Weinheim.

Seidel H., Mattusch J., Wennrich R., Morgenstern P., Ondruschka J. (2002) Mobilization of arsenic and heavy metals from contaminated sediments by changing the environmental conditions, *Acta Biotechnol.*, 22, 153-160.

Shukla N., Pandey G.S. (1993) Reductive influence of solid and liquid wastes on arsenates in environment, *Water Treatment*, 8, 395-402.

Sigg L., Stumm W. (1981) The interaction of anion and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface, *Colloids Surfaces*, 2, 101-107.

Sigg L., Stumm W., Behra P. (2000) *Chimie des Milieux Aquatiques*, 3^{ième} édition, Dunod, Paris.

Sjösten A., Blomqvist S. (1997) Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water, *Water Res.*, 31, 1818-1823.

Smedley P.L., Kinniburgh D.G., (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochem.*, 17, 517-569.

Smith R.M., Martell A.E. (1976-1982) *Critical Stability Constants*, Vol. 3-5, Plenum Press, New York and London.

Smith E.J., Davison W., Hamilton-Taylor J. (2002) Methods for preparing synthetic freshwaters, *Water Res.*, 36, 1286-1296.

Sterte J. (1986) Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 34, 658-664.

Stumm W. (1992) *Chemistry of Solid-Water Interface*, Wiley Interscience, New York.

Stumm W., Morgan J.J. (1996), *Aquatic Chemistry*, 3rd edition, Wiley Interscience, New York.

Su C., Puls R.W. (2001a) Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: kinetics, redox transformation and implications for in-situ groundwater remediation, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1487-1492.

Su C., Puls R.W. (2001b) Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron: effects of phosphate, silicate, carbonate, borate, sulfate, chromate, molybdate, and nitrate, relative to chloride, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4562-4568.

Subramanian K.S., Viraragavan T., Phommavong T., Tanjore S. (1997) Manganese Greensand for removal of arsenic in drinking water, *Water Qual. Res. J. Canada*, 32, 551-561.

Sun X., Doner H.E. (1996) An investigation of arsenate and arsenite bonding structure on goethite by FTIR, *Soil Sci.*, 161, 865-872.

Sun X., Doner H.E. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite, *Soil Sci.*, 163, 278-287.

Suzuki T.M., Bomani J.O., Matsunaga H., Yokoyama T. (2000) Preparation of porous resin loaded with crystalline zirconium oxide and its application to the removal of arsenic, *React. Funct. Polym.*, 43, 165-172.

Swedlund P.J., Webster J.G. (1999) Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption, *Water Res.*, 33, 3413-3422.

T

Taboada de la Calzada A., Villa-Lojo M.C., Beceiro-Gonzalez E., Alonzo-Rodriguez E. (1998) Determination of arsenic species in environmental samples: use of the alga *Chlorella Vulgaris* for As(III) retention, *Trends Anal. Chem.*, 17, 167-174.

Teixeira L. A., Monteiro A. G., Kohler H.M. (1990) The detoxification of effluents containing arsenic with iron sulfate and hydrogen peroxide, EPD Congress, p. 189-207.

Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2001) Removal of arsenic in drinking water by iron oxide-coated sand and ferrihydrite, batch studies, *Water Qual. Res. J. Canada*, 36, 55-70.

Thirunavukkarasu O.S., Viraraghavan T., Subramanian K.S. (2003) Arsenic removal from drinking water using iron oxide-coated sand, *Water Air Soil Poll.*, 142, 95-111.

Thomas P., Charles P., Welté B., (2002) Les micropolluants minéraux dans les eaux de distribution, *Techniques Sciences et Méthodes*, n°5, 20-36.

Tlustös P., Goessler W., Száková J., Balík J. (2002) Arsenic compound in leaves and roots of radish brown in soil treated by arsenite, arsenate and dimethylarsinic acid, *Appl. Organomet. Chem.*, 16, 216-220.

Torrens K.D., Salerno L.P. (1995) Experience with removal of arsenic from groundwater to ultra-low levels, *68th Proc. Water Environ. Fed. Annu. Conf. Expo.*, 2, p.469-479, CODEN : 62LRA4.

Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A. (2002) Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 493-500.

Towe K.M., Bradley W.F. (1967) Mineralogical constitution of colloidal « hydrous ferric oxides », *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 384-392.

Tozawa K., Nishimura T. (1984) Oxidation of As (III) to As (V) in aqueous solutions, *Metall. Rev. Mining Metall. Institute Japan*, 1, 76-87.

