

UNIVERSITE DE LIMOGES  
Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé  
Faculté des Sciences et Techniques  
Groupement de Recherche Eau Sol Environnement

Année : 2008

N°73

**THESE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée par

**Virginie PALLIER**

Soutenue le 8 décembre 2008

---

**Elimination de l'Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d'Eaux Faiblement Minéralisées**

---

Directeurs de Thèse :  
Geneviève FEUILLADE et Jean-Claude BOLLINGER

---

**Rapporteurs :**      **Hervé GALLARD**, Professeur

Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, ESIP, Université de Poitiers

**Isabel VILLAESCUSA**, Professeure

Metales y Medio Ambiente, Université de Gérone (Espagne)

**Examineurs :**      **Rémy BAYARD**, Maître de Conférences

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, INSA, Université de Lyon

**Antoine MONTIEL**, Docteur ès Sciences

Président du Comité d'Experts Spécialisés Eau de l'AFSSA

**Michel BAUDU**, Professeur (Président)

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges

**Jean-Claude BOLLINGER**, Professeur

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges

**Geneviève FEUILLADE**, Maître de Conférences, HDR

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, ENSIL, Université de Limoges



UNIVERSITE DE LIMOGES  
Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé  
Faculté des Sciences et Techniques  
Groupement de Recherche Eau Sol Environnement

Année : 2008

N°73

**THESE**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée par

**Virginie PALLIER**

Soutenue le 8 décembre 2008

---

**Elimination de l'Arsenic par Coagulation Flocculation et Electrocoagulation d'Eaux Faiblement Minéralisées**

---

Directeurs de Thèse :  
Geneviève FEUILLADE et Jean-Claude BOLLINGER

---

**Rapporteurs :**      **Hervé GALLARD**, Professeur

Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau, ESIP, Université de Poitiers

**Isabel VILLAESCUSA**, Professeure

Metales y Medio Ambiente, Université de Gérone (Espagne)

**Examineurs :**      **Rémy BAYARD**, Maître de Conférences - HDR

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale, INSA, Université de Lyon

**Antoine MONTIEL**, Docteur ès Sciences

Président du Comité d'Experts Spécialisés Eau de l'AFSSA

**Michel BAUDU**, Professeur (Président)

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges

**Jean-Claude BOLLINGER**, Professeur

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges

**Geneviève FEUILLADE**, Maître de Conférences, HDR

Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, ENSIL, Université de Limoges



## REMERCIEMENTS

---

Cette étude a été réalisée au sein du Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de l'Université de Limoges sur les sites de la Faculté des Sciences et Techniques et de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges. J'exprime ma reconnaissance au Professeur Michel Baudu pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire durant ces années de recherche mais aussi pour avoir accepté de présider le jury de la soutenance de ce travail.

Mes plus profonds remerciements s'adressent à Geneviève Feuillade, maintenant Professeur au GRESE, pour avoir encadré ce travail de thèse mais également le travail antérieur effectué au cours du DEA. Merci pour ta gentillesse, ta disponibilité, tes conseils riches tant au niveau scientifique que rédactionnel mais aussi personnel et humain, ainsi que pour ton soutien permanent dans mes grands moments de doute. Je peux dire aujourd'hui que tu m'as transmis ton « goût » pour la recherche et l'enseignement... Bravo pour ta réussite professionnelle... C'est une chance de travailler avec toi... En espérant sincèrement que notre collaboration puisse perturber de nombreuses années !

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Claude Bollinger, Professeur au GRESE, pour avoir co-encadré ce travail de recherche. Vos compétences scientifiques sur la thématique de l'arsenic, les corrections fastidieuses du manuscrit et des articles (désolée pour les longues soirées à corriger mes petites erreurs de date et ainsi de suite !!!!), vos questions pertinentes sur les procédés de traitement ont été un véritable atout pour le bon déroulement de ce travail et la bonne compréhension des différents écrits.

Je suis également très sensible à l'honneur que m'ont fait Madame Isabel Villaescusa, Professeure au laboratoire Metales y Medio Ambiente de l'Université de Gérone (Espagne), et Monsieur Hervé Gallard, Professeur au Laboratoire de Chimie et Microbiologie de l'Eau de l'Université de Poitiers, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. J'apprécie les remarques pertinentes et les commentaires constructifs que vous m'avez fournis.

Je tiens également à remercier Monsieur Rémy Bayard, Maître de Conférences - HDR au Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale de l'Université de Lyon, et Monsieur Antoine Montiel, Président du Comité d'Experts Spécialisés Eau de l'AFSSA, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le juger.

Je n'oublie pas Monsieur Bernard Serpaud, Maître de Conférences au GRESE. Merci pour votre aide précieuse lors des moments difficiles passés devant ce « satané polaro » et des longues heures à élucider les caprices de la « goutte de mercure »... Cela a quand même payé !!!

Je souhaite également remercier les membres de l'ASTEE pour m'avoir attribué le prix de la recherche 2009. Merci pour votre accueil durant le congrès, pour votre gentillesse... et pour cette distinction de mon travail de recherche. C'est un immense honneur pour moi.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail :

Mes trois précieux « Master Recherche », Pierre Cyril, Amélie et Heipua... Merci pour le travail effectué, votre volonté et votre dévouement !! Et désolée pour les longues soirées passées au laboratoire... J'ai beaucoup apprécié travailler avec vous ! Ces remerciements ne seraient pas bouclées si je ne vous adressais pas quelques dédicaces spéciales : Pierre Cyril, j'ai toujours dans un tiroir à gauche de mon bureau une certaine bouteille (ça te dit quelque chose ??)... pas entamée !! Je tiens particulièrement à te remercier pour les bons moments de cette deuxième année de thèse... Beaucoup de travail mais aussi beaucoup de

fous rires ; Amélie, « Sainte Amélie », un grand merci pour ce riche et pertinent travail scientifique...mais aussi un grand merci pour les grands moments de rigolades avec ton acolyte Mélanie (le « concombre masqué » est toujours là !!!) ; Heipua, merci pour ta gentillesse et ta volonté pour ce travail de recherche difficile et fastidieux...c'était pas facile d'autant plus que j'ai vraiment pas été très disponible...encore mille excuses.

Mr Shukry, Stéphane Simon et Jérôme Michon, pour leur aide et leur disponibilité sur les méthodes d'analyse de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique...Merci pour les dépannages et les précieux conseils pour « dompter » les appareils.

Gilles Guibaud et encore Stéphane Simon, pour les réponses scientifiques à mes « grandes questions » sur la « polaro » et les « manips en nocturne » !!!

Martine Casteigneau, David Chaisemartin et Mathieu Marsaudon pour leur réactivité, leur gentillesse et leur aide technique...J'ai toujours pu compter sur vous.

Christiane, Lourdès et Karine, pour leur gentillesse, leur bonne humeur et leur disponibilité...Même si nous ne sommes plus sur le même site, j'adore venir papoter avec vous.

Les membres du Groupement de Recherche Eau Sol Environnement : Guy, Magali, Christophe, François, Véronique, Rémy et les autres...pour leur aide, leurs précieux conseils et leur soutien.

Les doctorants et les stagiaires du GRESE, anciens ou actuels, Souad, Kais, Ficus, Aurély, Réza, Mostafa, Christophe, Liliane, Paul, Priscilla, Jonathan, Nastasia, Angélique, Audrey, Estelle et bien évidemment Céline...Merci pour les bons moments passés ensemble...Ces trois années représentent avant tout une riche expérience sur le plan humain.

Mes collègues du département Hygiène Sécurité Environnement de l'IUT de Tulle et particulièrement Alain, Stéphanie, Bernard, Pascale, Florence, Corinne, Danielle, Josiane, Fred, Phillipe, Noël...Merci pour votre accueil durant ces années de monitorat, pour votre gentillesse, votre disponibilité...Merci pour les emplois du temps arrangés...Travailler avec vous fut une riche expérience et ces moments à Tulle m'ont permis de m'évader des contraintes et des difficultés de la thèse...sans aucun doute pour faciliter son déroulement par la suite.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans y associer ma famille et mes amis qui m'ont toujours apporté leur soutien :

Merci à mes « copines de lycée et de fac », Maud, Najat, Virgine, Nadège, Julie...je suis désormais nettement plus disponible...Merci à Magali pour ces moments de rigolades et ces soirées festives inoubliables...Merci à mes « copines du basket », Carole, Marie, Adeline, Anne...et pour les bons moments passés ensemble à penser à autre chose...

Un grand merci à toute ma famille et particulièrement à mes parents et à mes sœurs...Merci pour avoir cru en moi, pour m'avoir « boosté » dans mes grands moments de doute et pour m'avoir soutenu jusqu'à la soutenance même si je sais que l'As(III), l'As(V), l'adsorption et la précipitation...vous paraissent des termes venus d'un autre monde ! Merci pour votre soutien...et encore un grand merci à mes parents pour m'avoir offert la chance d'aller jusqu'au bout de mes études.

Un dernier grand merci à Thomas pour sa patience (même si je pense que le mot est faible), ses encouragements incessants, son soutien permanent dans les moments les plus difficiles...les virées au laboratoire en pleine nuit et les week ends à travailler...Merci pour tout...

# SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>13</b>
<b>PREAMBULE : L'ARSENIC : ORIGINE, SPECIATION ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT, TOXICITE ET REGLEMENTATION</b> .....	<b>19</b>
<b>I Physico-chimie de l'arsenic</b> .....	<b>19</b>
<b>II L'arsenic dans l'environnement : une contamination préoccupante</b> .....	<b>19</b>
II.1 Présence de l'arsenic dans l'environnement.....	19
II.2 Présence dans les milieux aqueux .....	22
<b>III Spéciation de l'arsenic dans l'environnement</b> .....	<b>26</b>
III.1 Spéciation dans les sols .....	27
III.2 Spéciation dans les eaux naturelles .....	28
<b>IV Toxicité de l'arsenic</b> .....	<b>29</b>
IV.1 Données générales sur la toxicité des composés arséniés .....	29
IV.2 La toxicité de l'arsenic d'origine hydrique .....	31
<b>V Réglementation dans les eaux destinées à la consommation humaine</b> .....	<b>32</b>
<b>PARTIE I: DEVELOPPEMENT DE METHODES ANALYTIQUES POUR LE DOSAGE DE L'As(III) : ETUDE DES INTERFERENCES SUR LES DOSAGES</b> .....	<b>37</b>
<b>I Etat des connaissances sur le dosage de l'arsenic inorganique</b> .....	<b>37</b>
I.1 Problématique du dosage de l'arsenic inorganique .....	37
I.2 Les différentes méthodes de dosage de l'As(III).....	38
I.3 Les méthodes voltampérométriques .....	41
I.3.1 L'électrode de travail : l'électrode à goutte de mercure .....	41
I.3.2 Les différentes méthodes polarographiques appliquées au dosage de l'As(III) .....	44
I.3.3 La méthode polarographique par redissolution cathodique .....	45
I.3.4 Etat des connaissances sur les paramètres déterminants du dosage polarographique de l'As(III) ....	46
I.3.4.1 Les concentrations en HCl et en Cu(II) .....	46
I.3.4.2 Les paramètres polarographiques : le potentiel et le temps de dépôt .....	47
<b>II Optimisation d'une méthode polarographique de dosage de l'As(III)</b> .....	<b>49</b>
II.1 Méthode polarographique et dispositif d'électrodes .....	49
II.2 Optimisation des conditions de l'électrolyte support .....	50
II.2.1 Concentration en HCl.....	50
II.2.2 Concentration en Cu(II) .....	51
II.3 Optimisation des paramètres électrochimiques .....	53
II.3.1 Le potentiel de dépôt $E_{dep}$ .....	53
II.3.2 Le temps de dépôt $T_{dep}$ .....	54
II.4 Validation de la méthode sur une eau reconstituée .....	56
II.4.1 Problématique .....	56
II.4.2 La méthode des ajouts dosés .....	57
II.4.3 Caractéristiques de l'eau reconstituée .....	57
II.4.4 Quantification dans l'eau reconstituée .....	58
II.5 Comparaison avec la méthode spectrométrique HG-AAS .....	61
II.5.1 La méthode HG-AAS.....	61
II.5.1.1 Principe de la méthode .....	61
II.5.1.2 Appareillage utilisé .....	62
II.5.2 Evaluation de la méthode pour le dosage de l'As(III).....	63
<b>III Etude des interférences sur les dosages polarographique et spectrométrique</b> .....	<b>65</b>
III.1 Interférences liées à la présence de Fe(II) et Fe(III).....	66
III.2 Interférences liées à la présence d'As(V).....	68
III.3 Interférences liées à la présence de matière organique.....	68
III.3.1 Problématique .....	68

III.3.2	Influence de la présence de matière organique sur les dosages de l'As(III).....	69
<b>IV</b>	<b>Etude de la conservation des échantillons .....</b>	<b>70</b>
IV.1	Problématique de la conservation des échantillons .....	70
IV.2	Facteurs influençant la conservation de la spéciation de l'arsenic .....	71
IV.2.1	Les matériaux des flacons de stockage.....	71
IV.2.2	La température de stockage.....	71
IV.2.3	La présence de lumière.....	73
IV.2.4	La filtration des échantillons .....	74
IV.2.5	Les différents agents de conservation .....	74
IV.3	Mise en place de protocoles de conservation des échantillons.....	77
IV.3.1	Conservation de la spéciation de l'arsenic .....	77
IV.3.2	Conservation de la spéciation du fer .....	80
<b>PARTIE II : OPTIMISATION DE L'ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR COAGULATION FLOCCULATION ET ELECTROCOAGULATION.....</b>		<b>85</b>
<b>I</b>	<b>L'élimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine.....</b>	<b>85</b>
I.1	Les procédés d'élimination de l'arsenic .....	85
I.2	Le procédé de coagulation floculation .....	91
I.2.1	Principe et mécanismes de la coagulation .....	91
I.2.2	Paramètres influençant l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation.....	94
I.3	L'électrocoagulation.....	95
I.3.1	Principe de l'électrocoagulation .....	95
I.3.2	Principales lois de l'électrolyse .....	97
I.3.3	Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation.....	99
I.3.4	L'électrocoagulation appliquée à l'élimination de l'arsenic.....	100
<b>II</b>	<b>Optimisation de la coagulation floculation pour l'élimination de l'arsenic ...</b>	<b>103</b>
II.1	Mise en place du procédé .....	104
II.1.1	Conditions expérimentales .....	104
II.1.2	Suivi des paramètres chimiques et physico-chimiques .....	105
II.1.2.1	<i>Le pH</i> .....	105
II.1.2.2	<i>La turbidité</i> .....	105
II.1.2.3	<i>Le potentiel zêta</i> .....	106
II.1.2.4	<i>Concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub></i> .....	107
II.1.2.5	<i>Concentrations résiduelles en As(III) et As<sub>Total</sub></i> .....	107
II.1.3	Réactifs utilisés .....	108
II.1.4	Problématique de la turbidité de l'eau reconstituée .....	108
II.1.5	Adsorption de l'arsenic sur la kaolinite.....	109
II.1.5.1	<i>Conditions expérimentales</i> .....	109
II.1.5.2	<i>Essais d'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite</i> .....	109
II.1.5.3	<i>Mise en application dans les conditions expérimentales de coagulation floculation</i> .....	111
II.2	Optimisation de la dose de traitement .....	111
II.2.1	Conditions expérimentales .....	111
II.2.2	Résultats expérimentaux .....	112
II.2.2.1	<i>Observation visuelle</i> .....	112
II.2.2.2	<i>Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	113
II.2.2.3	<i>Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	115
II.2.3	Influence du pH sur l'optimisation de la dose de coagulant.....	117
II.2.3.1	<i>Observation visuelle</i> .....	117
II.2.3.2	<i>Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	118
II.2.3.2.1	<i>Etude de l'As(V)</i> .....	118
II.2.3.2.2	<i>Etude de l'As(III)</i> .....	120
II.2.3.3	<i>Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	121
II.3	Optimisation du pH .....	123
II.3.1	Conditions expérimentales .....	123
II.3.2	Résultats expérimentaux .....	124
II.3.2.1	<i>Observation visuelle</i> .....	124
II.3.2.2	<i>Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	124
II.3.2.3	<i>Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	125

II.4	Influence de la concentration initiale en arsenic .....	127
II.4.1	Conditions expérimentales .....	127
II.4.2	Influence de la concentration initiale en arsenic sur l'efficacité du procédé.....	128
II.5	Influence des temps de coagulation et floculation .....	129
II.5.1	Problématique .....	129
II.5.2	Conditions expérimentales .....	130
II.5.3	Résultats expérimentaux .....	130
II.5.3.1	<i>Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	130
II.5.3.2	<i>Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	132
<b>III</b>	<b>Optimisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de l'arsenic .....</b>	<b>134</b>
III.1	L'électrocoagulation : pilote et mode opératoire.....	135
III.1.1	Les composés annexes au réacteur .....	135
III.1.2	Le corps du réacteur d'électrocoagulation .....	136
III.1.3	Conditions expérimentales du procédé d'électrocoagulation .....	139
III.2	Optimisation de la dose de traitement .....	140
III.2.1	Conditions expérimentales .....	141
III.2.2	Résultats expérimentaux lors de l'optimisation de la dose de traitement.....	144
III.2.2.1	<i>Observation visuelle</i> .....	144
III.2.2.2	<i>Evolution du pH au cours du procédé</i> .....	144
III.2.2.3	<i>Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	146
III.2.2.3.1	<i>Etude de l'As(III)</i> .....	146
III.2.2.3.2	<i>Etude de l'As(V)</i> .....	149
III.2.2.4	<i>Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	153
<b>IV</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>156</b>
<b>PARTIE III : ETUDE ET COMPARAISON DES MECANISMES MIS EN JEU AU COURS DES PROCEDES DE COAGULATION FLOCCULATION ET D'ELECTROCOAGULATION .....</b>		<b>161</b>
<b>I</b>	<b>Etat des connaissances sur les mécanismes d'élimination de l'arsenic.....</b>	<b>161</b>
<b>II</b>	<b>Etude de l'adsorption sur des floccs préformés.....</b>	<b>162</b>
II.1	Conditions expérimentales .....	163
II.2	Résultats expérimentaux.....	164
II.2.1	Observation visuelle.....	164
II.2.2	Concentrations résiduelles en arsenic.....	165
II.2.3	Compréhension des phénomènes par l'étude du potentiel zêta .....	167
II.2.4	Turbidités et concentrations en fer résiduelles .....	168
II.3	Influence de la dose de kaolinite sur l'élimination.....	169
II.3.1	Conditions expérimentales .....	169
II.3.2	Résultats expérimentaux .....	169
<b>III</b>	<b>Utilisation de sels de Fe(II) pour l'évaluation du procédé de coagulation flocculation.....</b>	<b>170</b>
III.1	Conditions expérimentales .....	170
III.2	Résultats expérimentaux.....	171
III.2.1	Observation visuelle.....	171
III.2.2	Concentrations résiduelles en arsenic et correspondance avec les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe(III).....	172
III.2.2.1	<i>Etude de l'As(III)</i> .....	172
III.2.2.2	<i>Etude de l'As(V)</i> .....	175
III.2.3	Compréhension des mécanismes par l'étude du potentiel zêta .....	178
III.2.4	Turbidités et concentrations en fer résiduelles .....	179
<b>IV</b>	<b>Le procédé de coagulation flocculation dans les conditions du procédé d'électrocoagulation .....</b>	<b>180</b>
IV.1	Conditions expérimentales .....	180
IV.2	Etude de l'élimination de l'arsenic.....	181
<b>V</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>187</b>

## **PARTIE IV : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR COAGULATION FLOCCULATION ET ELECTROCOAGULATION : APPLICATION A DIFFERENTS TYPES D'EAUX.. 191**

<b>I</b>	<b>Adaptabilité des procédés à des eaux naturelles.....</b>	<b>191</b>
I.1	Caractéristiques des eaux et conditions de traitement.....	191
I.1.1	Caractéristiques des eaux brutes naturelles.....	191
I.1.2	Conditions expérimentales de traitement.....	194
I.2	Etude des paramètres de potabilisation.....	195
I.2.1	Concentrations résiduelles en arsenic.....	195
I.2.2	Turbidités et concentrations en fer résiduelles.....	197
<b>II</b>	<b>Etude de l'influence de la matière organique sur l'optimisation du traitement par coagulation flocculation.....</b>	<b>202</b>
II.1	Problématique de la matière organique.....	202
II.1.1	La matière organique dans les eaux naturelles.....	202
II.1.2	Le traitement de coagulation flocculation adapté à des eaux de surface.....	204
II.1.3	Les mécanismes mis en jeu.....	205
II.1.4	Interactions Fe - As - MO.....	207
II.2	Choix de la matière organique étudiée.....	208
II.2.1	Extraction des acides de type fulvique.....	208
II.2.2	Etude de l'adsorption de l'arsenic sur le système kaolinite – Matière Organique.....	209
II.3	Influence de la MO sur l'optimisation de la dose de coagulant.....	210
II.3.1	Conditions expérimentales.....	211
II.3.2	Résultats expérimentaux.....	212
	<i>II.3.2.1 Observation visuelle</i> .....	<i>212</i>
	<i>II.3.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	<i>213</i>
	<i>II.3.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	<i>216</i>
II.4	Influence de la MO sur l'optimisation du pH de coagulation.....	221
II.4.1	Conditions expérimentales.....	221
II.4.2	Résultats expérimentaux.....	221
	<i>II.4.2.1 Observation visuelle</i> .....	<i>221</i>
	<i>II.4.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic</i> .....	<i>222</i>
	<i>II.4.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles</i> .....	<i>224</i>
<b>III</b>	<b>Influence de la matière organique sur le procédé d'électrocoagulation.....</b>	<b>226</b>
III.1.1	Conditions expérimentales.....	227
III.1.2	Résultats expérimentaux.....	227
<b>IV</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>233</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>237</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>243</b>
	<b>ANNEXE 1 : LISTE DES REACTIFS UTILISES.....</b>	<b>271</b>
	<b>ANNEXE 2 : DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE DISSOUS.....</b>	<b>273</b>
	<b>ANNEXE 3 : DOSAGE DU FE(II) ET DU FER<sub>TOTAL</sub>.....</b>	<b>275</b>
	<b>ANNEXE 4 : DOSAGE DE L'AS<sub>TOTAL</sub>.....</b>	<b>279</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

---



## INTRODUCTION GENERALE

La contamination de l'environnement par l'arsenic est une problématique émergente et préoccupante à l'échelle mondiale. L'arsenic est naturellement présent à l'état de trace mais son accumulation dans l'environnement résulte principalement d'apports anthropiques (Mandal & Suzuki, 2002 ; Smedley & Kinniburgh, 2002). La mobilisation de l'arsenic par des phénomènes naturels tels que le lessivage des sols entraîne une contamination des ressources en eaux et par conséquent une augmentation des risques sur la santé humaine, l'eau de boisson étant la principale voie d'exposition aux différentes formes de l'arsenic inorganique (Villaescusa & Bollinger, 2008). Des cas de contaminations sévères ont été répertoriés depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle dans le monde et plus particulièrement dans les pays en voie de développement tel que le Bangladesh (Chakraborti *et al.*, 2002). En France, les contaminations naturelles majeures sont observées dans les départements bordant le Massif-Central, les Vosges et les Pyrénées en raison de caractéristiques géologiques particulières (Grossier & Ledrans, 1999). Certaines sources de la région Limousin (Commune de Vaulry en Haute-Vienne et de Saint-Vaury en Creuse) présentent également des concentrations en arsenic élevées.

L'arsenic est classé « cancérigène pour l'homme » par le Centre International de Recherche sur le Cancer. La réglementation concernant la concentration maximale admissible dans l'eau de boisson a donc été réduite de 50 à 10  $\mu\text{g As}_{\text{Total}}\cdot\text{L}^{-1}$  en une trentaine d'années. La directive européenne 98/83/EC du 3 novembre 1998, relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, impose cette norme de qualité aux différents états membres. 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 est mise en application depuis décembre 2003. Cependant, cette norme de qualité considère seulement la concentration en  $\text{As}_{\text{Total}}$  alors que la toxicité de l'arsenic dépend de sa spéciation. Aujourd'hui l'ordre de toxicité des espèces arséniées n'est pas clairement établi mais il est cependant admis que parmi les espèces inorganiques de l'arsenic, l'As(III) est plus toxique que l'As(V). Ces différentes formes, assorties au caractère toxique qu'elles possèdent, vont conditionner le type et l'efficacité des traitements applicables.

L'élimination de l'arsenic a fait l'objet de nombreuses études et les procédés de traitement utilisés peuvent être classés en plusieurs catégories : les procédés d'adsorption, les procédés

de précipitation et coprécipitation, les procédés membranaires et les procédés biologiques. Cependant, nombre de ces procédés se heurtent à des contraintes technico-économiques majeures rendant leur application sur site difficile et contraignante et surtout inefficace en tant que processus unique. En effet, la plus faible efficacité d'élimination de l'As(III) par rapport à l'As(V) impose une étape d'oxydation préalable. Cette étape d'oxydation entraîne alors une augmentation des coûts et de la technicité liés au traitement, mais peut surtout être à l'origine de la formation de sous-produits à caractère indésirable et présentant un risque sanitaire en fonction de la composition de la matrice de l'échantillon et principalement en présence de matière organique. Le procédé de coagulation floculation utilisant des sels de fer ou d'aluminium est aujourd'hui reconnu et établi pour l'élimination des substances humiques des eaux du milieu naturel et il a été largement étudié pour l'élimination de l'arsenic. Ses performances, son coût, sa facilité de mise en œuvre et son caractère applicable sur site en font un procédé très apprécié à des fins industrielles. Les principales contraintes d'utilisation sont liées à son manque d'efficacité envers l'As(III), à son dimensionnement sur site et aux règles de sécurité imposées pour le stockage des réactifs chimiques. Ces contraintes favorisent alors la recherche de procédés alternatifs dont l'électrocoagulation. Ce procédé est aujourd'hui majoritairement utilisé pour le traitement d'effluents industriels (Can *et al.*, 2006 ; Drogui *et al.*, 2007) mais il fait aussi l'objet d'études sur le traitement d'eaux du milieu naturel en vue de la production d'eau potable (Brizard, 2001 ; Zuo *et al.*, 2008) et de l'élimination de l'arsenic (Balasubramanian & Madhavan, 2001 ; Kumar *et al.*, 2004). Les réactions de coagulation et d'oxydation intervenant au cœur du réacteur peuvent favoriser l'oxydation de l'As(III) en As(V). L'objet du travail de recherche présenté dans ce document permet une évaluation et une comparaison de ces deux procédés de traitement : la coagulation floculation et l'électrocoagulation, pour l'élimination de l'arsenic d'eaux du milieu naturel, avec le fer comme espèce coagulante. Les performances des procédés sont évaluées avec pour obligation le respect des paramètres de potabilisation.

Un préambule offre un état des lieux sur la problématique actuelle de l'arsenic. Il présente les origines et les localisations de cette pollution ainsi que les espèces arséniées majoritairement rencontrées dans les différents milieux environnementaux et les toxicités qui leurs sont associées. Cette partie, tout en mettant en évidence la problématique de la consommation d'eaux contaminées en arsenic, souligne les enjeux des normes de potabilisation mises en vigueur.

L'étude est menée sur les deux espèces inorganiques majoritairement rencontrées dans les eaux naturelles : l'arsénite As(III) et l'arséniat As(V). Une méthode de dosage permettant la quantification de l'As(III) à l'état de traces a donc fait l'objet d'un développement dans les conditions spécifiques d'application, c'est-à-dire en présence de fer. Suite à une étude bibliographique présentant les avantages et les limites des différentes méthodes de dosage de l'As(III), une méthode polarographique est optimisée. Cette méthode est appliquée au dosage de l'As(III) dans des échantillons d'eau reconstituée et sa précision et sa reproductibilité sont comparées à la méthode par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures mise en place par Michon (2006) au laboratoire. Une étude des interférences sur les dosages, dues à la composition de la matrice, est aussi réalisée.

Dans un second temps et après une étude bibliographique présentant les différentes méthodes de traitement de l'arsenic dans les eaux, les deux procédés de traitement sont optimisés et comparés lors de leur application sur une eau reconstituée dopée en arsenic. Les paramètres optimaux de coagulation (dose de coagulant et pH de coagulation) permettent une élimination efficace de l'As(III) et de l'As(V) tout en respectant de faibles résiduels en fer et en turbidité.

Les principaux mécanismes intervenant au cours des deux procédés sont proposés suite à des essais faisant varier les paramètres influant sur la coagulation floculation et suite à des essais d'adsorption sur des floes préformés. L'identification de ces mécanismes permet alors d'adapter le traitement à la qualité de la ressource en eau (spéciation et concentrations initiales en arsenic).

Après optimisation et identification des mécanismes réactionnels, les deux procédés de traitement sont appliqués à deux eaux naturelles présentant des teneurs en arsenic élevées et contenant de la matière organique. L'influence de la composition de la matrice et plus particulièrement de la présence de matière organique est ainsi mise en évidence nécessitant de re-optimiser les procédés. Des essais complémentaires en présence de substances humiques ont permis d'identifier les principaux mécanismes réactionnels intervenant lors du traitement d'une eau contenant conjointement de l'arsenic et de la matière organique.

Ce manuscrit s'accompagne d'une brève conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus lors de l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation et présentant des perspectives en terme d'optimisation de facteurs électrochimiques et de compréhension des mécanismes réactionnels.



**PREAMBULE :**  
**L'ARSENIC : ORIGINE, SPECIATION ET PRESENCE**  
**DANS L'ENVIRONNEMENT, TOXICITE ET**  
**REGLEMENTATION**

---



**PREAMBULE :**  
**L'ARSENIC : ORIGINE, SPECIATION ET**  
**PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT, TOXICITE**  
**ET REGLEMENTATION**

Ce préambule constitue une introduction au travail de thèse concernant la problématique de la contamination en arsenic des eaux destinées à la consommation humaine.

Afin de mieux comprendre et affirmer les objectifs et les enjeux de l'élimination de l'arsenic des eaux, ce préambule introduit des données générales en précisant la présence et la spéciation de l'arsenic dans l'environnement, sa toxicité et l'évolution de sa réglementation. C'est d'ailleurs cette réglementation de plus en plus stricte et sévère qui nécessite l'adaptabilité des méthodes de dosage et l'optimisation et le développement de procédés d'élimination.

## **I      Physico-chimie de l'arsenic**

L'arsenic, découvert en 1250, est un élément chimique de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments, avec des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes. En effet, il succède à l'azote N et au phosphore P (dont il est très semblable) typiquement non métalliques et précède l'antimoine Sb et le bismuth Bi dont le caractère métallique est accentué. En raison de sa forte électronégativité, l'arsenic ne possède pas de caractère métallique, c'est donc un élément intermédiaire se rattachant tantôt à un groupe, tantôt à l'autre.

L'arsenic est un solide à l'état élémentaire mais il reste rare sous cette forme à l'état naturel; il est plus souvent rencontré associé à divers autres éléments tels que le soufre et le fer mais aussi lié à l'oxygène. Enfin, sa capacité à former des liaisons covalentes stables avec le carbone et l'hydrogène entraîne la formation de composés organiques arséniés, variés d'origine naturelle ou anthropique.

## **II      L'arsenic dans l'environnement : une contamination préoccupante**

### **II.1      Présence de l'arsenic dans l'environnement**

L'arsenic n'est pas un élément très abondant dans l'environnement. Cependant, il y est omniprésent et largement disséminé : de l'atmosphère aux organismes vivants, en passant par

les roches, les sols, les sédiments et les eaux naturelles. Sa présence résulte de phénomènes naturels comme les émissions volcaniques, l'activité biologique et les processus de lessivage des sols mais aussi d'activités anthropiques industrielles et agricoles (Smedley & Kinniburgh, 2002). Ces rejets anthropiques d'arsenic dans l'environnement représentent 3 fois les apports naturels (Mandal & Suzuki, 2002). La quantité d'arsenic relargué dépend du niveau des activités humaines mises en jeu mais aussi de la distance et des conditions de transport de l'arsenic dans l'environnement. Le Tableau 1 liste les différents milieux naturels contaminés en arsenic et met en évidence l'ampleur de cette pollution.

**Tableau 1 : Concentrations en arsenic retrouvées dans différents milieux naturels (source : US-EPA, 2000 ; Mandal & Suzuki, 2002)**

Milieu environnemental	Unité	Concentration en arsenic
<b>Atmosphère</b>		
<b>Air</b>	ng.m <sup>-3</sup>	1,5 - 53
<b>Sol, roches, sédiments</b>		
<b>Sol</b>		0,1 – 1000
<b>Sédiment de rivières, ruisseaux</b>		5,0 – 4000
<b>Sédiment de lacs</b>		2,0 – 300
<b>Roches volcaniques</b>	mg.kg <sup>-1</sup>	0,3 – 113
<b>Roches métamorphiques</b>		0,1 – 143
<b>Roches sédimentaires</b>		0,1 - 490

Dans l'atmosphère, les concentrations en arsenic sont naturellement comprises entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-3</sup> µg.m<sup>-3</sup> (Smedley & Kinniburgh, 2002). Elles peuvent cependant considérablement varier selon les zones d'activités et leur niveau d'industrialisation mais aussi en fonction des zones géographiques et des activités volcaniques (Wang & Mulligan, 2006). Des concentrations moyennes faibles (0,02 à 4 ng.m<sup>-3</sup>) sont retrouvées dans les zones reculées non polluées et en milieu rural alors qu'à proximité de milieux citadins ou industriels, des concentrations moyennes respectivement comprises entre 3 et 200 ng.m<sup>-3</sup> et supérieures à 1000 ng.m<sup>-3</sup> sont relevées (WHO, 2001). L'impact des activités humaines sur ce relargage de l'arsenic dans l'atmosphère est majeur et représente environ 75 % du flux global d'arsenic (Nriagu & Pacyna, 1988). Cet apport est principalement lié aux activités industrielles telles que les émissions de fonderies (plus particulièrement lors de la fonte du cuivre) et à la combustion du charbon (Wang & Mulligan, 2006). Ces deux activités participent à 60 % de la contamination de l'atmosphère avec des productions respectives de 12800 et 6240 t/an. La fonte du plomb et du zinc, l'incinération des déchets, l'utilisation d'additifs pour la conservation du bois, l'application d'herbicides sont d'autres activités responsables de la contamination de l'atmosphère en arsenic (Matschullat, 2000). La présence d'arsenic dans l'atmosphère est une

préoccupation à l'échelle mondiale en raison de l'inhalation de fumées et de particules contenant de l'arsenic (Smedley & Kinniburgh, 2002). En particulier, Finkelman *et al.* (1999) mettent en évidence les problèmes sanitaires rencontrés lors de la combustion du charbon à des fins domestiques tels que le chauffage et la cuisine dans la province de Guizhou en Chine. De très fortes concentrations en arsenic (jusqu'à 35000 mg As.kg<sup>-1</sup> de charbon) sont retrouvées et la faiblesse des installations de ventilation a entraîné l'intoxication sévère de plus de 3000 personnes. L'étude de Gidhagen *et al.* (2002) rapporte des concentrations en arsenic dans l'atmosphère comprises entre 2,4 et 30,7 ng.m<sup>-3</sup> dans des régions localisées à proximité de fonderies au nord et au centre du Chili. L'arsenic ainsi présent dans l'atmosphère est par la suite éliminé lors de dépôts de matières sèches ou au moment des précipitations (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006) entraînant une contamination des sols et des eaux naturelles.

L'arsenic est largement répandu dans la croûte terrestre dans laquelle des concentrations moyennes sont comprises entre 1 et 3 mg.kg<sup>-1</sup>, correspondant au 20<sup>ème</sup> rang en terme d'abondance (Mandal & Suzuki, 2002). Sa teneur totale, basée sur ses concentrations respectives dans les diverses roches, est estimée à 4×10<sup>13</sup> tonnes (Matschullat, 2000). Il est plus particulièrement présent dans les roches volcaniques, métamorphiques et sédimentaires dans lesquelles sa concentration peut atteindre quelques centaines de mg.kg<sup>-1</sup> (US-EPA, 2000 ; Mandal & Suzuki, 2002), spécialement dans les roches basaltiques et granitiques, les roches métamorphiques de type ardoise et les roches sédimentaires marines de type argile et phosphorites (Mandal & Suzuki, 2002) mais aussi dans les minerais de fer et de manganèse (US-EPA, 2000). Il est naturellement un constituant majeur de plus de 200 minéraux, les plus fréquemment rencontrés étant l'arsénopyrite FeAsS, le réalgar As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, et l'orpiment As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Wang & Mulligan, 2006) mais il est aussi associé à certains éléments métalliques tels que le cobalt, le nickel, le manganèse, le cuivre, le zinc, l'argent, le plomb et l'or (US-EPA, 2000 ; Smedley & Kinniburgh, 2002). Les caractéristiques chimiques similaires entre l'arsenic et le soufre entraînent sa présence dans des minéraux soufrés comme la pyrite FeS<sub>2</sub> et la chalcopryrite CuFeS<sub>2</sub> dans lesquels il se substitue au soufre.

Dans les sols, les concentrations en arsenic sont très variables (Matschullat, 2000) et dépendent des régions géographiques, des conditions géologiques et des activités humaines (US-EPA, 2000). La concentration moyenne dans les sols non contaminés est estimée entre 5 et 6 mg.kg<sup>-1</sup> (Mandal & Suzuki, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006). Cependant, des concentrations plus élevées sont rencontrées dans les sols abritant des zones agricoles et

industrielles (Matschullat, 2000). En effet, même si aujourd'hui l'utilisation de produits arséniés à des fins agricoles tend à diminuer ; pendant les années 1970, elle représentait 80 % de la consommation d'arsenic (Mandal & Suzuki, 2002). Les principales utilisations étaient sous forme de pesticides, d'herbicides, d'insecticides de type arséniate de plomb, de calcium, de zinc et de magnésium, arsénite de zinc, métaarsénite de sodium... (Bhattacharya *et al.*, 2007). Les déchets solides et sous-produits de fabrication des activités industrielles telles que les activités métallurgiques et minières représentent également des sources de contamination des sols (Chatain *et al.*, 2005 ; Bayard *et al.*, 2006 ; Wang & Mulligan, 2006). Ces apports anthropiques sont à l'origine de contaminations locales comme par exemple dans la ville de San Luis Potosi au Mexique où 90 % des sols à proximité d'une fonderie contiennent des teneurs en arsenic supérieures à  $100 \text{ mg.kg}^{-1}$ , cette valeur étant la valeur limite recommandée par l'Agence pour la Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (Carrizales *et al.*, 2006). L'impact des activités minières sur les sols a également été mis en évidence par Loredó *et al.* (2006) sur le site d'une mine de mercure abandonnée au nord de l'Espagne. Les concentrations en arsenic retrouvées sont 2000 fois supérieures aux concentrations locales normalement mesurées. L'application de produits arséniés tel que le CCA (Chrome Cuivre Arsenic) pour la conservation du bois (Wang & Mulligan, 2006) augmente également considérablement les concentrations en arsenic dans les sols environnants. En Corée, il a été retrouvé dans des sols à proximité d'usines de traitement du bois des concentrations 20 fois plus importantes que celles observées dans des sols non contaminés (Kim *et al.*, 2007a). L'utilisation de pesticides lors de la culture des pommes a également conduit à une contamination des sols de l'Etat de Virginie aux Etats-Unis (Robinson *et al.*, 2007). Ce sont par la suite des phénomènes naturels de lessivage, d'érosion, de désorption et de dissolution des sols et des roches contenant de l'arsenic qui entraînent une contamination des eaux naturelles (US-EPA, 2000).

## **II.2 Présence dans les milieux aqueux**

Les concentrations en arsenic dans les eaux naturelles varient considérablement en fonction de la composition géologique des sols sur lesquels les eaux sont drainées, des caractéristiques géochimiques des aquifères, des changements de climat et des apports liés aux activités anthropiques (Wang & Mulligan, 2006 ; Villaescusa & Bollinger, 2008). Il est par conséquent très difficile d'établir des concentrations moyennes en arsenic dans les différents types d'eaux

naturelles (Matschullat, 2000 ; Smedley & Kinniburgh, 2002). Le Tableau 2 liste les gammes de concentrations retrouvées dans divers types d'eaux naturelles.

**Tableau 2 : Concentrations en arsenic dans les eaux naturelles (source : US-EPA, 2000 ; Mandal & Suzuki, 2002)**

Eaux naturelles	Unité	Concentration en arsenic
Pluies océaniques		0,019
Pluies terrestres		0,46
Rivières	µg.L <sup>-1</sup>	0,20 – 264
Lacs		0,38 – 1000
Eaux souterraines		< 0,1 - >1000
Eau de mer		0,15 – 6,0

Dans les conditions environnementales naturelles, les eaux souterraines sont plus riches en arsenic que les eaux de surface, avec des gammes de concentrations très larges. Dans la région de Chalkidiki au Nord de la Grèce, des concentrations en arsenic comprises entre 1 µg.L<sup>-1</sup> et 1840 mg.L<sup>-1</sup> sont retrouvées (Kouras *et al.*, 2007). Ceci est explicable par les fortes interactions entre l'eau et les roches et par les conditions physiques et géochimiques dans les aquifères, favorables à la mobilisation et à l'accumulation de l'arsenic (Smedley & Kinniburgh, 2002). Néanmoins, les activités industrielles, agricoles, les exploitations minières ainsi que les eaux thermales sont également à l'origine de cet enrichissement des eaux souterraines en arsenic (US-EPA, 2000). Ces eaux thermales renferment en effet des concentrations en arsenic 2 à 3 fois supérieures à celles rencontrées dans les eaux souterraines et dans les eaux de surface non polluées. Ce sont les températures élevées qui favorisent les phénomènes de dissolution des minéraux riches en arsenic (Wang & Mulligan, 2006).

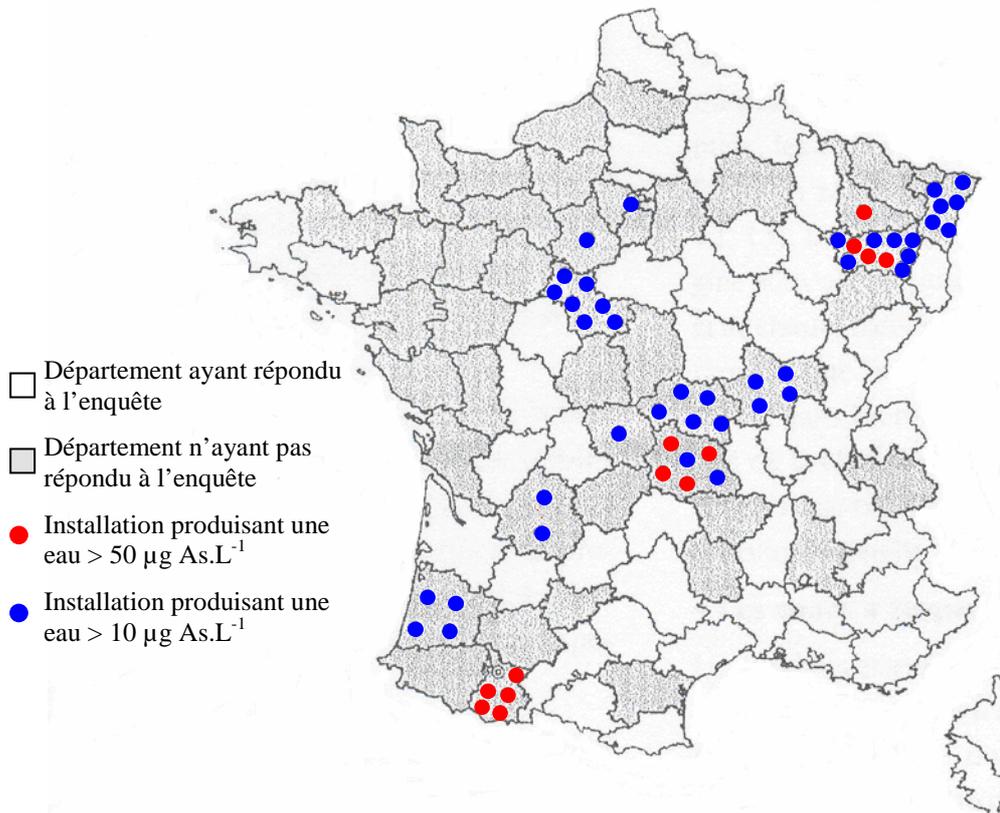
Les concentrations en arsenic dans les eaux de surface sont très variables car influencées par la qualité des eaux souterraines et géothermales qui les alimentent et par les activités humaines à proximité. La contamination naturelle des eaux de rivières et des lacs est faible (respectivement < 2 et 1 µg As.L<sup>-1</sup>) mais des concentrations en arsenic de plusieurs centaines de µg.L<sup>-1</sup> peuvent être atteintes en raison d'apports engendrés par des eaux souterraines et géothermales, des eaux industrielles, des eaux usées et des eaux dérivées d'exploitations minières ou agricoles (Smedley & Kinniburgh, 2002). Les phénomènes d'oxydation et d'adsorption des espèces arsénisées sur les sédiments de la rivière ou du lac ainsi que les processus de dilution engendrés par les précipitations expliquent les concentrations plus faibles relevées dans les eaux de surface. Néanmoins, ces processus d'oxydation et d'adsorption des espèces arsénisées sont largement dépendants des conditions saisonnières. En effet, en été, l'activité microbiologique des bactéries réductrices de l'As(V) est accrue en

raison de l'augmentation de la température de l'eau entraînant la formation d'As(III) plus soluble. Ces fortes températures provoquent également une diminution de la quantité d'oxygène dissous favorisant la présence d'As(III) (Wang & Mulligan, 2006). Les concentrations en arsenic dans les eaux de surface sont par conséquent plus élevées en été qu'en hiver.

Les précipitations atmosphériques entraînent des phénomènes de dilution des eaux de surface en raison de leurs faibles teneurs en arsenic, teneurs inférieures à  $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les aires non contaminées et allant jusqu'à une vingtaine de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  dans les régions affectées par des activités de fonderies, la combustion du charbon et les émissions volcaniques (Smedley & Kinniburgh, 2002). Les eaux de mer et estuaires présentent des concentrations naturelles en arsenic faibles ( $< 8 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Mandal & Suzuki, 2002) mais conditionnées par les activités industrielles et minières ainsi que par les apports des eaux géothermales.

Dès le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle, les contaminations en arsenic des eaux souterraines d'une vingtaine de pays ont été révélées, principalement en Asie : au Bangladesh, au Bengale Ouest, en Mongolie Intérieure, en Taiwan, en Chine et au Sri Lanka (Chakraborti *et al.*, 2002). Des contaminations en arsenic sont également répertoriées en Amérique du Sud, en Amérique du Nord (Mexique, Canada, Etats-Unis), en Europe (Hongrie, Pologne) et en Nouvelle Zélande. Une étude récente de Ning *et al.* (2007) met en évidence l'exposition des habitants de la région de Ba Men en Mongolie Intérieure à des teneurs en arsenic d'origine naturelle dans l'eau potable supérieures à  $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ , la concentration maximale admissible en Chine étant de  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ . A Taiwan, les fortes concentrations en arsenic dans la rivière Choushui sont également d'origine naturelle, provenant des aquifères ou aquitard (Liu *et al.*, 2006). Au Bengale Ouest (Inde), dans le village de Rajapur (plus de 10 000 habitants), moins de 9 % de la population a accès à une eau respectant la dose maximale admissible en arsenic (Rahman *et al.*, 2005). Au Bangladesh, le nombre de personnes souffrant de la pollution des eaux en arsenic dépasse le nombre total de personnes contaminées dans tous les autres pays combinés (Khalequzzaman *et al.*, 2005). Cette contamination par l'arsenic de la nappe phréatique mettrait actuellement en péril la vie de 30 millions d'habitants. Cependant, des contaminations des eaux souterraines sont tous les jours révélées dans d'autres pays tels que la Grèce, l'Espagne, le Chili et les USA, exposant leurs populations via l'ingestion directe d'eau mais aussi via son utilisation dans la cuisine et l'irrigation.

En France, des études ont été réalisées en vue d'estimer l'exposition de la population française à l'arsenic d'origine hydrique (Ledrans & Grossier, 1998 ; Grossier & Ledrans, 1999 ; AFSSA, 2004). Cette enquête a été réalisée dans le souci d'obtenir de manière simple et rapide des données permettant de situer au niveau national l'ampleur du problème de santé publique posé par la présence de ce contaminant dans les eaux de distribution. Sur les 45 départements ayant répondu à l'enquête, 13 possèdent au moins une installation de production d'eau distribuant une eau dont la teneur en arsenic excède  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Au total, 54 installations produisent une eau dépassant  $10 \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$  et parmi ces installations, 13 produisent une eau dépassant  $50 \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$ . Dans ces 45 départements, plus de 200 000 personnes sont donc potentiellement exposées à des teneurs en arsenic dépassant  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les eaux de distribution et plus de 17 000 d'entre elles sont potentiellement exposées à des teneurs en arsenic dépassant  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Figure 1).



**Figure 1 : Distribution départementale des installations produisant une eau de concentration supérieure à 10 et 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Grossier & Ledrans, 1999)**

Malgré les limites de cette étude, elle montre que la présence d'arsenic dans les eaux constitue à l'échelle de la France un risque sanitaire non négligeable. Une investigation de l'origine probable des cas de contamination laisse supposer une origine naturelle. La majorité des captages contaminés se trouvent d'ailleurs dans des départements fortement minéralisés

bordant le Massif Central, les Vosges et les Pyrénées. C'est le cas notamment de l'usine d'eau potable de Baudricourt (Vosges) dont l'eau brute, extraite d'une nappe à - 460 m, présente des concentrations en As(III) variant entre 40 et 70  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Gaid *et al.*, 1997). Masson *et al.* (2007) mettent en évidence des concentrations en arsenic dissous dans trois fleuves ou rivières (La Garonne, la Dordogne et l'Isle) plus élevées que les concentrations moyennes généralement retrouvées. C'est le cas plus particulièrement dans l'Isle, rivière traversant le département de la Haute-Vienne au niveau de la commune du Chalard où a été exploitée une mine d'or. Ils attribuent ces concentrations à des phénomènes naturels (concentration naturelle moyenne dans les sols de 120  $\text{mg As}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) mais aussi aux activités minières. D'autres sources de la Région Limousin présentent également des concentrations en arsenic dissous élevées, comme par exemple sur les communes de Vaulry en Haute-Vienne et de Saint-Vaury en Creuse. L'eau de distribution de cette commune ne respecte d'ailleurs pas la norme de potabilisation.

### **III Spéciation de l'arsenic dans l'environnement**

Dans l'environnement, l'arsenic est présent sous 4 degrés d'oxydation : As(-III) ou arsine, As(0) ou arsenic métallique, As(III) ou arsénite et As(V) ou arséniate (Smedley & Kinniburgh, 2002). Diverses formes chimiques sont retrouvées dans les milieux environnementaux et leur présence dépend des propriétés chimiques du milieu (Mandal & Suzuki, 2002). Il est possible de classer ces dérivés d'arsenic en deux familles distinctes : les composés purement minéraux ou inorganiques, les plus répandus dans les échantillons d'eaux naturelles, et les composés organométalloïdiques. Les principaux composés arséniés présents dans l'environnement sont présentés Figure 2.

Même si la législation ne tient pas compte de la spéciation de l'arsenic dans l'établissement de sa valeur guide, sa détermination et sa connaissance sont fondamentales au niveau de l'évaluation et de la prévision du risque. La nature des espèces chimiques de l'arsenic conditionne en effet sa toxicité, sa mobilité, sa biodisponibilité et le choix des méthodes de dosage et des procédés de traitement.

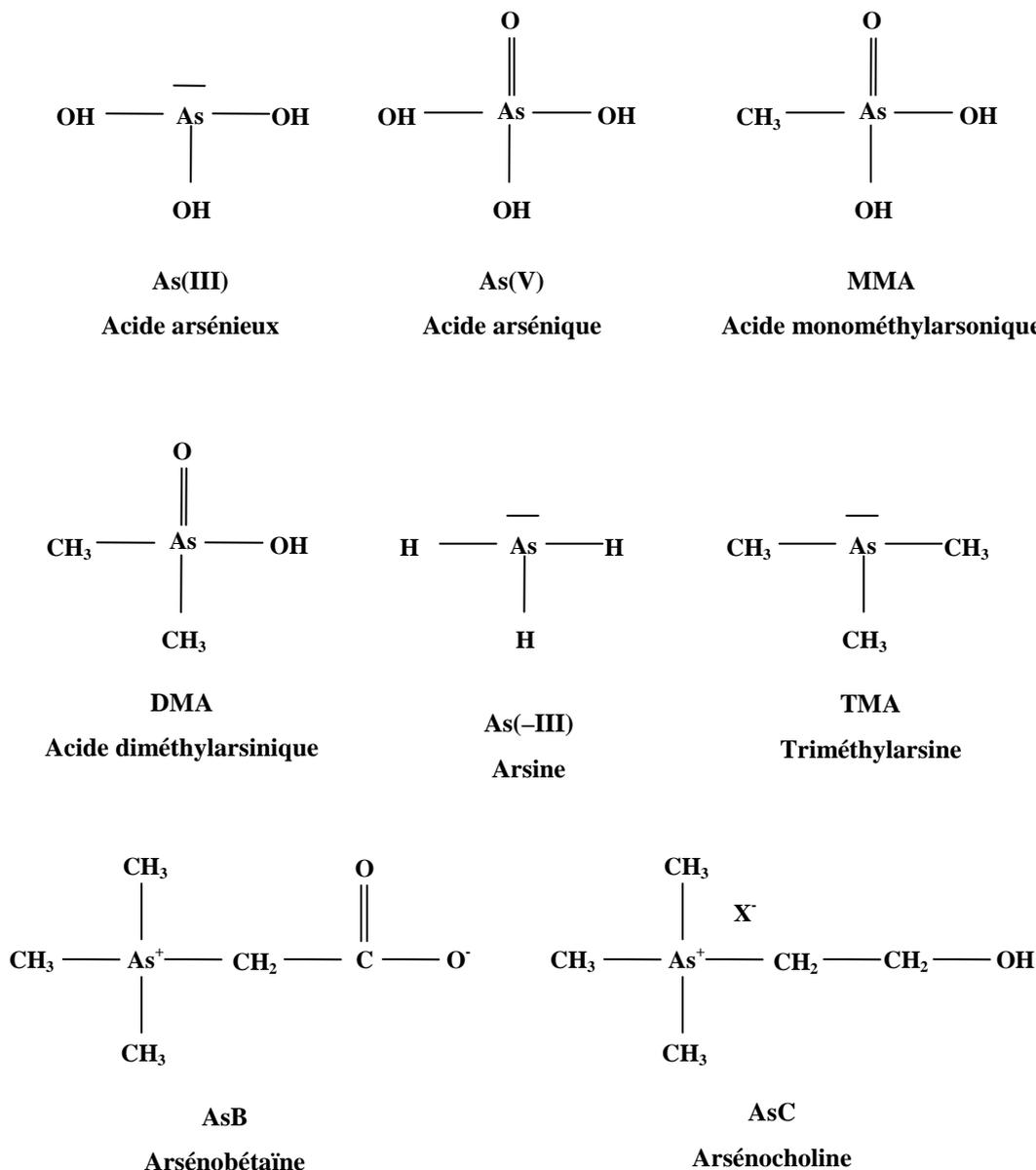


Figure 2 : Principales espèces arsénées présentes dans l'environnement (Leermakers *et al.*, 2006)

### III.1 Spéciation dans les sols

Dans les sols, la présence des formes arsénées dépend des composés le constituant, du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Mandal & Suzuki, 2002 ; Bissen & Frimmel, 2003). Les espèces arsénées majoritaires sont principalement les espèces inorganiques : As(III) et As(V) (Mandal & Suzuki, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006) et l'arséniate est le plus stable en conditions oxydantes (Pongratz, 1998 ; Bissen & Frimmel, 2003). Ce dernier peut être adsorbé sur les composés organiques des sols (Mandal & Suzuki, 2002) ainsi que sur les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (Bissen & Frimmel, 2003). En

conditions réductrices, l'arsénite inorganique est majoritaire (Mandal & Suzuki, 2002). Dans ces conditions de potentiel d'oxydo-réduction et en fonction des conditions de pH, la réduction du Fe(III) et du Mn(III) et Mn(IV) favorise sa mobilité dans les eaux naturelles. Néanmoins, dans ces conditions réductrices et acides, les oxydes d'arsenic et les composés soufrés sont stables et l'arsenic peut précipiter avec les sulfures de fer pour former des composés tel que l'arsénopyrite FeAsS (Bissen & Frimmel, 2003).

L'existence de composés arséniés organiques (MMA et DMA) dans les sols sont imputables à des procédés de méthylation des composés inorganiques par les microorganismes. Ainsi, l'As(V) est réduit en As(III), lui-même méthylé en MMA puis en DMA (Pongratz, 1998).

### III.2 Spéciation dans les eaux naturelles

Dans les eaux naturelles, l'As(III) et l'As(V) sont les espèces solubles majoritairement rencontrées mais leurs proportions relatives dépendent principalement du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Wang & Mulligan, 2006). Trois espèces peuvent coexister dans les conditions naturelles (Figure 3, partie grisée) :  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . En conditions oxydantes ( $0,2 < \text{Eh} < 0,5 \text{ V}$ ) et en zone aérobie, l'arséniate est largement majoritaire.  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  prédomine à  $\text{pH} < 6,9$  alors que  $\text{HAsO}_4^{2-}$  prédomine à  $\text{pH} > 6,9$ . En zone anaérobie, conditions réductrices ( $0 < \text{Eh} < -0,2 \text{ V}$ ) et  $\text{pH} < 9,2$ , l'arsénite  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  est la forme la plus stable (Smedley & Kinniburgh, 2002).

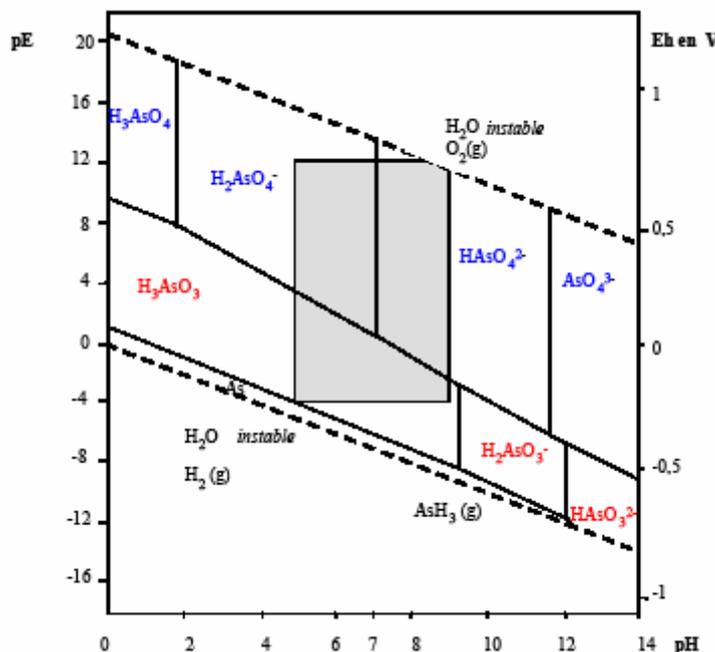
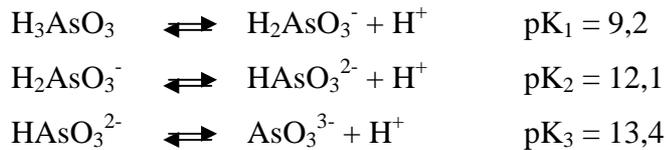
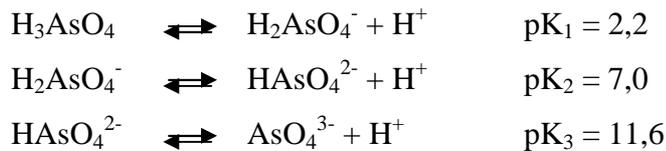


Figure 3 : Diagramme d'équilibre (potentiel, pH)  
(source : Lombi *et al.*, 1999)

L'arsenic trivalent As(III) est présent sous forme d'acide arsénieux  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  dans l'eau. Sa dissociation peu probable dans le milieu naturel se réalise selon les réactions :



L'arsenic pentavalent As(V) est présent dans l'eau sous sa forme anionique  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ou  $\text{HAsO}_4^{2-}$  selon le pH. Ils proviennent de la dissociation de l'acide arsénique  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  selon les réactions :



Dans le domaine de pH des eaux naturelles ( $5 \leq \text{pH} \leq 9$ ), les formes majoritaires de l'As(V) sont donc anioniques :  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$  alors que pour l'As(III), la forme non chargée  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  prédomine.

Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction ne sont pas les seuls facteurs régissant la spéciation de l'arsenic dans les eaux naturelles. Les activités microbiologiques peuvent être à l'origine de la présence de composés organoarséniés, particulièrement dans les eaux de surface tels que les lacs et étangs (US-EPA, 2000 ; Mandal & Suzuki, 2002). Ces espèces organiques apparaissent suite à la méthylation des composés arséniés inorganiques en composés arséniés organiques par les microorganismes (MMA, DMA, triméthylarsine et autres gaz dérivés de l'arsine) (Bissen & Frimmel, 2003). Ces composés restent cependant quantitativement faibles (Smedley & Kinniburgh, 2002) et leurs concentrations varient considérablement en fonction des saisons (Hasegawa, 1997).

La connaissance de la spéciation de l'arsenic est primordiale puisque la répartition des espèces contrôle leur toxicité.

## **IV Toxicité de l'arsenic**

### **IV.1 Données générales sur la toxicité des composés arséniés**

L'arsenic est reconnu depuis des siècles comme étant un poison et l'ingestion de doses importantes peut être mortelle (Chou & De Rosa, 2003). La toxicité des composés arséniés dépend de leur forme chimique et de leur degré d'oxydation mais aussi de leur état physique (gaz, solution, solide), de la taille des particules solides, du taux d'absorption dans les

cellules, du taux d'élimination et de l'état physique du patient contaminé (Mandal & Suzuki, 2002).

Les espèces arséniées inorganiques As(III) et As(V) ont longtemps été reconnues comme étant plus toxiques que les espèces arséniées organiques (Hughes, 2002). La toxicité aiguë semblait diminuer avec l'augmentation du degré de méthylation, avec une exception: l'ion tétraméthylarsonium (Leermakers *et al.*, 2006). L'As(III) était dit 60 fois plus toxique que l'As(V) et les composés arséniés inorganiques 100 fois plus toxiques que les composés arséniés organiques de type MMA et DMA (Vega *et al.*, 2001). La méthylation des composés arséniés inorganiques était même considérée comme un procédé de détoxification dans la mesure où les composés arséniés organiques formés ont une affinité pour les tissus humains réduite et sont plus facilement éliminables (Petrick *et al.*, 2000 ; Styblo *et al.*, 2000 ; Vega *et al.*, 2001). Cependant, des études récentes ont mis en évidence une toxicité aiguë plus importante des espèces méthylées pour les cellules humaines et plus particulièrement des espèces méthylées dérivées de l'As(III) (Petrick *et al.*, 2000 ; Vega *et al.*, 2001 ; Dopp *et al.*, 2004 ; Hirano *et al.*, 2004 ; Duker *et al.*, 2005). La formation des espèces méthylées peut par conséquent justifier la toxicité et le caractère cancérogène des espèces inorganiques (Hirano *et al.*, 2004). Le Tableau 3 présente l'évolution et les divergences dans les connaissances sur la toxicité des composés arséniés.

**Tableau 3 : Classification des espèces arséniées selon leur degré de toxicité**

Classification	Espèces cibles	Références
MMA <sup>III</sup> > Arsénite > Arséniate > MMA <sup>V</sup> = DMA <sup>V</sup>	Cellules hépatocytes humaines	Petrick <i>et al.</i> (2000)
Arsénite > MMAO <sup>III</sup> > DMA <sup>III</sup> > DMA <sup>V</sup> > MMA <sup>V</sup> > Arséniate	Cellules épidermiques humaines	Vega <i>et al.</i> (2001)
DMA <sup>III</sup> = MMA <sup>III</sup> > Arsénite > Arséniate > DMA <sup>V</sup> = MMA <sup>V</sup>	Rat	Hirano <i>et al.</i> (2004)
Arséniate (pH = 8) > Arséniate (pH = 5) > MMA (pH = 5) > DMA (pH = 5)	Bactérie <i>Vibrio fischeri</i>	Fulladosa <i>et al.</i> (2007)

La toxicité des composés méthylés tels que MMA et DMA au degré d'oxydation (+III) ou (+V) n'est aujourd'hui pas clairement définie et maîtrisée car certains auteurs les considèrent plus toxiques que leur forme inorganique et d'autres moins toxiques (Tableau 3). Il est cependant clair et admis que les formes méthylées de l'As(III) sont plus cytotoxiques et génotoxiques que les formes inorganiques de l'As(III) et méthylées de l'As(V) (Styblo *et al.*, 2000 ; Dopp *et al.*, 2004). MMA<sup>III</sup> est également plus toxique que DMA<sup>III</sup> (Styblo *et al.*, 2000).

## **IV.2 La toxicité de l'arsenic d'origine hydrique**

Des études de nutritionnistes sur différentes espèces animales permettent de croire que l'arsenic pourrait être un élément essentiel pour l'homme, avec une dose recommandée de 20 µg par jour (Brown & Ross, 2002). Néanmoins, les concentrations en arsenic auxquelles les populations sont exposées peuvent être 150 fois plus importantes, allant de quelques µg par jour de par leur alimentation à quelques mg par jour lors de la consommation d'eau (Snow *et al.*, 2005). De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence un lien direct entre la consommation d'eaux contaminées en arsenic et le développement de cancers (Grossier & Ledrans, 1999 ; Hughes *et al.*, 2007, Villaescusa & Bollinger, 2008).

Parmi les principaux effets toxiques liés à l'ingestion d'arsenic inorganique, il est possible de distinguer : les effets toxiques aigus liés à une ingestion massive et ponctuelle et les effets toxiques chroniques liés à une ingestion régulière de doses plus faibles (lors de la consommation d'eau de distribution contaminée par exemple). Les signes alertant d'une intoxication aiguë sont des vomissements, des douleurs abdominales, des diarrhées, des crampes musculaires, des picotements dans les mains et les pieds, des convulsions, des hallucinations... (Mandal & Suzuki, 2002 ; Hughes, 2002 ; Bissen & Frimmel, 2003). Une exposition chronique à l'arsenic entraîne des lésions de la peau telles que des mélanoses et kératoses particulièrement au niveau des mains et des pieds. Des problèmes respiratoires (laryngite, bronchite, rhinite), hépatiques (cirrhose), cardiovasculaires (maladie du « blackfoot » ou gangrène du pied, arythmie cardiaque, maladie de Raynaud), neurologiques (engourdissement, pertes de réflexes, faiblesse des muscles), endocriniens (diabète) et rénaux (hématurie, protéinurie, oligurie) peuvent également survenir. Certaines de ces maladies non cancéreuses sont plus répandues que les maladies cancéreuses chez les humains ; les développements de cancers de la peau, des poumons, de la vessie, du foie, des reins restant tout de même les plus alarmantes conséquences de l'ingestion d'arsenic inorganique (Mandal & Suzuki, 2002 ; Hughes, 2002 ; Ng *et al.*, 2003 ; Hughes *et al.*, 2007). Enfin, l'exposition à l'arsenic au cours de la grossesse augmente les risques de naissances prématurées ou de fausses couches et elle est responsable de la diminution du poids du nourrisson (Mandal & Suzuki, 2002 ; Yang *et al.*, 2003). L'arsenic est par conséquent classé dans le groupe 1 des agents cancérogènes pour l'homme par l'Agence Internationale de Recherche contre le Cancer depuis 1980.

La quantité d'arsenic absorbé par l'homme quotidiennement varie entre 100 et 300  $\mu\text{g}$  et les principales voies d'exposition sont l'air, l'alimentation et l'eau. La consommation d'eau constitue une forte part de la dose totale absorbée. En cas de forte contamination, l'eau peut même devenir le principal apport d'arsenic dans l'organisme. En effet, même s'il est fortement concentré dans les organismes aquatiques, il n'est pas accumulé le long de la chaîne trophique comme d'autres éléments tels que le mercure par exemple. Il est donc impératif de pouvoir contrôler les teneurs en arsenic dans les eaux de consommation et d'imposer une réglementation sévère pour éviter tout risque sur la santé humaine.

## **V Réglementation dans les eaux destinées à la consommation humaine**

Parmi les multiples sources d'arsenic dans l'environnement, l'eau destinée à la consommation humaine représente la plus forte menace sur la santé humaine (Smedley & Kinniburgh, 2002 ; Chou & De Rosa, 2003 ; Ng *et al.*, 2003, Villaescusa & Bollinger, 2008). Des directives de qualité pour l'eau de boisson sont alors mises en place mais elles servent seulement de base à l'élaboration de normes nationales en fonction des conditions environnementales et géographiques, sociales, économiques, alimentaires et culturelles, locales ou nationales pouvant influencer le potentiel d'exposition. De plus, l'avancée des recherches et de la connaissance sur les effets néfastes de l'ingestion d'arsenic sur la santé humaine fait évoluer les normes concernant sa concentration maximale admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ces normes sont fixées d'une part pour éviter tout risque sur la santé humaine mais d'autre part pour permettre leur respect par les technologies disponibles (Brown & Ross, 2002).

Les premières recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) relatives à la qualité de l'eau de boisson datent de 1958 et fixent une concentration maximale admissible en arsenic de 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette recommandation est révisée en 1963 et la concentration ramenée à 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . En 1984, cette valeur est maintenue comme « valeur guide » et adoptée comme norme nationale ou cible intérimaire par de nombreux pays. Cependant, depuis 1993, l'arsenic inorganique a été reconnu comme cancérigène pour l'être humain et une valeur guide provisoire de 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a donc été établie. Cette dernière valeur guide porte le nom de « valeur guide provisoire » car elle est conditionnée par les limites de sensibilité des appareils de mesure utilisés dans les laboratoires d'analyse. Elle est adoptée comme norme de qualité par de nombreux pays même si, sur des critères sanitaires, cette valeur guide dans l'eau de boisson devrait être inférieure à 10  $\mu\text{g.L}^{-1}$ .

Parallèlement, depuis 1942, aux Etats-Unis, la norme concernant l'arsenic dans l'eau de boisson était fixée à  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Dès 1975, cette valeur est caractérisée « norme intérimaire » en arsenic total dans l'eau de boisson et de ce fait l'Agence pour le Protection de l'Environnement (US-EPA) proposait dès janvier 2001, une concentration maximale admissible en arsenic dans l'eau destinée à la consommation humaine de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  effective à partir de janvier 2006.

Par la directive européenne 98/83/EC du 3 novembre 1998, relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, la communauté européenne a imposé cette valeur de  $10 \mu\text{g As.L}^{-1}$  aux différents états membres. Cette directive européenne 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 est mise en application depuis décembre 2003. Ce décret fixe également les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eaux destinées à la consommation humaine. Une concentration maximale de  $100 \mu\text{g As}_{\text{total}}.\text{L}^{-1}$  est acceptée en entrée de filière de potabilisation.

Cette nouvelle réglementation impose donc d'adapter les méthodes de dosage de manière à accroître leur sensibilité. Les traitements et procédés d'élimination doivent également être optimisés, voire même des procédés innovants doivent être développés dans le but de pouvoir satisfaire cette concentration maximale admissible de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Ce sont dans ces deux objectifs que s'inscrit ce travail de thèse.



**PARTIE I :**  
**DEVELOPPEMENT DE METHODES ANALYTIQUES**  
**POUR LE DOSAGE DE L'As(III) : ETUDE DES**  
**INTERFERENCES SUR LES DOSAGES**

---



## **PARTIE I :**

# **DEVELOPPEMENT DE METHODES ANALYTIQUES POUR LE DOSAGE DE L'As(III) : ETUDE DES INTERFERENCES SUR LES DOSAGES**

Cette partie présente succinctement les différentes méthodes de dosage de l'As(III) et une synthèse bibliographique concerne plus particulièrement les méthodes polarographiques. Cette synthèse a permis de développer et optimiser une méthode polarographique adaptée aux conditions de l'étude et permettant le dosage de l'As(III) à l'état de traces. Cette méthode est comparée à la méthode Spectrométrique d'Absorption Atomique à Génération d'Hydrures (HG-AAS).

L'utilisation des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation pour l'élimination de l'arsenic conduit à travailler avec une matrice particulière riche en fer. Une étude des interférences générées par la présence de Fe(II), Fe(III) et As(V) sur les dosages de l'As(III) est par conséquent réalisée.

Différents protocoles de conservation des échantillons permettant d'assurer la stabilité de la distribution des espèces inorganiques de l'arsenic et du fer sont développés et testés.

## **I      Etat des connaissances sur le dosage de l'arsenic inorganique**

### **I.1      Problématique du dosage de l'arsenic inorganique**

L'évolution de la réglementation concernant la dose maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine nécessite de développer des méthodes de dosage adaptées c'est-à-dire sensibles, précises et reproductibles. De plus, la toxicité de l'arsenic dépendant principalement de sa forme chimique et de son état d'oxydation (Mandal & Suzuki, 2002), de nombreux auteurs se sont intéressés plus particulièrement à la spéciation de l'arsenic.

Le dosage de l'arsenic inorganique dans les eaux naturelles nécessite en général une étape de préconcentration et une étape de séparation en raison du manque de sensibilité et de sélectivité des détecteurs disponibles (Burguera & Burguera, 1997). La détermination des différentes formes de l'arsenic a par conséquent suscité un grand intérêt ces dernières années et de nombreux couplages analytiques ont été développés et optimisés, mais aussi des méthodes de dosage permettant l'analyse de traces sans préconcentration ni séparation préalables. Les revues bibliographiques de Hung *et al.* (2004) et Francesconi & Kuehnelt

(2004) répertorient la majorité des techniques analytiques de dosage de l'arsenic disponibles à ce jour.

## **I.2 Les différentes méthodes de dosage de l'As(III)**

Il est possible de distinguer trois catégories de techniques appliquées à la détection de l'As(III) dans les échantillons d'eau : les techniques spectrométriques, les techniques à plasma inductif et les techniques électrochimiques. La majorité des méthodes développées reposent sur un couplage entre une méthode séparative, généralement la chromatographie, et un détecteur élémentaire spécifique. Les différents couplages permettent la quantification des différentes formes arséniées avec des limites de détection extrêmement faibles, souvent inférieures au  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , voire proches du  $\text{ng.L}^{-1}$ .

Le couplage de la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) avec la spectrométrie d'absorption atomique flamme ou four (FAAS ou GFAAS) a été utilisé dans les années 1980 mais des problèmes de sensibilité, de bruit de fond élevé et de temps d'analyse important ont favorisé l'utilisation de la génération d'hydrures (HG) pour la détermination de la spéciation de l'arsenic par spectrométrie d'absorption atomique (Gong *et al.*, 2002). Les techniques de détection par spectrométrie d'absorption atomique, de fluorescence atomique, d'émission atomique couplées à la génération d'hydrures ont alors été développées et sont maintenant connues et maîtrisées depuis le début des années 1990. Elles permettent d'allier sensibilité par diminution des effets de matrice et faible coût d'équipement et de fonctionnement (Francesconi & Kuehnelt, 2004 ; Hung *et al.*, 2004). La spéciation est assurée en appliquant différentes conditions d'hydruration. Cette génération d'hydrures peut également être couplée à une méthode séparative telle que l'HPLC pour parfaire la sensibilité de la méthode. La limite de détection est également augmentée par couplage de la génération d'hydrures avec la spectrométrie de fluorescence atomique (AFS) alors que cette technique est connue pour les interférences majeures causées par la matrice de l'échantillon (Gong *et al.*, 2002 ; Francesconi & Kuehnelt, 2004). Le couplage de l'HPLC avec l'HG-AFS permet alors d'atteindre des limites de détection comparables à celles obtenues avec l'HPLC-ICP-MS et présente des coûts de fonctionnement, des temps d'analyse et de préparation des échantillons plus avantageux. Cette méthode reproductible, répétable et sensible peut être utilisée pour la quantification de la spéciation de l'arsenic dans des échantillons environnementaux variés (Gómez-Ariza *et al.*, 2000).

La spectrométrie d'absorption atomique en four graphite permet la quantification d'éléments métalliques à l'état de traces dans des échantillons d'eaux naturelles, de sols ou encore dans des échantillons biologiques. Ses avantages résident dans les limites de détection obtenues et les faibles volumes d'échantillons nécessaires (une centaine de microlitres maximum). Cependant, l'analyse d'échantillons environnementaux pose le problème de la complexité de la matrice entraînant une augmentation du bruit de fond et par conséquent de la limite de détection. L'ajout d'un modificateur chimique est alors indispensable pour éliminer ces interférences dues à la matrice de l'échantillon (Latva *et al.*, 2000). Néanmoins, comme pour l'analyse par spectrométrie d'émission atomique, cette méthode de quantification ne permet pas de différencier les différentes formes de l'arsenic (Francesconi & Kuehnelt, 2004) et doit même être optimisée de manière à quantifier toutes les formes de l'arsenic à la même température d'atomisation.

L'utilisation du plasma inductif a débuté au début des années 1960, en couplage avec des méthodes de détection telles que la spectrométrie de masse ou la spectrométrie d'émission atomique (Hung *et al.*, 2004). L'ICP-AES n'est que faiblement utilisé en raison de limites de détection trop élevées et de bruit de fond trop important pour quantifier l'As<sub>Total</sub> dans des échantillons environnementaux (Burguera & Burguera, 1997). Le couplage de l'ICP-AES avec l'HPLC permet le dosage des espèces inorganiques mais la quantification de faibles concentrations impose encore de coupler cette technique avec la génération d'hydrures (Gong *et al.*, 2002). En revanche, les techniques de dosage par couplage de l'ICP avec un spectromètre de masse sont très sensibles. Cette sensibilité peut même être améliorée par couplage avec l'HPLC. Gong *et al.* (2002) propose l'HPLC-ICP-MS comme la technique la plus adaptée pour le dosage des espèces arséniées inorganiques non volatiles dans les échantillons d'eaux naturelles. La technique HPLC-HG-ICP-MS présente les mêmes performances avec toutefois une amélioration de la sensibilité pour les espèces arséniées capables de former des composés hydrogénés volatils (Francesconi & Kuehnelt, 2004). Dans la synthèse de Hung *et al.* (2004) (Tableau 4), répertoriant l'ensemble des techniques analytiques de détermination de l'As(III) dans les échantillons d'eaux naturelles, le couplage HPLC-ICP-MS se révèle être une technique performante de dosage de l'As(III) dans les eaux naturelles avec de très bonnes sensibilités. Cependant, elle nécessite un personnel très expérimenté, des coûts d'investissement et de fonctionnement très élevés ainsi que des temps d'analyse très longs (Francesconi & Kuehnelt, 2004).

Hung *et al.* (2004) proposent également la polarographie comme technique de dosage de l'arsenic mais précisent les faiblesses associées à cette technique en terme de limite de détection. Cependant, une amélioration de la sensibilité est apportée lors de l'utilisation de la polarographie différentielle pulsée ou de la polarographie par redissolution cathodique ou anodique. Cette technique présente également une facilité de mise en œuvre et un faible coût d'investissement et de fonctionnement.

De nombreuses méthodes différentes permettent le dosage de l'As(III) alors que les méthodes de dosage de l'As(V) sont plus limitées. Dans cette étude, l'As<sub>Total</sub> sera dosé par la méthode GF-AAS développée par Michon *et al.* (2007) et l'As(V) sera obtenu par différence entre les concentrations en As<sub>Total</sub> et As(III). Seul le dosage de l'As(III) nécessite donc un développement analytique.

**Tableau 4 : Paramètres analytiques obtenus par différentes techniques de détection de l'As(III) dans les échantillons d'eau durant les 10 dernières années (source : Hung *et al.*, 2004)**

Espèce	Pré concentration/séparation	Dérivation	Détection	Limite de détection (µg.L <sup>-1</sup> )
<b>Spectrométrie atomique</b>				
As(III)		HG	AAS	0,6
As(III)	FI-SE	HG	AAS	0,05
As(III)	FI	HG	AAS	0,037
As(III)		HG	AFS	0,67
As(III)	IC	HG	AFS	4
As(III)	SPE		GFAAS	0,11
As(III)	SPE		GFAAS	0,04
<b>Techniques ICP</b>				
As(III)		HG	ICP-AES	0,7
As(III)	FI-KR		ICP-MS	0,021
As(III)	HG		ICP-MS	0,003
As(III)	HG-GF		ICP-MS	0,02
As(III)	HPLC		ICP-MS	0,02
As(III)	HPLC		ICP-MS	0,06
<b>Electrochimie</b>				
As(III)	polarographie		CSV	0,52
As(III)	polarographie		ASV	0,19
As(III)	polarographie		SWCSV	0,0045
As(III)	polarographie		ASV	0,32

HG : génération d'hydrures, AAS : spectrométrie d'absorption atomique, FI : injection à flux constant, SE : extraction solide, AFS : spectrométrie de fluorescence atomique, IC : chromatographie ionique, SPE : extraction en phase solide, GFAAS : spectrométrie d'absorption atomique en four graphite, ICP : inductive plasma d'argon, AES : spectrométrie d'émission atomique, KR : réacteur fermé, MS : spectrométrie de masse, GF : four graphite, HPLC : chromatographie liquide haute performance, CSV : polarographie par redissolution cathodique, ASV : polarographie par redissolution anodique, SWCSV : polarographie par redissolution cathodique à impulsions carrées

### I.3 Les méthodes voltampérométriques

De nombreux auteurs ont développé des méthodes voltampérométriques de dosage de l'As(III) et leurs sélectivités et limites de détection dépendent de l'électrode de travail utilisée, de la méthode choisie, de l'optimisation de l'électrolyte support et des paramètres de mesure.

#### I.3.1 L'électrode de travail : l'électrode à goutte de mercure

L'électrode à goutte de mercure a été largement utilisée pour le dosage de l'As(III) mais de nombreux autres types d'électrodes ont été testés dans le but d'améliorer la sensibilité et la reproductibilité des analyses par diminution des interférences (Tableau 5).

**Tableau 5 : Combinaison de différentes électrodes de travail et méthodes voltampérométriques optimisées pour le dosage de l'As (III)**

Electrode de travail	Méthode voltampérométriques	Avantages	Références
Electrode en pâte de carbone recouverte d'un film d'or	CCSA	Suppression des interférences dues à la présence de Cu(II)	Švancara <i>et al.</i> (2002)
Electrode tournante en carbone vitreux recouverte d'un film d'or	ASV	Restauration de la surface active de l'électrode entre chaque mesure	Sun <i>et al.</i> (1997)
Electrode en carbone vitreux recouverte d'un film d'or	ASV	Détermination sélective de l'As (III) en présence de fortes concentrations en As (V) – Absence d'interférences	Rasul <i>et al.</i> (2002)
	dASCP	Méthode sensible et précise sans nécessité de dégazage pour éliminer l'oxygène dissous.	Dugo <i>et al.</i> (2005)
Electrode d'or recouverte d'un film de diamant dopé en bore	DPASV	Méthode sensible, reproductible et précise	Song & Swain (2007a, b)
Disque de graphite recouvert <i>in situ</i> d'un film de bismuth en présence de sélénium	SWCSV	Co-déposition de Bi(III) et Se(IV) Temps de dépôt plus court qu'avec une électrode à goutte de mercure	Jiajie & Nagaosa (2007)
Electrode en carbone graphite	DPCSV	Méthode simple, rapide et sensible Equipement et réactifs chimiques de faible coût	Pereira <i>et al.</i> (2007)

CCSA : Constant Current Stripping Analysis, ASV : Anodic Stripping Voltammetry, dASCP : derivative Anodic Stripping Chronopotentiometry, DPASV : Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DPCSV : Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry

Les électrodes en or ont été largement développées pour le dosage de l'As(III) par voltamétrie par redissolution anodique (Song & Swain, 2007a, b) en raison de l'utilisation impossible d'électrode à goutte de mercure. Elles se présentent généralement sous la forme d'une

électrode en carbone vitreux ou en graphite ou d'un fil de platine recouvert d'un film d'or. Le film doit être renouvelé à chaque échantillon analysé pour augmenter la reproductibilité des analyses (Huang & Dasgupta, 1999). Song & Swain (2007b) ont utilisé cette électrode lors du développement d'une méthode voltamétrique de « terrain ». Cependant, ces électrodes se dégradent au cours des analyses par formation d'un complexe  $\text{AuCl}_4^-$  entre l'or et les ions chlorure. La surface active de l'électrode permettant le dépôt de l'arsenic se trouve par conséquent réduite et la reproductibilité des résultats abaissée car l'or à la surface de l'électrode est oxydé dans l'échantillon (Sun *et al.*, 1997). De plus, l'utilisation de cette électrode soulève le problème majeur des interférences dues à la présence d'ions Cu(II) dans l'échantillon. Ces ions ont la capacité de former des composés intermétalliques avec l'arsenic réduisant par conséquent sa réponse à l'électrode (Švancara *et al.*, 2002).

Nous avons choisi de travailler avec une électrode à goutte de mercure et par conséquent de la combiner avec une méthode polarographique à redissolution cathodique. En effet, dans ces conditions, les méthodes optimisées antérieurement sont connues et fiables alors que celles présentées en Tableau 5 sont majoritairement novatrices et nécessitent encore un développement. De plus, la facilité de mise en œuvre est considérablement accrue lors de l'utilisation d'électrode à goutte de mercure.

L'électrode à goutte de mercure est très utilisée pour les dosages car elle possède de nombreuses propriétés permettant aux techniques polarographiques d'occuper une place de choix parmi les méthodes électrochimiques d'analyse. Elle trouve tout d'abord son intérêt dans la nature du métal. En effet, le mercure a l'avantage de présenter une forte surtension par rapport à la réduction des ions  $\text{H}^+$ . Ainsi, les réactions de réduction deviennent observables et la limite négative n'est imposée que par la réduction de l'électrolyte indifférent.

La formation des gouttes par écoulement dans un capillaire est très reproductible et la surface de l'électrode est constamment renouvelée. Les problèmes de contamination de l'électrode sont par conséquent évités (Brett & Brett, 1993) et l'électrode ne se trouve pas modifiée en permanence par les réactions électrochimiques conduisant à un dépôt sur ou dans l'électrode, ce qui est observé avec des électrodes solides au cours de la réduction, conduisant à une non-reproductibilité dans les résultats (Ferreira & Barros, 2002). L'électrode à goutte de mercure a également la capacité de former des amalgames, rendant la mesure polarographique sensible pour la quantification d'éléments faiblement concentrés. L'oxydation du mercure impose

cependant une limite d'électroactivité en oxydation proche de 0,0 V / ecs. Il est donc impossible d'opérer à des potentiels légèrement supérieurs.

Le Tableau 6 présente les différentes méthodes de dosage optimisées lors de l'utilisation d'électrode à goutte de mercure pendante comme électrode de travail.

**Tableau 6 : Méthodes polarographiques optimisées pour le dosage de l'As(III) avec une électrode à goutte de mercure pendante (HMDE) comme électrode de travail**

Méthode polarographique	Avantages	Références
	Utilisation de HBr comme électrolyte support - Temps de dépôt plus court et concentration en Cu(II) plus faible - Simplification des conditions électrochimiques de travail - Meilleure reproductibilité et sensibilité - LQ = 0,010 $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$	Profumo <i>et al.</i> (2005)
SWCSV	Méthode sensible, précise et rapide - Pas de désoxygénation du milieu – LD = 0,7 $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$	Barra & dos Santos (2001)
	Amélioration des méthodes similaires au regard de la rapidité, de la reproductibilité et de la limite de détection - LD = 0,015 $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$	Li & Smart (1996)
	Méthode simple, fiable et reproductible LQ = 0,2 $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$	Ferreira & Barros (2002)
DPCSV	Méthode simple, rapide et sensible, applicable à des analyses sur site - Amélioration de la réponse polarographique due à la présence de sélénium LD = 0,5 $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$	He <i>et al.</i> (2004)

SWCSV: Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry, DPCSV : Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry, LQ: Limite de Quantification, LD: Limite de Détection

Piech *et al.* (2007) ont développé deux méthodes de dosage de l'As(III) par polarographie par redissolution cathodique. La première méthode utilise une électrode à goutte de mercure pendante comme électrode de travail et une combinaison du Cu(II) avec le diéthylthiocarbamate de sodium (DDTC-Na) dans l'électrolyte support (Piech & Kubiak, 2007). De meilleures sensibilité, répétabilité et reproductibilité sont obtenues : limite de détection de 4  $\text{ng.L}^{-1}$  pour un temps de dépôt de 50 s. Dans la deuxième méthode, ils évitent la présence de Cu(II) dans l'électrolyte support par utilisation d'une électrode à goutte de mercure pendante pour laquelle le mercure a préalablement été amalgamé avec le cuivre (Piech *et al.*, 2007). L'analyse est ainsi moins sujette aux contaminations.

Les méthodes polarographiques utilisant l'électrode à goutte de mercure comme électrode de travail permettent d'allier facilité de mise en œuvre et faibles limites de détection.

### I.3.2 Les différentes méthodes polarographiques appliquées au dosage de l'As(III)

Les techniques polarographiques utilisées pour quantifier l'As(III) sont des méthodes analytiques perfectionnées qui permettent d'obtenir de meilleures performances comme une amélioration de la sélectivité et un abaissement de la limite de détection pour favoriser l'analyse de traces ( $10^{-6}$  à  $10^{-10}$  M).

De nombreux auteurs ont développé et optimisé des techniques polarographiques de dosage de l'As(III) à l'état de traces et les méthodes impulsionnelles sont plus fréquemment utilisées car elles permettent d'améliorer la sensibilité des analyses. En effet, la limite de détection est abaissée par limitation de la part du courant capacitif dans le courant mesuré. Ce courant capacitif est une des composantes, avec le courant faradique, du courant résiduel circulant entre les deux limites d'électroactivité en l'absence d'espèces électroactives. Le courant capacitif est important dans le cas d'électrodes à goutte de mercure. Il est dû à la charge de la double couche et il dépend de la hauteur de la colonne de mercure, du potentiel E et du temps t. Il est donc nécessaire de le limiter pour ne considérer que le courant d'électrolyse de la substance à doser. C'est dans ce contexte que les méthodes de polarographie impulsionnelle ont été initialement développées. L'objectif était de synchroniser les impulsions avec la taille de la goutte et de réduire le courant capacitif par échantillonnage du courant juste avant la fin de l'impulsion, au moment où la taille de la goutte est maximale et ce courant minimal (Brett & Brett, 1993). Les méthodes polarographiques impulsionnelles, utilisées le plus couramment pour le dosage de l'As(III) présentent deux variantes correspondant à la polarographie normale et à la polarographie dérivée (Tableau 7).

**Tableau 7 : Avantages des méthodes polarographiques impulsionnelles pour le dosage de l'As(III)**

Méthode polarographique	Avantages
Polarographie normale pulsée	Blocage de l'électrolyse et élimination du courant faradique avant la période d'échantillonnage du courant Minimisation du courant capacitif par échantillonnage du courant en fin de vie de la goutte Limite de détection : $10^{-6}$ à $10^{-7}$ M
Polarographie différentielle pulsée	Mesure du courant avant et à la fin de l'impulsion Élimination totale du courant capacitif Limite de détection : $10^{-8}$ M
Polarographie différentielle à impulsions carrées	Plus rapide, consommation d'espèces électroactives moindres, réduction des problèmes de saturation de l'électrode Limite de détection : $10^{-8}$ M

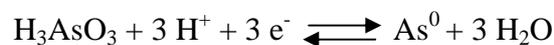
Lorsque les concentrations des éléments à doser deviennent trop faibles, les méthodes impulsionnelles sont limitées par l'importance prise par les courants capacitif et faradique. On utilise alors la polarographie par redissolution cathodique. Le procédé comprend tout d'abord une étape de pré-concentration au cours de laquelle l'espèce est accumulée au niveau de l'électrode pendant un temps  $t$ , puis son oxydation ou sa réduction est réalisée par variation du potentiel appliqué. L'intensité du courant enregistré est proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution et des concentrations de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  M peuvent être détectées car la pré-concentration amplifie la part du courant de redissolution par rapport aux courants capacitif et faradique. Parmi les méthodes polarographiques par redissolution cathodique, la polarographie différentielle à impulsions carrées augmente la vitesse des analyses tout en maintenant la reproductibilité des résultats (Tableau 7).

Nous avons donc choisi d'optimiser une méthode polarographique par redissolution cathodique à impulsions carrées, en utilisant une électrode à goutte de mercure pendante comme électrode de travail. Cette méthode sera comparée à la méthode spectrométrique par absorption atomique à génération d'hydrures précédemment optimisée au laboratoire par Michon (2006).

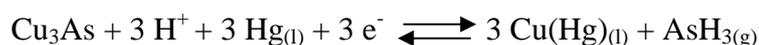
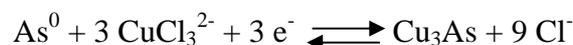
### I.3.3 La méthode polarographique par redissolution cathodique

Le choix de la polarographie par redissolution cathodique à impulsions carrées (SW-CSV), répond à notre besoin d'une méthode sensible, reproductible et rapide de dosage de l'As(III). Les réactions ayant lieu au cours du dosage de l'As(III) par SW-CSV, en milieu acide HCl et en présence de Cu(II) sont les suivantes (Li & Smart, 1996) :

✓ Réduction de l'As(III) et du Cu(II) en As(0) et Cu(0) :



✓ Formation possible de Cu(I) sur l'électrode de Hg stabilisé par complexation avec les ions chlorure : ce complexe réagit avec l'As(0) pour former un composé intermétallique réduit en arsine :



Les performances des méthodes polarographiques de dosage de l'As(III) sont améliorées (abaissement de la limite de détection et minimisation du bruit de fond) par une optimisation des conditions d'analyse sur deux paramètres : les concentrations en HCl et Cu(II) dans l'électrolyte support. Leur concentration a en effet une influence sur la forme et l'intensité du pic de l'As(III) et les données bibliographiques disponibles sont très différentes.

### **I.3.4 Etat des connaissances sur les paramètres déterminants du dosage polarographique de l'As(III)**

#### **I.3.4.1 Les concentrations en HCl et en Cu(II)**

Le dosage de l'As(III) par polarographie par redissolution cathodique en présence de Cu(II) nécessite un milieu fortement acide permettant la réduction de l'As(III) et du Cu(II) en As(0) et Cu(0) (Ferreira & Barros, 2002). De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la nature de l'acide et la détermination polarographique de l'As(III) est possible dans HCl (Li & Smart, 1996 ; Barra & dos Santos, 2001 ; Ferreira & Barros, 2002 ; He *et al.*, 2004 ; Piech *et al.*, 2007 ; Pereira *et al.*, 2007), HBr (Profumo *et al.*, 2005), HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HClO<sub>4</sub> (Piech & Kubiak, 2007). La présence d'ions chlorure dans l'électrolyte support permet d'augmenter la part de composé intermétallique As-Cu déposé à la surface de l'électrode (Piech & Kubiak, 2007), certainement par stabilisation du Cu(I) par formation d'un complexe avec les ions chlorure (Li & Smart, 1996). C'est pourquoi HCl est l'acide le plus couramment utilisé pour la détermination de l'As(III) par polarographie à redissolution cathodique même si des limites de détection de respectivement 10 et 20 ng.L<sup>-1</sup> pour l'As(III) et l'As(V) ont pu être atteintes avec HBr (Profumo *et al.*, 2005).

La faible solubilité de l'arsenic impose sa préconcentration directement au niveau de l'électrode de mercure (Barra & dos Santos, 2001). La formation d'un composé intermétallique, pouvant être déposé directement à la surface de l'électrode, est par conséquent nécessaire, et ce composé intermétallique peut être formé avec le Cu(II) (Li & Smart, 1996 ; Barra & dos Santos, 2001 ; Ferreira et Barros, 2002 ; Profumo *et al.*, 2005 ; Pereira *et al.*, 2007), un mélange de Cu(II) et de sélénium (He *et al.*, 2004) ou encore un mélange de Cu(II) et de diéthylthiocarbamate de sodium (Piech & Kubiak, 2007). Le Cu(II) reste le plus couramment utilisé et sa concentration doit être optimisée car elle est déterminante lors de l'étape d'accumulation. La concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support dépend de la quantité d'As(III) à quantifier et du temps de dépôt appliqué. Pour de

faibles concentrations en Cu(II), des temps de dépôt plus longs permettent d'augmenter l'intensité du pic polarographique (Li & Smart, 1996 ; Barra & dos Santos, 2001 ; Ferreira & Barros, 2002 ; Piech & Kubiak, 2007). Les concentrations en acide et Cu(II) utilisées par différents auteurs sont présentées Tableau 8.

**Tableau 8 : Méthode polarographique optimisée par différents auteurs : concentrations en acide et en Cu(II)**

Méthode polarographique	Nature et concentration de l'acide (mol.L <sup>-1</sup> )	Concentration en Cu(II) (mg.L <sup>-1</sup> )	Références	
SWCSV-HMDE		2	50	Li & Smart (1996)
	HCl	1	5	Barra & dos Santos (2001)
		1	45	Ferreira & Barros (2002)
	HBr	0,45	50	Profumo <i>et al.</i> (2005)
DPCSV-HMDE	HCl	2	20	Pereira <i>et al.</i> (2007)

Chaque auteur propose ses propres conditions mais aucune des concentrations en Cu(II) et HCl testées ne correspondent à des concentrations optimales pour toutes les applications. Une optimisation de ces concentrations en acide et Cu(II) est donc impérative pour le développement d'une méthode analytique adaptée à notre matériel et aux conditions de notre étude.

#### **I.3.4.2 Les paramètres polarographiques : le potentiel et le temps de dépôt**

Le temps de dépôt est un facteur déterminant dans les analyses polarographiques par redissolution cathodique car il conditionne la sensibilité et la limite de détection de la méthode (Piech *et al.*, 2007). De nombreuses études ont permis de mettre en évidence l'augmentation de l'intensité du pic avec le temps de dépôt jusqu'à un maximum au-delà duquel la diminution de l'intensité du pic peut être expliquée par des modifications dans la stœchiométrie du composé intermétallique Cu-As déposé à la surface de l'électrode (Li & Smart, 1996) ou par une saturation de l'électrode. Cependant, l'optimisation du temps de dépôt dépend également de la concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support (Li & Smart, 1996 ; Barra & dos Santos, 2001 ; Ferreira & Barros, 2002 ; Piech *et al.*, 2007).

Le potentiel de dépôt influence également la hauteur du pic polarographique de l'As(III). Selon Profumo *et al.* (2005), la détérioration de la ligne de base et l'apparition d'un second pic polarographique ne permet pas de quantifier l'arsenic pour des potentiels de dépôt inférieurs à  $-0,55$  V. Ce phénomène est probablement dû à la formation d'un composé intermétallique avec un rapport Cu:As différent. En effet, ce composé dépend du potentiel de dépôt et de la concentration en acide (Li & Smart, 1996). Pour  $E_{\text{dep}} > -0,375$  V,  $[\text{HCl}] = 2$  M et en utilisant une électrode à goutte de mercure amalgamé avec le cuivre, l'augmentation du potentiel entraîne une disparition du pic (Piech *et al.*, 2007). Selon Li & Smart (1996), l'incomplète réduction de l'As(III) en As(0) pour  $E_{\text{dep}} > -0,30$  V fausse la quantification de l'As(III). Le Tableau 9 présente les potentiels de dépôt ainsi que les temps de dépôt et d'équilibre optimisés préalablement par différents auteurs.

**Tableau 9 : Paramètres polarographiques optimisés par différents auteurs : potentiel de dépôt, temps de dépôt et d'équilibre**

Electrode de référence	Potentiel de dépôt (V)/ref	Temps de dépôt (s)	Temps d'équilibre (s)	Références
Ag / AgCl / KCl 4 M	-0,40	60 [As(III)] = 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	10	Li & Smart (1996)
Ag / AgCl	-0,44	60 [As(III)] $\leq 20$ $\mu\text{g.L}^{-1}$	15	Barra & dos Santos (2001)
Ag / AgCl / KCl 3 M	-0,41	30 à 55	8	Ferreira & Barros (2002)
Ag / AgCl / KCl 4 M	-0,38 à -0,40	60	5	Profumo <i>et al.</i> (2005)
Ag / AgCl / KCl sat	-0,50	150 [As(III)] = 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Non renseigné	Pereira <i>et al.</i> (2007)

Cette étude bibliographique a permis de fixer les paramètres électrochimiques nécessaires à l'optimisation d'une méthode de dosage précise, reproductible et rapide (Tableau 10). Ces paramètres seront par la suite utilisés pour optimiser les conditions de l'électrolyte support, c'est-à-dire les concentrations en HCl et en Cu(II).

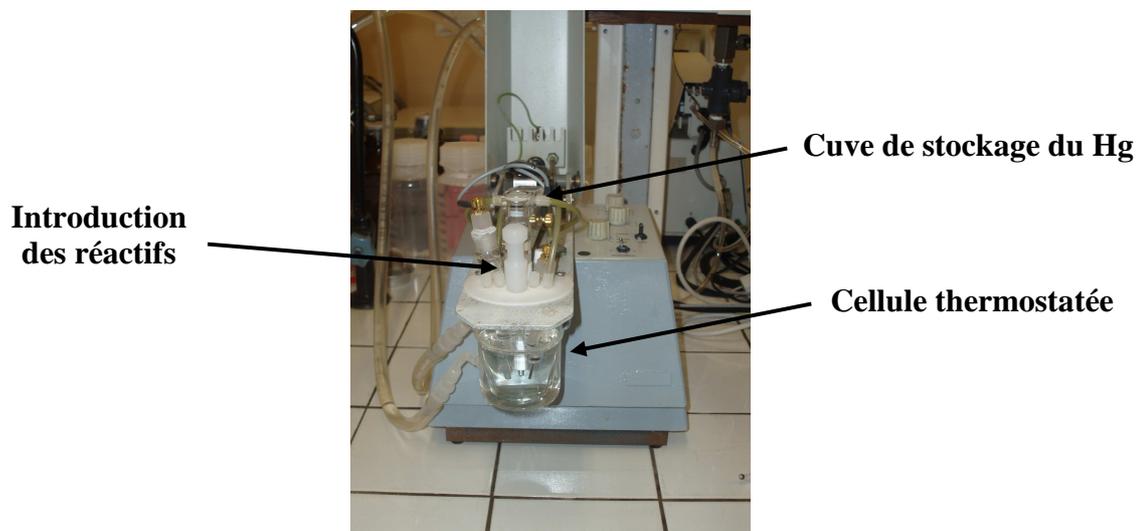
**Tableau 10 : Paramètres électrochimiques définis pour la détermination de l'As(III) par SW-CSV**

<b>Paramètres polarographiques déterminés selon les données de la littérature</b>	
Durée de la purge	20 s
Potentiel de dépôt	- 0,43 V/ref
Temps de dépôt	50 s
Temps d'équilibre	10 s
Fréquence	50 Hz
Potentiel initial	- 0,6 V
Potentiel final	-1,0 V
Potentiel d'impulsion	2 mV
Amplitude de l'impulsion	50 mV

## II Optimisation d'une méthode polarographique de dosage de l'As(III)

### II.1 Méthode polarographique et dispositif d'électrodes

Les mesures polarographiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat ( $\mu$ Autolab PSAT 10), appareil de mesure et de contrôle, permettant de fixer le potentiel de l'électrode de travail à une valeur constante en combinaison avec l'électrode de référence. L'acquisition des données se fait grâce au logiciel GPES (Eco Chemie) et le stand polarographique Metrohm 663 relié au potentiostat (Figure 4) est équipé d'un montage à trois électrodes (Figure 5) : électrode de mercure à goutte pendante comme électrode de travail, électrode de platine comme électrode auxiliaire et électrode de référence de type Ag / AgCl / KCl 3 M / KCl 1 M.

**Figure 4: Stand polarographique Metrohm 663**



**Figure 5: Montage à trois électrodes**

Avant chaque analyse, l'élimination de l'oxygène dissous est effectuée par dégazage à l'azote (pureté  $\geq 99,995\%$ ) dans la cellule électrochimique pendant 10 minutes et un agitateur permet l'homogénéisation de la solution au moment du dépôt. De plus, chaque polarogramme est répété trois fois et est précédé d'un dégazage pendant 20 s.

La température agit sur la hauteur des vagues par l'intermédiaire du coefficient de diffusion. En effet, le coefficient de température est de 1 à 2 % par degré. La cellule est donc thermostatée à une température de  $20 \pm 1$  °C.

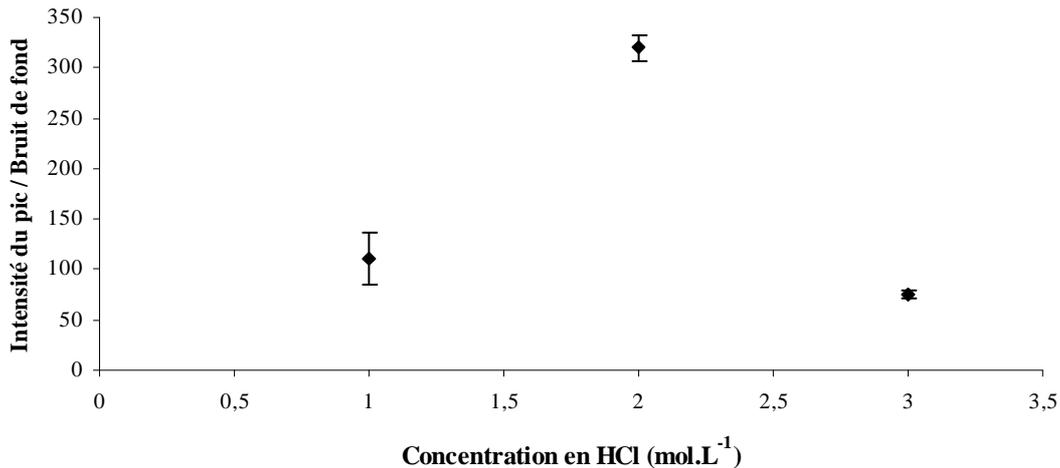
## **II.2 Optimisation des conditions de l'électrolyte support**

Les paramètres polarographiques ont été définis et optimisés en se basant sur les données bibliographiques, en fonction de la méthode utilisée et de l'électrolyte support choisi.

### **II.2.1 Concentration en HCl**

En utilisant les paramètres polarographiques prédéfinis (Tableau 10), l'influence de la concentration en HCl ( $1\text{ M} < \text{HCl} < 5\text{ M}$ ) sur l'intensité du pic polarographique et l'importance du bruit de fond est testée pour différentes concentrations en Cu(II) (5, 25 et 50  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

La combinaison d'une forte intensité de pic et d'un faible bruit de fond est obtenue pour  $[\text{HCl}] = 2\text{ M}$  et  $[\text{Cu(II)}] = 25\text{ mg.L}^{-1}$  (Figure 6). En effet, le rapport Intensité du pic/Bruit de fond est maximal pour  $[\text{HCl}] = 2\text{ M}$  conduisant à une meilleure sensibilité de la mesure.



**Figure 6 : Evolution du rapport Intensité du pic / Bruit de fond en fonction de la concentration en HCl dans l'électrolyte support ([Cu(II)] = 25 mg.L<sup>-1</sup>, E<sub>dep</sub> = -0,43 V, T<sub>dep</sub> = 50 s)**

Pour [HCl] = 1 M, seule [Cu(II)] = 25 mg.L<sup>-1</sup> permet de détecter une concentration en As(III) de 1 µg.L<sup>-1</sup>, mais l'intensité du pic est réduite de 60 % par rapport à l'intensité du pic obtenu dans [HCl] = 2 M et [Cu(II)] = 25 mg.L<sup>-1</sup>. Pour de plus fortes concentrations en HCl ([HCl] = 3, 4 et 5 M), une concentration en Cu(II) de 5 mg.L<sup>-1</sup> est insuffisante pour détecter de faibles concentrations en As(III). Pour [Cu(II)] = 25 mg.L<sup>-1</sup>, l'intensité du pic diminue avec la concentration en HCl. Au contraire, pour [Cu(II)] = 50 mg.L<sup>-1</sup>, elle augmente mais la forme du pic n'est pas symétrique. En accord avec les résultats de Li & Smart (1996) et de Piech *et al.* (2007), les pics présentent un épaulement et le bruit de fond est important. Ces études ont été respectivement réalisées en présence de 50 mg Cu(II).L<sup>-1</sup> et 40 µM N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stabilisant l'intensité du pic et en utilisant une électrode à goutte de mercure amalgamé avec le cuivre.

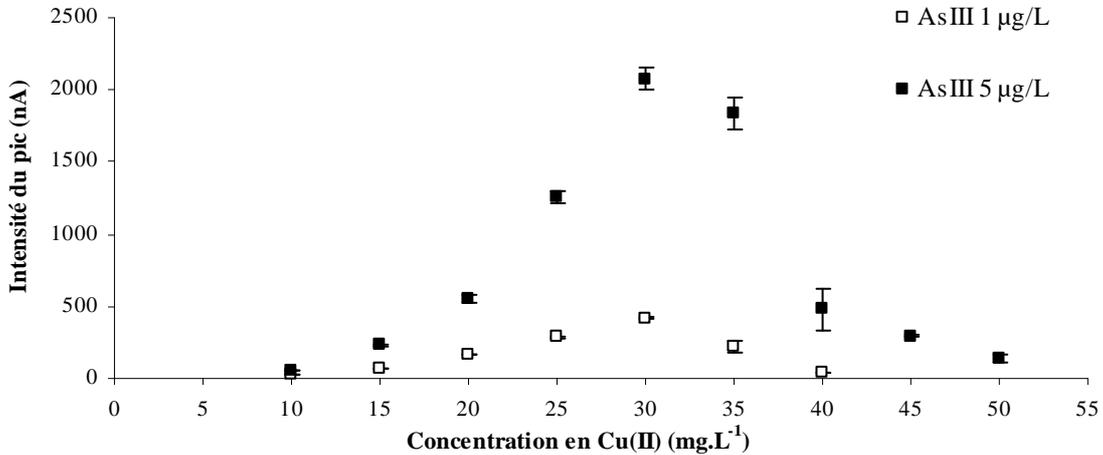
Une concentration en HCl de 2 M est plus appropriée pour quantifier l'As(III) par SW-CSV car elle permet d'atteindre une faible limite de détection par combinaison d'une intensité de pic élevée et d'un faible bruit de fond. Selon Li & Smart (1996), une forte concentration en acide favorise la réduction de l'As(III) et du Cu(II).

L'influence de HBr sur l'intensité du pic polarographique a également été testée dans nos conditions de travail mais les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants.

### II.2.2 Concentration en Cu(II)

Suite à l'optimisation de la concentration en HCl dans l'électrolyte support, l'influence de la concentration en Cu(II) sur l'intensité du pic polarographique et sur l'importance du bruit de

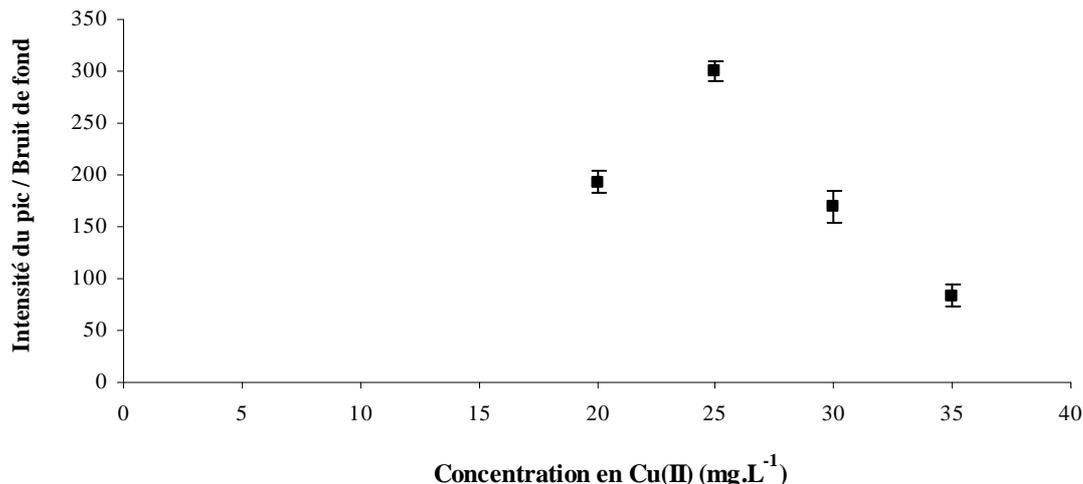
fond est testée pour des concentrations en Cu(II) variant entre 5 et 50 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 7). Pour [Cu(II)] ≥ 60 mg.L<sup>-1</sup> et [HCl] = 1 M, Ferreira & Barros (2002) observent une diminution de l'intensité du pic. Le potentiel et le temps de dépôt sont fixés respectivement à -0,43 V et 50 s.



**Figure 7 : Evolution de l'intensité du pic en fonction de la concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support ([HCl] = 2 M, E<sub>dep</sub> = -0,43 V, T<sub>dep</sub> = 50 s)**

Dans cette étude, une concentration minimale de 10 mg Cu(II).L<sup>-1</sup> est nécessaire pour détecter une concentration en As(III) de 1 µg.L<sup>-1</sup> (Figure 7). L'intensité du pic polarographique augmente jusqu'à une concentration en Cu(II) de 30 mg.L<sup>-1</sup>. Cependant, un bruit de fond important entraînant une diminution de la répétabilité des résultats est observé pour une telle concentration. Pour [Cu(II)] > 30 mg.L<sup>-1</sup>, l'intensité du pic diminue et la quantification de 1 µg.L<sup>-1</sup> d'As(III) n'est plus possible pour des concentrations en [Cu(II)] ≥ 45 mg.L<sup>-1</sup>.

Il a été par conséquent choisi de travailler avec une concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support de 25 mg.L<sup>-1</sup>. Ce résultat est confirmé par le calcul du rapport Intensité du pic / Bruit de fond dont l'évolution est présentée Figure 8.



**Figure 8 : Evolution du rapport Intensité du pic / Bruit de fond en fonction de la concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support ([HCl] = 2 M,  $E_{\text{dep}} = -0,43$  V,  $T_{\text{dep}} = 50$  s).**

Cette augmentation de la concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support entraîne une dérive du potentiel du pic de  $-750$  mV à  $-800$  mV, certainement due à la formation de composés intermétalliques dont le ratio Cu:As est différent (He *et al.*, 2004).

### **II.3 Optimisation des paramètres électrochimiques**

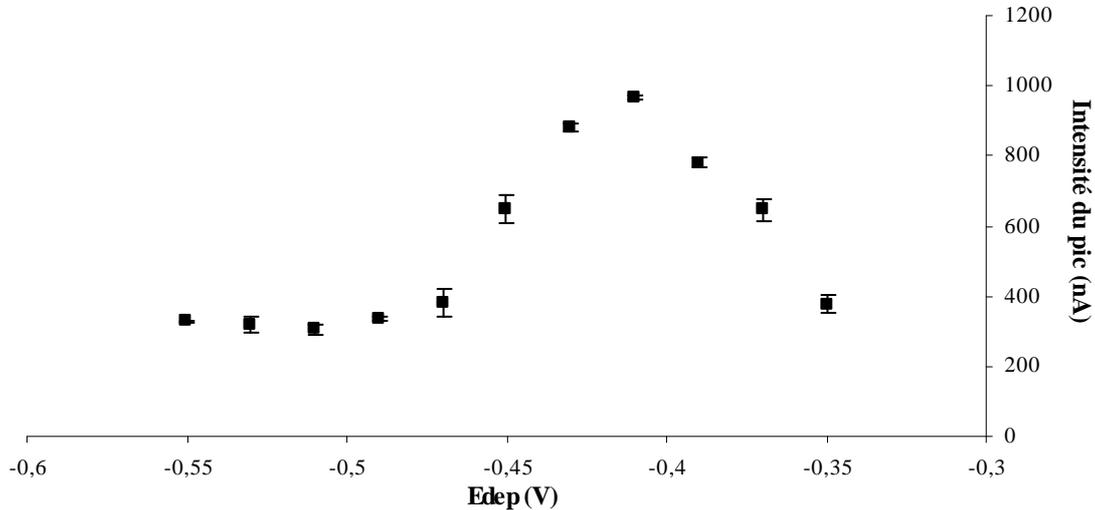
Après avoir optimisé les concentrations en Cu(II) et HCl dans l'électrolyte support, il a été nécessaire d'évaluer leur impact sur les paramètres polarographiques initialement fixés : le potentiel et le temps de dépôt.

#### **II.3.1 Le potentiel de dépôt $E_{\text{dep}}$**

Dans HCl 2 M et Cu(II) 25 mg.L<sup>-1</sup>, les essais d'optimisation du potentiel de dépôt ont été réalisés en faisant varier le potentiel de dépôt entre  $-0,35$  V et  $-0,55$  V *versus* Ag / AgCl. Les temps de dépôt et d'équilibre sont fixés respectivement à 50 et 10 s. Les autres paramètres polarographiques utilisés sont ceux répertoriés Tableau 10.

Les résultats obtenus montrent que, pour  $-0,41$  V  $\leq E_{\text{dep}} \leq -0,49$  V et  $-0,41$  V  $\geq E_{\text{dep}} \geq -0,35$  V, une diminution de plus de 60 % de l'intensité du pic polarographique est observée (Figure 9).

Pour la quantification de l'As(III), le potentiel de dépôt est fixé à  $E_{\text{dep}} = -0,41$  V afin d'améliorer la sensibilité de la méthode. Li & Smart (1996) observent une intensité de pic maximale pour  $E_{\text{dep}} = -0,40$  V,  $[\text{Cu(II)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$  et pour une concentration en KCl de 4 M au niveau de l'électrode de référence.

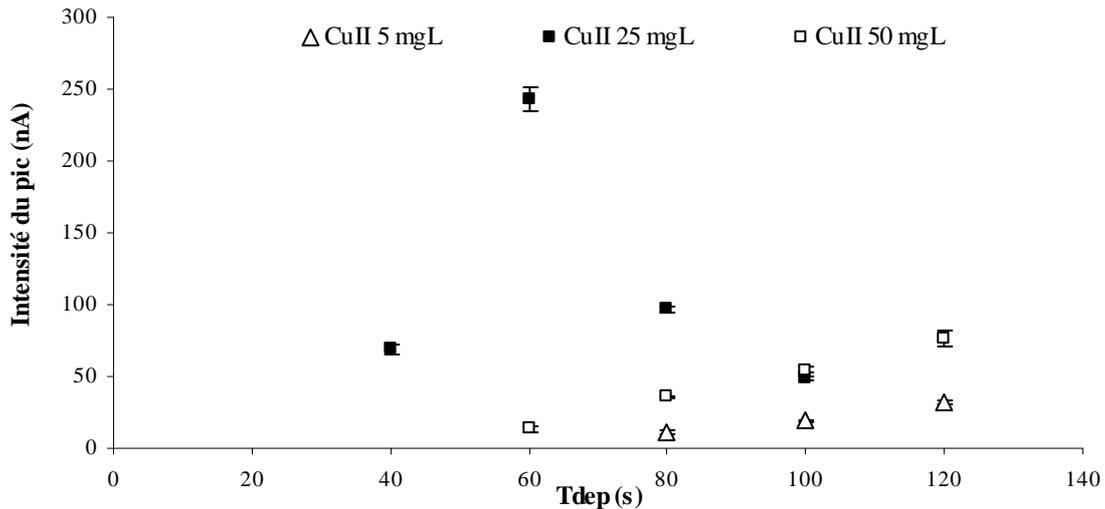


**Figure 9 :** Evolution de l'intensité du pic polarographique en fonction du potentiel de dépôt (électrolyte support:  $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$ ,  $[\text{Cu(II)}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T_{\text{dep}} = 50 \text{ s}$  et  $[\text{As(III)}] = 5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ )

L'étude de l'évolution du rapport Intensité du pic / Bruit de fond en fonction du potentiel de dépôt permet de confirmer le choix de  $E_{\text{dep}} = -0,41$  V.

### II.3.2 Le temps de dépôt $T_{\text{dep}}$

L'optimisation du temps de dépôt nécessite de considérer non seulement le  $T_{\text{dep}}$  mais surtout le couple  $T_{\text{dep}}/[\text{Cu(II)}]$ . Il faut donc étudier la variation de l'intensité du pic en fonction du temps de dépôt pour une concentration en Cu(II) donnée. L'optimisation a par conséquent été réalisée dans HCl 2 M et pour différentes concentrations en Cu(II) (5, 25, 50  $\text{mg.L}^{-1}$ ) choisies selon les données bibliographiques et les optimisations préalables (paragraphe II.2.2).



**Figure 10 : Evolution de l'intensité du pic polarographique en fonction du temps de dépôt et de la concentration en Cu(II) (électrolyte support:  $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$ ,  $E_{\text{dep}} = -0,41 \text{ V}$  et  $[\text{As(III)}] = 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ )**

L'intensité du pic la plus forte et le bruit de fond le plus faible sont obtenus pour  $[\text{Cu(II)}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $T_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$  (Figure 10). Une concentration en Cu(II) de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  nécessite un temps de dépôt minimum de 80 s pour quantifier  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  d'As(III) et l'intensité du pic est réduite de 90 % et 70 % par rapport à celles obtenues respectivement avec  $[\text{Cu(II)}] = 25$  et  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . De nombreux auteurs ont montré que le temps de dépôt doit être augmenté en présence de faibles concentrations en Cu(II) de manière à augmenter la sensibilité (Li & Smart, 1996 ; Barra & dos Santos, 2001). Pour  $[\text{Cu(II)}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'intensité du pic augmente linéairement avec le temps de dépôt. En comparant avec les résultats obtenus pour  $[\text{Cu(II)}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ , de meilleures sensibilités auraient pu être obtenues mais pour des temps de dépôt supérieurs à 120 s.

Dans le but d'allier sensibilité, reproductibilité et rapidité des analyses, les quantifications d'As(III) seront réalisées avec un temps de dépôt de 60 s combiné à une concentration en Cu(II) dans l'électrolyte support de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Le Tableau 11 présente les paramètres électrochimiques optimisés et utilisés pour la quantification de l'As(III). Ces paramètres ont évolué suite à l'optimisation par rapport à ceux fixés lors de la synthèse bibliographique (Tableau 10).

**Tableau 11 : Paramètres électrochimiques optimisés pour la détermination de l'As(III) par SW-CSV (Electrolyte support: [HCl] = 2 M, [Cu(II)] = 25 mg.L<sup>-1</sup>)**

Paramètres électrochimiques optimisés	
Durée de la purge	20 s
Potentiel de dépôt	- 0,41 V/ref
Temps de dépôt	60 s
Temps d'équilibre	10 s
Fréquence	50 Hz
Potentiel initial	- 0,6 V
Potentiel final	-1,0 V
Potentiel d'impulsion	2 mV
Amplitude de l'impulsion	50 mV

Ces paramètres chimiques et électrochimiques optimisés dans l'eau ultrapure permettent d'atteindre une limite de quantification de 0,5 µg As(III).L<sup>-1</sup>. L'écart type sur la mesure de 3 réplicats est < 5 % pour [As(III)] < 1 µg.L<sup>-1</sup>. Les pentes des droites d'étalonnage mettent en évidence la nécessité de différencier les deux gammes de concentration. Les équations des droites d'étalonnage obtenues pour un nombre d'essais n = 9 sont les suivantes :

- ✓ pour  $1,0 \leq [\text{As(III)}] \leq 10 \mu\text{g.L}^{-1}$  : Intensité du pic d'As(III) =  $(-2,29 \pm 0,02)[\text{As(III)}] + (1,11 \pm 0,15)$  avec  $r^2 = 0,9992$ ,
- ✓ pour  $0,5 \leq [\text{As(III)}] \leq 1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  : Intensité du pic d'As(III) =  $(-1,88 \pm 0,02)[\text{As(III)}] + (0,72 \pm 0,02)$  avec  $r^2 = 0,9995$ .

## II.4 Validation de la méthode sur une eau reconstituée

### II.4.1 Problématique

Une évaluation de l'adaptabilité de la méthode à une matrice complexe et une identification des éventuels problèmes dus à la présence d'espèces interférentes est ensuite réalisée. La quantification dans une eau reconstituée va donc permettre de valider la méthode de dosage de l'As(III) et d'évaluer les interférences liées à la présence d'espèces ioniques. L'identification des interférences spécifiques sur la procédure analytique sera d'autant plus simple et précise que les concentrations en As(III) dans les échantillons sont contrôlées alors

que les concentrations et la spéciation de l'arsenic peuvent varier quotidiennement de manière importante dans des échantillons d'eaux naturelles (Roussel *et al.*, 2000).

#### **II.4.2 La méthode des ajouts dosés**

Les analyses sont réalisées dans les conditions optimisées précédemment :  $[\text{HCl}] = 2 \text{ M}$  et  $[\text{Cu(II)}] = 25 \text{ mg.L}^{-1}$  et en utilisant les paramètres polarographiques présentés Tableau 11. La quantification se fait selon la méthode des ajouts dosés et non selon une droite d'étalonnage. Cette méthode permet en effet de s'affranchir des problèmes d'interférences dues à la complexité de la matrice. Le mode opératoire est le suivant : des volumes croissants (entre 20 et 100  $\mu\text{L}$ ) d'une solution d'As(III) de concentration connue sont ajoutés dans la cellule polarographique. Les concentrations ainsi ajoutées doivent être comprises entre 30 et 100 % de la concentration en As(III) de l'échantillon inconnu. Une première estimation de la concentration de l'échantillon inconnu est rendue possible par comparaison de l'intensité du pic obtenu avec l'intensité du pic d'un échantillon de concentration connue.

#### **II.4.3 Caractéristiques de l'eau reconstituée**

L'eau reconstituée utilisée a été élaborée précédemment au laboratoire (Lenoble, 2003 ; Lenoble *et al.*, 2004), selon le protocole préalablement établi par Smith *et al.* (2002) pour la préparation d'une eau de surface modèle. Elle modélise une eau typique riche en arsenic provenant de terrains granitiques. Sa composition en ions majeurs a été établie à partir de la composition moyenne d'eaux souterraines destinées à la production d'eau potable et dont les captages possèdent des teneurs en arsenic supérieures à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le Tableau 12 présente les caractéristiques chimiques de cette eau reconstituée.

**Tableau 12 : Caractéristiques de l'eau reconstituée – Concentrations en ions majeurs et paramètres chimiques (Lenoble, 2003 ; Lenoble *et al.*, 2004)**

	Concentrations	
	mmol.L <sup>-1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>
Calcium	0,0798	3,2
Magnésium	0,0535	1,3
Sodium	0,3000	6,9
Potassium	0,0205	0,8
Hydrogénocarbonate	0,0205	1,2
Sulfate	0,0355	3,4
Chlorure	0,2273	8,1
Nitrate	0,1597	9,9
Silice	0,1500	9,0
pH	6,0 ± 0,1	
Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )	0,90 ± 0,2	
Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )	70,0 ± 1,0	

L'écart à la balance ionique est de 6 % car la silice n'est pas prise en compte dans le calcul. La quantité de silice mise en évidence dans les eaux naturelles comprend la silice dissoute et la silice particulaire mais sans connaître les proportions. Le protocole de préparation élaborée par Lenoble *et al.* (2004) ne considère que la phase dissoute en introduisant Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. Un compromis a donc été choisi entre une quantité suffisante de silice dissoute et un faible apport de sodium.

Cette eau reconstituée est par la suite dopée en arsenic pour valider les méthodes analytiques et étudier les possibles interférences sur les dosages.

#### II.4.4 Quantification dans l'eau reconstituée

Les interférences liées aux espèces ioniques peuvent être mises en évidence par comparaison des équations des droites d'étalonnage obtenues dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée.

Dans l'eau reconstituée, les équations des droites d'étalonnage obtenues pour un nombre d'essais  $n = 9$  sont les suivantes :

✓ pour  $1,0 \leq [\text{As(III)}] \leq 10 \mu\text{g.L}^{-1}$  : Intensité du pic d'As(III) =  $(-2,31 \pm 0,02)[\text{As(III)}] + (0,97 \pm 0,14)$  avec  $r^2 = 0,9994$ ,

✓ pour  $0,5 \leq [\text{As(III)}] \leq 1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  : Intensité du pic d'As(III) =  $(-2,00 \pm 0,02)[\text{As(III)}] + (0,60 \pm 0,02)$  avec  $r^2 = 0,9992$ .

La comparaison des pentes des droites d'étalonnage dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée met en évidence l'absence d'interférences dues à la présence d'espèces ioniques dans la matrice de l'échantillon sur la méthode polarographique optimisée. Ceci est explicable par la faible minéralisation de l'eau reconstituée. En effet, cette eau modélise une eau provenant de régions granitiques, une eau minérale contenant des teneurs en ions plus importantes aurait probablement favorisé les interférences.

Plusieurs échantillons d'eau ultrapure et d'eau reconstituée sont dopés avec  $0,7 \leq [\text{As(III)}] \leq 9,80 \mu\text{g.L}^{-1}$  et les résultats des quantifications par la méthode des ajouts dosés sont donnés Tableau 13. Ce tableau présente également les paramètres de la droite des ajouts dosés et les coefficients de détermination obtenus. La mesure ainsi que la manipulation sont répétées trois fois pour permettre d'évaluer les erreurs sur les mesures analytiques et les protocoles expérimentaux.

Les coefficients de détermination obtenus dans les deux matrices sont supérieurs à 0,99.

Les écart-types sur les valeurs des pentes obtenues pour 9 répliqués sont faibles ( $\leq 0,11$  pour  $-2,35 \leq$  pente de la droite d'ajouts dosés  $\leq -1,45$ ) mettant en évidence une bonne reproductibilité des résultats.

Les incertitudes sur les mesures sont  $\leq 0,1$  et  $0,4$  pour  $[\text{As(III)}] < 2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  ou  $4,9 \leq [\text{As(III)}] \leq 9,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Pour  $[\text{As(III)}] = 0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ , les pourcentages de recouvrement obtenus sont moins précis ( $119 \pm 10 \%$  dans l'eau ultrapure et  $109 \pm 2 \%$  dans l'eau reconstituée), en raison de la limite de quantification de la méthode. Cependant, pour  $[\text{As(III)}] \geq 1,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ , aussi bien dans l'eau ultrapure que dans l'eau reconstituée, les pourcentages de recouvrement obtenus sont précis et reproductibles (pourcentage moyen =  $101 \pm 4 \%$ ). Cette méthode polarographique optimisée est donc adaptée au dosage de l'As(III) dans une eau reconstituée présentant des caractéristiques similaires aux eaux naturelles qui seront la cible de nos études. Cette méthode est rapide, reproductible et facile à mettre en œuvre et elle ne nécessite aucune préparation des échantillons ou de l'électrode.

**Tableau 13 : Quantification de l'As(III) par SW-CSV dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée par la méthode des ajouts dosés (n = 9, l'intensité du pic et la concentration en As(III) sont respectivement exprimées en  $\mu\text{A}$  et  $\mu\text{g.L}^{-1}$ )**

Concentration initiale en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Eau ultrapure			Eau reconstituée		
	Paramètres de la droite d'ajouts dosés	Coefficient de détermination $r^2$	Concentration retrouvée en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Paramètres de la droite d'ajouts dosés	Coefficient de détermination $r^2$	Concentration retrouvée en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
0,70	a=-1,74±0,03 b=-1,47±0,04	0,9992	0,84 ± 0,07	a=-1,69±0,03 b=-1,40±0,04	0,9989	0,76 ± 0,02
1,40	a=-2,00±0,05 b=-3,0±0,1	0,9981	1,5 ± 0,1	a=-1,56±0,04 b=-2,33±0,09	0,9981	1,42 ± 0,07
2,10	a=-1,80±0,05 b=-4,2±0,1	0,9977	2,30 ± 0,05	a=-1,6±0,1 b=-0,8±0,3	0,9959	2,04 ± 0,05
4,90	a=-2,08±0,02 b=-10,1±0,1	0,9998	4,9 ± 0,1	a=-1,47±0,04 b=-7,9±0,2	0,9977	5,0 ± 0,1
8,40	a=-2,03±0,02 b=-17,4±0,2	0,9999	8,4 ± 0,4	a=-1,45±0,02 b=-12,6±0,2	0,9993	8,3 ± 0,2
9,80	a=-2,35±0,01 b=-23,8±0,2	0,9999	9,8 ± 0,2	a=-1,54±0,05 b=-16,4±0,6	0,9970	9,7 ± 0,2

Equation de la droite des ajouts dosés : Intensité du pic d'As(III) = a [As(III)] + b, avec a : pente et b : ordonnée à l'origine

## **II.5 Comparaison avec la méthode spectrométrique HG-AAS**

La méthode polarographique est comparée à la méthode spectrométrique à génération d'hydrures HG-AAS, optimisée par Michon (2006). Le but de cette étude est de définir la méthode analytique à utiliser en fonction des conditions de matrice. La méthode HG-AAS présente l'avantage considérable d'être automatisée et de réduire les temps d'analyse. En comparaison, la lenteur de la méthode polarographique la rend peu adaptée au dosage de quantités importantes d'échantillons. Ainsi, le choix de la méthode de dosage doit considérer le temps et le nombre d'analyses, la reproductibilité, la précision et la sensibilité de la méthode.

### **II.5.1 La méthode HG-AAS**

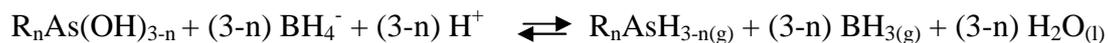
La Spectrométrie d'Absorption Atomique couplée à la Génération d'Hydrures (HG-AAS) est une technique connue et maîtrisée depuis plusieurs années ; elle est la plus utilisée pour la détermination de l'arsenic inorganique. Elle présente l'avantage d'être précise, reproductible (Hung *et al.*, 2004), sensible et peu coûteuse en comparaison avec la méthode de dosage par ICP-MS qui nécessite des coûts d'investissement et de fonctionnement lourds (Akter *et al.*, 2005). Pour atteindre des limites de détection relativement basses, cette technique nécessite de mettre en place des étapes de préconcentration et de séparation complexes alourdissant considérablement la méthode et augmentant le temps d'analyse (Francesconi & Kuehnelt, 2004 ; Hung *et al.*, 2004). La méthode utilisée dans ce travail, développée dans le laboratoire par Michon (2006), est optimisée pour permettre la détermination de l'As(III) dans des échantillons d'eaux reconstituées et naturelles sans étapes de préconcentration préalable.

#### **II.5.1.1 Principe de la méthode**

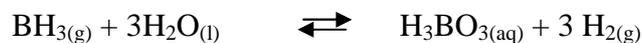
La génération d'hydrures est un procédé permettant la production d'hydrures volatils sous certaines conditions de traitement chimique de l'échantillon, et plus précisément par ajout d'un agent réducteur (Gong *et al.*, 2002) en milieu acide car la réaction de réduction conduisant à la formation d'arsines dépend du pH (Burguera & Burguera, 1997 ; Burguera *et al.*, 1998 ; Hung *et al.*, 2004) mais aussi pour différencier les deux formes inorganiques de l'arsenic (Burguera *et al.*, 1998 ; Hung *et al.*, 2004). Cet agent réducteur assure le transfert d'un élément de la phase liquide vers la phase gazeuse (Howard, 1997), le gaz est alors thermiquement décomposé et il libère l'arsenic à l'état atomique qui est détecté par AAS,

AFS ou encore ICP-AES (Burguera & Burguera, 1997). La sensibilité de cette technique de dosage peut alors être encore améliorée par combinaison avec des techniques de séparation telles que la Chromatographie Liquide Haute Performance ou l'électrophorèse capillaire (Gong *et al.*, 2002). L'agent réducteur le plus couramment utilisé est le borohydrure de sodium NaBH<sub>4</sub> (Howard, 1997).

Au cours de l'hydruration, l'arsenic à l'état d'oxydation (+III) réagit avec le réducteur NaBH<sub>4</sub> en milieu acide, ce qui conduit à la formation d'arsine et de borane selon la réaction (Howard, 1997) :



Le borane ainsi généré est hydrolysé, ce qui entraîne la formation d'acide borique et d'hydrogène gazeux :



Cette étape de génération d'hydrures est alors suivie d'une séparation des phases liquide et gazeuse au niveau d'un séparateur gaz-liquide. Les composés volatils sont entraînés vers le détecteur par un flux de gaz inerte, l'argon. La phase liquide est éliminée par un trop-plein. Les hydrures sont alors thermolysés, libérant l'élément As à l'état atomique.

Ce procédé permet la quantification de nombreux éléments formant des composés hydrogénés volatils comme As, Se, Bi, Ge, Sb et Sn (Pyell *et al.*, 1999). Il présente l'avantage considérable de s'affranchir des effets de matrice lors de la détection et donc de minimiser les variations de sensibilité dues aux interférences. Les seules interférences notables sont dues à la présence de métaux de transition dans la matrice, probablement en raison de leur réaction avec les ions BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (Hung *et al.*, 2004). Cependant, ces interférences dépendent aussi du système de génération d'hydrures utilisé (Näykki *et al.*, 2001). Les interférences liées à la présence de Fe(III) (jusqu'à 2500 mg.L<sup>-1</sup>) peuvent être éliminées en utilisant un mélange d'iodure de potassium et d'acide ascorbique comme agent réducteur.

### II.5.1.2 Appareillage utilisé

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé pour la détermination de l'As(III) dans les échantillons est de type Varian SpectrAA 220 Flame AAS avec un passeur d'échantillons (SPS 5, Varian). Une lampe à cathode creuse pour la détermination de l'arsenic sert de source de radiations. Les mesures sont réalisées en triplicats et l'interprétation des résultats est basée sur les valeurs d'absorbance en raison de l'utilisation de la méthode des ajouts dosés et non

d'une droite d'étalonnage pour la quantification. L'utilisation d'une telle méthode permet de s'affranchir des interférences liées à la composition de la matrice de l'échantillon.

Les paramètres chimiques et instrumentaux optimisés sont présentés Tableau 14. Le pH doit être fixé pour inhiber la réduction de l'As(V) en As(III) et permettre la seule quantification de l'As(III) dans les échantillons. Il est donc nécessaire de travailler dans un milieu acidifié à l'acide citrique  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Tableau 14 : Paramètres chimiques et instrumentaux optimisés par Michon (2006) pour le dosage de l'As(III) par HG-AAS et appliqués dans cette étude**

<b>Paramètres chimiques optimisés</b>	
Concentration en $\text{NaBH}_4$	$0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans 0,2 % NaOH
Concentration en acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
pH	> 2,5
<b>Paramètres instrumentaux optimisés</b>	
Longueur d'onde	193,7 nm
Largeur de la fente	0,5 nm
Intensité	10 mA
Temps de mesure	3 s
Délais avant la mesure	45 s
Vitesse de la pompe péristaltique	$100 \text{ tour.min}^{-1}$
Longueur des tubes (pompe)	20 cm
Débit d'argon (gaz vecteur)	$11,5 \text{ mL.min}^{-1}$
Débit d'acétylène (combustible)	$1,5 \text{ mL.min}^{-1}$
Débit d'air (comburant)	$3,5 \text{ mL.min}^{-1}$

Cette méthode optimisée permet la quantification de l'As(III) dans des échantillons d'eaux reconstituées et naturelles jusqu'à des concentrations de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ , avec une limite de détection de  $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ . L'erreur sur le signal est inférieure à 3 %.

## II.5.2 Evaluation de la méthode pour le dosage de l'As(III)

La méthode spectrométrique est alors comparée à la méthode polarographique optimisée. Des échantillons d'eau ultrapure et d'eau reconstituée sont dopés avec  $0,7 \leq [\text{As(III)}] \leq 9,80 \mu\text{g.L}^{-1}$  et les résultats des quantifications par la méthode des ajouts dosés sont présentés Tableau 15.

**Tableau 15 : Quantification de l'As(III) par HG-AAS dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée par la méthode des ajouts dosés (n = 9, absorbance sans unité et la concentration en As(III) est exprimée en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ )**

Concentration initiale en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Eau ultrapure			Eau reconstituée		
	Paramètres de la droite d'ajouts dosés	Coefficient de détermination $r^2$	Concentration retrouvée en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Paramètres de la droite d'ajouts dosés	Coefficient de détermination $r^2$	Concentration retrouvée en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
0,70	a=6,1±0,5 b=4,0±0,5	0,9943	0,7 ± 0,2	a=6,2±0,1 b=5,4±0,1	0,9999	0,73 ± 0,07
1,40	a=6,5±0,3 b=8,3±0,4	0,9980	1,5 ± 0,3	a=5,8±0,3 b=9,4±0,6	0,9970	1,6 ± 0,4
2,10	a=5,1±0,1 b=11,5±0,1	0,9999	2,25 ± 0,06	a=5,4±0,3 b=11,8±0,6	0,9929	2,2 ± 0,2
4,90	a=5,4±0,1 b=27±4	0,9992	4,9 ± 0,1	a=5,1±0,1 b=26,4±0,1	0,9999	5,2 ± 0,1
8,40	a=5,0±0,1 b=44,1±0,5	0,9996	8,9 ± 0,2	a=5,2±0,1 b=44±1	0,9987	8,4 ± 0,4
9,80	a=5,0±0,1 b=50,8±0,6	0,9992	10,0 ± 0,2	a=4,9±0,1 b=51±1	0,9986	10,8 ± 0,4

Equation de la droite des ajouts dosés : Intensité du pic d'As(III) = a [As(III)] + b, avec a : pente et b : ordonnée à l'origine

Les pourcentages de recouvrement sont compris entre  $99 \pm 3 \%$  et  $108 \pm 25 \%$  dans l'eau ultrapure et entre  $100 \pm 5 \%$  et  $113 \pm 26 \%$  dans l'eau reconstituée. La méthode spectrométrique est donc aussi exacte que la méthode polarographique. Les coefficients de détermination obtenus dans les deux matrices sont également supérieurs à 0,99 et les écarts type sur la pente obtenus pour 9 mesures sont faibles ( $< 0,5$  pour  $4,9 \leq$  pente de la droite d'ajouts dosés  $\leq 6,5$ ). La principale différence entre les deux méthodes réside dans la reproductibilité des résultats. En effet, les incertitudes sur les mesures sont plus élevées lors de l'utilisation de la méthode spectrométrique, particulièrement pour  $[\text{As(III)}] \leq 2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Dans ces conditions, l'incertitude sur la mesure peut représenter jusqu'à 20 % de la concentration en As(III) retrouvée. Pour  $[\text{As(III)}] > 2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ , l'incertitude sur la mesure représente au maximum 5 % de la concentration en As(III) retrouvée.

Une méthode polarographique SW-CSV a donc été optimisée et une méthode spectrométrique HG-AAS adaptée pour le dosage de l'As(III) dans deux matrices différentes. La principale conclusion réside dans une meilleure reproductibilité et sensibilité de la méthode polarographique quelle que soit la matrice de l'échantillon et plus particulièrement pour les faibles concentrations en As(III). Ainsi, pour  $[\text{As(III)}] \leq 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ , la méthode polarographique est utilisée alors que la méthode spectrométrique, plus rapide et automatisée, est préférée pour le dosage de concentrations plus élevées.

### **III Etude des interférences sur les dosages polarographique et spectrométrique**

L'objectif premier de cette thèse est d'étudier et d'optimiser l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation. Cependant, de tels procédés entraînent l'ajout de réactifs chimiques plus particulièrement des sels de fer, choisis dans cette étude pour leur meilleure efficacité par comparaison avec les sels d'aluminium (Cheng *et al.*, 1994 ; Edwards, 1994 ; Kartinen & Martin, 1995 ; Chen *et al.*, 1999). Du fer soluble, à l'état d'oxydation II et III, susceptible d'interférer sur les méthodes analytiques de dosage, se retrouve alors dans les échantillons après traitement. Il est donc important d'évaluer les conséquences de sa présence sur les analyses. De plus, l'étude de l'adaptabilité du procédé sur des eaux naturelles de matrices complexes et variées nécessitent de s'intéresser au comportement de la matière organique de type acides humiques et acides fulviques. L'influence de la présence d'As(V) est également testée en raison de la spéciation de l'arsenic dans les eaux naturelles et des

changements de spéciation pouvant intervenir au cours du procédé d'électrocoagulation. Etant donné les discordances dans les résultats antérieurement obtenus par différents auteurs, cette troisième partie traite des possibles interférences sur les dosages analytiques, en tenant compte des espèces susceptibles d'être présentes dans nos matrices. Cette étude est réalisée dans les conditions optimisées précédemment (composition chimique de l'électrolyte support, méthode et paramètres électrochimiques).

### **III.1 Interférences liées à la présence de Fe(II) et Fe(III)**

Les interférences sur les dosages par SW-CSV et HG-AAS dues à la présence de Fe(II) et/ou Fe(III) sont évaluées pour  $[As(III)] = 5, 10 \text{ et } 50 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $100 \leq [Fe_{\text{Total}}] \leq 1000 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans des échantillons d'eau ultrapure et d'eau reconstituée. Les concentrations en Fe(II) et Fe(III) testées sont choisies en accord avec la Directive Européenne 98/83/CE qui fixe la concentration maximale en  $Fe_{\text{Total}}$  en sortie de station de traitement à  $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Une vérification de l'adaptabilité des méthodes analytiques est donc réalisée pour une gamme large de concentrations en  $Fe_{\text{Total}}$  au cas où l'étape de coagulation au cours des procédés ne serait pas optimale et conduirait à des résiduels en  $Fe_{\text{Total}}$  élevés. Le pH est imposé par les conditions d'analyse et préalablement au dosage par SW-CSV, l'oxygène dissous est éliminé de l'échantillon par bullage d'azote.

Les interférences sur les dosages par SW-CSV et HG-AAS sont faibles et indépendantes du rapport  $[Fe]/[As]$  pour  $2 \leq [Fe]/[As] \leq 200$ . En effet, quelle que soit la concentration en As(III), une concentration en Fe(III) dans la gamme  $100 \leq [Fe(III)] \leq 1000 \mu\text{g.L}^{-1}$  entraîne une diminution du signal polarographique et spectrométrique lié à l'As(III) de 10 %. Les mêmes concentrations en Fe(II) ne provoquent aucune interférence sur le signal lié à l'As(III). Même si ces interférences ne sont pas significatives, il est impératif de quantifier l'As(III) par HG-AAS et SW-CSV en utilisant la méthode des ajouts dosés et non une droite d'étalonnage.

De nombreux auteurs ont étudié les interférences sur les dosages polarographique et spectrométrique au cours de l'optimisation de leurs méthodes. Cependant, aucune tendance ne peut être déduite de ces résultats concernant les interférences liées à la présence de Fe(II) et Fe(III). Les résultats de la littérature sont en effet très différents, voire même contradictoires. Concernant les interférences sur le dosage polarographique, nos résultats sont en accord avec ceux de Ferreira & Barros (2002). En effet, ils ne mettent pas en évidence d'interférences du Fe(II), à des concentrations de l'ordre de celles présentes dans les eaux souterraines alors que

la présence de Fe(III) entraîne d'importantes interférences sur le dosage mais seulement pour des concentrations supérieures à celles attendues dans les eaux naturelles. De plus, Feeney & Kounaves (2002), lors du développement d'une méthode voltamétrique avec une ultramicroélectrode en or comme électrode de travail, ont observé une diminution du pic lié à l'As(III) de 10 % en présence de concentrations en fer total comprises entre 100 et 500  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Jiajie & Nagaosa (2007) tolèrent des concentrations en fer total jusqu'à 800  $\mu\text{g.L}^{-1}$  pour la quantification de 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$  d'As(III), en utilisant comme électrode de travail une électrode à disque tournant en graphite. Cependant, d'autres résultats sont en contradiction avec ceux obtenus dans cette étude comme ceux d'He *et al.* (2004) et Profumo *et al.* (2005). En effet, ces auteurs n'observent aucune interférence due à la présence de Fe(II) et de Fe(III) dans leurs échantillons jusqu'à des concentrations respectivement de 20  $\text{mg.L}^{-1}$  et 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , et pour des rapports [Fe]/[As] de 150 (Li & Smart, 1996). De même, aucune interférence n'est mise en évidence par Piech & Kubiak (2007), lors de la détermination de l'As(III) par CSV en présence de cuivre et de diéthylthiocarbamate de sodium, jusqu'à des rapports [Fe]/[As] de 1000.

Les résultats de la littérature concernant l'étude des interférences sur le dosage de l'As(III) par HG-AAS sont tout autant contradictoires. En effet, Michon (2006) tolère des concentrations en Fe(II) et Fe(III) supérieures à 250 fois la concentration en As(III). Anthemidis *et al.* (2005), lors de la quantification de 2  $\mu\text{g As(III).L}^{-1}$  en utilisant des paramètres chimiques différents ( $[\text{HCl}] = 9 \text{ M}$  et  $[\text{NaBH}_4] = 3 \text{ \% m/v}$ ), n'observent aucune interférence due à la présence de Fe(II) et de Fe(III) dans leurs échantillons, jusqu'à des concentrations de 10  $\text{mg.L}^{-1}$ . Au contraire, les résultats de Bortoleto & Cadore (2005) mettent en évidence, pour une concentration en acide 3 fois plus faible, une diminution de l'absorbance de l'As(III) de 30 % en présence de 300  $\mu\text{g Fe}_{\text{Total}.L}^{-1}$ . Ce résultat peut être expliqué par une diminution des interférences avec l'augmentation de la concentration en HCl (Welz & Schubert-Jacobs, 1986)

Les interférences sur les méthodes analytiques ont également été évaluées pour des mélanges de Fe(II) et de Fe(III), avec  $[\text{Fe}_{\text{Total}}] = 200 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $[\text{As(III)}] = 10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés précédemment. Une diminution de  $3,3 \pm 1,4 \text{ \%}$  de l'intensité du pic polarographique d'As(III) et une diminution de  $11,1 \pm 4,4 \text{ \%}$  de l'absorbance sont observées.

### **III.2 Interférences liées à la présence d'As(V)**

L'évolution du signal d'As(III) en présence de concentrations croissantes d'As(V) (5 à 50  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) est suivie pour s'assurer de la seule quantification de l'As(III) au cours des analyses.

Aucune interférence n'est observée quelles que soient les concentrations en As(III) et As(V). En effet, l'espèce non électroactive As(V) ne peut pas être détectée directement par des techniques électrochimiques telle que la polarographie et, lors du développement de la méthode spectrométrique HG-AAS par Michon (2006), les paramètres chimiques ont été optimisés pour permettre seulement la quantification spécifique de l'As(III).

### **III.3 Interférences liées à la présence de matière organique**

#### **III.3.1 Problématique**

L'influence de la matière organique sur les dosages polarographique et spectrométrique est évaluée en raison de l'étude de l'élimination de l'arsenic dans les eaux de surface. La matière organique naturelle est constituée de macromolécules organiques que sont les substances humiques. Ces substances humiques sont constituées d'Humines, d'Acides de type Humique (AH) et d'Acides de type Fulvique (AF) et elles représentent la majorité du Carbone Organique Dissous (COD) des eaux naturelles. Ce COD constitue environ 80 % du Carbone Organique Total (COT). Dans les eaux de surface, les concentrations en COT sont en moyenne comprises entre 3  $\text{mg.L}^{-1}$  et 9  $\text{mg.L}^{-1}$  (Chen *et al.*, 2007a). Les éventuelles interférences liées à la présence de matière organique dans les échantillons sont donc étudiées pour des concentrations en COD comprises entre 2 et 10  $\text{mg.L}^{-1}$ . Le dosage du COD est réalisé selon le protocole donné en Annexe 2.

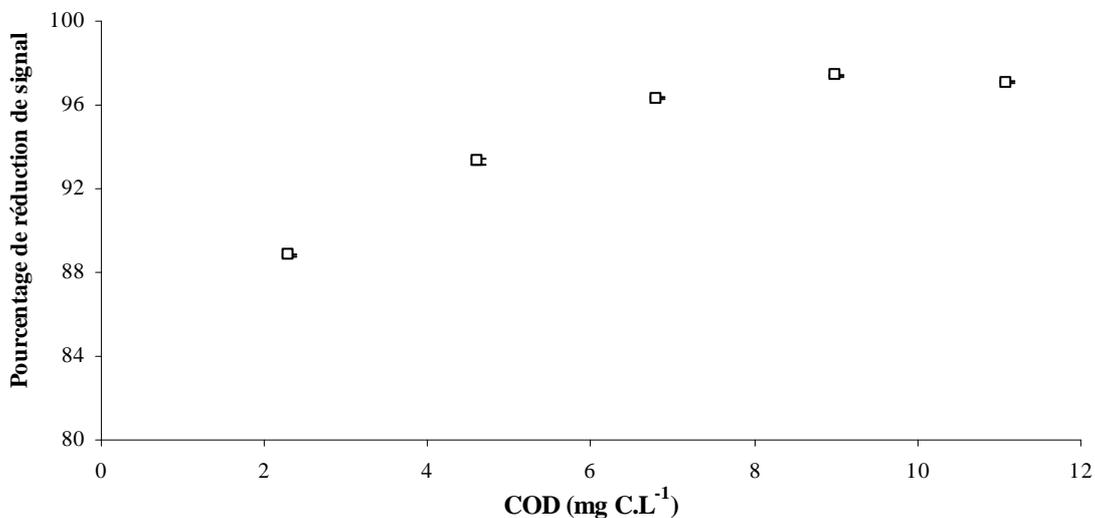
La part des humines dans les substances humiques issues de la matière organique des eaux naturelles est faible. De plus, les substances humiques utilisées (Annexe 1) sont extraites de tourbe : leur composition ne représente donc pas parfaitement la composition des substances humiques des eaux de surface. En effet, les composées AH sont majoritaires dans la tourbe alors que dans les eaux de surface, les AH sont minoritaires au profit des AF. L'étude est tout de même réalisée sur le mélange AH + AF après élimination des humines par filtration sur 0,45  $\mu\text{m}$ .

### III.3.2 Influence de la présence de matière organique sur les dosages de l'As(III)

Les résultats obtenus mettent en évidence une influence différente de la matière organique sur les dosages.

Lors du dosage par HG-AAS, la présence de matière organique n'entraîne pas une diminution considérable du signal d'absorbance de l'As(III) avec un pourcentage de réduction du signal moyen de  $9 \pm 2\%$ . Selon Correia *et al.* (2007), la matière organique peut réagir avec  $\text{NaBH}_4$  et entraîner la formation de mousse rendant difficile la formation des hydrures alors que selon Raessler *et al.* (2000), la génération d'hydrures amoindrit les interférences possibles sur le dosage par HG-AAS. La présence de matière organique de type AH+AF impose donc l'utilisation de la méthode des ajouts dosés pour la quantification de l'As(III).

Lors du dosage par SW-CSV (Figure 11), la présence de matière organique interfère de manière importante sur la hauteur du pic d'As(III), qui diminue progressivement quand la concentration en COD augmente dans l'échantillon. Une concentration de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  entraîne une diminution d'environ 90 % de l'intensité du pic et cette diminution atteint un palier à 97 % pour une concentration en COD  $\geq 9 \text{ mg.L}^{-1}$ .



**Figure 11 : Influence de la présence du mélange AH+AF sur le dosage de l'As(III) par SW-CSV**

Ces résultats sont en accord avec ceux de Sun *et al.* (1997) et de Barra & dos Santos (2001). En effet, ces auteurs observent une diminution de l'intensité du pic d'As(III) avec l'augmentation de la concentration en acides fulviques et humiques dans l'électrolyte support. Cependant, dans leur étude, la diminution du signal est plus faible comparée à celle obtenue dans notre étude. En effet, ils mettent en évidence respectivement une diminution de 75 % de l'intensité du pic d'As(III) pour une concentration en acide fulvique de  $10 \text{ mg C.L}^{-1}$  et de 25

% pour une même concentration en acide humique mais en utilisant une électrode tournante en carbone vitreux recouverte d'un film d'or comme électrode de travail. Cette diminution de l'intensité du pic en présence de matière organique de type acide humique et acide fulvique peut être expliquée par une adsorption compétitive à la surface de l'électrode entraînant sa saturation et son encrassement (Song & Swain, 2007b).

L'étude des interférences sur les dosages polarographique et spectrométrique met en évidence la nécessité d'utiliser la méthode des ajouts dosés pour la quantification de l'As(III) d'autant plus que la composition de la matrice des échantillons après traitement peut considérablement varier en fonction des conditions expérimentales. Les résultats obtenus en présence de matière organique imposent de reconsidérer le choix des méthodes analytiques utilisées en fonction de la concentration en As(III). En effet, l'utilisation de la méthode par polarographie est limitée par la présence de matière organique et cette méthode est préférentiellement utilisée pour  $[\text{As(III)}] \leq 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Il paraît par conséquent difficile d'effectuer un dosage de l'As(III) en présence de matière organique en raison de la forte diminution de la hauteur du pic polarographique. Les méthodes analytiques choisies pour le dosage de l'As(III) en fonction des conditions de matrice et de la concentration en As(III) sont répertoriées Tableau 16.

**Tableau 16 : Méthodes analytiques choisies pour le dosage de l'As(III) en fonction des conditions de matrice et de la concentration en As(III)**

Concentration en As(III)	Conditions de matrice	
	Absence de matière organique	Présence de matière organique
$[\text{As(III)}] \leq 2 \mu\text{g.L}^{-1}$	SW-CSV	HG-AAS
$[\text{As(III)}] > 2 \mu\text{g.L}^{-1}$	HG-AAS	HG-AAS

## **IV Etude de la conservation des échantillons**

### **IV.1 Problématique de la conservation des échantillons**

L'analyse quantitative de la spéciation de l'arsenic nécessite de porter une attention particulière à la conservation des échantillons. La distribution des espèces inorganiques, As(III) et As(V), dans un échantillon d'eau naturelle non traité, c'est-à-dire non stabilisé ou acidifié en vue de conserver la spéciation, subit des changements au cours du temps. Ces changements dépendent de la matrice de l'échantillon (Gallagher *et al.*, 2004) et de nombreux

autres facteurs tels que la température de stockage, la présence de lumière, les matériaux des flacons de stockage.

La concentration en arsenic total reste relativement stable au cours du temps dans des échantillons naturels réfrigérés ( $T = 5^{\circ}\text{C}$ ) (Hall *et al.*, 1999). Cependant, en présence de fortes concentrations en fer ou en manganèse (cas des effluents miniers acides) et en présence d'oxygène, l'As(III) et l'As(V) coprécipitent ou s'adsorbent sur les oxyhydroxydes de fer (Gallagher *et al.*, 2004 ; Samanta & Clifford, 2005 ; Kim *et al.*, 2007b) ou de manganèse (Bednar *et al.*, 2002). Ils sont donc éliminés par filtration (Gallagher *et al.*, 2004).

Au contraire, la distribution de l'As(III) et de l'As(V) dans un échantillon évolue au cours du temps et plusieurs facteurs sont responsables de l'oxydation de l'As(III) en As(V) : les conditions oxydo-réductrices, le pH, la présence d'éléments métalliques tels que le fer et le manganèse combinée à la présence de lumière (Hug *et al.*, 2001 ; Mc Cleskey *et al.*, 2004 ; Samanta & Clifford, 2005) et à la température (Hall *et al.*, 1999 ; Daus *et al.*, 2002 ; Gallagher *et al.*, 2004), l'activité microbiologique et la nature de la matière organique (Samanta & Clifford, 2005).

De ce fait, de nombreux auteurs ont mis en place des protocoles de conservation permettant d'éviter l'oxydation de l'As(III) en As(V) au cours du temps.

## **IV.2 Facteurs influençant la conservation de la spéciation de l'arsenic**

### **IV.2.1 Les matériaux des flacons de stockage**

L'adsorption de l'arsenic inorganique sur les parois des flacons de stockage peut influencer sa conservation. Huang & Ilgen (2004) comparent plusieurs types de matériaux : le polyéthylène haute densité, le polypropylène, le verre, le Téflon<sup>®</sup> FEP et PFA et le polycarbonate. Leurs résultats, confirmés par ceux d'Oliveira *et al.* (2006), mettent en évidence une adsorption négligeable de l'arsenic inorganique sur ces matériaux. Dans notre étude, les échantillons sont conservés dans des flacons en polyéthylène haute densité translucide.

### **IV.2.2 La température de stockage**

L'influence de la température de stockage des échantillons sur la conservation de la distribution des espèces arsénisées a été largement étudiée. Trois méthodes de conservation ont été testées : la congélation, la réfrigération et la conservation à température ambiante. Le Tableau 17 présente l'influence de ces différentes températures de conservation sur la modification de la spéciation de l'arsenic.

**Tableau 17 : Avantages et inconvénients des différentes températures de stockage des échantillons**

Méthodes de conservation	Avantages et Inconvénients	Références
Congélation (T = -18 °C)	Oxydation de l'As(III) en As(V) favorisée suite à l'oxydation du Fe(II) même pour des échantillons stabilisés avec l'EDTA	Lindemann <i>et al.</i> (2000) Daus <i>et al.</i> (2002) Oliveira <i>et al.</i> (2006)
Température ambiante	<p>Dans des échantillons naturels non traités, oxydation de l'As(III) en As(V) à partir du sixième jour de stockage</p> <p>Stabilisation des concentrations en As(III) et As(V) pendant 15 jours suite à l'acidification avec HNO<sub>3</sub> 0,1 %</p> <p>A partir du 15<sup>ème</sup> jour, oxydation plus rapide de l'As(III) en As(V) pour une acidification avec HCl 0,1 %</p> <p style="text-align: center;">[Fe] = 300 µg.L<sup>-1</sup></p>	Hall <i>et al.</i> (1999)
	En présence de fer, oxydation totale d'As(III) en As(V) pour des échantillons non traités	Gallagher <i>et al.</i> (2004)
Réfrigération (T = 4-6 °C)	<p>Dans des échantillons naturels non traités, diminution des concentrations en As(III) et As(V) à partir du trentième jour de stockage</p> <p>Stabilisation des concentrations en As(III) et As(V) pendant 60 jours suite à une acidification avec HNO<sub>3</sub> 0,1 %</p> <p>A partir du 30<sup>ème</sup> jour, légère oxydation de l'As(III) en As(V) pour acidification avec HCl 0,1 %</p> <p style="text-align: center;">[Fe] = 300 µg.L<sup>-1</sup></p>	Hall <i>et al.</i> (1999)
	En présence de fer, oxydation plus lente de l'As(III) en As(V) pour des échantillons non traités	Gallagher <i>et al.</i> (2004)

La réfrigération des échantillons semble être la seule méthode de conservation permettant de préserver efficacement la spéciation de l'arsenic au cours du temps. En effet, que ce soit pour des échantillons non traités ou pour des échantillons acidifiés, elle permet de ralentir l'oxydation de l'As(III) en As(V), par comparaison avec les échantillons conservés à température ambiante. Au contraire, la congélation ne permet pas de conserver cette spéciation même pour des échantillons traités.

La présence de fortes concentrations en fer dans l'échantillon (cas de notre étude), combinée à l'action de la lumière et à la température nécessite d'adapter le protocole de conservation utilisé. Néanmoins, les résultats présentés Tableau 17 sont si explicites que les échantillons sont conservés à 4°C.

#### **IV.2.3 La présence de lumière**

Bednar *et al.* (2002) étudient l'influence de la lumière sur la conservation des espèces arséniées dans un échantillon traité ou non, en présence ou en absence de fer. En absence de fer, les résultats obtenus mettent en évidence une distribution des espèces arséniées non influencée par la présence de lumière sauf pour un échantillon acidifié avec HNO<sub>3</sub>. Dans ce cas, la présence de lumière accélère l'oxydation de l'As(III) en As(V) en raison de la réduction des ions nitrate en nitrite (Sharpless & Linden, 2001). En présence de 1 mg.L<sup>-1</sup> de Fe(III), l'exposition des échantillons à la lumière ambiante entraîne une oxydation de l'As(III) en As(V) dès les premières heures de stockage. L'absence de lumière permet au contraire de maintenir la spéciation de l'arsenic sur un plus long terme, cette conservation de la spéciation dépendant également de l'agent de conservation utilisé. Ces résultats sont confirmés par McCleskey *et al.* (2004) dans leur étude de la stabilité de l'As(III) et de l'As(V) dans des échantillons d'eau reconstituée dopée en Fe(III). Ils montrent que le taux d'oxydation de l'As(III) augmente en présence de lumière.

Ces résultats sont donc en accord avec l'hypothèse selon laquelle les ions ferriques participent à l'oxydation de l'As(III) en As(V) (Daus *et al.*, 2002). Cette participation est accrue en présence de lumière (Emett & Khoe, 2001) car le fer joue le rôle de photocatalyseur au cours de l'oxydation de l'As(III) en As(V) (Hug *et al.*, 2001). La décomposition photochimique des complexes formés à partir du fer ferrique (Fe(III)OH<sup>2+</sup>, Fe(III)CitOH<sup>-</sup> et Fe(III)Cl<sup>2+</sup>) conduit à la formation d'oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, •OH, O<sub>2</sub>•...) capables d'oxyder l'As(III) en As(V) en passant par un intermédiaire l'As(IV). L'As(IV) réagit alors avec le Fe(III) et il est oxydé en As(V) alors que le Fe(III) est réduit en Fe(II).

Les procédés utilisés pour l'élimination de l'arsenic font intervenir les ions  $\text{Fe}^{3+}$  comme espèce coagulante. Les échantillons vont donc contenir des concentrations en Fe(III) non négligeables après traitement. Il est donc nécessaire de conserver les échantillons à l'obscurité.

#### IV.2.4 La filtration des échantillons

Les microorganismes présents dans les eaux naturelles peuvent être à l'origine de la réduction ou de l'oxydation de l'arsenic dissous pour une large gamme de température, de pH et pour différentes compositions de matrices (Mc Cleskey *et al.*, 2004). Ces auteurs préconisent de filtrer les échantillons de manière à éliminer les matières colloïdales et les microorganismes susceptibles d'affecter la spéciation de l'arsenic. Leur résultat concernant la filtration de trois échantillons d'eau naturelle sur des filtres de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  ou 0,1  $\mu\text{m}$  sont similaires. Le diamètre des pores du filtre n'a donc aucune influence sur la distribution de l'arsenic.

Cependant, la filtration des échantillons ne permet pas d'inhiber complètement la croissance algale ni de conserver les concentrations en As(III) et en As(V) en raison de la formation de précipités d'hydroxydes de fer contribuant à l'élimination de l'As(V) par adsorption. Une acidification de l'échantillon est donc nécessaire (Mc Cleskey *et al.*, 2004).

#### IV.2.5 Les différents agents de conservation

L'optimisation des conditions de stockage et de filtration permet seulement d'améliorer la conservation de la spéciation mais ne la garantit pas. En effet, des réactions de réduction ou d'oxydation dues à l'activité microbiologique peuvent encore intervenir (Hall *et al.*, 1999 ; Gihring *et al.*, 2001 ; Bednar *et al.*, 2002). La présence d'espèces ferriques et/ou ferreuses et leur précipitation en fonction des conditions du milieu conduisent également à une diminution des concentrations en As(III) et en As(V) après leur coprécipitation ou adsorption sur ces précipités (Samanta & Clifford, 2005). Ces mêmes espèces du fer peuvent également entraîner l'oxydation de l'As(III) sous certaines conditions (Bednar *et al.*, 2002 ; Samanta & Clifford, 2005). Il est par conséquent indispensable d'inhiber la précipitation des espèces du fer et de limiter l'activité microbiologique.

Certains auteurs préconisent l'acidification des échantillons avec divers agents stabilisants tels que HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permettant non seulement de réduire l'activité des microorganismes mais aussi de limiter la précipitation des oxyhydroxydes de fer (Tableau 20). D'autres auteurs testent l'efficacité de l'EDTA comme agent stabilisant des échantillons

(Tableau 18). En conditions anoxiques, la présence de fer et de manganèse peut affecter la spéciation de l'arsenic par adsorption à la surface des précipités d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Bednar *et al.*, 2002). L'utilisation d'EDTA permet d'inhiber la formation de ces précipités par complexation des espèces du fer. Cet agent permet donc de simultanément empêcher les réactions d'oxydation de l'As(III) et de coprécipitation et d'adsorption de l'As(V).

**Tableau 18 : Avantages et inconvénients de l'utilisation d'EDTA pour la conservation des espèces arsénées dans les échantillons reconstitués ou naturels**

Concentration en EDTA (g.L <sup>-1</sup> )	Avantages et Inconvénients	Références
9,3	Augmentation de la concentration en As(V) au détriment de la concentration en As(III) dès les deux premiers jours de stockage	Oliveira <i>et al.</i> (2006)
0,5	Diminution de la concentration en As(III) dès 2 h de stockage en présence de Fe(III) (pH = 8,0)	Gallagher <i>et al.</i> (2001)
0,5	Absence de Fe(III) : conservation de la spéciation pendant 120 h 1 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> : conservation de la spéciation pendant 14 jours Aucun effet de la présence de lumière	Bednar <i>et al.</i> (2002)
0,5	T ambiante + absence de fer et de lumière : oxydation de l'As(III) en As(V) au bout de 24 h de stockage	Samanta & Clifford (2005)

D'autres auteurs combinent une acidification des échantillons à l'ajout d'EDTA pour combiner la complexation du fer à une acidification pour réduire l'activité des microorganismes (Tableau 19).