U

U.S. Environmental Protection Agency (1990), Handbook of in situ treatment of hazardous-waste containing soils. EPA/540/2-90/002. Risk reduction engineering laboratory, Cincinnati, OH.

U.S. Environmental Protection Agency (1996), Soil washing treatment. Engineering Bulletin EPA/540/2-90/017.

U.S. Environmental Protection Agency (1997a), Technology alternatives for remediation of soils contaminated with arsenic, cadmium, chromium, mercury and lead. Engineering Bulletin EPA/540/s-97/500.

U.S. Environmental Protection Agency (1997b), Recent development for in situ treatment of metal contaminated soils, Engineering Bulletin EPA/542/R-97/004.

U.S. Environmental Protection Agency (2001), Implementation Guidance for Arsenic Rule-Drinking water Regulations for arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring, EPA-816-K02-018, site : <http://www.epa.gov/safewater/ars/implement.html> consulté le 15/06/03.

V

Van Elteren J.T., Stibilj V., Slejkovec Z. (2002) Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC–HGAFS and selective coprecipitation combined with FI-HGAFS, *Water Res.*, 36, 2967-2974.

Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaitė A. (2001) Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, 18, 183-190.

W

Wang Y., Reardon E. J. (2001) A siderite/limestone reactor to remove arsenic and cadmium from wastewaters, *Appl. Geochem.*, 16, 1241-1249.

Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A., (1993), Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.

Webb S.M., Gaillard J.F., Ma L.Q., Tu C. (2003) XAS speciation of arsenic in a hyper-accumulating fern, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 754-760.

Wilkie J.A., Hering J.G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxyde: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes, *Colloids Surfaces A*, 107, 97-110.

Wilkie J.A., Hering J.G. (1998) Rapid oxidation of geothermal arsenic(III) in streamwaters of the Eastern Sierra Nevada, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 657-662.

X

Xu Y-H., Nakajima T., Ohki A. (2002) Adsorption and removal of Arsenic (V) from drinking water by aluminium-loaded Shirasu-zeolite, *J. Hazardous Mater.*, B92, 275-287.

Xu Y-H., Ohki A., Maeda S. (2000) Removal of arsenate, phosphate and fluoride ions by aluminium-loaded shirasu-zeolite, *Toxicol. Environ. Chem.*, 76, 111-124.

Y

Yadava K.P., Tyagi B.S., Singh V.N. (1988) Removal of As (III) from aqueous solution by China clay, *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1233-1244.

Yates L.M., von Wandruszka R. (1999) Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2076-2080.

ANNEXES

Annexe 1 : Méthodes physico-chimiques d'analyse des solides

Annexe 2 : Résultats adsorption-désorption pour Montm-Ti_xH_y

Annexe 3 : Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides

Annexe 4 : Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method

Annexe 1 : Méthodes physico-chimiques d'analyse des solides

Plusieurs méthodes ont été combinées afin de connaître au mieux la structure des matrices:

Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse a été réalisée au Laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges à l'aide d'un diffractomètre automatique Siemens D5000, travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre (1,54056 Å). Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2 mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm. Cet appareil est équipé d'un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer.

Pour toutes les analyses effectuées, le pas de balayage est de $0,020^\circ$ avec une durée de 6 secondes par pas, sauf pour les argiles où le pas de balayage est de $0,040^\circ$ avec une durée de 20 secondes par pas. Pour la goethite et HFO, le balayage a été effectué entre 5 et 70° d'où une durée d'analyse de 5 heures 30 minutes. Pour les argiles, le balayage est effectué entre 2 et 10° , la durée d'analyse est alors de 4 heures. Pour MnO_2 , le balayage a été effectué entre 15 et 70° , la durée d'analyse est de 5 heures.

La préparation des argiles pontées pour l'analyse DRX est réalisée selon la méthode des agrégats orientés. Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques. Les suspensions réalisées sont déposées sur des lames de verre et séchées à l'abri de l'air, de contamination par les produits chimiques ou de toute autre perturbation. Ainsi les feuillets de montmorillonite sédimentent préférentiellement suivant leur face $\{001\}$. Après séchage de 24 heures à température ambiante, une mince pellicule d'épaisseur uniforme est ainsi collée à la lame.

Méthode BET

La surface spécifique des solides (SSA) a été déterminée selon la méthode BET. Des molécules d'azote, donc de dimension moléculaire connue, s'adsorbent à la surface du solide en couche monomoléculaire. En déterminant le nombre de molécules nécessaires pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) du matériau. La mesure a été réalisée sur un appareil Micromeritics ASAP 2000, par isotherme 8 points, à $-200^\circ C$, au laboratoire C.N.R.S. de Céramiques Nouvelles de l'Université de Limoges. Pour les argiles, avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à $160^\circ C$; en ce qui concerne les oxydes, HFO et MnO_2 ont été dégazés à $300^\circ C$, la goethite à $90^\circ C$ (de façon à éviter tout changement de structure).

Propriétés acido-basiques de surface

Les propriétés acido-basiques de surface des différents solides ont été déterminées par titrage potentiométrique selon le protocole de Kummert et Stumm (1980) et Sigg et Stumm (1981). Les titrages ont été réalisés sur des solutions de concentration 1 g.L^{-1} , à l'aide de HNO_3 et $NaOH$ $0,01M$, et à force ionique constante ($NaNO_3$ $0,01M$). Les mesures ont été effectuées avec une électrode de verre combinée ($Ag/AgCl/KCl$ $3M$) Metrohm 6.0233.100 et un pH-mètre PHM 250 (Meterlab).

Les constantes d'acidité de surface ont été déterminées selon le modèle de complexation de surface de Stumm (1992). Ce modèle, basé sur la théorie de la double couche de Gouy et Chapman, suppose que la charge électrostatique de surface du solide résulte de réactions acide-base de surface. Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse (Kraepiel *et al.*, 1998) basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec des composés amphotères :



D'où le nombre total de sites de surface :

$$[\text{S}]_{\text{tot}} = [\text{S-OH}_2^+] + [\text{S-OH}] + [\text{S-O}^-]$$

Pour chaque point de titrage acido-basique, on obtient la charge de surface Q :

$$Q = (\text{Ca} - \text{Cb} + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]) / m$$

Q : charge de surface en mol.g⁻¹

Ca : quantité d'acide ajouté en mol.L⁻¹

Cb : quantité de base ajoutée en mol.L⁻¹

m : prise d'essai en g.L⁻¹

On peut donc obtenir les charges de surface du solide en fonction du pH (Davranche *et al.*, 2003).

Le pH pour lequel il n'y a eu ni ajout d'acide ni ajout de base est le pH_{zpt}, pH au point de titration zéro.

Analyse Thermique

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet la mise en évidence de toute réaction chimique (dissociation, oxydation, déshydratation, combinaison) ou de changement d'état (fusion) s'accompagnant de dégagement ou d'absorption de chaleur.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils dégagés (ou parfois réadsorbés) par l'échantillon analysé.

Ces mesures d'ATD et ATG sont réalisées sur un appareil Setaram Labsys au SPCTS, Laboratoire des Matériaux de Limoges.

Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infra rouge à transformée de Fourier ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x, sur le domaine de 300 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹. Au préalable, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion (1 mg dans 150 mg) dans une pastille de KBr (99%, Acros).

Capacité d'Echange Cationique

La capacité d'échange cationique est déterminée selon la norme NF X 31-130 (Afnor, 1997d) par la méthode à l'acétate d'ammonium pour les argiles, et par la méthode au cobaltihexammine pour R-MnO₂. La CEC a été assimilée à [S]_{tot} pour estimer les pK_a^s.

Zétamétrie

Le potentiel zêta est analysé par un Zetaphoremeter II, model Z3000, de la société SEPHY. Cet instrument utilise un laser pour déterminer la mobilité de particules colloïdales placées dans une chambre d'électrophorèse et soumises à une tension. La différence de potentiel

produit un champ électrique uniforme dans la chambre et les particules chargées se déplacent. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule ou potentiel zêta.

Microscopie Electronique à Balayage

L'appareil utilisé est un Philips XL30, combiné à un analyseur EDS. Les analyses combinent les informations fournies par les électrons rétrodiffusés, les électrons secondaires et la diffraction de rayons X. Les analyses ont été réalisées au Sermiel (Service commun de microscopie électronique), par P. Carles.

Annexe 2 : Résultats adsorption-désorption pour Montm-Ti_xH_y

Les résultats d'adsorption et désorption obtenus sur l'argile pontée au titane sont présentés dans les figures suivantes. Ces résultats sont discutés dans le manuscrit.