**Tableau 19 : Avantages et inconvénients du couplage EDTA/Acide acétique pour la conservation des espèces arsénées dans les échantillons reconstitués ou naturels**

Concentrations en réactifs	Avantages et Inconvénients	Références
EDTA 500 mg.L <sup>-1</sup> *CH <sub>3</sub> COOH 8,7 mol.L <sup>-1</sup>	T ambiante + 7 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> : concentrations en As(III) et As(V) stables pendant 10 jours	Gallagher <i>et al.</i> (2001)
EDTA 500 mg.L <sup>-1</sup> *CH <sub>3</sub> COOH 8,7 mol.L <sup>-1</sup>	Pas de coprécipitation entre Fe et As + stabilisation de la distribution de l'As(III) et de l'As(V)	Gallagher <i>et al.</i> (2004)
EDTA 9,3 g.L <sup>-1</sup> , CH <sub>3</sub> COOH 87 mmol.L <sup>-1</sup>	1 <sup>ère</sup> heure de stockage : oxydation de l'As(III) en As(V)	Oliveira <i>et al.</i> (2006)
EDTA 500 mg.L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH 87 mmol.L <sup>-1</sup>	T ambiante + 3 mg Fe(II).L <sup>-1</sup> + absence de lumière : concentrations en As(III) et As(V) stables pendant 28 jours	Samanta & Clifford (2005)
EDTA 4,5 et 9,3 mg.L <sup>-1</sup> HCl 0,018 mol.L <sup>-1</sup>	Oxydation de l'As(III) en As(V) dès les premières heures de stockage	Oliveira <i>et al.</i> (2006)

\* CH<sub>3</sub>COOH 8,7 mol.L<sup>-1</sup> utilisé pour acidifier l'échantillon à 3,2 ≤ pH ≤ 3,5

**Tableau 20: Différents agents stabilisants utilisés pour la conservation des espèces arséniées dans les échantillons d'eaux reconstituées ou naturelles**

Agents de conservation	Avantages et Inconvénients	Références
HCl	<b>HCl 0,1 %</b> + 300 µg Fe.L <sup>-1</sup> : oxydation de l'As(III) en As(V) à partir du 30 <sup>ème</sup> jour de stockage	Hall <i>et al.</i> (1999)
	<b>HCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b> + 200 et 2000 µg Fe(II).L <sup>-1</sup> + T ambiante: stabilisation de la concentration en As(III) pendant 24 h 9 jours de stockage : As(III) complètement oxydé en As(V)	Daus <i>et al.</i> (2002)
	<b>HCl 0,06 mol.L<sup>-1</sup></b> + absence de Fe(III) : oxydation de l'As(III) en As(V) 1 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> : oxydation plus rapide	Bednar <i>et al.</i> (2002)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> + T ambiante + absence ou présence de fer + absence de lumière : concentrations en As(III) et As(V) stables pendant 7 jours	Samanta & Clifford (2005)
	<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,01 mol.L<sup>-1</sup></b> + 200 et 2000 µg Fe(II).L <sup>-1</sup> + T ambiante : concentrations en As(III) stables pendant 9 jours	Daus <i>et al.</i> (2006)
Acide acétique	<b>CH<sub>3</sub>COOH 0,09 mol.L<sup>-1</sup></b> : pas de coprécipitation entre Fe et As - oxydation de l'As(III) dans certains échantillons	Gallagher <i>et al.</i> (2004)
	<b>CH<sub>3</sub>COOH 1 mol.L<sup>-1</sup></b> + 200 et 2000 µg Fe(II).L <sup>-1</sup> + T ambiante : concentrations en As(III) stables pendant 24 h 9 jours de stockage : diminution de 80 % de la concentration en As(III)	Daus <i>et al.</i> (2002)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> + T ambiante + présence de fer + absence de lumière: concentrations en As(III) et As(V) stables pendant 28 jours	Samanta & Clifford (2005)
	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> + absence de Fe(III) : conservation de la distribution en As(III) et As(V) pendant 100 h 1 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> : légère oxydation de l'As (III) en As (V) – Aucune influence de la lumière	Bednar <i>et al.</i> (2002)
HNO <sub>3</sub>	<b>HNO<sub>3</sub></b> + présence de lumière : oxydation de l'As(III) en As(V)	
	<b>HNO<sub>3</sub></b> + absence de lumière : conservation de la spéciation pendant 120 h	Bednar <i>et al.</i> (2002)
	1 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> + absence de lumière : conservation de la spéciation pendant 14 jours 1 mg Fe(III).L <sup>-1</sup> + présence de lumière : oxydation instantanée de l'As(III) en As(V)	

En raison des discordances au niveau des résultats des différents auteurs et de l'important effet de la matrice de l'échantillon, il n'a pas été possible de définir, suite à cette étude bibliographique, le meilleur agent de conservation à utiliser. Une étude expérimentale plus approfondie, fonction de la matrice de nos échantillons s'avère indispensable. L'analyse de l'As(III) et de l'As(V) nécessite donc de valider au préalable un protocole de conservation permettant d'assurer la stabilité des échantillons.

### **IV.3 Mise en place de protocoles de conservation des échantillons**

#### **IV.3.1 Conservation de la spéciation de l'arsenic**

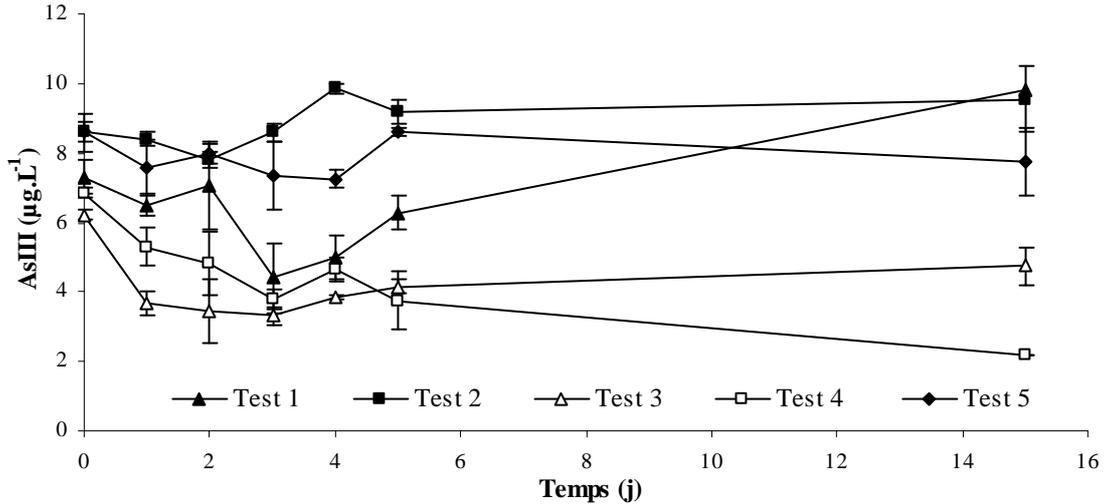
La synthèse bibliographique (paragraphe IV.2) a permis de définir les paramètres nécessaires à la conservation de la spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eaux naturelles ou reconstituées. Ainsi, les échantillons seront systématiquement filtrés sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$  et stockés à l'obscurité à 4°C dans des flacons en polyéthylène. La présence de Fe(II) et/ou Fe(III) impose une stabilisation et une acidification, indispensables pour prévenir toute réaction d'oxydation ou d'adsorption de l'arsenic sur les formes particulières. Le Tableau 21 présente les différents protocoles de conservation mis en application.

**Tableau 21 : Protocoles de conservation testés pour assurer la stabilisation de la spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau reconstituée dopée**

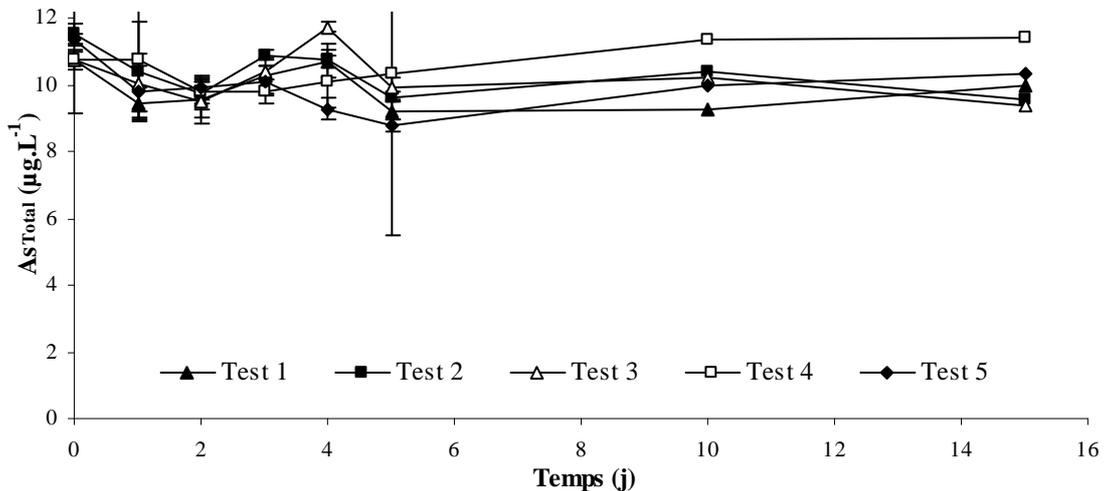
<b>Série</b>	<b>Protocoles de conservation</b>
Test 1	Aucun agent de conservation
Test 2	Aucun agent de conservation – Absence de fer
Test 3	Acidification HCl 2 M (1 % v/v)
Test 4	Acidification H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 M (1 % v/v)
Test 5	Stabilisation EDTA 500 mg.L <sup>-1</sup> et acidification à pH 3,3 / 3,5 avec acide acétique 8,7 M

Les essais sont réalisés sur une eau reconstituée dopée avec 10  $\mu\text{g As}_{\text{Total}}\cdot\text{L}^{-1}$  (ratio As(III)/As(V) = 4) et 150  $\mu\text{g Fe}_{\text{Total}}\cdot\text{L}^{-1}$  (ratio Fe(III)/Fe(II) = 4) (excepté Test 2). Le suivi des concentrations en As<sub>total</sub> et en As(III) est réalisé sur 15 jours. Les concentrations en As(III) et As<sub>Total</sub> sont respectivement quantifiées par HG-AAS (paragraphe II.5.1) et GF-AAS (Annexe 4).

Les évolutions des concentrations en As(III) et As<sub>Total</sub> au cours du temps sont présentées respectivement Figure 12 et Figure 13.



**Figure 12 : Evolution de la concentration en As(III) dans un échantillon d'eau reconstituée dopé avec 150 µg Fe<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> (excepté Test 2)**



**Figure 13 : Evolution de la concentration en As<sub>Total</sub> dans un échantillon d'eau reconstituée dopée avec 150 µg Fe<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> (excepté Test 2)**

Les résultats obtenus mettent en évidence l'importance d'adapter le protocole de conservation à la matrice. En effet, la concentration en As(III) évolue au cours du temps dans les échantillons non traités (Tests 1 et 2) (Figure 12). Cette concentration est stable pendant 2 jours en présence ou en absence de fer. Puis la présence de fer entraîne une diminution de la concentration en As(III), au profit de la concentration en As(V), la concentration en As<sub>Total</sub> restant stable au cours du temps (Test 1). En revanche, en absence de fer, le phénomène inverse se produit et la concentration en As(III) augmente à partir du 3<sup>ème</sup> jour de stockage. Des résultats similaires ont été obtenus par Bednar *et al.* (2002). L'oxydation de l'As(III) en As(V) en absence de lumière, dans les échantillons non traités d'eau synthétique (pH = 8,4), est due à la présence de Fe(II) (Samanta & Clifford, 2005). En effet, sans agent de

conservation, les espèces intermédiaires oxydantes formés lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) entraîne l'oxydation de l'As(III) en As(V) (Roberts *et al.*, 2004). En absence de fer, les conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction sont favorables à une oxydation de l'As(III) en As(V) (Samanta & Clifford, 2005).

Seule la stabilisation des échantillons avec l'EDTA à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  suivie d'une acidification avec l'acide acétique afin d'obtenir  $3,3 < \text{pH} < 3,5$  permet d'assurer la conservation des échantillons sur 15 jours (Test 5). L'utilisation de l'acide chlorhydrique ( $C = 2 \text{ M}$ , 1 % v/v) entraîne une diminution de la concentration en As(III) de plus de 40 % dès le premier jour de stockage, puis cette concentration se stabilise (Test 3). Une oxydation complète de l'As(III) en As(V) a également été observée par Daus *et al.* (2002) dans des échantillons artificiels conservés avec HCl après 9 jours de stockage alors que Mc Cleskey *et al.* (2004) préconisent l'utilisation de HCl combinée à la réfrigération et au maintien à l'obscurité pour conserver des échantillons naturels. La conservation des échantillons avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a également été testée (Test 4). Les résultats obtenus mettent en évidence une oxydation progressive de l'As(III) en As(V), une diminution de 70 % de la concentration initiale étant observée après les 15 jours de stockage à l'obscurité, à  $4^\circ\text{C}$ . L'acide phosphorique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ne paraît donc pas être efficace pour conserver les échantillons dans le temps contrairement à ce qu'avaient montré les travaux de Daus *et al.* (2002). Ces auteurs mettent en évidence une augmentation des pertes en As(III) et As(V) avec l'abaissement de la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $0,1 < [\text{H}_3\text{PO}_4] < 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), résultant de la précipitation d'hydroxydes de fer aux pH plus élevés. Ainsi, les discordances dans les résultats obtenus ne sont pas imputables à la concentration en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans l'échantillon. Elles peuvent par contre éventuellement être dues aux concentrations initiales en arsenic et en fer. En effet, Samanta & Clifford (2005) réalisent leur étude avec des concentrations initiales en arsenic (mélange As(III) + As(V)) de  $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ , valeurs identiques à celles de notre étude. Ils observent une oxydation progressive de l'As(III) en As(V) à partir du 3<sup>ème</sup> jour de stockage dans des échantillons d'eau souterraine reconstituée dopée avec  $3 \text{ mg Fe(II).L}^{-1}$  et conservés à l'obscurité à température ambiante. On peut donc supposer que les discordances dans les résultats obtenus sont liées à la concentration initiale en Fe(II).

Les variations des concentrations en  $\text{As}_{\text{total}}$  au cours des 15 jours de stockage ne sont pas significatives (Figure 13). Même en absence d'agent de conservation et en présence de fer, ces concentrations sont comprises entre  $\pm 15 \%$  de la valeur initiale. Aucune précipitation d'hydroxydes de fer n'est observable après filtration : soit les conditions expérimentales ne permettent pas la précipitation des hydroxydes de fer, soit le protocole de conservation,

filtration des échantillons + stockage + conservation à l'obscurité à 4°C, inhibe cette précipitation d'hydroxydes de fer et donc l'élimination des espèces arséniées suite à des réactions de coprécipitation et/ou d'adsorption. Cependant, elle n'est pas suffisante pour assurer la stabilité de l'As(III) et de l'As(V) dans l'échantillon.

La conservation des échantillons par stabilisation avec l'EDTA ( $C = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) suivie d'une acidification avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$  8,7 M ( $3,3 < \text{pH} < 3,5$ ) a donc été choisie. Ces agents de conservation permettent en effet d'assurer la conservation des espèces arséniées durant l'étude, comme dans les travaux de Samanta et Clifford (2005) et de Gallagher *et al.* (2001 et 2004). Les concentrations en As(III) et  $\text{As}_{\text{Total}}$  sont quantifiées dans les 5 jours suivant la manipulation.

Une fois l'agent de conservation choisi, une étude a été réalisée en présence de matière organique pour évaluer la conservation de la spéciation de l'arsenic dans les conditions de matrice suivantes :  $10 \text{ } \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$  (ratio As(III)/As(V) = 4),  $150 \text{ } \mu\text{g Fe}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$  (ratio Fe(III)/Fe(II) = 4) et  $\text{COD} = 10 \text{ mg C.L}^{-1}$  (sous forme du mélange AH+AF ou d'AF seuls). Les échantillons sont alors stabilisés avec l'EDTA ( $C = 500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et acidifiés avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$  8,7 M ( $3,3 < \text{pH} < 3,5$ ). Le suivi des concentrations en  $\text{As}_{\text{total}}$  et As(III) est réalisé sur 15 jours.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'efficacité de cet agent de conservation pour stabiliser la spéciation de l'arsenic même en présence de matière organique. Les concentrations résiduelles en As(III) et  $\text{As}_{\text{Total}}$  sont en effet égales à la concentration initiale à  $\pm 5 \%$ .

#### **IV.3.2 Conservation de la spéciation du fer**

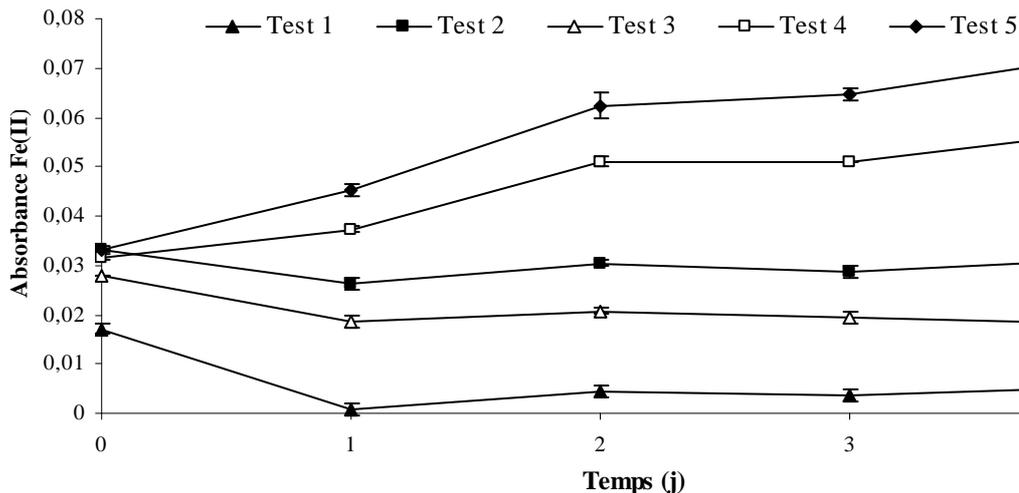
L'objectif de ce travail de thèse étant d'étudier l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation à l'aide de fer, nous nous sommes intéressés aux concentrations résiduelles en Fe(III) et Fe(II) après traitement, la concentration maximale admissible en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  en sortie de station de traitement étant de  $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Les dosages du Fe(II) et du  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  ont été réalisés par la méthode spectrométrique présentée en Annexe 3. Cependant, l'oxydation rapide du Fe(II) en Fe(III) en présence d'oxygène dissous nécessite la mise en place d'un protocole de conservation adapté. Le Tableau 22 présente les différents protocoles de conservation testés sur l'eau reconstituée dopée avec  $10 \text{ } \mu\text{g As}_{\text{total}}.\text{L}^{-1}$  (ratio

As(III)/As(V) = 4) et  $150 \mu\text{g Fe}_{\text{Total}} \cdot \text{L}^{-1}$  (ratio Fe(III)/Fe(II) = 4). Les échantillons sont stockés à  $4^\circ\text{C}$  à l'obscurité et le suivi des concentrations en Fe(II) et en Fe(III) est réalisé sur 4 jours.

**Tableau 22 : Protocoles de conservation testés pour assurer la stabilisation de la spéciation du fer dans les échantillons d'eau reconstituée dopée**

Série	Protocoles de conservation
Test 1	Aucun agent de conservation
Test 2	Acidification HCl 2 M (1 % v/v)
Test 3	Acidification $\text{H}_3\text{PO}_4$ 1 M (1 % v/v)
Test 4	Ajout de la quantité de phénanthroline nécessaire pour le dosage
Test 5	Conditions du dosage spectrométrique du Fe(II) – Ajout des volumes adéquats de tampon ammoniacal et de phénanthroline

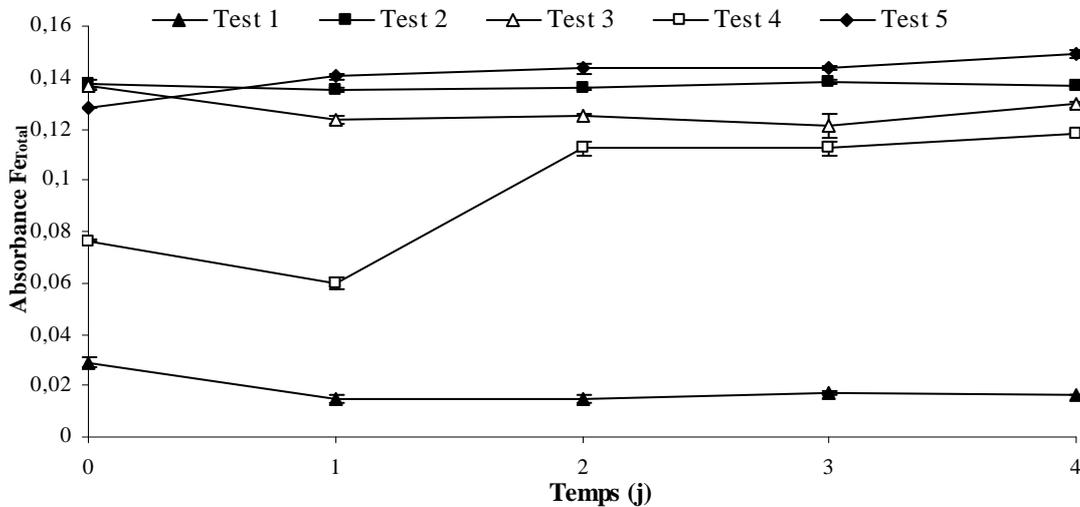
Les Figure 14 et Figure 15 présentent respectivement l'évolution de l'absorbance du complexe Fe(II) – phénanthroline et  $\text{Fe}_{\text{total}}$  – phénanthroline au cours du temps. Les résultats obtenus mettent en évidence la nécessité d'ajouter aux échantillons des agents de conservation. En effet, une diminution de l'absorbance des complexes Fe(II) – phénanthroline et  $\text{Fe}_{\text{total}}$  – phénanthroline de respectivement 90 % et 50 % est observée après 1 jour de stockage sans conservateur (Test 1). L'ajout des réactifs nécessaires au dosage spectrométrique ne permet pas de stabiliser les espèces inorganiques du fer, tout comme l'acidification avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M (1 % v/v) (Tests 3, 4 et 5)



**Figure 14 : Evolution de l'absorbance du complexe Fe(II) – phénanthroline au cours du temps (Trajet optique 1 cm)**

Seule l'acidification avec HCl 2 M (1 % v/v) permet de stabiliser ces espèces avec une diminution de l'absorbance inférieure à 1 % et à 10 % respectivement pour les complexes  $\text{Fe}_{\text{total}}$  - phénanthroline et Fe(II) - phénanthroline après 4 jours de stockage (Test 2).

Ainsi, en vue d'assurer la stabilité de la spéciation du fer, le protocole de conservation appliqué est l'acidification avec HCl 2 M (1 % v/v) sur des échantillons non filtrés, stockés à l'obscurité à 4°C. Les concentrations en Fe(II) et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  sont le plus souvent déterminées le jour de la manipulation.



**Figure 15 : Evolution de l'absorbance du complexe  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  - phénanthroline au cours du temps (Trajet optique 1 cm)**

La présence de matière organique (10 mg C.L<sup>-1</sup>) n'influe pas sur la spéciation et les concentration en Fe(II) et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  pour des échantillons d'eau reconstituée dopée avec 10 µg  $\text{As}_{\text{total}}\cdot\text{L}^{-1}$  (ratio As(III)/As(V) = 4) et 150 µg  $\text{Fe}_{\text{Total}}\cdot\text{L}^{-1}$  (ratio Fe(III)/Fe(II) = 4), stabilisés avec HCl 2 M (1 % v/v). Le suivi a également été réalisé sur 4 jours.

Le Tableau 23 présente les protocoles de conservation appliqués au dosage de l'arsenic et du fer dans les échantillons.

**Tableau 23 : Protocoles de conservation appliqués aux dosages de l'arsenic et du fer après traitement par coagulation floculation**

	Dosage As(III) / AsTotal	Dosage Fe(II) / FeTotal
Protocoles	Filtration sur filtre de porosité 0,45 µm Stabilisation avec EDTA (500 mg.L <sup>-1</sup> ) et acidification à pH = 3,3 - 3,5 avec CH <sub>3</sub> COOH 8,7 M Stockage T = 4°C	Pas de filtration Acidification avec HCl 2 M (1 % v/v) Stockage T = 4°C
Conservation	5 jours	4 jours

**PARTIE II :**  
**OPTIMISATION DE L'ELIMINATION DE L'ARSENIC**  
**PAR COAGULATION FLOCCULATION ET**  
**ELECTROCOAGULATION**

---



## **PARTIE II : OPTIMISATION DE L'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC PAR COAGULATION FLOCCULATION ET ÉLECTROCOAGULATION**

Une brève synthèse bibliographique des différents traitements appliqués à l'élimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine permet de justifier le choix d'optimiser un procédé chimique déjà existant, la coagulation floculation, et de développer un procédé électrochimique, l'électrocoagulation. L'optimisation des paramètres influant principalement sur l'élimination est donc réalisée en gardant comme principaux objectifs d'éviter une étape spécifique d'oxydation de l'As(III) en As(V) et de respecter les autres paramètres de potabilisation tels que les résiduels en turbidité et  $Fe_{Total}$ .

### **I L'élimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine**

Depuis 2003, la mise en place de la nouvelle réglementation française sur la concentration maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine a nécessité d'adapter les procédés de traitement déjà optimisés et d'en développer de plus performants. Cependant, le choix du procédé de traitement le plus adapté dépend de nombreux facteurs tels que la concentration initiale et la spéciation de l'arsenic, la présence d'autres espèces chimiques, les coûts d'investissement et de fonctionnement, la localisation, les procédés de traitement existants et leur performance au regard de l'élimination de l'arsenic (Chen *et al.*, 1999 ; Mondal *et al.*, 2006).

#### **I.1 Les procédés d'élimination de l'arsenic**

Parmi les techniques d'élimination de l'arsenic dans les eaux, les plus connues sont l'adsorption, les résines échangeuses d'ions, la précipitation et la coagulation floculation, les techniques membranaires et l'électrodialyse (Tableau 24).

L'élimination de l'arsenic par adsorption a largement été étudiée comme le montre la revue bibliographique de Mohan & Pittman (2007) et fait toujours l'objet de recherches récentes. Ce procédé de traitement permet l'élimination de l'arsenic dissous par concentration et accumulation à la surface de l'adsorbant (Choong *et al.*, 2007). Selon Mondal *et al* (2006), l'efficacité de ce procédé dépend de la surface spécifique de l'adsorbant et du pH de la

solution. Les adsorbants les plus couramment utilisés sont l'alumine activée, le charbon actif, les oxydes de fer et de manganèse ou les composés mixtes de type sable recouvert d'oxydes de fer et de manganèse.

L'alumine activée ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) permet d'obtenir des rendements d'élimination de l'As(V) et de l'As(III) supérieurs à 95 % mais dans des conditions de pH particulières. L'élimination de l'As(III) est favorisée pour  $6 \leq \text{pH} \leq 8$  avec une adsorption maximale pour  $\text{pH} = 7,6$  (Singh & Pant, 2004) alors que l'élimination de l'As(V) nécessite un pH inférieur à 7 (Su *et al.*, 2008). Un tel pH favorise la présence de sites de surface positifs sur l'alumine activée permettant un rendement optimal d'élimination de l'As(V) mais également une diminution de la compétition des ions  $\text{OH}^-$  (Chwirka *et al.*, 2000). De nombreux ions entrent en compétition avec l'adsorption de l'As(V) à la surface de ce support. Chwirka *et al.* (2000) proposent un ordre de sélectivité pour l'adsorption sur les sites spécifiques (US-EPA, 2003) :  $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_3\text{SiO}_4^- > \text{F}^- > \text{TOC} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ .

Les adsorbants à base de Fe(III) tels que les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer sont les plus utilisés en raison de leur grande efficacité, de leur faible coût et de leur simplicité d'utilisation (Bissen & Frimmel, 2003 ; Mohan & Pittman, 2007). Il existe un grand nombre d'oxydes de fer mais seulement certains, en raison de leur surface spécifique élevée, permettent un traitement efficace de l'arsenic : c'est le cas des hydroxydes de fer amorphes (Lenoble *et al.*, 2002). Ces hydroxydes de fer amorphes se cristallisent pour former entre autres la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la ferrihydrite ( $5 \text{ Fe}_2\text{O}_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ ). L'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) à la surface de la ferrihydrite a été étudiée par Raven *et al.* (1998). Ils montrent l'influence du pH sur l'adsorption. L'élimination de l'As(V) est favorisée à  $\text{pH} < 7,5$  et l'élimination de l'As(III) à  $\text{pH} > 7,5$ . Pour des valeurs de pH extrêmes, la faible adsorption des espèces est due à une augmentation de la solubilité de la ferrihydrite. Des résultats similaires sont obtenus par Lenoble *et al.* (2002) lors de l'étude de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur la goethite. La présence d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  influence l'adsorption de l'As(V) et de l'As(III) sur ces oxydes de fer (Meng *et al.*, 2002 ; Stachowicz *et al.*, 2008).

D'autres adsorbants tels que le charbon actif, le fer à la valence 0, les oxydes de manganèse, les composés mixtes (sable recouvert d'oxyde de fer ou de manganèse) peuvent également être utilisés (Tableau 24). Les pourcentages d'abattement de l'As(III) par adsorption sur charbon actif sont faibles et dépendent du pH. Un abattement de 35 % est obtenu pour  $\text{pH} = 7$  et  $[\text{As(III)}] = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  (Wu *et al.*, 2008). Ce procédé est préféré pour l'élimination des molécules organiques, cependant son efficacité peut être considérablement augmentée par un

prétraitement préalable du charbon avec le fer. Le charbon actif est alors recouvert d'une fine couche d'oxyde de fer facilitant l'adsorption de l'arsenic (Chen *et al.*, 2007b).

L'élimination de l'arsenic par adsorption a fait l'objet de nombreuses études. Les résultats obtenus mettent en évidence le caractère promoteur des oxydes de fer. Cependant, l'élimination préférentielle de l'As(V) impose une étape d'oxydation. Ces procédés de traitement posent également le problème du traitement des éluats de régénération fortement chargés en arsenic.

L'efficacité des résines échangeuses d'ions pour l'élimination de l'arsenic est connue depuis longtemps (Chwirka *et al.*, 2000). Cette technique très efficace permet d'atteindre une élimination de l'arsenic proche de 100 % dans le cas d'eaux peu minéralisées. Korngold *et al.* (2001) obtiennent des taux d'élimination de plus de 99 % pour une concentration initiale en arsenic de 600  $\mu\text{g.L}^{-1}$ . Cependant, l'efficacité du procédé dépend fortement de la spéciation de l'arsenic, du pH et de la composition de la matrice. A pH neutre, l'As(V) présent sous forme anionique ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  et  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) est fortement éliminé alors que l'élimination de l'As(III) présent sous la forme d'acide arsénieux  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  est faible. Kartinen & Martin (1995) proposent un pH > 7,5 pour une élimination efficace de l'As(V) car la résine échangeuse d'ions présente une meilleure sélectivité pour les ions divalents (Korngold *et al.*, 2001). Cette méthode n'est cependant pas sélective et souffre des interférences dues à la présence d'anions compétiteurs tels que les sulfates, les phosphates, les chlorures, les nitrates, les bicarbonates (Hathaway & Rubel, 1987). Un classement des espèces en fonction de leur affinité pour la résine peut donc être établi (Chwirka *et al.*, 2000 ; Garelick *et al.*, 2005) :  $\text{SO}_4^{2-} > \text{HAsO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{AsO}_4^- >> \text{Si(OH)}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_3$ . La régénération de la résine pose le problème de la production d'effluents fortement chargés en arsenic. Il est d'ailleurs recommandé de le précipiter par la suite avec le chlorure ferrique (Korngold *et al.*, 2001).

L'élimination de l'arsenic par résine échangeuse d'ions présente des inconvénients liés à la spéciation de l'arsenic et à la composition de la matrice de l'échantillon. Ce procédé inefficace pour éliminer l'As(III) impose alors son oxydation préalable en As(V).

L'utilisation de membranes dans les procédés de potabilisation des eaux connaît actuellement un important essor car, contrairement aux techniques classiques de séparation, elles ont l'avantage d'éliminer simultanément une plus large variété de polluants sans ajustement particulier face aux variations de leur concentration dans l'eau brute. De plus, la faible utilisation de réactifs chimiques, leur facilité de mise en œuvre, l'absence de sous-produits de

traitement et leur fiabilité en font des techniques très appréciées. De nombreuses études ont donc été réalisées pour évaluer leur efficacité au regard de l'élimination de l'arsenic. Plusieurs techniques membranaires sont actuellement disponibles : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Leur efficacité ainsi que leur coût de fonctionnement et d'investissement conditionnent le choix de la technique la plus adaptée.

L'étude de Brandhuber & Amy (1998) met en évidence la faible efficacité de l'ultrafiltration pour l'élimination de l'arsenic. Les abattements en As(V) obtenus sont au maximum de 50 % et en As(III) inférieurs à 10 %. Cette différence d'efficacité est due à la charge négative de la membrane d'ultrafiltration. De plus, ces faibles abattements peuvent s'expliquer par la présence des espèces arséniées dans des phases dissoutes plutôt que particulaires ou colloïdales ; seulement 10 à 20 % de l'arsenic total étant présent dans ces phases dans les eaux souterraines. La faible efficacité de ce procédé ainsi que du procédé de microfiltration en tant que processus unique nécessite de leur associer un prétraitement tel qu'une coagulation. L'adaptation d'une telle étape va permettre la coprécipitation et/ou l'adsorption de l'arsenic sur les floes d'hydroxyde métallique, par la suite éliminés par filtration (Chwirka *et al.*, 2000). Les concentrations résiduelles obtenues sont inférieures à  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour une concentration initiale en  $\text{As}_{\text{Total}}$  supérieure à  $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le couplage de la coagulation avec la microfiltration permet donc de respecter la norme de potabilisation.

La nanofiltration et l'osmose inverse présentent une grande efficacité pour l'élimination directe de l'arsenic mais les coûts de fonctionnement et d'investissement sont élevés et les quantités d'eau rejetées sont importantes (Garellick *et al.*, 2005). La nanofiltration permet d'obtenir des abattements en As(V) supérieurs à 95 % et en As(III) entre 10 et 55 % (Brandhuber & Amy, 1998 ; Oh *et al.*, 2000 ; Uddin *et al.*, 2007 ; Xia *et al.*, 2007). Ces auteurs préconisent donc une étape d'oxydation de l'As(III) en As(V). L'osmose inverse permet une élimination complète de l'As(V) et une meilleure élimination de l'As(III) par comparaison avec les membranes de nanofiltration (74 contre 40 %) (Brandhuber & Amy, 1998 ; Kang *et al.*, 2000 ; Walker *et al.*, 2008). Cependant, l'efficacité de ces procédés dépend de nombreux facteurs. Tout d'abord, l'As(V) est mieux éliminé que l'As(III) en raison de la charge de surface négative de la membrane et de la charge négative de l'As(V) en solution, contrairement à l'As(III) qui est neutre (Urase *et al.*, 1998 ; Oh *et al.*, 2000 ; Vrijenhoek & Waypa, 2000 ; Sato *et al.*, 2002 ; Uddin *et al.*, 2007 ; Xia *et al.*, 2007). Par conséquent, le pH, conditionnant la spéciation de l'arsenic, influence également son élimination. Cette élimination est d'autant plus élevée que le pH augmente et plus particulièrement pour l'As(III) (Urase *et al.*, 1998 ; Kang *et al.*, 2000 ; Brandhuber & Amy, 2001 ; Uddin *et al.*,

2007 ; Xia *et al.*, 2007). En effet, cette augmentation du pH conduit à la présence d'espèces arsénées davantage chargées négativement et par conséquent mieux éliminées (Brandhuber & Amy, 2001 ; Uddin *et al.*, 2007) mais aussi à une augmentation de la charge de surface de la membrane qui devient plus négative (Oh *et al.*, 2000 ; Brandhuber & Amy, 2001). Par exemple, Urase *et al.* (1998) montrent que l'élimination de l'As(III) est favorisée suite à l'augmentation du pH de 3 à 10 car dans ces conditions de pH ( $\text{pH} \geq \text{pK}_1 = 9,2$ ), l'As(III) est sous forme anionique. L'influence sur l'élimination de l'As(V) est plus faible, cette espèce étant toujours présente sous forme anionique dans ces conditions de pH. La composition de la matrice de l'échantillon conditionne également l'élimination de l'As(V). La présence de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  diminue l'efficacité du procédé (Brandhuber & Amy, 2001). Les anions divalents sont mieux éliminés que les anions monovalents en raison de leur plus forte répulsion à la surface de la membrane (Vrijenhoek & Waypa, 2000 ; Sato *et al.*, 2002 ; Xia *et al.*, 2007). La présence de Carbone Organique Dissous dans l'eau brute favorise également l'élimination de l'arsenic par filtration (Brandhuber & Amy, 1998 ; Brandhuber & Amy, 2001) en raison probablement du rejet conjoint de l'arsenic et des composés humiques.

L'osmose inverse et la nanofiltration permettent donc une élimination efficace de l'As(V) dans les conditions de pH des eaux naturelles alors que l'élimination de l'As(III) nécessite une oxydation préalable. La micro et ultrafiltration imposent d'associer un traitement complémentaire telle qu'une coagulation floculation. Ces procédés présentent de plus des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés et leur technicité demande un personnel expérimenté.

Les différentes techniques présentées préalablement et dans le Tableau 24 mettent en évidence la plus faible élimination de l'As(III) par comparaison avec l'As(V). Les auteurs préconisent donc d'adapter une étape d'oxydation antérieurement au traitement. Cependant, cette étape va générer un coût plus élevé et/ou une toxicité et un risque sanitaire non négligeable en fonction des caractéristiques de l'eau brute et du type d'oxydant utilisé.

Le procédé de coagulation floculation présente un coût acceptable, une faible technicité pour des abattements en arsenic considérables. Le but de notre étude est par conséquent de l'optimiser pour l'élimination de l'As(V) et de l'As(III) sans étape d'oxydation et en respectant les normes de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Il sera par la suite comparé au procédé d'électrocoagulation, procédé permettant d'éviter l'ajout et le stockage de réactifs chimiques de par la formation de l'espèce coagulante *in situ* par électrodissolution d'anodes métalliques solubles.

**Tableau 24 : Comparatif des différentes techniques de traitement de l'arsenic dans l'eau (source : Michon, 2006)**

Procédé de Traitement	Efficacité		Principales interférences	Respect de la norme (10 µg.L <sup>-1</sup> )	Niveau technique	Rejet	Coût	Observations
	As(III)	As(V)						
<b>Adsorption sélective</b>								
- alumine activée	+ / +++	+++	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , MO	+++	++	++	++ / +++	réajustement nécessaire du pH
- oxydes de fer				OH <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
- oxydes	++	+++ / +++++	OH <sup>-</sup>	++	++	++	++	bonne qualité de l'eau brute requise matériau non régénérable
- (oxy)hydroxyde (GEH)	+++ / +++++	++++	Fe, Mn, OH <sup>-</sup>	++++	++	+	++++	
- dioxydes de manganèse	++ / +++	++ / +++		+++	+++	+++	++	problème d'éluion du manganèse
<b>Précipitation – Co-précipitation</b>								
- sels de fer	++	++++	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , MO	++	++	+++	+++	génère des boues
- sels d'aluminium	0 / +	++	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , MO	+	++	+++	+++	génère des boues, toxicité d'Al
- décarbonatation à la chaux	++ / +++	+++ / +++++	Fe	+++	++ / +++	++++	+++ / +++++	réajustement nécessaire du pH
<b>Techniques membranaires</b>								
- microfiltration	+	++	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0	++++	++++	++++	idéal en complément de l'étape de coagulation floculation classique
- ultrafiltration	+	++		SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	++++	++++	
- nanofiltration	++	+++ / +++++		++ / +++	++++	++++	++++	rendement meilleur si pH élevé (8-10)
- osmose inverse	++ / +++	++++		++++	++++	++++	++++	
<b>Résine échangeuses d'ions</b>	0 / +	+++ / +++++	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> , MES	++	+++	++++	++ / +++	rendement meilleur si pH élevé (6-9)
<b>Electrocoagulation</b>	+++	++++	-	++++	+++	++	++++	grande consommation d'énergie
<b>Electrodialyse</b>	0 / +	+++	-	++++	++++	++++	++++	reminéralisation de l'eau nécessaire en aval
<p style="text-align: center;">++++ : très élevé      +++ : élevé      ++ : moyen      + : faible      0 : aucun</p>								

## **I.2      Le procédé de coagulation floculation**

Le procédé de coagulation floculation a été largement étudié pour l'élimination de l'arsenic. L'addition d'un coagulant inorganique, le plus souvent sous forme de sels de fer ou d'aluminium, permet la coagulation de la suspension colloïdale et la formation de floccs d'hydroxyde métallique. L'élimination de l'arsenic est alors possible par des réactions d'adsorption, précipitation et coprécipitation qui rendent insolubles les espèces arséniées dissoutes (Edwards, 1994). Une étape de décantation permet par la suite de séparer les phases précipitées et floculées du surnageant et par conséquent d'éliminer l'arsenic piégé au cœur de ces phases.

### **I.2.1    Principe et mécanismes de la coagulation**

La coagulation floculation à l'aide de sels de fer ou d'aluminium est un procédé largement utilisé pour l'élimination des particules colloïdales et de la matière organique dissoute (Duan & Gregory, 2003). Les colloïdes possèdent une charge de surface (caractérisée par le potentiel zêta) majoritairement négative et par conséquent les répulsions électrostatiques favorisent un système colloïdal stable à l'origine de la turbidité des eaux du milieu naturel (Holt *et al.*, 2002 ; Duan & Gregory, 2003). Le colloïde s'entoure d'une double couche :

- ✓ une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.
- ✓ une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution.

Les particules colloïdales sont soumises à deux types de force qui conditionnent la stabilité de la suspension : les forces de répulsion liées aux charges superficielles des colloïdes et les forces d'attraction de type Van der Waals liées à la surface spécifique et à la masse des colloïdes ainsi qu'à la nature du milieu. La résultante de ces forces favorise ou non la rencontre des particules.

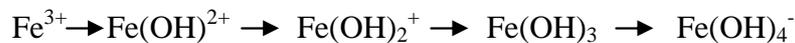
Dans le cas des eaux naturelles (colloïdes majoritairement chargés négativement), la force de répulsion des colloïdes est supérieure à la force d'attraction créant un système colloïdal stable. Le rôle du coagulant est donc de déstabiliser la suspension colloïdale en pénétrant la double couche pour s'adsorber spécifiquement dans la couche de Stern. Le coagulant cationique, en s'adsorbant spécifiquement augmente le potentiel zêta des particules (initialement négatif) pour le faire tendre vers la valeur zéro et augmente en parallèle la force ionique du milieu,

favorisant la compression de la double couche. Par conséquent, la barrière énergétique de répulsion est abaissée et les chances de rencontre entre les particules colloïdales augmentent permettant l'aggrégation des colloïdes, c'est-à-dire leur coagulation. Dans la théorie de la double couche, une coagulation optimale est définie comme étant l'ajout de réactif permettant l'annulation du potentiel zêta de la particule colloïdale.

La précipitation en solution du coagulant permet ensuite l'entraînement des particules colloïdales si les conditions optimales de pH sont respectées puis la formation de floccs.

En coagulation floculation, le cation métallique (ici  $\text{Fe}^{3+}$ ) est introduit sous forme de sel dissous. Dès sa mise en solution, il s'hydrate en  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  puis s'hydrolyse pour former différents complexes monomères, dimères ou trimères selon le pH de la solution, majoritairement chargés positivement (Lefebvre & Legube, 1990 ; Duan & Gregory, 2003) :  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ .

L'augmentation du pH entraîne la présence d'espèce monomère divalente puis monovalente et enfin de l'hydroxyde de fer non chargé. La solubilité de cet hydroxyde est faible et un précipité amorphe se forme pour des valeurs de pH neutres. Avec l'augmentation du pH, les espèces anioniques prédominent. Les espèces dimères et trimères n'influencent pas la spéciation du fer en solution diluée (Duan & Gregory, 2003).



Les mécanismes prédominants lors de la coagulation sont donc la neutralisation des charges puis l'adsorption des colloïdes neutralisés ou des espèces solubles sur un précipité d'hydroxyde de fer ou la coagulation par entraînement (Dennett *et al.*, 1996 ; Duan & Gregory, 2003).

La coagulation par entraînement se produit pour de plus fortes doses de coagulant que la simple neutralisation et conduit à l'élimination de l'espèce par incorporation dans le précipité solide d'hydroxyde métallique. En raison d'un surdosage en coagulant, la solubilité dans l'eau de l'espèce métallique est fortement dépassée conduisant à la formation immédiate de grande quantité de précipités d'hydroxydes métalliques. De ce fait, l'espèce polluante dissoute est éliminée par adsorption à la surface du précipité d'hydroxyde métallique et les espèces colloïdales et particulaires sont éliminées par piégeage dans la masse de précipité (Dennett *et al.*, 1996). Ce mécanisme peut améliorer pour certaines espèces l'élimination des particules colloïdales par rapport à la simple neutralisation/précipitation (Duan & Gregory, 2003).

Les deux principaux paramètres régulant la coagulation floculation sont le pH de la suspension traitée et la dose de fer utilisée.

Les conditions optimales de coagulation floculation pour le fer peuvent être théoriquement déterminées à l'aide du diagramme de distribution des zones de coagulation ou diagramme d'Amirtharajah (1988) (Figure 16).

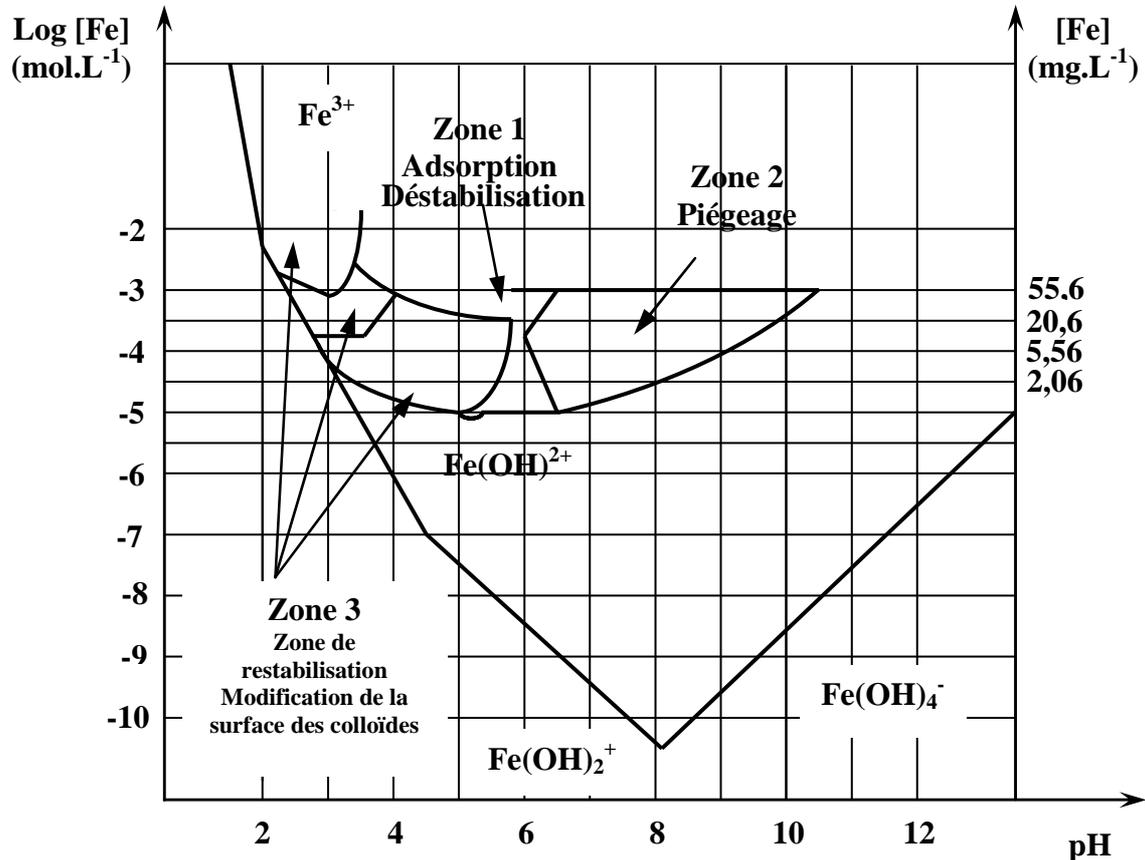


Figure 16 : Diagramme de coagulation au chlorure ferrique d'après Amirtharajah & Mills (1982) et Amirtharajah (1988)

Trois zones principales peuvent alors être distinguées:

- une première zone correspond à la zone de floculation par neutralisation, déstabilisation, adsorption et précipitation des colloïdes. Dans cette zone de pH, les espèces cationiques du fer prédominent et la coagulation floculation est optimale.

- une deuxième zone où la coagulation floculation des colloïdes se réalise plutôt par piégeage dans des hydroxydes de fer peu solubles (Fe(OH)<sub>3(s)</sub>): la coagulation par entraînement. Les colloïdes sont alors généralement correctement éliminés mais de façon moins efficace que dans la zone précédente.

- une troisième zone où la surface des colloïdes est modifiée jusqu'à inverser le potentiel zêta des particules, ce qui peut entraîner une restabilisation de ces derniers ou une

redéstabilisation des floes formés. La coagulation floculation n'est plus efficace dans cette zone de pH et de concentration en fer.

Toutes les zones situées en dehors de celles citées sont principalement des zones de stabilité colloïdale.

### **I.2.2 Paramètres influençant l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation**

Les principaux paramètres influençant l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation sont : le type de coagulant, sa concentration et le pH. Cependant, la spéciation de l'arsenic, sa concentration et la présence d'ions compétiteurs peuvent aussi intervenir dans l'efficacité du traitement.

**Le type de coagulant :** Han *et al.* (2002) et Wickramasinghe *et al.* (2004) testent deux coagulants à base de fer ferrique : le chlorure de Fe(III) et le sulfate de Fe(III). Leurs résultats mettent en évidence l'absence d'interférences dues à la présence d'ions sulfate. Selon Cheng *et al.* (1994) et Scott *et al.* (1995), l'aluminium est moins efficace que le Fe(III) pour l'élimination de l'arsenic alors que, selon Edwards (1994), ces deux coagulants permettent d'atteindre des abattements identiques en As(V) pour  $\text{pH} < 7,5$ . Cependant, le fer est plus efficace que l'aluminium pour éliminer l'As(III) mais aussi l'As(V) pour  $\text{pH} > 7,5$ .

**Le pH de coagulation :** Il influence fortement l'élimination de l'As(V). Une diminution de l'élimination est obtenue pour une augmentation du pH quel que soit le coagulant utilisé (fer, aluminium, titane ou zirconium) (Chwirka *et al.*, 2000 ; Ghurye *et al.*, 2004 ; Lakshmanan *et al.*, 2008). Ces mêmes auteurs mettent en évidence la faible influence du pH sur l'élimination de l'As(III) sauf lors de l'utilisation de  $\text{TiOCl}_2$  comme coagulant.

**La spéciation de l'arsenic :** L'élimination de l'As(III) est plus faible que l'élimination de l'As(V) quels que soient le coagulant utilisé, sa concentration et le pH de coagulation (Welté & Montiel, 2004 ; Hering *et al.*, 1996 ; Lakshmanan *et al.*, 2008).

**La concentration en arsenic :** Le pourcentage d'élimination de l'As(V) et de l'As(III) est constant quelle que soit sa concentration initiale dans l'eau à traiter pour  $200 \mu\text{g.L}^{-1} \leq [\text{As(V)}] \leq 2000 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Cheng *et al.*, 1994 ; Hering *et al.*, 1996 ; Choudhury *et al.*, 2004), mais aussi quel que soit le coagulant (fer ou aluminium) (Scott *et al.*, 1995).

**Les ions compétiteurs :** Selon Meng *et al.* (2000), la présence de silicate (concentration supérieure  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) diminue l'élimination de l'As(III) par coprécipitation avec le chlorure ferrique. Son influence sur l'élimination de l'As(V) est plus faible surtout en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . La présence de  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  a une influence négligeable sur l'élimination de l'arsenic pour  $\text{pH} < 6$  en accord avec les travaux de Hering *et al.* (1996), Han *et al.* (2002) et Wickramasinghe *et al.* (2004). Pour  $\text{pH} \approx 9$ , l'adsorption de l'As(III) est favorisée en présence de  $\text{CO}_3^{2-}$ .

L'élimination de l'arsenic par coagulation floculation est largement documentée. Scott *et al.* (1995) observent une augmentation de l'élimination de l'arsenic pour des doses de traitement variant entre 1 et  $3,5 \text{ mg Fe}^{3+}.\text{L}^{-1}$ , l'abattement obtenu pour la plus forte dose de traitement étant de 96 %. L'adaptation de ce procédé pour l'élimination de l'As(V) d'une eau souterraine ( $[\text{As(V)}] = 52 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) permet d'obtenir une eau traitée respectant la norme de potabilisation de  $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Des résultats similaires ont été obtenus par Hering *et al.* (1996). Ils montrent qu'une bonne élimination de l'As(V) ( $[\text{As(V)}] < 0,5 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ ) est obtenue pour des pH élevés et pour un rapport  $[\text{Fe}]/[\text{As}]$  faible, une dose de chlorure ferrique de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  permettant une élimination complète de l'As(V). Au contraire, l'élimination de l'As(III) nécessite un rapport  $[\text{Fe}]/[\text{As}]$  élevé.

Ce procédé permet donc une très bonne élimination de l'As(V) pour des doses de traitement faibles. Cependant, il est peu efficace pour l'élimination de l'As(III) et les auteurs préconisent donc une étape de préoxydation de l'As(III) en As(V). Cette faible élimination de l'As(III) est due à sa charge neutre. En effet, au cours de ce procédé, les mécanismes d'élimination sont la neutralisation/précipitation ou l'adsorption sur les floes d'hydroxyde métallique et l'effet est amélioré pour l'As(V) chargé négativement.

## **I.3      L'électrocoagulation**

### **I.3.1    Principe de l'électrocoagulation**

L'électrocoagulation est une technique de séparation alternative à la coagulation floculation qui permet la formation des cations métalliques *in situ* par électrodissolution d'anode métallique soluble suite au passage du courant. Il s'en suit une concentration des espèces colloïdales dans la région proche de l'anode. Les cations coagulants et les hydroxydes métalliques vont alors « interagir » avec les particules colloïdales chargées négativement et permettent la neutralisation de leur charge et leur coagulation (Matteson *et al.*, 1995 ; Parga *et*

al., 2005a ; Ofir *et al.*, 2007). L'application du procédé est rendue possible par l'utilisation d'anodes dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. De plus, la floculation est favorisée par la mise en mouvement des particules colloïdales sous l'action du champ électrique. L'avantage réside dans l'absence d'agitation mécanique susceptible de briser les floccs formés (Persin & Rumeau, 1989 ; Mollah *et al.*, 2004).

Un schéma des mécanismes intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation est donné Figure 17. On peut penser que les réactions entre les espèces vont suivre un ordre imposé par simultanément l'écoulement du fluide et la diffusion des ions  $Fe^{2+}$  et  $OH^-$  libérés à la surface des électrodes. Les ions  $Fe^{2+}$  vont rencontrer l'arsenic ou les colloïdes avant de réagir avec  $OH^-$ , et ce d'autant plus que l'As(V) et les colloïdes sont chargés négativement.

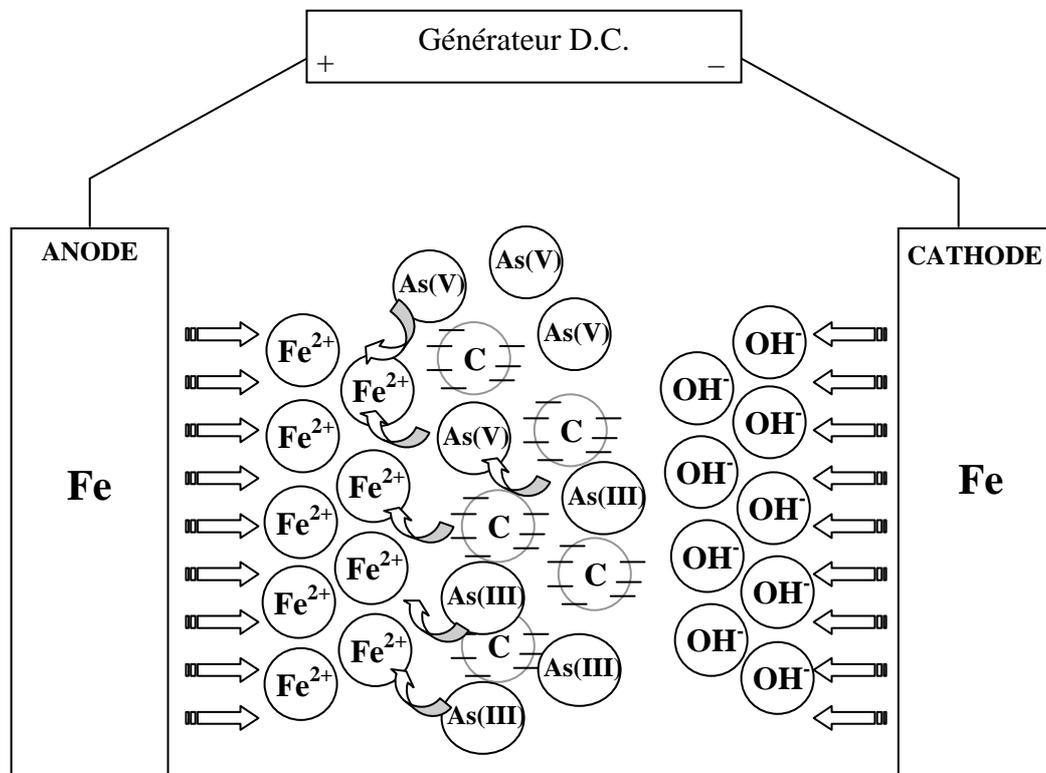


Figure 17 : Schéma des mécanismes de l'électrocoagulation avec des électrodes en fer (C = Colloïdes)

Ce procédé se caractérise donc par l'action d'un champ électrique ayant pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées. Cependant, contrairement à l'agitation mécanique intervenant au cours du procédé de coagulation floculation, les particules mises prioritairement en mouvement au cours de l'électrocoagulation sont les particules les plus petites et les plus chargées.

Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en fer soumises à un courant continu sont les suivantes :

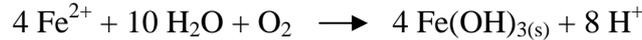
✓ A l'anode, le métal est oxydé suivant la réaction :



Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  ainsi formés ne restent pas en solution et réagissent avec l'eau pour former les hydroxydes ferreux (si d'autres espèces ne consomment pas le fer) :



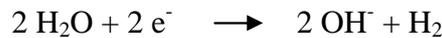
Le fer ferreux peut également facilement être oxydé en fer ferrique dans la solution pour conduire alors à la formation d'hydroxydes ferriques :



Selon Matteson *et al.* (1995), une réaction d'oxydation de l'eau peut également survenir à l'anode, fonction de la densité de courant et des conditions du milieu :



✓ A la cathode, la réaction principale est la réduction de l'eau :



### I.3.2 Principales lois de l'électrolyse

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Elle montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion formé (Vik *et al.*, 1984 ; Prétorius *et al.*, 1991 ; Rubach & Saur, 1997 ; Parga *et al.*, 2005b). Ottewill & Walsh (1995) expriment la seconde loi de Faraday relative à une électrode comme :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I \cdot t}{F}$$

avec	$m_{\text{théorique}}$ : masse théoriquement dissoute (g)
	$M$ : masse molaire de l'ion considéré ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
	$n$ : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée
	$I$ : Intensité imposée aux bornes des électrodes (A)
	$t$ : durée d'électrolyse (s)
	$F$ : constante de Faraday = $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Selon Dobolyi (1978), Berset *et al.* (1979), Groterud & Smoczynski (1986) et Prétorius *et al.* (1991), le rendement Faradique ( $R_F$ ) est de 100 % pour des électrodes en fer. En revanche, Lewandowski (1977) et Cañizares *et al.* (2005) avancent qu'en raison d'une dissolution chimique, ce rendement pour des électrodes en aluminium est supérieur à 100 %. La masse perdue par des électrodes en aluminium lorsqu'elles sont soumises à un courant continu est de

1,15 à 1,20 fois plus importante que celle prévue par la loi de Faraday (Chen *et al.*, 2000a et b). Picard (2000) confirme ce rendement d'environ 120 %.

La loi de Faraday s'applique à toutes les réactions électrochimiques mais la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et du mode de connexion. Selon Papp (1994), il existe plusieurs modes de connexion : le mode monopolaire série, le mode monopolaire parallèle et le mode bipolaire série. Brett & Brett (1993) conseillent d'utiliser le mode bipolaire série car il ne nécessite que deux connexions électriques quel que soit le nombre d'électrodes. Ce mode de connexion permet de travailler à de faibles densités de courant et de générer de manière plus efficace et plus rapide les espèces coagulantes (Mameri *et al.*, 1998 ; Parga *et al.*, 2005a ; Kobya *et al.*, 2003). Ghosh *et al.* (2008) étudient l'influence du mode de connexion des électrodes sur l'élimination du fluorure. Ils optent pour un mode de connexion bipolaire série permettant d'améliorer l'élimination pour une durée de traitement plus faible. C'est donc ce mode de connexion électrique des électrodes qui sera utilisé au cours de notre étude de l'élimination de l'arsenic par électrocoagulation même si, en raison d'une résistance de la cellule plus importante, la différence de potentiel à appliquer aux bornes des électrodes pour une intensité fixe est plus élevée (Mollah *et al.*, 2001).

Dans ces conditions, la masse de métal dissous à l'anode est donnée par la relation (avec p, nombre d'électrodes) :

$$m_{\text{théorique}} = \frac{M}{n} \times \frac{I.t}{F} \times (p - 1)$$

Dans le cas d'électrodes en fer avec un rendement faradique anodique unitaire, la masse de fer dissous à l'anode est donc :

$$m = 1,042 \times I \times (p-1) \text{ en g.h}^{-1}$$

Le réacteur étant un réacteur continu avec un débit imposé constant, la concentration en fer dissous (en g.L<sup>-1</sup>) est donc (avec Q<sub>e</sub>, débit d'alimentation du réacteur) :

$$c = \frac{m_{\text{théorique}}}{Q_e} = \frac{1,042.I.(p-1)}{Q_e}$$

Comme au cours du procédé de coagulation floculation, la dose de coagulant introduite peut donc être fixée. Il suffit pour cela de choisir le nombre d'électrodes, le débit d'alimentation du réacteur et l'intensité imposée. Dans cette étude, la comparaison des deux procédés pour l'élimination de l'arsenic nécessite de fixer les mêmes doses de traitement. L'intensité à appliquer sera donc calculée après régulation du débit d'alimentation.

### I.3.3 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation

De nombreux auteurs ont comparé le procédé électrochimique d'électrocoagulation avec le procédé chimique classique de coagulation floculation nécessitant l'ajout de sels métalliques comme produits coagulants. Picard (2000) a listé l'ensemble des éléments de comparaison le plus souvent cités dans la littérature (Tableau 25).

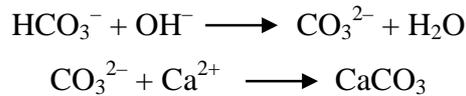
**Tableau 25 : Avantages du procédé d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique (Picard, 2000 ; Mollah *et al.*, 2004)**

<b>Avantages de la technique d'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation classique</b>
Pas d'addition de salinité ou de pollution secondaire car pas d'ajouts de produits chimiques
Action des ions formés plus rapide que l'action du coagulant classique
Décantation plus rapide des floccs formés avec le fer et flottation facile avec l'aluminium
Elimination des colloïdes les plus difficilement éliminés par la coagulation floculation classique
Volume de boues obtenu plus faible, meilleure siccité
Décoloration des effluents de teinturerie
Amélioration de la biodégradabilité des effluents
Equipement simple, grande souplesse d'utilisation, automatisation aisée, faible maintenance
Temps de séjour plus faible d'où une compacité des installations
Destruction de la flore bactérienne par le champ magnétique d'où un effet bactéricide

Ce procédé électrochimique présente cependant des limites. La conductivité de l'eau brute est en effet un paramètre important à prendre en compte lors d'une électrocoagulation car si elle est insuffisante, le courant ne circule pas entre les électrodes et le procédé ne peut pas fonctionner (Mollah *et al.*, 2004). Ainsi, pour remédier à ce problème de dysfonctionnement, un ajout de sels est réalisé, le plus souvent sous forme de NaCl. Cet ajout permet de réduire la tension de cellule à intensité constante en raison de la diminution de la résistance ohmique de l'effluent. La consommation d'électricité par conséquent diminue. Une eau de conductivité élevée permet de travailler avec de faibles tensions même si le courant à appliquer est élevé (Rubach & Saur, 1997 ; Merzouk *et al.*, 2008).

Une augmentation de la tension à appliquer peut également être nécessaire en raison d'une augmentation de la résistance de la cellule. Cette augmentation de la résistance de la cellule

est due à un dépôt de carbonate de calcium à la cathode en présence d'ions calcium et hydrogénocarbonate (Persin & Rumeau, 1989). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



### I.3.4 L'électrocoagulation appliquée à l'élimination de l'arsenic

Au cours du procédé d'électrocoagulation, l'élimination de l'arsenic dépend de la formation des hydroxydes de Fe(II) (Kumar *et al.*, 2004). Cependant, de nombreux autres facteurs influencent son élimination par électrocoagulation.

**L'espèce coagulante générée :** Kumar *et al.* (2004) testent trois différents types d'anodes. L'efficacité diminue dans l'ordre Fe > Ti > Al. Maldonado-Reyes *et al.* (2007) utilisent des électrodes en Fe, Cu, Zn et Cu-Zn. Les meilleurs abattements en As(V) sont obtenus pour des anodes en Fe (> 93 %) et Zn (> 93 %), puis Cu-Zn (> 73 %) et Cu (> 67 %). Gomes *et al.* (2007) comparent l'efficacité du procédé pour 3 différentes combinaisons d'électrodes : Al-Al, Fe-Fe et Al-Fe et ils montrent que l'utilisation d'aluminium diminue l'efficacité du procédé. Les différences observées, fonction de l'électrode utilisée, sont attribuables aux propriétés intrinsèques électrochimiques des éléments métalliques et aux réactions de précipitation chimique engendrées. Le fer est reconnu comme étant l'élément métallique le plus efficace pour l'élimination de l'arsenic.

**La spéciation de l'arsenic :** Comme au cours du procédé de coagulation floculation, l'As(V) est mieux éliminé que l'As(III). Hansen *et al.* (2006) observent 10 % d'élimination de l'As(III) et 80 % de l'As(V) dans des conditions de traitement identiques. Cependant, une augmentation du pH et la probable oxydation de l'As(III) en As(V) contribuent à augmenter son abattement (Kumar *et al.*, 2004).

**La concentration initiale en arsenic :** Ce paramètre est affecté par la durée d'électrolyse. Il est mis en évidence une augmentation de l'abattement avec l'augmentation de la concentration en arsenic en solution (Balasubramanian & Madhavan, 2001).

**La densité de courant :** C'est le rapport de l'intensité du courant sur la surface des électrodes et c'est le seul paramètre pouvant être contrôlé directement (Holt *et al.*, 2005). La densité de courant détermine la quantité d'ions ferreux produits lors de l'électrodissolution de l'anode en fer et elle influence l'agitation de la solution (Holt *et al.*, 2005 ; Merzouk *et al.*, 2008). Ce

paramètre contrôle seulement la concentration en ions ferreux dissous et n'est pas proportionnel au temps nécessaire pour dissoudre l'anode (Matteson *et al.*, 1995). En coagulation floculation, plus la dose de coagulant est faible, plus la formation des hydroxydes ferriques est lente. Un tel phénomène diminue l'élimination de l'arsenic (Maldonado-Reyes *et al.*, 2007).

Selon certains auteurs, la densité de courant a une faible influence sur l'élimination de l'arsenic pour des densités variant entre 0,65 et 1,53 mA.cm<sup>-2</sup> mais permet cependant une élimination plus rapide lorsqu'une densité de courant plus forte est appliquée (Kumar *et al.*, 2004 ; Maldonado-Reyes *et al.*, 2007). Au contraire, selon Hansen *et al.* (2006), une augmentation de la densité de courant favorise considérablement l'élimination de l'arsenic de par une quantité de fer dissous plus élevée et devient optimale pour 12 mA.cm<sup>-2</sup>. Dans notre étude, les densités de courant appliquées varient entre 5,4 et 37 mA.cm<sup>-2</sup>.

**Le pH :** En électrocoagulation, la production d'ions hydroxyde par réduction de l'eau à la cathode favorise l'autorégulation du pH. Ainsi, lorsque le pH initial est compris dans l'intervalle 5 à 8,5, aucune régulation n'est nécessaire car les hydroxydes de fer se forment efficacement. Selon Parga *et al.* (2005a), le pH est un facteur important lors de l'élimination de l'arsenic car il influence la stabilité des espèces arsénisées adsorbées sur les hydroxydes ferriques. Au contraire, selon Kumar *et al.* (2004), l'influence du pH est faible pour  $6 < \text{pH} < 8$  en raison d'une non modification des espèces en solution.

**La distance entre les électrodes :** L'étude de Mameri *et al.* (1998) sur l'élimination du fluorure par électrocoagulation met en évidence une diminution de l'efficacité du procédé avec l'augmentation de la distance entre les électrodes. Une faible distance interpolaire favorise les mécanismes d'élimination.

**La durée de l'électrolyse :** Elle correspond au temps nécessaire de fonctionnement du système avant d'atteindre un état stationnaire. Dans le cas d'un réacteur à flux continu, ce temps d'électrolyse doit être appliqué avant chaque série de mesure. Balasubramanian & Madhavan (2001) et Kumar *et al.*, (2004), dans leurs études de l'élimination de l'arsenic par électrocoagulation en réacteur batch, montrent que la concentration en arsenic résiduelle diminue avec l'augmentation de la durée d'électrolyse pour une même intensité et l'élimination est effective dès les premières minutes du procédé. Le temps nécessaire à une élimination efficace augmente avec la concentration initiale en arsenic (Gomes *et al.*, 2007).

**Le réacteur :** Le réacteur utilisé peut-être un réacteur discontinu ou « batch » ou à flux continu. La principale différence réside dans l'agitation de la solution. Dans un réacteur batch, une agitation mécanique est nécessaire alors qu'en flux continu, la circulation de l'effluent impose l'agitation. Un réacteur à flux continu présente cependant l'inconvénient de ne pas permettre de mesure (conductivité, potentiel d'oxydo-réduction, pH) à l'intérieur même du réacteur car l'espace interpolaire ne permet pas l'intégration de sonde de mesure. L'évolution du système ne peut donc pas être suivie au cours de la coagulation.

**La conductivité :** Une conductivité comprise entre 1000 et 4000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  n'influence pas l'élimination de la turbidité de l'échantillon (Kobyta *et al.*, 2003).

**L'injection d'air :** Selon Parga *et al.* (2005a, b), l'injection d'air au sein du réacteur favorise l'élimination de l'arsenic piégé au sein des précipités, coprecipités ou hydroxydes de fer par électroflottation. Hansen *et al.* (2006) proposent également une injection d'air pour permettre l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique par l'oxygène dissous et par conséquent l'élimination de l'As(V) par adsorption. Selon ces auteurs, cette injection d'air favorise également la coagulation par mise en mouvement de la solution dans le réacteur.

Malgré les nombreux paramètres déjà étudiés, peu de travaux concernant l'élimination de l'arsenic par électrocoagulation sont actuellement disponibles. Les principaux résultats mettent en évidence une meilleure élimination de l'As(III) au cours du procédé d'électrocoagulation par comparaison avec le procédé de coagulation floculation de par sa probable oxydation en As(V) (Kumar *et al.*, 2004). Ces auteurs obtiennent une élimination de l'As(III) de 86 % pour une dose de traitement de 10 mg Fe.L<sup>-1</sup>. Cette élimination augmente avec la dose de traitement pour atteindre une élimination totale pour [Fe] = 38,4 mg.L<sup>-1</sup>. En coagulation floculation, de tels abattements nécessitent une dose de traitement 1,3 fois plus importante. Les résultats de Hansen *et al.* (2006) sont en contradiction avec ceux de Kumar *et al.* (2004). En effet, ces auteurs n'observent aucune élimination de l'As(III) pour une densité de courant de 8 mA.cm<sup>-2</sup>. Ils attribuent ce résultat à une non adsorption ou coprecipitation de l'arsenic avec les hydroxydes ferriques et préconisent donc une oxydation de l'As(III) en As(V) préalablement au traitement.

Parga *et al.* (2005a, b) traitent par électrocoagulation des eaux souterraines contenant jusqu'à 50  $\mu\text{g As}_{\text{Total}}\cdot\text{L}^{-1}$  sous la forme d'As(V) et les concentrations résiduelles en  $\text{As}_{\text{Total}}$  sont de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Ces résultats sont similaires à ceux de Hansen *et al.* (2006) qui obtiennent des abattements de 98 % de l'As(V) d'une solution dopée avec 100 mg.L<sup>-1</sup> pour une densité de

courant de  $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les abattements en As(V) obtenus au cours des deux procédés sont identiques.

A partir de cette étude bibliographique, il est difficile de dresser une liste des avantages de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation pour l'élimination de l'arsenic tant les paramètres influençant cette élimination sont variés et multiples au cours de l'électrocoagulation. Cependant, ces premiers travaux de la littérature laissent supposer une meilleure élimination de l'arsenic, et particulièrement de l'As(III), au cours du procédé électrochimique. L'objectif de cette étude est donc d'optimiser et comparer les deux procédés pour l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) et d'étudier l'influence des paramètres significatifs tels que la concentration en coagulant et le pH de coagulation (Cañizares *et al.*, 2005). L'influence significative du pH est due à son effet sur la spéciation de l'arsenic et du fer mais aussi sur la charge de surface des précipités d'hydroxyde métallique.

Cette étude permettra alors de définir des conditions optimales de traitement pour l'élimination de l'arsenic au cours des deux procédés avec deux objectifs :

- Eviter une étape de préoxydation de l'As(III) en As(V),
- Respecter les normes de potabilisation.

## **II Optimisation de la coagulation floculation pour l'élimination de l'arsenic**

Sur une unité de traitement de l'eau, l'élimination de la matière colloïdale d'une eau de surface résulte d'un traitement par coagulation floculation. Ce traitement nécessite l'ajout d'un réactif chimique, appelé coagulant. Le choix du coagulant et la dose de traitement à mettre en œuvre dépendent des caractéristiques initiales de l'eau. Le pH de coagulation est également un paramètre déterminant de l'efficacité du traitement car il conditionne la formation des précipités d'hydroxydes métalliques. L'optimisation de ce procédé de traitement pour l'élimination de l'arsenic nécessite donc une optimisation de la dose de coagulant et du pH de coagulation. L'adaptabilité du procédé à des eaux de compositions différentes impose également d'étudier l'influence de la concentration initiale en As(III) et As(V) sur l'efficacité du traitement.

## **II.1 Mise en place du procédé**

### **II.1.1 Conditions expérimentales**

L'étude du procédé de coagulation floculation est réalisée sous forme de manipulation « Jar Test » à l'aide d'un flocculateur Fisher Bioblock Scientific 10409 équipé de pales en acier inoxydable de dimension 7,5 cm × 2,5 cm. Ce flocculateur permet de travailler simultanément avec 6 béchers cylindriques de forme haute.

Les conditions de coagulation floculation choisies sont les conditions usuelles :

- une agitation rapide à  $380 \text{ s}^{-1}$  (150 rpm) pendant 3 minutes pour permettre l'étape de coagulation et une meilleure rencontre entre les particules colloïdales,
- une agitation lente à  $35 \text{ s}^{-1}$  (30 rpm) pendant 15 minutes pour permettre l'étape de floculation et favoriser le grossissement des floccs,
- une décantation sans agitation pendant 30 minutes pour séparer la phase flocculée de la phase liquide.

D'autres conditions peuvent cependant être choisies (Tableau 26), c'est pourquoi une optimisation des conditions de coagulation et de floculation est réalisée dans la suite de cette étude.

**Tableau 26 : Conditions expérimentales du procédé de coagulation floculation décantation choisies par différents auteurs**

Etape de coagulation	Etape de floculation	Etape de décantation	Références
2 minutes 100 rpm	20 minutes 25 rpm	60 minutes Sans agitation	Dennett <i>et al.</i> (1996)
1 minute 100 rpm $160 \text{ s}^{-1}$	30 minutes 45 rpm $48 \text{ s}^{-1}$	15 minutes sans agitation	Hering <i>et al.</i> (1996)
1 minute 400 rpm	10 minutes 30 rpm	Non renseigné	Ratnaweera <i>et al.</i> (1999)
1 minute 100 rpm	20 minutes 30 rpm	30 minutes Sans agitation	Zahiruddin & Leon (2008)

Rossini *et al.* (1999) étudient l'influence de la vitesse et du temps d'agitation lors du procédé de coagulation floculation. Ils mettent en évidence une influence plus faible de la vitesse d'agitation lors de l'utilisation de sels de fer par rapport aux sels d'aluminium. Au contraire,

l'influence du temps d'agitation est identique pour les deux coagulants : un temps de coagulation trop faible ne permet pas une bonne dispersion du coagulant dans la solution et donc une bonne coagulation.

## **II.1.2 Suivi des paramètres chimiques et physico-chimiques**

Les paramètres chimiques et physico-chimiques suivis au cours des essais sont la turbidité, le pH, les concentrations résiduelles en Fe(II), Fe<sub>Total</sub> (les concentrations résiduelles en Fe(III) sont obtenues par différence) ainsi que les concentrations résiduelles en As(III) et As<sub>Total</sub>, les concentrations résiduelles en As(V) étant également obtenues par différence. Afin d'essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours du procédé, un suivi du potentiel zêta est réalisé.

### **II.1.2.1 Le pH**

Le pH est mesuré sous agitation magnétique à l'aide d'un pH-mètre « Cyberscan 510 » de marque Eutech Instruments équipé d'une électrode en verre combinée Ag/AgCl/KCl 4M et d'une sonde de température en platine. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions tampons de pH 4 et 7 à 20°C et la précision sur la mesure donnée par le constructeur est de  $\pm 0,1$  unité pH. La mesure est effectuée sur le surnageant non filtré.

### **II.1.2.2 La turbidité**

La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre « HI 98703 » de marque Hanna Instruments. L'étalonnage est effectué à l'aide de solutions étalons de turbidité < 0,1 NTU, 15 NTU, 100 NTU et 750 NTU. La précision donnée par le constructeur dépend de la turbidité mesurée. Elle est de respectivement  $\pm 1$ , 5 et 40 NTU pour des solutions étalons de 15, 100 et 750 NTU. La turbidité des échantillons est mesurée avant filtration, elle est comprise dans la gamme 0 à 50 NTU. La valeur de turbidité est donc toujours notée à  $\pm 1$  NTU près.

L'élimination efficace des parasites *Cryptosporidium* ou *Giardia* impose une turbidité résiduelle de l'eau filtrée de 0,5 NTU (Montiel, 2005). Ce paramètre microbiologique n'est pas pris en considération dans cette étude. Nous avons fixé comme hypothèse de travail une turbidité à respecter en fin de traitement de 1 NTU. Cette turbidité correspond aux exigences de qualité pour toutes les eaux à l'entrée du réseau de distribution (Montiel, 2004).

Ces mesures du pH et de la turbidité permettent de contrôler le bon fonctionnement du procédé de coagulation floculation et de comprendre et répondre à un éventuel dysfonctionnement.

### **II.1.2.3 Le potentiel zêta**

La mesure du potentiel zêta d'un échantillon donne une indication sur la charge de surface spécifique d'une particule en mouvement en solution. Il est un indicateur de la stabilité de la solution (Holt *et al.*, 2002).

Cette mesure du potentiel zêta est réalisée sur la suspension colloïdale à l'aide d'un zétaphorémètre IV, modèle Z4000 de la marque CAD Instrument. Il permet une mesure de la mobilité électrophorétique et le calcul de la distribution réelle du potentiel zêta. Le principe de la mesure repose sur une électrophorèse et plus particulièrement sur une microélectrophorèse car les particules sont observées à l'aide d'un microscope. Il consiste en la mesure de la mobilité électrophorétique ( $u_e = v / E$ , avec  $v$  : vitesse électrophorétique en  $m.s^{-1}$  et  $E$  : gradient de potentiel en  $V.m^{-1}$ ) des particules en suspension dans un liquide soumises à l'application d'un champ électrique ( $95 \pm 5$  mV). L'équation de Helmholtz-Smoluchowski ( $\zeta = (4 \pi \mu / \epsilon) u_e$ , avec  $\mu$ , la viscosité dynamique en Pa.s et  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu) permet par la suite de relier le potentiel zêta à cette valeur de mobilité électrophorétique.

La suspension colloïdale est placée dans une chambre électrophorétique composée de deux électrodes et d'un canal de migration en quartz. Un champ électrique est appliqué aux bornes des deux électrodes et les particules colloïdales vont donc migrer en fonction de leur charge vers la cathode ou l'anode. Une caméra numérique associée à un laser permet l'acquisition des images des particules en mouvement qui sont exploitées par le logiciel ZetaPhoremeter fourni par le constructeur de l'appareil.

L'observation de la vitesse et du sens de déplacement des particules sous l'influence du champ électrique permet de déterminer la valeur et le signe de la charge de surface des colloïdes. Cependant, un phénomène d'électro-osmose caractérisé par le mouvement du liquide dans le canal de migration vient perturber la mesure. Les mesures doivent donc être réalisées au niveau de la couche stationnaire dans laquelle le liquide est stable et répétées de manière à obtenir un échantillon représentatif. La valeur du potentiel zêta obtenue ( $\zeta$  en mV) est toujours associée à un écart-type traduisant la dispersion et l'hétérogénéité des populations de particules colloïdales.

La force ionique et la température ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) sont maintenues constantes au cours des analyses et la longueur effective du canal de migration est calibrée à l'aide d'une solution standard de KCl 0,01 M. Chaque mesure est répétée trois fois (en tenant compte de la représentativité de l'échantillon) et la suspension colloïdale est diluée 5 fois de manière à éviter toute décantation des particules à l'intérieur de la cellule de migration. La valeur du potentiel zêta est vérifiée comme n'étant pas affectée par cette dilution. En effet, la dilution entraîne une diminution de la force ionique. Ainsi, pour maintenir une valeur de potentiel zêta identique, il est nécessaire de diluer dans un solvant de même force ionique.

Cette mesure du potentiel zêta permet d'étudier et de mieux comprendre les mécanismes intervenant au cours du procédé de coagulation floculation. Cependant, elle ne permet pas de définir la dose optimale de coagulant qui dépend du pH, du type de coagulant, des caractéristiques de l'eau à traiter, de la nature et de la concentration de la Matière Organique Naturelle (Ratnaweera *et al.*, 1999).

#### **II.1.2.4 Concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub>**

Les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub> sont mesurées sur les échantillons non filtrés par la méthode spectrométrique normalisée à la phénanthroline-1,10 décrites en Annexe 3.

Le suivi des concentrations résiduelles en Fe<sub>Total</sub> est nécessaire lors de l'optimisation du procédé. Il permet de fixer les conditions optimales de coagulation floculation et d'identifier un dysfonctionnement. Les concentrations résiduelles en Fe(II) et par conséquent en Fe(III) sont également déterminées pour étudier l'impact du procédé sur la spéciation du fer.

#### **II.1.2.5 Concentrations résiduelles en As(III) et As<sub>Total</sub>**

Les concentrations résiduelles en As<sub>Total</sub> et As(III) sont mesurées respectivement par GF-AAS et HG-AAS sur les échantillons filtrés, stabilisés et acidifiés ; la concentration en As(V) est obtenue par différence. Les méthodes analytiques utilisées sont respectivement décrites paragraphe II.5.1 de la Partie I et en Annexe 4 et Tableau 16.

Les concentrations résiduelles en  $As_{Total}$  et  $As(III)$  sont mesurées dans le but d'évaluer l'efficacité du procédé au regard de l'élimination de l'arsenic. La connaissance de la spéciation est nécessaire d'une part en raison de la toxicité différente de l' $As(III)$  et de l' $As(V)$ , d'autre part pour étudier l'impact du procédé sur d'éventuelles modifications de la spéciation de l'arsenic.

### II.1.3 Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont donnés en Annexe 1.

### II.1.4 Problématique de la turbidité de l'eau reconstituée

L'eau reconstituée utilisée pour l'optimisation du procédé est celle, élaborée par Lenoble *et al.* (2004), ayant servi lors de l'optimisation et de la validation des méthodes analytiques. Elle présente des concentrations en ions majeurs proches des conditions du milieu naturel mais une turbidité faible ( $0,6 \pm 0,1$  NTU) non représentative des valeurs rencontrées dans les eaux naturelles. Cette faible turbidité ne facilite pas l'étape de coagulation, la formation de quantités adéquates de précipités d'hydroxyde métallique nécessite alors un ajout de matière argileuse (Zahiruddin & Leon, 2008). De manière à augmenter la charge colloïdale de cette eau, un ajout de kaolinite a donc été réalisé. Le choix de la kaolinite comme minéral argileux, permettant d'apporter une charge colloïdale à l'eau reconstituée et d'en augmenter sa turbidité, est établi selon des données bibliographiques en veillant à ne pas entraîner une modification de la spéciation de l'arsenic dans la matrice. Selon les données de Morel (1996), la montmorillonite possède une Capacité d'Echange Cationique importante et une grande capacité d'adsorption et d'hydratation alors que la kaolinite possède une petite surface spécifique et une faible capacité d'échange.

La concentration en kaolinite est choisie de manière à créer une turbidité finale de l'eau reconstituée en accord avec les ordres de grandeur des turbidités rencontrées dans le milieu naturel (15 – 30 NTU). La concentration optimale en kaolinite est donc  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  car elle crée une turbidité de  $17,3 \pm 0,9$  NTU comprise dans la gamme de turbidité des eaux naturelles. La même concentration a été choisie par Ofir *et al.* (2007) dans l'étude des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation comme prétraitement d'effluents industriels.

Song *et al.* (2006) ont étudié l'influence de la calcite pure sur l'élimination de l'arsenic dans les effluents miniers par coagulation floculation avec des sels ferriques. Leurs résultats

mettent en évidence une meilleure élimination de l'arsenic en présence de calcite (85 % sans calcite contre 99 % avec une concentration en calcite de 10 g.L<sup>-1</sup>). Ils attribuent cette amélioration à la formation de floccs plus gros capables de décanter plus facilement.

Au cours de l'optimisation des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation, chaque essai est réalisé en présence de 20 mg.L<sup>-1</sup> de kaolinite et après traitement, les échantillons sont filtrés sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm.

## **II.1.5 Adsorption de l'arsenic sur la kaolinite**

Cette partie a pour objectif de vérifier si l'arsenic pourrait être éliminé par adsorption sur la kaolinite en plus de réactions d'adsorption, de précipitation et de coprécipitation avec les précipités d'hydroxydes ferriques.