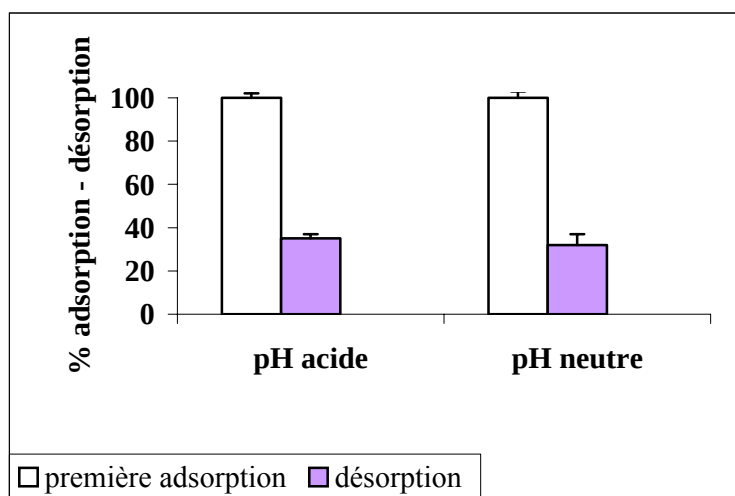


Figure 98 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(III) sur Montm-Ti_xH_y à pH = 4,0 ± 0,1 et pH = 6,0 ± 0,1, C₀ = 80 mg/L, 1,6 g solide/L.

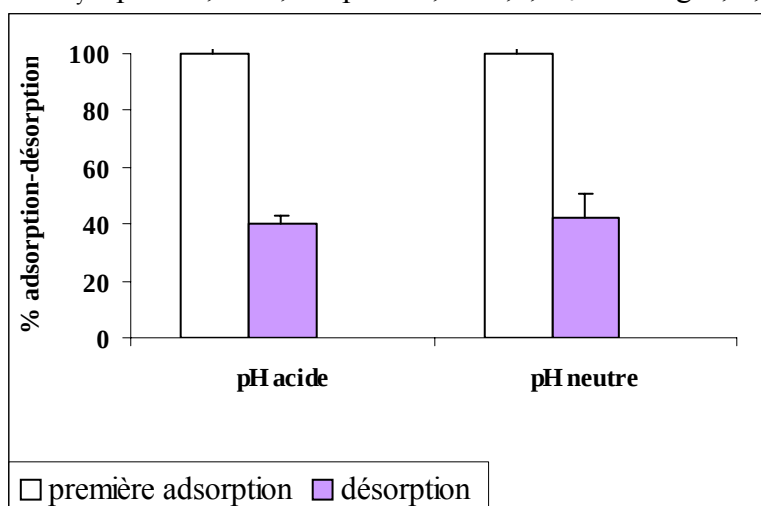


Figure 99 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(V) sur Montm-Ti_xH_y à pH = 4,0 ± 0,1 et pH = 6,0 ± 0,1, C₀ = 80 mg/L, 1,6 g solide/L.