### **II.1.5.1 Conditions expérimentales**

Les essais sont réalisés en réacteur fermé dans des flacons en verre sur 100 mL d'eau reconstituée dopée avec 100 µg As(III) ou As(V).L<sup>-1</sup> ou avec 100 µg As(III) et As(V).L<sup>-1</sup> en mélange équiréparti. Cette concentration en arsenic a été choisie car elle constitue la concentration maximale admissible en arsenic en entrée de station de traitement de l'eau fixée par le décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001. Les flacons sont alors placés sur un secoueur digital (modèle KS 501 d'Ika Labortechnik) à 150 rpm, cette vitesse d'agitation correspondant à la vitesse usuellement utilisée en Jar Test lors de l'étape de coagulation. Après 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 et 480 minutes de temps de contact, les échantillons sont filtrés sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm et conservés selon la méthode décrite au paragraphe IV.3.1 de la Partie I.

### **II.1.5.2 Essais d'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite**

Les données bibliographiques concernant l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur la kaolinite mettent en évidence une forte influence de plusieurs facteurs tels que le pH, la force ionique, la composition de la matrice, la présence d'acides de type humique, la spéciation de l'arsenic, sa concentration et sa présence (Manning & Goldberg, 1996 ; Manning & Goldberg, 1997 ; Goldberg, 2002 ; Cornu *et al.*, 2003 ; Saada *et al.*, 2003). Les études de Manning & Goldberg (1996) et Goldberg (2002) mettent en évidence une augmentation de l'adsorption de l'As(V) pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 5-6 puis une diminution jusqu'à pH = 12.

L'adsorption de l'As(III) augmente pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 10 puis diminue progressivement, le maximum d'adsorption étant obtenu pour  $7,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$ . Des résultats similaires ont été obtenus par Cornu *et al.* (2003) pour  $3 \leq \text{pH} \leq 7$ . De plus, la présence d'As(III) n'a aucune influence sur l'adsorption de l'As(V) alors qu'un effet compétitif de la présence d'As(V) sur l'adsorption de l'As(III) est montré pour  $6,5 \leq \text{pH} \leq 9$  (Goldberg, 2002). Ces résultats ont été obtenus en milieu NaCl et sont confirmés par ceux obtenus par Cornu *et al.* (2003) sur l'influence du pH et de la composition de l'électrolyte support. Ils mettent en évidence une forte influence de la présence de calcium dans l'électrolyte support mais ce phénomène n'est pas imputable à la force ionique de la solution en raison de sa faible influence sur l'adsorption de l'arsenic pour  $0,005 \leq [\text{NaCl}] \leq 0,1 \text{ M}$  (Manning & Goldberg, 1997) mais plutôt à la formation de  $\text{Ca}_3\text{As}(\text{O}_4)_2$  insoluble. La présence de phosphates entraîne une diminution de l'adsorption de l'As(V) sur la kaolinite (Manning & Goldberg, 1996). Dans notre étude, les résultats obtenus mettent en évidence des concentrations en As(III) et en As(V) constantes au cours du temps et égales à la concentration initialement introduite que ces espèces soient présentes seules ou en mélange. Il n'y a donc aucune adsorption de l'As(III) ni de l'As(V) dans ces conditions expérimentales pour un pH identique à celui de l'eau reconstituée c'est-à-dire pour  $\text{pH} = 6,0 \pm 0,1$ . Les différences observées entre ces résultats et les résultats obtenus précédemment par différents auteurs peuvent être imputables aux concentrations en kaolinite mises en œuvre. En effet, dans notre étude, la concentration en kaolinite est faible et fixée à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  pour une concentration en As(III) et/ou As(V) de  $100 \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$  alors que dans la littérature, les concentrations en kaolinite varient entre 2,5 et  $40 \text{ g.L}^{-1}$  pour des concentrations en arsenic entre 0,005 et  $2750 \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$ . De plus, comme dans l'étude de Goldberg (2002), aucune modification de la spéciation n'est observée au cours des essais en batch.

Cette pré-étude relative à l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur la kaolinite en absence de substances humiques n'a mis en évidence aucun phénomène d'adsorption ni d'oxydation de l'As(III) en As(V) comme dans l'étude de Caldera (2007). Cependant, les conditions d'agitation et les temps de contact appliqués ne correspondaient pas à ceux utilisés au cours des étapes de coagulation et de floculation. Une étude plus poussée de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur la kaolinite est ainsi réalisée en appliquant des conditions d'agitation et de contact similaires à celles appliquées lors de la coagulation floculation, c'est-à-dire une double agitation ( $380 \text{ s}^{-1}$  et  $35 \text{ s}^{-1}$ ) et des temps de contact différents (3 et 15 minutes).

### **II.1.5.3 Mise en application dans les conditions expérimentales de coagulation floculation**

Les essais sont réalisées dans des béchers de forme haute contenant 1L d'eau reconstituée dopée avec 100  $\mu\text{g As(III)}$  ou  $\text{As(V).L}^{-1}$ . 20  $\text{mg.L}^{-1}$  de kaolinite sont ensuite ajoutés et 3 minutes d'agitation à  $380 \text{ s}^{-1}$  puis 15 minutes d'agitation à  $35 \text{ s}^{-1}$  sont appliquées. Avant filtration et conservation des échantillons, une étape de décantation de 30 minutes est respectée. Les résultats obtenus concernant les concentrations résiduelles en  $\text{As(III)}$  et  $\text{As(V)}$  sont respectivement  $92,3 \pm 6,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $83,3 \pm 3,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ . L'étude de la spéciation ne met en évidence aucune oxydation de l' $\text{As(III)}$  en  $\text{As(V)}$  au cours des essais. Le pH mesuré correspond au pH de l'eau reconstituée ( $\text{pH} = 6,7 \pm 0,1$ ). Même si de très légères diminutions semblent être observées lors des essais en présence d' $\text{As(V)}$ , elles ne sont pas suffisamment significatives pour considérer que l'arsenic s'adsorbe sur la kaolinite dans nos conditions expérimentales.

Les conditions expérimentales établies et fixées, le procédé de coagulation floculation est optimisé d'une part pour l'élimination de l'arsenic et d'autre part pour assurer des résiduels en turbidité et en fer total respectant les normes de potabilisation. Deux paramètres sont alors optimisés : la concentration en coagulant et le pH de coagulation.

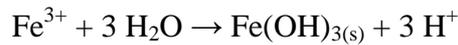
## **II.2 Optimisation de la dose de traitement**

Le premier objectif de l'étude est d'optimiser la dose de coagulant et de connaître son effet sur l'élimination de l' $\text{As(III)}$ , de l' $\text{As(V)}$ , de la turbidité et des concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$ .

### **II.2.1 Conditions expérimentales**

L'optimisation de la dose de coagulant est réalisée sous les conditions expérimentales présentées Tableau 27. Le principal objectif est d'éliminer efficacement l' $\text{As(III)}$  et l' $\text{As(V)}$ , en évitant de mettre en place une étape d'oxydation de l' $\text{As(III)}$  en  $\text{As(V)}$ . Cette étape est recommandée par de nombreux auteurs en raison de la meilleure élimination de l' $\text{As(V)}$  compte tenu de sa plus grande affinité pour les sites actifs des hydroxydes ferriques. Ces auteurs utilisent alors des concentrations en coagulant dans la gamme  $3 \leq [\text{FeCl}_3] \leq 75 \text{ mg.L}^{-1}$  (Cheng *et al.*, 1994 ; Edwards, 1994 ; Scott *et al.*, 1995 ; Han *et al.*, 2002 ; Wickramasinghe *et al.*, 2004 ; Lakshmanan *et al.*, 2008) et combinent l'étape de coagulation floculation à une pré-oxydation pour atteindre des abattements en  $\text{As(III)}$  plus élevés. Dans notre étude, le but

étant d'éliminer l'As(III) et l'As(V) lors de la seule étape de coagulation floculation, des concentrations en coagulant plus élevées, entre 26,6 et 159,8 mg FeCl<sub>3</sub>.L<sup>-1</sup>, correspondant à des concentrations en Fe<sup>3+</sup> entre 9,2 et 55,0 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup>, sont testées. Les concentrations en coagulant correspondent à des volumes entiers et croissants de FeCl<sub>3</sub> dans chacun des 6 béchers. Cet ajout de coagulant entraîne une diminution instantanée du pH de par la réaction d'hydrolyse des ions Fe<sup>3+</sup> libérant des ions H<sup>+</sup> selon la réaction :



Le pH est par conséquent régulé pour favoriser la formation des hydroxydes ferriques Fe(OH)<sub>3(s)</sub> par ajout de soude NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup>. Sa valeur est fixée entre 5,5 et 6,0. Les volumes de soude à ajouter sont estimés au préalable et ajustés au cours de l'essai.

**Tableau 27 : Conditions expérimentales choisies lors de l'optimisation de la dose de coagulant en coagulation floculation**

Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en coagulant FeCl <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	26,6	53,3	79,9	106,6	133,2	159,8
Concentration en Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20					
pH de coagulation	5,5 – 6,0					
Concentration en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )	100 As(III) ou As(V)					
Conditions expérimentales de coagulation floculation						
Coagulation	3 minutes à 380 s <sup>-1</sup>					
Floculation	15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>					
Décantation	30 minutes sans agitation					

Les paramètres physico-chimiques et chimiques suivis sont ceux détaillés au paragraphe II.1.2 de la Partie II.

## II.2.2 Résultats expérimentaux

### II.2.2.1 Observation visuelle

Une première observation visuelle des caractéristiques des floes formés (vitesse d'apparition, taille, quantité, aptitude à la décantation) est nécessaire pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant au cours du procédé de coagulation floculation. Les caractéristiques des floes évoluent en fonction des conditions expérimentales comme le montrent les données répertoriées Tableau 28.

**Tableau 28 : Observation des paramètres physiques des floes lors de l'optimisation de la dose de coagulant en coagulation floculation (pH moyen après traitement = 5,8 ± 0,2)**

Concentration en Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Apparition des floes	t = 1 min de coagulation			En début de coagulation		
Quantité de floes	1	2	3	4	5	5
Taille des floes	1	1	2	2	3	3
Décantation des floes	7 min		5 min		3 min	

1 correspond à la plus faible réponse du paramètre

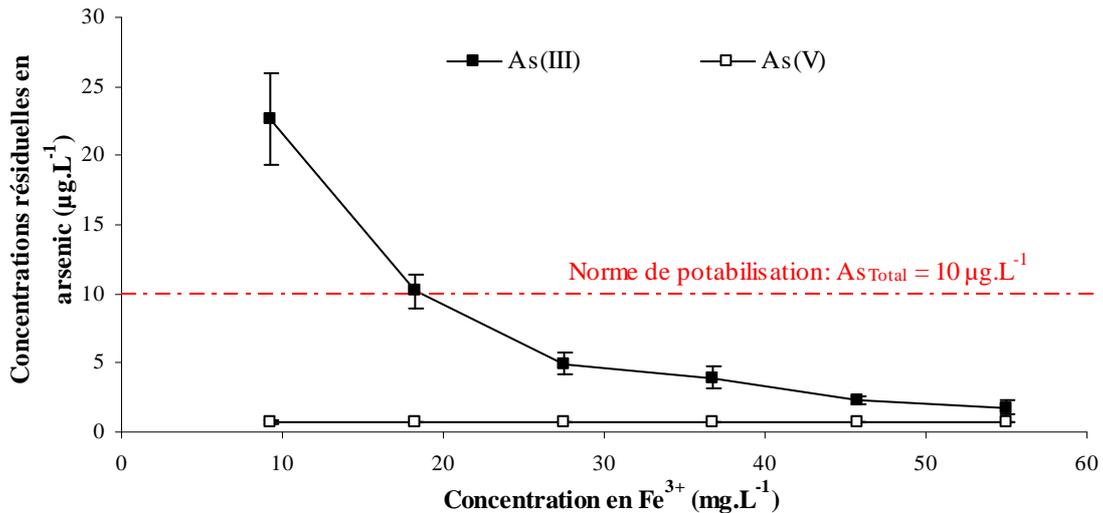
5 correspond à la plus forte réponse du paramètre

Pour  $[Fe^3] \geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , les floes se forment instantanément en quantité d'autant plus importante que la concentration initiale en  $FeCl_3$  augmente. Leur taille et leur vitesse de décantation sont aussi proportionnelles à la quantité de  $Fe^{3+}$  ajouté. Par contre pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'apparition des floes est plus lente, des floes de petite taille décantant lentement ne sont visibles qu'après 1 minute d'agitation rapide. Ces données seront reliées à l'analyse des turbidités résiduelles ainsi que des concentrations en As(III), As(V) et  $Fe_{Total}$  résiduelles.

### II.2.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic

Les concentrations résiduelles en As(III) et As(V) obtenues après traitement par coagulation floculation d'1 L d'eau reconstituée dopée avec  $100 \mu\text{g As(III) ou As(V).L}^{-1}$  pour  $9,2 \leq [Fe^{3+}] \leq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$  sont présentées Figure 18. La régulation du pH est réalisée de manière à obtenir un pH final dans chacun des béchers aux environs de 6,0. Après traitement les valeurs de pH sont comprises entre 5,5 et 6,3 avec une valeur moyenne  $pH = 5,8 \pm 0,2$ . Les différences obtenues au niveau des concentrations résiduelles en As(III) et en As(V) ne sont pas imputables à des différences significatives dans les valeurs de pH après traitement. En effet, en tenant compte des incertitudes sur les mesures et sur les protocoles expérimentaux, les valeurs de pH sont similaires après traitement de l'As(III) ou de l'As(V).

Sur la Figure 18, apparaissent seulement les concentrations résiduelles en  $As_{Total}$ , pour chacune des espèces introduites car il n'y a pas de modification de la spéciation au cours du traitement (Lakshmanan *et al.*, 2008). Ainsi, lorsqu'As(III) est introduit, les concentrations résiduelles en As(III) sont égales aux concentrations résiduelles en  $As_{Total}$ . De même, lorsqu'As(V) est introduit, le dosage par HG-AAS ne met en évidence aucune présence d'As(III), l'absorbance des solutions étant identiques à l'absorbance d'une solution d'eau ultrapure.



**Figure 18 : Concentrations résiduelles en As(III) et As(V) en fonction de la dose de coagulant appliquée lors du procédé de coagulation floculation (concentrations initiales en As(III) ou As(V) = 100 µg.L<sup>-1</sup>, valeur moyenne du pH après traitement = 5,8 ± 0,2)**

L'As(V) est complètement éliminé dans les conditions expérimentales testées, c'est-à-dire pour  $9,2 \leq [\text{Fe}^{3+}] \leq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces résultats sont en accord avec ceux de Hering *et al.* (1996). Ces auteurs montrent que, pour  $[\text{FeCl}_3] \geq 5 \text{ mg.L}^{-1}$ , 20 µg As(V).L<sup>-1</sup> sont complètement éliminés lors du procédé de coagulation floculation. Les concentrations résiduelles en As(V) sont donc indépendantes des concentrations en Fe<sup>3+</sup> pour un pH moyen de coagulation = 5,8 ± 0,2.

Les concentrations résiduelles en As(III) diminuent avec la dose de coagulant. L'élimination de l'As(III) dépend fortement du nombre de sites disponibles à la surface des hydroxydes ferriques (Edwards, 1994) et donc de la concentration en coagulant (Hering *et al.*, 1996). Les meilleurs abattements en As(III) sont donc obtenus pour les concentrations en FeCl<sub>3</sub> testées les plus fortes.

Les abattements en As(III) et As(V) obtenus mettent en évidence que la dose de coagulant à appliquer est  $[\text{Fe}^{3+}] > 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette dose permet de respecter la norme de potabilisation de 10 µg As<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> imposée en sortie de station, avec une eau contenant initialement la concentration maximale admissible en arsenic en entrée de station (100 µg.L<sup>-1</sup>). Cependant, cette valeur nécessite également de prendre en considération les résiduels en turbidité et Fe<sub>Total</sub>.

### **II.2.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles**

Les résiduels en turbidité,  $Fe_{Total}$  et  $Fe(II)$  obtenus lors de l'optimisation de la dose de coagulant pour l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation permettent d'émettre deux conclusions.

Premièrement, il n'y a pas de différence significative entre les turbidités résiduelles obtenues que l'espèce soit introduite sous forme d'As(V) ou d'As(III). Seules les doses de coagulant  $[Fe^{3+}] = 18,3$  et  $55,0 \text{ mg.L}^{-1}$  conduisent à des différences dans les turbidités résiduelles mais ces résultats sont très certainement imputables à un autre facteur tel que le pH plutôt qu'à la spéciation de l'arsenic. La spéciation ne semble donc pas influencer les mécanismes responsables de l'élimination de la turbidité.

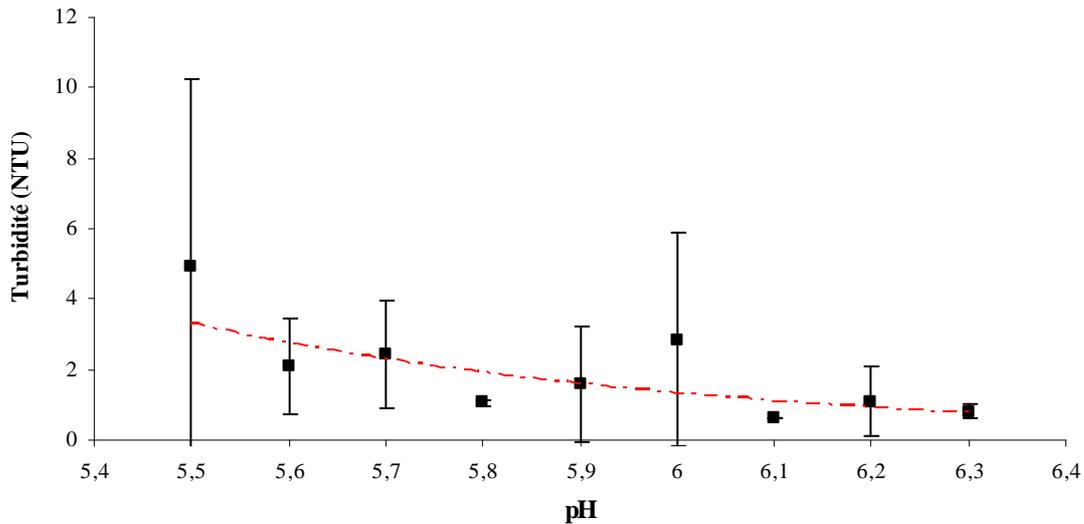
Deuxièmement, les turbidités résiduelles moyennes sont majoritairement supérieures à 1 NTU et les écarts-types sur les 3 essais réalisés sont très importants. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat :

a) pour que le paramètre turbidité soit un indicateur pertinent de l'étape de coagulation, les mesures sont faites sur le surnageant non filtré. Lors de l'échantillonnage, le risque de prélever un microfloc en suspension est élevé entraînant une augmentation de la turbidité résiduelle. Après une étape de filtration, les turbidités résiduelles seraient inférieures à la norme de potabilisation.

b) le pH de coagulation fixé n'est pas le pH optimal d'élimination de la turbidité bien qu'il permette une élimination efficace de l'As(III) et de l'As(V). Cette hypothèse n'est pas vérifiée par les résultats présentés Figure 19. Cette dernière ne met en évidence aucune relation directe entre les résiduels en turbidité et le pH en tenant compte des écarts types sur les résultats. Cependant, en ne tenant pas compte des écarts types sur les mesures, une tendance à la diminution de la turbidité avec le pH peut être observée. Plus le pH augmente, plus les turbidités résiduelles semblent diminuer et les erreurs sur les mesures devenir faibles. Des  $pH \leq 6,0$  ne permettent donc pas d'obtenir des résultats reproductibles.

c) les doses de coagulant sont trop faibles pour permettre la neutralisation et l'agrégation des colloïdes ou au contraire trop élevées entraînant ainsi leur remobilisation. Les turbidités résiduelles sont donc élevées et la mesure du potentiel zêta des suspensions colloïdales doit permettre de vérifier cette hypothèse.

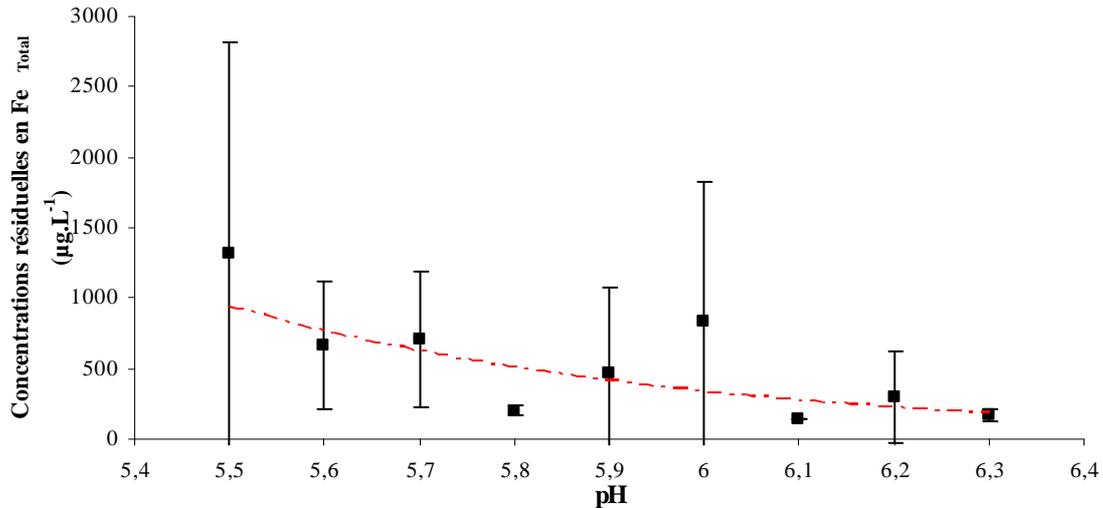
d) la régulation du pH se faisant juste après l'ajout du coagulant, la rapidité avec laquelle elle est réalisée conditionne le temps de coagulation, et une moins longue coagulation sera à l'origine d'une turbidité plus élevée.



**Figure 19 : Correspondance entre la turbidité résiduelle et la valeur du pH après traitement lors de l'optimisation de la dose de coagulant en coagulation floculation**

Les concentrations résiduelles en Fe(II) sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique. Ainsi, lors du procédé de coagulation floculation, il n'y a pas de modification de la spéciation du fer.

L'évolution des résiduels en turbidité et en  $Fe_{Total}$  en fonction du pH montrent des tendances similaires (Figure 19 et Figure 20). Elles semblent donc fortement liées et ceci est explicable par le principe même de la coagulation floculation. En effet, lors du procédé, une mauvaise coagulation est responsable de la présence de microflocs d'hydroxydes de fer incapables de décanter de manière naturelle et par conséquent restant en suspension en solution. Ils sont alors responsables de fortes turbidités. En tenant compte des écarts types sur les mesures, aucune relation directe entre le pH après traitement et les concentrations résiduelles en  $Fe_{Total}$  n'apparaît (Figure 20). Cependant, ces concentrations semblent diminuer et les résultats devenir plus reproductibles pour  $pH > 6,0$  lorsque les flocs sont mieux formés et plus décantables.



**Figure 20 : Correspondance entre les concentrations résiduelles en  $Fe_{Total}$  et la valeur du pH lors de l'optimisation de la dose de coagulant en par coagulation floculation**

Les résultats présentés concernant les abattements en arsenic, turbidité et fer mettent en évidence que la dose de coagulant à choisir pour la suite des expérimentations est  $[Fe^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette dose de coagulant permet de combiner deux paramètres importants pour la production d'eau potable : atteindre des abattements en arsenic respectant la norme de potabilisation imposée de  $10 \text{ µg.L}^{-1}$  et obtenir des turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles les plus faibles. Cependant, il apparaît clairement, à la vue des résultats précédemment présentés qu'une optimisation du pH est nécessaire pour pouvoir parfaire le procédé et minimiser au maximum ces résiduels en turbidité et  $Fe_{Total}$ .

Avant d'étudier l'effet du pH sur l'élimination de l'arsenic et des autres paramètres de potabilisation, l'influence du pH sur la dose de coagulant optimisée a été évaluée.

### II.2.3 Influence du pH sur l'optimisation de la dose de coagulant

De manière à évaluer l'influence du pH sur l'optimisation de la dose de coagulant, la même série complète d'essais est réalisée en fixant le pH à des valeurs comprises entre 6,5 et 7,0.

#### II.2.3.1 Observation visuelle

Les résultats de l'étude mettent en évidence une seule différence notable au niveau des paramètres physiques des floes pour des régulations de pH différentes. En effet, il a été observé que, pour un pH de coagulation plus élevé (pH moyen =  $6,9 \pm 0,3$ ), la taille des floes est plus importante. Une meilleure décantation et par conséquent des résiduels en turbidité et

en  $Fe_{Total}$  plus faibles sont alors attendus. En revanche, l'observation des caractéristiques physiques des floes ne permet pas de prévoir ni de conclure sur l'élimination de l'arsenic pour un tel pH de coagulation.

### II.2.3.2 Concentrations résiduelles en arsenic

#### II.2.3.2.1 Etude de l'As(V)

Les concentrations résiduelles en As(V) obtenues pour un pH de coagulation =  $6,9 \pm 0,3$  sont indépendantes de la dose de coagulant introduite et restent inférieures à la limite de quantification de la méthode, excepté pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Il est intéressant de noter que dans ces conditions de pH et de dose de coagulant, l'As(V) semble être moins efficacement éliminé que pour la même dose de coagulant mais à un pH plus faible égal à  $5,8 \pm 0,2$ . En effet, pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et pH =  $6,9 \pm 0,3$ , la concentration résiduelle en As(V) est égale à  $0,92 \pm 0,15 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  alors que pour pH =  $5,8 \pm 0,1$ , cette concentration est inférieure à la limite de quantification de la méthode GF-AAS. Des essais d'élimination de l'As(V) pour une même dose de coagulant et un pH plus élevé (pH =  $8,0 \pm 0,2$ ) sont réalisés et une comparaison des résultats obtenus est présentée Tableau 29.

**Tableau 29 : Evaluation de l'élimination de l'As(V) en fonction du pH de coagulation ( $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentration initiale  $100 \text{ }\mu\text{g As(V).L}^{-1}$ )**

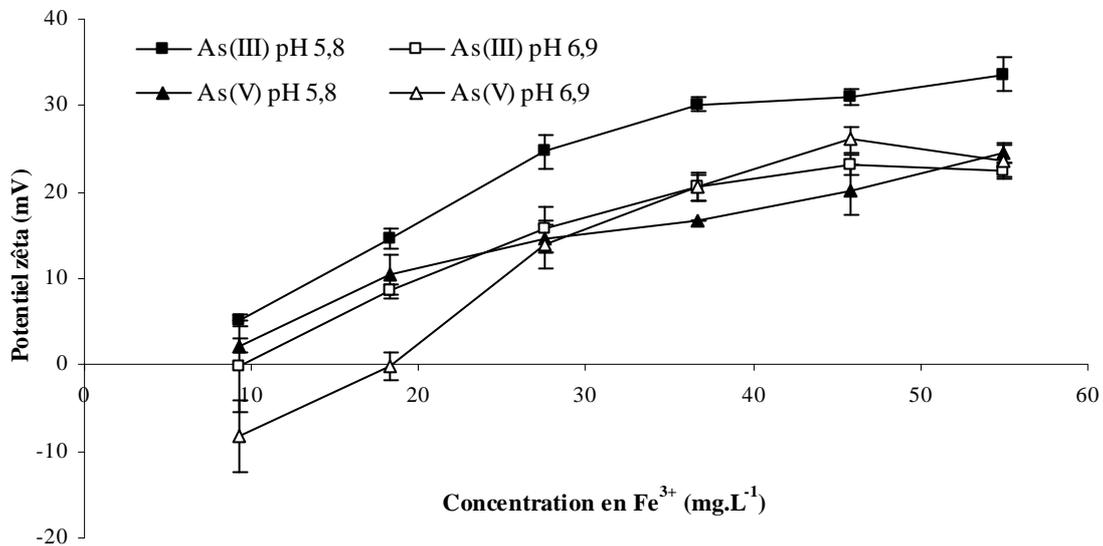
pH	$5,8 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,2$
Concentrations résiduelles en As(V) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$\leq 0,72$	$0,92 \pm 0,15$	$2,10 \pm 0,30$

L'hypothèse affirmant une efficacité moindre du procédé pour l'élimination de l'As(V) en augmentant le pH, pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , est justifiée. Ces résultats mettent donc en évidence une élimination de l'As(V) au cours du procédé de coagulation floculation dépendante du pH, mais seulement pour  $[Fe^{3+}] \leq 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . En effet, pour des doses de coagulant plus élevées, la même tendance n'est pas observée et la concentration résiduelle en As(V) est inférieure à la limite de quantification de la méthode quels que soient le pH et la dose de coagulant. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Edwards (1994), Ghurye *et al.* (2004) et Lakshmanan *et al.* (2008). Ces auteurs considèrent le pH comme premier facteur influençant l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation et montrent que, pour une même dose de coagulant, une diminution du pH augmente l'adsorption de l'As(V) et par conséquent son élimination par coagulation floculation. Ceci est explicable par : a) une augmentation du nombre de sites actifs chargés positivement à la surface des hydroxydes

ferriques lors de la diminution du pH, b) une diminution de la présence d'ions  $\text{OH}^-$  entrant en compétition avec l'As(V) au niveau de l'adsorption à la surface des hydroxydes ferriques (Ghurye *et al.*, 2004).

L'augmentation du pH ne favorise pas l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation, mais les résiduels restent en dessous de la norme de potabilisation même pour  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,2$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et pour une concentration initialement introduite de  $100 \mu\text{g As(V).L}^{-1}$ .

La mesure du potentiel zêta de la suspension colloïdale permet de comprendre les différences observées lors l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation par régulation du pH à deux valeurs différentes.



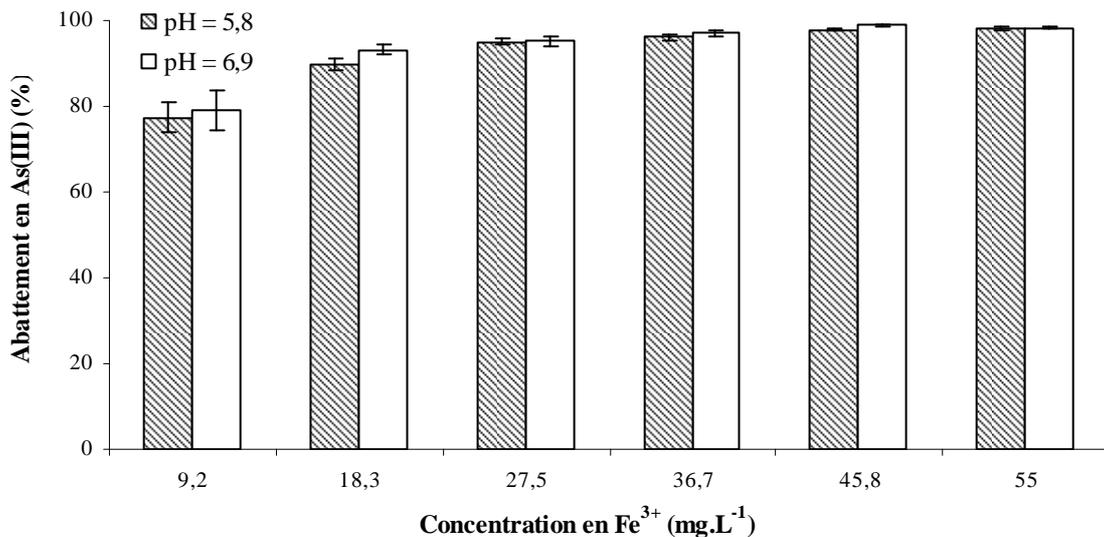
**Figure 21 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale avec la concentration en coagulant au cours du procédé de coagulation floculation (pH après traitement =  $5,8 \pm 0,2$  et  $6,9 \pm 0,3$ )**

Sans ajout de coagulant, le potentiel zêta de la solution de kaolinite à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  est égal à  $-25 \pm 3 \text{ mV}$  pour  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ , en accord avec Harif & Adin (2007). Ainsi, l'ajout de coagulant permet de déstabiliser cette suspension colloïdale et de neutraliser les particules en suspension pour permettre leur agrégation et par la suite leur décantation. La Figure 21 présente l'évolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale après décantation et sans filtration en fonction de la dose de coagulant ajouté. Le potentiel zêta augmente avec l'ajout de coagulant. Il est toujours positif excepté pour la coagulation floculation de la suspension d'As(V) à  $\text{pH} = 6,9 \pm 0,3$  et  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Or, dans de telles conditions, l'élimination de l'As(V) est moindre par rapport à un pH de coagulation égal à  $5,8 \pm 0,2$ . Ce résultat est donc confirmé par la valeur négative du potentiel zêta de la suspension colloïdale, soulignant une plus faible

élimination de l'As(V) sur les floccs d'hydroxydes ferriques à cette valeur de pH. Le mécanisme de coagulation mis en jeu semble être la neutralisation des charges de surface des colloïdes. Cependant, les fortes doses de coagulant semblent favoriser la coagulation par entraînement en raison de valeurs de potentiel zêta élevée ( $\zeta > 20$  mV).

### II.2.3.2.2 Etude de l'As(III)

Edwards (1994) ne montre aucune influence directe du pH sur l'élimination de l'As(III) mais plutôt une influence de la dose de coagulant et de la concentration initiale en As(III).



**Figure 22 : Abattements en As(III) obtenus en fonction de la dose de coagulant appliquée lors du procédé de coagulation floculation. Etude réalisée pour  $5,5 \leq \text{pH}$  de coagulation  $\leq 6,0$  et  $6,5 \leq \text{pH}$  de coagulation  $\leq 7,0$  (concentrations initiales en As(III) =  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , pH après traitement =  $5,8 \pm 0,2$  et  $6,9 \pm 0,3$ )**

La Figure 22 met en évidence que, même si les abattements en As(III) semblent légèrement augmenter avec le pH de coagulation, en tenant compte des erreurs analytiques et expérimentales, il n'y a pas de différence réellement notable sur l'efficacité du procédé. Une augmentation du pH de 5,8 à 6,9 puis 7,7 entraîne des augmentations respectives de 7 et 18 % de la quantité d'As(III) éliminé par coagulation floculation (Tableau 30). Lorsque la dose de coagulant est doublée, l'élimination de l'As(III) est améliorée de 55 et 68 % pour des pH de coagulation respectifs de  $5,8 \pm 0,2$  et  $6,9 \pm 0,3$ .

**Tableau 30 : Evaluation de l'élimination de l'As(III) en fonction du pH de coagulation ( $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentration initiale  $100 \mu\text{g As(III).L}^{-1}$ )**

pH	$5,8 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,1$
Concentrations résiduelles en As(III) ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	$22,7 \pm 3,4$	$21,1 \pm 4,7$	$18,6 \pm 0,4$

La dose de coagulant semble donc être le premier facteur influençant l'élimination de l'As(III) lors du procédé de coagulation floculation, son influence étant plus forte que celle du pH.

En raison de la moins forte influence du pH sur l'élimination de l'As(III) par rapport à la dose de coagulant, la dose optimisée choisie pour la suite des expérimentations reste inchangée :  $[\text{Fe}^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette dose de coagulant permet de respecter la norme de potabilisation sur l'As<sub>Total</sub>, indépendamment de la spéciation de l'arsenic et en introduisant initialement la concentration maximale de  $100 \mu\text{g As(V) ou As(III).L}^{-1}$ .

Les essais ont également été menés en introduisant un mélange équiréparti d'As(III) et d'As(V) avec une concentration finale de  $100 \mu\text{g As}_{\text{Total}}.\text{L}^{-1}$ . Les résultats ne mettent en évidence aucune différence de comportement par rapport aux espèces étudiées seules.

### II.2.3.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

L'étude de l'optimisation de la dose de coagulant à différents pH a permis de montrer et confirmer la forte influence du pH sur l'élimination de la turbidité et des résiduels en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$ . En effet, au paragraphe II.2.2.3 de la Partie II, les turbidités semblaient diminuer et la reproductibilité des résultats augmenter pour  $\text{pH} > 6,0$ . Cette hypothèse est confirmée par les résultats présentés Figure 23.

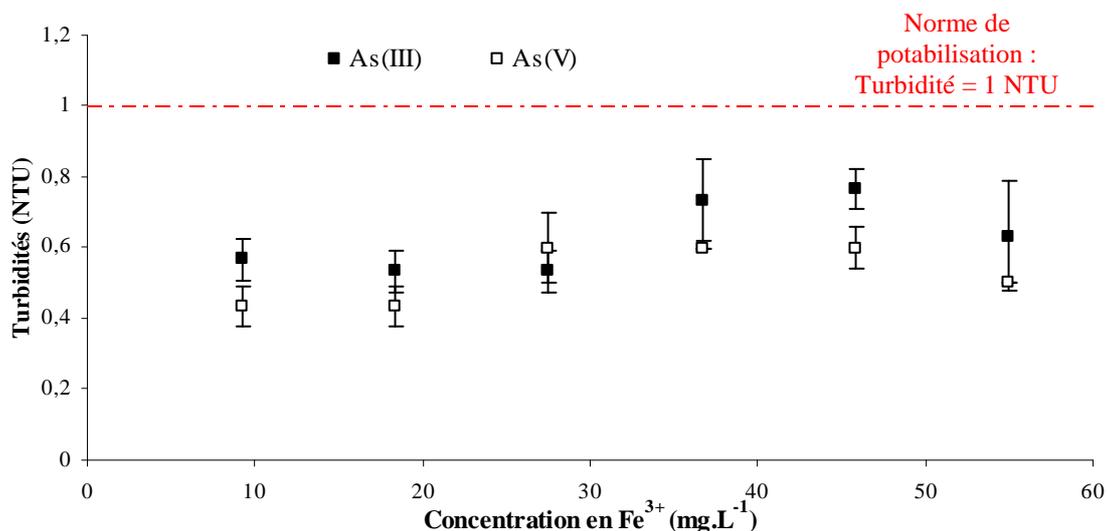
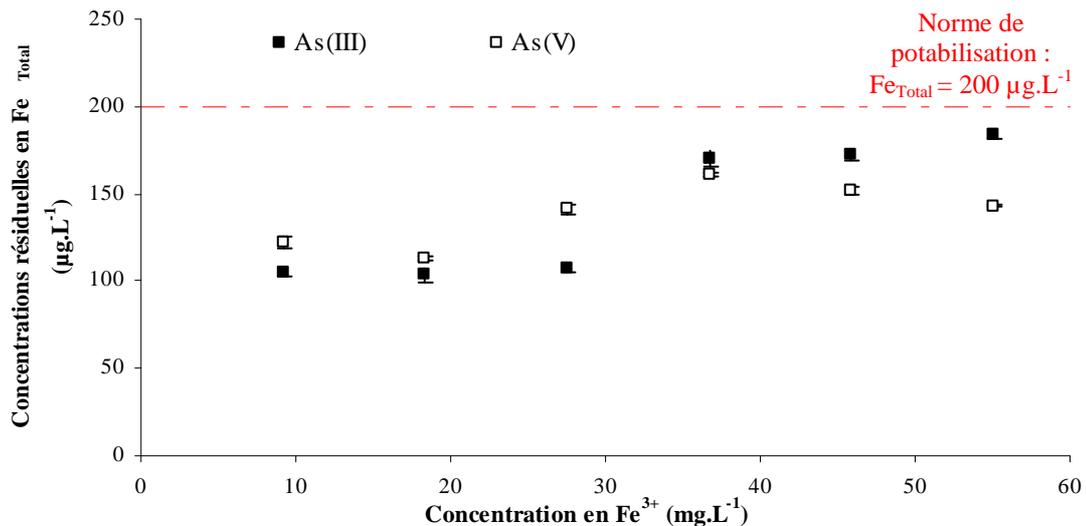


Figure 23 : Résiduels en turbidité obtenus lors de l'optimisation de la dose de coagulant pour l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation (pH après traitement =  $6,9 \pm 0,3$ )

Pour un pH de coagulation  $\geq 6,5$  (pH moyen =  $6,9 \pm 0,3$ ), les turbidités résiduelles obtenues sont inférieures à 1 NTU.



**Figure 24 : Concentrations résiduelles en Fe<sub>Total</sub> obtenus lors de l'optimisation de la dose de coagulant pour l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation (pH après traitement = 6,9 ± 0,3)**

Les résultats présentés Figure 23 et Figure 24 mettent en évidence une évolution similaire entre les turbidités et les concentrations en Fe<sub>Total</sub> après traitement. La turbidité est donc bien liée à la présence de microflocs d'hydroxydes de fer en suspension, ces microflocs n'ayant pas pu décanter dans les conditions expérimentales. Une filtration (filtre en acétate de cellulose de 0,45 µm de diamètre de pore) permet de réduire ces résiduels en turbidité et Fe<sub>Total</sub> et de respecter les normes de qualité en sortie de station de traitement. Ceci confirme notre hypothèse d'une corrélation entre les résiduels en turbidité et la présence de microflocs en suspension. Sur une unité de potabilisation, une étape de filtration sur sable est toujours réalisée en aval du procédé de coagulation floculation décantation pour éliminer les microflocs n'ayant pu décanter au cours de l'étape de décantation.

Ces expérimentations ont donc permis de fixer la dose optimale de coagulant ( $[Fe^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ ) permettant de respecter la concentration maximale admissible en As<sub>Total</sub> en sortie de station de traitement et d'obtenir les turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles les plus faibles.

Cependant, cette optimisation de la dose de coagulant à différents pH de coagulation a permis de mettre en évidence l'influence du pH sur l'élimination de la turbidité et des résiduels en Fe<sub>Total</sub> (turbidités résiduelles =  $2 \pm 1$  et  $0,6 \pm 0,1$  respectivement pour pH =  $5,8 \pm 0,1$  et  $6,9 \pm 0,2$ ). Une optimisation du pH de coagulation s'avère donc indispensable pour améliorer le traitement, toujours dans un objectif premier de potabilisation.

### **II.3      Optimisation du pH**

Après avoir optimisé la dose de coagulant à ajouter pour éliminer efficacement l'As(III) et l'As(V) au cours du procédé de coagulation floculation, une optimisation du pH est réalisée en raison de son influence sur l'élimination de la turbidité et des résiduels en  $Fe_{Total}$ .

#### **II.3.1 Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales mises en place lors de l'optimisation du pH de coagulation sont présentées Tableau 31. Hering *et al.* (1996) testent des pH entre 4 et 9 et n'observent aucun floc aux valeurs de pH extrêmes. L'absence de fer dans la solution filtrée met cependant en évidence la précipitation du Fe(III) même à  $pH = 4$ . Ghurye *et al.* (2004) appliquent des pH de coagulation entre 5,6 et 8. Ils mettent en évidence une augmentation de l'élimination de l' $As_{Total}$  avec la diminution du pH. Les pH de coagulation testés ici sont donc choisis en fonction des données de la littérature mais aussi pour favoriser la formation des floes d'hydroxydes ferriques.

**Tableau 31 : Conditions expérimentales choisies lors de l'optimisation du pH de coagulation en coagulation floculation**

Choix des paramètres expérimentaux						
pH de coagulation	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
Concentration en $Fe^{3+}$ ( $mg.L^{-1}$ )	36,7					
Concentration en kaolinite ( $mg.L^{-1}$ )	20					
Concentration en arsenic ( $\mu g.L^{-1}$ )	100 As(III) ou As(V).					
Conditions expérimentales de coagulation floculation						
Coagulation	3 minutes à $380 s^{-1}$					
Floculation	15 minutes à $35 s^{-1}$					
Décantation	30 minutes sans agitation					

L'optimisation du pH de coagulation est donc réalisée en appliquant la dose optimale de coagulant  $[Fe^{3+}] = 36,7 mg.L^{-1}$  et en faisant varier le pH entre 5,5 et 7,5. Les autres conditions expérimentales restent identiques de manière à pouvoir comparer les résultats obtenus. Cependant, la difficulté de réguler le pH au cours du procédé entraîne des différences entre le pH voulu et le pH obtenu après traitement. Les valeurs de pH ont donc été systématiquement mesurées et les différences sont considérées comme suffisamment faibles pour ne pas influencer les résultats de l'étude.

## II.3.2 Résultats expérimentaux

### II.3.2.1 Observation visuelle

L'observation des paramètres physiques des floes donnée Tableau 32 met en évidence une augmentation de la taille des floes avec le pH. Cette observation doit permettre de confirmer les résultats obtenus lors de l'optimisation de la dose de coagulant à un pH régulé à  $6,9 \pm 0,3$ , c'est-à-dire une meilleure décantation des floes et par conséquent des résiduels en turbidité et en  $Fe_{Total}$  plus faibles avec l'augmentation du pH.

**Tableau 32 : Observation des paramètres physiques des floes lors de l'optimisation du pH de coagulation au cours du procédé de coagulation floculation**

pH de coagulation	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
Dose de $Fe^{3+}$ ( $mg.L^{-1}$ )	36,7					
Apparition des floes	En début de coagulation					
Quantité de floes	4	4	4	4	4	4
Taille des floes	1	2	3	4	5	5
Décantation des floes	Rapidité croissante					

*1 correspond à la plus faible réponse du paramètre*

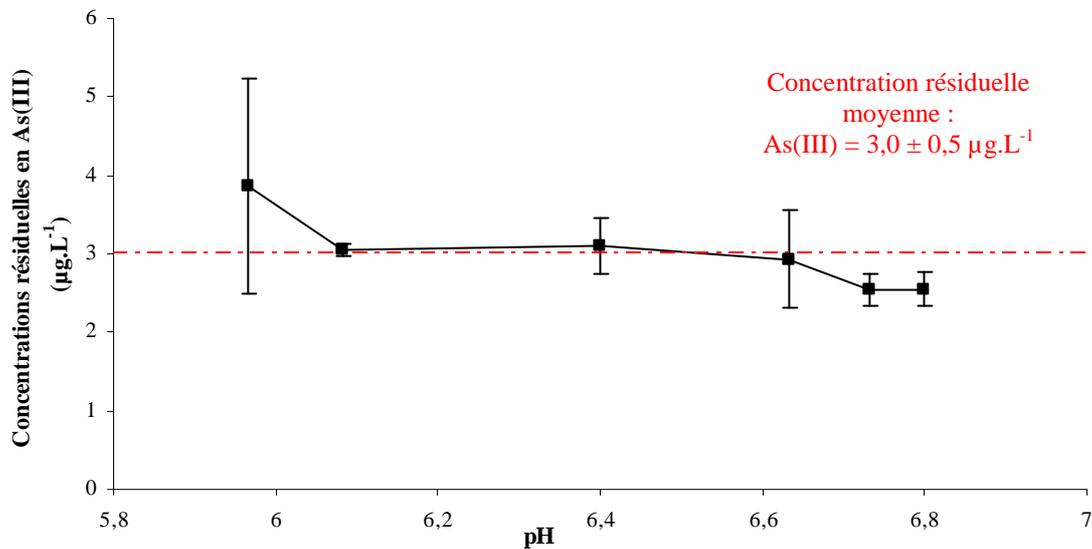
*5 correspond à la plus forte réponse du paramètre*

L'apparition des floes est instantanée après la régulation du pH. Elle dépend donc de la dose de coagulant pour un pH permettant la formation des hydroxydes ferriques. En effet, pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et pour un pH optimal de formation des hydroxydes ferriques ( $pH = 7,2 \pm 0,1$ ), 1 minute d'agitation rapide est nécessaire pour permettre la formation des floes d'hydroxydes ferriques. Dans les mêmes conditions de pH et pour une dose de coagulant doublée, l'apparition des floes est instantanée après la régulation du pH. La quantité de floes, est identique quel que soit le pH de coagulation en raison d'une concentration identique en coagulant dans chacun des béchers.

### II.3.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic

Pour  $[Fe^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'effet du pH de coagulation sur l'élimination de l'As(III) est donné Figure 25. La concentration résiduelle moyenne en As(III) est égale à  $3,0 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , ce qui correspond à la concentration résiduelle obtenue pour  $6,1 \leq pH \text{ de coagulation} \leq 6,6$ . Pour des valeurs de pH plus faibles, la concentration résiduelle en As(III) est supérieure ( $[As(III)] = 3,9 \pm 1,4 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et pour des valeurs de pH plus élevées, les concentrations

résiduelles en As(III) semblent plus faibles ( $[\text{As(III)}] = 2,5 \pm 0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). L'effet du pH sur l'élimination de l'As(III) est donc négligeable pour  $6,0 \leq \text{pH de coagulation} \leq 6,8$ .



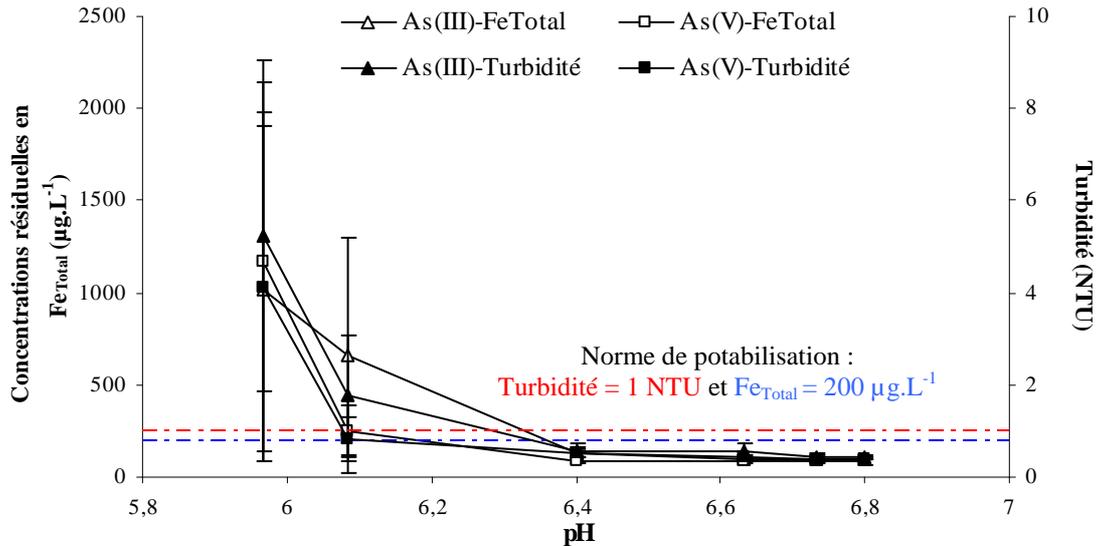
**Figure 25 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III) en fonction du pH de coagulation ( $[\text{Fe}^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentration initiale en As(III) =  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ )**

Les concentrations résiduelles en As(V) obtenues sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique. Comme mis en évidence au paragraphe II.2.3.2 de la Partie II, pour cette dose de traitement, le pH de coagulation n'a pas d'influence sur l'élimination de l'As(V). Une influence du pH sur l'élimination de l'As(V) est seulement observée pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Les résultats obtenus lors de l'optimisation du pH de coagulation sont donc en adéquation avec ceux obtenus lors de l'étude de l'optimisation de la dose de coagulant à  $\text{pH} = 6,9 \pm 0,3$ . Le pH de coagulation n'a pas d'influence sur l'élimination de l'As(V) pour  $[\text{Fe}^{3+}] > 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et son influence sur l'élimination de l'As(III) est moindre par rapport à l'influence de la dose de coagulant.

### II.3.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

L'optimisation du pH de coagulation est nécessaire en raison de son influence sur l'abattement de la turbidité et des résiduels en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$ . La Figure 26 présente l'évolution des turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles en fonction du pH de coagulation. Les concentrations en Fe(II) ne sont pas présentées car inférieures à la limite de quantification de la méthode de dosage.



**Figure 26 :** Evolution des turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles en fonction du pH de coagulation ( $[Fe^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentrations initiales en As(III) ou As(V) =  $100 \mu g.L^{-1}$ )

L'effet du pH de coagulation est très prononcé pour les paramètres de potabilisation tels que la turbidité et les résiduels en  $Fe_{Total}$  (Figure 26). L'augmentation du pH de coagulation entraîne une diminution des turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles, les plus faibles turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles étant obtenues conjointement pour  $pH \geq 6,4$ . Cependant, prises séparément, les turbidités résiduelles respectent la norme de potabilisation de 1 NTU pour  $pH \geq 6,1$  alors que des pH plus élevés sont nécessaires pour obtenir des concentrations résiduelles en  $Fe_{Total}$  inférieures à  $200 \mu g.L^{-1}$ . Des tests supplémentaires réalisés à des valeurs de pH supérieures (respectivement  $6,9 \pm 0,3$  et  $7,7 \pm 0,1$ ) mettent toujours en évidence des turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles respectant la norme de potabilisation. En effet, pour  $9,2 \leq [Fe^{3+}] \leq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$ , les turbidités résiduelles sont dans la gamme 0,3 – 0,5 et 0,4 – 1,1 respectivement pour des pH de coagulation de  $7,7 \pm 0,1$  et  $6,9 \pm 0,3$ . Ainsi, des pH de coagulation plus élevés permettent d'obtenir des résiduels en turbidité plus faibles quelle que soit la dose de coagulant. Selon le diagramme d'Amirtharajah (Figure 16), ces conditions de pH favorisent la coagulation par entraînement. Plus le pH augmente, plus l'élimination de la turbidité est optimale.

Suite aux résultats obtenus lors de l'optimisation du pH de coagulation et plus particulièrement aux améliorations apportées concernant les résiduels en turbidité et en  $Fe_{Total}$  lors de l'application d'un pH de coagulation plus élevé, les paramètres optimisés de coagulation floculation, permettant à la fois le respect de la concentration maximale

admissible en  $As_{Total}$  et les normes de potabilisation pour la turbidité et la concentration résiduelle en  $Fe_{Total}$ , choisis sont les suivants :

$$[Fe^{3+}] = 18,3 \text{ mg.L}^{-1} \text{ et pH de coagulation } \geq 6,4.$$

## **II.4 Influence de la concentration initiale en arsenic**

Les optimisations de la dose de coagulant et du pH de coagulation ont été menées avec des concentrations initiales en  $As_{Total}$  de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , valeur correspondant à la concentration maximale admissible en entrée de station d'eau potable (directive européenne 98/83/EC du 3 novembre 1998). L'influence de la concentration initiale en arsenic sur l'efficacité du traitement par coagulation floculation est maintenant évaluée.

### **II.4.1 Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales sont présentées Tableau 33. Les concentrations en  $As_{Total}$  dans l'eau étudiée ont été fixées arbitrairement à 20 et  $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette large plage de concentration permet d'évaluer le procédé dans des conditions initiales très différentes. L'eau contient initialement soit la forme As(III) soit la forme As(V) puisque une pré-étude n'a pas montré de comportement spécifique ou atypique si l' $As_{Total}$  initial est constitué d'un mélange d'As(III) et d'As(V).

**Tableau 33: Conditions expérimentales de l'étude de l'efficacité du procédé de coagulation floculation sur l'eau reconstituée dopée en arsenic**

Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en coagulant $FeCl_3$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	26,6	53,3	79,9	106,6	133,2	159,8
Concentration en $Fe^{3+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Concentration en kaolinite ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	20					
pH de coagulation	$\approx 6,5 \pm 0,2$					
Concentration en arsenic ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	20 ou 500 As(III) ou As(V)					
Conditions expérimentales de coagulation floculation						
Coagulation	3 minutes à $380 \text{ s}^{-1}$					
Floculation	15 minutes à $35 \text{ s}^{-1}$					
Décantation	30 minutes sans agitation					

Le pH est régulé à une valeur proche de 6,5, condition optimisée au paragraphe II.3 de la Partie II. Cette valeur de pH permet d'obtenir des résiduels en turbidité et  $Fe_{Total}$  respectant les normes de potabilisation (Figure 26). La valeur moyenne du pH après traitement est égale à la valeur initialement imposée à  $\pm 0,2$  unité pH près.

## II.4.2 Influence de la concentration initiale en arsenic sur l'efficacité du procédé

Pour toutes les concentrations en coagulant testées, il a été observé que, quelle que soit la concentration initiale en As(V), les concentrations résiduelles sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique (résultats non présentés). Le procédé de coagulation floculation permet donc une élimination totale de l'As(V) pour  $9,2 \leq [\text{Fe}^{3+}] \leq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $[\text{As(V)}] \leq 500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Les turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  moyennes obtenues après l'étape de décantation, sans filtration, sont respectivement égales à  $0,6 \pm 0,1 \text{ NTU}$  et  $146,7 \pm 10,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Elles respectent les normes de potabilisation fixées à  $1 \text{ NTU}$  et  $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  en sortie de station de traitement. Le pH, qui influence fortement les résiduels en turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  au cours du procédé de coagulation floculation, a été fixé à la valeur définie paragraphe II.3 de la Partie II. La valeur de pH optimisée peut donc être appliquée quelle que soit la concentration en arsenic de l'eau reconstituée.

Les résultats du traitement de l'eau reconstituée dopée en As(III) montrent que l'élimination dépend de la concentration initiale et de la dose de coagulant (Figure 27).

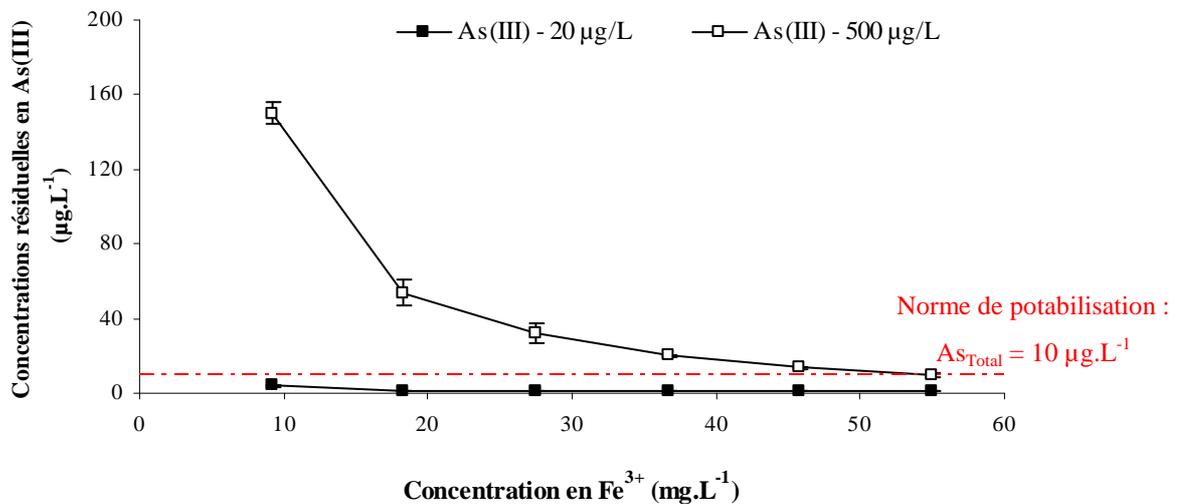


Figure 27 : Concentrations résiduelles en As(III) obtenues après traitement par coagulation floculation (concentrations initiales en As(III) 20 et 500  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , pH moyen après traitement =  $6,6 \pm 0,2$ )

Pour une concentration initiale en As(III) de  $500 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ , une concentration en  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$  est nécessaire pour atteindre des concentrations résiduelles  $\leq 10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le procédé de coagulation floculation permet donc de respecter la norme de potabilisation sans aucune étape préalable d'oxydation de l'As(III) en As(V). Pour des concentrations en As(III) de 20 et 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , les concentrations en  $\text{Fe}^{3+}$  nécessaires sont respectivement  $< 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et égale à

18,3 mg.L<sup>-1</sup> (Figure 27 et Figure 18). La concentration en coagulant doit être d'autant plus élevée que l'eau reconstituée est chargée en As(III) pour répondre aux normes eau potable. L'As(V) est totalement éliminé au cours du procédé de coagulation floculation pour des concentrations dans l'eau brute de 20, 100 et 500 µg.L<sup>-1</sup>. Sa concentration initiale n'a donc aucune influence sur son abattement et ceci pour une large gamme de concentration en fer ( $9,2 \leq [\text{Fe}^{3+}] \leq 55,0 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et pour  $\text{pH} = 6,6 \pm 0,2$ . Selon Hering *et al.* (1996), tant que les capacités d'adsorption de l'As(V) sur les floes d'hydroxyde ferrique ne sont pas atteintes, le pourcentage d'élimination de l'arsenic, pour une concentration en coagulant donnée, est indépendant de la concentration en arsenic.

Cette étude permet donc de conclure que :

- a) L'élimination de l'As(V) est indépendante de la concentration initiale en As(V) jusqu'à 500 µg.L<sup>-1</sup> et de la dose de coagulant,
- b) L'élimination de l'As(III) dépend de la dose de coagulant et plus la concentration initiale en As(III) est élevée, plus la dose de coagulant nécessaire pour respecter la norme de potabilisation de 10 µg.L<sup>-1</sup> est élevée.

## **II.5 Influence des temps de coagulation et floculation**

### **II.5.1 Problématique**

Le procédé de coagulation floculation se déroule en plusieurs étapes successives destinées à neutraliser les forces stabilisant les particules en suspension, permettant ainsi leur collision et agglomération et par conséquent le grossissement des floes ainsi formés (Duan & Gregory, 2003). L'étape de coagulation permettant la collision et l'agglomération des floes est réalisée sous agitation rapide de manière à optimiser la dispersion du coagulant dans la solution. Une agitation trop rapide n'a aucune incidence sur l'efficacité de l'étape de coagulation mais défavorise l'étape de floculation par rupture des floes. Une agitation insuffisante est à l'origine d'une mauvaise efficacité du procédé, particulièrement dans l'élimination de la turbidité. Les temps de contact optimaux et les plus couramment utilisés se situent entre 1 et 3 minutes alors que l'étape de floculation nécessite des temps de contact plus longs (entre 15 min et 1 h). Des temps de floculation plus courts conduisent à des floes de taille plus faibles, moins aptes à décanter naturellement et conduisant à des résiduels en turbidité plus élevés. Une comparaison de l'efficacité du procédé en fonction des temps de coagulation et de floculation appliquée est réalisée.

## II.5.2 Conditions expérimentales

Cette étude est réalisée dans les conditions expérimentales de coagulation floculation présentées Tableau 34, selon 4 protocoles différents :

- a) une étape de coagulation de 3 minutes suivie d'une étape de floculation de 15 minutes (conditions expérimentales de coagulation floculation conventionnellement appliquées),
- b) une étape de coagulation de 3 minutes suivie d'une étape de floculation de 3 minutes,
- c) seulement une étape de coagulation de 3 minutes,
- d) seulement une étape de coagulation de 1 minutes 30 secondes.

**Tableau 34 : Conditions expérimentales lors de l'étude de l'élimination de l'arsenic sous différentes conditions de coagulation et floculation**

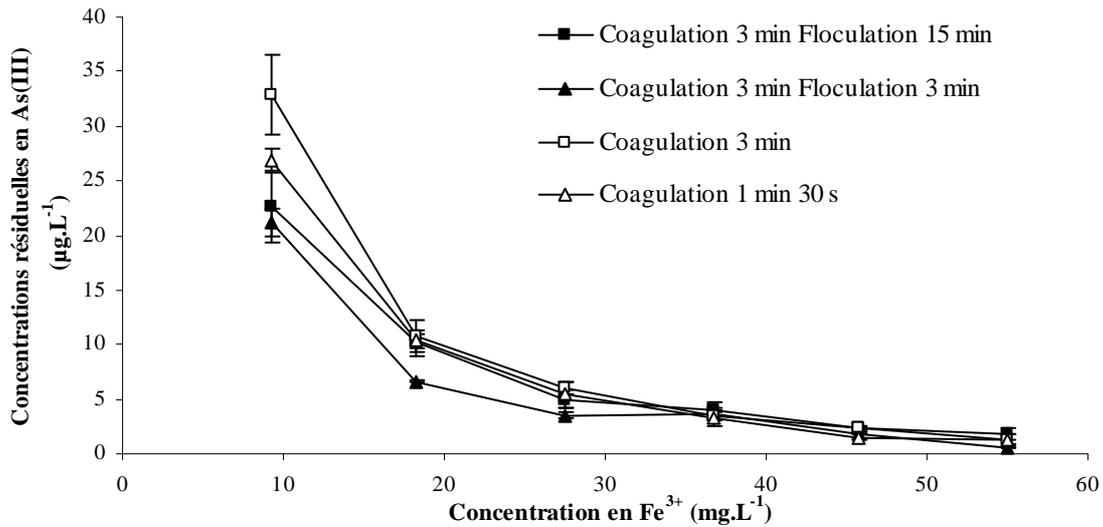
Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en coagulant FeCl <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	26,6	53,3	79,9	106,6	133,2	159,8
Concentration en Fe <sup>3+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20					
pH de coagulation	> 6,4					
Concentration initiale en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )	100 As(III) ou As(V)					

Le pH est fixé à une valeur supérieure à 6,4 comme préconisé lors de l'optimisation du pH en coagulation floculation (paragraphe II.3.2.3 de la Partie II). Le pH est régulé pour l'ensemble des expérimentations à  $6,6 \pm 0,3$ .

## II.5.3 Résultats expérimentaux

### II.5.3.1 Concentrations résiduelles en arsenic

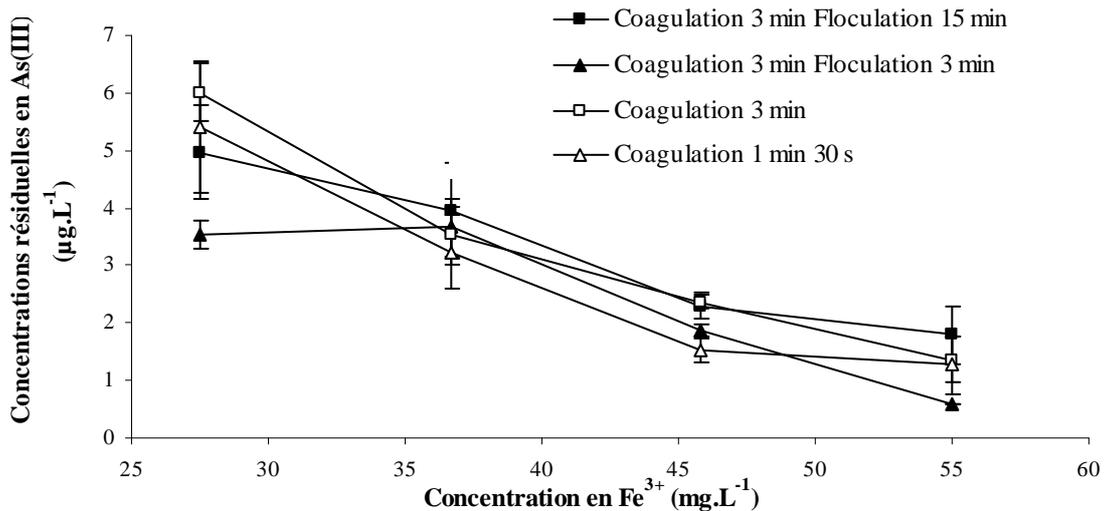
Le suivi des concentrations résiduelles en As(III) et As(V) dans les différentes conditions expérimentales de coagulation floculation permet d'évaluer l'influence des temps d'agitation sur l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) mais aussi à quelle étape du procédé ces espèces sont éliminées. Les concentrations résiduelles en As(V) étant inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique quelles que soient les conditions expérimentales testées et la dose de coagulant, seules les concentrations résiduelles en As(III) sont présentées Figure 28.



**Figure 28 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III) obtenues après traitement par coagulation floculation dans les différentes conditions expérimentales testées (pH moyen après traitement =  $6,6 \pm 0,3$ , concentration initiale en As(III)  $100 \mu g.L^{-1}$ )**

En tenant compte des erreurs analytiques sur les mesures, les différences observées dans l'efficacité du procédé ne sont pas significatives sauf pour la dose de coagulant la plus faible. Pour cette dose de coagulant, l'étape de floculation semble augmenter l'élimination de l'As(III) de plus de 35 % quelle que soit sa durée. Pour les autres doses de coagulant, les concentrations résiduelles en As(III) sont similaires même pour des temps de coagulation et floculation réduits.

Les valeurs de pH après traitement pourraient éventuellement expliquer ces différences. Comme montré précédemment lors de l'optimisation du pH de coagulation, l'augmentation du pH à des valeurs supérieures à 6,6 entraîne une augmentation de l'élimination de l'As(III). Dans cette étude, les valeurs de pH après traitement sont toutes proches de 6,6 excepté pour les conditions expérimentales où la durée de la floculation est de 3 min pour lesquelles les valeurs de pH après traitement sont proches de 6,3 pour  $[Fe^{3+}] \leq 45,8 \text{ mg.L}^{-1}$ . Des concentrations résiduelles en As(III) plus élevées sont donc attendues. Or, comme montré Figure 28, dans ces conditions, le résultat inverse est obtenu. Pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , les résiduels en As(III) les plus élevés ne sont pas obtenus pour les valeurs de pH les plus faibles et pour  $[Fe^{3+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , les résiduels sont identiques, aux erreurs analytiques près, même pour des valeurs de pH différentes (Figure 29). L'influence du pH est donc moindre par rapport à l'influence des conditions expérimentales de traitement.



**Figure 29 : Zoom sur les concentrations résiduelles en As(III) obtenues après traitement par coagulation floculation pour les différentes conditions expérimentales testées et pour  $[Fe^{3+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$  (pH moyen après traitement =  $6,6 \pm 0,2$ , concentration initiale en As(III)  $100 \mu g.L^{-1}$ )**

L'élimination de l'As(III) est effective dès les premières minutes de l'étape de coagulation pour  $[Fe^{3+}] \geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$  et aucune modification de la spéciation de l'As(III) n'est observée. L'As(V) est complètement éliminé même pour un temps de coagulation réduit. Son élimination est également effective dès les premières minutes de l'étape de coagulation.

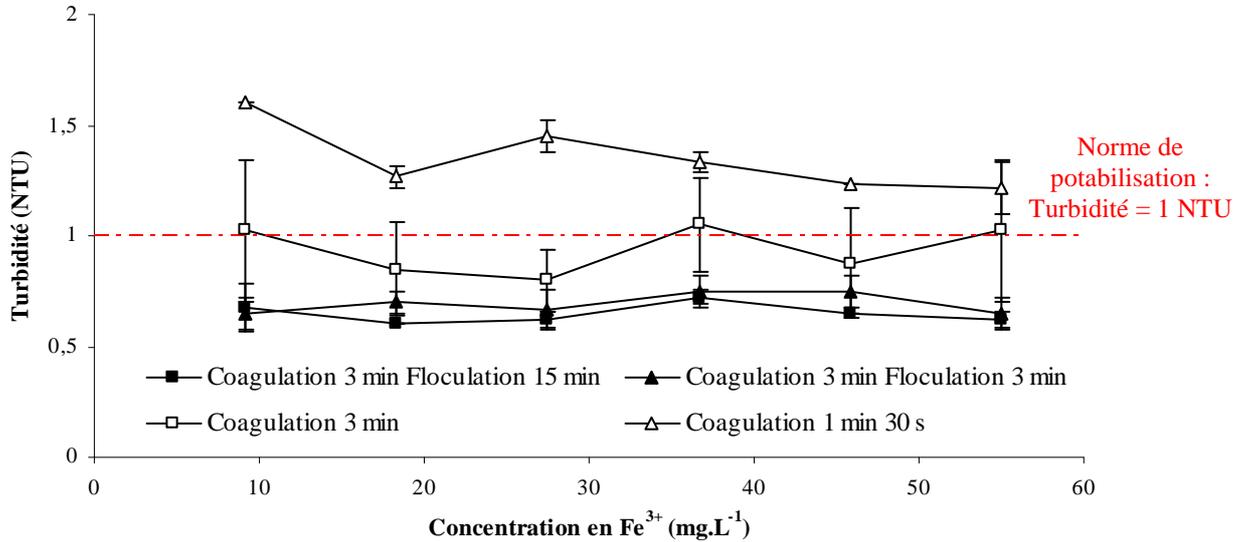
### II.5.3.2 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

Les principales différences résultant de l'application de différents temps de coagulation et de floculation résident dans les turbidités et concentrations en  $Fe_{\text{Total}}$  résiduelles, présentées respectivement Figure 30 et Figure 31.

Les turbidités les plus faibles sont obtenues pour une coagulation de 3 min suivie d'une floculation de 3 ou 15 min. Dans de telles conditions, les floccs semblent suffisamment gros et aptes à décanter pour ne pas créer de turbidités résiduelles trop élevées. Les turbidités résiduelles les plus élevées sont obtenues pour une coagulation de 1 min et 30 s et sans floculation. Cette réduction du temps de coagulation ne favorise pas la rencontre entre les colloïdes négatifs et le coagulant positif. Des colloïdes non neutralisés restent donc en suspension. Il ne permet pas non plus une agglomération optimale des colloïdes neutralisés qui sont ainsi trop petits pour décanter de manière naturelle et créent par conséquent des turbidités résiduelles élevées et supérieures à la norme de potabilisation.

Les résultats observés pour une coagulation de 3 min sans floculation sont des résultats intermédiaires par rapport à ceux obtenus dans les autres conditions expérimentales. Les

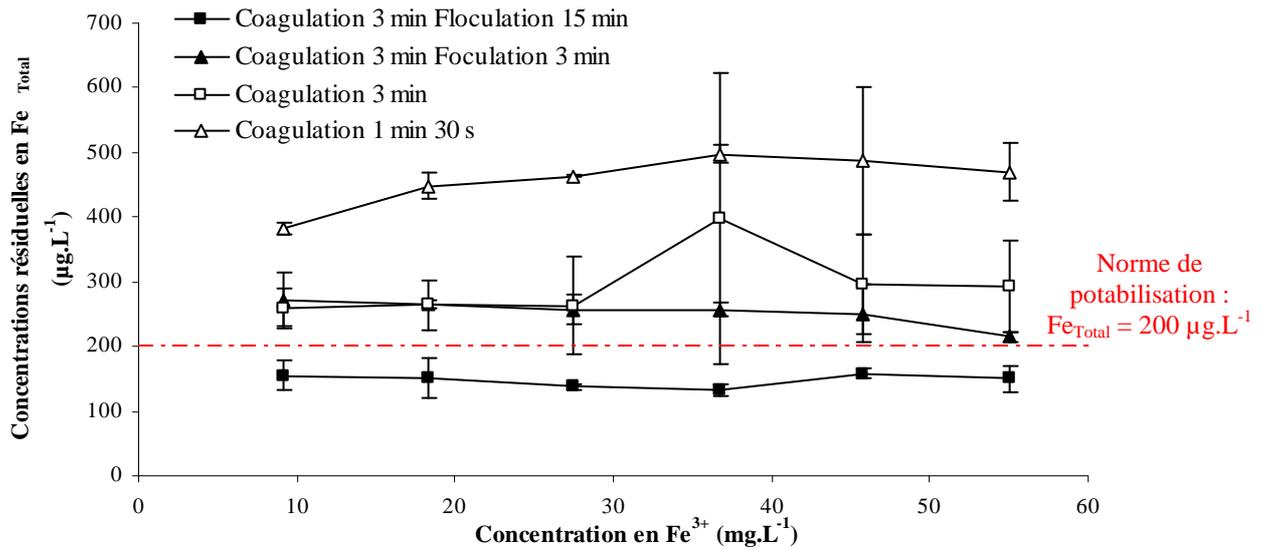
turbidités sont plus élevées qu'en présence d'étape de floculation mais plus faibles que lors d'une étape de coagulation raccourcie. Le temps de contact accordé à l'étape de coagulation semble être suffisant pour permettre la déstabilisation et l'agglomération des particules neutralisées mais l'étape de floculation permettant le grossissement du floc est impérative pour optimiser leur décantation et réduire les turbidités résiduelles.



**Figure 30 : Evolution des turbidités résiduelles en fonction de la dose de coagulant et des conditions expérimentales de coagulation floculation (Turbidité initiale de l'eau =  $0,6 \pm 0,1$  NTU)**

Les abattements en  $Fe_{Total}$  les plus élevés correspondent aux conditions conventionnelles de coagulation et floculation. Ces conditions sont les seules qui permettent le respect de la norme de potabilisation.

Les concentrations résiduelles en  $Fe_{Total}$  les plus fortes sont obtenues, comme pour les résiduels en turbidité, pour une coagulation de 1 minute et 30 secondes sans floculation. En revanche, pour les deux autres conditions expérimentales testées, les concentrations résiduelles sont similaires alors que les turbidités résiduelles sont plus faibles lorsqu'une étape de floculation est appliquée. Les particules restant en suspension car non aptes à décanter dans de telles conditions sont des microflocs d'hydroxyde ferrique augmentant la concentration résiduelle en  $Fe_{Total}$ . Même en appliquant une courte étape de floculation, ces particules restent présentes dans le surnageant car la durée de l'étape n'est pas suffisante pour assurer leur grossissement et leur complète agglomération avec les colloïdes neutralisés. En revanche, la diminution de la turbidité résiduelle avec l'étape de floculation met en évidence une diminution des colloïdes en suspension.



**Figure 31 : Evolution des concentrations résiduelles en  $Fe_{Total}$  en fonction de la dose de coagulant et des conditions expérimentales de coagulation floculation**

Cette étude a permis de mettre en évidence l'intérêt des étapes de coagulation et floculation et l'importance de leur durée sur les paramètres de potabilisation telles que la turbidité et la concentration résiduelle en  $Fe_{Total}$ . Les meilleurs résultats en terme de potabilisation sont obtenus dans les conditions conventionnelles de coagulation floculation. Cette étude permet également de mettre en évidence l'élimination complète de l'As(V) dans les premières minutes de la coagulation. La même conclusion peut être émise pour l'élimination de l'As(III) mais pour une dose de coagulant suffisante ( $[Fe^{3+}] \geq 18,3 mg.L^{-1}$ ). Cependant, des études supplémentaires sont indispensables pour identifier les mécanismes intervenant dans l'élimination (précipitation, coprécipitation, adsorption).

### III Optimisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de l'arsenic

Lors du procédé de coagulation floculation, l'ajout de réactifs chimiques tels que le coagulant, le floculant et la soude nécessitent des réglages continus des systèmes d'injection et de régulation. Le stockage de ces réactifs impose sur une unité de potabilisation des règles de sécurité strictes. Un autre inconvénient résulte de l'obligation de dimensionner des bassins de contact de taille importante. Ainsi, un autre procédé est étudié, l'électrocoagulation, système compact, alternatif à la coagulation floculation, au cours duquel les cations métalliques sont générés *in situ* par électrodissolution d'anodes métalliques solubles et le pH s'autorégule, ne nécessitant donc pas d'être maîtrisé. Ce procédé remplace l'étape de coagulation. Cette étape se produit alors au sein d'un réacteur. L'échantillon en cours de traitement est prélevé en

sortie de réacteur, puis placé en conditions de floculation puis de décantation. Ce procédé permet de s'affranchir de l'ajout et du stockage de réactifs chimiques présentant un risque sanitaire et sécuritaire et sa compacité diminue les contraintes liées à sa mise en place. Même si ce procédé ne possède actuellement pas d'agrément pour une utilisation en potabilisation des eaux, il est intéressant d'étudier son efficacité du point de vue de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) et du respect simultané des paramètres de potabilisation.

### **III.1 L'électrocoagulation : pilote et mode opératoire**

L'ensemble du pilote d'électrocoagulation utilisé a été préalablement conçu par Brizard (2001). Il est constitué du réacteur d'électrocoagulation muni de ses électrodes et supports à électrodes, d'une cuve de stockage de l'effluent à traiter ainsi que de composés annexes au réacteur permettant le fonctionnement du procédé.

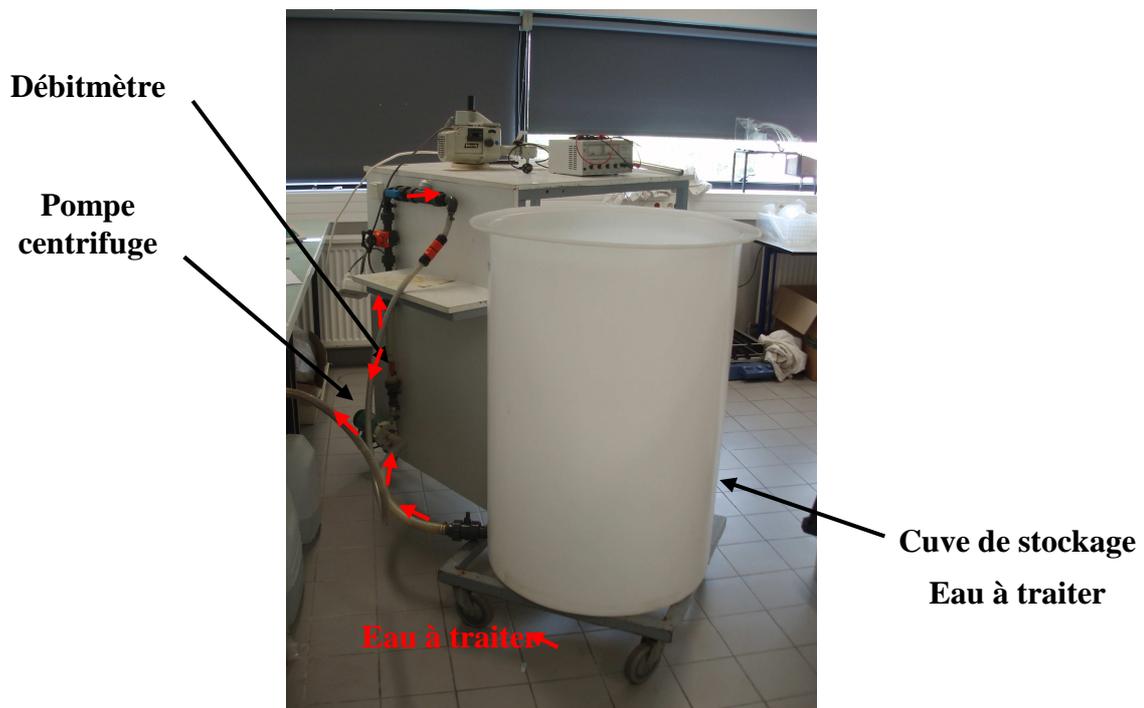
#### **III.1.1 Les composés annexes au réacteur**

L'effluent à traiter est stocké dans une cuve cylindrique de 320 litres (Figure 32) et homogénéisé en permanence à l'aide d'un agitateur à tige inox muni de trois paires de pales disposées de façon à améliorer au mieux l'agitation du milieu. Lors de l'optimisation du procédé, les besoins en eau reconstituée étant très importants, elle est directement préparée dans la cuve de stockage et agitée pendant 24 h. Un seul essai est donc réalisable par jour.

Un générateur (Blanc Méca Electronique EA PS 3016-10) est utilisé pour fournir une source de courant continu. Il permet de délivrer au maximum 10 ( $\pm 0,2$ ) A sous 16 ( $\pm 0,5$ ) V. L'intensité entre les électrodes est réglée et la tension est régulée automatiquement. Le réglage s'effectue à l'aide de deux potentiomètres pour un réglage grossier puis plus fin. L'intensité entre les électrodes est contrôlée à l'aide d'un voltmètre ampèremètre Metrix MX20. Le passage du courant entre les électrodes nécessite une conductivité de l'effluent suffisante (Parga *et al.*, 2005a). Elle est donc augmentée par ajout de NaCl jusqu'à atteindre les intensités souhaitées ( $\chi \approx 800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). En augmentant la conductivité de l'électrolyte par ajout de réactifs, notamment de chlorure de sodium, la force ionique de la solution est augmentée. L'augmentation de cette force ionique entraîne une diminution de la double couche électrique à la surface des particules colloïdales. En toute logique, la diminution de cette double couche doit faciliter la déstabilisation des colloïdes et favoriser leur élimination par coagulation floculation. Ainsi, l'augmentation de la conductivité de l'eau reconstituée doit améliorer l'élimination par exemple de la matière organique, résultats non mis en évidence

dans les travaux de Brizard (2001). Il semble donc que la composition ionique du milieu ait une faible influence sur les rendements d'élimination et que le pH et la concentration en fer du traitement restent les facteurs prépondérants.

Le calcul de la dose de traitement à appliquer nécessite de connaître précisément le débit d'alimentation du réacteur. Une pompe centrifuge (Iwaki France, modèle MD-30RZM-200N) permet de délivrer, dans nos conditions d'utilisation, un débit de 50 à 500 L.h<sup>-1</sup> avec une précision estimée à ± 2 %. La présence d'un débitmètre et d'une vanne à membrane en aval permet de réguler le débit d'échantillon délivré au pilote d'électrocoagulation. Dans cette étude, le débit d'alimentation est fixé à 150 L.h<sup>-1</sup>.