Annexe 3 : Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides

**Annexe 4 : Arsenite oxidation and arsenate determination by the
molybdene blue method**

Liste des Figures

Figure 1 : Cycle global de l'arsenic, d'après Matschullat (2000).	9
Figure 2 : Répartition mondiale de la pollution par l'arsenic: (d'après Brandstetter <i>et al.</i> , 2000).	10
Figure 3: Récapitulatif des différentes sources d'arsenic pouvant entraîner une intoxication (d'après Brandstetter <i>et al.</i> , 2000).	11
Figure 4: Spéciation de As(V) en fonction du pH.	14
Figure 5 : Spéciation de As(III) en fonction du pH.	14
Figure 6 : Diagramme d'équilibre (potentiel, pH), d'après Lombi <i>et al.</i> (1999).	15
Figure 7 : Distribution des charges de surface des colloïdes du sol (d'après Sadiq, 1997).	18
Figure 8 : Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'alumino-silicates en solution (d'après Sigg <i>et al.</i> , 2000).	19
Figure 9 : Configuration moléculaire des complexes de sphère interne d'As(III) et d'As(V) (adapté d'après Arai <i>et al.</i> , 2001).	20
Figure 10 : : Traitement des sols pollués.	22
Figure 11 : Les liaisons possibles d'As(V) sur la face (001) de la goethite (d'après Sun et Doner, 1996).	33
Figure 12: Les liaisons possibles d'As(III) sur la face (001) de la goethite (d'après Sun et Doner, 1996).	34
Figure 13 : Organisation cristalline d'un minéral typique à deux couches.	36
Figure 14 : Schéma du pontage des argiles.	38
Figure 15 : Diffractogrammes de la bentonite brute et du précurseur Montm-Na.	40
Figure 16 : Protocole de préparation des argiles pontées.	42
Figure 17 : Diffractogramme de la goethite synthétisée.	44
Figure 18 : Diffractogramme de l'hydroxyde de fer amorphe synthétisé.	44
Figure 19 : Spectres IRTF obtenus pour la goethite et l'hydroxyde de fer amorphe.	45
Figure 20 : Spectres ATD/ATG pour les (oxy)hydroxydes de fer.	45
Figure 21 : Mesure de la charge de surface de HFO.	46
Figure 22 : Mesure de la charge de surface de la goethite.	46
Figure 23 : Diffractogrammes pour les différents rapports PCBF/Montm-Na étudiés.	48
Figure 24 : Diffractogrammes pour les différents rapports PCBT/Montm-Na étudiés.	48
Figure 25 : Spectres IRTF des argiles pontées et du précurseur.	49
Figure 26 : Spectres ATD/ATG des argiles pontées et du précurseur.	50
Figure 27 : Mesure de la charge de surface de Montm-Ti _x H _y .	50
Figure 28 : Mesure de la charge de surface de Montm-Fe _x (OH) _y .	51
Figure 29 : Mesure de la charge de surface de Montm-Al _x (OH) _y .	51
Figure 30: Etude cinétique pour les arsénites, 1,6 g solide/L, [As] = 5.10 ⁻⁶ M.	57
Figure 31 : Etude cinétique pour les arsénates, 1,6 g solide/L, [As] = 5.10 ⁻⁶ M.	57
Figure 32 : Elimination de As(III), charge de surface et espèces présentes en fonction du pH.	58
Figure 33 : Elimination de As(V), charge de surface et espèces présentes en fonction du pH.	59
Figure 34 : pH d'auto-équilibre pour Montm-Fe _x (OH) _y .	60
Figure 35 : pH d'auto-équilibre pour Montm-Ti _x H _y .	60
Figure 36 : pH d'auto-équilibre pour la goethite.	60
Figure 37 : pH d'auto-équilibre pour HFO.	61
Figure 38 : Isothermes d'adsorption de As(III), pH non fixé.	61
Figure 39 : Isothermes d'adsorption de As(V), pH non fixé.	62

Figure 40 : Distribution des espèces de As(III) a et des espèces de As(V) b , d'après Van Elteren <i>et al.</i> , (2002), avec la permission d'Elsevier Science.	64
Figure 41 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur HFO.	66
Figure 42 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur la goethite.	66
Figure 43 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur Montm-Fe _x (OH) _y .	67
Figure 44 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur Montm-Ti _x H _y .	67
Figure 45 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de silicate.	70
Figure 46 : Comparaison de l'adsorption de As(V) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de silicate.	70
Figure 47 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur HFO, en présence ou non de silicate.	71
Figure 48 : Comparaison de l'adsorption de As(V) sur HFO, en présence ou non de silicate.	71
Figure 49 : Comparaison de l'adsorption de As(III) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de sulfate.	72
Figure 50 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de sulfate.	72
Figure 51 : Comparaison de l'adsorption d'As(III) sur HFO, en présence ou non de sulfate.	73
Figure 52 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur HFO, en présence ou non de sulfate.	73
Figure 53 : Comparaison de l'adsorption d'As(III) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de phosphate.	74
Figure 54 : Comparaison de l'adsorption d'As(V) sur Montm-Fe _x (OH) _y , en présence ou non de phosphate.	75
Figure 55 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(III) sur Montm-Fe _x (OH) _y .	78
Figure 56 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(V) sur Montm-Fe _x (OH) _y .	78
Figure 57: Diffractogramme du δ-MnO _{2(s)} synthétisé.	86
Figure 58 : Mesure de la charge de surface de δ-MnO ₂ .	86
Figure 59 : ATD/ATG pour MnO ₂ .	87
Figure 60 : Absorbances en fonction de la durée de formation du complexe.	88
Figure 61 : Etude de la limite de détection.	90
Figure 62 : Détermination de l'excès stœchiométrique nécessaire pour oxyder avec H ₂ O ₂ une solution de As(III) de concentration 10 ⁻⁴ M (Belard, 2000).	91
Figure 63 : Représentation de l'oxydation par le réactif de Fenton.	92
Figure 64 : Détermination du rapport stœchiométrique électronique nécessaire pour oxyder avec NaOCl une solution de As(III) de concentration 10 ⁻⁴ M.	92
Figure 65 : Titrations potentiométriques de solutions de As(III) de concentrations 10 ⁻⁶ à 10 ⁻³ M, par [FeCl ₃] = 2,25 10 ⁻³ M.	93
Figure 66: Suivi de la formation de As(V) pour différents rapports stœchiométriques électroniques MnO ₄ /As(III).	95
Figure 67 : Titration potentiométrique en fonction du rapport stœchiométrique électronique d'une solution de As(III) de concentration 10 ⁻⁴ M par une solution de KMnO ₄ de concentration 10 ⁻⁴ M.	95
Figure 68 : Titration potentiométrique en fonction du rapport stœchiométrique électronique d'une solution de As(III) de concentration 10 ⁻⁵ M par une solution de KMnO ₄ de concentration 10 ⁻⁴ M.	96

Figure 69 : Absorbance correspondant à différents rapports stœchiométriques électroniques $\text{MnO}_{2(s)}/\text{As(III)}$.	97
Figure 70: Concentration en As(V) pour différents rapports stœchiométriques électroniques r correspondant à $\text{NaOCl}/\text{As(III)}$ et $\text{KMnO}_4/\text{As(III)}$.	98
Figure 71 : Synthèse des résines échangeuses Dowex.	100
Figure 72: Diffractogramme des rayons X pour MnO_2 , pour R- MnO_2 synthétisé en batch et en colonne, et pour R-O-Mn.	102
Figure 73 : pH_{zpt} des résines R- MnO_2 et R-O-Mn, et de $\delta\text{-MnO}_2$.	104
Figure 74: Etude du temps de contact pour As(V) et As(III) sur la résine R- MnO_2 .	105
Figure 75 : Isothermes d'adsorption de As(III) et As(V) sur R- MnO_2 et sur MnO_2 .	105
Figure 76 a et b : Charges de surface de MnO_2 et R- MnO_2 et spéciation de As(III) (a) et As(V) (b) en fonction du pH.	106
Figure 77 : Comparaison de la concentration résiduelle d'une solution de As(III) de concentration 50 $\mu\text{g/L}$, après passage sur les différentes résines.	108
Figure 78 : Comparaison de la concentration résiduelle d'une solution de As(V) de concentration 50 $\mu\text{g/L}$, après passage sur les différentes résines.	108
Figure 79 : Etude du temps de contact pour As(V) sur les différentes résines.	109
Figure 80 : Etude du relargage de manganèse lors de la rétention de As(III) et As(V).	109
Figure 81 : Mn relargué pendant l'adsorption de As(III) et calcul de log IAP.	111
Figure 82 : Diffractogramme de MnO_2 et du solide filtré après passage sur la résine d'une solution concentrée de As(III).	112
Figure 83 : Résultats en % correspondant à la première adsorption d'arsenic(III), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R- MnO_2 .	113
Figure 84 : Résultats en mg/L correspondant à la première adsorption d'arsenic(III), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R- MnO_2 .	113
Figure 85 : Résultats en % correspondant à la première adsorption d'arsenic(V), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R- MnO_2 .	113
Figure 86 : Résultats en mg/L correspondant à la première adsorption d'arsenic(V), sa désorption puis sa ré-adsorption sur R- MnO_2 .	114
Figure 87 : Oxydation d'une eau artificielle contenant de la silice, dopée ou non par 100 ppb de As(III), $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$.	125
Figure 88 : Oxydation d'une eau artificielle contenant de la silice, dopée ou non par 100 ppb de As(III) et/ou de As(V) par $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$.	125
Figure 89 : Oxydation de différents mélanges As(III)/As(V), en présence de silice par $[\text{KMnO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$.	126
Figure 90 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur HFO, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	127
Figure 91 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur HFO, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	127
Figure 92 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	127
Figure 93 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur $\text{Montm-Fe}_x(\text{OH})_y$, dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	128
Figure 94 : Isothermes d'adsorption de As(III) sur R- MnO_2 , dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	129
Figure 95 : Isothermes d'adsorption de As(V) sur R- MnO_2 , dans l'eau ultra-pure ou dans l'eau artificielle.	129
Figure 96 : Suivi des différents paramètres lors du passage sur R- MnO_2 de l'eau artificielle dopée par 100 ppb As(III).	130
Figure 97 : Suivi des différents paramètres lors du passage sur R- MnO_2	

de l'eau artificielle dopée par 100 ppb As(V).	131
Figure 98 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(III) sur Montm-Ti _x H _y .	Annexe 2
Figure 99 : Pourcentage d'adsorption, de désorption et de ré-adsorption de l'As(V) sur Montm-Ti _x H _y .	Annexe 2