**Figure 32 : Composés annexes au réacteur**

### **III.1.2 Le corps du réacteur d'électrocoagulation**

Le réacteur d'électrocoagulation, présenté Figure 33 et Figure 34, est un réacteur à flux continu. Il se compose d'une cuve en plexiglas d'un volume total de 1,25 litre. Le volume utile de ce réacteur dépend du nombre de paires d'électrodes  $n$  utilisées, qui influence le temps de passage dans le réacteur :

$$V_{\text{utile}} = 1,25 - (n \times 0,125)$$

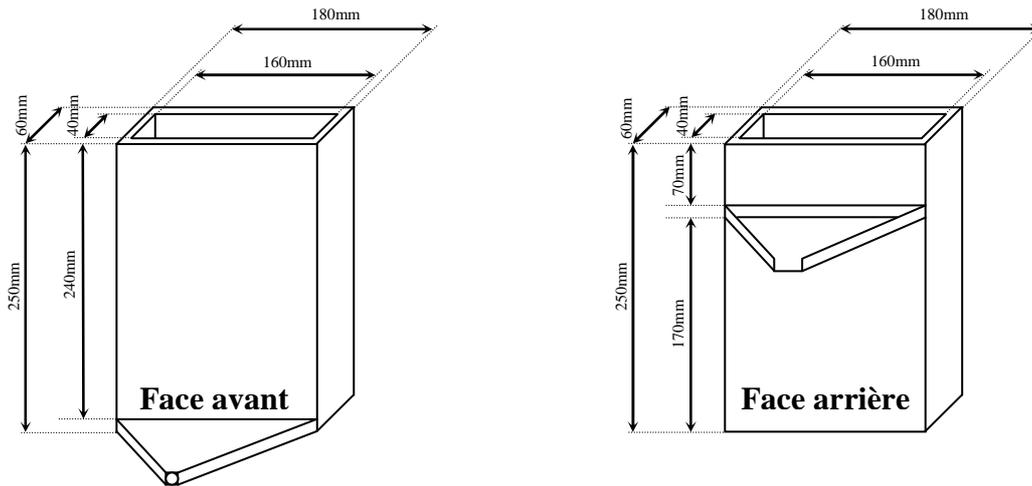


Figure 33 : Schéma du réacteur d'électrocoagulation

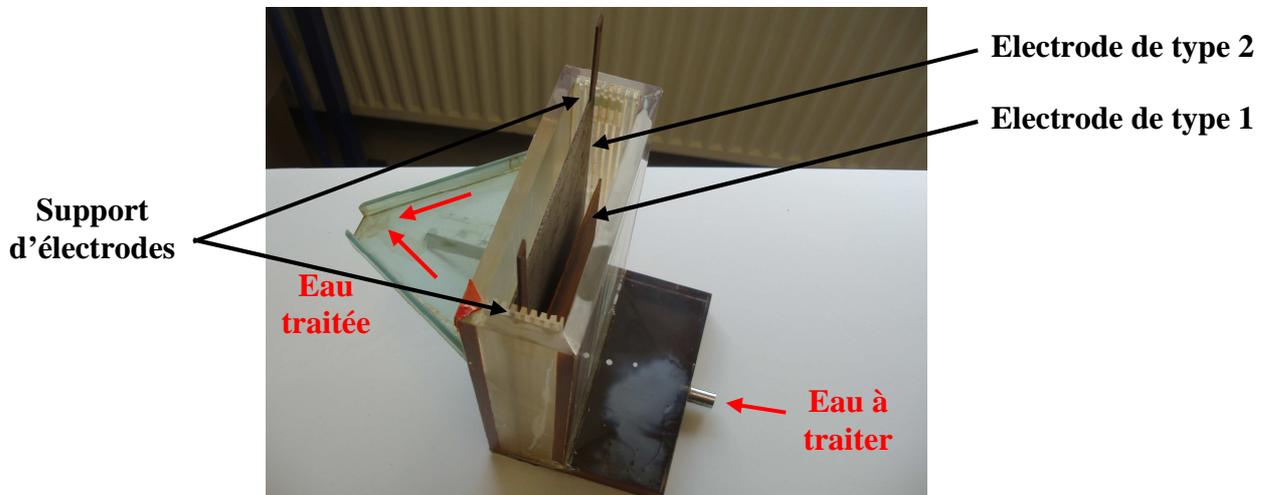


Figure 34 : Le réacteur d'électrocoagulation

Deux supports d'électrodes possédant des cales correctement disposées permettent d'intercaler successivement des plaques de type 1 et de type 2 (Figure 35 et Figure 36). L'alternance des électrodes assure la circulation sinusoïdale de l'effluent à traiter dans le réacteur (Figure 37). Cette circulation sinusoïdale de l'effluent permet son agitation et favorise le contact entre les particules. Il n'est pas nécessaire dans ces conditions de traitement de rajouter une agitation mécanique d'autant plus que cette agitation entraînerait un éloignement des particules colloïdales de la région proche de l'anode et donc diminuerait les interactions entre le cation coagulant et les particules colloïdales (Matteson *et al.*, 1995). L'écart entre les électrodes ou « espace interpolaire » est modulable et dépend des supports utilisés. Il peut varier de 2 mm à plusieurs cm et le nombre d'électrodes  $n$  entre 2 et 10.

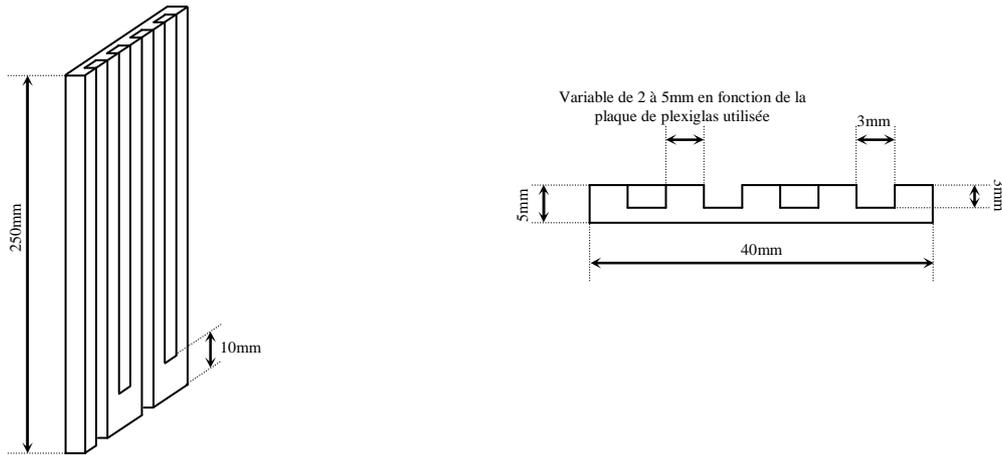


Figure 35 : Caractéristiques dimensionnelles et spécificité des supports

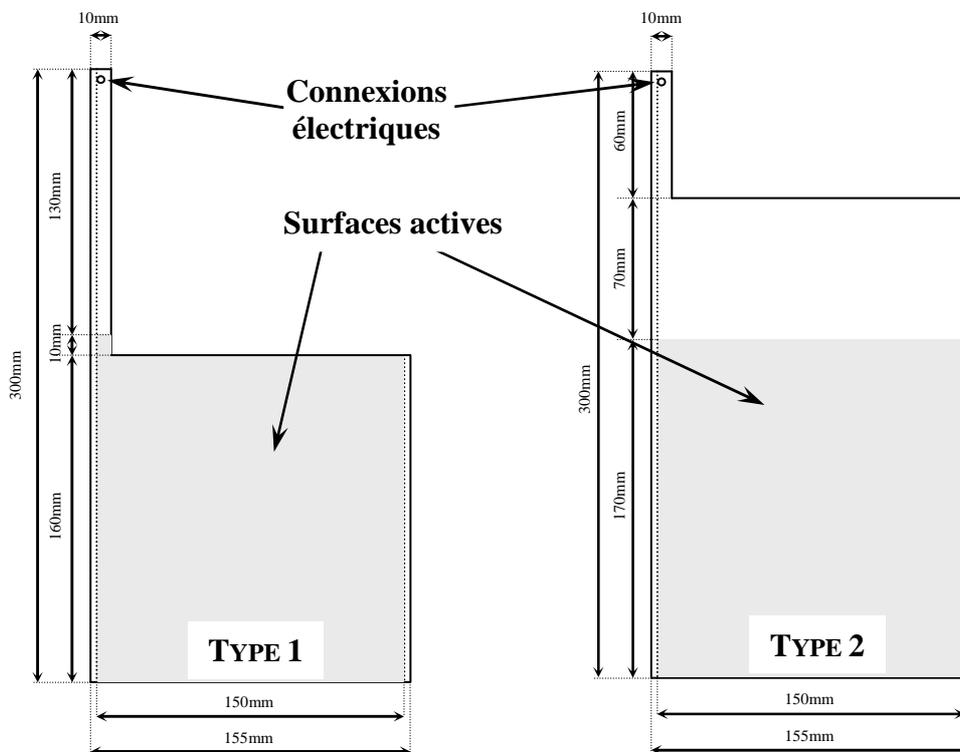


Figure 36 : Description des électrodes utilisées dans le réacteur d'électrocoagulation

Les électrodes constituent un élément important dont le rôle essentiel est de libérer des ions ferreux lors de l'électrocoagulation et d'imposer à l'effluent un mouvement sinusoïdal. Ces électrodes ont la composition suivante : 0,35 à 0,40 % de carbone, 0,05 à 0,08 % de manganèse, 0,15 à 0,35 % de silice, 0,03 % de phosphore et 0,035 % de soufre. Elles contiennent donc au moins 99 % de fer. Leur surface active est de 241 cm<sup>2</sup> pour les électrodes de type 1 et de 255 cm<sup>2</sup> pour les électrodes de type 2, ce qui correspond respectivement, dans nos conditions d'expérience, à une densité de courant maximale de 37,3 et 35,2 mA.cm<sup>-2</sup>. La surface active de l'électrode n'influence pas la production des cations Fe<sup>2+</sup> au cours du

procédé (Matteson *et al.*, 1995). Le nettoyage des plaques est effectué, selon le protocole de Pretorius *et al.* (1991), à l'acide chlorhydrique 10 % suivi d'un rinçage abondant à l'eau ultrapure.

Brizard (2001) a vérifié la seconde loi de Faraday en présence et en absence d'ions chlorure, nitrate et hydrogénocarbonate en utilisant le même mode de connexion des électrodes (mode bipolaire série) car la présence ou non d'ions chlorure est un paramètre particulièrement important dans l'électrodissolution du fer. En absence d'ions chlorure, la présence d'ions nitrate et/ou d'ions hydrogénocarbonate gêne l'électrodissolution du fer en entraînant soit un phénomène de passivation soit une réaction d'oxydation de l'eau ou de l'un des sels, réaction compétitive à celle du fer. La présence d'ions chlorure se révèle donc être un avantage pour le procédé d'électrocoagulation car ces ions permettent d'augmenter la conductivité de l'effluent et d'éviter la « passivation » du fer dans le domaine anodique. Il a montré que, pour permettre une bonne électrodissolution du fer (rendement par rapport à la loi de Faraday de 100 %), les rapports massiques  $[Cl^-]/[NO_3^-]$  et  $[Cl^-]/[HCO_3^-]$  doivent être supérieurs à 0,1. L'eau reconstituée dont les caractéristiques sont présentées Tableau 12 de la Partie I peut donc être utilisée pour optimiser le procédé d'électrocoagulation, les rapports massiques étant respectivement de 0,8 et 6,7.

Après traitement, les paramètres suivis sont identiques à ceux suivis après traitement par coagulation floculation.

### **III.1.3 Conditions expérimentales du procédé d'électrocoagulation**

L'utilisation du procédé d'électrocoagulation pour l'étude de l'élimination de l'arsenic se divise en plusieurs étapes distinctes (Figure 37). L'étape de coagulation se produit au sein du réacteur. L'application d'un courant électrique entre les deux électrodes en fer permet l'électrodissolution de l'anode et la génération de fer ferreux  $Fe^{2+}$ . A la cathode, la réduction de l'eau entraîne la production d'hydrogène  $H_2$  et d'ions hydroxydes  $OH^-$  permettant l'autorégulation du pH au sein du réacteur. Les ions  $Fe^{2+}$  produits déstabilisent la suspension colloïdale et l'autorégulation du pH favorise la formation des précipités d'hydroxydes de Fe(II). En sortie de réacteur, l'échantillon est prélevé et placé dans des conditions de floculation (15 minutes à  $35\ s^{-1}$ ) pour permettre l'agglomération des particules neutralisées et la formation de floes. Cette étape nécessite l'utilisation d'un flocculateur comme au cours de la manipulation « Jar Test » et la présence d'oxygène dissous entraîne une oxydation du Fe(II)

en Fe(III). L'étape suivante est la décantation permettant la séparation gravitaire des floes et du surnageant.

L'électrocoagulation est donc une méthode électrochimique remplaçant l'étape chimique de coagulation. Les autres étapes du procédé de coagulation floculation que sont la floculation et la décantation sont donc maintenues dans les mêmes conditions.

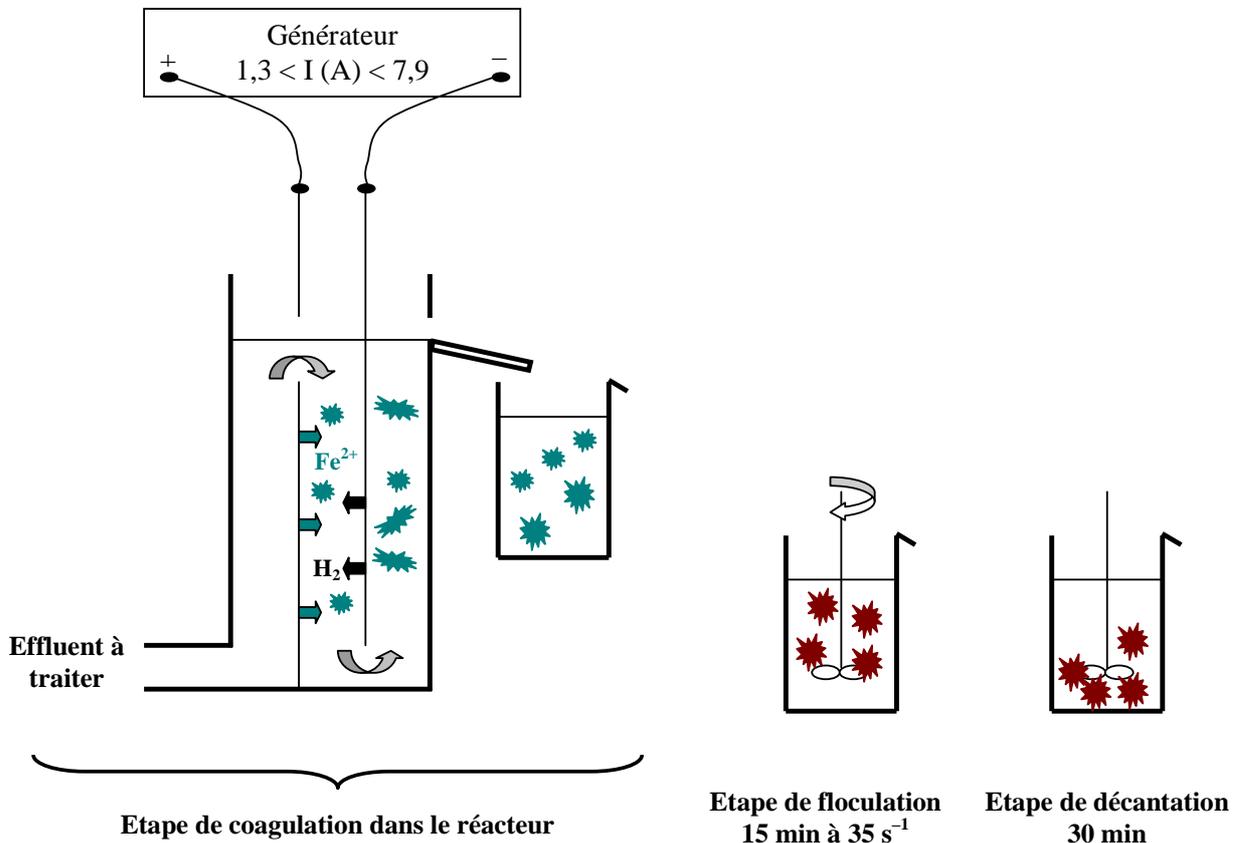


Figure 37: Mode opératoire mis en place pour l'étude du procédé d'électrocoagulation

### III.2 Optimisation de la dose de traitement

Le but étant de comparer l'efficacité des deux procédés au regard de l'élimination de l'arsenic et du respect des normes de potabilisation, les doses de traitement appliquées en électrocoagulation doivent impérativement correspondre aux doses de coagulant ajoutées lors du procédé de coagulation floculation. Le calcul de la dose de traitement en électrocoagulation est réalisé à l'aide de la seconde loi de Faraday, applicable aux électrodes connectées en mode bipolaire série (paragraphe I.3.2).

### III.2.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales de l'étude du procédé d'électrocoagulation sont répertoriées Tableau 35. Les densités de courant appliquées varient entre 5,1 et 31 mA.cm<sup>-2</sup>. Les densités de courant généralement appliquées sont plus faibles et comprises entre 0,65 et 12,5 mA.cm<sup>-2</sup> (Balasubramanian & Madhavan, 2001 ; Kumar *et al.*, 2004 ; Maldonado-Reyes *et al.*, 2007). Dans notre étude, les intensités correspondent aux doses de traitement appliquées lors de l'optimisation du procédé de coagulation floculation.

Les données bibliographiques concernant l'élimination de l'As(III) par électrocoagulation sont contradictoires, certains auteurs mettent en évidence son élimination complète au cours du procédé (Kumar *et al.*, 2004) alors que d'autres préconisent encore son oxydation pour améliorer son élimination (Hansen *et al.*, 2006).

**Tableau 35 : Conditions expérimentales mises en place lors de l'optimisation de la dose de traitement en électrocoagulation**

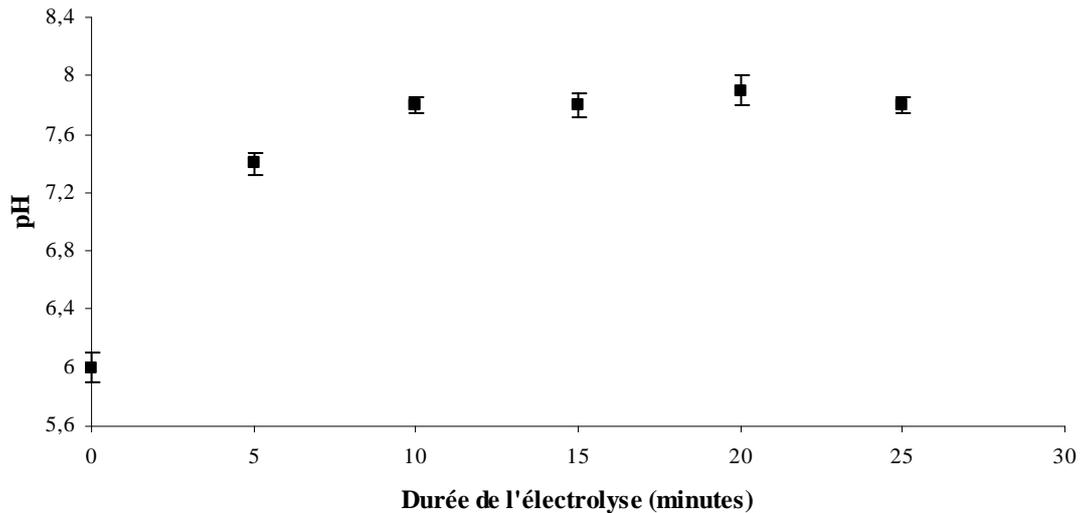
Choix des paramètres expérimentaux du réacteur = Coagulation						
Concentration en fer dissous (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Intensité appliquée (A)	1,3	2,6	4,0	5,3	6,6	7,9
Distance entre les électrodes (mm)	3					
Nombre d'électrodes	2					
Temps de séjour dans le réacteur (s)	27					
Débit d'alimentation (L.h <sup>-1</sup> )	150					
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20					
Concentration en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )	100 sous forme d'As(III) ou d'As(V)					
Conditions expérimentales en sortie du réacteur						
Floculation	15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>					
Décantation	30 minutes sans agitation					

Il a été montré que sur ce réacteur, lorsque le nombre de plaques utilisées est de 2, leur écart et leur position n'ont pas d'influence sur le comportement hydraulique du réacteur pour un débit donné. Le réacteur d'électrocoagulation semble se comporter comme 10 Réacteurs Parfaitement Agités en série sans court-circuit ou zones mortes quel que soit le temps de séjour entre 7 et 45 secondes (Brizard, 2001).

Le temps de séjour dans le réacteur d'électrocoagulation est choisi de manière à améliorer la compacité des installations industrielles tout en conservant un traitement respectant les normes en vigueur (Brizard, 2001).

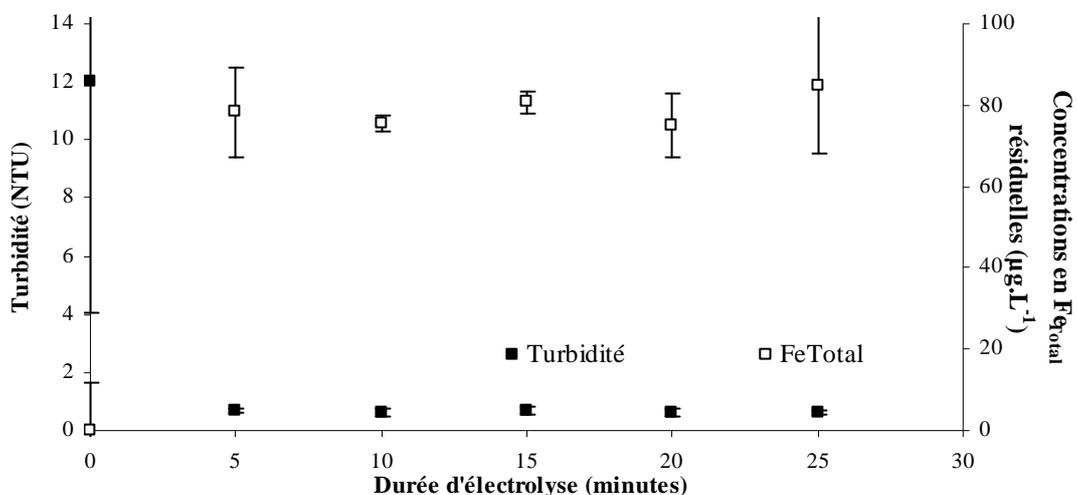
Le nombre d'électrodes a été fixé à 2 car Brizard (2001) a montré que des minimas en turbidité et en fer résiduel sont obtenus dans ces conditions, même si les écarts dans les résultats pour 2, 4 et 6 plaques apparaissent faibles. Cette étude a également permis de fixer la distance interpolaire optimale en fonction du nombre d'électrodes choisi et il semble que 3 mm d'écart entre les électrodes soit un écart optimal lorsque le réacteur d'électrocoagulation est composé de 2 plaques en prenant en considération les résiduels en turbidité et en fer. Plus l'espace interpolaire est faible, plus la résistance électrique diminue induisant une consommation électrique plus faible par mètre cube d'effluent traité sans toutefois affecter le taux de traitement.

Une étude de l'efficacité du traitement pour l'élimination de la matière organique et le suivi de l'évolution de différents paramètres tels que le pH, la température, le potentiel rédox, l'oxygène dissous, en fonction de la durée d'électrolyse a été réalisée par Brizard (2001). Il montre que, dans ses conditions expérimentales :  $Q = 100 \text{ L.h}^{-1}$ ,  $I = 4 \text{ A}$ ,  $n = 4$  électrodes et espace interpolaire = 2 mm, le traitement ne semble pas être affecté au cours du temps dès lors que l'état de surface des électrodes permet une électrodissolution correcte du fer. Cependant, nous avons réalisé une étude similaire de manière à connaître l'influence de la durée d'électrolyse (sur une période de 25 minutes) sur l'élimination de la turbidité et sur les résiduels en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  dans les conditions expérimentales définies Tableau 35. En revanche, le taux de traitement n'est pas variable mais fixé à  $36,7 \text{ mg Fe}_{\text{dissous}} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les résultats obtenus concernant l'évolution du pH, des turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles sont présentés respectivement Figure 38 et Figure 39. En accord avec les résultats de Brizard (2001), le pH augmente tout d'abord rapidement, puis tend à se stabiliser après une durée d'électrolyse de 10 minutes. Cette augmentation de 20 % du pH traduit une production progressive plus importante d'ions hydroxydes par réduction cathodique de l'eau.



**Figure 38 : Evolution du pH pendant la durée d'électrolyse au cours du procédé d'électrocoagulation (concentration initiale en As(III) = 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , Dose de traitement = 36,7 mg  $\text{Fe.L}^{-1}$ )**

Le traitement reste constant tout au long de la durée de l'expérimentation. Aux erreurs analytiques près, les turbidités et concentrations résiduelles en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  restent stables (Figure 39).



**Figure 39 : Evolution des résiduels en turbidité et en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  pendant la durée d'électrolyse (concentration initiale en As(III) = 100  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , Dose de traitement = 36,7 mg  $\text{Fe.L}^{-1}$ )**

En prenant en considération l'évolution du pH, le système apparaît à l'équilibre après 10 minutes d'électrolyse. Le choix s'est donc porté sur une durée d'électrolyse de 15 minutes permettant une régénération du système et l'atteinte d'un régime stationnaire. Le taux de renouvellement du réacteur est alors de 33.

### III.2.2 Résultats expérimentaux lors de l'optimisation de la dose de traitement

#### III.2.2.1 Observation visuelle

L'observation visuelle des floccs obtenus au cours du procédé d'électrocoagulation met en évidence une couleur verdâtre des floccs en sortie de réacteur, cette couleur devenant rapidement jaune-orangé-brun dès les premières minutes de l'étape de floculation. Les floccs formés au sein du réacteur d'électrocoagulation paraissent donc en majorité être des floccs d'hydroxyde ferreux. Dans les conditions d'agitation de la floculation et en présence d'oxygène dissous, le fer ferreux s'oxyde en fer ferrique responsable de la formation d'hydroxydes ferriques. Daus *et al.* (1998) préparent synthétiquement des précipités d'hydroxyde de Fe(III) en utilisant une solution de Fe(II). L'oxygénation du milieu entraîne un changement de couleur du précipité qui devient rouge-brun.

**Tableau 36 : Observation des paramètres physiques des floccs lors de l'optimisation de la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation**

Dose de traitement (mg Fer <sub>dissous</sub> .L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Intensité (A)	1,3	2,6	4,0	5,3	6,6	7,9
Quantité de floccs	1	2	3	4	4	4
Taille des floccs	1	2	3	4	4	4
Décantation des floccs	1	2	3	4	4	4

*1 correspond à la plus faible réponse du paramètre*

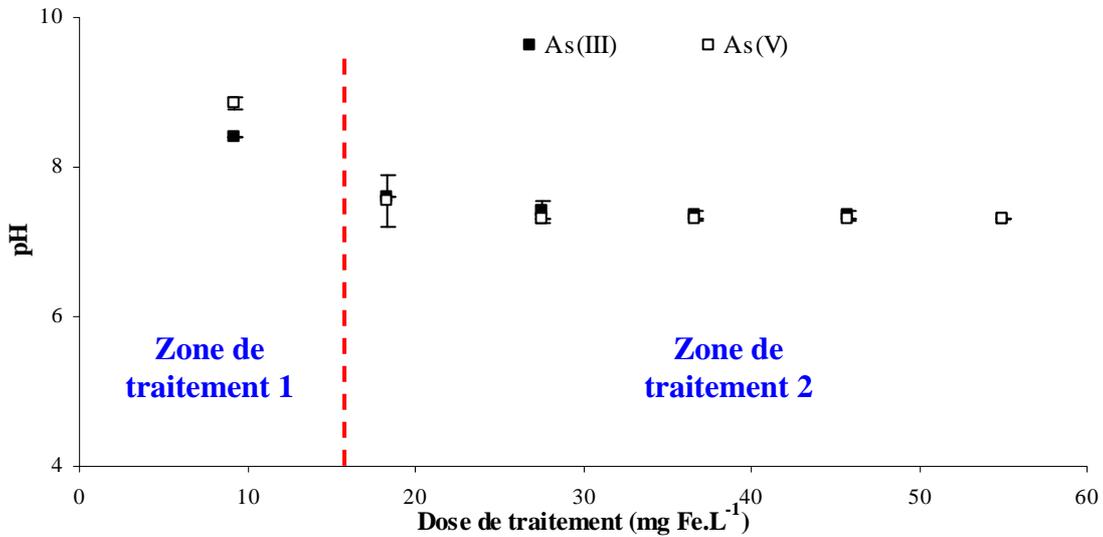
*5 correspond à la plus forte réponse du paramètre*

Par comparaison des paramètres physiques des floccs générés lors du procédé de coagulation floculation ou au sein du réacteur d'électrocoagulation, la première différence notable réside dans l'augmentation de la taille des floccs avec la dose de traitement en électrocoagulation (Harif & Adin, 2007) (Tableau 36). Cependant, ces floccs restent en général de taille inférieure à ceux obtenus en coagulation floculation et entraînent donc des vitesses de décantation plus faibles. De plus, malgré une quantité de floccs importante générés au cours du procédé d'électrocoagulation, le volume de boues semble réduit par rapport à la coagulation floculation. Ainsi, au cours du procédé d'électrocoagulation, les floccs sont plus denses, leur taille est plus faible et leur décantation moins rapide.

#### III.2.2.2 Evolution du pH au cours du procédé

Le procédé d'électrocoagulation, contrairement au procédé de coagulation floculation, ne nécessite pas de régulation du pH, le milieu réactionnel tendant à s'alcaliniser naturellement

en raison de la production d'ions hydroxyde par réduction de l'eau à la cathode. L'évolution du pH au cours de l'optimisation de la dose de traitement est donnée Figure 40.



**Figure 40 : Evolution du pH lors de l'optimisation de la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation**

Le pH du surnageant non filtré est stable avec l'augmentation de l'intensité appliquée aux électrodes quelle que soit la spéciation de l'arsenic pour des doses de traitement supérieures à 9,2 mg Fer.L<sup>-1</sup>. Une augmentation du pH aurait été attendue en raison de la production d'ions OH<sup>-</sup> à la cathode (Kumar *et al.*, 2004 ; Parga *et al.*, 2005a), or la diminution observée peut être attribuée à la quantité de fer dissous et à la formation des floccs d'hydroxydes métalliques. On peut donc distinguer deux zones de traitement sur la Figure 40. La zone de traitement 1 correspond à une dose de traitement faible. La réduction de l'eau à la cathode entraîne la production d'ions OH<sup>-</sup> et dans cette zone de traitement la quantité de fer dissous n'est pas suffisante pour favoriser l'acidification du milieu lors de la formation des hydroxydes de fer. Le pH du surnageant est donc élevé. Dans la zone de traitement 2, la quantité de fer dissous est suffisante pour permettre la formation des hydroxydes de fer et induire une acidification du milieu, le pH du surnageant tend donc à se stabiliser. Brizard (2001) met en évidence la forte influence du temps de séjour sur le pH après traitement, ce pH augmentant de plus de 2 unités pour un temps de séjour dans le réacteur de 36 s et pour des taux de traitement de 25 à 250 mg Fer.L<sup>-1</sup>. Or, pour un temps de séjour de 7 s, l'augmentation observée est inférieure à 1 unité pH.

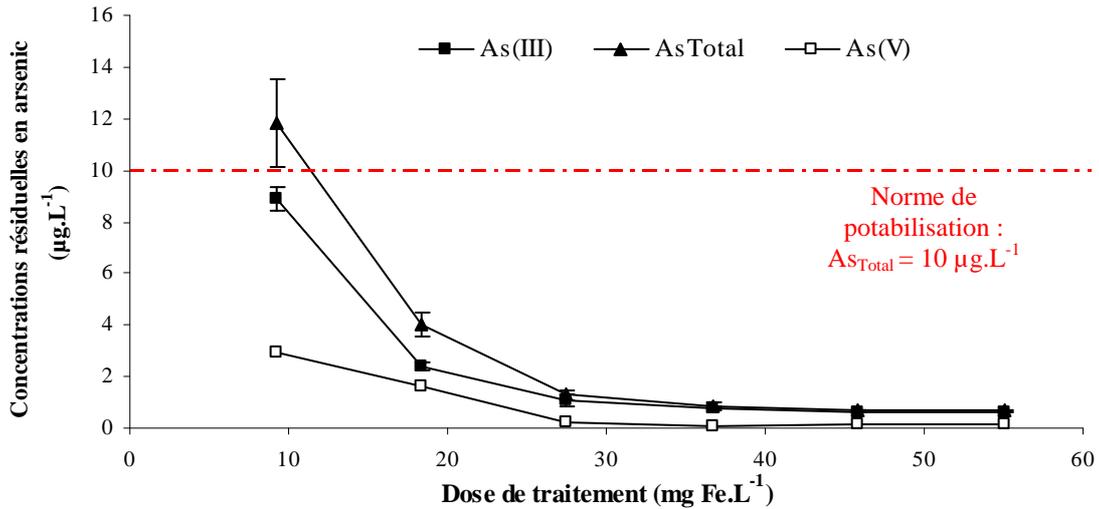
Le pH du surnageant après traitement au cours des deux procédés est un paramètre à considérer dans l'explication des différences d'efficacité.

### III.2.2.3 Concentrations résiduelles en arsenic

#### III.2.2.3.1 Etude de l'As(III)

L'évolution des concentrations résiduelles en As(III) avec l'augmentation de la dose de traitement appliqué au cours du procédé d'électrocoagulation est présentée Figure 41. Cette figure présente également l'évolution de la concentration en  $As_{Total}$  et en As(V) (obtenue par différence entre les concentrations en  $As_{Total}$  et As(III)) de manière à pouvoir mettre en évidence un éventuel changement de spéciation. Comme au cours du procédé de coagulation floculation, la concentration résiduelle en As(III) diminue avec la dose de traitement appliquée, l'élimination de l'As(III) dépendant fortement du nombre de sites disponibles à la surface des hydroxydes de fer. Les plus faibles concentrations résiduelles en As(III) retrouvées mettent en évidence l'efficacité du procédé d'électrocoagulation par rapport au procédé de coagulation floculation. Des résultats similaires ont été obtenus par Kumar *et al.* (2004), qui mettent en évidence une élimination totale de l'As(III) à partir d'une dose de traitement de  $38,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . En effet, quelle que soit la dose de traitement appliquée, la concentration résiduelle en As(III) est inférieure à la norme de potabilisation de  $10 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  alors qu'au cours du procédé de coagulation floculation, des concentrations en coagulant minimales de  $27,5$  et  $18,3 \text{ mg Fe}^{3+}.\text{L}^{-1}$  sont nécessaires pour atteindre de telles concentrations résiduelles en As(III) pour des pH après traitement respectifs de  $5,8 \pm 0,2$  et  $6,9 \pm 0,3$ .

La concentration résiduelle en  $As_{Total}$  est supérieure à la concentration résiduelle en As(III) pour les deux plus faibles doses de traitement, mettant ainsi en évidence un changement de spéciation et une oxydation de l'As(III) en As(V) au cours du procédé. La concentration résiduelle en  $As_{Total}$  devient alors supérieure à la norme de potabilisation pour une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Pour des doses de traitement plus fortes ( $\geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), ce changement de spéciation n'est plus visible car les concentrations résiduelles sont faibles et proches de la limite de quantification des méthodes analytiques.



**Figure 41 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III), As(V) et As<sub>Total</sub> avec la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation (concentration initiale en As(III) 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

Les différences observées au niveau des concentrations résiduelles en As(III) obtenues au cours des deux procédés peuvent être imputables aux différences de pH du surnageant après traitement. En électrocoagulation, pour une dose de traitement de 9,2 mg.L<sup>-1</sup>, la valeur du pH du surnageant après traitement est  $8,6 \pm 0,3$ . Cette valeur est plus élevée que toutes les valeurs précédemment testées en coagulation floculation. Une diminution de la concentration résiduelle en As(III) est donc attendue car, comme mise en évidence au paragraphe II.2.3.2.2 de la Partie II, l'augmentation du pH entraîne une augmentation de l'élimination de l'As(III). Le Tableau 37 présente les concentrations résiduelles obtenues dans différentes conditions de pH au cours des procédés de coagulation floculation et électrocoagulation.

**Tableau 37 : Différences observées dans les concentrations résiduelles en As(III) en fonction du pH fixé en coagulation floculation ou autorégulé en électrocoagulation**

Dose de traitement (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
<b>Coagulation Floculation : pH final moyen = 5,8 ± 0,2</b>						
pH surnageant après traitement	5,8 ± 0,4	5,9 ± 0,4	5,8 ± 0,4	5,9 ± 0,3	5,9 ± 0,2	5,9 ± 0,2
Concentrations résiduelles en As(III) (µg.L <sup>-1</sup> )	22,7 ± 0,4	10,2 ± 1,2	5,0 ± 0,8	4,0 ± 0,8	2,3 ± 0,2	1,8 ± 0,5
<b>Coagulation Floculation : pH final moyen = 6,9 ± 0,3</b>						
pH surnageant après traitement	7,3 ± 0,1	7,0 ± 0,1	7,0 ± 0,1	6,8 ± 0,1	6,8 ± 0,1	6,8 ± 0,1
Concentrations résiduelles en As(III) (µg.L <sup>-1</sup> )	21,1 ± 4,7	6,8 ± 1,3	4,8 ± 1,2	3,0 ± 0,8	1,1 ± 0,2	1,7 ± 0,3
<b>Electrocoagulation</b>						
pH surnageant après traitement	8,4 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,3 ± 0,1
Concentrations résiduelles en As(III) (µg.L <sup>-1</sup> )	8,9 ± 0,5	2,4 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,6 ± 0,5

Le pH a une influence sur l'élimination de l'As(III). En effet, en électrocoagulation, pour la plus faible dose de traitement et pH = 8,4 ± 0,1, la concentration résiduelle en As(III) est diminuée de respectivement 61 et 58 % par rapport à la concentration obtenue après traitement par coagulation floculation pour des pH respectifs de 5,8 ± 0,4 et 7,3 ± 0,1. La même tendance est observée pour une dose de traitement de 18,3 mg Fer<sub>dissous</sub>.L<sup>-1</sup>. En effet, la concentration résiduelle en As(III) diminue de 76 et 65 % pour des augmentations de pH respectives de 1,7 et 0,6 unité entre les procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation. Pour des doses de traitement plus fortes (≥ 27,5 mg.L<sup>-1</sup>), l'influence du pH est plus discutable et sa mise en cause dans l'efficacité du procédé d'électrocoagulation par rapport au procédé de coagulation floculation plus controversée. Ainsi, l'électrocoagulation reste plus efficace pour éliminer l'As(III) que la coagulation floculation

même dans des conditions de pH quasi similaires (comparaison de la coagulation floculation à pH  $6,9 \pm 0,3$  et de l'électrocoagulation à pH  $7,4 \pm 0,1$ ).

D'autres paramètres tels que des paramètres électrochimiques semblent donc être impliqués dans l'élimination de l'As(III) par électrocoagulation ou encore la réaction d'oxydation de l'As(III) en As(V) au cours du procédé. Cette réaction coïncide avec une oxydation du Fe(II) généré au cours du process en Fe(III) (Hug & Leupin, 2003). Selon Roberts *et al.* (2004), le Fe(II) permet une meilleure élimination de l'As(III) par adsorption par comparaison avec le Fe(III). En effet, l'oxydation du Fe(II) en présence d'oxygène dissous favorise la formation d'espèces radicalaires responsables de l'oxydation de l'As(III) en As(V), par la suite mieux éliminé par adsorption sur les précipités d'hydroxydes ferriques (Leupin & Hug, 2005). Plus la concentration en Fe(II) est élevée, plus la production d'espèces radicalaires lors de l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) en présence d'oxygène dissous est importante.

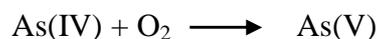
Leupin & Hug (2005) décrivent l'oxydation de l'As(III) en As(V) suite à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous par les réactions suivantes :

✓ Oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous :



Au cours de cette réaction d'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous, la réduction de l'oxygène conduit à la formation d'espèces intermédiaires oxydantes ( $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{OH}$ , Fe(IV)), capables d'oxyder l'As(III) en As(V) selon les réactions :

✓ Oxydation de l'As(III) en As(V)

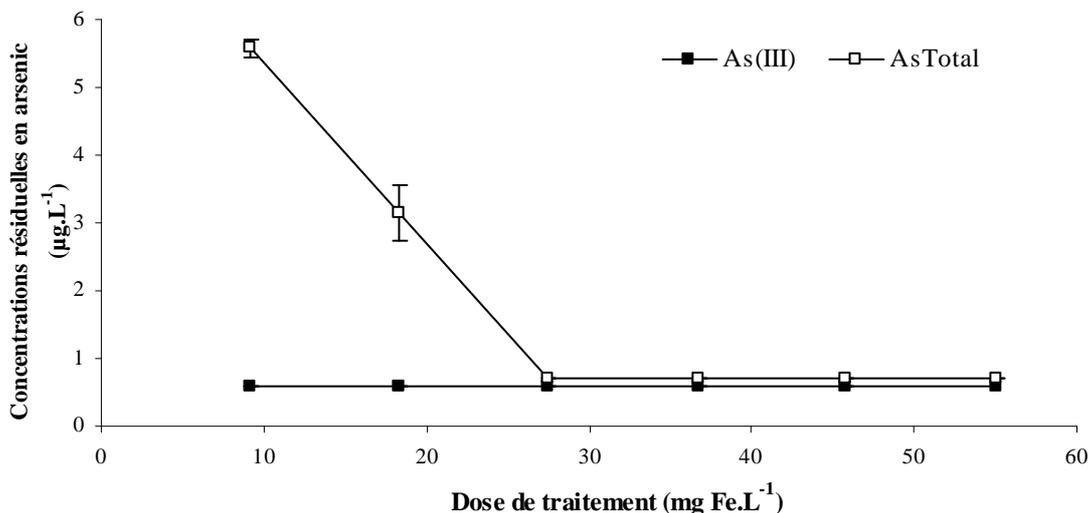


Cependant, cette oxydation de l'As(III) en As(V) se trouve limitée par un effet compétiteur du Fe(II) qui consomme également les espèces radicalaires. Des ajouts successifs sont donc préférés à une simple addition de Fe(II) pour oxyder complètement l'As(III) (Roberts *et al.*, 2004 ; Leupin & Hug, 2005).

### **III.2.2.3.2 Etude de l'As(V)**

Les résultats concernant l'élimination de l'As(V) au cours du procédé d'électrocoagulation sont présentés Figure 42. Comme attendu, aucun changement de spéciation et donc aucune

réduction de l'As(V) en As(III) n'est observée au cours du procédé, la concentration résiduelle en As(III) étant inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique quelle que soit la dose de traitement appliquée. Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Kumar *et al.* (2004) qui obtiennent une élimination totale de l'As(V) pour  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 17 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cependant, l'allure de la courbe n'est pas identique à celle obtenue après un traitement par coagulation floculation. En effet, en coagulation floculation, pour un pH moyen de  $5,8 \pm 0,2$ , les concentrations résiduelles en As(V) sont indépendantes de la concentration en coagulant. Cependant, il a été montré au paragraphe II.2.3.2.1 de la Partie II, que l'augmentation du pH ne favorise pas l'élimination de l'As(V) au cours de ce procédé. Ainsi, l'allure de la courbe d'élimination de l'As(V) en fonction de la dose de traitement appliquée en électrocoagulation peut être imputable aux valeurs supérieures de pH du surnageant. En effet, pour des doses de traitement de 9,2 et 18,3 mg Fer.L<sup>-1</sup>, les valeurs de pH après traitement sont respectivement de  $8,9 \pm 0,1$  et  $7,6 \pm 0,3$ , valeurs supérieures aux valeurs précédemment testées en coagulation floculation. Les concentrations résiduelles en As(V) sont alors égales à  $5,6 \pm 0,1$  et  $3,2 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . La comparaison de ces résultats avec ceux présentés Tableau 29 confirme l'influence du pH sur l'élimination de l'As(V) pour la plus faible dose de traitement. Une autre explication peut résider dans la capacité d'adsorption des floes formés au cours du procédé d'électrocoagulation qui sont préférentiellement des floes d'hydroxyde ferreux. Les mécanismes d'élimination peuvent donc être différents.



**Figure 42 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III) et As<sub>Total</sub> avec la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation (concentration initiale en As(V) 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

Pour des doses de traitement  $\geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'augmentation du pH n'a aucune influence sur l'élimination de l'As(V), la dose de traitement apparaissant comme le premier facteur influençant son élimination. De plus, alors qu'en coagulation floculation, pour une dose de

traitement de  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , une augmentation du pH de 1 unité n'a pas d'influence sur l'élimination de l'As (V), en électrocoagulation, pour la même dose de traitement, une augmentation du pH de 1,6 unité entraîne une augmentation de la concentration résiduelle en As(V) de 300 %. Ainsi, d'autres paramètres et plus particulièrement les paramètres physiques des floes ainsi que leur capacité d'adsorption sont à prendre en considération dans la comparaison de l'efficacité des deux procédés au regard de l'élimination de l'arsenic, la mesure du potentiel zêta des floes formés pouvant aider à la compréhension.

De la comparaison de l'efficacité des deux procédés au regard de l'élimination de l'arsenic peuvent être tirées plusieurs conclusions :

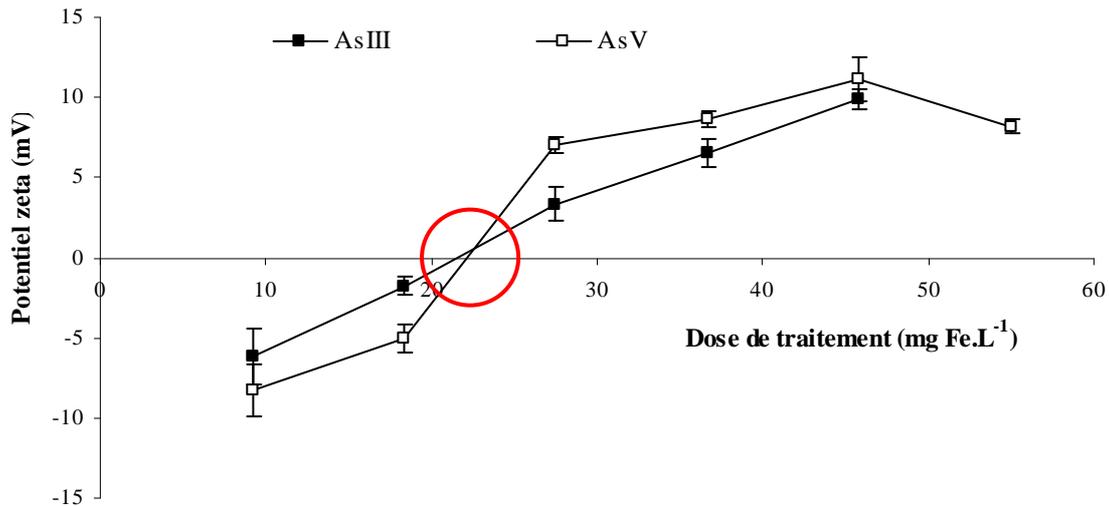
a) l'As(III) est mieux éliminé au cours du procédé d'électrocoagulation, sa concentration résiduelle étant inférieure à la norme de potabilisation quelle que soit la dose de traitement (Kumar *et al.*, 2004),

b) cette meilleure élimination de l'As(III) peut être imputable aux valeurs de pH plus élevées en électrocoagulation ou à une oxydation de l'As(III) en As(V) au cœur du réacteur,

c) l'élimination de l'As(V) ne suit pas la même tendance au cours des deux procédés, résultats étroitement liés aux valeurs de pH.

Cependant, le pH ne peut pas être le seul paramètre responsable des divergences obtenues dans les résultats, une étude plus spécifique des paramètres physiques des floes ainsi que l'étude de l'évolution du potentiel zêta est nécessaire.

La mesure de l'évolution du potentiel zêta en fonction de la dose de traitement appliquée en électrocoagulation est réalisée dans le but de comprendre les différences obtenues dans les résiduels en As(III) et en As(V) au cours des deux procédés et de définir avec précision la dose optimale de traitement en électrocoagulation. Les résultats obtenus sont présentés Figure 43. Aux erreurs analytiques et expérimentales près, la spéciation de l'arsenic n'influence pas le potentiel zêta de la suspension colloïdale et les valeurs sont plus faibles que lors du procédé de coagulation floculation (Ofir *et al.*, 2007). Les valeurs de pH après traitement sont plus fortes (respectivement  $8,6 \pm 0,3$  et  $7,6 \pm 0,2$ ) pour des doses de traitement de 9,2 et  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . L'augmentation du pH entraîne une augmentation de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  et il influence le potentiel zêta car ces ions sont spécifiquement adsorbés sur la couche de Stern.



**Figure 43 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale en fonction de la dose de traitement appliquée en électrocoagulation**

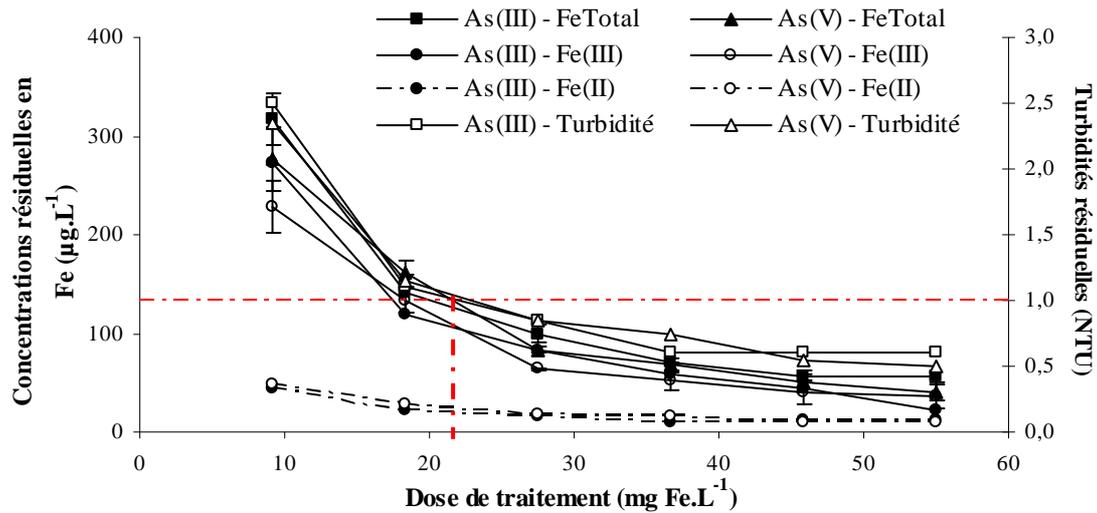
Le potentiel zêta augmente de  $-7,2 \pm 1,5$  à  $10,5 \pm 0,8$  mV avec la dose de traitement appliquée et passe par un point isoélectrique (pour lequel le potentiel zêta est nul) pour une dose de traitement de  $22 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le mécanisme d'élimination intervenant au cours de ce procédé semble donc être une neutralisation des charges de surface. De plus, le point de charge nulle est atteint pour des doses de coagulant plus fortes qu'en coagulation floculation car l'espèce coagulant est  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce point isoélectrique n'a pas été mis en évidence lors de la mesure du potentiel zêta de la suspension colloïdale obtenue après traitement par coagulation floculation où le potentiel zêta était toujours positif. En électrocoagulation, le potentiel zêta est négatif pour des doses de traitement de  $9,2$  et  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$  quelle que soit la spéciation de l'arsenic. Ce potentiel zêta négatif explique la moins bonne élimination de l'As(V) pour ces doses de traitement, l'As(V) étant moins bien adsorbé sur les floes d'hydroxydes de fer chargés négativement. En revanche, en ce qui concerne l'élimination de l'As(III), les concentrations résiduelles sont plus faibles en électrocoagulation alors que le potentiel zêta est toujours inférieur à celui obtenu en coagulation floculation. Seule l'étude mécanistique permettra d'apporter une réponse. Le point isoélectrique est obtenu pour une dose de traitement d'environ  $22 \text{ mg Fe.L}^{-1}$ . Pour une telle dose de traitement, les résiduels en turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  doivent être les plus faibles.

#### **III.2.2.4 Turbidités et concentrations en fer résiduelles**

L'efficacité du procédé d'électrocoagulation nécessite également d'être évaluée sur les paramètres de potabilisation tels que la turbidité et les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub>.

La Figure 44 présente l'évolution des turbidités résiduelles au cours de l'optimisation de la dose de traitement en électrocoagulation. Comme au cours du procédé de coagulation floculation, la spéciation de l'arsenic n'a aucune influence sur l'évolution des résiduels en turbidité. Quelle que soit l'espèce introduite au début de l'expérimentation, la turbidité résiduelle du surnageant diminue avec l'augmentation de la dose de traitement appliquée (Abuzaid *et al.*, 2002 ; Bukhari, 2008). Elle respecte la norme de potabilisation de 1 NTU pour une dose de traitement de 22 mg Fer.L<sup>-1</sup>. Cette dose de traitement correspond à une valeur de potentiel zêta nulle et à pH ≥ 7,3. Une telle valeur de pH permet une élimination totale de la turbidité de l'échantillon (Kobyta *et al.*, 2003) et le mécanisme intervenant dans l'élimination est la neutralisation des charges comm supposé Figure 17.

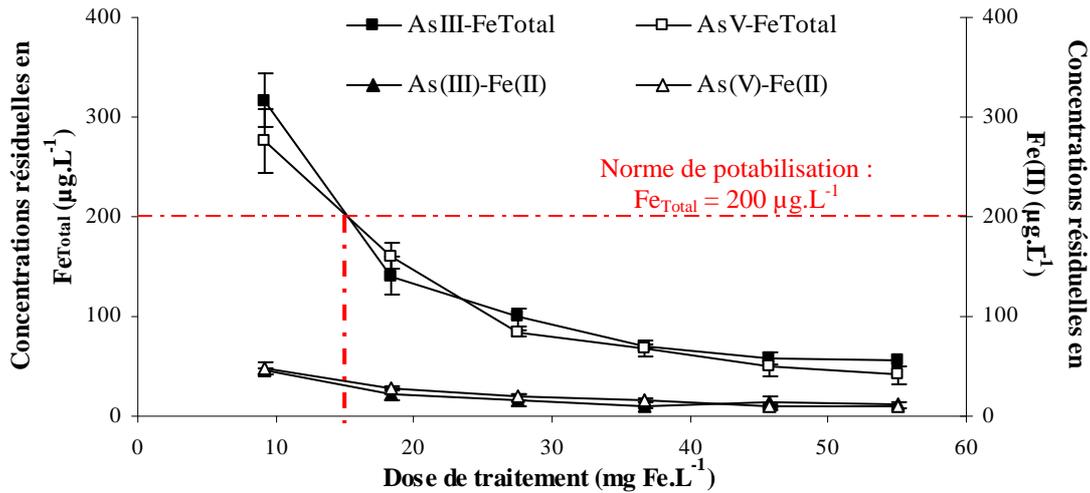
Lors de l'élimination de la turbidité, le mécanisme prédominant semble être la neutralisation de la charge de surface. Or, selon Bukhari (2008), il semble que ce mécanisme de neutralisation n'intervienne que pour de faibles intensités de courant (entre 0,05 et 0,1 A). L'augmentation de l'intensité du courant favoriserait l'élimination de la turbidité par coagulation par entraînement. En effet, dans ce cas, cet auteur observe une augmentation de la turbidité en raison d'une restabilisation de la suspension colloïdale puis une diminution. Ces différences de résultats peuvent être expliquées par la turbidité initiale de l'eau qui est 50 fois plus forte que la turbidité de l'eau reconstituée utilisée dans notre étude. En effet, une mauvaise neutralisation entraîne des turbidités résiduelles élevées. Ces turbidités résiduelles sont directement liées aux concentrations en Fe<sub>Total</sub> et Fe(III) résiduelles.



**Figure 44 : Evolution des turbidités et concentrations en fer résiduelles en fonction de la dose de traitement appliquée en électrocoagulation**

Lorsque le taux de traitement augmente, le pH diminue de  $8,4 \pm 0,1$  à  $7,6 \pm 0,1$ . Pour  $\text{pH} = 7,3 \pm 0,1$ , la turbidité résiduelle est de  $0,7 \pm 0,1$  NTU. En coagulation floculation, des turbidités résiduelles de  $0,6 \pm 0,1$  NTU sont obtenus pour des valeurs de  $\text{pH} = 6,9 \pm 0,3$ . Cependant, au cours du procédé de coagulation floculation, pour  $\text{pH} = 5,8 \pm 0,1$ , les turbidités résiduelles sont supérieures à la norme de potabilisation et les résultats ne sont pas reproductibles (liés à la difficulté de réguler le pH en temps et en précision). Au contraire, lorsque le pH est fixé à une valeur plus élevée ( $\text{pH} = 6,9 \pm 0,3$ ), les turbidités résiduelles sont inférieures à 1 NTU et l'optimisation du pH de coagulation ( $6,0 \leq \text{pH} \leq 6,8$ ) montre que son augmentation entraîne des résiduels en turbidités plus faibles. Ainsi, en coagulation floculation, pour des valeurs de  $\text{pH} < 6,1 \pm 0,3$ , les turbidités résiduelles sont supérieures à la norme de potabilisation. Puis, pour les deux traitements, ces turbidités respectent la norme de 1 NTU pour des valeurs de pH comprises entre  $6,1 \pm 0,3$  et  $7,6 \pm 0,2$ . Enfin, pour  $\text{pH} \geq 7,6 \pm 0,2$ , même si l'étude est insuffisante pour réellement conclure, le pH est fortement suspecté dans l'augmentation des turbidités résiduelles. Les turbidités résiduelles sont donc fortement dépendantes du pH mais aussi de la dose de traitement. En électrocoagulation, la mesure du potentiel zêta de la suspension colloïdale confirme cette observation, des potentiels zêta nulles étant mesurés pour  $7,4 \pm 0,1 \leq \text{pH} \leq 7,6 \pm 0,2$ .

L'évolution des concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub> lors de l'optimisation de la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation est donnée Figure 45.



**Figure 45 : Evolution des concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe<sub>Total</sub> lors de l'optimisation de la dose de traitement au cours du procédé d'électrocoagulation**

La concentration résiduelle en Fe<sub>Total</sub> diminue avec la dose de traitement appliquée et respecte la norme de potabilisation de 200 µg Fe<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> pour une dose de traitement de 15 mg Fe.L<sup>-1</sup>. Comme pour l'évolution des turbidités résiduelles, l'évolution des concentrations en Fe<sub>Total</sub> dépend fortement du pH et de la dose de traitement. En effet, un pH non optimal et une dose de traitement trop faibles sont responsables d'une mauvaise coagulation et par conséquent de la présence en solution de fer. De plus, en électrocoagulation, les espèces dissoutes de l'anode sont des espèces ferreuses qui précipitent selon les conditions de pH et s'oxydent en espèces ferriques. Ceci explique la présence de Fe(II) en solution après traitement, ces concentrations en Fe(II) restant tout de même faibles, dans la gamme de concentrations : 12 ± 1 à 46 ± 2 µg Fe(II).L<sup>-1</sup>. Par combinaison des résultats obtenus en coagulation floculation et électrocoagulation, l'influence du pH sur l'élimination des résiduels en Fe<sub>Total</sub> montre que, pour pH < 6,4 ± 0,2, les concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles sont supérieures à la norme de potabilisation. Puis, elles diminuent pour 6,4 ± 0,2 ≤ pH ≤ 7,6 ± 0,2 et augmentent de nouveau à des concentrations supérieures à la norme de potabilisation. Les évolutions des turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> sont donc similaires.

L'évolution des résiduels en turbidités et Fe<sub>Total</sub> montre que ces deux paramètres de potabilisation sont fortement dépendants du pH. Dans des conditions similaires de pH et de dose de traitement, les différences observées dans l'efficacité des deux procédés au regard de leur élimination n'est pas considérable même si l'électrocoagulation semble présenter des performances meilleures. L'avantage non négligeable de l'électrocoagulation par rapport à la coagulation floculation est l'auto-régulation du pH, permettant d'éviter l'ajout de réactifs

chimiques supplémentaires et surtout un suivi contraignant du pH tout au long du procédé ; une mauvaise régulation du pH entraînant une mauvaise coagulation et par conséquent des résiduels en turbidité et en  $Fe_{Total}$  élevés.

#### **IV Conclusion**

L'optimisation des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation permet de distinguer des différences d'efficacité des deux traitements au niveau du respect des normes de potabilisation (Figure 38).

La Figure 38 montre que le procédé de coagulation floculation permet de respecter un plus grand nombre de paramètres de potabilisation avec une dose de traitement appliquée plus faible. L'optimisation et le suivi contraignant du pH ( $pH \geq 6,4$ ) permettent de réduire les turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles et de respecter les normes de potabilisation dès la première dose de traitement. Par contre, une dose de traitement de  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$  est nécessaire pour réduire la concentration résiduelle en As(III) à une valeur inférieure à  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  alors que l'As(V) est complètement éliminé quelle que soit la dose de traitement.

Le procédé d'électrocoagulation nécessite une dose de traitement plus élevée pour satisfaire tous les paramètres de potabilisation ( $21,9$  contre  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$  au cours de la coagulation floculation). Contrairement au procédé de coagulation floculation, les paramètres les plus difficiles à respecter sont les concentrations en  $Fe_{Total}$  et turbidités résiduelles. A contrario, les concentrations en As(V) et As(III) sont inférieures à  $10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  quelle que soit la dose de traitement appliquée pour des concentrations initiales de  $100 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cependant, en raison de l'oxydation de l'As(III) en As(V) au cours du traitement d'une eau dopée en As(III), une dose de traitement de  $11,7 \text{ mg.L}^{-1}$  est nécessaire pour respecter la concentration maximale admissible en  $As_{Total}$  en sortie de traitement.

L'application de doses de traitement plus élevées que dans les études préalablement réalisées (Cheng *et al.*, 1994 ; Edwards, 1994 ; Scott *et al.*, 1995 ; Han *et al.*, 2002 ; Wickramasinghe *et al.*, 2004 ; Lakshmanan *et al.*, 2008) permet de satisfaire la concentration maximale admissible en arsenic quelle soit sa spéciation sans étape d'oxydation.

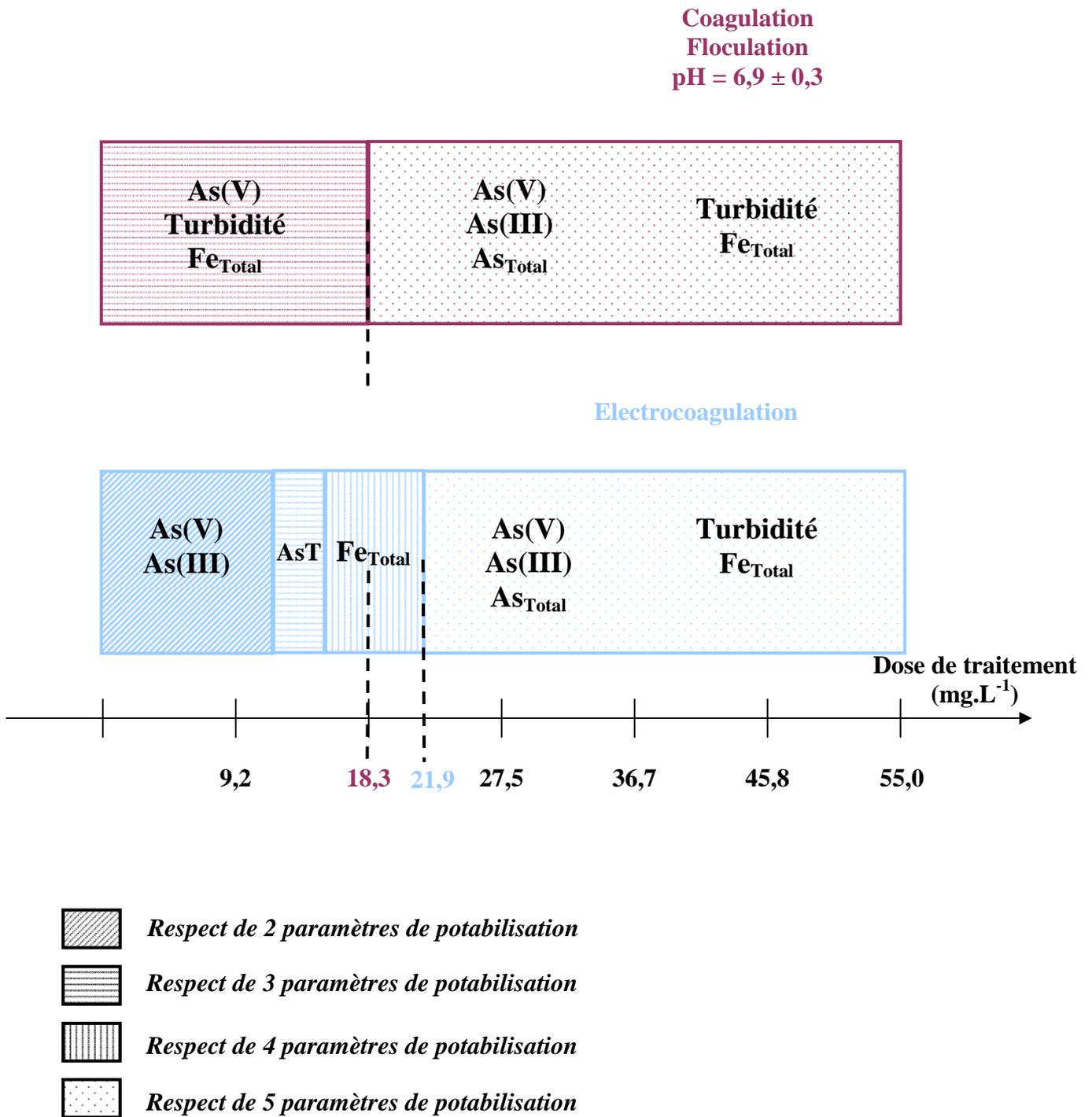


Figure 46 : Comparaison de l'efficacité des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation permet une élimination efficace de l'As(III) et de l'As(V) sans étape d'oxydation de l'As(III) au préalable. Les doses de traitement à mettre en œuvre sont plus faibles qu'au cours du procédé de coagulation floculation. Sur une usine de traitement de l'eau, l'étape de coagulation floculation étant toujours suivie d'une filtration sur sable, une augmentation de la dose de traitement pour satisfaire les normes de potabilisation en terme de turbidité et  $Fe_{Total}$  n'est pas nécessaire ; ces paramètres seront réduits lors de cette filtration. Cependant, il serait nécessaire d'évaluer ces résiduels en turbidité et en  $Fe_{Total}$  après traitement par coagulation floculation dans des conditions de pH identiques à l'électrocoagulation pour évaluer l'influence du procédé et de ses mécanismes sur leur élimination.

Le procédé d'électrocoagulation, comme étape du traitement d'une filière de potabilisation, apparaît donc plus adapté pour l'élimination de l'arsenic que le procédé de coagulation floculation et présente l'avantage considérable de ne pas nécessiter de régulation du pH.

**PARTIE III :**  
**ETUDE ET COMPARAISON DES MECANISMES MIS**  
**EN JEU AU COURS DES PROCEDES DE**  
**COAGULATION FLOCCULATION ET**  
**D'ELECTROCOAGULATION**

---



**PARTIE III :**  
**ETUDE ET COMPARAISON DES MECANISMES**  
**MIS EN JEU AU COURS DES PROCEDES DE**  
**COAGULATION FLOCCULATION ET**  
**D'ELECTROCOAGULATION**

**I Etat des connaissances sur les mécanismes d'élimination de l'arsenic**

L'élimination de l'arsenic dans les eaux naturelles par coagulation floculation a été largement étudiée mais peu d'auteurs se sont intéressés aux mécanismes intervenant dans son élimination. Le procédé de coagulation floculation permet de convertir l'arsenic soluble en un produit de réaction insoluble favorisant son élimination par décantation ou filtration. Selon Edwards (1994) et McNeill & Edwards (1997), trois mécanismes sont envisagés lors de l'élimination de l'arsenic : la précipitation avec le fer soluble, la coprécipitation avec le fer précipité ou l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde de fer.

L'élimination de l'As(V) dépend du pH alors que l'élimination de l'As(III) dépend de la dose de coagulant comme mis en évidence au paragraphe II.2.3 de la Partie II. Des mécanismes réactionnels différents sont donc attendus pour l'As(III) et l'As(V) au cours des procédés.

Dans les conditions de traitement, l'As(V) est présent sous forme anionique ( $pK(H_2AsO_4^-/AsO_4^{2-})$  est égal à 7,0). Son élimination semblant être majoritairement liée à des réactions d'adsorption sur les floccs d'hydroxyde ferrique, elle va dépendre du potentiel zêta des floccs. Cathalifaud *et al.* (1993) ont mis en évidence que les floccs d'hydroxyde ferrique possèdent une charge de surface positive pour  $pH < 7,3$ . Pour  $pH \geq 7,3$ , la charge de surface des floccs d'hydroxyde ferrique devient négative et la concentration en ion  $OH^-$ , compétiteurs de l'adsorption de l'As(V), augmente (Ghurye *et al.*, 2004). L'adsorption de l'As(V) sur les hydroxydes ferriques sera donc favorisée pour  $pH < 7,3$  selon la réaction de complexation de surface ( $\equiv Fe-OH$ , site de surface d'un hydroxyde de fer) (Edwards, 1994 ; Gaid *et al.*, 1997)) :



Dans les conditions de traitement, l'As(III) est sous forme neutre ( $pK(H_3AsO_3/H_2AsO_3^-)$  est égal à 9,2. L'adsorption de l'As(III) à la surface des précipités d'hydroxydes ferriques à pH neutres est donc plus difficile (Hug *et al.*, 2008) mais elle peut également intervenir selon la réaction (Edwards, 1994) :



D'autres mécanismes sont donc en jeu dans son élimination comme par exemple la formation de précipités d'arsénite de Fe(III), même si Edwards (1994) considère cette réaction comme peu probable. Des réactions de coprécipitation peuvent également être supposées intervenir avec incorporation de l'arsénite dans l'hydroxyde ferrique en formation.

L'objectif de cette troisième partie est donc de comprendre et d'identifier les mécanismes réactionnels intervenant dans l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) au cours de la coagulation floculation et de les comparer à ceux mis en jeu en électrocoagulation. Une étude de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floes d'hydroxyde ferrique préformés est donc dans un premier temps réalisée. Puis, compte tenu des espèces ferreuses électrodissoutes au cours du procédé d'électrocoagulation, le procédé de coagulation floculation est considéré en utilisant comme coagulant le fer ferreux. Enfin, le pH étant un paramètre déterminant sur l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation, une comparaison des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation est effectuée dans des conditions de pH identiques. Cette étude s'appuie ainsi sur les résultats obtenus suite à l'optimisation du procédé d'électrocoagulation. Elle est réalisée en appliquant le traitement par coagulation floculation dans les conditions de pH obtenues suite au traitement par électrocoagulation et dans des conditions de coagulant particulières (utilisation comme coagulant de fer ferrique, fer ferreux, mélange équiréparti de fer ferreux et fer ferrique).

## **II Etude de l'adsorption sur des floes préformés**

Selon Wilkie & Hering (1996) et Grafe *et al.* (2001), l'arsenic réagit avec les composés du fer selon le mécanisme d'adsorption et notamment sur l'hydroxyde de fer amorphe. Dans leur étude de l'élimination de l'arsenic par coagulation, Hering *et al.* (1996) indiquent que l'adsorption sur des floes d'hydroxyde ferrique est le mécanisme principal d'élimination de l'arsenic inorganique pour des doses de coagulant élevées. D'autres mécanismes peuvent également intervenir comme la précipitation et la formation par exemple d'arséniate ferrique si le produit de solubilité du solide est dépassé. Ce mécanisme est principalement attendu pour de faibles doses de coagulant. Dans notre étude, les doses de coagulant choisies lors de l'optimisation du procédé sont plus élevées que celles choisies dans les études précédentes (Cheng *et al.*, 1994 ; Edwards, 1994 ; Scott *et al.*, 1995 ; Hering *et al.*, 1996 ; Ghurye *et al.*, 2004 ; Lakshmanan *et al.*, 2008). Le ratio  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{As}]$  est compris entre 92 et 550 pour des

concentrations initiales en arsenic de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ . En raison des conditions expérimentales choisies, le mécanisme d'adsorption sur les floccs d'hydroxyde ferrique est attendu comme le mécanisme principal d'élimination de l'arsenic. Cette hypothèse va être vérifiée lors de l'évaluation de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs d'hydroxyde ferrique préformés. Dans ces conditions, seul le mécanisme d'adsorption pourra intervenir alors qu'au cours de la coagulation floculation, il peut être associé à des mécanismes de neutralisation, précipitation et coprécipitation (Edwards, 1994).

## **II.1 Conditions expérimentales**

L'étude de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs préformés est réalisée dans le but d'identifier les principaux mécanismes intervenant au cours de l'élimination par coagulation floculation. Elle doit par conséquent suivre des conditions identiques à celles mises en place lors de ce procédé (paragraphe II de la Partie II). Ces conditions expérimentales sont données en Tableau 38. Le choix a été fait de se placer à des valeurs de pH proches de 7,0. Ces conditions permettent en effet d'obtenir des résiduels en turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  faibles (paragraphe II.3 de la Partie II).

**Tableau 38 : Conditions expérimentales de l'étude de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs préformés**

Choix des conditions expérimentales	
Concentration en $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	9,2   18,3   27,5   36,7   45,8   55,0
Concentration en kaolinite ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	20
pH de coagulation	6,9 – 7,0
Conditions expérimentales de formation des floccs	
Coagulation	3 minutes à $380 \text{ s}^{-1}$
Floculation	15 minutes à $35 \text{ s}^{-1}$
Conditions expérimentales pour l'adsorption d'As	
Concentration en arsenic ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	100 As(III) ou As(V)
Temps de contact pour l'adsorption	60 minutes à $35 \text{ s}^{-1}$
Décantation	30 minutes sans agitation

La manipulation se déroule en plusieurs étapes :

- Formation des floccs dans les mêmes conditions expérimentales de coagulation floculation. Le coagulant  $\text{FeCl}_3$  est ajouté à 1L de solution d'eau reconstituée en présence de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de kaolinite. Le pH est ajusté et l'agitation est poursuivie pendant 3 minutes à  $380 \text{ s}^{-1}$  (étape de coagulation), puis 15 minutes à  $35 \text{ s}^{-1}$  (étape de floculation),

- A la fin de l'étape de floculation et toujours sous agitation à  $35 \text{ s}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{L}$  d'une solution d'As(III) ou d'As(V) à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  sont ajoutés à la solution d'eau reconstituée contenant les floccs préformés,

- L'agitation est poursuivie pendant 60 minutes pour permettre l'adsorption de l'As(III) ou de l'As(V) sur les floccs,

- Une étape de décantation de 30 minutes est alors suivie et les analyses habituelles sont effectuées.

Les valeurs de pH obtenues après traitement par coagulation floculation et adsorption sur les floccs préformés sont similaires et respectivement de  $6,9 \pm 0,3$  et  $7,2 \pm 0,1$ . Ces valeurs respectent la valeur de pH optimisée au paragraphe II.3 de la partie II.

## **II.2 Résultats expérimentaux**

### **II.2.1 Observation visuelle**

L'observation visuelle des paramètres physiques des floccs permet d'expliquer les différences de résultats obtenues au cours des deux études : la coagulation floculation avec  $\text{FeCl}_3$  (pH moyen après traitement =  $6,9 \pm 0,3$ ) et l'adsorption sur des floccs préformés (pH moyen après adsorption =  $7,2 \pm 0,1$ ) (Tableau 39).

**Tableau 39 : Observation des paramètres physiques des floccs d'hydroxyde ferrique préformés lors de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) (pH moyen après adsorption =  $7,2 \pm 0,1$ )**

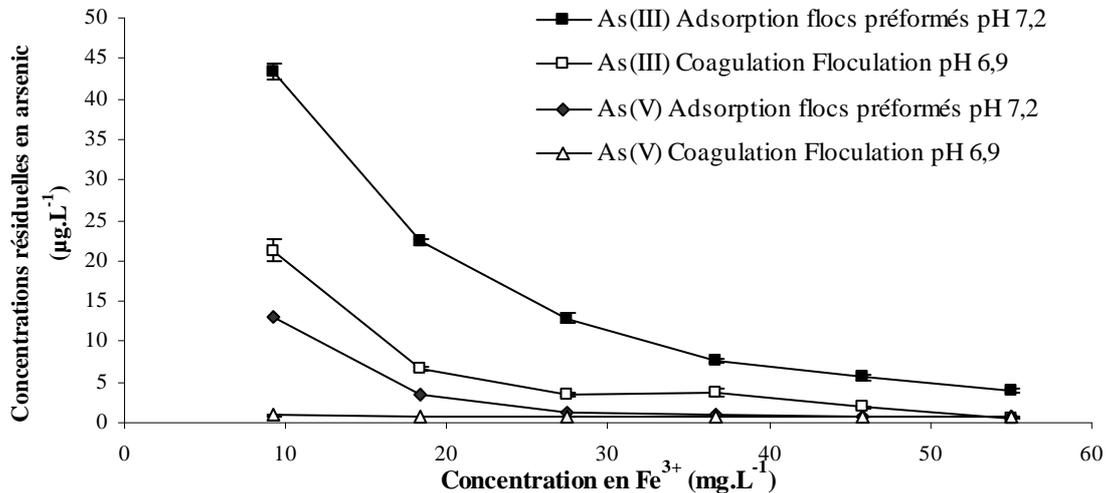
Dose de $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Apparition des floccs	t = 1 min de coagulation		En début de coagulation			
Quantité de floccs	1	2	3	4	5	5
Taille des floccs	1	1	2	2	3	3
Décantation des floccs	Rapidité croissante					

*1 correspond à la plus faible réponse du paramètre  
5 correspond à la plus forte réponse du paramètre*

Les paramètres physiques des floccs préformés sont identiques à ceux observés lors du procédé de coagulation floculation. Les différences observées lors de la comparaison des concentrations résiduelles en arsenic mais aussi des turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles ne pourront donc être imputables à des floccs présentant des caractéristiques différentes.

## II.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic

Les concentrations résiduelles obtenues après adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs préformés sont présentées Figure 47. Elles sont comparées aux concentrations résiduelles obtenues après traitement par coagulation floculation.



**Figure 47 : Comparaison des concentrations résiduelles en As(III) et As(V) obtenues après traitement par coagulation floculation (pH après traitement = 6,9 ± 0,3) et après adsorption sur des floccs préformés (pH après adsorption = 7,2 ± 0,1)**

L'élimination de l'As(III) et de l'As(V) par adsorption sur des floccs préformés ne permet pas d'atteindre les pourcentages d'élimination aussi forts que lors du procédé de coagulation floculation. L'ajout de l'As(III) et de l'As(V) avant l'ajout du coagulant, et par conséquent avant la formation des floccs d'hydroxyde ferrique, conduit à de meilleurs abattements que l'ajout de l'As(III) et de l'As(V) une fois les floccs d'hydroxyde ferrique formés. Au cours des essais d'adsorption de l'arsenic sur les floccs d'hydroxyde ferrique préformés, pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , seulement 87 % de l'As(V) et 57 % de l'As(III) sont éliminés, alors qu'au cours du procédé de coagulation floculation, 99 % de l'As(V) et 79 % de l'As(III) sont éliminés. Des résultats similaires sont obtenus par Edwards (1994), Ghurye *et al.* (2004) et Mercer & Tobiason (2008). Ils observent que les floccs d'hydroxyde ferrique formés *in situ* sont plus efficaces que les floccs d'hydroxyde ferrique préformés pour éliminer l'arsenic et plus particulièrement l'As(V). Edwards (1994) attribuent cette meilleure élimination à la contribution des réactions de coprécipitation. Cependant, dans les études de Ghurye *et al.* (2004) et Mercer & Tobiason (2008), les conditions de formation des floccs sont différentes que les floccs soient formés *in situ* ou préalablement pour l'étude de l'adsorption. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les résultats obtenus dans les deux cas :

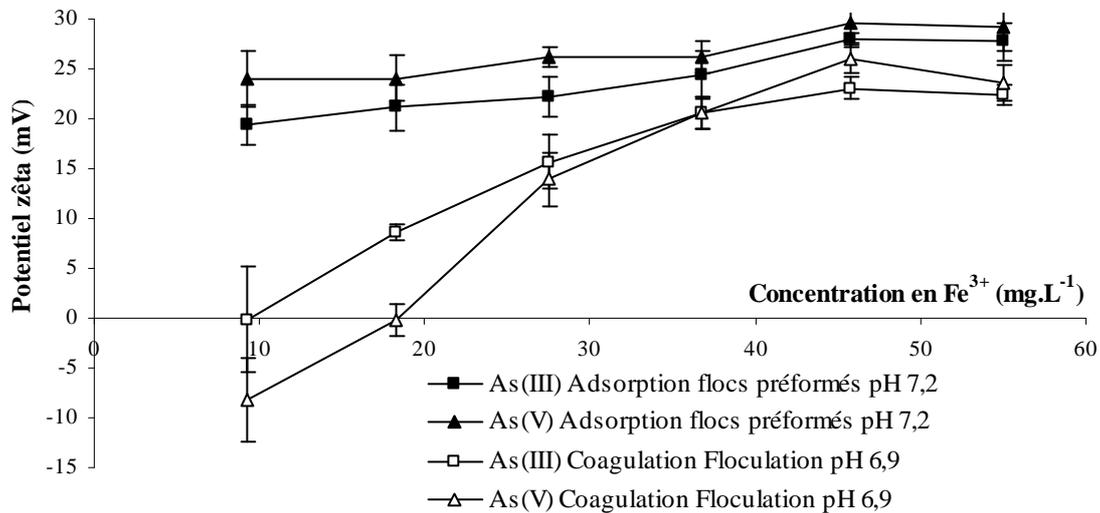
a) Le nombre de sites d'adsorption disponibles sur les floes formés *in situ* est plus important que sur les floes préformés. Sur les floes préformés, seulement la surface externe est disponible pour l'adsorption de l'arsenic (Ghurye *et al.*, 2004).

b) Au cours du procédé de coagulation floculation, d'autres mécanismes d'élimination de l'arsenic interviennent comme la neutralisation puis la précipitation et coprecipitation. L'As(III) et l'As(V) sont ajoutés dans l'eau reconstituée juste avant le coagulant ; ils peuvent ainsi être éliminés au sein de plusieurs mécanismes réactionnels. Au cours des essais d'adsorption sur les floes préformés, l'As(III) et l'As(V) sont ajoutés une fois les floes d'hydroxyde ferrique formés et par conséquent, ils peuvent seulement être éliminés par adsorption (Edwards, 1994). La mesure de la concentration en Fe<sub>Total</sub> dissous après traitement ( $\leq 20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et l'absence de précipité confirment le seul effet de l'adsorption comme mécanisme d'élimination. Au contraire, au cours de certains essais de coagulation floculation, il a été possible de remarquer que, même si aucun floe n'est formé au cours du procédé en raison d'une dose de coagulant trop faible ou d'une mauvaise régulation du pH, l'arsenic est tout de même éliminé. Les pourcentages d'élimination obtenus sont plus faibles et après filtration, la présence d'un précipité sur le filtre confirme l'élimination de l'arsenic par des phénomènes de précipitation et coprecipitation. De tels résultats ont auparavant été mis en évidence par Hering *et al.* (1996).

c) Les floes d'hydroxyde ferrique formés *in situ* présentent une surface spécifique plus grande que les floes préformés (Edwards, 1994 ; Hering *et al.*, 1996). Ceci permet une meilleure adsorption et par conséquent une meilleure élimination de l'arsenic. Cependant, ces auteurs n'utilisent pas les mêmes conditions expérimentales lors des essais de coagulation floculation et d'adsorption. Les floes préformés ne sont donc pas formés dans les mêmes conditions que les floes formés *in situ*. Dans nos essais, le choix de conserver des conditions expérimentales identiques au cours du procédé de coagulation floculation et des essais d'adsorption sur floes préformés devrait normalement nous affranchir de différences dans les caractéristiques physiques des floes. Les pourcentages d'élimination différents obtenus au cours des deux études sont donc imputables à l'absence de réactions de précipitation et coprecipitation au cours de l'adsorption de l'arsenic sur les floes préformés plutôt qu'à la plus grande surface spécifique des floes formés *in situ*.

### II.2.3 Compréhension des phénomènes par l'étude du potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta de la suspension colloïdale après élimination de l'As(III) et de l'As(V) par adsorption sur des floccs préformés sont présentées Figure 48. Elles sont comparées aux mesures du potentiel zêta de la suspension colloïdale après coagulation floculation.

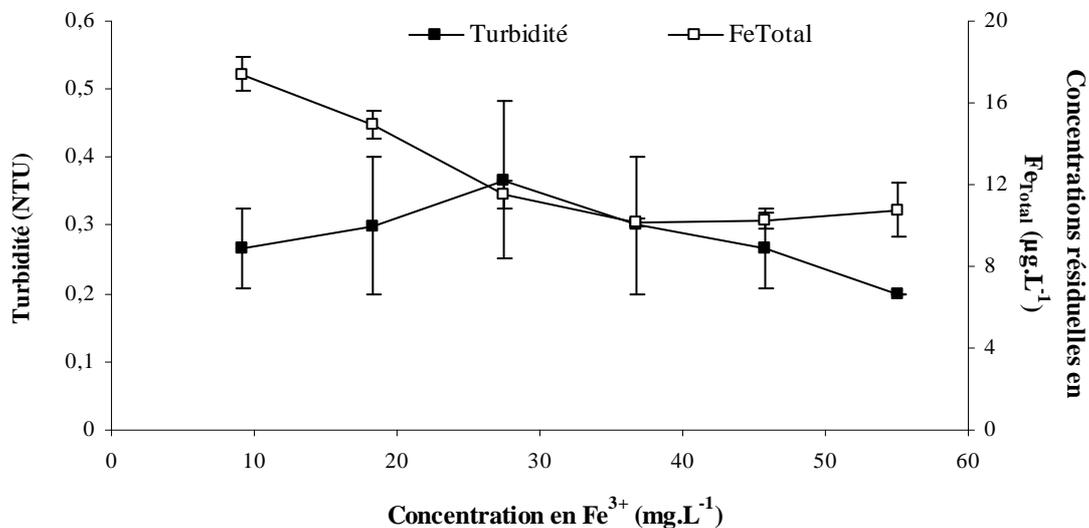


**Figure 48 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale au cours de l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs préformés. Comparaison avec l'évolution du potentiel zêta au cours du procédé de coagulation floculation**

La plus faible élimination de l'arsenic lors de l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde ferrique préformés ne peut pas être attribuée à une modification de la charge de surface des floccs. Quelle que soit la dose de coagulant, le potentiel zêta de la suspension colloïdale est positif, ce qui favorise l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) par adsorption à la surface des floccs. Ceci est confirmé par une charge de surface des floccs préformés plus positive qu'après un traitement par coagulation floculation. Une plus faible adsorption aurait pu être mise en évidence, principalement pour l'As(V) en raison de sa présence sous forme anionique dans ces conditions de pH, si le potentiel zêta de la suspension colloïdale après adsorption avait été négatif. Ces mesures confirment donc que la différence dans l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) entre un traitement par coagulation floculation et une adsorption sur des floccs d'hydroxyde ferrique préformés est due à l'absence de réactions de précipitation et coprécipitation au cours des essais d'adsorption.