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Propriétés des principaux composés arséniés.	13
Tableau 2: Caractérisation des (oxy)hydroxydes de fer.	43
Tableau 3 : Caractérisation des argiles pontées.	47
Tableau 4 : Distances basales obtenues pour les différents rapports PCBF/Montm-Na et PCBT/Montm-Na étudiés.	47
Tableau 5: Coefficients de régression R^2 obtenus pour chaque matrice avec les linéarisations de Langmuir, Freundlich et Elovitch.	62
Tableau 6 : pH d'auto-équilibre, charge de surface et capacité maximale d'adsorption calculée (par linéarisation de Langmuir) et capacité maximale d'adsorption directe de chaque matrice vis-à-vis des arsénites et arsénates.	63
Tableaux 7a, 7b, 7c et 7d: pH du milieu, pH_{zpt} , charge de surface et capacité d'adsorption maximale directe de chaque matrice vis-à-vis des arsénites et arsénates.	68
Tableau 8: Capacités maximales d'adsorption à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arsénates en présence de silicate sur les 2 matrices considérées.	71
Tableau 9: Capacités maximales d'adsorption, à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arsénates en présence de sulfate sur les 2 matrices considérées.	73
Tableau 10: Capacités maximales d'adsorption, à pH neutre, vis-à-vis des arsénites et arsénates en présence de phosphate sur Montm- $Fe_x(OH)_y$.	75
Tableau 11 : Récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus pour As(III) et As(V) sur Montm- $Fe_x(OH)_y$ à un pH voisin de 6 en présence d'oxyanions compétiteurs.	75
Tableau 12 : Récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus pour As(III) et As(V) sur HFO à un pH voisin de 7 en présence d'oxyanions compétiteurs.	76
Tableau 13 : Caractérisation du δ - MnO_2 synthétisé.	85
Tableau 14 : Formation du complexe à différentes températures pour $[As(V)] = 10^{-5}$ M.	89
Tableau 15: Influence des oxyanions compétiteurs sur la formation du complexe.	90
Tableau 16 : Suivi de l'oxydation en fonction du temps d'une solution de As(III) 10^{-4} M par $KMnO_4$ 10^{-4} M, $T = 20 \pm 1^\circ C$, $r = 1$.	94
Tableau 17 : Présentation des avantages et inconvénients de chaque oxydant testé.	97
Tableau 18 : Comparaison des capacités d'adsorption de différents supports vis-à-vis de l'arsenic.	116
Tableau 19 : Présentation des caractéristiques communes aux eaux souterraines des départements 87 et 23, ayant des concentrations en arsenic comprises entre 10 et 100 $\mu g/L$.	120
Tableau 20 : Présentation des concentrations en ions majeurs de l'eau "modèle".	121
Tableau 21 : Caractéristiques de l'eau artificielle préparée par le nouveau protocole.	122
Tableau 22 : Détails de la préparation après optimisation d'un litre d'eau artificielle.	123
Tableau 23 : Résultats (en mg/L) des analyses par chromatographie ionique (a) et par le Laboratoire Régional (b) sur l'eau artificielle.	124

L'arsenic est un métalloïde se rencontrant naturellement sous forme de trace dans de nombreux sols. Les activités anthropiques (agriculture, extraction et exploitation de minerais principalement) ont conduit à son accumulation dans l'environnement. L'abaissement à 10 µg/L de la limite de qualité pour l'arsenic dans l'eau de consommation pose la question de l'efficacité des traitements existants. De nouvelles techniques plus performantes d'élimination de l'arsenic sont donc de plus en plus nécessaires. L'objectif de ce travail est de développer de nouvelles méthodes d'analyses de l'arsenic, fiables et utilisables sur le terrain, ainsi que des méthodes simples d'élimination de l'arsenic, de mise en œuvre facile et applicables à de petites unités de traitement comme celles rencontrées en zones à habitat dispersé (débit < 10 m³/h).

L'adsorption de As(III) et As(V), méthode répondant aux critères précédemment définis, a été étudiée. Tout d'abord des supports classiques ont été considérés : des (oxy)hydroxydes de fer; puis des supports innovants : des argiles pontées dérivées d'une montmorillonite. Celle-ci a été modifiée par différents polycations (fer, titane et aluminium) de façon à créer des sites favorables à l'adsorption. L'adsorption a été réalisée selon différentes conditions, et dans des milieux plus ou moins complexes. Il s'avère que les (oxy)hydroxydes de fer fixent plus d'arsenic que les argiles pontées, tant sous la forme As(III) que As(V). Néanmoins, l'étude de la désorption a montré que l'argile pontée au fer était le seul support régénérable quasiment à 100%.