## II.2.4 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

Les mesures des turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles présentées Figure 49 permettent de confirmer les réactions se produisant au cours de l'étude. Si des réactions de précipitation et coprécipitation avaient eu lieu, les turbidités résiduelles seraient élevées (au moins  $> 1$  NTU). La filtration des échantillons devrait mettre également en évidence la présence de ces précipités. Or, après filtration, aucun précipité n'est visible sur le filtre. Ces résultats confirment donc qu'au cours de cet essai d'élimination de l'arsenic par adsorption sur des floes d'hydroxyde ferrique préformés seule la réaction d'adsorption semble intervenir, aucun précipité ne pouvant être observé.



**Figure 49 : Résiduels en turbidité et en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  obtenus après adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur des floes d'hydroxyde ferrique préformés**

Les turbidités résiduelles sont très faibles avec une valeur moyenne de  $0,3 \pm 0,1$  NTU. La plus forte concentration résiduelle en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  est obtenue pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , elle est égale à  $17,4 \pm 0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette concentration décroît avec l'augmentation de la dose de coagulant pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique. Une relation directe entre les résiduels en turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  avait été mise en évidence au paragraphe II.2.2.3 de la partie II. Dans cet essai d'adsorption sur floes préformés, les turbidités résiduelles sont stables aux erreurs analytiques près alors que les concentrations résiduelles en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  diminuent. De telles concentrations résiduelles en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  n'ont donc aucune influence sur la turbidité résiduelle.

### **II.3 Influence de la dose de kaolinite sur l'élimination**

L'optimisation des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation a nécessité l'ajout d'une charge minérale à l'eau reconstituée sous forme de kaolinite (paragraphe II.1.4 de la Partie II). **Cependant, la concentration en kaolinite ajoutée a-t-elle une influence sur la formation des floccs d'hydroxyde ferrique et sur leurs paramètres physiques pouvant favoriser l'élimination de l'arsenic ?** Une étude est donc réalisée pour évaluer l'influence de la concentration en kaolinite sur l'élimination de l'arsenic.

#### **II.3.1 Conditions expérimentales**

La dose de coagulant est fixée à  $9,2 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{L}^{-1}$  afin de correctement évaluer l'influence de concentrations variables en kaolinite ( $5 \text{ à } 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) sur les concentrations résiduelles en As(III) et As(V). Le pH est fixé à une valeur proche de 7,0 et après traitement, le pH moyen est égal à  $6,8 \pm 0,1$ .

#### **II.3.2 Résultats expérimentaux**

L'observation visuelle des floccs formés permet d'évaluer la quantité de floccs et leur taille. Des différences peuvent conduire à des concentrations résiduelles en arsenic variables car dépendantes de ces paramètres. Les paramètres physiques des floccs sont donnés Tableau 40.

**Tableau 40 : Observation des paramètres physiques des floccs lors de l'étude de l'influence de la concentration en kaolinite sur l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur les floccs d'hydroxyde ferrique préformés**

Concentration en kaolinite ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	10	20	30	40	50
Apparition des floccs	t = 1 min de coagulation					
Quantité de floccs	1	1	1	1	1	1
Taille des floccs	1	1	1	1	1	1
Décantation des floccs	Rapidité constante					

*1 correspond à la plus faible réponse du paramètre*

*5 correspond à la plus forte réponse du paramètre*

En raison d'une quantité et d'une taille de floccs constantes quelle que soit la concentration en kaolinite ajoutée, des concentrations résiduelles en As(III) et As(V) constantes sont attendues. Ces concentrations doivent être identiques à celles obtenues lors de l'étude de l'adsorption de l'arsenic sur des floccs préformés à  $\text{pH} = 7,2 \pm 0,1$  et pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (As(III) =  $43,4 \pm 0,1$  et As(V) =  $13,1 \pm 0,3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Les concentrations résiduelles en As(III) et As(V) obtenues en fonction de la dose de kaolinite introduite et pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  sont constantes quelle que soit la quantité de kaolinite introduite, aux erreurs analytiques près. Il n'y a donc pas d'influence de la concentration en kaolinite sur la taille des floes et sur l'élimination de l'arsenic, alors que des tailles de floes plus importantes étaient attendues et par conséquent une variation de leur surface spécifique. Les concentrations résiduelles moyennes en As(III) et As(V) pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  et une concentration en kaolinite de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  sont respectivement de  $38,9 \pm 1,0$  et  $12,8 \pm 0,6 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ . Ces concentrations résiduelles respectent les résultats attendus.

L'étude de l'adsorption de l'arsenic sur les floes d'hydroxyde ferrique préformés met en évidence la forte contribution de ce mécanisme d'élimination dans le procédé de coagulation floculation. Les conditions expérimentales choisies permettent de réfuter l'hypothèse d'une plus faible capacité d'adsorption des floes préformés par rapport aux floes formés *in situ*. Au cours du procédé de coagulation floculation, pour une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , 87 % de l'As(III) et 57 % de l'As(V) semblent être éliminés par des mécanismes d'adsorption, les autres mécanismes intervenant dans l'élimination de l'arsenic étant des réactions de précipitation et coprécipitation.

### **III Utilisation de sels de Fe(II) pour l'évaluation du procédé de coagulation floculation**

Les espèces solubles résultant de la dissolution de l'anode au cours du procédé d'électrocoagulation sont des espèces ferreuses et non ferriques. L'élimination de l'arsenic par coagulation floculation avec des sels de Fe(II) est donc évaluée pour comprendre les différences de résultats au cours des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation.

#### **III.1 Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales sont présentées Tableau 41. Les mêmes doses de coagulant que lors de l'utilisation de sels de Fe(III) sont choisies. Le pH de coagulation est fixé à une valeur entre 7,5 et 8,0 permettant la formation des hydroxydes de Fe(II). La concentration en kaolinite est maintenue égale à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Tableau 41 : Conditions expérimentales de l'étude de l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation avec des sels de Fe(II)**

Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en Fe <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20					
pH de coagulation	7,5 – 8,0					
Concentration en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )	100 As(III) ou As(V)					
Conditions expérimentales de coagulation floculation						
Coagulation	3 minutes à 380 s <sup>-1</sup>					
Floculation	15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>					
Décantation	30 minutes sans agitation					

Les valeurs de pH sont identiques lors des essais d'élimination de l'As(III) ou de l'As(V). Les différences observées au niveau des concentrations résiduelles en As(III) et As(V) ne seront donc pas imputables aux valeurs de pH.

## III.2 Résultats expérimentaux

### III.2.1 Observation visuelle

Une première observation visuelle des caractéristiques physiques des floes met en évidence une moins bonne efficacité du procédé lors de l'utilisation de sels de Fe(II).

**Tableau 42: Observation des paramètres physiques des floes lors de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) par coagulation floculation avec des sels de Fe(II)**

Concentration en Fe <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Apparition des floes	Aucun floe	t = 2 minutes de coagulation	En début de coagulation			
Quantité de floes	-	1	2	3	4	5
Taille des floes	-	1	1	1	1	1
Décantation des floes	Lente car floes de petite taille					

*1 correspond à la plus faible réponse du paramètre*

*5 correspond à la plus forte réponse du paramètre*

Pour la dose de Fe<sup>2+</sup> la plus faible, la quantité de cations métalliques ajoutée n'est pas suffisante pour permettre la déstabilisation des particules colloïdales et par conséquent la formation de floes. Une dose de coagulant plus forte est donc nécessaire pour permettre l'étape de coagulation. Dans ces conditions de concentration en coagulant, la filtration du surnageant après traitement met en évidence la présence d'un précipité sur le filtre, pouvant entraîner une élimination de l'As(III) et de l'As(V). Pour [Fe<sup>2+</sup>] ≥ 18,3 mg.L<sup>-1</sup>, les floes sont

de taille plus petite et alors que leur couleur était verdâtre au début de l'étape de coagulation, ils deviennent rapidement jaune brun.

### **III.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic et correspondance avec les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe(III)**

#### **III.2.2.1 Etude de l'As(III)**

Les concentrations résiduelles en As(III) suite au traitement par coagulation floculation avec des sels de Fe(II) comme coagulant sont présentées Figure 50. Cette figure présente également les concentrations en Fe(II) et Fe(III) retrouvées dans le surnageant après traitement.

Les résultats mettent en évidence un changement de spéciation au cours du procédé. En effet, après traitement, des concentrations en As(V) sont retrouvées dans le surnageant pour  $[\text{Fe}^{2+}] < 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . La présence d'As(III) et de Fe(II) ne devrait théoriquement pas conduire à la formation d'As(V). Cependant, le Fe(II) s'oxyde en Fe(III) en présence d'oxygène dissous pour favoriser ensuite l'oxydation de l'As(III) en As(V) (Emett & Khoe, 2001). Pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , les concentrations résiduelles en As(V) sont négligeables. Deux hypothèses peuvent alors être émises :

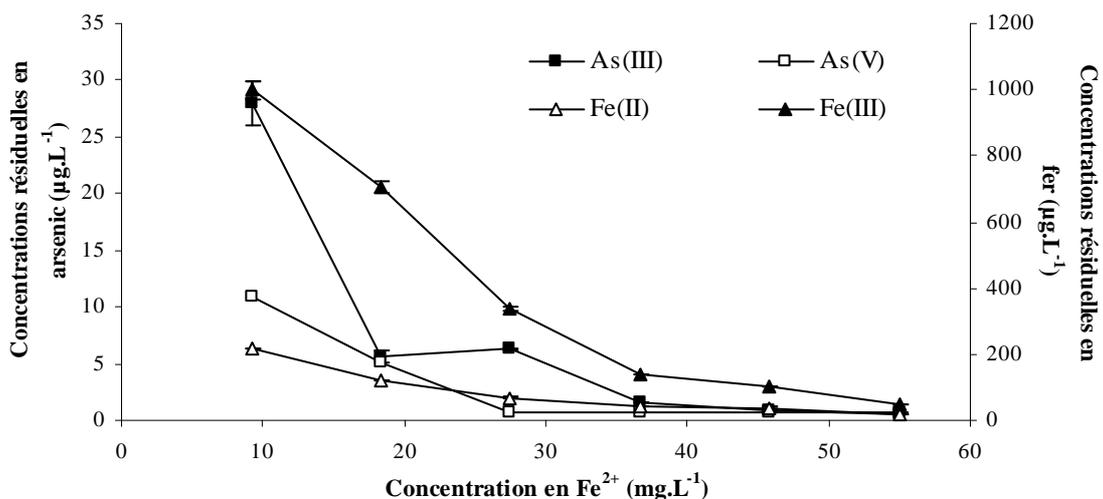
Hypothèse 1 :  $\text{Fe}^{2+}$  s'oxyde en  $\text{Fe}^{3+}$  mais les concentrations résiduelles en Fe(III) générées sont faibles et le changement de spéciation de l'arsenic est négligeable. A partir de cette dose de coagulant, la formation des floccs est instantanée après l'ajustement du pH contrairement aux conditions faisant intervenir des doses de coagulant plus faibles. Les concentrations en Fe(II) résiduelles peuvent être supposées plus faibles. L'oxydation de l'As(III) en As(V) suite à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous est donc certainement limitée.

Hypothèse 2 : L'élimination de l'As(V) par adsorption sur les floccs d'hydroxydes de fer est favorisée par rapport à l'élimination de l'As(III) (paragraphe II de cette Partie). Ainsi, l'As(III) oxydé en As(V) peut être directement éliminé par adsorption, cette adsorption étant d'autant plus importante que la dose de coagulant est élevée en raison d'une plus grande quantité de floccs. Ainsi, la présence d'As(V) dissous après traitement devient négligeable dans ces conditions de concentrations.

Une comparaison des concentrations résiduelles en As(V), Fe(II) et Fe(III) permet de confirmer l'hypothèse 1. La diminution de la concentration en Fe(III) dans le surnageant s'accompagne d'une diminution de la concentration résiduelle en As(V). L'élimination de l'As(V) est par conséquent liée à la formation des floccs d'hydroxyde ferrique. Cette formation

des floccs est instantanée pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$  et la concentration résiduelle en As(V) devient alors inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique. Pour des doses de coagulant plus faibles, soit aucun flocc ne peut être observé, soit le temps nécessaire pour leur formation est plus long et ce sont les réactions d'oxydation qui vont prédominer par rapport aux réactions d'adsorption et/ou coagulation. Les résiduels en As(V) sont donc plus élevés.

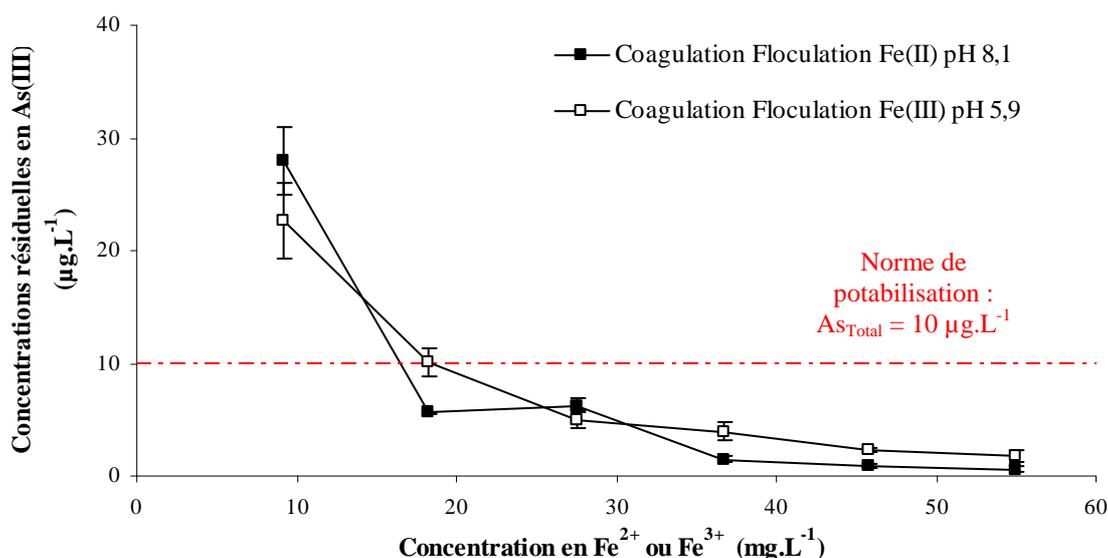
L'hypothèse 2 est difficilement vérifiable. Cependant, il est constaté que même si la concentration résiduelle en Fe(II) diminue pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $[\text{Fe(II)}]_{\text{résiduelle}} < 70 \pm 2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ), la concentration résiduelle en Fe(III) est encore élevée. Une oxydation de l'As(III) en As(V) pourrait être supposée mais comme les concentrations en coagulant sont très fortes et la quantité de floccs formés importante, l'élimination de l'As(V) par adsorption sur les floccs d'hydroxyde ferrique ou ferreux peut masquer les éventuelles modifications de spéciation. La réaction d'adsorption prédomine donc par rapport à la réaction d'oxydation pour des doses de coagulant élevées.



**Figure 50 : Evolution de la concentration résiduelle en As(III) en fonction de la concentration en Fe(II) introduite au cours du procédé de coagulation floculation. Evolution de la concentration en As(V) retrouvée après traitement - Correspondance avec les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe(III) (concentration initiale en As(III) = 100 µg.L<sup>-1</sup>, pH moyen après traitement = 8,1 ± 0,5)**

Les concentrations résiduelles en As(III) dépendent de la dose de traitement introduite. Elles diminuent lorsque la dose de coagulant augmente et la norme de potabilisation de 10 µg AS<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> est respectée pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 17 \text{ mg.L}^{-1}$ . En comparant les résiduels en As(III) et Fe(III), une corrélation est mise en évidence (excepté pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ). L'élimination de l'As(III) semble donc être liée à l'élimination du Fe(III) provenant auparavant de l'oxydation du Fe(II) initialement introduit comme coagulant. Cette élimination

est liée à l'élimination des floes d'hydroxyde ferrique ou plus particulièrement aux précipités formés. En effet, pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'absence de floes souligne l'élimination de l'As(III) par un autre mécanisme que l'adsorption comme par exemple la précipitation ou coprécipitation comme mis en évidence par Daus *et al.* (1998) dans leur étude des mécanismes intervenant dans l'élimination des espèces arséniées en présence de précipités d'hydroxyde de fer. Ces auteurs montrent que le mécanisme de précipitation et coprécipitation est prépondérant par rapport au mécanisme d'adsorption dans l'élimination de l'As(III).



**Figure 51 : Comparaison des concentrations résiduelles en As(III) obtenues après traitement par coagulation floculation avec utilisation de sels ferrique ou ferreux**

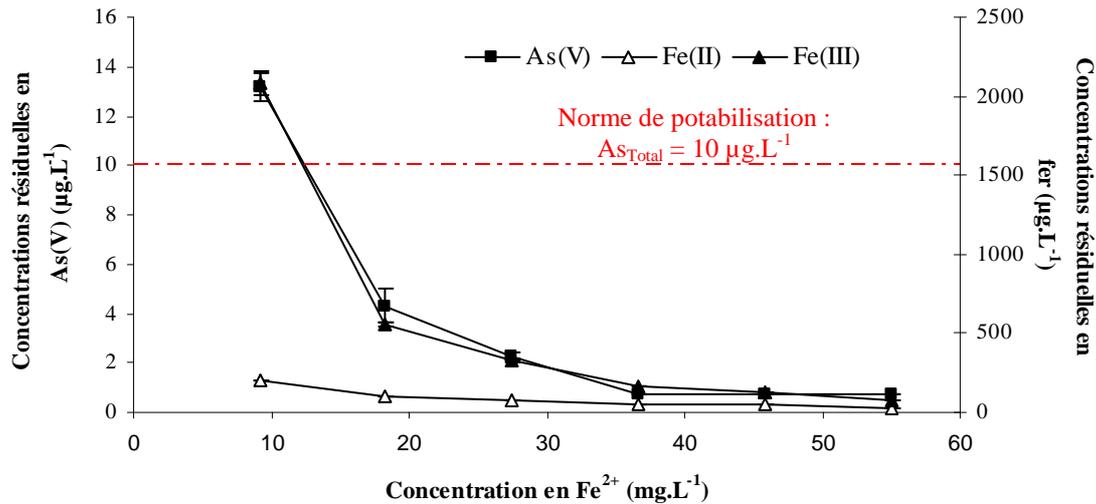
Une comparaison de l'évolution des concentrations résiduelles en As(III) suite à un traitement par coagulation floculation avec Fe(II) ou Fe(III) comme coagulant montre que ces concentrations suivent la même tendance et sont similaires (Figure 51). L'élimination de l'As(III) en utilisant soit des sels de Fe(III) soit des sels de Fe(II) ne met pas en évidence de mécanismes et de capacités différentes. Ces résultats penchent en faveur d'une oxydation du coagulant  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  dès les premières étapes du procédé.

Pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , aucun floe n'a pu être mis en évidence et donc l'élimination de l'As(III) est supposée liée à des réactions de précipitation avec Fe(III) et de coprécipitation avec les microflocs non décantables mais d'évidence pas à des phénomènes d'adsorption sur les floes. Lors de la mise en place du même essai mais avec des sels de Fe(III), des floes sont apparus après 1 minute d'agitation rapide pour la même dose de coagulant. Cependant, les concentrations résiduelles en As(III) sont identiques aux erreurs analytiques près quel que soit

le coagulant utilisé et la présence ou non de floes. On peut donc supposer que seules des réactions de précipitation et coprécipitation interviennent au cours de l'élimination de l'As(III) pour cette dose de coagulant. Si des réactions d'adsorption sur les floes d'hydroxyde de fer avaient lieu, l'élimination serait améliorée et les concentrations résiduelles en As(III) plus faibles. Pour les autres doses de coagulant, les floes formés sont moins nombreux en comparaison avec ceux formés lors du procédé de coagulation floculation avec Fe(III). Ces floes peuvent être soit des floes d'hydroxyde ferrique si tout le Fe(II) est oxydé en Fe(III), soit un mélange de floes d'hydroxyde ferreux ou ferrique auquel cas des différences dans les concentrations résiduelles seraient attendues sauf si ces floes possèdent la même capacité d'adsorption. Les concentrations résiduelles en Fe(II) n'étant pas nulles et les concentrations résiduelles en As(III) identiques dans les deux cas, on peut penser que les mécanismes intervenant dans l'élimination sont des réactions de précipitation et coprécipitation.

### **III.2.2.2 Etude de l'As(V)**

Lors de l'étude de l'élimination de l'As(V) dans les mêmes conditions expérimentales, aucun changement de spéciation n'est observé (Figure 52). Une comparaison des résultats avec ceux obtenus lors de l'étude de l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation avec des sels de Fe(III) montre qu'un abaissement considérable de l'efficacité du procédé est mis en évidence. L'As(V) est complètement éliminé lors de l'utilisation de FeCl<sub>3</sub> comme coagulant pour des doses de [Fe<sup>3+</sup>] ≥ 18,3 mg.L<sup>-1</sup> alors que lors de l'utilisation de Fe(II) comme coagulant, une dose de 36,7 mg.L<sup>-1</sup> est nécessaire pour atteindre de tels résultats. En revanche, une dose de coagulant plus faible est nécessaire pour respecter la norme de potabilisation avec l'As(V) ([Fe<sup>2+</sup>] = 12 mg.L<sup>-1</sup>) par rapport à l'As(III) ([Fe<sup>2+</sup>] = 19 mg.L<sup>-1</sup>). Comme lors de l'étude de l'élimination de l'arsenic par des sels de Fe(III), l'As(V) est plus facilement éliminé que l'As(III) en présence de Fe(II) comme coagulant.



**Figure 52 : Evolution de la concentration en As(V) en fonction de la concentration en Fe(II) introduite au cours du procédé de coagulation floculation - Correspondance avec les concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe(III) (concentration initiale en As(V) = 100 µg.L<sup>-1</sup>, pH moyen après traitement = 8,2 ± 0,3)**

L'élimination du Fe(III) et de l'As(V) suivent exactement la même évolution au cours du traitement. L'élimination de l'As(V) est donc directement liée à l'élimination du Fe(III). Une comparaison des résultats avec ceux obtenus lors du procédé de coagulation floculation avec des sels de Fe(III) montre que le procédé est moins efficace pour éliminer l'As(V) lorsque le coagulant utilisé est du Fe(II). Ce résultat n'est pas observable pour l'élimination de l'As(III). Ceci est d'autant plus vrai pour  $[Fe^{2+}] \leq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Par exemple, lorsque  $[Fe^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , la différence entre les deux procédés avec des coagulants différents réside dans l'apparition ou non de floccs. Lorsqu'aucun flocc n'est observable, la concentration résiduelle en As(V) est plus élevée. Selon McNeill & Edwards (1997), l'élimination de l'As(V) dépend de la quantité de floccs d'hydroxyde de fer formés. Un des mécanismes intervenant dans l'élimination de l'As(V) semble donc être l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde de fer. Cependant, il ne représente pas le seul mécanisme d'élimination de l'As(V), des réactions de précipitation et coprecipitation interviennent également. Ceci a été préalablement mis en évidence par Daus *et al.* (1998). Pour  $[Fe^{2+}] = 18,3$  et  $27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , les différences observées dans les concentrations résiduelles entre les essais avec Fe(III) ou Fe(II) comme coagulant peuvent être imputables respectivement à un temps de coagulation nécessaire plus long pour permettre une formation optimale des floccs et à une quantité de floccs plus faible. Ceci réduit les mécanismes d'adsorption et de coprecipitation et entraîne une augmentation de la concentration résiduelle en As(V).

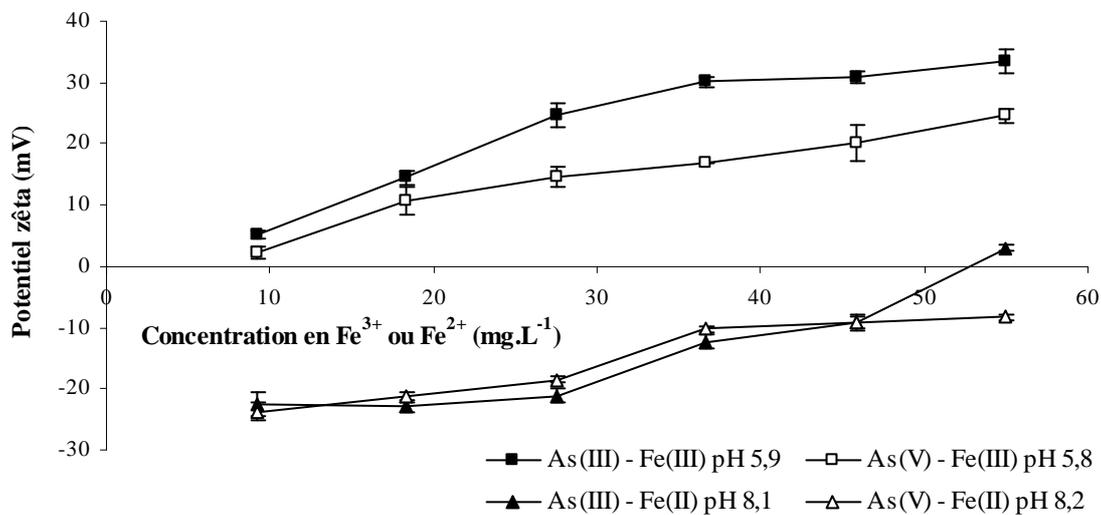
Le pH peut également intervenir sur l'élimination de l'arsenic au cours du procédé. Les valeurs de pH nécessaires pour former des floccs à partir de  $\text{Fe}^{2+}$  sont plus élevées que lors de l'étude du procédé avec des sels de Fe(III). Pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , le pH après traitement =  $8,7 \pm 0,1$  mais dans ce cas, l'élimination semble être davantage influencée par l'absence de floccs visibles car la concentration résiduelle en As(V) est égale à  $13,2 \pm 0,6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Par contre, pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 18,3$  et  $27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , les concentrations résiduelles sont respectivement égales à  $4,3 \pm 0,7$  et  $2,3 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  et les valeurs de pH après traitement à  $8,5 \pm 0,1$  et  $8,4 \pm 0,1$ . Ces valeurs peuvent donc influencer l'élimination de l'As(V) comme montré dans le Tableau 29. Ainsi, au cas où le Fe(II) serait complètement oxydé en Fe(III), une augmentation de la concentration résiduelle en As(V) et une diminution de la concentration résiduelle en As(III) devraient s'observer puisque les résultats obtenus au paragraphe II.3.2.2 de la Partie II ont montré une influence positive de l'élimination de l'As(III) à des pH plus élevés. Or ceci n'est pas observable. L'influence du pH paraît donc critiquable.

Lors de la comparaison du procédé avec utilisation de différents coagulants, les mêmes concentrations sont utilisées que le coagulant soit du Fe(II) ou du Fe(III). **Néanmoins, comment savoir quelle quantité de Fe(II) est oxydé en Fe(III) au cours du procédé ?** Il est par conséquent impossible d'évaluer la proportion d'hydroxydes ferreux ou ferrique formés dans le système. Il est donc très difficile de conclure exactement sur les capacités d'adsorption. Il serait nécessaire de travailler dans un milieu où le Fe(II) ne s'oxyde pas en Fe(III).

L'élimination de l'As(III) et de l'As(V) au cours du procédé de coagulation floculation avec des sels de Fe(II) peut être corrélée à l'élimination du Fe(III) formé par oxydation du Fe(II) introduit. L'élimination de l'As(V) est faible, plus particulièrement pour des doses de coagulant ( $\leq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pour lesquelles la formation des floccs se fait lentement et leur quantité est moindre. En revanche, les différentes conditions expérimentales n'influent pas sur l'élimination de l'As(III), même dans de mauvaises conditions de formation des floccs. Cet essai met en évidence les mécanismes intervenant au cours de l'élimination de chacune des espèces de l'arsenic. L'As(III) semble être éliminé au cours de réactions de précipitation avec le fer ferrique et de coprécipitation avec les microfloccs non décantables. La présence de floccs et l'adsorption de l'As(V) sur ces floccs sont nécessaires pour atteindre une élimination totale. Cependant, cette élimination de l'As(V) peut surtout être influencée par la capacité d'adsorption des floccs formés et leur charge de surface.

### III.2.3 Compréhension des mécanismes par l'étude du potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta de la suspension colloïdale permet d'évaluer l'adsorption de l'As(V) à leur surface et aide à l'identification des mécanismes d'élimination. Le potentiel zêta de la suspension colloïdale est négatif quelle que soit la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  introduite, alors que, pour une utilisation de  $\text{Fe}^{3+}$  comme coagulant, le potentiel zêta de la suspension colloïdale est toujours positif (Figure 53). L'utilisation de deux différents types de coagulant conduit à la formation de floccs présentant des caractéristiques physiques différentes, mais aussi des charges de surface différentes, pouvant par conséquent influencer les mécanismes d'élimination.



**Figure 53 : Evolution et comparaison du potentiel zêta de la suspension colloïdale après traitement par coagulation floculation en utilisant des sels ferrique ou ferreux**

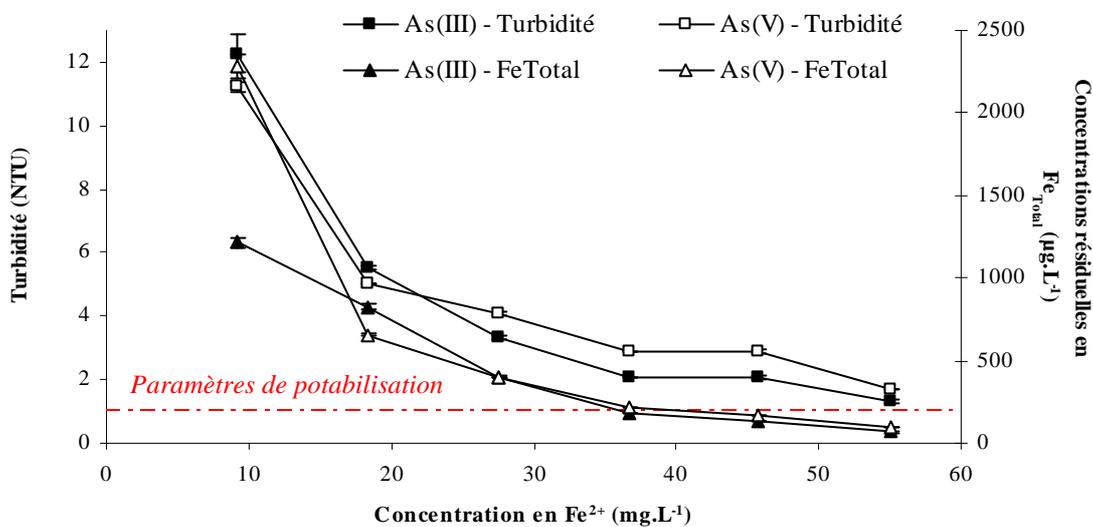
Si parmi les mécanismes d'élimination de l'As(III), l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde de fer intervenait, les concentrations résiduelles seraient différentes dans les deux cas en raison de charges de surface des floccs différentes. Or, ces concentrations sont identiques avec utilisation de Fe(II) ou Fe(III) comme coagulant. Les mécanismes responsables de l'élimination de l'As(III) sont donc des réactions de précipitation avec le Fe(III) en solution et de copréciptation avec les microfloccs non décantables. Ces mécanismes ne dépendent pas de la taille des floccs.

Les différences observées pour l'élimination de l'As(V) dans les deux conditions de traitement (Fe(II) ou Fe(III)) sont très probablement dues aux charges de surface des floccs formés. Pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , aucun flocc n'est observable, donc aucune réaction d'adsorption n'a pu se produire. L'élimination peut donc seulement être due à des réactions de précipitation et copréciptation. En revanche, pour des doses de coagulant plus élevées, des

flocs apparaissent. Le seul paramètre semblant influencer l'élimination de l'As(V) est la charge de surface des flocs. En effet, dans ces conditions de coagulation floculation, la charge de surface des flocs est très négative ( $\zeta = -21 \pm 3$  mV) pour  $[\text{Fe}^{2+}] \leq 27,5$  mg.L<sup>-1</sup>. Elle se rapproche ensuite des conditions optimales de coagulation ( $\zeta = -9 \pm 1$  mV) pour des doses de coagulant plus élevées ( $[\text{Fe}^{2+}] \geq 36,7$  mg.L<sup>-1</sup>) et dans ces conditions, les concentrations résiduelles en As(V) sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique, l'As(V) est donc complètement éliminé. L'élimination de l'As(V) est donc dépendante de la charge de surface des flocs, l'As(V) étant en partie éliminé au cours de réactions d'adsorption.

### III.2.4 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

Le problème rencontré lors de l'utilisation de sels de Fe(II) comme coagulant est lié aux turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles. En effet, les turbidités résiduelles sont supérieures à la norme de potabilisation quelle que soit la concentration en Fe<sup>2+</sup> introduite (Figure 54). Fe<sup>2+</sup> est un moins bon coagulant, des concentrations plus importantes sont donc nécessaires pour pouvoir déstabiliser la suspension colloïdale et permettre la formation de flocs décantables.



**Figure 54 : Evolution des turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles au cours du traitement par coagulation floculation avec Fe(II) comme coagulant (pH moyen après traitement = 8,1 ± 0,4)**

Ces turbidités résiduelles sont directement liées aux concentrations résiduelles en Fe<sub>Total</sub> et plus particulièrement aux concentrations résiduelles en Fe(III), cette espèce étant majoritairement présente à la fin du traitement. Les concentrations en Fe<sub>Total</sub> respectent la norme de potabilisation pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 36,7$  mg.L<sup>-1</sup>, lorsque le potentiel zêta de la suspension

colloïdale est proche de zéro mais elles créent tout de même une turbidité résiduelle moyenne de  $2,2 \pm 0,6$  NTU.

## **IV Le procédé de coagulation floculation dans les conditions du procédé d'électrocoagulation**

Dans le but de mieux comprendre les mécanismes intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation et de les comparer à ceux identifiés en coagulation floculation, des essais complémentaires ont été menés à l'aide de Fe(II), Fe(III) et d'un mélange Fe(II) + Fe(III) comme coagulant et à des pH identiques à ceux de l'électrocoagulation.

### **IV.1 Conditions expérimentales**

Une comparaison des procédés nécessite de mettre en place des conditions très similaires. L'espèce coagulante intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation étant difficilement identifiable, plusieurs combinaisons de coagulant ont donc été testées : Fe<sup>3+</sup> seul, Fe<sup>2+</sup> seul ou un mélange équimolaire de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Les conditions expérimentales de pH sont identiques dans les trois différents essais (Tableau 43).

**Tableau 43 : Conditions expérimentales mises en place lors du procédé de coagulation floculation dans des conditions reproduisant au mieux le procédé d'électrocoagulation**

Choix des paramètres expérimentaux							
Concentration en coagulant (mg.L <sup>-1</sup> ) Fe <sup>3+</sup> ou Fe <sup>2+</sup> ou un mélange Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>		9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
pH de coagulation	Espèce étudiée : As(III)	8,4	7,6	7,4	7,3	7,3	7,3
	Espèce étudiée : As(V)	8,9	7,6	7,3	7,3	7,3	7,3
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )				20			
Concentration en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )				100 As(III) ou As(V)			
Conditions expérimentales de coagulation floculation							
Coagulation				3 minutes à 380 s <sup>-1</sup>			
Floculation				15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>			
Décantation				30 minutes sans agitation			

Le choix de travailler avec un mélange équimolaire de Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> a été fait de façon arbitraire puisqu'il n'est pas possible de connaître la part de Fe<sup>2+</sup> oxydée en Fe<sup>3+</sup> dans le procédé d'électrocoagulation. De plus, le potentiel rédox au sein du réacteur et aux bornes des électrodes est très différent de celui mesuré dans la solution lors d'un Jar Test. Ce paramètre conventionnel n'a pas été pris en compte alors qu'il conditionne fortement la spéciation de

l'arsenic et du fer. L'étude et la comparaison sont donc faites en considérant que le système n'est pas affecté par une réaction électrochimique.

## **IV.2 Etude de l'élimination de l'arsenic**

Une comparaison des concentrations résiduelles en As(V) obtenues après traitement par électrocoagulation et coagulation floculation en utilisant des sels de Fe(II) ou Fe(III) seuls ou en mélange équiréparti est présentée Figure 55. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de cette figure :

a) Toutes les conditions testées permettent de respecter la concentration maximale admissible de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ , pour une eau reconstituée dopée avec  $100 \mu\text{g As(V).L}^{-1}$ .

b) L'utilisation de sels de Fe(III) ou d'un mélange équiréparti de Fe(II) et Fe(III) permet d'atteindre des pourcentages d'abattement en As(V) identiques.

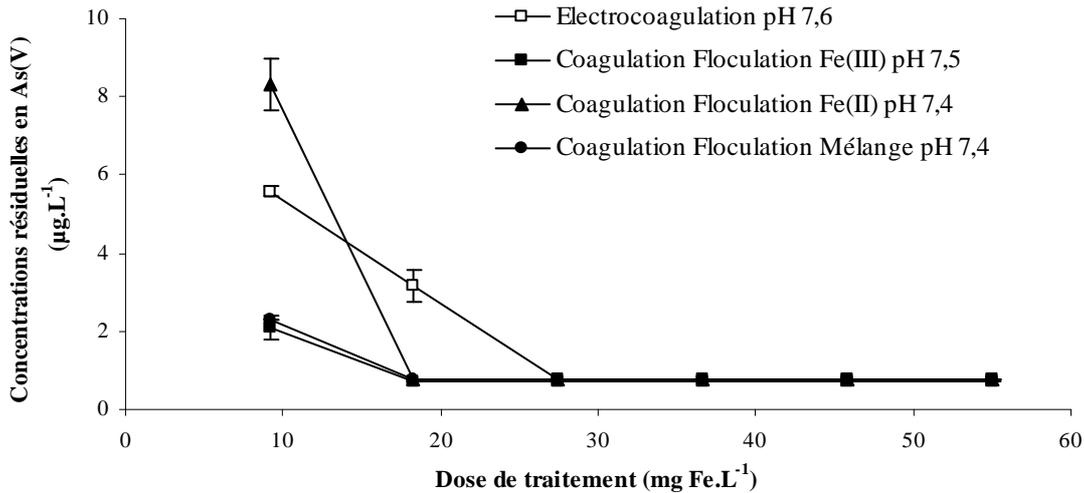
c) L'utilisation de sels de Fe(II) diminue l'efficacité du procédé de coagulation floculation car des concentrations résiduelles en As(V) 4 fois plus élevées sont obtenues.

d) En électrocoagulation, pour une dose de traitement  $\geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'élimination de l'As(V) est totale.

e) Le procédé d'électrocoagulation ne permet pas une aussi bonne élimination de l'As(V) que le procédé de coagulation floculation en présence de Fe(III) et du mélange Fe(II)/Fe(III) pour une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cependant, son efficacité est meilleure par rapport au procédé de coagulation floculation en présence de Fe(II) pour la même dose de traitement.

f) pour une dose de traitement de  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , le procédé d'électrocoagulation ne permet pas une élimination totale de l'As(V) contrairement au procédé de coagulation floculation quelles que soient les conditions de coagulant.

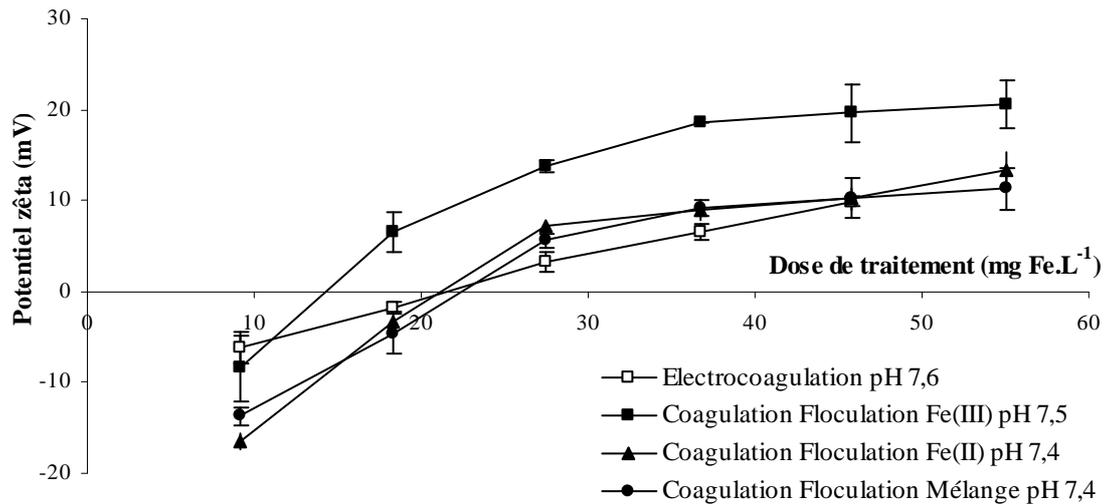
Les différences observées ne peuvent pas être imputables aux valeurs de pH du surnageant après traitement, ces valeurs étant seulement différentes de 0,1 unité pH. Au contraire, elles peuvent être dues au coagulant mis en jeu et aux réactions électrochimiques au sein du réacteur d'électrocoagulation.



**Figure 55 : Evolution des concentrations résiduelles en As(V) obtenues au cours des traitements par coagulation floculation dans les mêmes conditions que lors du traitement par électrocoagulation - Comparaison avec les concentrations résiduelles en As(V) obtenues au cours du traitement par électrocoagulation (concentration initiale en As(V) 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

L'application de Fe(III) ou d'un mélange équiréparti Fe(II)/Fe(III) comme coagulant ne modifie pas les abattements en As(V). Une oxydation complète du Fe(II) initial en Fe(III) dès l'étape de coagulation peut être supposée. Les floccs d'hydroxyde de fer formés seraient donc dans les deux conditions de traitement des floccs d'hydroxyde de Fe(III). Ce résultat n'est cependant pas confirmé par les valeurs de potentiel zêta de la suspension colloïdale (Figure 56). Des valeurs de potentiel zêta identiques sont attendues mais les résultats montrent que ces valeurs sont plus élevées lors de la seule application de Fe(III) comme coagulant.

Les concentrations en Fe(III), même si elles sont 2 fois plus faibles dans le mélange que lors de l'introduction de Fe(III) seul, sont éventuellement suffisantes pour permettre la formation adéquate de floccs d'hydroxyde de Fe(III) et donc l'élimination de l'As(V) par adsorption sur ces floccs. Le pH conditionne le potentiel zêta des floccs. L'élimination de l'As(V) est totale dès lors que le potentiel zêta est positif ou proche de la neutralité. Ce sont donc les conditions de pH qui défavorisent l'élimination de l'As(V) par rapport aux résultats obtenus lors de l'optimisation du procédé.

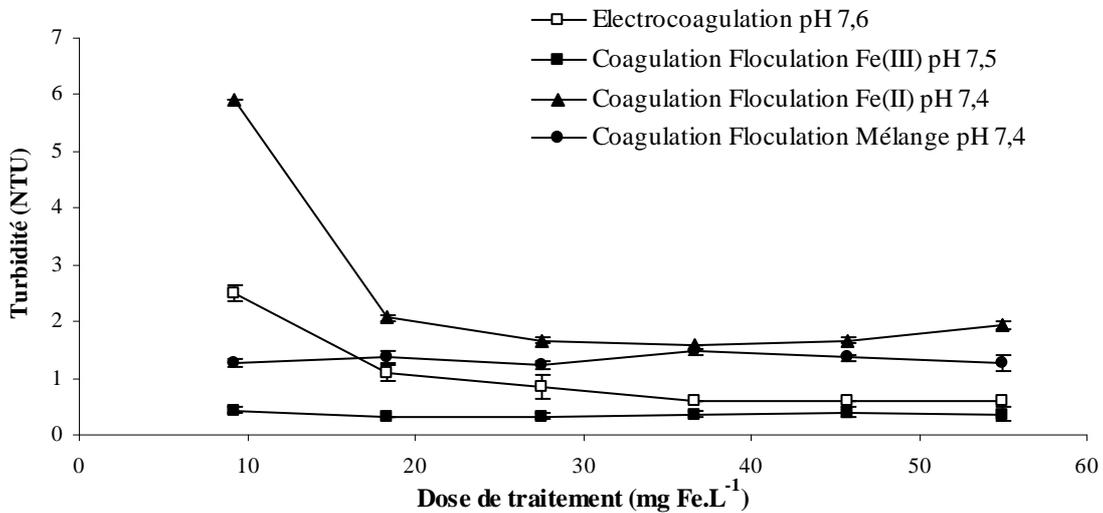


**Figure 56 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale au cours des traitements par coagulation floculation dans les mêmes conditions que lors du traitement par électrocoagulation - Comparaison avec les valeurs de potentiel zêta obtenues au cours du traitement par électrocoagulation (concentration initiale en As(V) 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

La présence de Fe(II) en mélange avec le Fe(III) induit des valeurs de potentiel zêta plus faibles en raison d'une moins bonne neutralisation de la suspension colloïdale mais ne joue en rien sur l'élimination de l'As(V) tant que la concentration en Fe(III) est suffisante pour générer une déstabilisation de la suspension colloïdale et la formation de floccs de Fe(OH)<sub>3</sub>.

En revanche, lors de l'application de Fe(II) comme coagulant, la concentration résiduelle en As(V) est plus élevée pour  $[Fe^{2+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  alors que les valeurs de potentiel zêta de la suspension colloïdale sont identiques à celle obtenues lors de l'application du mélange Fe(II)/Fe(III). Une part du Fe(II) introduit semble être oxydée en Fe(III), mais cette part semble être insuffisante pour permettre une bonne coagulation et les floccs d'hydroxyde ferrique formés semblent être en quantité insuffisante pour assurer l'élimination totale de l'As(V) par adsorption. Cette observation est confirmée par les valeurs de turbidité présentées Figure 57. En effet, en considérant seulement le traitement par coagulation floculation, les turbidités résiduelles augmentent avec la concentration en Fe(II) introduite comme coagulant. Les meilleures turbidités sont donc obtenues lors de l'utilisation de Fe(III). Pour la plus faible dose de traitement, plus la concentration en Fe(II) augmente, plus la turbidité résiduelle augmente alors que pour des doses de traitement  $\geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , les turbidités résiduelles sont similaires. Il semblerait donc qu'une oxydation du Fe(II) en Fe(III) interviendrait au cours de l'étape de coagulation à pH 7,5 mais, pour la plus faible dose de traitement, la quantité de Fe(III) formé serait insuffisante pour assurer une bonne coagulation. Dans ce cas, la formation des floccs d'hydroxyde ferrique serait ralentie et les turbidités et concentrations résiduelles en

As(V) plus élevées. Pour des doses de traitement  $\geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , la quantité de Fe(II) oxydé semble au contraire permettre la coagulation. Une diminution des turbidités résiduelles est donc observée et l'As(V) est totalement éliminé par adsorption sur  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



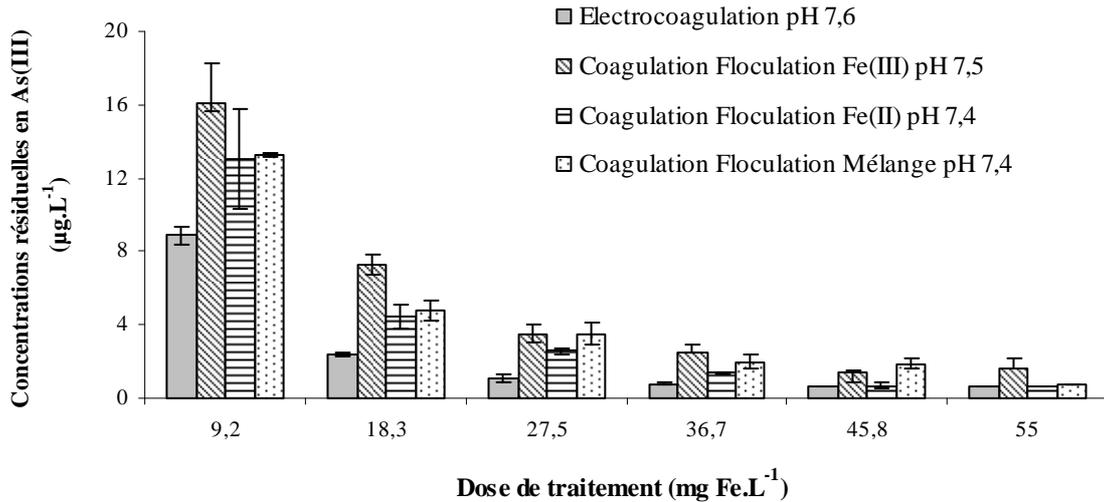
**Figure 57 : Evolution des turbidités au cours des traitements par coagulation floculation dans les mêmes conditions que lors du traitement par électrocoagulation – Comparaison avec les turbidités résiduelles obtenues au cours du traitement par électrocoagulation**

L'élimination de l'As(V) au cours du procédé d'électrocoagulation ne suit pas la même évolution. En effet, alors qu'au cours du procédé de coagulation floculation, l'oxydation du Fe(II) introduit en Fe(III) est effective dès l'étape de coagulation, en électrocoagulation, les floes formés sont majoritairement des floes de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , caractérisés par leur couleur verdâtre. L'étape de floculation conduit par la suite à l'obtention de floes de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Au cours de ce procédé, deux types de particules floculées sont présentes, comme au cours des procédés de coagulation floculation en présence de Fe(II) ou du mélange Fe(II)/Fe(III). Cette observation est confirmée par les valeurs de potentiel zêta de la suspension colloïdale, valeurs identiques à celles obtenus dans ces conditions de coagulation floculation. Ce résultat met donc en évidence une déstabilisation moindre de la suspension colloïdale et les valeurs de turbidité attendues doivent être peu différentes de celles obtenues en coagulation floculation. Or, les turbidités obtenues après le traitement par électrocoagulation sont inférieures à celles obtenues par coagulation floculation en présence de Fe(II) ou du mélange Fe(II)/Fe(III) (Figure 57). Elles sont même similaires à celles obtenues par coagulation floculation en présence de Fe(III) pour des doses de traitement  $\geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ce procédé est donc plus efficace pour l'élimination de la turbidité que la coagulation floculation dans des conditions similaires de pH et de coagulant, certainement de par le principe même du réacteur car la neutralisation semble s'effectuer avant la coagulation par entraînement (Figure 17). La

turbidité résiduelle au cours du traitement diminue progressivement contrairement au procédé de coagulation floculation pour laquelle elle reste stable pour une dose de traitement  $\geq 18,3$  mg.L<sup>-1</sup>. Ce paramètre étant directement lié à l'efficacité de l'étape de coagulation, il semblerait que la neutralisation de la suspension colloïdale augmente avec la dose de traitement. Cette observation pourrait donc expliquer que l'élimination de l'As(V) dépend de la dose de traitement ( $\leq 18,2$  mg.L<sup>-1</sup>). En effet, cette diminution de la turbidité peut coïncider avec une augmentation de la part de Fe(II) oxydé et de Fe(OH)<sub>3</sub> formé favorisant ainsi l'élimination de l'As(V) par adsorption puis par piégeage dans un second temps.

Une comparaison des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation dans des conditions similaires de pH et de coagulant permet de souligner que l'espèce coagulante intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation est le Fe(II). Une oxydation du Fe(II) en Fe(III) au cours de l'étape de floculation entraîne la formation de floes de Fe(OH)<sub>3</sub>, permettant une élimination complémentaire de l'As(V) par adsorption. Cette élimination dépend de la dose de traitement pour des concentrations  $\leq 18,3$  mg.L<sup>-1</sup> alors que ce résultat n'est pas observé en coagulation floculation. Il est expliqué par une oxydation plus tardive du Fe(II) (durant l'étape de floculation) et par une capacité d'adsorption différente des floes de Fe(OH)<sub>2</sub> par rapport aux floes de Fe(OH)<sub>3</sub>.

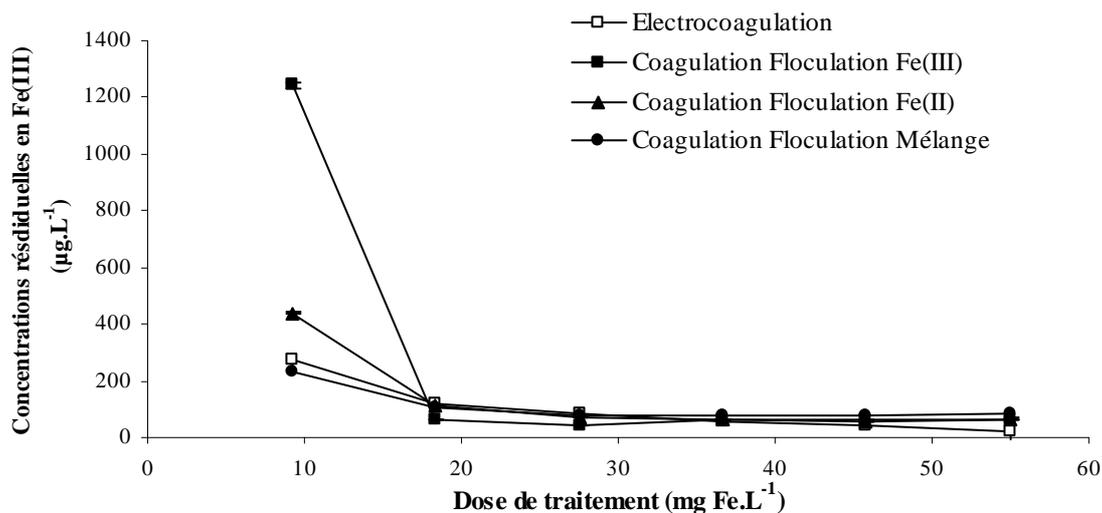
Les abattements en As(III) les plus forts sont obtenus au cours du procédé d'électrocoagulation (Figure 58). L'utilisation de Fe(III) comme coagulant diminue l'efficacité du procédé de coagulation floculation pour l'élimination de l'As(III). L'utilisation du Fe(II) permet, suite à son oxydation en Fe(III) par l'oxygène dissous, d'oxyder l'As(III) en As(V), espèce plus facilement éliminée par adsorption au cours de ce procédé.



**Figure 58 : Evolution de la concentration en As(III) au cours du traitement par coagulation floculation dans les mêmes conditions que lors du traitement par électrocoagulation - Comparaison avec les concentrations résiduelles en As(III), obtenues au cours du traitement par électrocoagulation (concentration initiale en As(III) 100 µg.L<sup>-1</sup>)**

Les mécanismes mis en jeu au cours de l'élimination de l'As(III) semblent principalement être des mécanismes de précipitation avec le Fe(III) et coprécipitation avec les microflocs non décantables. L'évolution des concentrations résiduelles en Fe(III) est présentée Figure 59. Pour la plus faible dose de traitement, la concentration résiduelle la plus forte est obtenue pour le traitement par coagulation floculation en présence de Fe(III). Ce résultat coïncide avec la plus forte concentration résiduelle en As(III). Dans ces conditions, alors que la coagulation a été effective, comme le prouvent les faibles turbidités résiduelles obtenues, les réactions de précipitation et coprécipitation permettant de piéger l'As(III) ont été faibles car les concentrations résiduelles en As(III) et Fe(III) sont plus élevées.

Des concentrations résiduelles en As(V) sont retrouvées après traitement par coagulation floculation en présence de Fe(II) ou électrocoagulation. Les plus faibles concentrations en As(III) peuvent donc être attribuée à une oxydation de l'As(III) en As(V) au cours de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation avec du Fe(II) comme coagulant. L'As(V) est alors efficacement éliminé au cours de mécanismes d'adsorption (Kumar *et al.*, 2004).



**Figure 59 : Evolution des concentrations résiduelles en Fe(III) au cours des traitements par coagulation floculation dans les mêmes conditions que lors du traitement par électrocoagulation. Comparaison avec celles obtenues au cours du traitement par électrocoagulation**

Lors de l'utilisation de Fe(II) ou d'un mélange Fe(II)/Fe(III) comme coagulant, pour la plus faible dose de traitement, les concentrations résiduelles en Fe(III) sont similaires, comme les concentrations résiduelles en As(III). Ces concentrations en Fe(III) sont également identiques à celle obtenue en électrocoagulation alors que, pour ce procédé, la concentration résiduelle en As(III) est diminuée de près de 50 %. Dans des conditions de traitement similaires, le procédé d'électrocoagulation est donc plus efficace pour éliminer l'As(III) que le procédé de coagulation floculation.

## V Conclusion

Une synthèse des mécanismes intervenant au cours des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation en fonction des conditions expérimentales testées est donnée Tableau 44. Les mécanismes présentés correspondent aux mécanismes principaux mais chacun des mécanismes prend part dans l'élimination de l'As(III) ou de l'As(V).

**Tableau 44 : Synthèse des mécanismes prioritaires intervenant au cours de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) en fonction des conditions de traitement**

As(III)		As(V)	
Dose de traitement (mg.L <sup>-1</sup> )			
[Fe] ≤ 18,3	[Fe] > 18,3	[Fe] ≤ 27,5	[Fe] > 27,5
Coagulation Floculation Fe(III) ou mélange Fe(II) + Fe(III)			
Précipitation Coprécipitation		Adsorption	
Coagulation Floculation Fe(II)			
Oxydation	Précipitation Coprécipitation	Précipitation Coprécipitation	Adsorption
Electrocoagulation			
Oxydation	Précipitation Coprécipitation	Adsorption	

Les principaux mécanismes intervenant au cours de l'élimination de l'As(V) et de l'As(III) sont respectivement l'adsorption et la précipitation/coprécipitation, comme montré par Daus *et al.* (1998). Cependant, en conditions de pH et de coagulant non optimales ne permettant pas la formation des floes d'hydroxyde de fer, l'oxydation devient la réaction principale lors de l'élimination de l'As(III). Dans ces conditions, l'As(V) est éliminé par précipitation et coprécipitation.

**PARTIE IV :**  
**ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MATIERE**  
**ORGANIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC**  
**PAR COAGULATION FLOCCULATION ET**  
**ELECTROCOAGULATION : APPLICATION A**  
**DIFFERENTS TYPES D'EAUX**

---



# **PARTIE IV : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR COAGULATION FLOCCULATION ET ELECTROCOAGULATION : APPLICATION A DIFFERENTS TYPES D'EAUX**

Dans la deuxième partie de ce travail, les procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation ont été optimisés avec pour objectif de respecter la concentration maximale admissible en  $As_{Total}$  dans les eaux destinées à la consommation humaine, tout en réduisant au maximum les turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles. Des essais de compréhension des principaux mécanismes mis en jeu au cours des étapes des traitements ont permis d'évaluer les réactions se produisant au cœur du système. Une étude de l'adaptabilité de ces deux procédés au traitement d'eaux naturelles chargées en arsenic s'avère maintenant nécessaire.

## **I Adaptabilité des procédés à des eaux naturelles**

Les deux procédés de traitement sont testés sur des eaux naturelles de caractéristiques différentes. Le but est d'évaluer l'efficacité du traitement sur des eaux de matrice complexe et naturelle et d'identifier les espèces pouvant avoir une influence sur l'élimination de l'arsenic et sur le respect des paramètres de potabilisation.

### **I.1 Caractéristiques des eaux et conditions de traitement**

#### **I.1.1 Caractéristiques des eaux brutes naturelles**

Deux échantillons d'eaux naturelles sont prélevés dans la région Limousin. L'eau naturelle A est une eau souterraine, prélevée dans un réservoir de stockage juste avant traitement à la station d'eau potable La Graulade, sur la commune de Saint Vaury (23). L'eau naturelle B est une eau de surface. Elle est prélevée sur la commune de Vaulry (87) au niveau de la source appelée Le Bourg Bonnet. Les lieux de prélèvement sont positionnés Figure 60.

#### Partie IV :

Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation : Application à différents types d'eaux

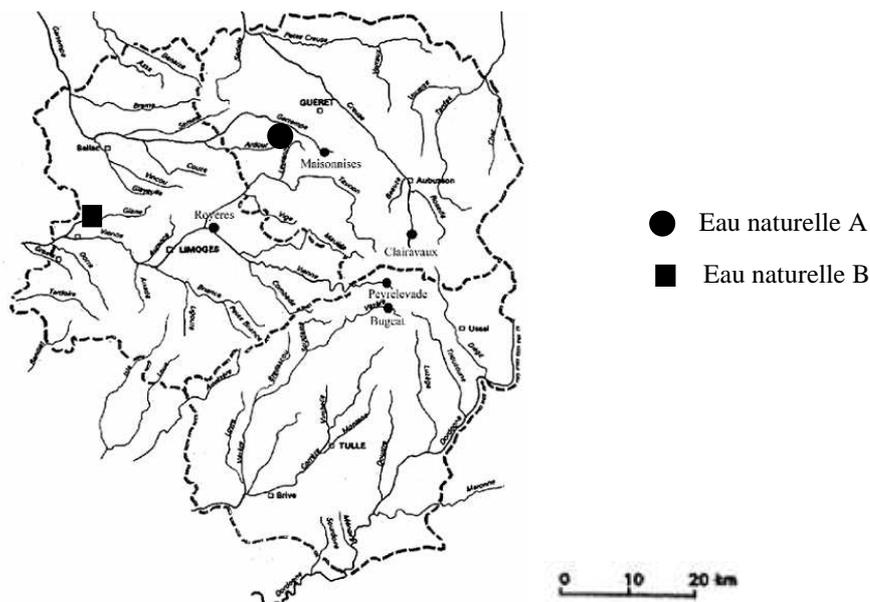


Figure 60 : Localisation des lieux de prélèvement des eaux naturelles (Limousin, France)

Les caractéristiques de ces eaux sont données Tableau 45. L'eau B étant une eau de surface, elle présente de plus fortes concentrations en Carbone Organique Dissous et en fer dissous par comparaison avec l'échantillon A. La composition des eaux en ions majeurs diffère de celle de l'eau reconstituée. La présence d'ions calcium et sulfate en plus fortes concentrations dans l'eau A peut directement influencer l'adsorption de l'arsenic à la surface des hydroxydes ferriques et principalement de l'As(V), majoritairement éliminé au cours de réaction d'adsorption. Selon Hering *et al.* (1996), ces ions peuvent entrer en compétition avec l'arsenic pour l'adsorption à la surface des hydroxydes ferriques mais aussi influencer leur charge de surface et indirectement affecter l'adsorption de l'arsenic. Les eaux ne contiennent pas d'As(III), seule la forme As(V) est présente.

**Tableau 45 : Caractéristiques chimiques et physico-chimiques des eaux brutes naturelles A et B**

	Eau naturelle A	Eau naturelle B
pH	6,6 ± 0,1	5,7 ± 0,1
Conductivité ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	134,1 ± 0,7	80,0 ± 0,4
Turbidité (NTU)	0,4 ± 0,1	6,5 ± 0,1
COD ( $\text{mg C}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0,6 ± 0,2	3,9 ± 0,2
Concentration en $\text{Fe}_{\text{Total}}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 10	130 ± 3
Concentration en $\text{Fe(II)}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 10	80 ± 2
Concentration en $\text{As(III)}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 0,6	< 0,6
Concentration en $\text{As(V)}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	21,6 ± 0,7	101 ± 2
Anions et cations ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ( $\pm 5\%$ )		
$\text{Cl}^-$	5,5	4,3
$\text{NO}_3^-$	26	2,8
$\text{SO}_4^{2-}$	9,8	1,8
$\text{Na}^+$	7,3	7,8
$\text{K}^+$	4,4	3,4
$\text{Mg}^{2+}$	3,3	0,7
$\text{Ca}^{2+}$	9,2	3,0
TAC ( $^\circ\text{F}$ )	1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,3

Les concentrations en ions chlorure et nitrate ainsi que la valeur du TAC permettent de vérifier la bonne électrodissolution des anodes au cours du procédé d'électrocoagulation (paragraphe III.1.2 de la Partie II). Une concentration en ions chlorure de  $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  permet d'accepter un TAC d'environ  $5^\circ\text{F}$  et les rapports  $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-]$  sont respectivement de 0,2 et 1,5 pour les eaux naturelles A et B. Les caractéristiques des eaux naturelles permettent donc le bon fonctionnement du procédé.

Lors des prélèvements sur le terrain, un volume  $V = 500\text{ mL}$  d'échantillon est filtré, stabilisé et acidifié selon les conditions décrites au paragraphe IV.3.1 de la Partie I. Les échantillons sont alors conservés à l'obscurité, à  $4^\circ\text{C}$  pendant au maximum 12 h sans aucun agent de conservation. Un autre volume  $V = 500\text{ mL}$  est prélevé juste avant le traitement de manière à

évaluer à la fois la répartition des espèces avant traitement et l'influence du stockage sans conservateur sur la spéciation. Après 12 h de stockage sans ajout d'agent de conservation, les concentrations résiduelles en As(V) sont stables pour les deux eaux naturelles (différence < 5 %, n = 3).

### I.1.2 Conditions expérimentales de traitement

Les conditions expérimentales du traitement par coagulation floculation sont données Tableau 46. Le pH est régulé à la valeur optimisée ( $\text{pH} \geq 6,4$ ) et la valeur moyenne du pH après traitement est égale à  $6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 46: Conditions expérimentales de l'étude de l'adaptabilité du procédé de coagulation floculation sur deux eaux naturelles**

Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en coagulant $\text{FeCl}_3$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	26,6	53,3	79,9	106,6	133,2	159,8
Concentration en $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Concentration en kaolinite ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	20					
pH de coagulation	> 6,4					
Conditions expérimentales de coagulation floculation						
Coagulation	3 minutes à $380 \text{ s}^{-1}$					
Floculation	15 minutes à $35 \text{ s}^{-1}$					
Décantation	30 minutes sans agitation					

Une comparaison du traitement par coagulation floculation avec le traitement par électrocoagulation est réalisée. Les conditions expérimentales, répertoriées Tableau 47, correspondent à des conditions de traitement identiques à celle de la coagulation floculation.

**Tableau 47 : Conditions expérimentales de l'étude de l'adaptabilité du procédé d'électrocoagulation sur deux eaux naturelles**

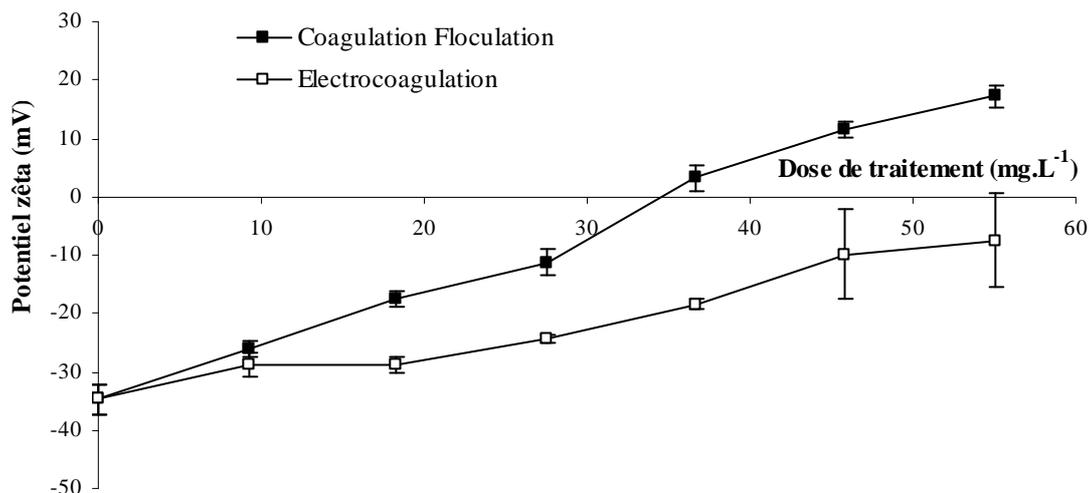
Choix des paramètres expérimentaux						
Concentration en fer dissous (mg.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0
Intensité appliquée (A)	1,3	2,6	4,0	5,3	6,6	7,9
Distance entre les électrodes (mm)	3					
Nombre d'électrodes	2					
Temps de séjour dans le réacteur (s)	27					
Débit d'alimentation (L.h <sup>-1</sup> )	150					
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20					
pH d'électrocoagulation	Autorégulation					
Conditions expérimentales d'électrocoagulation						
Floculation	15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>					
Décantation	30 minutes sans agitation					

## **I.2 Etude des paramètres de potabilisation**

### **I.2.1 Concentrations résiduelles en arsenic**

Après traitement par coagulation floculation et électrocoagulation, les concentrations résiduelles en As(V) sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique quelle que soit la concentration en coagulant, à la fois pour l'eau naturelle A et l'eau naturelle B (excepté au cours du traitement de l'eau naturelle B par électrocoagulation pour  $[Fe^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Dans ces conditions, la concentration résiduelle en As(V) =  $19,2 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ . Le pourcentage d'élimination est donc égal à  $81 \pm 1 \%$  contre un pourcentage d'élimination de  $95 \pm 2 \%$  lors de l'optimisation du procédé pour des concentrations initiales en As(V) similaires.

**Quelle est donc l'influence de la composition de la matrice de l'échantillon sur l'efficacité du traitement par électrocoagulation ?** L'eau naturelle B présente une concentration en Carbone Organique Dissous de  $3,9 \pm 0,2 \text{ mg C.L}^{-1}$ . Cette présence de matière organique va donc entraîner une diminution des valeurs de potentiel zêta caractérisant les charges de surface des colloïdes. L'As(V), chargé négativement dans les conditions des eaux naturelles, sera donc moins favorablement adsorbé à la surface des hydroxydes ferriques.



**Figure 61 : Evolution du potentiel zêta après traitement de l'eau naturelle B par coagulation floculation et électrocoagulation en fonction de la dose de traitement appliquée (pH moyen après traitement =  $6,5 \pm 0,2$ )**

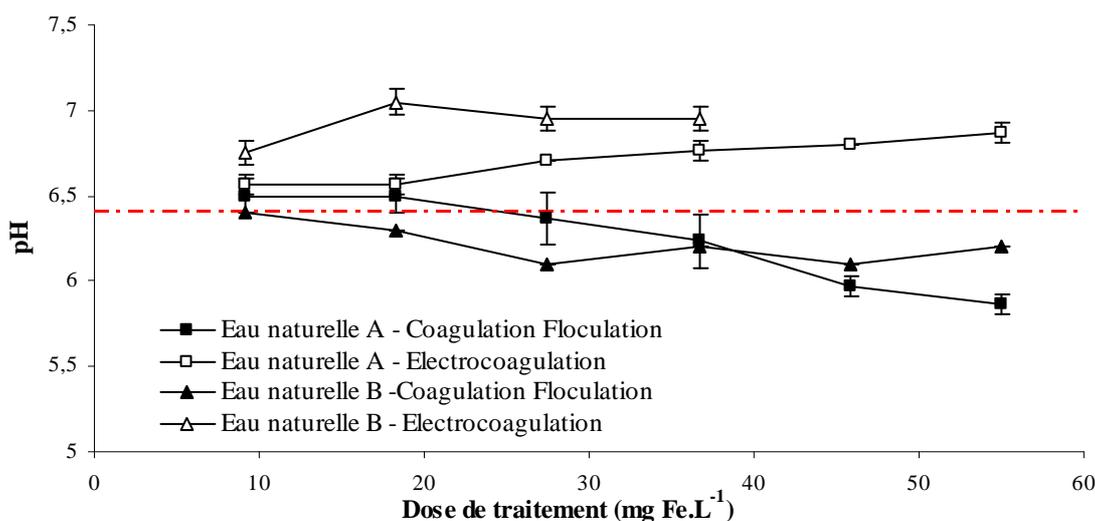
Le potentiel zêta augmente avec la dose de traitement appliquée au cours des deux procédés. Au cours du procédé de coagulation floculation, ce potentiel zêta est nul pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 34 \text{ mg.L}^{-1}$ . Au cours du procédé d'électrocoagulation, dès que la dose de coagulant est suffisante pour déstabiliser la suspension colloïdale et permettre la formation du floc, c'est-à-dire pour  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , les valeurs de potentiel zêta restent plus faibles que celles obtenues lors du traitement par coagulation floculation. Les cations métalliques mis en jeu au cours du procédé sont des ions ferreux oxydés par la suite en présence d'oxygène dissous en ions ferriques. La dose de traitement nécessaire pour augmenter le potentiel zêta de façon similaire à la coagulation floculation est donc plus élevée.

#### **Comment expliquer la plus faible élimination de l'As(V) dans ces conditions de traitement au cours de l'électrocoagulation ?**

Pour une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , aucun floc décantable n'a pu être observé mais seulement des microflocs en suspension. La difficulté de formation des floccs pour une telle dose de traitement est due à un potentiel zêta de l'échantillon B très négatif ( $\zeta = -35 \pm 3 \text{ mV}$ ) en raison de la présence de matière organique. Ainsi, les doses de traitement nécessaires pour déstabiliser la suspension colloïdale et permettre la formation de floccs doivent être plus élevées (la demande en fer étant associée à la fois à l'arsenic et à la matière organique). L'absence de floccs d'hydroxyde de fer décantables sur lesquels peut s'adsorber l'As(V) entraîne donc une augmentation de sa concentration résiduelle après traitement. L'élimination observée est certainement due à la combinaison de réactions de précipitation, coprécipitation

et d'adsorption à la surface des microflocs comme vu précédemment au paragraphe III de la Partie III. La capacité d'adsorption de ces microflocs est probablement moindre par rapport à celles des flocs d'hydroxyde de fer décantables.

Si dans ces conditions de traitement ( $[Fe] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) la charge de surface des colloïdes influençait l'élimination de l'As(V), les résiduels obtenus au cours des deux procédés devraient être identiques. Or le procédé de coagulation permet une élimination totale de l'As(V) contrairement au procédé d'électrocoagulation. Ainsi, le seul paramètre influençant l'élimination de l'As(V) au cours des deux procédés est la présence de flocs décantables.



**Figure 62 : Valeurs de pH obtenues après traitement des eaux naturelles A et B par coagulation floculation et électrocoagulation**

Les valeurs de pH du surnageant après les deux traitements diffèrent au maximum de 0,5 unité pH (Figure 62). Cette différence est trop faible pour avoir un impact aussi considérable sur l'élimination de l'As(V).

### I.2.2 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

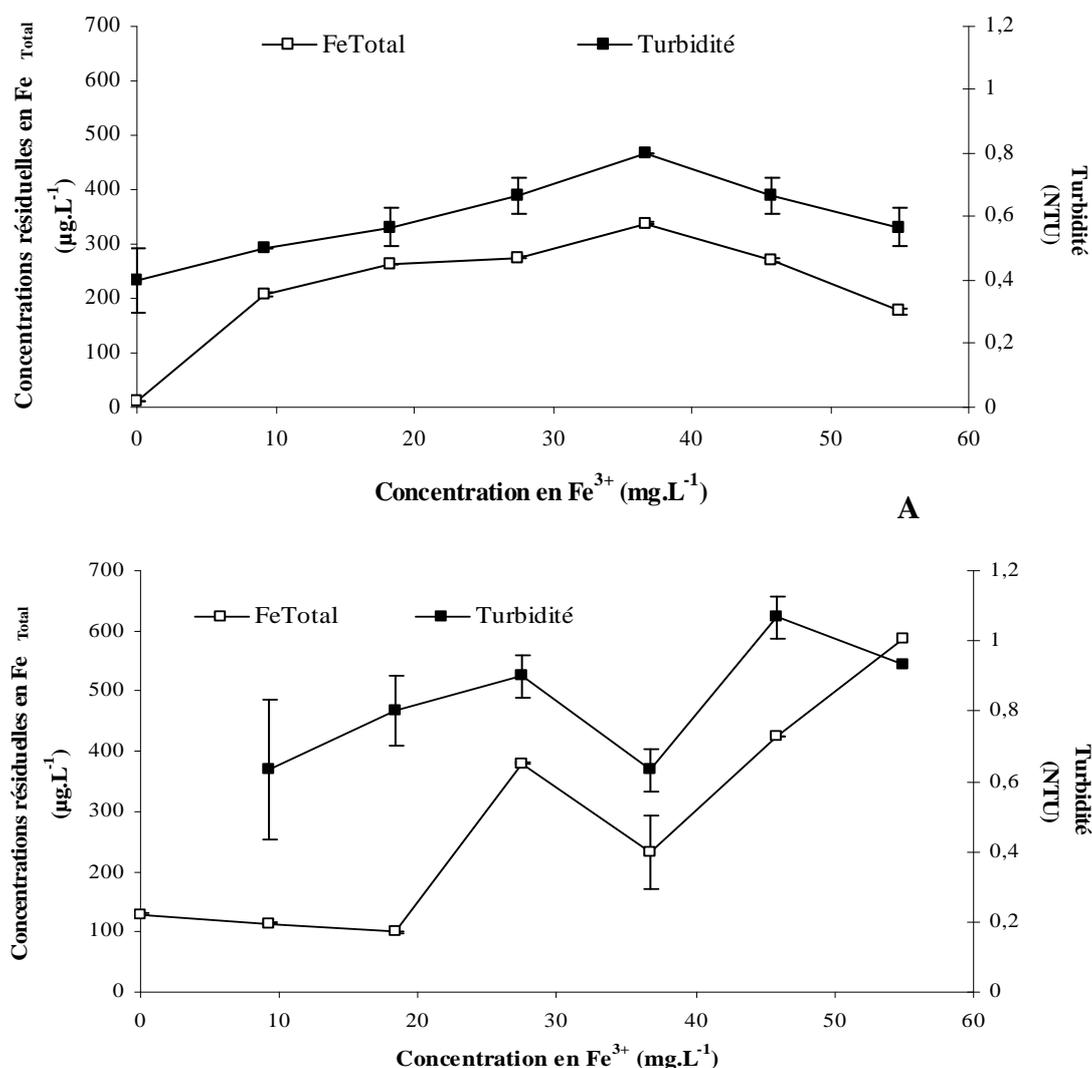
La composition de la matrice de l'échantillon et plus particulièrement la présence de matière organique influence la déstabilisation de la suspension colloïdale et entraîne des charges de surface des colloïdes plus faibles après traitement. Elle va donc indirectement avoir une influence sur les turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles.

Quelle que soit la composition de la matrice de l'échantillon, les turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles présentent la même évolution au cours du traitement par coagulation floculation (Figure 63). Les turbidités résiduelles sont donc imputables à la présence de microflocs d'hydroxyde de fer en suspension, incapables de décanter de manière naturelle. La

Partie IV :

Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation : Application à différents types d'eaux

présence de ces microflocs d'hydroxyde de fer peut être due à la difficulté de réguler le pH au cours du procédé et par conséquent à une étape de coagulation non optimale mais aussi à la matrice complexe des échantillons. Par exemple, pour l'eau naturelle B et pour des doses de traitement de 45,8 et 55,0 mg.L<sup>-1</sup>, le pH du surnageant est égal à 5,9 ± 0,1. Une telle valeur de pH conduit à des turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles élevées (Figure 26).



**Figure 63 : Turbidités et concentrations résiduelles en Fe<sub>Total</sub> obtenues après traitement par coagulation floculation de : A) Eau naturelle A et B) Eau naturelle B (pH moyen après traitement = 6,5 ± 0,2)**

Le traitement de l'eau naturelle B conduit à des turbidités résiduelles plus élevées que le traitement de l'eau naturelle A (0,6 ± 0,1 pour l'eau naturelle A contre 0,8 ± 0,2 pour l'eau naturelle B). Le pH ne peut pas expliquer ces faibles différences dans la mesure où les valeurs de pH du surnageant diffèrent au maximum de 0,5 unité pH. La turbidité initiale de l'eau naturelle B et la présence d'une concentration non négligeable en COD (3,9 ± 0,2 mg C.L<sup>-1</sup>)

peuvent être à l'origine de ces turbidités résiduelles élevées d'autant plus qu'une grande quantité du carbone organique dissous semble être réfractaire au traitement. En effet, quelle que soit la concentration en coagulant, sa concentration résiduelle est égale à  $1,2 \pm 0,2$  mg C.L<sup>-1</sup>. Son pourcentage d'élimination atteint donc au maximum  $70 \pm 4$  %. Les essais de traitement par électrocoagulation conduisent à une conclusion similaire : la concentration résiduelle en COD est stable pour [dose de traitement]  $\geq 18,3$  mg.L<sup>-1</sup> et les abattements atteints sont égaux à  $75 \pm 3$  % (Figure 65).

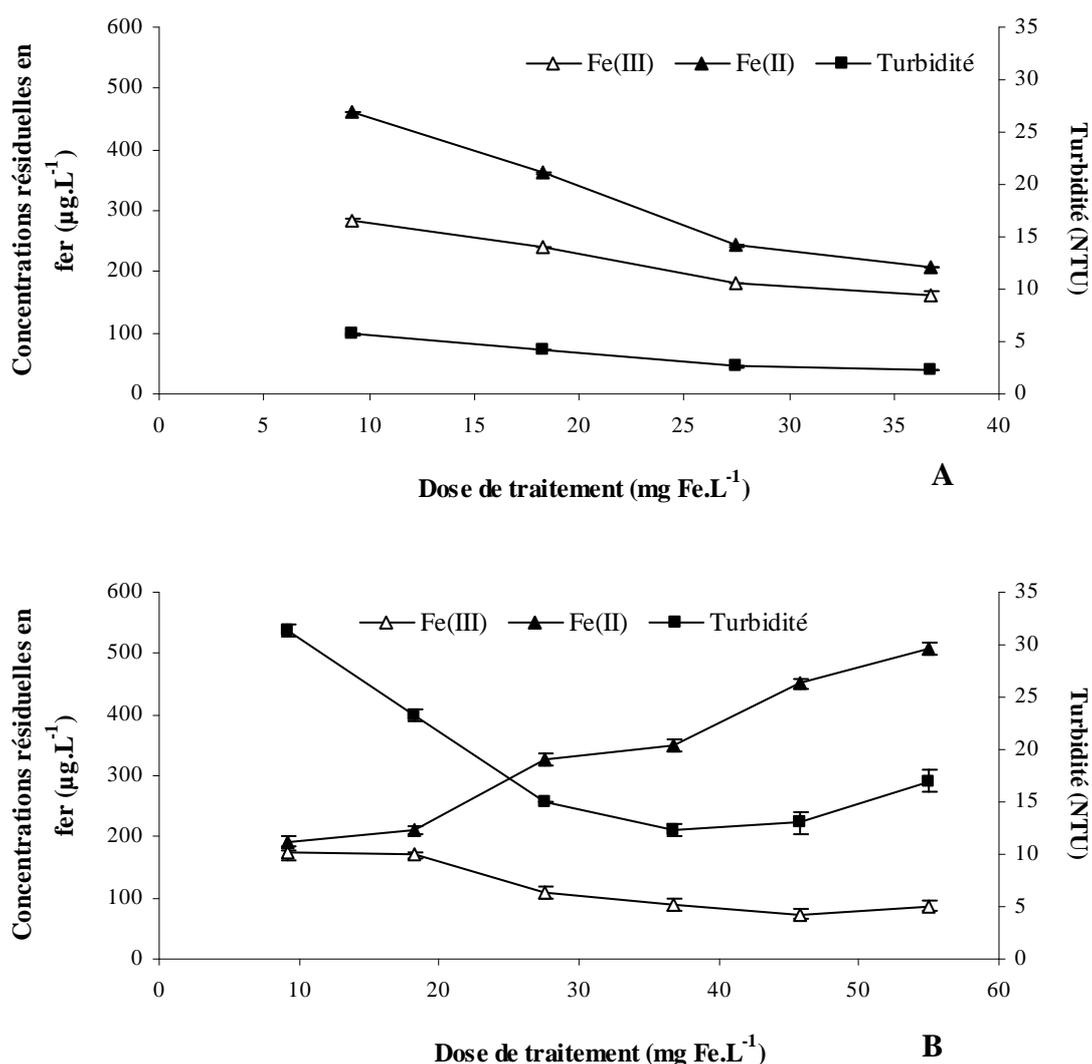
Des résultats similaires ont été obtenus par Wang *et al.* (2002) dans leur étude de l'élimination de la matière organique par coagulation floculation avec des sels d'aluminium. Ils observent un pourcentage d'élimination de la matière organique constant même avec une augmentation de la concentration en coagulant. Cette inhibition de la réduction de la turbidité des échantillons en raison de la présence de matière organique a également été mise en évidence par Exall & vanLoon (2000) lors d'essais de coagulation avec des sels d'aluminium. Ces auteurs montrent que les courbes d'élimination de la matière organique et de réduction de la turbidité présentent la même évolution pour une concentration en coagulant donnée.

Dans notre étude, si la turbidité résiduelle dépendait seulement de la concentration résiduelle en Fe<sub>Total</sub>, elle devrait être plus élevée pour l'eau A par rapport à B. A l'exception près des concentrations en coagulant supérieures ou égales à 45,8 mg.L<sup>-1</sup>, la concentration en Fe<sub>Total</sub> résiduelle est plus élevée après traitement de l'eau A qu'après traitement de l'eau B et les turbidités résiduelles sont plus faibles. L'élimination de la turbidité dépend donc non seulement de la présence de microflocs d'hydroxyde de fer en suspension mais aussi de la présence de matière organique initialement dans la matrice de l'échantillon.

Les turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles obtenues après traitement des eaux A et B par électrocoagulation sont présentées Figure 64.

Partie IV :

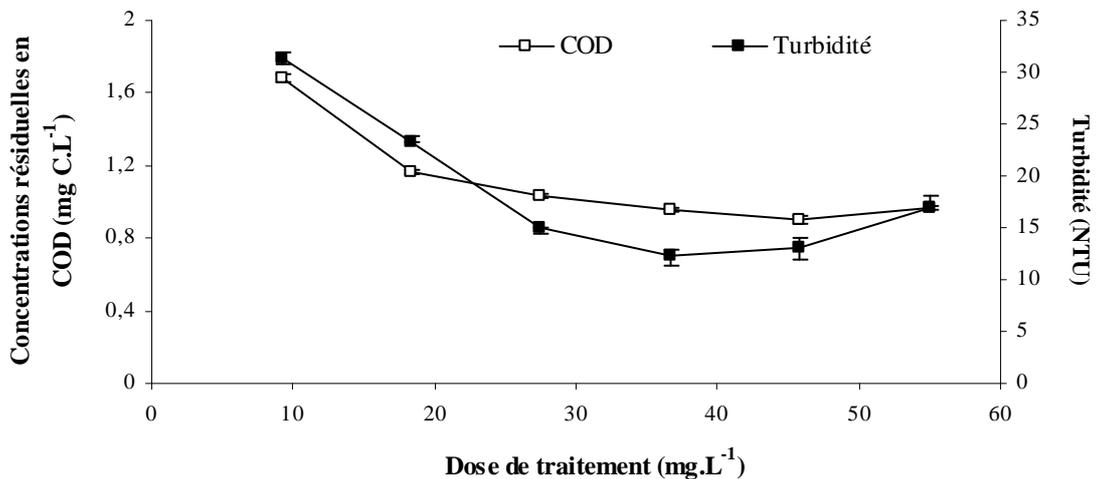
Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation : Application à différents types d'eaux



**Figure 64 : Turbidités et concentrations résiduelles en Fe(II) et Fe(III) obtenues après traitement par électrocoagulation de : A) Eau naturelle A et B) Eau naturelle B (pH moyen après traitement =  $6,8 \pm 0,1$ )**

Les turbidités résiduelles dépendent directement des concentrations en Fe(III) résiduelles lors du traitement de l'eau naturelle A dont la turbidité et la concentration en COD avant traitement sont faibles (respectivement  $0,4 \pm 0,1$  NTU et  $0,6 \pm 0,2$  mg C.L<sup>-1</sup>). Cette turbidité résiduelle tend à diminuer avec la dose de traitement appliquée. Une comparaison des résultats obtenus suite au traitement de cette eau par coagulation floculation et électrocoagulation (respectivement Figure 63A et Figure 64A) met en évidence une meilleure efficacité du procédé de coagulation floculation. Les turbidités résiduelles respectent la norme de potabilisation quelle que soit la dose de coagulant alors qu'elles ne respectent jamais la norme lors des essais d'électrocoagulation. Au cours du procédé d'électrocoagulation, l'espèce coagulante est l'espèce ferreuse, moins efficace que l'espèce ferrique pour

déstabiliser la suspension colloïdale en raison d'un nombre de charges positives plus faibles. De plus, les floes formés sont de taille plus petite. Ils décantent moins rapidement et peuvent donc créer une turbidité résiduelle plus élevée. Or, dans des conditions de traitement similaires, les turbidités résiduelles obtenues lors de l'optimisation du procédé ne permettent pas de confirmer cette hypothèse (Figure 45). **L'optimisation du procédé étant réalisée sur l'eau reconstituée, la matrice des échantillons peut-elle être à l'origine des turbidités résiduelles élevées retrouvées après traitement par électrocoagulation ?** Dans l'eau naturelle A sans matière organique, si la dose de traitement augmente, les concentrations en Fe(II) et Fe(III) diminuent. Lors du traitement de l'eau naturelle B, l'élimination de la turbidité ne semble plus dépendre de la concentration résiduelle en Fe(III) mais de la concentration résiduelle en COD (Figure 65).



**Figure 65 : Correspondance entre les turbidités et concentrations en COD résiduelles après traitement de l'eau naturelle B par électrocoagulation**

En présence de matière organique dans la matrice de l'échantillon, la turbidité résiduelle n'est plus seulement liée à la présence de microflocs d'hydroxyde de fer en suspension mais aussi à la présence de matière organique.

Les procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation, appliqués aux traitements d'eaux naturelles, permettent de respecter la concentration maximale admissible en As(V) dans les eaux destinées à la consommation humaine. L'élimination de l'As(V) est totale dès lors que la concentration en coagulant appliquée permet la formation de floes d'hydroxyde de fer. Un des paramètres pouvant réduire l'élimination de l'As(V) est la présence de matière organique dans la matrice de l'échantillon. Cette matière organique entraîne une diminution

du potentiel zêta de la suspension colloïdale et donc impose l'ajout de quantité de coagulant plus élevée pour la déstabiliser. Elle augmente les turbidités résiduelles et ne permet pas de respecter la norme de potabilisation de 1 NTU.

Même si sur une station d'eau potable le procédé de coagulation floculation est toujours suivi d'une étape de filtration sur sable permettant d'abattre ces turbidités et concentrations en  $Fe_{Total}$  résiduelles élevées, une optimisation des procédés en présence de matière organique est nécessaire. En effet, la matière organique crée sa propre demande en coagulant et augmente la dose de traitement nécessaire pour permettre l'étape de coagulation (Exall & vanLoon, 2000 ; Sharp *et al.*, 2006b).

## **II Etude de l'influence de la matière organique sur l'optimisation du traitement par coagulation floculation**

Au cours du procédé de coagulation floculation, la présence de matière organique augmente la concentration en coagulant nécessaire pour assurer la déstabilisation de la suspension colloïdale et permettre la formation de floccs. **Quelle est l'influence de cette matière organique sur les paramètres de coagulation précédemment optimisés pour l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) ?** Un plan d'expériences aurait pu être mis en place vu le nombre d'expérimentations réalisées. Cependant, il n'aurait pas permis de considérer les mécanismes mis en jeu au cours des traitements.

### **II.1 Problématique de la matière organique**

#### **II.1.1 La matière organique dans les eaux naturelles**

La Matière Organique Naturelle est la principale source de composés organiques dans les eaux naturelles. Elle est composée d'éléments simples à l'état de traces tels que les acides carboxyliques, les phénols, les acides aminés, les sucres et les hydrocarbures (composés non humiques) mais surtout de substances humiques. Elle se divise en deux catégories : la matière organique particulaire, définie comme la fraction retenue sur  $0,45 \mu m$  et la matière organique dissoute. Cette fraction dissoute représente la part la plus importante de la matière organique des eaux naturelles et elle est composée majoritairement de substances humiques (40 à 80 %) (Croué *et al.*, 2003 ; Mostafa *et al.*, 2007). Ces substances humiques résultent de la décomposition de la biomasse terrestre ou aquatique et de la lixiviation de la matière organique des sols (Exall & vanLoon, 2000). Ce sont des molécules complexes de haut Poids

Moléculaire Apparent (PMA), à caractère acide dominant et présentant une charge de surface négative. Elles contribuent par conséquent à l'augmentation de la demande en coagulant de l'eau. Elles peuvent être séparées en humines, acides de type humique (AH) et acides de type fulvique (AF). La fraction majoritaire de la matière organique dans les eaux naturelles est la fraction AF, présente à plus de 90 % (Rice & McCarthy, 1991).

De nombreux procédés de traitement peuvent être utilisés pour l'élimination de la matière organique tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur sable, l'échange d'ions et la filtration sur membrane (Najm *et al.*, 1998 ; Croué *et al.*, 1999 ; Nowack *et al.*, 1999 ; Domany *et al.*, 2002 ; Humbert *et al.*, 2005 ; Humbert *et al.*, 2008). Cependant, les limites imposées par ces procédés en termes de taille des molécules organiques et par conséquent de colmatage imposent le couplage de plusieurs traitements ou l'utilisation d'autres procédés. Actuellement, dans les stations de traitement conventionnelles, le procédé de coagulation floculation est majoritairement utilisé pour l'élimination de la matière organique (Wang *et al.*, 2002). L'utilisation de fortes concentrations en coagulant combinées à une régulation du pH permet d'obtenir de meilleurs abattements en matière organique. Cependant, la structure complexe de la matière organique, de par une charge de surface négative et une large répartition selon le poids moléculaire apparent, complique la faisabilité du procédé de coagulation (Yan *et al.*, 2008). L'électrocoagulation a également été utilisée pour l'élimination de la matière organique des eaux naturelles (Brizard, 2001 ; Feng *et al.*, 2007).

Dans les usines de traitement de l'eau, de nombreux problèmes rencontrés sont liés à la présence de matière organique dissoute (Dennett *et al.*, 1996, Exall & vanLoon, 2000). Les conséquences majeures de la présence de matière organique dans l'eau naturelle à traiter sont les suivantes :

- a) De mauvaises qualités organoleptiques de l'eau traitée en raison de la couleur jaune brun de la matière organique,
- b) La formation de sous-produits de chloration cancérigènes,
- c) La formation de sous-produits d'ozonation biodégradables favorisant la croissance bactérienne,
- d) Une compétition d'adsorption sur les sites du charbon actif s'il est mis en œuvre,
- e) Un colmatage des résines échangeuses d'ions et des membranes d'osmose inverse,
- f) Une augmentation de la demande en coagulant et désinfectant.

## **II.1.2 Le traitement de coagulation floculation adapté à des eaux de surface**

L'efficacité du procédé de coagulation floculation pour l'élimination de la matière organique dissoute est reconnue. Cependant, cette efficacité dépend de la charge, du caractère hydrophobe, de la solubilité, du poids moléculaire et de la composition de la matière organique, du pH, du type de coagulant et de sa concentration (Dennett *et al.*, 1996).

L'efficacité du procédé est largement affectée par les caractéristiques physico-chimiques de l'électrolyte :

a) La température affecte les mécanismes d'élimination et l'efficacité de la coagulation lors de l'utilisation de coagulant à base d'aluminium. Les faibles températures inhibent l'élimination des composés organiques et plus particulièrement les composés de faibles masses molaires (Exall & vanLoon, 2000).

b) Une augmentation de l'alcalinité de l'eau diminue l'élimination de la matière organique. Dans ces conditions, avant traitement, une diminution du pH de l'eau brute est par conséquent nécessaire.

c) Le pH influence la charge de surface de la matière organique et des floes d'hydroxyde ferrique. Une augmentation du pH impose l'application de doses de coagulant plus élevées (Wang *et al.*, 2002).

Exall & vanLoon (2000) et Sharp *et al.* (2006a, b) rapportent que la nature de la matière organique est un facteur influençant fortement son élimination par coagulation floculation. L'augmentation de la concentration en COD n'est pas le facteur responsable de la plus forte demande en coagulant mais plutôt les changements dans la composition et les caractéristiques de cette matière organique. Les acides de type fulvique possèdent une masse molaire, des concentrations en carbone et azote plus faibles et en oxygène plus élevée que les acides de type humique. Ils sont moins facilement éliminables que les acides de type humique car plus hydrophiles et donc plus solubles (Humbert *et al.*, 2007). La solubilité des composés organiques est un paramètre important dans l'élimination par coagulation. La matière organique hydrophobe est plus facilement éliminée que la matière organique hydrophile (Sharp *et al.*, 2006a, b).

La nature du coagulant influence également l'efficacité du procédé de coagulation floculation de par son affinité pour un système particulier. Sharp *et al.* (2006b) rapportent que l'utilisation de fer comme coagulant améliore l'élimination du COD à de plus fortes doses de coagulant lors du traitement d'eaux naturelles riches en matière organique. Ce coagulant semble mieux déstabiliser la suspension colloïdale si les particules colloïdales sont

organiques. Les floes formés sont de taille plus importante et en plus grande quantité. Ceci augmente la probabilité de collision entre les particules et améliore par conséquent l'élimination. Des résultats identiques sont obtenus par Crozes *et al.* (1995), Nowack *et al.* (1999) et Jarvis *et al.* (2008). Ces auteurs mettent en évidence une meilleure élimination de la matière organique mais aussi de la turbidité.

Plusieurs facteurs influencent l'élimination des substances humiques au cours du procédé d'électrocoagulation : la distance entre les électrodes, la durée de l'électrolyse, le temps de séjour, la composition de l'électrolyte support, la conductivité, la concentration initiale en substances humiques, l'intensité du courant et le pH (Feng *et al.*, 2007 ; Yildiz *et al.*, 2007). L'élimination des composés organiques de haut poids moléculaires est défavorisée suite à une coupure de leur structure en composés de plus faible PMA et plus hydrophiles (Brizard, 2001). Une augmentation de la concentration en substances humiques impose une augmentation de la dose de traitement à appliquer. Le pH influence la charge de surface des substances humiques et donc la dose de traitement à appliquer (Yildiz *et al.*, 2007).

Au cours des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation, la matière organique crée sa propre demande en coagulant et par conséquent augmente la quantité de coagulant nécessaire pour permettre la déstabilisation de la suspension colloïdale. Son élimination suit la même évolution que l'élimination de la turbidité (Exall & vanLoon, 2000), les mécanismes impliqués dans leur élimination sont donc similaires (Dennett *et al.*, 1996).

### **II.1.3 Les mécanismes mis en jeu**

La matière organique peut chimiquement réagir par complexation, par précipitation ou par adsorption selon la composition du milieu (paramètres physico-chimiques et autres constituants) mais aussi selon ses caractéristiques intrinsèques (Labanowski, 2004).

Les trois principaux mécanismes, répertoriés dans la littérature, intervenant au cours de la coagulation floculation de la matière organique sont les suivants (Yan *et al.*, 2008, Siéliéchi *et al.*, 2008) :

a) Le mécanisme de neutralisation intervient aux pH plus faibles que le pH optimal de précipitation des hydroxydes métalliques. Dans ces conditions, le coagulant cationique réagit avec la matière organique anionique (caractère anionique lié à une dissociation ionique de certains groupements fonctionnels dans ces conditions de pH) pour diminuer sa solubilité. Cette réaction conduit à la formation de précipités Fe-MON pouvant être éliminés par

filtration ou sédimentation (Labanowski, 2004 ; Jung *et al.*, 2005). C'est en particulier le cas lors de l'élimination des matières colloïdales et de la matière organique de haut poids moléculaire. Siéliéchi *et al.* (2008) associent ce mécanisme à de la précipitation. Une complète neutralisation de la charge n'est pas nécessaire. Une minimisation de la barrière générée par les répulsions électrostatiques peut être suffisante (Sharp *et al.*, 2006a).

b) Les mécanismes de complexation interviennent préférentiellement à pH acide et ils correspondent à l'interaction chimique de la matière organique soluble avec les ions métalliques solubles. Le complexe ainsi formé reste en solution jusqu'à saturation de la capacité de liaison de la matière organique ou dépassement de la solubilité du complexe Fe-MON (Jung *et al.*, 2005).

c) Le mécanisme d'adsorption intervient lors de la formation des hydroxydes métalliques insolubles à des pH favorisant leur formation. Pour des valeurs de  $\text{pH} \leq 7,3$ , les floccs d'hydroxyde ferrique ont un potentiel zêta positif alors que celui des substances humiques est négatif, ce qui favorise leur attraction. Ce mécanisme se traduit alors par la réaction :  $[\text{Me}_x(\text{OH})_y]^{n+} + \text{AH}^{m-} \rightleftharpoons [\text{Me}_x(\text{OH})_y\text{AH}]^{(m-n)-}$  au cours de laquelle les floccs d'hydroxyde ferrique se comportent comme de bons adsorbants (Cathalifaud *et al.*, 1993). Ces auteurs mettent également en évidence une réaction d'échange anionique à la surface du flocc. Les floccs libèrent un ion  $\text{OH}^-$  pour permettre l'adsorption de la matière organique chargée négativement sur le site d'échange anionique ainsi formé. La réaction intervenant est la suivante :  $[\text{Me}_x(\text{OH})_y]^{n+} + \text{AH}^{m-} \rightleftharpoons [\text{Me}_x(\text{OH})_{y-1}\text{AH}]^{(m-(n+1))-} + \text{OH}^-$ .

Une relation stœchiométrique entre la concentration en matière organique naturelle et la concentration en coagulant nécessaire pour son élimination a été mise en évidence pour des eaux de concentrations différentes en matière organique dissoute (Lefebvre, 1990). Cette corrélation suggère alors que les mécanismes de neutralisation et adsorption prédominent par rapport à la coagulation par entraînement (Exall & vanLoon, 2000).

Dans de nombreux cas pratiques, il est difficile de distinguer les mécanismes mis en jeu dans l'élimination. Mais l'étude de Dennett *et al.* (1996) rapporte que, pour des valeurs de  $\text{pH} < 6$ , la principale réaction responsable de l'élimination de la matière organique dissoute est la précipitation des espèces métalliques avec cette matière organique dissoute. Pour des valeurs de  $\text{pH} \geq 6$ , une combinaison de réactions de coprécipitation entre les hydroxydes métalliques et la matière organique dissoute et de réactions d'adsorption à la surface des hydroxydes métalliques intervient. Ces auteurs concluent donc en précisant l'importance des réactions de précipitation de Fe – MON lors de l'utilisation de Fe(III) comme coagulant en raison de la

meilleure élimination de la MON dissoute pour des valeurs de  $\text{pH} \leq 4$ . Ces conditions de  $\text{pH}$  ne correspondent pas à celles optimisées pour l'élimination de l'arsenic pour laquelle le  $\text{pH}$  doit permettre la formation des hydroxydes de fer.

De manière générale, ce sont les caractéristiques des précipités formés et les espèces coagulantes qui gouvernent les mécanismes d'élimination de la matière organique. Les mécanismes de coagulation influent, tout comme le  $\text{pH}$  et la concentration en coagulant, sur le caractère décantable et filtrable des floes formés. Dennett *et al.* (1996) rapportent que les caractéristiques des floes formés lors de la précipitation de l'espèce métallique avec la matière organique dissoute sont différentes de celles des floes formés lors de la précipitation des hydroxydes métalliques.

Peu d'études s'intéressent actuellement à la compréhension des mécanismes d'élimination de la matière organique au cours de l'électrocoagulation. Cependant, la déstabilisation des colloïdes suit les mêmes étapes que lors du procédé de coagulation floculation. Des mécanismes similaires sont donc attendus.

#### **II.1.4 Interactions Fe - As - MO**

La mobilité de l'arsenic dans l'environnement est principalement contrôlée par l'adsorption sur des oxydes et hydroxydes de fer et la présence de substances humiques peut augmenter cette mobilité (Warwick *et al.*, 2005). Plusieurs auteurs ont relevé une influence de la MON et plus particulièrement la MON dissoute sur l'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de fer (Xu *et al.*, 1988 ; Grafe *et al.*, 2001 ; Grafe *et al.*, 2002 ; Redman *et al.*, 2002 ; Ko *et al.*, 2004 ; Bauer & Blodau, 2005 ; Ritter *et al.*, 2006), cette interférence étant liée à la nature de la matière organique. Elle se traduit par une compétition des sites anioniques de la matière organique avec l'arsenic pour l'adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer (Xu *et al.*, 1988 ; Bauer & Blodau, 2005) et cette compétition est plus prononcée pour des valeurs de  $\text{pH}$  inférieures à 7. Dans leur étude, Ritter *et al.* (2006) montrent que la quantité d'As(V) complexé dépend linéairement de la concentration en Fe(III) dans la matière organique. Cette espèce cationique sert de « pont » entre le système colloïdal dont la charge de surface est négative et les espèces anioniques. L'As(V) est ainsi coprecipité avec le système colloïdal Fe-MON.

## **II.2 Choix de la matière organique étudiée**

Les contraintes imposées par une extraction des Substances Humiques du milieu naturel nous ont conduits à travailler sur des échantillons commercialisés par Aldrich. Ces substances humiques extraites de tourbe sont majoritairement composées d'acides de type humique. Une contradiction apparaît donc dans le choix de la matrice. En effet, les eaux naturelles sont composées majoritairement d'acides de type fulvique. Ainsi, dans le but de reproduire au mieux les conditions des eaux du milieu naturel, une extraction des acides de type fulvique à partir de la solution commerciale est réalisée.

### **II.2.1 Extraction des acides de type fulvique**

Le terme « Matière Organique » regroupe un vaste ensemble de composés et il n'existe pas de méthode analytique unique permettant de le définir. Par conséquent, la matière organique est simplement définie par des critères opératoires permettant de la scinder en plusieurs fractions. La procédure de fractionnement utilisée dans cette étude, mise en place par Schnitzer & Khan (1972), repose sur des propriétés de solubilité et permet de différencier les composés de type humique des composés de type fulvique. Au cours de ce protocole, les humines, insolubles quel que soit le pH, sont éliminées par filtration (filtres de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ). Les acides de type humique, insolubles à  $\text{pH} < 2$ , sont alors précipités par acidification de l'échantillon avec HCl 32 % suivie d'une agitation pendant 48h. L'échantillon est filtré et le pourcentage d'acides de type humique est déterminé. Les composés organiques restant en solution sont alors les acides de type fulvique. La part de chacune des fractions dans la composition de la matrice organique est obtenue grâce à la mesure du COD (Tableau 48).

**Tableau 48 : Répartition de la matière organique selon la solubilité des composés**

<b>Matière organique commercialisée</b>	
% Humines	$18,5 \pm 5$
% Acides de type Humique	$74,5 \pm 3$
% Acides de type Fulvique	$7 \pm 2$

L'étude de la répartition de la matière organique selon la solubilité est réalisée en prenant comme matrice de dilution l'eau reconstituée. Les résultats mettent en évidence l'état d'humification avancé de cette matière organique car les acides de type humique en représentent la part majoritaire contrairement aux données concernant la matière organique

des eaux naturelles. Le calcul du rapport AH / AF donne une valeur de 10,6 alors que des valeurs inférieures à 2 sont obtenues par Legube *et al.* (1990) pour des eaux du milieu naturel en raison d'un état d'humification moins avancé. Ces auteurs mettent en évidence une part d'acides de type fulvique majoritaire (entre 60 et 90 % contre 7 % pour la solution de tourbe). L'élimination de l'arsenic est par conséquent testée en présence d'acides de type fulvique pour reproduire au mieux les conditions des eaux du milieu naturel mais aussi en présence du mélange AH + AF pour évaluer l'influence du caractère humique de la matière organique sur l'efficacité des traitements. Le choix est fait de travailler avec une concentration initiale en COD de 10 mg C.L<sup>-1</sup>. Les concentrations moyennes en COT rencontrées dans les eaux naturelles fluctuent entre 3,5 et 9 mg C.L<sup>-1</sup> (Chen *et al.*, 2007a) et les concentrations en COD représentent 90 % des concentrations en COT (Legube *et al.*, 1990). Ainsi, le positionnement de la concentration initiale en COD à 10 mg C.L<sup>-1</sup> permet de se placer dans des conditions de concentrations élevées et par conséquent des conditions extrêmes de traitement. Néanmoins, certaines eaux stagnantes et très colorées utilisées pour la production d'eau potable peuvent contenir jusqu'à 15 mg C.L<sup>-1</sup> (Legube *et al.*, 1990).

### **Cette matière organique peut-elle entraîner un changement de spéciation de l'arsenic inorganique?**

L'eau reconstituée dopée en kaolinite (20 mg.L<sup>-1</sup>) et en arsenic (100 µg As(III) ou As(V).L<sup>-1</sup>) est mise en contact avec la solution de matière organique (10 mg C.L<sup>-1</sup> sous forme d'un mélange AH+AF ou d'AF seul) pendant 240 minutes. Les échantillons sont alors filtrés et conservés selon le protocole établi au paragraphe IV.3.1 de la Partie I. Les résultats obtenus ne mettent en évidence aucun changement de spéciation de l'arsenic en présence de matière organique quels que soient la spéciation de l'arsenic et le caractère humique de la matière organique. La présence de substances humiques n'influence donc pas la spéciation de l'arsenic.

### **II.2.2 Etude de l'adsorption de l'arsenic sur le système kaolinite – Matière Organique**

La littérature montre que la présence d'acides de type humique influence l'adsorption de l'As(III) et de l'As(V) sur la kaolinite. L'étude de Saada *et al.* (2003) met en évidence, à pH = 7, la plus forte affinité de l'arsenic pour la kaolinite recouverte d'acides de type humique que pour la kaolinite brute. Ils expliquent ce phénomène par une adsorption préférentielle et prédominante de l'arsenic sur les sites actifs des acides de type humique puis sur la kaolinite. Cette adsorption en présence d'acides de type humique est largement influencée par les

conditions de pH et par la composition de l'électrolyte (Cornu *et al.*, 2003). Pour des concentrations initiales en  $[\text{As(V)}] \geq 100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , l'adsorption augmente avec le pH (pH testés = 5 et 7) en présence d'acides de type humique. Grafe *et al.* (2001) mettent en évidence l'effet inverse de la présence d'acides de type humique et fulvique sur l'adsorption de l'As(V) et de l'As(III) sur la goethite. En effet, leur adsorption diminue pour des pH compris respectivement entre 6 et 9 et 3 et 8 et pour  $[\text{As}] = 75 \text{ mg.L}^{-1}$ . Saada *et al.* (2003) montrent également l'effet de la présence de groupements amines sur cette matière organique, l'adsorption augmentant avec le rapport N/C.

L'adsorption de l'As(V) et de l'As(III) sur le système kaolinite – matière organique est évaluée. Les mêmes conditions expérimentales que lors de l'étude de l'adsorption de l'arsenic sur la kaolinite sont alors mises en place : dans des flacons en verre bouchés, 100 mL de solution d'eau reconstituée contenant  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de kaolinite,  $100 \mu\text{g As(III) ou As(V).L}^{-1}$  et  $10 \text{ mg C.L}^{-1}$  sous forme d'un mélange AH + AF ou seulement d'AF, sont ajoutés. Ces flacons sont placés sur un secoueur et agités à  $380 \text{ s}^{-1}$  pendant des temps de contact de 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 et 480 minutes. Les conditions habituelles de filtration et conservation des échantillons nécessaires pour le dosage de l'As(III) et de l'As<sub>Total</sub> sont alors appliquées. L'étude est également conduite en absence d'arsenic pour évaluer l'adsorption de la matière organique sur la kaolinite. Les valeurs de pH des solutions sont respectivement de  $6,0 \pm 0,1$  et  $3,0 \pm 0,2$  pour l'étude du mélange AH + AF et de la solution d'AF.

Les résultats obtenus ne mettent en évidence aucune adsorption de l'As(III) ou de l'As(V) sur la kaolinite en présence de matière organique ainsi qu'aucune adsorption de la matière organique sur la kaolinite dans les conditions expérimentales de l'étude. En effet, les concentrations en arsenic et en COD n'évoluent pas au cours du temps quels que soient la spéciation de l'arsenic et le caractère humique de la matière organique. Aucun changement de spéciation de l'arsenic n'est également observable. Ces résultats ont été confirmés par Guedon (2008) mais sont différents de ceux de la littérature (Cornu *et al.*, 2003 ; Saada *et al.*, 2003) en raison de conditions de matrice (pH, composition de l'électrolyte) et de conditions expérimentales (temps de contact) différentes.

### **II.3 Influence de la MO sur l'optimisation de la dose de coagulant**

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'As(III) et de l'As(V). La dose de coagulant optimisée devra permettre d'allier de faibles

concentrations résiduelles en arsenic, en MO et en fer avec une turbidité résiduelle respectant la norme de potabilisation.

### II.3.1 Conditions expérimentales

La volonté de comparer les résultats en absence et en présence de matière organique nécessite d'appliquer des conditions expérimentales identiques. Le potentiel zêta de la suspension colloïdale en présence du mélange AH+AF est égale à  $-44 \pm 3$  mV (pH =  $6,7 \pm 0,1$ ) alors qu'une valeur de  $-25 \pm 3$  mV est obtenue en absence de matière organique (pH =  $6,6 \pm 0,2$ ) ou encore en présence d'AF (pH =  $7,0 \pm 0,2$ ). Sharp *et al.* (2006a, b) mettent également en évidence des valeurs de potentiel zêta plus négatives en présence d'acides de type humique qu'en présence d'acides de type fulvique pour  $2 \leq \text{pH} \leq 9$ . Une demande en coagulant plus importante est donc attendue et par conséquent des concentrations en coagulant plus élevées sont testées. Les conditions expérimentales choisies sont présentées Tableau 49.

**Tableau 49 : Conditions expérimentales lors de l'optimisation de la dose de coagulant en coagulation floculation en présence d'un mélange AH+AF ou d'AF seuls.**

Paramètres expérimentaux									
Concentration en coagulant $\text{Fe}^{3+}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0	64,2	73,4	82,5
Concentration en kaolinite ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	20								
pH de coagulation	5,5 – 6,5								
Concentration en matière organique ( $\text{mg C.L}^{-1}$ )	10 mélange (AH + AF) ou AF								
Concentration en arsenic ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	100 As(III) ou As(V)								
Conditions expérimentales de coagulation floculation									
Coagulation	3 minutes à $380 \text{ s}^{-1}$								
Floculation	15 minutes à $35 \text{ s}^{-1}$								
Décantation	60 minutes sans agitation								

Le pH souhaité est le pH optimal de formation des floes d'hydroxydes de Fe(III), c'est-à-dire  $5,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$ . Une optimisation du pH en présence de matière organique sera présentée paragraphe II.4. Après traitement, quels que soient le caractère humique de la matière

organique et la spéciation de l'arsenic, les valeurs de pH restent comprises dans la gamme 5,8 – 6,5, correspondant à la gamme de pH optimal pour la formation des floccs d'hydroxyde de Fe(III). Une absence de floccs ne pourra donc pas être imputable aux valeurs de pH mais plutôt à la dose de coagulant appliquée et aux conditions de matrice.

De nombreux auteurs (Exall & vanLoon, 1996 ; Dennett *et al.*, 1996 ; Wang *et al.*, 2002) préconisent une étape de décantation plus longue en présence de matière organique sans toutefois modifier les conditions de coagulation et floculation. Soixante minutes de décantation ont donc été appliquées au lieu des trente minutes choisies en absence de matière organique.

## **II.3.2 Résultats expérimentaux**

### **II.3.2.1 Observation visuelle**

La quantité de floccs augmente avec la dose de traitement appliquée mais les quantités obtenues sont plus faibles en présence d'AF qu'en présence du mélange AH+AF. Une différence dans la taille des floccs formés est également observable en fonction du caractère humique de la matière organique. En présence d'AF, même si la taille du flocc augmente avec la dose de coagulant, les floccs restent petits et décantent lentement. Au contraire, en présence du mélange AH + AF, les floccs sont de taille plus importante favorisant leur décantation. Des résultats identiques ont été obtenus par Sharp *et al.* (2006c). Cette différence dans la taille des floccs peut être attribuée au caractère plus hydrophobe des AH. De plus, alors que les AF tendent à être considérés comme des composés solubles, les AH correspondent à des colloïdes et servent de support à la formation du flocc. De plus, les floccs formés en présence de matière organique ont une taille plus faible que les floccs formés en absence de matière organique (Jarvis *et al.*, 2006). Ces auteurs attribuent cette différence de taille aux mécanismes réactionnels. La formation des floccs en présence de matière organique est due majoritairement à des mécanismes de neutralisation des charges alors qu'en absence de matière organique, le potentiel zêta plus élevé favorise la coagulation par entraînement.

Pour la plus faible concentration en  $Fe^{3+}$ , aucun flocc d'hydroxyde de Fe(III) décantable n'apparaît quel que soit le caractère humique de la matière organique. La présence de matière organique impose une charge de surface des colloïdes plus négative. La dose de coagulant nécessaire pour permettre la déstabilisation des colloïdes et la formation de floccs doit par conséquent être augmentée.

### II.3.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic

L'évolution des concentrations résiduelles en As(III) et en As(V) après traitement par coagulation floculation présente la même allure en présence et en absence de matière organique (Figure 66). Les concentrations résiduelles en As(III) dépendent de la concentration en coagulant alors que les concentrations résiduelles en As(V) sont indépendantes de cette concentration, avec une exception pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  en présence de matière organique. Dans ces conditions, les concentrations résiduelles en As(V) sont respectivement égales à  $20,9 \pm 0,7$  et  $30,8 \pm 1,5 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  en présence d'AF ou du mélange AH+AF. Elles sont inférieures à  $0,78 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  en absence de matière organique. Cette différence peut s'expliquer par l'absence de floccs d'hydroxyde de Fe(III) décantables pour cette dose de traitement et par l'importance des phénomènes d'adsorption dans l'élimination de l'As(V). L'As(V) est par conséquent moins bien éliminé. Les seuls mécanismes responsables de son élimination peuvent être des réactions de précipitation et coprécipitation ou encore des réactions d'adsorption sur des microflocs d'hydroxyde de Fe(III) difficilement décantables et présentant probablement une capacité d'adsorption moindre. L'application de doses de coagulant plus élevées permet de confirmer ce résultat. En effet, pour  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , la suspension colloïdale est déstabilisée et des floccs d'hydroxyde de Fe(III) se forment. Les concentrations résiduelles en As(V) sont alors inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique. Ainsi, en présence de matière organique, l'élimination de l'As(V) est diminuée lorsque la concentration en coagulant est insuffisante pour permettre la formation de floccs d'hydroxyde de Fe(III).

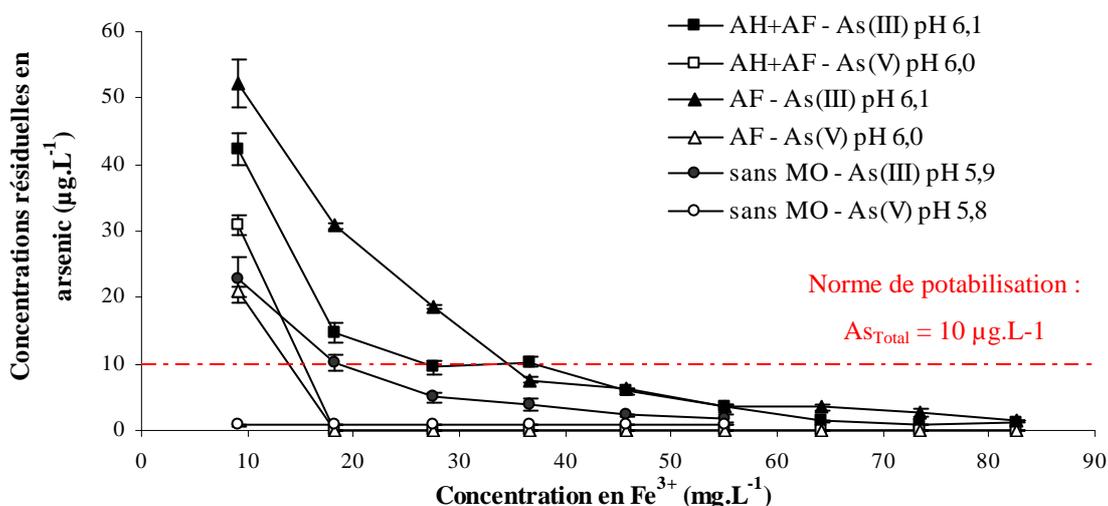
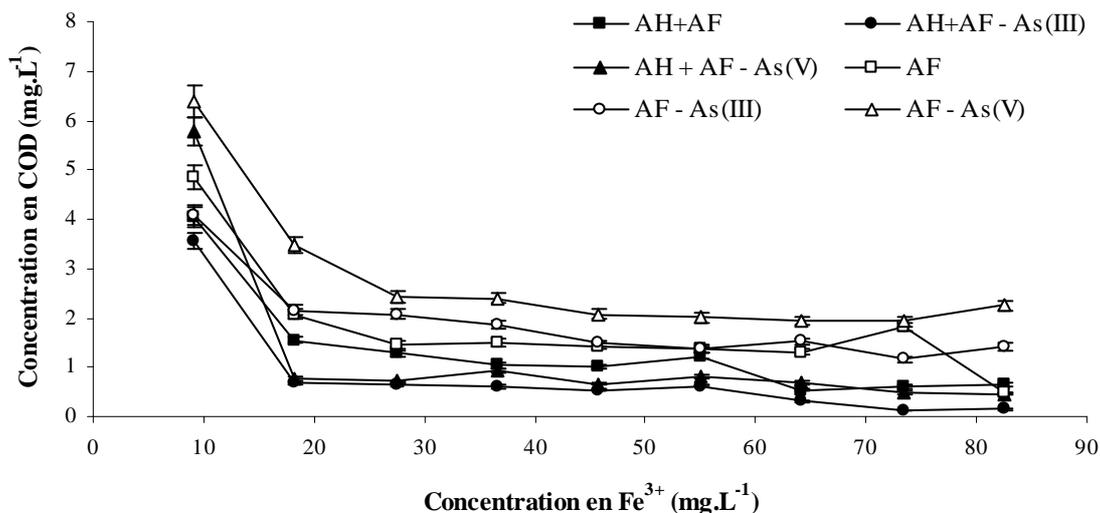


Figure 66 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III) et As(V) au cours du traitement par coagulation floculation en présence d'un mélange AH+AF ou d'AF seuls

L'efficacité du procédé pour l'élimination de l'As(III) est diminuée en présence de matière organique. La concentration en coagulant nécessaire pour respecter la norme de potabilisation est respectivement de 27,5 et 36,7 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> en présence du mélange AH+AF ou d'AF seuls. Une concentration de 18,3 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> est suffisante en absence de matière organique. La présence de matière organique impose donc une concentration en coagulant à mettre en œuvre plus élevée. Le procédé paraît également plus efficace en présence du mélange AH+AF qu'en présence d'AF seuls. L'élimination de l'As(III) est principalement liée à l'élimination du Fe(III) au cours de réactions de précipitation et coprécipitation. La présence de molécules de PMA plus élevés et plus hydrophobes peut alors éventuellement favoriser la formation de ces précipités et coprécipités entre l'As(III) et le Fe(III).

**Comment expliquer les concentrations résiduelles en As(III) plus élevées en présence de matière organique qu'en absence de matière organique si la présence de molécules de haut PMA favorise son élimination?** Une hypothèse peut résider dans l'influence de la présence de matière organique sur l'élimination de l'As(III) par adsorption sur les floccs d'hydroxyde de Fe(III). En effet, si le mécanisme d'élimination de la matière organique au cours du procédé de coagulation floculation correspond à de l'adsorption sur les floccs formés, l'élimination de l'As(III) par adsorption peut être diminuée. L'évolution des concentrations en COD permettrait de vérifier cette hypothèse. Des concentrations résiduelles en COD élevées pour la plus faible dose de coagulant en raison de l'absence de floccs d'hydroxyde de Fe(III) décantables seraient attendues. De plus, l'As(V) étant principalement éliminé au cours de réactions d'adsorption, une compétition entre l'As(V) et la matière organique pour les sites actifs à la surface des hydroxydes ferriques doit intervenir. Pour l'As(III), les mécanismes d'élimination étant principalement des réactions de précipitation et coprécipitation, l'élimination de la matière organique par adsorption doit être meilleure. Ainsi, des concentrations résiduelles en COD plus élevées en présence d'As(V) que d'As(III) seraient également attendues.



**Figure 67 : Evolution des concentrations en COD au cours du traitement par coagulation floculation en fonction de la spéciation de l'arsenic et du caractère humique de la matière organique**

Les résultats présentés Figure 67 permettent de confirmer les hypothèses précédentes. Les concentrations résiduelles en COD sont plus élevées pour la plus faible dose de traitement pour laquelle aucun floc décantable n'est observable. L'élimination du COD est donc liée à la présence de floccs d'hydroxyde de Fe(III) et donc principalement à des phénomènes d'adsorption sur ces floccs (Dennett *et al.*, 1996) et ceci est appuyé par les conditions de pH. Néanmoins, les abattements observés lors de l'absence de floccs sont explicables soit par de faibles réactions de coprécipitation, soit par des phénomènes d'adsorption sur des microfloccs d'hydroxyde de Fe(III) non visibles à l'œil nu et difficilement décantables. Dennett *et al.* (1996) rapportent que, pour des valeurs de  $\text{pH} \geq 6$ , les mécanismes d'élimination prédominants de la matière organique sont des mécanismes de coprécipitation et d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus par Brizard (2001). Dans ses essais, la plus faible dose de traitement ne permettait pas l'élimination du COD. Il attribue cette observation à une faible déstabilisation des colloïdes et une filtration ne diminue pas les turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles. Ainsi, dans ces conditions, le fer reste essentiellement dissous, la formation des floccs et la neutralisation des colloïdes est minime.

Les concentrations résiduelles en COD sont plus élevées en présence d'AF qu'en présence du mélange AF+AH comme dans l'étude de Sharp *et al.* (2006d). Les molécules de faibles PMA et plus hydrophiles sont plus difficilement éliminables au cours du traitement par coagulation floculation que les molécules de hauts PMA et plus hydrophobes. Ce résultat est en accord avec les travaux de Dennett *et al.* (1996), Ratnaweera *et al.* (1999), Exall & vanLoon (2000)

et Sharp *et al.* (2006a, d). Ces auteurs montrent que les molécules organiques de faible taille sont plus difficilement éliminables que les molécules organiques de taille importante en raison du rôle prépondérant de la taille des molécules et de leur surface spécifique dans les mécanismes de coagulation. Les molécules de haut PMA sont mieux éliminées par adsorption sur les hydroxydes ferriques que les molécules de plus faibles PMA (Genz *et al.*, 2008).

Les concentrations résiduelles en COD font état du caractère réfractaire au traitement de la matière organique. En effet, pour  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'augmentation de la dose de coagulant n'entraîne pas de diminution de ces concentrations résiduelles. Ces résultats sont en accord avec ceux de Wang *et al.* (2002). Ces auteurs mettent en évidence une concentration résiduelle en COD stable même lors de l'augmentation de la concentration en aluminium entre 40 et 120  $\text{mg.L}^{-1}$ . Selon Sharp *et al.* (2006a, d), la fraction réfractaire est constituée de la part de la matière organique la plus hydrophile.

Les concentrations résiduelles en COD sont plus élevées en présence d'As(V) qu'en présence d'As(III). Ce résultat confirme la compétition d'adsorption sur les sites actifs des hydroxydes ferriques entre la matière organique et l'As(V).

### **II.3.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles**

Pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 9,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , les turbidités et concentrations en  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  résiduelles sont élevées signifiant une étape de coagulation non optimale (Figure 68). La concentration en coagulant mise en œuvre est insuffisante pour permettre la déstabilisation puis l'agrégation des colloïdes. Ces turbidités résiduelles élevées présentent la même évolution que les concentrations résiduelles en COD, comme lors de l'étude d'Exall & vanLoon (2000). Wang *et al.* (2002) mettent en évidence des mécanismes d'élimination de la matière organique et de la turbidité similaires. Ils précisent cependant la nécessité de mettre en œuvre des concentrations en coagulant plus élevées lors de l'élimination du COD. Selon Dennett *et al.*, (1996), ces mécanismes seraient une neutralisation des charges de surface et une coagulation par entraînement.

Partie IV :

Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation : Application à différents types d'eaux

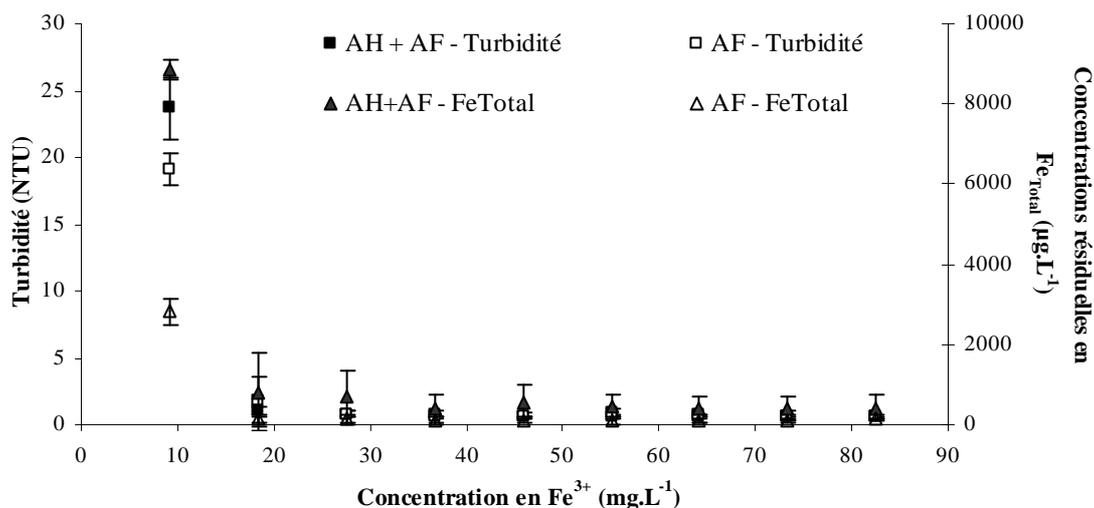
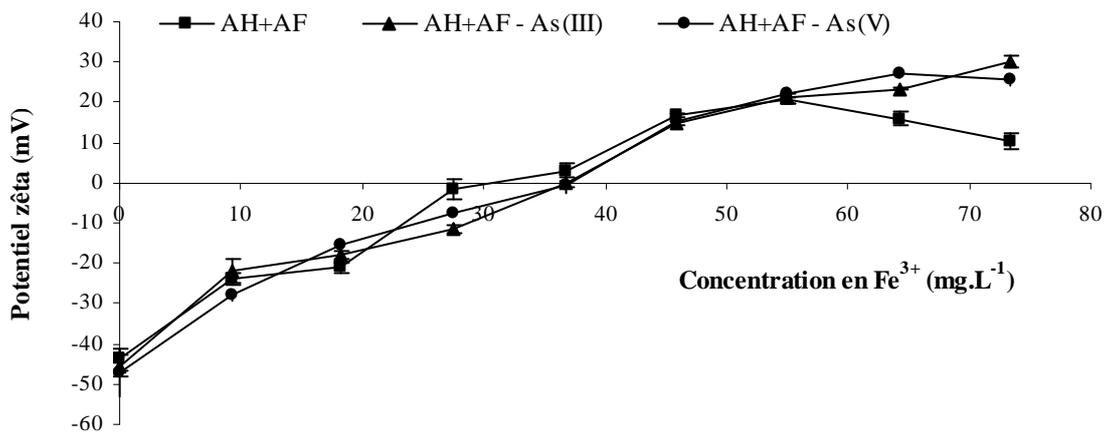


Figure 68 : Evolution des turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles au cours du traitement par coagulation floculation en présence de matière organique

Pour  $[Fe^{3+}] \geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , la déstabilisation et l'agrégation des colloïdes au cours de l'étape de coagulation conduit à des turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles diminuées de plus de 90 % quel que soit le caractère humique de la matière organique. Il faut toutefois appliquer des doses de traitement de respectivement 18,3 et 27,5 mg Fe<sup>3+</sup>.L<sup>-1</sup> pour respecter, en présence d'AF, les normes de potabilisation de 200 µg Fe<sub>Total</sub>.L<sup>-1</sup> et 1 NTU. Aucune concentration en coagulant ne permet de respecter la norme de potabilisation concernant les concentrations résiduelles en Fe<sub>Total</sub> en présence du mélange AH+AF.

Les mesures de potentiel zêta, présentés Figure 69, montrent que, en présence du mélange AH+AF, le potentiel zêta augmente avec la concentration en coagulant jusqu'à atteindre une valeur de 0 pour une concentration en Fe<sup>3+</sup> de 36,7 mg.L<sup>-1</sup>. Ces valeurs de potentiel zêta se traduisent au niveau de la turbidité par une forte diminution de la turbidité lorsque la dose de coagulant est doublée de 9,2 à 18,3 mg.L<sup>-1</sup>, puis à une stabilisation à partir de  $[Fe^{3+}] = 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$  avec une valeur moyenne égale à  $0,7 \pm 0,2 \text{ NTU}$ .

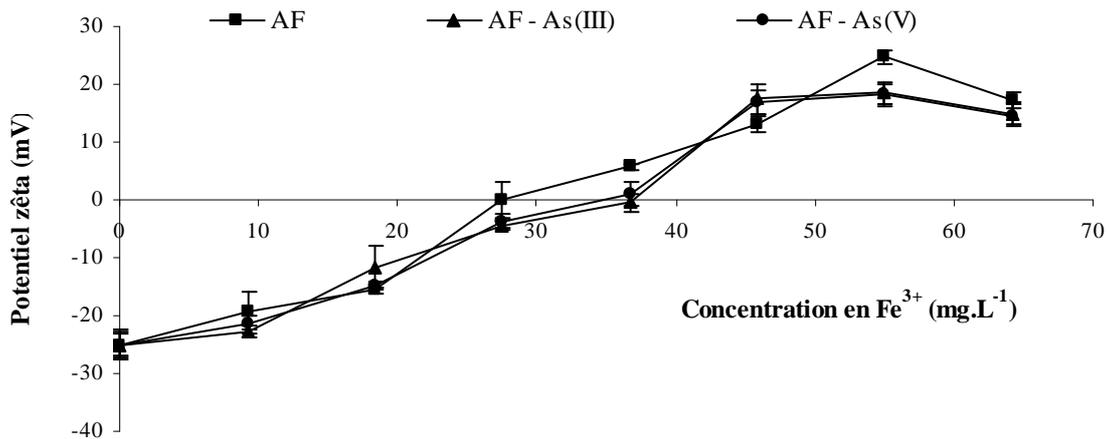


**Figure 69 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale en fonction de la dose de coagulant appliquée, en présence du mélange AH+AF**

En présence d'AF, les courbes d'évolution des valeurs de potentiel zêta, présentée Figure 70, ont la même allure. Qu'il y ait présence d'As(III) ou d'As(V), le potentiel zêta est nul pour  $[\text{Fe}^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$  et le point isoélectrique est également obtenu pour une concentration en coagulant plus faible en absence d'arsenic. La demande en coagulant semble donc être plus faible en absence d'arsenic. Les turbidités résiduelles diminuent de 90 % lors de l'application d'une concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  de  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ . Puis, elles sont stables avec une valeur moyenne égale à  $0,6 \pm 0,1 \text{ NTU}$ .

L'application d'une dose de coagulant suffisante permettant la déstabilisation des colloïdes et la formation de floccs diminue les résiduels en turbidité. L'application de concentrations en coagulant excessives augmentant la charge de surface des colloïdes n'entraîne pas de restabilisation de la suspension colloïdale et donc d'augmentation de la turbidité. Les faibles turbidités résiduelles obtenues ne correspondent donc pas aux valeurs de potentiel zêta proches de 0 (en valeur absolue). Ces résultats montrent donc que la déstabilisation de la suspension colloïdale ne nécessite pas forcément une complète neutralisation des charges de surface. Des mécanismes autres que la neutralisation, interviennent donc dans la déstabilisation comme la coagulation par entraînement (Ratnaweera *et al.*, 1999).

*Partie IV :*  
*Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation : Application à différents types d'eaux*



**Figure 70 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale en fonction de la dose de coagulant appliquée, en présence d'AF**

Au cours de cette étude de l'influence de la matière organique sur l'optimisation de la dose de coagulant, plusieurs phénomènes ont pu être mis en évidence :

- a) Des concentrations en coagulant plus fortes doivent être appliquées pour permettre la déstabilisation des colloïdes et le respect des normes de potabilisation en  $As_{Total}$ ,
- b) Les concentrations résiduelles en As(III) dépendent de la dose de traitement alors que les concentrations résiduelles en As(V) sont indépendantes de la dose de traitement lors de la présence de floes d'hydroxyde de Fe(III),
- c) La présence de matière organique n'entraîne pas de changement de spéciation de l'arsenic,
- d) Le principal mécanisme responsable de l'élimination de l'As(V) et du COD est l'adsorption sur les floes d'hydroxyde de Fe(III) (Ritter *et al.*, 2006). Des phénomènes de compétition pour les sites d'adsorption sont donc attendus,
- e) Les acides de type fulvique sont plus difficilement éliminés par le procédé de coagulation floculation que les acides de type humique,
- f) Quel que soit le caractère humique de la matière organique, une partie est réfractaire au traitement.

En présence de matière organique, la dose de coagulant à appliquer pour respecter la norme de potabilisation en  $As_{Total}$  est  $36,7 \text{ mg.L}^{-1}$ , quelle que soit la spéciation de l'arsenic.

Cependant, le pH de coagulation a été fixé entre 5,5 et 6,5 sans qu'une étude de l'influence du pH n'ait été réalisée.

#### Partie IV :

##### *Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation : Application à différents types d'eaux*

Une étude a également été menée en utilisant le Fe(II) comme coagulant. La comparaison des résultats avec ceux obtenus en utilisant le Fe(III) met en évidence une demande en coagulant plus élevée pour permettre l'étape de coagulation. La combinaison d'un potentiel zêta de la suspension colloïdale plus négatif en présence du mélange AH+AF et de l'utilisation d'une espèce coagulante moins cationique explique ce résultat.

Les concentrations résiduelles en As(V) diminuent avec la concentration en coagulant ajoutée. Une élimination totale est obtenue pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cette concentration en coagulant coïncide avec l'apparition de floccs décantables. Ce résultat confirme donc les résultats précédemment obtenus lors des essais de coagulation floculation en présence de Fe(II) comme coagulant mais en absence de matière organique (paragraphe III de la Partie II). Dans ces conditions expérimentales, la formation optimale des floccs d'hydroxyde de fer conditionnait la complète élimination de l'As(V).

L'élimination de la matière organique suit la même évolution que l'élimination de l'As(V), des mécanismes similaires sont par conséquent attendus, c'est-à-dire de l'adsorption sur des floccs d'hydroxyde de fer. Les mécanismes responsables de l'élimination en absence de floccs sont des mécanismes de neutralisation/précipitation. Néanmoins, pour  $[\text{Fe}^{2+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ , l'augmentation de la concentration en coagulant ne favorise pas l'élimination de la matière organique. Ce résultat confirme son caractère réfractaire à l'élimination par coagulation floculation.

L'élimination de l'As(III) en présence de Fe(II) et de matière organique est caractérisée par une oxydation de l'As(III) en As(V) et une diminution des concentrations résiduelles avec la dose de coagulant. Cette oxydation est due à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) par l'oxygène dissous (paragraphe III.2.2.3.1 de la Partie II). L'élimination est totale dès lors que la dose de coagulant est suffisante pour permettre la formation de floccs. En absence de matière organique, l'utilisation de Fe(II) ou de Fe(III) ne modifiait pas l'allure de la courbe d'élimination (Figure 51). Dans cette étude, l'élimination de l'As(III) semble être influencée par la présence de matière organique. La concentration résiduelle en As(III) diminue avec l'élimination significative de la concentration en COD. On peut donc supposer que, pour  $[\text{Fe}^{2+}] = 9,2$  et  $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ , le coagulant ajouté est responsable de réactions de neutralisation/précipitation avec la matière organique et qu'il n'est alors plus disponible pour précipiter l'As(III). Des doses de coagulant plus élevées permettent de déstabiliser la suspension colloïdale et de former des microfloccs expliquant la forte diminution des concentrations résiduelles en As(V) (65 %) et en COD (45 %). Le Fe(II) dissous, oxydé en

Fe(III), est alors disponible pour précipiter l'As(III). Une diminution de plus de 40 % de la concentration résiduelle en As(III) est obtenue pour  $[Fe^{2+}] = 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ainsi, pour de faibles doses de traitement, l'oxydation de l'As(III) est la réaction principale. L'As(V) formé est alors éliminé de la même façon que le COD au cours de réaction d'adsorption lorsque la dose de traitement devient suffisante pour permettre la formation de floccs d'hydroxyde de fer. Dans de telles conditions, l'As(III) est éliminé par précipitation/coprecipitation.

En présence de matière organique, l'élimination totale de l'As(V) nécessite une dose de coagulant suffisante pour permettre la formation de floccs sur lesquels ils s'adsorbent. En revanche, l'élimination de l'As(III) est ralentie car entrant en compétition avec des réactions de complexation entre la matière organique et le fer.

## **II.4 Influence de la MO sur l'optimisation du pH de coagulation**

### **II.4.1 Conditions expérimentales**

La concentration en coagulant est fixée à  $36,7 \text{ mg Fe}^{3+}.\text{L}^{-1}$  et le pH de coagulation est réglé entre 6,0 et 8,0. Les conditions de matrice sont identiques à celles utilisées lors de l'optimisation de la dose de traitement : une concentration en COD de  $10 \text{ mg C.L}^{-1}$  sous forme d'un mélange AH+AF ou d'AF seuls, une concentration en kaolinite de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et des concentrations en As(III) ou en As(V) de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

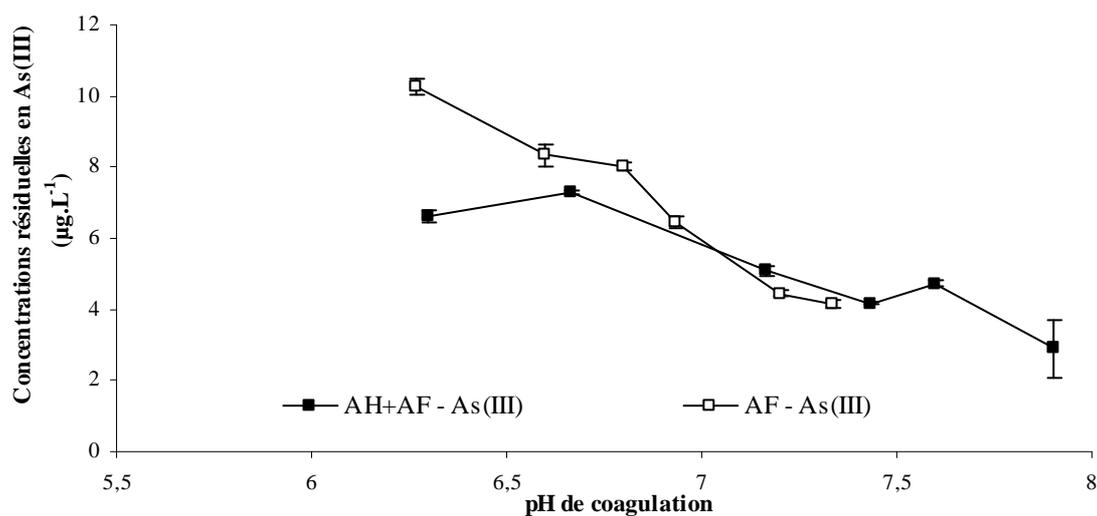
### **II.4.2 Résultats expérimentaux**

#### **II.4.2.1 Observation visuelle**

Quelles que soient les conditions de matrice, les floccs d'hydroxyde de Fe(III) se forment juste après l'optimisation du pH. La quantité de floccs est identique quel que soit le pH en raison d'une dose de coagulant appliquée fixe. Néanmoins, la taille des floccs augmente avec l'augmentation du pH, facilitant ainsi leur décantation. Ceci est en accord avec les résultats de Dennett *et al.* (1996) et Lead *et al.* (2000). Ces auteurs mettent en évidence une diminution de l'agrégation des acides de type humique et fulvique avec le pH. Les floccs formés sont alors plus petits et moins aptes à décanter et des temps de coagulation plus longs sont donc nécessaires pour favoriser leur formation. Une augmentation du pH conduit au contraire à la formation plus rapide de floccs plus gros dont les caractéristiques sont proches de celles des floccs formés lors de la coagulation par entraînement.

### II.4.2.2 Concentrations résiduelles en arsenic

L'évolution des concentrations résiduelles en As(III), présentée Figure 71, met en évidence une amélioration de l'élimination de l'As(III) avec l'augmentation du pH de coagulation quel que soit le caractère humique de la matière organique. Les concentrations résiduelles en As(V) sont inférieures à la limite de quantification de la méthode analytique.



**Figure 71 : Evolution des concentrations résiduelles en As(III) avec le pH de coagulation pour  $[Fe^{3+}] = 36,7 \text{ mg.L}^{-1}$  en présence du mélange AH+AF ou d'AF seuls (concentration initiale en As(III) =  $100 \text{ µg.L}^{-1}$ )**

Cette amélioration de l'élimination de l'As(III) avec l'augmentation du pH de coagulation peut être expliquée par une moins bonne élimination de la matière organique dans ces conditions. Comme la charge de surface des floes d'hydroxydes ferriques devient négative pour  $\text{pH} = 7,3$  (Cathalifaud *et al.*, 1993 ; Ratnaweera *et al.*, 1999), l'adsorption des substances humiques, présentant une charge de surface négative aux pH plus élevés, est par conséquent diminuée. La compétition d'adsorption entre la matière organique et l'As(III) à la surface des floes diminue. Les sites d'adsorption sur les floes d'hydroxyde de Fe(III) et le Fe(III) dissous sont alors disponibles pour l'adsorption et la précipitation/copréciptation de l'As(III).

Une telle hypothèse peut être vérifiée en présentant l'évolution des abattements en COD avec le pH de coagulation (Figure 72). Lorsque la matière organique est présente sous forme d'un mélange AH+AF, pour des valeurs de  $\text{pH} \geq 7$ , son élimination est défavorisée. Pour des valeurs de  $\text{pH} < 7$ , l'élimination du COD est stable avec un abattement moyen de  $95,5 \pm 0,5 \%$ . Cette diminution de l'élimination du COD pour un  $\text{pH} \geq 7$  favorise l'élimination de l'As(III) par adsorption et précipitation/copréciptation sur les floes d'hydroxyde de Fe(III).

Partie IV :

Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et electrocoagulation : Application à différents types d'eaux

L'abattement en As(III) augmente de plus de 40 %, pour une augmentation du pH de 7,2 à 7,9.

Ces résultats mettent également en évidence le caractère réfractaire de la matière organique de type mélange AH+AF lors de l'élimination par coagulation floculation. Les abattements maximums ( $95,5 \pm 0,5$  %) sont obtenus pour des valeurs de  $\text{pH} \leq 7$ . Ces résultats confirment donc les résultats de Dennett *et al.* (1996) : l'élimination de la matière organique dissoute est favorisée pour des valeurs de pH plus faibles que celles nécessaires pour la turbidité. Cependant, les abattements en COD sont plus élevés lors du traitement de l'eau reconstituée dopée en matière organique de type AH+AF que lors du traitement de l'eau naturelle B (% élimination du COD de  $95,5 \pm 0,5$  % contre  $70 \pm 4$  %). Les molécules de type AH, de PMA plus élevé et plus hydrophobes, sont en effet plus facilement éliminées au cours de la coagulation floculation.

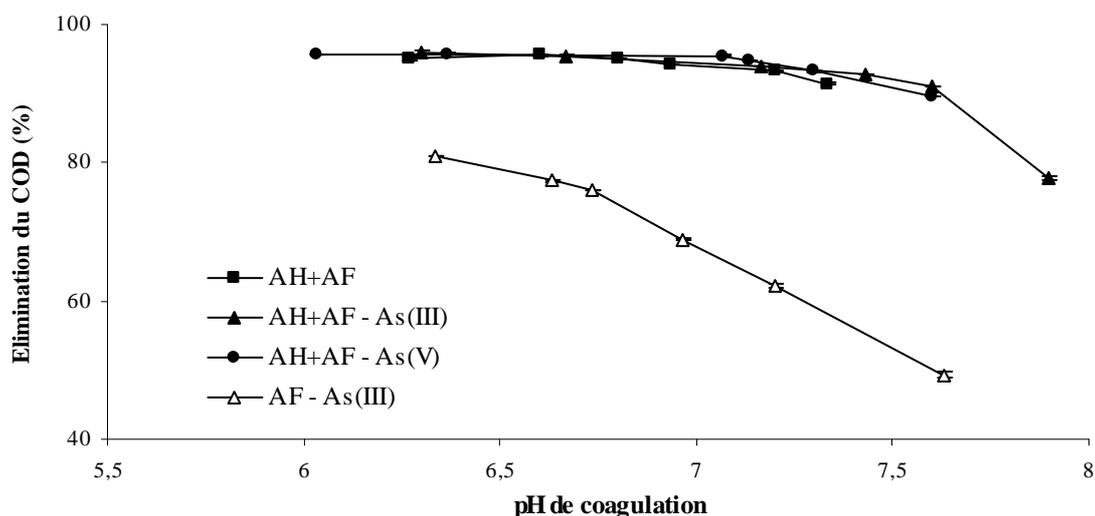


Figure 72 : Evolution des abattements en matière organique en fonction du pH de coagulation

La courbe d'élimination des acides de type fulvique ne suit pas la même allure que celle du mélange AH+AF. Les abattements en COD diminuent continuellement avec l'augmentation du pH de coagulation. Une diminution de 40 % est obtenue pour une augmentation du pH de 6,3 à 7,6. Elle favorise l'élimination de l'As(III) (augmentation de l'abattement de 60 %).

Ces résultats ont donc permis de mettre en évidence la forte influence du pH sur l'élimination de l'As(III) et sa faible influence sur l'élimination de l'As(V) en présence de matière organique.

Quel que soit le caractère humique de la matière organique, lorsque le pH augmente, l'élimination de l'As(III) augmente. Ces résultats peuvent s'expliquer par une diminution de

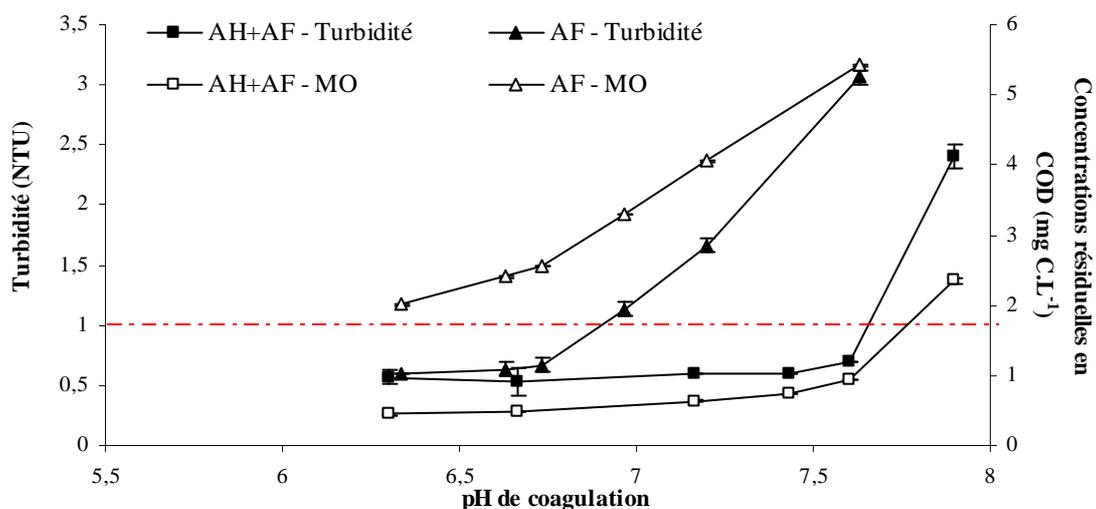
l'adsorption et de la précipitation/coprécipitation de la matière organique et par conséquent une diminution de la compétition entre la matière organique et l'As(III) sur les sites d'adsorption et au cours des réactions de précipitation/coprécipitation.

Les concentrations résiduelles en As(V) sont inférieures à  $0,78 \mu\text{g.L}^{-1}$  quel que soit le pH de coagulation fixé, pour une dose de traitement permettant la déstabilisation de la suspension colloïdale et la formation de floes. Le seul facteur influençant l'élimination de l'As(V) en présence de matière organique est donc la dose de traitement. La présence de matière organique, présentant une charge de surface négative, augmente la demande en coagulant de l'eau. Une concentration en coagulant trop faible ne permet pas de déstabiliser convenablement la suspension colloïdale et empêche la formation de floes. L'élimination de l'As(V) par adsorption sur les floes d'hydroxyde de Fe(III) est par conséquent diminuée. Il est donc impératif de se placer dans des conditions de traitement optimales permettant l'étape de coagulation.

### II.4.2.3 Turbidités et concentrations en fer résiduelles

Le pH a une forte influence sur l'élimination de la turbidité et du  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  en absence de matière organique. **Quelle est son influence sur ces mêmes paramètres en présence de matière organique ?**

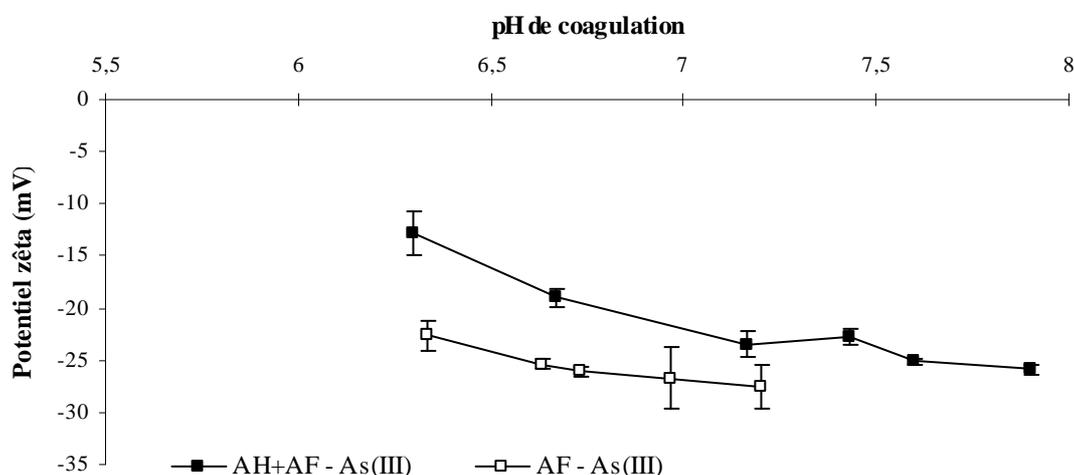
Le caractère humique de la matière organique a une influence sur l'élimination de la turbidité (Figure 73). Ces deux paramètres présentent la même évolution comme lors de l'optimisation de la dose de coagulant.



**Figure 73 : Evolution des turbidités résiduelles en fonction du pH de coagulation au cours du procédé de coagulation floculation et comparaison avec les concentrations résiduelles en COD**

En présence d'acides de type fulvique, conditions de matrice rencontrées dans les eaux naturelles, des valeurs de  $\text{pH} \leq 6,8$  doivent être appliquées pour respecter la norme de potabilisation de 1 NTU. En présence d'un mélange AH+AF, des valeurs de pH plus élevées ( $\text{pH} \leq 7,6$ ) peuvent être appliquées. L'influence du pH est plus prononcée sur le traitement des acides de type fulvique que pour les acides de type humique (Sharp *et al.*, 2006d). Ces auteurs proposent alors des mécanismes d'élimination différents des composés de type AH+AF ou AF. La plus forte influence du pH sur l'élimination de la fraction fulvique met en évidence leur élimination par adsorption alors que la fraction humique est éliminée par neutralisation des charges et par des mécanismes de précipitation, complexation et échange d'ions (Sharp *et al.*, 2006a, d). Dans tous les cas, la diminution du pH diminue la demande en coagulant et favorise l'élimination du COD et par conséquent de la turbidité (Crozes *et al.*, 1995).

Ces résultats peuvent s'expliquer par les valeurs de potentiel zêta de la suspension colloïdale (Figure 74). Une diminution du potentiel zêta est observable lorsque le pH de coagulation augmente. Cette diminution du potentiel zêta s'explique par une déprotonation de la matière organique lors de l'augmentation du pH (Crozes *et al.*, 1995 ; Siéliéchi *et al.*, 2008). Cette matière organique présente alors une charge de surface plus négative de même que les floccs d'hydroxyde ferrique (Cathalifaud *et al.*, 1993).



**Figure 74 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale en fonction du pH de coagulation en présence d'AF ou du mélange AH+AF**

Cette déprotonation de la matière organique et cette diminution de la charge de surface des floccs d'hydroxyde de Fe(III) ne favorisent pas l'élimination de la matière organique par adsorption à la surface du flocc. Les turbidités résiduelles sont alors plus élevées. Ce

phénomène est d'autant plus visible en présence d'acides de type fulvique présentant une charge de surface plus négative avec l'augmentation du pH.

L'augmentation du pH de coagulation lors du traitement d'une eau arsénisée présentant une concentration non négligeable en COD entraîne une diminution de la concentration résiduelle en As(III). Son influence sur l'élimination de l'As(V) est négligeable dès lors que la dose de traitement favorise la coagulation et la formation de précipités d'hydroxydes métalliques. Le pH de coagulation conditionne également l'élimination du COD, de la turbidité et du Fe<sub>Total</sub> et une augmentation du pH ne favorise pas leur élimination.

Les conditions de pH à appliquer en fonction de la matrice de l'échantillon sont présentées Tableau 50.

**Tableau 50 : Conditions de pH à appliquer en fonction de la matrice des échantillons**

Matrice de l'échantillon	As(III)	As(V)	As(III) ou As(V)+ Mélange AH+AF	As(III) ou As(V)+ AF
pH de coagulation	> 6,5	6 < pH < 7	< 7	≤ 7,5

Dans le cas du traitement d'une eau fortement chargée en As(III) mais présentant une faible concentration en COD, la coagulation sera réalisée à une valeur de pH élevée pour favoriser l'élimination de l'As(III). En présence de COD, le pH à appliquer dépend de la composition de la matière organique. Dans les eaux naturelles, la matière organique étant majoritairement constituée d'acides de type fulvique, le pH à appliquer est donc  $\text{pH} < 7$ , cette valeur permettant de respecter la norme de potabilisation pour la turbidité. Le traitement d'une eau contaminée en As(V) dépend seulement de la présence de matière organique. En effet, l'As(V) est complètement éliminé quels que soient la dose de traitement, le pH et le caractère humique de la matière organique. Dans ces conditions, le pH à appliquer est donc le pH permettant l'élimination du COD et de la turbidité.

### **III Influence de la matière organique sur le procédé d'électrocoagulation**

Les résultats obtenus lors du traitement de l'eau naturelle B par électrocoagulation imposent également une optimisation de ce procédé en présence de matière organique.

### III.1.1 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales appliquées sont présentées Tableau 51. Les paramètres électrochimiques restent identiques à ceux précédemment présentés Tableau 35 et la valeur moyenne du pH après traitement est égale à  $8,2 \pm 0,1$ .

**Tableau 51 : Conditions expérimentales lors de l'optimisation de la dose de coagulant en électrocoagulation en présence de matière organique**

Paramètres expérimentaux							
Dose de traitement (mg Fe.L <sup>-1</sup> )	9,2	18,3	27,5	36,7	45,8	55,0	64,2
Intensité (A)	1,3	2,6	4,0	5,3	6,6	7,9	9
Concentration en kaolinite (mg.L <sup>-1</sup> )	20						
pH	Autorégulation						
Concentration en matière organique (mg C.L <sup>-1</sup> )	10 mélange AH + AF						
Concentration en arsenic (µg.L <sup>-1</sup> )	100 As(III) ou As(V)						
Conditions expérimentales de coagulation floculation							
Floculation	15 minutes à 35 s <sup>-1</sup>						
Décantation	30 minutes sans agitation						

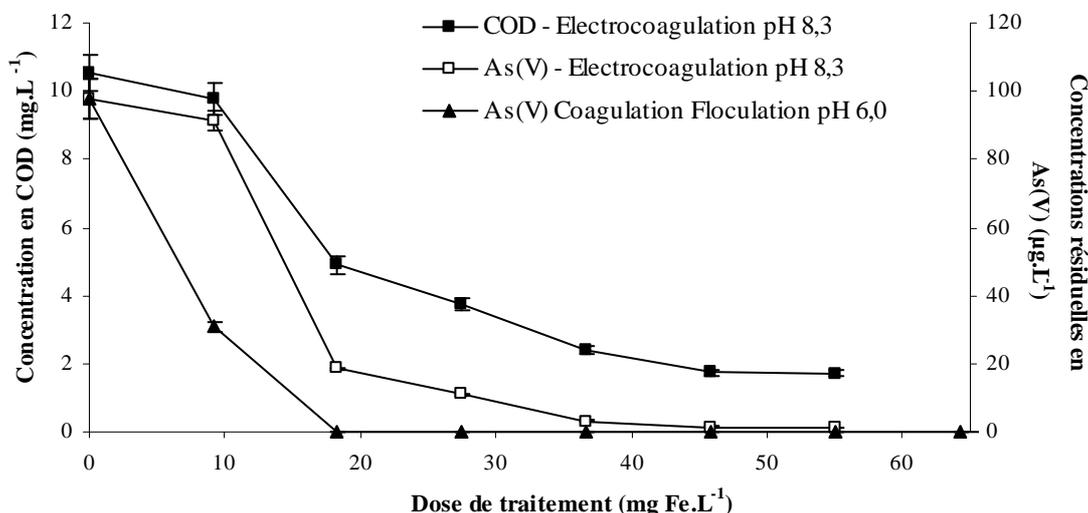
L'influence de la matière organique sur l'optimisation de la dose de traitement en électrocoagulation est seulement étudiée pour le mélange AH+AF. En effet, ce procédé nécessite un volume d'échantillon conséquent par rapport au procédé de coagulation floculation. Des volumes importants de solution de matière organique doivent donc être ajoutés pour obtenir la concentration finale souhaitée dans la cuve de stockage. Il est par conséquent impossible, pour des soucis de temps de préparation de l'expérimentation et de consommation abusive de réactifs chimiques, de tester l'influence de la présence d'AF seuls, leur pourcentage dans les substances humiques d'origine commerciale étant très faible.

### III.1.2 Résultats expérimentaux

Une première observation des paramètres physiques des floccs met en évidence une absence de floccs pour la dose de traitement la plus faible. L'application de dose de traitement entre 18,3 et 64,2 mg.L<sup>-1</sup> conduit alors à l'apparition de floccs de plus en plus nombreux, de taille de plus en plus importante comme au cours du procédé de coagulation floculation (Harif & Adin, 2007).

Les résultats attendus, conformément aux études préalablement effectuées et aux valeurs de pH après traitement, sont donc une élimination de l'As(V) et de la matière organique dès

l'apparition de floes et une élimination de l'As(III) dès lors que les floes formés permettent l'élimination de l'As(V) et de la matière organique conjointement. Le fer dissous en solution est alors disponible pour précipiter ou coprecipiter l'As(III). Ces hypothèses sont en partie confirmées par les résultats présentés Figure 75.



**Figure 75 : Comparaison des concentrations résiduelles en As(V) après traitement par coagulation floculation et électrocoagulation en présence du mélange AH+AF – Evolution de la concentration résiduelle en COD avec la dose de traitement**

Les abattements en COD et As(V) sont inférieurs à 10 % pour une dose de traitement de 9,2 mg.L<sup>-1</sup>. Cette dose de traitement correspond à une absence de floes décantables. Pour une dose de traitement de 18,3 mg.L<sup>-1</sup>, l'apparition de floes décantables favorise l'élimination de l'As(V) et de la matière organique par adsorption. Des abattements de respectivement plus de 50 et 80 % sont alors obtenus. Pour  $27,5 \leq$  dose de traitement  $\leq 45,8$  mg.L<sup>-1</sup>, les abattements augmentent plus lentement et tendent à se stabiliser. L'élimination de la matière organique n'est alors plus dépendante de la dose de traitement en raison de son caractère réfractaire à l'élimination. Au contraire, la concentration résiduelle en As(V) diminue progressivement avec la dose de traitement. L'élimination de l'As(V) est totale à partir d'une dose de traitement de 45,8 mg.L<sup>-1</sup>.

Au cours du procédé de coagulation floculation, une élimination totale de l'As(V) est obtenue pour une dose de traitement supérieure ou égale à 18,3 mg.L<sup>-1</sup> correspondant à la formation de floes d'hydroxyde de Fe(III). Pour la plus faible dose de traitement, le procédé de coagulation floculation est plus efficace que le procédé d'électrocoagulation pour éliminer l'As(V). Une concentration résiduelle de  $30,8 \pm 1,5$  µg.L<sup>-1</sup> est obtenue en coagulation floculation contre  $97,6 \pm 5,8$  µg.L<sup>-1</sup> en électrocoagulation.

Quatre hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat :

Hypothèse 1 : Les microflocs supposés être formés pour cette dose de traitement possèdent une capacité d'adsorption plus élevée s'ils sont formés au cours du procédé de coagulation floculation,

Hypothèse 2 : Les paramètres électrochimiques tels que le nombre d'électrodes, l'espace interpolaire...peuvent influencer l'élimination de l'As(V) par électrocoagulation,

Hypothèse 3 : Le pH du surnageant après traitement par électrocoagulation est égal à  $8,3 \pm 0,3$  et comme il a été vu précédemment, il influence fortement l'élimination de l'As(V) au cours des procédés.

Hypothèse 4 : En électrocoagulation, l'espèce cationique  $Fe^{2+}$  est libérée par électrodissolution d'anodes métalliques solubles, puis oxydée en présence d'oxygène dissous. Au cours de la coagulation floculation, l'espèce coagulante est  $Fe^{3+}$ . Les valeurs de potentiel zêta sont donc plus faibles après traitement par électrocoagulation (Figure 76). Ceci est attribué à l'espèce cationique impliquée dans le procédé d'électrocoagulation, espèce présentant une charge moindre par rapport à celle impliquée dans le procédé de coagulation floculation. Ces valeurs de potentiel zêta peuvent par conséquent influencer sur l'élimination de l'As(V) et expliquer l'efficacité moindre du procédé d'électrocoagulation car les phénomènes intervenant majoritairement dans l'élimination de l'As(V) sont des phénomènes d'adsorption. Quelle que soit la dose de traitement appliquée, les concentrations résiduelles en As(V) sont plus faibles en coagulation floculation qu'en électrocoagulation. Cette observation confirme l'influence du potentiel zêta de la suspension colloïdale sur l'élimination de l'As(V). Pour une dose de traitement  $\geq 18,3 \text{ mg.L}^{-1}$  correspondant à l'apparition de floccs décantables, l'élimination de l'As(V) par électrocoagulation augmente progressivement avec l'augmentation de la dose de traitement et donc du potentiel zêta vers des valeurs moins négatives.

Partie IV :

Etude de l'influence de la matière organique sur l'élimination de l'arsenic par coagulation floculation et électrocoagulation : Application à différents types d'eaux

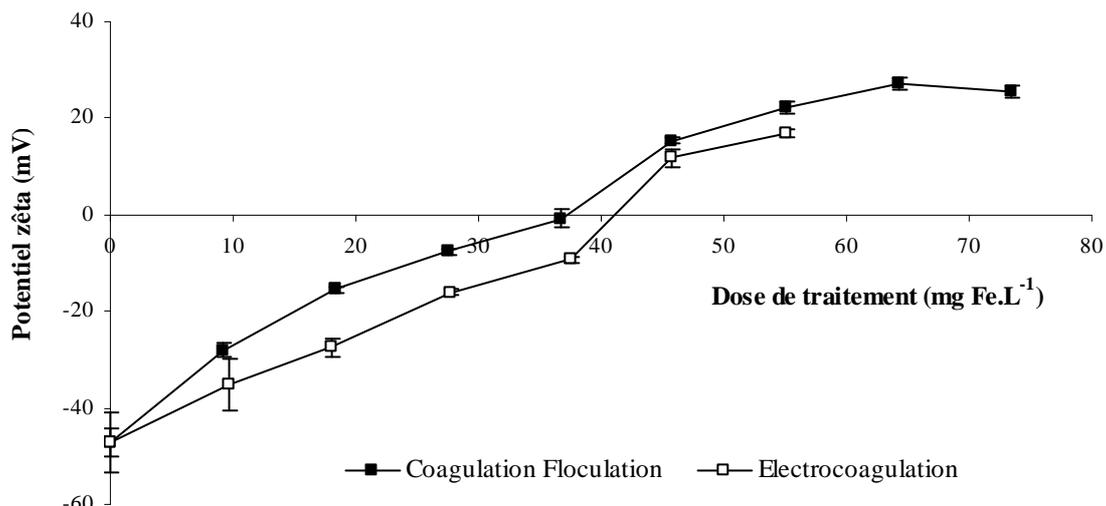


Figure 76 : Evolution du potentiel zêta de la suspension colloïdale au cours de l'élimination de l'As(V) par coagulation floculation et électrocoagulation en présence d'un mélange AH+AF

L'élimination de l'As(III) se caractérise par un changement de spéciation et une oxydation de l'As(III) en As(V) pour des doses de traitement de 9,2 et 18,3 mg.L<sup>-1</sup>. La concentration en As<sub>Total</sub> est stable pour ces doses de traitement alors que la concentration en As(III) diminue faiblement (Figure 77).