Connaissant les différences de comportement selon la nature des espèces de l'arsenic inorganique As(III) et As(V), l'oxydation de As(III) par différents oxydants usuels a été l'objet d'une partie de l'étude. Les oxydants testés sont H₂O₂, NaOCl, FeCl₃, KMnO₄ et MnO₂(s), couramment employés dans les traitements. De façon à quantifier la capacité oxydante de ces réactifs, une méthode colorimétrique a été développée. Celle-ci, facilement transposable sur le terrain, peut être appliquée aux eaux peu chargées en phosphate avec une limite de quantification de 20 µg As/L. Il s'avère que les oxydants les plus facilement utilisables dans une unité de potabilisation sont KMnO₄ et FeCl₃. A la suite de cette étude, un support à base d'une résine de polystyrène recouverte d'oxyde de manganèse a été synthétisé. Ce solide combine des propriétés d'oxydation et d'adsorption simultanées. Les capacités d'adsorption de ce solide vis-à-vis de As(V) et de As(III) sont remarquables et supérieures à une majorité des adsorbants étudiés récemment.

La dernière partie a consisté en l'étude de la faisabilité des procédés mis au point sur un milieu plus proche des conditions naturelles. Pour cela, une eau artificielle représentative des eaux de type granitique, habituellement concernées par la pollution arsénisée, a été préparée à partir de la compilation des compositions d'eaux souterraines destinées à la production d'eau potable. Ainsi, les concentrations en ions majeurs communes à ces eaux ont pu être déterminées. Cette eau artificielle a ensuite été utilisée après dopage en As(III) et As(V) dans diverses expériences d'oxydation et d'adsorption de façon à appréhender les mécanismes mis en jeu dans le milieu naturel. Il apparaît que les ions majeurs ont peu d'influence sur ces procédés, démontrant leur applicabilité au sein d'une filière de traitement.

Mots clés : arsenic, adsorption, (oxy)hydroxydes de fer, argiles pontées, résine chargée en MnO₂, eau artificielle

Arsenic is a toxic trace element occurring in natural waters in a variety of forms including soluble, particulate and organic-bound, but mainly as inorganic trivalent As(III) and pentavalent As(V) oxidation states. In many parts of the world, groundwater is polluted with arsenic. This pollution can be caused by human activities (mining, pesticides...) but usually, the main source of arsenic is geogenic. Epidemiological studies have demonstrated a significant increase in the risks of cancers associated with high levels of arsenic in drinking water. Consequently, in the case of arsenic, the European standard level in drinking water has been lowered to 10 µg/L and similar reductions in arsenic levels have been adopted elsewhere, including the USA. The aim of this study was to develop new and reliable methods to analyse arsenic even at low concentrations, and simple removal techniques, easy to handle and to apply to low-flow drinking production plants (flow rate < 10 m³/h).

As(III) and As(V) adsorption was studied, first on iron (oxy)hydroxides then on pillared clays : a montmorillonite modified with iron, titanium and aluminium polycations. Adsorption was carried out under various experimental conditions. It appeared that arsenic was better adsorbed on iron (oxy)hydroxide. Yet, iron pillared clay was the only media which could be regenerated.

Speciation being a preponderant factor in adsorption, As(III) oxidation study is of great importance. Different common reagents used for As(III) oxidation were studied: H₂O₂, NaOCl, FeCl₃, KMnO₄ and MnO₂(s). In order to test their efficiencies through As(V) determination, a colorimetric method was developed, based on phosphate measurement. The results showed that the oxidants which could easily be applied to low-flow drinking production plants were FeCl₃ and KMnO₄. Thereafter, a polystyrene resin loaded with manganese oxide was synthesised. This solid presents simultaneous oxidation and adsorption behaviour, and its adsorption capacities towards As(III) and As(V) were above many studied adsorbents.

The last part of this study allowed us to work closer to natural conditions, through the preparation of an artificial water of granitic type, such are waters usually polluted with arsenic. The compilation of major ions common concentrations led to the preparation of a model water, spiked with As(III) or As(V), and used to validate our analysis methods and removal mechanisms. The results proved that the major ions did not have any influence on these processes, showing their possible use in a low-flow drinking production plant.

Key words: arsenic, adsorption, iron (oxy)hydroxides, pillared clays, MnO₂-loaded resin, artificial water