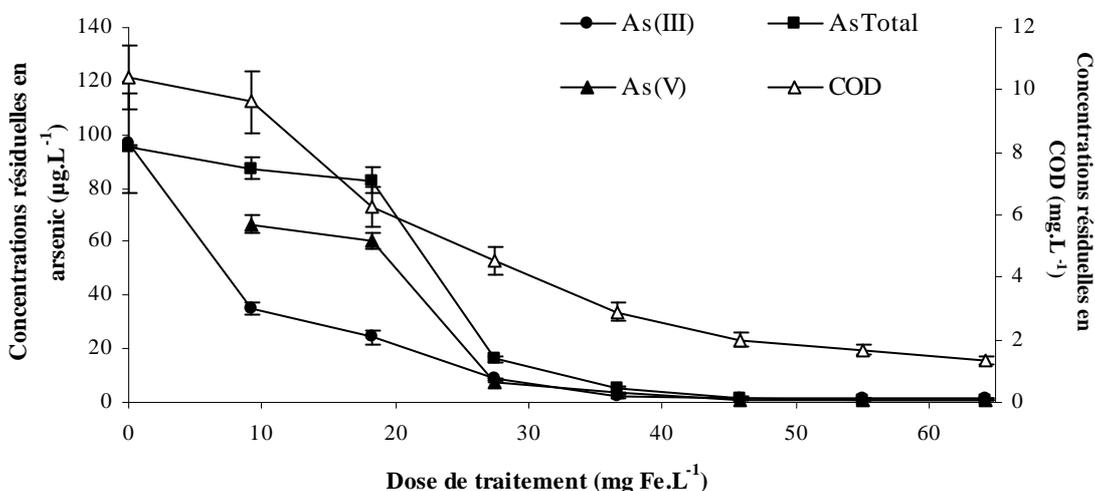
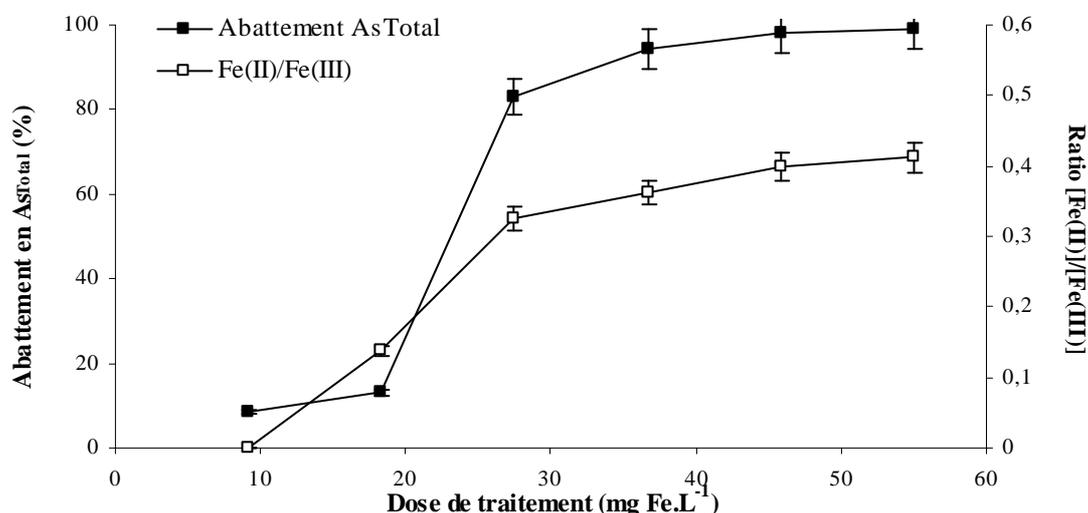


Figure 77 : Evolution des concentrations résiduelles en As<sub>Total</sub> et As(III) lors de l'élimination de l'As(III) par électrocoagulation en présence de matière organique (AH+AF) – Evolution des concentrations en As(V) formé et comparaison avec les concentrations résiduelles en COD

Pour des doses de traitement de 9,2 et 18,3 mg.L<sup>-1</sup>, les rapports [Fe(II)]/[Fe(III)] sont faibles (Figure 78). Ces valeurs sont caractéristiques de la présence de concentrations en Fe(III) dissous élevées ou de concentrations en Fe(II) dissous faibles dues à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) coïncidant avec une oxydation de l'As(III) en As(V). Pour une dose de traitement de

27,5 mg.L<sup>-1</sup>, le rapport [Fe(II)]/[Fe(III)] augmente rapidement et la concentration résiduelle en As<sub>Total</sub> diminue de 80 %. Cette forte élimination de l'As<sub>Total</sub> coïncide avec l'élimination de l'As(V) formé (88 %). A partir d'une dose de traitement de 36,7 mg.L<sup>-1</sup>, ce rapport augmente plus lentement et la concentration résiduelle en As<sub>Total</sub> diminue progressivement.



**Figure 78 : Evolution du rapport [Fe(II)]/[Fe(III)] en fonction de la dose de traitement appliquée et correspondance avec l'abattement en As<sub>Total</sub>**

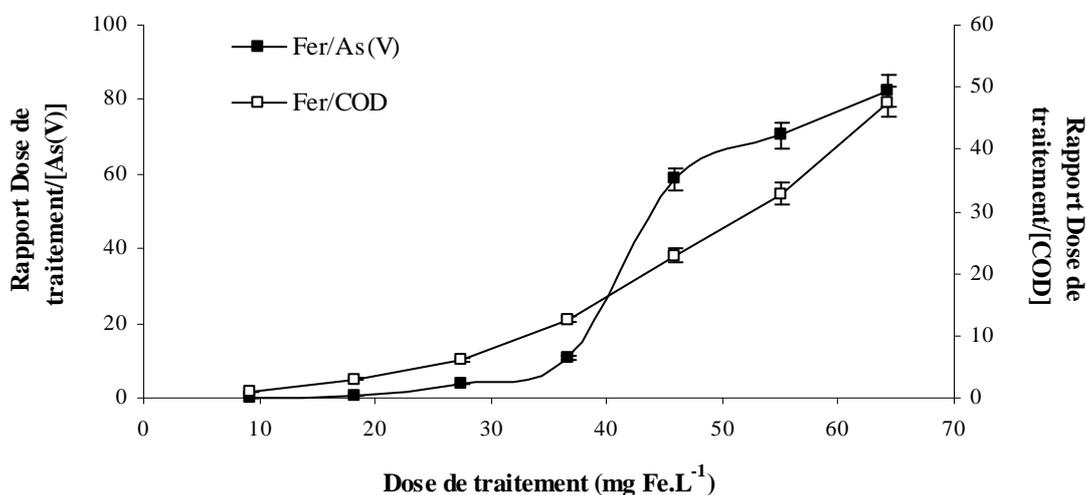
Pour des doses de traitement faibles ( $\leq 18,3$  mg.L<sup>-1</sup>), l'oxydation de l'As(III) en As(V) est la réaction principale intervenant à l'intérieur du réacteur conjointement avec l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). A partir d'une dose de traitement de 27,5 mg.L<sup>-1</sup>, la concentration en Fe(III) diminue et la réaction principale à l'intérieur du réacteur semble être l'adsorption de l'As(V) sur les floes d'hydroxyde de fer formés. Pour les faibles doses de traitement, la réaction d'oxydation de l'As(III) est donc prépondérante par rapport à l'adsorption de l'As(V) sur les floes d'hydroxydes de fer puis inversement pour les fortes doses de traitement.

**Pourquoi, pour une dose de traitement de 18,3 mg.L<sup>-1</sup>, alors que des floes décantables sont visibles, l'élimination de l'As(V) n'est-elle pas efficace contrairement au procédé de coagulation floculation au cours duquel son élimination est totale ?**

L'hypothèse la plus probable semble être liée à l'espèce cationique générée au cours de l'électrocoagulation et à la capacité d'adsorption des floes formés dans ces conditions. Les paramètres électrochimiques et chimiques peuvent également influencer les caractéristiques des floes.

L'évolution du rapport Dose de traitement / [As(V)] en fonction de la dose de traitement appliquée est présentée Figure 79. Ce ratio augmente légèrement jusqu'à une dose de traitement d'environ 36,7 mg.L<sup>-1</sup>. Pour cette dose de traitement, la courbe présente un point

d'inflexion et correspond à une stabilisation des concentrations résiduelles en As(V) et As(III) ainsi qu'au respect des normes de potabilisation. Puis, ce ratio augmente fortement et tend à se stabiliser pour une dose de traitement de 45,8 mg.L<sup>-1</sup> correspondant à un deuxième point d'inflexion. L'élimination de l'As(V) et de l'As(III) est alors totale.



**Figure 79 : Evolution du ratio Dose de traitement / [As(V)] et Dose de traitement / [COD] en fonction de la dose de traitement appliquée**

En présence de matière organique, l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) par le procédé d'électrocoagulation dépendent de la dose de traitement appliquée. Cependant, pour les plus faibles doses de traitement ne favorisant pas la formation des hydroxydes de fer (9,2 et 18,3 mg Fe.L<sup>-1</sup>), les concentrations résiduelles en As<sub>Total</sub> sont stables et la réaction principale est l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). Cette réaction entraîne l'oxydation de l'As(III) en As(V). L'As(V) ainsi formé est par la suite éliminé par adsorption sur les floes d'hydroxyde de fer en fonction de la capacité d'adsorption et de la charge de surface des floes formés. En absence de matière organique (Figure 41), les concentrations résiduelles en As<sub>Total</sub> diminuent avec l'augmentation de la concentration en coagulant du fait d'une demande en coagulant de la matrice plus faible et donc de la formation de précipités d'hydroxydes de fer dès les premières doses de traitement. L'As(V) ainsi formé par oxydation de l'As(III) est alors éliminé par adsorption sur les floes d'hydroxydes de fer. Il est donc difficile de comparer l'importance de la réaction d'oxydation dans l'élimination de l'As(III) dans ces conditions de matrices différentes.

La concentration résiduelle en COD diminue faiblement (< 5 %) pour une dose de traitement de 9,2 mg.L<sup>-1</sup>. Cette élimination augmente alors fortement entre 18,3 et 45,8 mg.L<sup>-1</sup>, dose de traitement pour laquelle les concentrations résiduelles en COD se stabilisent soulignant le

caractère réfractaire de la matière organique au traitement. L'évolution est différente si les essais sont réalisés en présence d'As(III) ou d'As(V). En présence d'As(V), l'élimination du COD et de l'As(V) suivent la même évolution, en raison des mécanismes d'adsorption mis en jeu. Seule la présence ou non de floccs décantables conditionne leur élimination. En revanche, en présence d'As(III), les courbes d'élimination de l'As(V) et du COD ne suivent pas la même évolution (Figure 79). Une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  ne permettant pas la formation de floccs d'hydroxydes de fer, l'élimination de l'As(III) au cours de réactions de précipitation et coprecipitation n'est pas favorisée en raison de la probable complexation de la matière organique avec le Fe(III) dissous et conduit plutôt à son oxydation en As(V). Une fois la dose de traitement suffisante ( $\geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$ ), l'As(V) formé est éliminé par adsorption de même que la matière organique. L'As(III) peut alors être éliminé au cours de réactions de précipitation et coprecipitation. Cependant, l'élimination du COD, faible pour une dose de traitement de  $9,2 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $< 5 \%$ ), augmente pour la dose de traitement suivante alors que l'élimination de l'As(V) est nulle (Figure 79). Même si la matière organique est généralement considérée comme un inhibiteur des réactions d'oxydation, dans ce travail, elle ne limite pas l'oxydation de l'As(III) en As(V) mais semble par contre inhiber l'adsorption de l'As(V) sur les floccs par des phénomènes de compétition.

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette observation :

Hypothèse 1 : Les floccs d'hydroxyde de fer formés au cours du procédé d'électrocoagulation en présence de matière organique possèdent une capacité d'adsorption plus élevée pour la matière organique que pour l'As(V),

Hypothèse 2 : L'oxydation de l'As(III) en As(V) est la réaction majoritaire pour les faibles doses de traitement en présence de matière organique, devant la réaction d'adsorption de l'As(V) sur les floccs d'hydroxyde de fer et l'élimination de l'As(III) par précipitation et coprecipitation.

## **IV Conclusion**

Une synthèse des mécanismes intervenant dans l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) au cours des procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation en présence de matière organique est donnée Tableau 52. Les mécanismes proposés correspondent aux principaux effets mais chacun des mécanismes participe à l'élimination de chacune des espèces.

**Tableau 52 : Synthèse des mécanismes prioritaires intervenant au cours de l'élimination de l'As(III), de l'As(V) et du COD en fonction de la dose de traitement**

As(V)		As(III)		COD	
Dose de traitement ( $\text{mg.L}^{-1}$ )					
[Fe] = 9,2	[Fe] > 9,2	[Fe] $\leq$ 18,3	[Fe] > 18,3	[Fe] = 9,2	[Fe] > 9,2
Coagulation Floculation Fe(III)					
Neutralisation Précipitation	Adsorption	Précipitation Coprécipitation		Neutralisation Précipitation	Adsorption
Electrocoagulation					
Neutralisation Précipitation	Adsorption	Oxydation	Précipitation Coprécipitation	Neutralisation Précipitation	Adsorption
Coagulation Floculation Fe(II)					
Dose de traitement ( $\text{mg.L}^{-1}$ )					
[Fe] < 27,5	[Fe] $\geq$ 27,5	[Fe] < 27,5	[Fe] $\geq$ 27,5	[Fe] < 27,5	[Fe] $\geq$ 27,5
Neutralisation Précipitation	Adsorption	Oxydation	Précipitation Coprécipitation	Neutralisation Précipitation	Adsorption

L'élimination de l'As(V) est liée principalement à des phénomènes d'adsorption à la surface des hydroxydes de fer quel que soit le procédé de traitement utilisé. Cette élimination va donc dépendre de la dose de traitement appliquée et du pH fixé. L'élimination de l'As(III) est différente selon le procédé de traitement. Au cours du procédé de coagulation floculation en présence de Fe(III), l'As(III) est éliminé par précipitation et coprécipitation. En revanche, lors du procédé d'électrocoagulation et de coagulation floculation en présence de Fe(II), le mécanisme d'élimination dépend de la dose de traitement appliquée. Une faible dose de traitement ne permettant pas la formation des floes d'hydroxyde de fer, la réaction principale est l'oxydation de l'As(III) en As(V) suite à l'oxydation du Fe(II) en Fe(III). Cette oxydation résulte de l'inhibition de réactions de précipitation et coprécipitation entre l'As(III) et le Fe(III), celui-ci réagissant avec la matière organique. Cette matière organique est donc éliminée par précipitation et neutralisation pour de faibles doses de traitement ne permettant pas de déstabilisation de la suspension colloïdale (Jung *et al.*, 2005), puis majoritairement par adsorption sur les floes d'hydroxyde de fer (Crozes *et al.*, 1995). En coagulation floculation avec Fe(III), l'élimination de la matière organique suit l'élimination de l'As(V) par adsorption. Ces différences dans les mécanismes d'élimination et surtout la nécessité d'augmenter la dose de traitement en présence de matière organique sont à l'origine de capacités de traitement différentes dans ces deux conditions de matrice. La composition de la matière organique dans la matrice influence également l'efficacité des procédés.

## **CONCLUSION GENERALE**

---



## CONCLUSION GENERALE

L'ampleur de la contamination des eaux du milieu naturel en arsenic et l'importance des risques sanitaires engendrés lors de sa consommation, même à de faibles doses, a entraîné l'application de normes de potabilisation plus strictes. L'abaissement à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de cette dose maximale admissible en arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine nécessite de développer et optimiser des procédés d'élimination efficaces et innovants facilement applicables sur site. Parmi les procédés physico-chimiques déjà existants tels que la précipitation, l'adsorption, la filtration sur membranes, le procédé le plus utilisé est la coagulation floculation avec des sels de fer ou d'aluminium. Cependant, l'ajout de réactifs chimiques et la nécessité de dimensionner des bassins de contact de taille importante conduit à s'intéresser à une alternative à ce procédé : l'électrocoagulation, système compact qui consiste à générer in situ les cations à partir de l'électrodissolution d'anodes métalliques (fer ou aluminium). C'est donc dans ce contexte que nous avons étudié, optimisé et comparé les procédés de coagulation floculation et d'électrocoagulation au regard de l'élimination de l'arsenic.

Avant même d'aborder les essais de traitement, une première étape a consisté à optimiser une méthode polarographique de dosage de l'As(III) et à la comparer à la méthode spectrométrique à génération d'hydrures (HG-AAS) développée par Michon (2006) au laboratoire. Cette méthode polarographique permet le dosage de l'As(III) jusqu'à des concentrations de  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  avec une meilleure reproductibilité par rapport à la méthode HG-AAS. Cependant, les conditions de matrice particulières imposées après traitement des échantillons par coagulation floculation et électrocoagulation et plus particulièrement la présence de matière organique conditionnent le choix de la méthode de dosage à utiliser. Ainsi, la méthode polarographique pourra seulement être utilisée pour des dosages en absence de matière organique. De plus, la méthode HG-AAS sera préférée pour le dosage de l'As(III) à des concentrations supérieures à  $2 \mu\text{g.L}^{-1}$  en raison de sa rapidité et de son automatisation.

L'étude de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) par coagulation floculation et électrocoagulation a tout d'abord nécessité une optimisation des paramètres qui ont un effet déterminant sur l'efficacité des procédés : la dose de coagulant et le pH de coagulation. En électrocoagulation, seule la dose de traitement nécessite une optimisation en raison de l'auto-régulation du pH au cœur du réacteur, lors de la réduction de l'eau à la cathode.

L'optimisation sur une eau reconstituée dopée en As(III) et As(V) et dont la charge minérale est augmentée par un apport de kaolinite montre que le procédé d'électrocoagulation est plus efficace pour éliminer l'As<sub>Total</sub> que le procédé de coagulation floculation. Une dose de traitement de 15 mg Fe.L<sup>-1</sup> doit être appliquée pour respecter la norme de potabilisation de 10 µg.L<sup>-1</sup>, pour une eau dopée avec 100 µg As(III) ou As(V).L<sup>-1</sup>. Dans les mêmes conditions, la dose de coagulant à appliquer en coagulation floculation est supérieure à 18 mg.L<sup>-1</sup>. Les turbidités et concentrations en Fe<sub>Total</sub> résiduelles restent élevées en coagulation floculation pour de faibles pH et ne respectent la norme de potabilisation que pour pH > 6,4.

Dans ces conditions, il est nécessaire d'ajouter d'importantes quantités d'ions OH<sup>-</sup> pour contrer l'acidité résultant de l'introduction d'ions Fe<sup>3+</sup>. Les contraintes imposées par cette régulation du pH sont évitées au cours de l'électrocoagulation. Cependant, la dose de traitement à mettre en œuvre pour respecter l'ensemble des paramètres de potabilisation (As<sub>Total</sub>, As(III), As(V) mais aussi turbidité et [Fe<sub>Total</sub>]) devient alors plus élevée (22 contre 18 mg.L<sup>-1</sup> en coagulation floculation). Le procédé d'électrocoagulation génère des espèces ferreuses dont la quantité doit être augmentée pour déstabiliser de façon optimale la suspension colloïdale. Ainsi, le procédé d'électrocoagulation permet une meilleure élimination de l'As<sub>Total</sub> mais génère des résiduels en turbidité et Fe<sub>Total</sub> plus élevés que le procédé de coagulation floculation. La mise en place d'une étape de filtration sur sable en aval de la floculation doit permettre de réduire les turbidités et concentration en Fe<sub>Total</sub> résiduelles et donc de réduire les doses de traitement à mettre en œuvre. Cette optimisation des procédés a également permis de mettre en évidence l'influence de la spéciation de l'arsenic sur son élimination. En effet, quel que soit le procédé utilisé, l'élimination de l'As(V) est indépendante de la dose de traitement et par contre dépend fortement du pH de coagulation, alors que le phénomène inverse est observé pour l'As(III). Des mécanismes réactionnels différents sont donc supposés.

Cependant, dans cette étude, seuls deux paramètres chimiques sont pris en considération. Une optimisation des paramètres électrochimiques tels que le nombre d'électrodes, le débit d'alimentation, l'espace interpolaire... serait nécessaire pour pouvoir comparer au mieux l'efficacité des deux procédés pour l'élimination de l'arsenic. Cette étude pourrait être réalisée par le biais d'un plan d'expériences en raison du nombre important de paramètres à étudier et de la multitude de modalités possibles.

L'étude des mécanismes mis en jeu lors de l'élimination des deux espèces au cours des deux procédés a permis de confirmer l'hypothèse préalablement émise. Des essais d'adsorption de

l'As(III) et de l'As(V) sur des floccs de Fe(III) préformés ont permis d'identifier le mécanisme d'adsorption. Dans le but de pouvoir comparer les deux procédés, le Fe(II) est également utilisé comme électrolyte coagulant. L'élimination de l'As(V) dépend de la formation des floccs d'hydroxyde de Fe(III) et peut être corrélée à l'élimination du fer ferrique. Le mécanisme principal responsable de son élimination est donc l'adsorption sur les floccs d'hydroxyde de fer. En revanche, l'élimination de l'As(III) n'est pas affectée par la formation des floccs d'hydroxyde de fer, le mécanisme principal responsable de son élimination est donc supposé être la précipitation/coprécipitation. Enfin, les valeurs de pH obtenues suite au traitement par électrocoagulation sont adaptées au traitement par coagulation floculation en utilisant trois coagulants différents : Fe(III), Fe(II) ou un mélange (Fe(II)/Fe(III)). L'influence du pH sur l'élimination de l'As(V) est confirmée et une meilleure efficacité du procédé de coagulation floculation, quelles que soient les conditions, est mise en évidence. En revanche, l'élimination de l'As(III) est favorisée au cours du procédé d'électrocoagulation en raison certainement de son oxydation en As(V). Cependant, nous ignorons aujourd'hui l'étape impliquée dans l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) au cours du procédé d'électrocoagulation. Les espèces arséniées sont-elles éliminées par adsorption sur les floccs formés au sein du réacteur ou au cours de l'étape de floculation suivante ? Les floccs formés sont des floccs d'hydroxyde ferreux et il est très difficile d'évaluer leur capacité d'adsorption en raison de leur oxydation dans la solution. Il serait donc nécessaire d'empêcher leur oxydation au sein du réacteur mais aussi durant le procédé de coagulation floculation par Fe(II) et de connaître leur réelle capacité d'adsorption vis-à-vis de l'arsenic lorsqu'ils sont maintenus sous la forme d'hydroxyde ferreux.

Les deux procédés ont alors été appliqués pour le traitement d'eaux naturelles présentant des caractéristiques différentes en terme de teneurs en arsenic mais aussi en matière organique. Le but est d'évaluer l'efficacité des procédés sur des échantillons du milieu naturel et de définir l'influence de la composition de la matrice des échantillons. La matière organique semble influencer fortement l'élimination de l'As(V). En effet, elle présente une charge de surface négative nécessitant d'augmenter la dose de coagulant pour déstabiliser la suspension colloïdale et permettre la formation de floccs. Elle influe donc directement sur l'élimination de l'As(V) par adsorption. Les deux procédés de traitement ont alors été optimisés pour l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) en présence de matière organique sous forme d'un mélange Acides de type Humique +Acides de type Fulvique ou d'Acides de type Fulvique seuls. Au cours des deux procédés, la dose de traitement nécessaire pour respecter la norme de

potabilisation en arsenic est augmentée. De plus, l'élimination de la matière organique est effective dès la formation de floccs d'hydroxyde de fer et la concentration résiduelle en Carbone Organique Dissous est stable pour  $[\text{Fe}^{3+}] \geq 27,5 \text{ mg.L}^{-1}$  quel que soit le caractère humique de la matière organique. La matière organique présente donc un caractère réfractaire aux traitements. L'augmentation du pH de coagulation favorise l'élimination de l'As(III) mais n'a aucune influence sur l'élimination de l'As(V).

Ainsi, alors que la présence de matière organique nécessite seulement une augmentation de la dose de coagulant pour efficacement éliminer l'As(V), elle entre en compétition avec l'élimination de l'As(III) au cours de la coagulation flocculation. La diminution des concentrations résiduelles en As(III) avec l'augmentation du pH est liée à la diminution de l'élimination de la matière organique. Cette diminution peut être attribuée à des charges de surface négatives sur la matière organique ainsi que sur les floccs d'hydroxyde ferrique pour  $\text{pH} > 7,3$ .

Au cours du procédé d'électrocoagulation, les concentrations résiduelles en Carbone Organique Dissous et As(V) suivent également la même évolution et ne sont conditionnées que par la formation de floccs d'hydroxyde de fer. L'adsorption est donc le mécanisme responsable de leur élimination. En revanche, en présence d'As(III), pour les faibles doses de traitement ne permettant pas la formation de floccs, l'oxydation de l'As(III) en As(V) est le mécanisme prépondérant. La faible élimination de la matière organique est due à des mécanismes de neutralisation des charges et précipitation. Pour les fortes doses de traitement, la matière organique est éliminée par adsorption et l'As(III) par précipitation et coprecipitation.

Ce travail de thèse a donc permis de s'intéresser à la problématique de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V) des eaux naturelles par coagulation flocculation et électrocoagulation et de comprendre leur fonctionnement. Cependant, des interrogations subsistent quant à l'influence du principe même de l'électrocoagulation sur l'élimination.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**ABUZAIID N.S., BUKHARI A.A. & AL-HAMOUZ Z.M. (2002).** Ground water coagulation using soluble stainless steel electrodes. *Advances in Environmental Research*, 6, 325-333.

**AGENCE FRANÇAISE DE SECURITE SANITAIRE DES ALIMENTS (2004).** Evaluation des risques sanitaires liés aux situations de dépassement des limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Tome 1, Juin 2004 - Avril 2007, 262 pages.

**AIKEN G.R. (1992).** Chloride interference in the analysis of dissolved organic carbon by the wet oxidation method. *Environmental Science and Technology*, 26, 2435-2439.

**AKTER K.F., CHEN Z., SMITH L., DAVEY D. & NAIDU R. (2005).** Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS and LC-ICP-MS. *Talanta*, 68, 406-415.

**AMIRTHARAJAH A. (1988).** Some theoretical views of filtration. *Journal of American Water Works Association*, 146, 36-46.

**AMIRTHARAJAH A. & MILLS K.M. (1982).** Rapid mix design for mechanisms of iron coagulation. *Journal of American Water Works Association*, 74, 210-219.

**ANTHEMIDIS A.N., ZACHARIADIS G.A. & STRATIS J.A. (2005).** Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using an on-line sequential insertion system and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 547, 237-242.

**BALASUBRAMANIAN N. & MADHAVAN K. (2001).** Arsenic removal from industrial effluent through electrocoagulation. *Chemical Engineering and Technology*, 24, 519-521.

**BARRA C.M. & DOS SANTOS M.M.C. (2001).** Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 13, 1098-1104.

**BAUER M. & BLODAU C. (2005).** Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 354, 179-190.

**BAYARD R., CHATAIN V., GACHET C., TROADEC A. & GOURDON R. (2006).** Mobilisation of arsenic from a mining soil in batch slurry experiments under bio-oxidative conditions. *Water Research*, 40, 1240-1248.

**BEDNAR A.J., GARBARINO J.R., RANVILLE J.F. & WILDEMAN T.R. (2002).** Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environmental Science and Technology*, 36, 2213-2218.

**BERSET C., JASKIEWICZ H., SUNG G.T.M. & SANDRET F. (1979).** Méthodes électrolytiques d'épuration des eaux résiduaires. Elimination des surfactifs de synthèse. *La Tribune du Cebedeau*, 32, 424.

**BHATTACHARYA P., WELCH A.H., STOLLENWERK G., McLAUGHLIN M.J., BUNDSCHUH J. & PANAULLAH G. (2007).** Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment*, 379, 109-120.

**BISSEN M. & FRIMMEL F.H. (2003).** Arsenic – a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta Hydrochimica and Hydrobiologica*, 31, 9-18.

**BORTOLETO G.G. & CADORE S. (2005).** Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride-generation atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 67, 169-174.

**BRANDHUBER P. & AMY G. (1998).** Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water. *Desalination*, 117, 1-10.

**BRANDHUBER P. & AMY G. (2001).** Arsenic removal by a charged ultrafiltration membrane – influences of membrane operating conditions and water quality on arsenic rejection. *Desalination*, 140, 1-14.

**BRETT C.M.A. & BRETT A.M.O. (1993).** Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Oxford Science Publications, New York.

**BRIZARD Y. (2001).** L'électrocoagulation appliquée à la production d'eau potable au moyen d'électrodes de fer. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

**BROWN K.G. & ROSS G.L. (2002).** Arsenic, Drinking Water, and Health: A Position Paper of the American Council on Science and Health. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 36, 162-174.

**BUKHARI A.A. (2008).** Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 99, 914-921.

**BURGUERA M. & BURGUERA J.L. (1997).** Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, 44, 1581-1604.

**BURGUERA J.L., BURGUERA M., RIVAS C. & CARRERO P. (1998).** On-line cryogenic trapping with microwave heating for the determination and speciation of arsenic by flow injection/hydride generation/atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 45, 531-542.

**CALDERA P.C. (2007).** Elimination de l'arsenic par des procédés chimiques et électrochimiques : mise en œuvre et application. Master Recherche, Université de Limoges.

**CAN O.T., KOBYA M., DEMIRBAS E. & BAYRAMOGLU M. (2006).** Treatment of textile wastewater by combined electrocoagulation. *Chemosphere*, 62, 181-187.

**CAÑIZARES P., MARTINEZ F., CARMONA M., LOBATO J. & RODRIGO M.A. (2005).** Continuous electrocoagulation of synthetic colloid-polluted wastes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, 8171-8177.

**CARRIZALES L., RAZO I., TÉLLEZ-HERNÁNDEZ J.I., TORRES-NERIO R., TORRES A., BATRES L.E., CUBILLAS A.N. & DÍAZ-BARRIGA F. (2006).** Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research*, 101, 1-10.

**CATHALIFAUD G., WAIS MOSSA M.T., MAZET M. (1993).** Preformed ferric hydroxide flocs as adsorbents of humic substances. *Water Science and Technology*, 27, 55-60

**CHAKRABORTI D., RAHMAN M.M., PAUL K., CHOWDHURY U.K., SENGUPTA M.K., LODH D., CHANDA C.R., SAHA K.C. & MUKHERJEE S.C. (2002).** Arsenic calamity in the Indian subcontinent – What lessons have been learned? *Talanta*, 58, 3-22.

**CHATAIN V., SANCHEZ F., BAYARD R., MOSZKOWICZ P. & GOURDON R. (2005).** Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 119-128.

**CHEN H.W., FREY M.M., CLIFFORD D., McNEILL L.S. & EDWARDS M. (1999).** Arsenic treatments considerations. *Journal of American Water Works Association*, 91, 74-85.

**CHEN X., CHEN G. & YUE P.L. (2000a).** Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126, 858-863.

**CHEN X., CHEN G. & YUE P.L. (2000b).** Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 19, 65-76.

**CHEN C., ZHANG X., HE W., LU W. & HAN H. (2007a).** Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. *Science of the Total Environment*, 382, 93-102.

**CHEN W., PARETTE R., ZOU J., CANNON F.S. & DEMPSEY B.A. (2007b).** Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41, 1851-1858.

**CHENG R.C, LIANG S., WANG H.C. & BEUHLER M.D. (1994).** Enhanced coagulation for arsenic removal. *Journal of American Water Works Association*, 86, 79-90.

**CHOONG T.S.Y., CHUAH T.G., ROBIAH Y., KOAY F.L.G. & AZNI I. (2007).** Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217, 139-166.

**CHOU C.H.S.J. & DE ROSA C.T. (2003).** Case studies – Arsenic. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206, 381-386.

**CHOUDHURY J.P., HASHIM M.A. & RAMACHANDRAN K.B. (2004).** Simultaneous removal of heavy metals from surface water by physico-chemical treatment process. *Chemical and Biochemical Engineering*, 18, 295-302.

**CHWIRKA J.D., THOMSON B.M. & STOMP III J.M. (2000).** Removing arsenic from groundwater. *Journal of American Water Works Association*, 92, 79-88.

**CORNU S., BREEZE D., SAADA A. & BARANGER P. (2003).** The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on Arsenic(V) adsorption onto kaolinites. *Soil Science Society of America Journal*, 67, 1127-1132.

**CORREIA A., GALESIO M., SANTOS H., RIAL-OTERO R., LODEIRO C., OEHMEN A., CONCEIÇÃO & CAPELO J.L. (2007).** Can sample treatments based on advanced oxidation processes assisted by high-intensity focused ultrasound be used for toxic arsenic determination in human urine by flow-injection hydride-generation atomic absorption spectrometry? *Talanta*, 72, 968-975.

**CROUE J.P., VIOLLEAU D., BODAIRE C. & LEGUBE B. (1999).** Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology*, 40, 207-214.

**CROUE J.P., BENEDETTI M., VIOLLEAU D. & LEENHER J.A. (2003).** Characterization and copper binding of humic and non humic organic matter isolated from the Slouth Plate River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science and Technology*, 37, 328-336.

**CROZES G., WHITE P. & MARSHALL M. (1995).** Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs. *Journal of American Water Works Association*, 87, 78-89.

**DAUS B., WEISS H. & WENNRICH R. (1998).** Arsenic speciation in iron hydroxide precipitates. *Talanta*, 46, 867-873.

**DAUS B., MATTUSCH J., WENNRICH R. & WEISS H. (2002).** Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta*, 58, 57-65.

**DAUS B., WEISS H., MATTUSCH J. & WENNRICH R. (2006).** Preservation of arsenic species in water samples using phosphoric acid – Limitations and long-term stability. *Talanta*, 69, 430-434.

**DENNETT K.E., AMIRTHARAJAH A., MORAN T.F. & GOULD J.P. (1996).** Coagulation: its effect on organic matter. *Journal of American Water Works Association*, 88, 129-141.

**DIRECTIVE 1998/83/CE DU CONSEIL du 3 novembre 1998**, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L330, 32-54.

**DOBOLYI E. (1978)**. Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods. *Water Research*, 12, 1113-1116.

**DOMANY Z., GALAMBOS I., VATAI G. & MOLNAR E. (2002)**. Humic substances removal from drinking water by membrane filtration. *Desalination*, 145, 333-337.

**DOPP E., HARTMANN L.M., FLOREA A.M., VON RECKLINGHAUSEN U., PIEPER R., SHOKOUHI B., RETTENMEIER A.W., HIRNER A.V. & OBE G. (2004)**. Uptake of inorganic and organic derivatives of arsenic associated with induced cytotoxic and genotoxic effects in Chinese hamster ovary (CHO) cells. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 201, 156-165.

**DROGUI P., ASSELIN M., BRAR S.K., BENMOUSSA H. & BLAIS J.F. (2007)**. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 61, 301-310.

**DUAN J. & GREGORY J. (2003)**. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, 475-502.

**DUGO G., LA PERA L., LO TURCO V. & DI BELLA G. (2005)**. Speciation of inorganic arsenic in alimentary and environmental aqueous samples by using derivative anodic stripping chronopotentiometry (dASCP). *Chemosphere*, 61, 1093-1101.

**DUKER A.A., CARRANZA E.J.M. & HALE M. (2005)**. Arsenic geochemistry and health. *Environment International*, 31, 631-641.

**EDWARDS M. (1994)**. Chemistry of arsenic removal during coagulation and Fe-Mn oxidation. *Journal of American Water Works Association*, 86, 64-78.

**EMETT M.T. & KHOE G.H. (2001)**. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research*, 35, 649-656.

**EXALL K.N. & VANLOON G.W. (2000).** Using coagulants to remove organic matter. *Journal of American Water Works Association*, 92, 93-102.

**FEENEY R. & KOUNAVES S.P. (2002).** Voltammetric measurement of arsenic in natural waters. *Talanta*, 58, 23-31.

**FENG Q.Y., LI X.D., CHENG Y.J., MENG L. & MENG Q.J. (2007).** Removal of humic acid from groundwater by electrocoagulation. *Journal of China University of Mining & Technology*, 17, 513-520.

**FERREIRA M.A. & BARROS A.A. (2002).** Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, 459, 151-159.

**FINKELMAN R.B., BELKIN H.E. & ZHENG B. (1999).** Health impacts of domestic coal use in China. *Proceedings National Academy of Sciences*, 96, 3427-3431.

**FRANCESCONI K. & KUEHNELT D. (2004).** Determination of arsenic species: A critical review of methods and applications, 2000-2003. *The Analyst*, 129, 373-395.

**FULLADOSA E., MURAT J.C., BOLLINGER J.C. & VILLAESCUSA I. (2007).** Adverse effects of organic arsenicals compounds towards *Vibrio fischeri* bacteria. *Science of the Total Environment*, 377, 207-213.

**GAID A., RAGUENES I. & RAVARINI P. (1997).** L'élimination de l'arsenic sur l'usine d'eau potable de Baudricourt. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 205, 54-58.

**GALLAGHER P.A., SCHWEGEL C.A., WEI X. & CREED J.T. (2001).** Speciation and preservation of inorganic arsenic in drinking water sources using EDTA with IC separation and ICP-MS detection. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 371-376.

**GALLAGHER P.A., SCHWEGEL C.A., PARKS A., GAMBLE B.M., WYMER L. & CREED J.T. (2004).** Preservation of As(III) and As(V) in drinking water supply samples from across the United States using EDTA and acetic acid as a means of minimizing iron-arsenic coprecipitation. *Environmental Science and Technology*, 38, 2919-2927.

**GARELICK H., DYBOWSKA A., VALSAMI-JONES E. & PRIEST N.D. (2005).** Remediation technologies for arsenic contaminated drinking waters. *Journal of Soils and Sediments*, 5, 182-190.

**GENZ A., BAUMGARTEN B., GOERNITZ M. & JEKEL M. (2008).** NOM removal by adsorption onto granular ferric hydroxide: Equilibrium, kinetics, filter and regeneration studies. *Water Research*, 42, 238-248.

**GHOSH D., MEDHI C.R. & PURKAIT M.K. (2008).** Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. *Chemosphere*, 73, 1393-1400.

**GHURYE G., CLIFFORD D & TRIPP A. (2004).** Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *Journal of American Water Works Association*, 96, 143-152.

**GIDHAGEN L., KAHELIN H., SCHMIDT-THOMÉ P. & JOHANSSON C. (2002).** Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment*, 36, 3803-3817.

**GIHRING T.M., DRUSCHEL G.K., McCLESKEY R.B., HAMERS R.J. & BANFIELD J.F. (2001).** Rapid arsenite oxidation by *Thermus aquaticus* and *Thermus thermophilus*: Field and laboratory investigations. *Environmental Science and Technology*, 35, 3857-3862.

**GOLDBERG S. (2002).** Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 413-421.

**GOMES J.A.G., DAIDA P., KESMEZ M., WEIR M., MORENO H., PARGA J.R., IRWIN G., McWHINNEY H., GRADY T., PETERSON E. & COCKE D.L. (2007).** Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products. *Journal of Hazardous Materials*, B139, 220-231.

**GÓMEZ-ARIZA J.L., SÁNCHEZ-RODAS D., GIRÁLDEZ I. & MORALES E. (2000).** A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples. *Talanta*, 51, 257-268.

**GONG Z., LU X., MA M., WATT C. & LE X.C. (2002).** Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 58, 77-96.

**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 Science Society of America Journal*, 65, 1680-1687.

**GRAFE M., EICK M.J., GROSSL P.R. & SANDERS A.M. (2002).** Adsorption of Arsenate and Arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1115-11123.

**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*, 2, 27-32.

**GROTERUD O. & SMOCZYNSKI L. (1986).** Phosphorus removal from water by means of electrolysis. *Water Research*, 20, 667-669.

**GUEDON A. (2008).** Elimination de l'arsenic par électrocoagulation: Influence de la matière organique. Master Recherche, Université de Limoges.

**HALL G.E.M., PELCHAT J.C. & GAUTHIER G. (1999).** Stability of inorganic arsenic (III) and arsenic (V) in water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 205-213.

**HAN B., RUNNELLS T., ZIMBRON J. & WICKRAMASINGHE R. (2002).** Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration. *Desalination*, 145, 293-298.

**HANSEN H.K., NÚÑEZ P. & GRANDON R. (2006).** Electrocoagulation as a remediation tool for wastewaters containing arsenic. *Minerals Engineering*, 19, 521-524.

**HARIF T. & ADIN A. (2007).** Characteristics of aggregates formed by electroflocculation of a colloidal suspension. *Water Research*, 41, 2951-2961.

**HASEGAWA H. (1997).** The behaviour of trivalent and pentavalent methylarsenicals in Lake Biwa. *Applied Organometallic Chemistry*, 11, 305-311.

**HATHAWAY S.W. & RUBEL F. Jr. (1987).** Removing arsenic from drinking water. *Journal of American Water Works Association*, 79, 61-65.

**HE Y., ZHENG Y., RAMNARAINÉ & D.C. LOCKE (2004).** Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, 511, 55-61.

**HEDGES J.I. (1993).** Comparative analyses of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. *Marine Chemistry*, 41, 121-134.

**HERING J.G., CHEN P.Y., WILKIE J.A., ELIMELECH M. & LIANG S. (1996).** Arsenic removal by ferric chloride. *Journal of American Water Works Association*, 88, 155-167.

**HIRANO S., KOBAYASHI Y., CUI X., KANNO S., HAYAKAWA T. & SHRAIM A. (2004).** The accumulation and toxicity of methylated arsenicals in endothelial cells: important roles of thiol compounds. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198, 458-467.

**HOLT P.K., BARTON G.W., WARK M. & MITCHELL C.A. (2002).** A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. *Colloids and Surfaces A*, 211, 233-248.

**HOLT P.K., BARTON G.W. & MITCHELL C.A. (2005).** The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, 59, 355-367.

**HOWARD A.G. (1997).** (Boro)Hydride techniques in trace element speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 267-272.

**HUANG H. & DASGUPTA P.K. (1999).** A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. *Analytica Chimica Acta*, 380, 27-37.

**HUANG J.H. & ILGEN H. (2004).** Blank values, adsorption, pre-concentration, and sample preservation for arsenic speciation of environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, 512, 1-10.

**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. *Environmental Science and Technology*, 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. *Environmental Science and Technology*, 37, 2734-3742.

**HUG S.J., LEUPIN O.X., BERG M. (2008).** Bangladesh and Vietnam: Different groundwater compositions require different approaches to arsenic mitigation. *Environmental Science and Technology*, 42, 6318-6323.

**HUGUES M.F. (2002).** Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133, 1-16.

**HUGUES M.F., KENYON E.M. & KITCHIN K.T. (2007).** Research approaches to address uncertainties in the risk assessment of arsenic in drinking water. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222, 399-404.

**HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H. & CROUE J.P. (2005).** Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water Research*, 39, 1699-1708.

**HUMBERT H., GALLARD H., JACQUEMET V. & CROUE J.P. (2007).** Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water. *Water Research*, 41, 3803-3811.

**HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H. & CROUE J.P. (2008).** Natural Organic Matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). *Water Research*, 42, 1635-1643.

**HUNG D.Q., NEKRASSOVA O. & COMPTON R.G. (2004).** Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64, 269-277.

**JARVIS P., JEFFERSON B. & PARSONS S.A. (2006).** Floc structural characteristics using conventional coagulation for a high DOC, low alkalinity surface water source. *Water Research*, 40, 2727-2737.

**JARVIS P., JEFFERSON B., DIXON D. & PARSONS S.A. (2008).** Treatment options and their effect on NOM-Coagulant Flocc Structures. *Journal of American Water Works Association*, 100, 64-73.

**JIAJIE L. & NAGAOSA Y. (2007).** Cathodic stripping voltammetric determination of As (III) with *in situ* plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave. *Analytica Chimica Acta*, 593, 1-6.

**JUNG A.V., CHANUDET V., GHANBAJA J., LARTIGES B.S. & BERSILLON J.L. (2005).** Coagulation of humic substances and dissolved organic matter with a ferric salt: An electron energy loss spectroscopy investigation. *Water Research*, 39, 3849-3862.

**KANG M., KAWASAKI M., TAMADA S., KAMEI T. & MAGARA Y. (2000).** Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131, 293-298.

**KARTINEN E.O. & MARTIN C.J. (1995).** An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103, 79-88.

**KHALEQUZZAMAN Md., FARUQUE F.S. & MITRA A.K. (2005).** Assessment of arsenic contamination of groundwater and health problems in Bangladesh. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2, 204-213.

**KIM H., KIM D.J., KOO J.H., PARK J.G. & JANG Y.C. (2007).** Distribution and mobility of chromium, copper and arsenic in soils collected near CCA-treated wood structures in Korea. *Science of the Total Environment*. 374, 273-281.

**KIM Y.T., YOON H., YOON C. & WOO N.C. (2007).** An assessment of sampling, preservation, and analytical procedures for arsenic speciation in potentially contaminated waters. *Environmental Geochemistry and Health*, 29, 337-346.

**KO I., KIM J.Y. & KIM K.W. (2004).** Arsenic speciation on sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Colloids and Surfaces A*, 234, 43-50.

**KOBYA M., CAN O.T. & BAYRAMOGLU M. (2003).** Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 100, 163-178.

**KORNGOLD E., BELAYEV N. & ARONOV L. (2001).** Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers. *Desalination*, 141, 81-84.

**KOURAS A., KATSOYIANNIS I. & VOUTSA D. (2007).** Distribution of arsenic in groundwater in the area of Chalkidiki, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 890-899.

**KUMAR P.R., CHAUDHARI S., KHILAR K.C. & MAHAJAN S.P. (2004).** Removal of arsenic from water by electrocoagulation. *Chemosphere*, 55, 1245-1252.

**LABANOWSKI J. (2004).** Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

**LAKSHMANAN D., CLIFFORD D. & SAMANTA G. (2008).** Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium. *Journal of American Water Works Association*, 100,76-88.

**LATVA S., HURTTA M., PERÄNIEMI S. & AHLGRÉN M. (2000).** Separation of arsenic species in aqueous solutions and optimization of determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 418, 11-17.

**LEAD J.R., WILKINSON K.J., STARCHEV K., CANONICA S. & BUFFLE J. (2000).** Determination of diffusion coefficients of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: role of solution conditions. *Environmental Science and Technology*, 34, 1365-1369.

**LEDRANS M. & GROSSIER P. (1998).** Contamination des eaux de consommation par l'arsenic. Approche du risque sanitaire en France, Réseau National de Santé Publique, Saint-Maurice – mai 1998.

**LEERMAKERS M., BAEYENS W., DE GIETER M., SMEDTS B., MEERT C., DE BISSCHOP H.C., MORABITO R. & QUEVAUVILLER Ph. (2006).** Toxic arsenic compounds in environmental samples: speciation and validation. *Trends in Analytical Chemistry*, 25, 1-10.

**LEFEBVRE E. (1990).** Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux. Thèse de doctorat d'Université, Université de Poitiers.

**LEFEBVRE E. & LEGUBE B. (1990).** Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : effet du pH et de la concentration en substances humiques. *Water Research*, 24, 591-606.

**LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P. & DORE M. (1990).** Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 399-424.

**LENOBLE V. (2003).** Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

**LENOBLE V., BOURAS O., DELUCHAT V., SERPAUD B. & BOLLINGER J.C. (2002).** Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 52-58.

**LENOBLE V., CHABROULLET C., AL SHUKRY R., SERPAUD B., DELUCHAT V. & BOLLINGER J.C. (2004).** Dynamic arsenic removal on a Mn-O<sub>2</sub>-loaded resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 62-67.

**LEUPIN O.X. & HUG S.J. (2005).** Oxidation and removal of arsenic(III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron. *Water Research*, 39, 1729-1740.

**LEWANDOWSKI R. (1977).** L'ecoflot ou electro-coagulo-flottation (procédé epap-lewan). *La Tribune du Cébédeau*, 24, 351-363.

**LI H. & SMART R.B. (1996).** Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 325, 25-32.

**LINDEMANN T., PRANGE A., DANNECKER W. & NEIDHART B. (2000).** Stability studies of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in water, urine, fish and soil extracts using HPLC/ICP-MS. *Journal of Analytical Chemistry*, 368, 214-220.

**LIU C.W., WANG S.W., JANG C.S. & LIN K.H. (2006).** Occurrence of arsenic in ground water in the Choushui River Alluvial Fan, Taiwan. *Journal of Environmental Quality*, 35, 68-75.

**LOMBI E., WENZEL W.W. & SLETTEN R.S. (1999).** Arsenic adsorption by soils and iron-oxide-coated sand: kinetics and reversibility. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162, 451-456.

**LOREDO J., ORDÓÑEZ A. & ÁLVAREZ R. (2006).** Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 136A, 455-467.

**MALDONADO-REYES A., MONTERO-OCAMPO C. & SOLORZA-FERIA O. (2007).** Remediation of drinking water contaminated with arsenic by the electro-removal process using different metal electrodes. *Journal of Environmental Monitoring*, 9, 1241-1247.

**MAMERI N., YEDDOU A.R., LOUNICI H., BELHOCINE D., GRIB H. & BARIOU B. (1998).** Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*, 32, 1604-1612.

**MANDAL B.K. & SUZUKI K.T. (2002).** Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201-235.

**MANNING B.A. & GOLDBERG S. (1996).** Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 609-623.

**MANNING B.A. & GOLDBERG S. (1997).** Adsorption and stability of Arsenic(III) at the clay mineral – water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2005-2011.

**MASSON M., SCHÄFER J., BLANC G. & ANSCHUTZ P. (2007).** Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment*, 373, 196-207.

**MATSCHULLAT J. (2000).** Arsenic in the geosphere – a review. *Science of the Total Environment*, 249, 297-312.

**MATTESON M.J., DOBSON R.L., GLENN Jr R.W., KUKUNOOR N.S., WAITS III W.H. & CLAYFIELD E.J. (1995).** Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 104, 101-109.

**McCLESKEY R.B, NORDSTROM D.K. & MAEST A.S. (2004).** Preservation of water samples for arsenic (III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, 19, 995-1009.

**McNEILL L. & EDWARDS M. (1995).** Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Journal of American Water Works Association*, 87, 105-113.

**McNEILL L.S. & EDWARDS M. (1997).** Predicting As removal during metal hydroxide precipitation. *Journal of American Water Works Association*, 89, 75-85.

**MENG X., BANG S. & KORFIATIS G.P. (2000).** Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Research*, 34, 1255-1261.

**MENG X., KORFIATIS G.P., BANG S. & BANG K.W. (2002).** Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicology Letters*, 133, 103-111.

**MERCER K.L. & TOBIASON J.E. (2008).** Removal of arsenic from high ionic strength solutions: effects of ionic strength, pH, and preformed versus in situ formed HFO. *Environmental Science and Technology*, 42, 3797-3802.

**MERZOUK B., GOURICH B., SEKKI A., MADANI K. & CHIBANE M. (2008).** Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique: A case study. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 215-222.

**MICHON J. (2006).** Etude de l'oxydation biologique de l'arsenic As(III) par le consortium bactérien CASO1 : Mise au point de méthodes de détection et Application à la détoxification d'effluents. Thèse de Doctorat, Université de Limoges.

**MICHON J., DELUCHAT V., AL SHUKRY R., DAGOT C. & BOLLINGER J.C. (2007).** Optimization of a GFAAS method for determination of total inorganic arsenic in drinking water. *Talanta*, 71, 479-485.

**MOHAN D. & PITTMAN C.U. Jr (2007).** Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-53.

**MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.R. & COCKE D.L. (2001).** Electrocoagulation (EC) – science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29-41.

**MONDAL P., MAJUMBER C.B. & MOHANTY B. (2006).** Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, 137B, 464-479.

**MONTIEL A. (2004).** Contrôle et préservation de la qualité microbiologique des eaux : traitements de désinfection. *Revue Française des Laboratoires*, 364, 51-53.

**MONTIEL A. (2005).** Une législation nouvelle pour les eaux destinées à la consommation humaine. *Comptes Rendus Géoscience*, 337, 269-276.

**MOREL R. (1996).** Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.

**MOSTAFA K.M.G., TAKAHITO Y., KONOHIRA E. & TANOUE E. (2007).** Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in the groundwater, river and lake water. *Water Air Soil Pollution*, 184, 157-176.

**NAJM I., TATE C. & SELBY D. (1998).** Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study. *Journal of American Water Works Association*, 90,88-95.

**NÄYKKI T., PERÄMÄKI P., KUJALA J. & MIKKONEN A. (2001).** Optimization of a flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry method for the determination of arsenic, antimony and selenium in iron chloride/sulfate-based water treatment chemical. *Analytica Chimica Acta*, 439, 229-238.

**NG J.C., WANG J. & SHRAIM A. (2003).** A global health problem caused by arsenic from natural sources. *Chemosphere*, 52, 1353-1359.

**NG J.C. (2005).** Environmental contamination of arsenic and its toxicological impacts on humans. *Environmental Chemistry*, 2, 146-160.

**NING Z., LOBDELL D.T., KWOK R.K., LIU Z., ZHANG S., MA C., RIEDIKER M. & MUMFORD J.L. (2007).** Residential exposure to drinking water arsenic in Inner Mongolia, China. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 222, 351-356.

**NOWACK K.O., CANNON F.S. & ARORA H. (1999).** Ferric chloride plus GAC for removing TOC. *Journal of American Water Works Association*, 91, 65-78.

**NRIAGU J.O. & PACYNA J.M. (1988).** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134-139.

**OFIR E., OREN Y. & ADIN A. (2007).** Comparing pretreatment by iron of electro-flocculation and chemical flocculation. *Desalination*, 204, 87-93.

**OH J.I., YAMAMOTO K., KITAWAKI H., NAKAO S., SUGAWARA T., RAHMAN M.M. & RAHMAN M.H. (2000).** Application of low-pressure nanofiltration coupled with a bicycle pump for the treatment of arsenic-contaminated groundwater. *Desalination*, 132, 307-314.

**OLIVEIRA V., SARMIENTO A.M., GÓMEZ-ARIZA J.L., NIETO J.M. & SÁNCHEZ-RODAS D. (2006).** New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage sample. *Talanta*, 69, 1182-1189.

**OTTEWILL G.A. & WALSH F.C. (1995).** Faraday's laws revisited. Education in chemistry.

**PAPP (1994).** Réacteurs électrochimiques: Cellules d'électrolyse. *Technique de l'Ingénieur*, J4800, 1-20.

**PARGA J.R., COCKE D.L., VALENZUELA J.L., GOMES J.A., KESMEZ M., IRWIN G., MORENO H. & WEIR M. (2005a).** Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. *Journal of Hazardous Materials*, B124, 247-254.

**PARGA J.R., COCKE D.L., VALVERDE V., GOMES J.A.G., KESMEZ M., MORENO H., WEIR M. & MENCER D. (2005b).** Characterization of electrocoagulation for removal of chromium and arsenic. *Chemical Engineering and Technology*, 28, 605-612.

**PEREIRA M.S.S, WINTER E., GUIMARÃES J.R., RATH S & FOSTIER A.H. (2007).** A simple voltammetric procedure for speciation and evaluation of As removal from water. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 137-141.

**PERSIN F. & RUMEAU M. (1989).** Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune de l'Eau*, 42, 45-56.

**PETRICK J.S., AYALA-FIERRO F., CULLEN W.R., CARTER D.E. & APOSHIAN H.V (2000).** Monomethylarsonous acid (MMA(III)) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 163, 203-207.

**PICARD T. (2000).** Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat d'Université – Laboratoire des Sciences de l'Eau et de l'Environnement, Université de Limoges.

**PIECH R., BAŚ B., NIEWIARA E. & KUBIAK W.W. (2007).** Determination of trace arsenic on hanging copper amalgam drop electrode. *Talanta*, 72, 762-767.

**PIECH R. & KUBIAK W.W. (2007).** Determination of trace arsenic with DDTC-Na by cathodic stripping voltammetry in presence of copper ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599, 59-64.

**PONGRATZ R. (1998).** Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *Science of the Total Environment*, 224, 133-141.

**PRETORIUS W.A., JOHANNES W.G. & LEMPert G.G. (1991).** Electrolytic iron flocculant production with a bipolar electrode in series arrangement. *Water SA*, 17, 133-138.

**PROFUMO A., MERLI D. & PESAVENTO M. (2005).** Voltammetric determination of inorganic As(III) and total inorganic As in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 539, 245-250.

**PYELL U., DWORSCHAK A., NITSCHKE F. & NEIDHART B. (1999).** Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, 495-498.

**RAESSLER M., MICHALKE B., SCHULTE-HOSTEDE S. & KETTRUP A. (2000).** Long-term monitoring of arsenic and selenium species in contaminated groundwaters by HPLC and HG-AAS. *Science of The Total Environment*, 258, 171-181.

**RAHMAN M.M., SENGUPTA M.K., AHAMED S., CHOWDHURY U.K., LODH D., HOSSAIN A., DAS B., ROY N., SAHA K.C., PALIT S.K. & CHAKRABORTI D. (2005).** Arsenic contamination of groundwaters and its health impact on residents in a village in West Bengal, India. *Bulletin of the World Health Organization*, 83, 49-57.

**RASUL S.B., MUNIR A.K.M, HOSSAIN Z.A., KHAN A.H., ALAUDDIN M. & HUSSAM A. (2002).** Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh. *Talanta*, 58, 33-43.

**RATNAWEERA H., HILLER N. & BUNSE U. (1999).** Comparison of the coagulation behaviour of different Norwegian aquatic NOM sources. *Environment International*, 25, 347-355.

**RAVEN K.P., JAIN A. & LOEPPERT R.H. (1998).** Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environment Science and Technology*, 32, 344-349.

**REDMAN A.D., MACALADY D.L. & AHMANN D. (2002).** Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*, 36, 2889-2896.

**RICE J.A. & McCARTHY P. (1991).** Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 17, 635-648.

**RITTER K., AIKEN G.R., RANVILLE J.F., BAUER M. & MACALADY D. (2006).** Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter – Suspended Fe(III). *Environmental Science and Technology*, 40, 5380-5387.

**ROBERTS L.C., HUG S.J., RUETTIMANN T., BILLAH M., KHAN A.W., RAHMAN M.T. (2004).** Arsenic removal with Iron(II) and Iron(III) in waters with high silicate and phosphate concentrations. *Environmental Science and Technology*, 38, 307-315.

**ROBINSON G.R., LARKINS Jr.P., BOUGHTON C.J., REED B.W. & SIBRELL P.L. (2007).** Assessment of contamination from arsenical pesticide use on orchards in the Great Valley region, Virginia and West Virginia, USA. *Journal of Environmental Quality*, 36, 654-663.

**ROSSINI M., GARCIA GARRIDO J. & GALLUZZO M. (1999).** Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, 33, 1817-1826.

**ROUSSEL C., BRIL H. & FERNANDEZ A. (2000).** Arsenic speciation: involvement in evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29, 182-188.

**RUBACH S. & SAUR I.F. (1997).** Onshore testing of produced water by electroflocculation. *Filtration Separation*, 34, 877-882.

**SAADA A., BREEZE D., CROUZET C., CORNU S. & BARANGER P. (2003).** Adsorption of arsenic(V) on kaolinite and on kaolinite-humic acid complexes – Role of humic acid nitrogen groups. *Chemosphere*, 51, 757-763.

**SAMANTA G. & CLIFFORD D.A. (2005).** Preservation of inorganic arsenic species in groundwater. *Environmental Science and Technology*, 39, 8877-8882.

**SATO Y., KANG M., KAMEI T. & MAGARA Y. (2002).** Performance of nanofiltration for arsenic removal. *Water Research*, 36, 3371-3377.

**SCHNITZER M. & KHAN S.U. (1972).** In: *Humic substances in the environment*. Dekker, New York.

**SCOTT K.N., GREEN J.F., DO H.D. & McLEAN S. (1995).** Arsenic removal by coagulation. *Journal of American Water Works Association*, 87, 114-126.

**SHARP E.L., PARSONS S.A. & JEFFERSON B. (2006a).** Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A*, 286, 104-111.

**SHARP E.L., PARSONS S.A. & JEFFERSON B. (2006b).** Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Science of the Total Environment*, 363, 183-194.

**SHARP E.L., JAVIS P., PARSONS S.A. & JEFFERSON B. (2006c).** The impact of zeta potential on the physical properties of Ferric-NOM flocs. *Environmental Science and Technology*, 40, 3934-3940.

**SHARP E.L., PARSONS S.A. & JEFFERSON B. (2006d).** The impact of seasonal variations in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts. *Environmental Pollution*, 140, 436-443.

**SHARPLESS C.M. & LINDEN K.G. (2001).** UV photolysis of nitrate: effects of natural organic matter and dissolved inorganic carbon and implications for UV water disinfection. *Environmental Science and Technology*, 35, 2949-2955.

**SIÉLIÉCHI J.M., LARTIGES B.S., KAYEM G.J., HUPONT S., FROCHOT C., THIEME J., GHANBAJA J., D'ESPIROSE DE LA CAILLERIE J.B., BARRÈS O., KAMGA R., LEVITZ P. & MICHOT L.J. (2008).** Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride: Implications for drinking water treatment. *Water Research*, 42, 2111-2123.

**SINGH T.S. & PANT K.K. (2004).** Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 36, 139-147.

**SMEDLEY P.L. & KINNIBURGH D.G. (2002).** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.

**SMITH R.M., DAVISON W. & HAMILTON-TAYLOR J. (2002).** Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water Research*, 36, 1286-1296.

**SNOW E.T., SYKORA P., DURHAM T.R. & KLEIN C.B. (2005).** Arsenic, mode of action at biologically plausible low doses: What are the implications for low dose cancer risk? *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207, S557-S564.

**SONG S., LOPEZ-VALDIVIESO A., HERNANDEZ-CAMPOS D.J., PENG C., MONROY-FERNANDEZ M.G. & RAZO-SOTO I. (2006).** Arsenic removal from high-arsenic water by enhanced coagulation with ferric ions and coarse calcite. *Water Research*, 40, 364-372.

**SONG Y. & SWAIN G.M. (2007a).** Development of a method for total inorganic arsenic analysis using anodic stripping voltammetry and a Au-coated, diamond thin-film electrode. *Analytical Chemistry*, 79, 2412-2420.

**SONG Y. & SWAIN G.M. (2007b).** Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 593, 7-12.

**STACHOWICZ M., HIEMSTRA T. & VAN RIEMSDIJK W.H. (2008).** Multi-competitive interaction of As(III) and As(V) oxyanions with  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 400-414.

**STYBLO M., DEL RAZO L.M., VEGA L., GERMOLEC D.R., LECLUYSE E.L., HAMILTON G.A., REED W., WANG C., CULLEN W.R. & THOMAS D.J. (2000).** Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology*, 74, 289-299.

**SU T., GUAN X., GU G. & WANG J. (2008).** Adsorption characteristics of As(V), Se(IV), and V(V) onto activated alumina: Effects of pH, surface loadings, and ionic strength. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 247-353.

**SUN Y.C., MIERZWA J. & YANG M.H. (1997).** New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetry determination of arsenic (III and V) in seawater. *Talanta*, 44, 1379-1387.

**ŠVANCARA I., VYTRÁS K., BOBROWSKI A. & KALCHER K. (2002).** Determination of arsenic at a gold-plated carbon paste electrode using constant current stripping analysis. *Talanta*, 58, 45-55.

**UDDIN M.T., MOZUMDER M.S.I., ISLAM M.A., DEOWAN S.A. & HOINKIS (2007).** Nanofiltration membrane process for the removal of arsenic from drinking water. *Chemical Engineering Technology*, 30, 1248-1254.

**URASE T., OH J.I. & YAMAMOTO K. (1998).** Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration. *Desalination*, 117, 11-18.

**US-EPA (2000).** Arsenic occurrence in public drinking water supplies. Rapport N° EPA-815-R-00-023. Washington, D.C. 20460. <http://epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/occurrence.pdf>

**US-EPA (2003).** Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems. Rapport N°EPA-816R-03-014, Cincinnati, Ohio-Office of Water (4606M). [http://epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/handbook\\_arsenic\\_treatment\\_tech.pdf](http://epa.gov/ogwdw/arsenic/pdfs/handbook_arsenic_treatment_tech.pdf).

**VEGA L., STYBLO M., PATTERSON R., CULLEN W.R., WANG G., GERMOLEC D. (2001).** Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine in normal human epidermal keratinocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 172, 225-232.

**VIK E.A., CARLSON D.A., EIKUM A.S. & GJESSING E.T. (1984).** Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 18, 1355-1360.

**VILLAESCUSA I. & BOLLINGER J.C. (2008).** Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 7, 307-323.

**VRIJENHOEK E.M. & WAYPA J.J. (2000).** Arsenic removal from drinking water by a “loose” nanofiltration membrane. *Desalination*, 130, 265-277.

**WALKER M., SEILER R.L. & MEINERT M. (2008).** Effectiveness of household reverse-osmosis systems in a Western U.S. region with high arsenic in groundwater. *Science of the Total Environment*, 389, 245-252.

**WANG G.S., KANG S.F., YANG H.J., PAI S.Y., CHEN H.W. (2002).** Removal of dissolved natural organic matter from source water with alum coagulation. *Environmental Technology*, 23, 1415-1423.

**WANG S. & MULLIGAN C.N. (2006).** Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behaviour and distribution. *Science of the Total Environment*, 366, 701-721.

**WARWICK P., INAM E. & EVANS N. (2005).** Arsenic's interaction with humic acid. *Environmental Chemistry*, 2, 119-124.

**WELTE B. & MONTIEL A. (2004).** Traitements d'élimination de l'arsenic, du selenium et de l'antimoine. Journées d'échanges "L'arsenic dans l'environnement et ses impacts", BRGM, Orléans..

**WELZ B. & SCHUBERT-JACOBS M. (1986).** Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry: Part 4. Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1, 23-27.

**WHO (2001).** Arsenic and Arsenic Compounds, Environmental Health Criteria, No.224. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>.

**WICKRAMASINGHE S.R., HAN B., ZIMBRON J., SHEN Z. & KARIM M.N. (2004).** Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of groundwaters from the United States and Bangladesh. *Desalination*, 169, 231-244.

**WILKIE J.A. & HERING J.G. (1996).** Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A*, 40, 293-305.

**WU Y., MA X., FENG M. & LIU M. (2008).** Behavior of chromium and arsenic on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 380-384.

**XIA S., DONG B., ZHANG Q., XU B., GAO N. & CAUSSERANDA C. (2007).** Study of arsenic removal by nanofiltration and its application in China. *Desalination*, 204, 274-279.

**XU H., ALLARD B. & GRIMWALL A. (1988).** Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air and Soil Pollution*, 40, 293-305.

**YAN M., WANG D., NI J., QU J., CHOW C.W.K. & LIU H. (2008).** Mechanism of natural organic matter removal by polyaluminum chloride: Effect of coagulant particle size and hydrolysis kinetics. *Water Research*, 42, 3361-3370.

**YANG C.Y., CHANG C.C., TSAI S.S., CHUANG H.Y., HO C.K. & WU T.N. (2003).** Arsenic in drinking water and adverse pregnancy outcome in an arseniasis-endemic area in northeastern Taiwan. *Environmental Research*, 91, 29-34.

**YILDIZ Y.Ş., KOPARAL A.S., İRDEMEZ Ş. & KESKINLER B. (2007).** Electrocoagulation of synthetically prepared waters containing high concentration of NOM using iron cast electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B139, 373-380.

**ZAHIRUDDIN K. & LEON T.T. (2008).** Optimizing coagulation process for a low turbidity, low temperature water. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 7, 2599-2610.

**ZUO Q., CHEN X., LI W. & CHEN G. (2008).** Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 159, 452-457.

## **ANNEXES**

---



## Annexe 1 : Liste des réactifs utilisés

Les réactifs utilisés sont des produits certifiés de qualité pour analyse et utilisés sans purification ultérieure. Ils présentent des pourcentages massiques en arsenic les plus faibles possibles. Toutes les solutions sont préparées dans de l'eau ultrapure (système Milli-Q : résistivité 18,2 M $\Omega$ .cm, COT < 4  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>) et sont stockées à 4°C. La verrerie et les flacons en polyéthylène utilisés pour la préparation des solutions, le stockage et l'analyse des échantillons sont lavés au savon, rincés à l'eau ultrapure puis décontaminés par conservation dans HNO<sub>3</sub> 10 % (v/v) pendant au moins 48 h et enfin rincés à l'eau ultrapure.

**Tableau 53 : Liste des réactifs utilisés au cours de l'étude**

Réactifs	Qualité	Fournisseur	Pourcentage massique en As et en Fe
Sodium (méta) arsénite NaAsO <sub>2</sub>	≥ 99 %	Fluka	-
Hydrogéoarséniate de sodium Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	≥ 98,5 %	Fluka	Fe ≤ 0,0005 %
Acides humiques, sel de sodium	-	Aldrich	-
<b>Dosage de l'As(III) par SW-CSV</b>			
HCl concentré ≥ 32 %	pour analyse d'As	Fluka	As ≤ 0,0000005 % Fe ≤ 0,00002 %
Chlorure de cuivre dihydraté CuCl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O dans 0,1 % HCl (v/v)	≥ 99 %	Merck	As ≤ 0,0001 % Fe ≤ 0,001 %
Sel de Mohr Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Fluka	Fe <sup>3+</sup> ≤ 0,02 %
Chlorure ferrique hexahydraté FeCl <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Riedel- deHaën	As ≤ 0,0005 % Fe <sup>2+</sup> ≤ 0,005 %
<b>Préparation de l'eau reconstituée</b>			
Nitrate de calcium tétrahydraté Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 4 H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Riedel-de Haën	Fe ≤ 0,0005 %
Chlorure de magnésium hexahydraté MgCl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	≥ 99 %	Riedel-de Haën	Fe ≤ 0,0005 %
Hydrogénocarbonate de sodium KHCO <sub>3</sub>	≥ 99,7 %	Fluka	Fe ≤ 0,0005 %
Métasilicate de sodium pentahydraté Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	≥ 97 %	Fluka	-
<b>Dosage de l'As(III) par HG-AAS</b>			
Acide citrique C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	≥ 99,5 %	Fluka	As ≤ 0,00001 % Fe ≤ 0,0005 %
Tétraborohydrure de sodium NaBH <sub>4</sub> dans NaOH 0,2 % (m/m)	≥ 96 %	Merck	As ≤ 0,001 % Fe ≤ 0,005 %

NaOH	≥ 98 %	Prolabo	Fe ≤ 0,0005 %
Dosage de l'As <sub>Total</sub> par GF-AAS			
Nitrate de palladium Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥ 99 %	Fluka	-
Nitrate de magnésium Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	≥ 99 %	Fluka	-
Dosage de Fe(II) et Fe <sub>Total</sub>			
Hydrochlorure d'ortho- phénathroline monohydraté nC <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	≥ 99,5 %	Riedel-de Haën	-
Chlorhydrate d'hydroxylamine NH <sub>2</sub> OH, HCl	≥ 99 %	Fluka	Fe ≤ 0,0005 %
Acide acétique CH <sub>3</sub> COOH	≥ 99 %	Fluka	As ≤ 0,00000005 % Fe ≤ 0,00000005 %
Acétate d'ammonium CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	≥ 99,995 %	Fluka	As ≤ 0,000001 % Fe ≤ 0,000005 %
Acide sulfurique H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98 %	Prolabo	-
Etude de la conservation des échantillons			
Acide phosphorique H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85 %	Prolabo	As ≤ 2 ppm Fe ≤ 1 ppm
Acide éthylène diamine tétraacétique, C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> CaN <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , aq	≥ 97 %	Fluka	-
Optimisation du procédé de coagulation floculation			
Kaolinite	100 %	Fluka	-
FeCl <sub>3</sub>	45 % d = 1,48	Riedel-de Haën	-
FeSO <sub>4</sub> , 7 H <sub>2</sub> O	-	Prolabo	Fe(III) ≤ 0,0200 % As ≤ 0,0002 %
Chlorure de sodium NaCl	≥ 99,95 %	Fluka	As ≤ 0,00001 % Fe ≤ 0,0001 %

## **Annexe 2 : Dosage du Carbone Organique Dissous**

La concentration en COD dans les échantillons est évaluée, après filtration sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ , à l'aide d'un analyseur de carbone organique de marque DOHRMANN modèle Phoenix 8000 utilisant un système d'oxydation chimique par voie humide. Après acidification de l'échantillon par l'acide phosphorique, le carbone minéral est éliminé sous forme de  $\text{CO}_2$  par bullage d'azote. Le persulfate de sodium est ensuite introduit dans l'échantillon et cet oxydant réagit rapidement avec le carbone organique de l'échantillon à  $100^\circ\text{C}$  pour former du  $\text{CO}_2$ . A ce stade, l'exposition de l'échantillon aux radiations UV permet de catalyser l'oxydation par le persulfate. Le dioxyde de carbone formé est alors à nouveau purgé de la solution par l'azote et détecté par infrarouge. La quantité de  $\text{CO}_2$  est proportionnelle à la masse de carbone contenue dans l'échantillon et le seuil de détection de la méthode est estimé à  $0,2 \text{ mg C.L}^{-1}$ . Selon Aiken (1992), l'efficacité de l'analyse dépend considérablement de la composition de l'échantillon et l'utilisation de l'oxydation par voie chimique est préconisée pour les applications nécessitant une grande sensibilité comme les eaux de consommation et les eaux naturelles (Hedges, 1993).



### **Annexe 3 : Dosage du Fe(II) et du Fe<sub>Total</sub>**

Le dosage du fer total par spectrométrie d'absorption atomique four ne donne pas de résultats satisfaisants en raison d'un important « effet de mémoire », d'un bruit de fond considérable et par conséquent d'une mauvaise reproductibilité dans les résultats. Le dosage du fer résiduel est par conséquent réalisé par la méthode spectrométrique à la phénanthroline-1,10 selon la norme française T 90-017. Cette norme s'applique à des échantillons d'eaux dont les concentrations en fer sont comprises entre 0,01 et 5 mg.L<sup>-1</sup>.

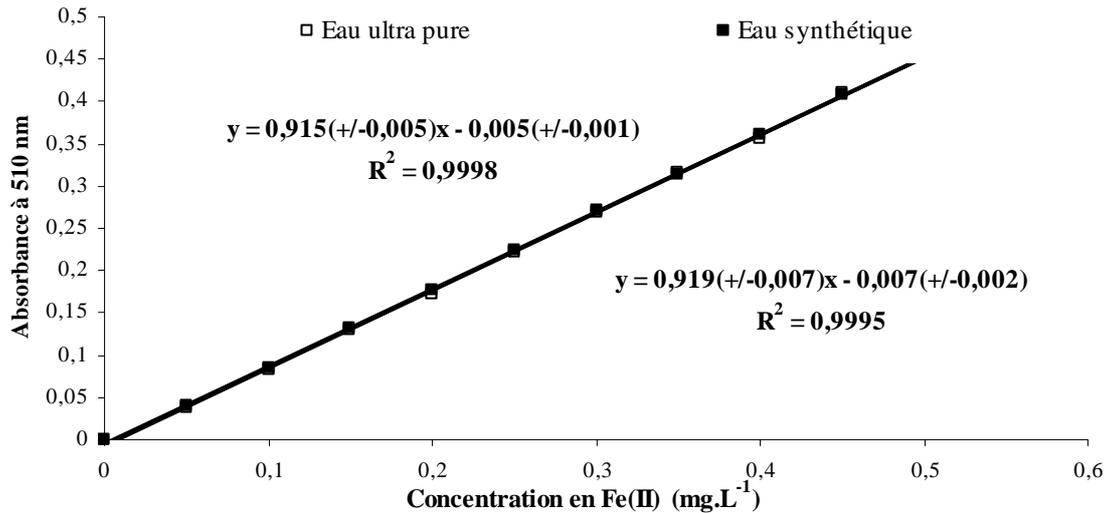
#### ➤ **Principe de la méthode et appareillage utilisé**

Le principe de la méthode repose sur la formation d'un complexe rouge-orangé, en milieu tamponné (pH ≈ 4,5), entre le Fe(II) et la phénanthroline-1,10 puis sur la mesure spectrométrique de l'absorbance du complexe formé à la longueur d'onde  $\lambda = 510$  nm. Elle présente l'avantage de permettre la quantification du Fe(II) et du Fe<sub>total</sub>, après réduction du Fe(III) en Fe(II) par le chlorhydrate d'hydroxylamine.

La mesure de l'absorbance est réalisée dans des cuves en quartz de trajet optique 1 cm ou 5 cm suivant la concentration en fer résiduel à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700. Le système optique est de configuration « double faisceau – double détecteur ». Des essais dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée ont mis en évidence une très bonne linéarité des résultats jusqu'à des concentrations en Fe(II) et Fe<sub>total</sub> de 5 mg.L<sup>-1</sup>.

#### ➤ **Etude des interférences sur le dosage du Fe(II)**

Une étude des interférences dues à la présence d'As(V), de Fe(III) et de matière organique sur le dosage du Fe(II) a été réalisée. Une comparaison des droites d'étalonnage dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée permet également d'évaluer l'influence des cations et anions sur le dosage. Un écart de moins de 1 % est obtenu entre les pentes des deux gammes d'étalonnage réalisées dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée (Figure 80). Ceci est explicable par une faible minéralisation de l'eau. Par la suite, la gamme d'étalonnage conservée sera celle obtenue avec l'eau reconstituée.



**Figure 80 : Comparaison des gammes d'étalonnage du fer ferreux dissous dans l'eau ultrapure et dans l'eau reconstituée (cuve en quartz de 5 cm).**

L'évolution de l'absorbance du complexe Fe(II)-phénanthroline en présence de concentrations croissantes en COD, pour des concentrations en Fe(II) de 100 et 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , met en évidence une influence du COD sur le dosage (Figure 81). Il est donc nécessaire de corriger cette valeur d'absorbance mesurée en fonction de la teneur en COD selon la relation (Brizard, 2001):

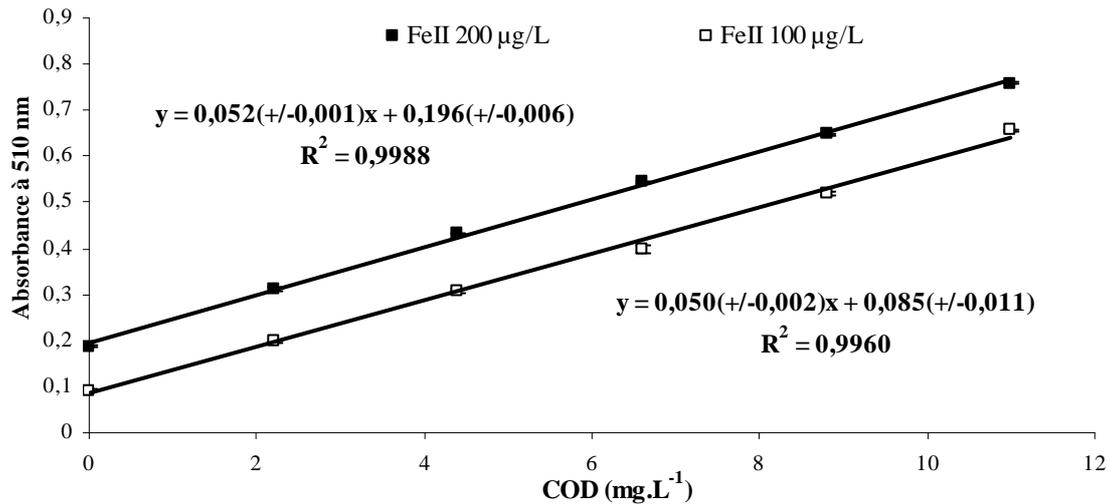
$$A_c = A_m - a \times C$$

Avec,  $A_c$  : Absorbance corrigée

$A_m$  : Absorbance mesurée

$C$  : Concentration en COD dans l'échantillon ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$a$  : Coefficient d'absorption des substances humiques prises en compte de façon globale ( $5,1 \cdot 10^{-2}$  par mg de COD, résultat obtenu par le tracé de pente entre absorbance à 510 nm et concentration en COD suite à de nombreux essais)



**Figure 81 : Evolution de l'absorbance du complexe Fe(II)-phénanthroline en présence de COD (cuve en quartz de 5 cm).**

Les résultats obtenus lors du suivi de l'évolution de l'absorbance du complexe Fe(II)-phénanthroline en présence de concentrations croissantes en As(III) et As(V) ne mettent en évidence aucune interférence. Les valeurs d'absorbance sont égales à la valeur initiale, à  $\pm 5$  % près.

La présence de Fe(III) dans les échantillons n'interfère pas sur la détermination du Fe(II) pour  $200 \leq \text{Fe(II)} (\mu\text{g.L}^{-1}) \leq 500$  et  $\text{Fe(III)} \leq 500 \mu\text{g.L}^{-1}$ . La valeur de l'absorbance est égale à la valeur obtenue en absence de Fe(III), à  $\pm 5$  % près.

Ainsi, lors du dosage du Fe(II) et du Fe<sub>total</sub> par la méthode spectrométrique à la phénanthroline-1,10, la seule interférence notable est celle liée à la présence de matière organique dans les échantillons. Lors de la présence de MO, les résultats d'absorbance seront donc corrigés selon la relation présentée ci-dessus.



## Annexe 4 : Dosage de l'As<sub>Total</sub>

Le dosage de l'As<sub>total</sub> dans les échantillons est réalisé par Spectrométrie d'Absorption Atomique en Four Graphite (GF-AAS) selon la méthode optimisée par Michon *et al.* (2007). Cette méthode permet de combiner faible coût, simplicité de mise en œuvre et surtout faible limite de détection, grâce à l'utilisation d'une lampe à cathode creuse à haute intensité « boostée » et d'un programme thermique adapté permettant de diminuer le bruit de fond. Cette méthode présente également l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de séparation ou de préconcentration, indispensable dans d'autres cas pour abaisser la limite de détection.

### ➤ Appareillage utilisé et conditions opératoires optimisées

Les mesures d'As<sub>total</sub> sont réalisées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique Varian SpectrAA 880Z équipé d'un four graphite GTA 100Z et d'une correction Zeeman du bruit de fond ; un passeur d'échantillons (Varian, modèle 31-972) est également raccordé au niveau du four graphite de manière à automatiser les analyses. La lampe à cathode creuse haute intensité, « UltraAA-Lamp » combinée à un module externe permet d'appliquer une seconde décharge à l'intérieur de la lampe et d'augmenter l'intensité de l'émission. Les tubes (Varian) et la plate-forme (Varian) utilisés sont en carbone pyrolytique. Un volume de 21 µL incluant 5 µL de modificateur est injecté, et les mesures sont réalisées en triplicats. L'interprétation des résultats est basée sur les valeurs d'absorbance, les dosages étant réalisés, comme pour la détermination de l'As(III), par la méthode des ajouts dosés et non par le tracé d'une droite d'étalonnage.

Les conditions spectroscopiques optimisées par Michon *et al.* (2007) sont présentées Tableau 54.

**Tableau 54 : Conditions spectroscopiques optimisées par Michon *et al.* (2007) pour le dosage de l'As<sub>Total</sub> par GF-AAS avec utilisation d'une lampe à cathode creuse haute intensité (UltraAA-Lamp®)**

Conditions spectroscopiques optimisées	
Intensité aux bornes de la lampe	10 mA
Longueur d'onde	193,7 nm
Epaisseur de la fente	0,2 nm

Les conditions d'analyse optimisées (programme thermique et modificateur chimique) permettent l'atomisation à la même température de l'As(III) et de l'As(V). Le modificateur chimique retenu est un mélange à base de palladium et de magnésium, pour un ratio Pd/Mg de

1/5 en masse, avec des concentrations en palladium et en magnésium respectivement de 2 et 10 g.L<sup>-1</sup>. Le programme électrothermique utilisé pour la détermination de l'As<sub>Total</sub> est présenté Tableau 55.

**Tableau 55 : Programme électrothermique utilisé et optimisé par Michon *et al.* (2007) pour le dosage de l'As<sub>Total</sub> par GF-AAS.**

Etape	Température (°C)	Rampe (s)	Durée (s)	Débit d'argon (L.min-1)
Séchage 1	140	5,0	30,0	3,0
Séchage 2	180	5,0	35,0	30,0
Dissociation 1	1178	10,0	20,0	3,0
Dissociation 2	1178	1,0	0,0	0,0
Atomisation	2395	0,8	2,7	0,0
Nettoyage	2600	1,0	1,0	3,0

Cette méthode optimisée permet la quantification de l'As<sub>total</sub> dans des échantillons d'eaux reconstituées ou naturelles avec une limite de détection de 0,26 µg.L<sup>-1</sup>. La répétabilité des mesures est de ± 3,5 %.



## RESUME

---

Ce travail de recherche s'inscrit dans la problématique de la contamination des eaux naturelles en arsenic et fait suite à la directive européenne 98/83/EC relative à la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Cette directive, transcrite en droit français par le décret n°2001-1220 et mise en application depuis décembre 2003 en France, fixe la concentration maximale admissible en arsenic total dans l'eau après traitement à  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette norme impose donc d'adapter les méthodes de dosage de manière à accroître leur sensibilité mais aussi d'optimiser les procédés d'élimination et de développer des procédés innovants.

Deux méthodes analytiques ont donc été optimisées pour le dosage de l'As(III) dans les conditions de l'étude de manière à pouvoir allier précision et rapidité : une méthode par polarographie à redissolution cathodique à impulsions carrées (SW-CSV) et une méthode par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures (HG-AAS). Une étude systématique et rigoureuse des interférences dues aux espèces organiques et minérales a mis en évidence la nécessité d'utiliser chaque méthode de dosage dans des conditions bien particulières de matrice et de concentration en arsenic.

Les procédés de coagulation à l'aide de sels de fer et d'électrocoagulation à l'aide d'électrodes en fer ont alors été optimisés et comparés pour l'élimination de l'arsenic. L'objectif est d'éviter une étape préalable d'oxydation de l'As(III) en As(V), généralement conseillée dans la littérature et à l'origine de la formation de sous-produits présentant un risque sanitaire en présence de matière organique. En coagulation floculation, une dose de coagulant de  $18 \text{ mg.L}^{-1}$  et un pH de coagulation supérieur à 6,4 permettent de respecter les normes de potabilisation en As(III), turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$ . En électrocoagulation, l'oxydation de l'As(III) en As(V) au sein du réacteur diminue de moitié la dose de traitement nécessaire pour éliminer l'As(III). Cependant, ce procédé génère des résiduels en turbidité et  $\text{Fe}_{\text{Total}}$  plus élevés que le procédé de coagulation floculation en raison de la moins bonne déstabilisation de la suspension colloïdale due à l'espèce coagulante générée ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Une étude plus spécifique par le biais d'essais d'adsorption de l'arsenic sur des floes préformés ou encore de comparaison des mécanismes mis en jeu dans la coagulation floculation avec des sels ferreux ou ferriques a permis de mettre en évidence les mécanismes prédominants responsables de l'élimination de l'As(III) et de l'As(V). L'As(V) est donc principalement éliminé au cours de réactions d'adsorption contrairement à l'As(III) qui est préférentiellement éliminé au cours de réactions de précipitation et coprécipitation. La présence de matière organique, de part sa charge de surface négative nécessitant d'augmenter la dose de coagulant pour déstabiliser la suspension colloïdale, influence négativement l'élimination de l'As(V) par adsorption.

Les deux procédés ont alors été appliqués pour l'élimination de l'arsenic d'eaux naturelles prélevées dans la Région Limousin et présentant des caractéristiques différentes. Le but est de comparer l'efficacité des deux traitements pour une application éventuelle dans une étape de production d'eau potable. Les résultats mettent en évidence la capacité des deux procédés de traitement à totalement éliminer l'arsenic.

## MOTS CLES

---

Arsenic, polarographie, absorption atomique, coagulation floculation, électrocoagulation, fer, matière organique, eaux naturelles.