

# ADSORPTION DE L'ARSENIC (III) SUR UN RÉSIDU NATUREL LIGNO-CELLULOSIQUE VALORISÉ EN CHARBON ACTIF - EXEMPLE DES NOYAUX DE DATTES

Mounir Ziati, Sabir Hazourli, Sana Nouacer, Fatma Zohra Khelaifia, Nesrine Nait Merzoug

Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels,  
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Badji-Mokhtar, B.P.12, Annaba  
23000, Algérie  
ziatimou@yahoo.fr

(Received 1 February 2011 - Accepted 28 October 2011)

## RÉSUMÉ

*L'objectif de cette étude est l'élimination de l'arsenic (III) contenu dans une eau, par adsorption sur du charbon activé, préparé à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique en l'occurrence « les noyaux de dattes ». L'efficacité de l'adsorption a été évaluée pour la matière première carbonisée à 600°C et après activation à 900°C. Les résultats des essais d'adsorption, ont donné une capacité d'adsorption de l'ordre de 21mg/g pour la matière activée tandis que celle de la matière carbonisée n'atteint guère les 2mg/g. Les conditions opératoires satisfaisantes sont réalisées à pH avoisinant la neutralité et une température ambiante de 20°C. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans la littérature mais pour d'autres biosorbants. L'adsorption optimale de l'arsenic (III) suit les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption est lente, du second ordre, avec une valeur de constante d'adsorption  $k_{ads}$  égale à  $1,16.10^{-2} h^{-1}$ .*

**Mots-clés:** noyaux de dattes, charbon actif, biosorbant, adsorption, arsenic

## ABSTRACT

*The objective of this study, is the removal of arsenic (III) from contaminated water, by adsorption on activated carbon, prepared from a lignocellulosic natural waste in fact "the dates stones". The effectiveness of adsorption was evaluated for the carbonized raw material at 600°C and after its activation at 900°C. Results of the adsorption capacity tests were found to be 21mg/g for the activated carbon and barely 2mg/g before activation. The satisfactory operating conditions are carried out with pH bordering neutrality and an ambient temperature of 20°C. This result is similar to that found in the literature but for other biosorbents. The optimal adsorption of arsenic (III) follows the Langmuir and Freundlich models. The kinetics of adsorption is slow, of the second order, with a value of adsorption constant  $k_{ads}$  equal to  $1,16.10^{-2} h^{-1}$ .*

**Keywords:** dates stones, activated carbon, biosorbent, adsorption, arsenic

## INTRODUCTION

L'arsenic (III) est un métalloïde reconnu pour sa toxicité élevée pour beaucoup d'espèces végétales et animales y compris l'Homme. Etant donné sa présence dans les eaux naturelles souterraines ou superficielles (WHO, 2001), sa recherche puis son élimination par un traitement approprié, devient une nécessité. L'intérêt de trouver des méthodes non coûteuses, efficaces et d'application facile, comme l'adsorption sur des matériaux considérés comme déchets d'origine naturelle et valorisés, s'avère important dans le contexte environnemental actuel du développement durable. Pour le cas des résidus ligno-cellulosiques (noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, *etc...*), les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs (Kobyta *et al.*, 2005, Calero *et al.*, 2009). Ces charbons sont utilisés à leur tour dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz *etc...* (Derbyshire *et al.*, 2001). Dans ce travail et en vue de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, on a utilisé comme précurseur les noyaux de dattes provenant d'une usine de pâtes à dattes du sud Algérien de la localité d'El-Oued. La matière première a été activée en suivant deux étapes successives : la première une carbonisation à 600°C pour obtenir une structure carbonée et la seconde une activation à 900°C pour donner une texture (surface et volume poreux) au charbon obtenu. Ce traitement thermique à 900°C a déjà été utilisé avec succès pour beaucoup de matériaux (Suhast *et al.*, 2007, Baccar *et al.*, 2009). La caractérisation physico-chimique du charbon actif préparé, et réalisée dans une étude précédente (Hazourli *et al.*, 2007), a montré qu'il possède des propriétés comparables à celles de nombreux charbons obtenus industriellement. Ce charbon sera utilisé pour tester son aptitude à fixer l'arsenic (III).

## MATÉRIELS ET MÉTHODES

### Matériels

Tous les composés chimiques utilisés sont de pureté analytique élevée (Sigma<sup>®</sup>-Aldrich, UK), et toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure avec une résistivité 18 MΩcm. L'ajustement du pH de certaines solutions est réalisé avec des solutions concentrées de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH. Le charbon actif obtenu à partir des noyaux de dattes, est séché à l'étuve à 105°C pendant 24h. Il est ensuite broyé et tamisé dans un broyeur-tamiseur (Mikro-Feinmühle-culatti L0458) pour ne retenir que la fraction comprise entre 0,5 et 2mm. Les solutions d'arsenic ont été préparées selon la méthode standard EPA (1997) en dissolvant l'oxyde d'arsenic (As<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Aldrich) dans 20% (v/v) d'hydroxyde de potassium, puis neutralisé à 20% (v/v) d'acide sulfurique en présence d'indicateur de neutralisation : la phénophtaléine.

### Charbon actif utilisé pour les essais d'adsorption de l'arsenic (III)

Les noyaux de dattes pris comme matière première, n'ont pas une structure carbonée ni une texture (surface spécifique, fonctions de surface, porosité *etc...*) qui les rendent capables d'adsorber un polluant quelconque. L'activation thermique et/ou chimique change d'une manière irréversible l'état de surface du matériau brut de manière à retenir, par adsorption, différentes substances organiques et inorganiques. Pour un polluant et un matériau donnés, plusieurs variantes d'activation peuvent être réalisées : thermique (choix de l'oxydant vapeur d'eau ou gaz carbonique) et/ou chimique (acides minéraux, oxydes de métaux) (Steenberg, 1944; Donnet *et al.*, 1962; Cunliffe & Williams, 1998). Dans cette étude, les grains de noyaux de dattes retenus après un broyage-tamissage (0,5 et 2mm) sont activés thermiquement par une pyrolyse directe à 900°C. La carbonisation à 600°C et l'activation

thermique à 900°C sont réalisées dans un four tubulaire (Cyl), sous courant de vapeur d'eau pendant une durée de 3h de temps de contact, pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou autres composés non carbonés. Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'acide chlorhydrique (10%) et à l'eau distillée, sous reflux, jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH. Ce protocole, utilisé par Anundo Polania (1986), a permis de nettoyer la microporosité d'un charbon actif à base de noix de coco. Avant d'entreprendre des applications en essais d'adsorption de l'arsenic (III), le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant, pendant au moins 8h. La caractérisation physico-chimique du charbon étudié, a été réalisée déjà dans une étude précédente (Hazourli *et al.*, 2007). Elle a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques : la surface spécifique BET, le volume poreux, le potentiel zêta, l'analyse élémentaire, les fonctions de surface ainsi qu'une microscopie électronique à balayage.

### Essais d'adsorption de l'arsenic (III)

Les essais d'adsorption ont été réalisés sur du charbon actif en poudre (fraction fine de 1mm). L'utilisation du charbon actif en poudre est préconisée par de nombreux auteurs; la surface spécifique du matériau étant augmentée, la capacité d'adsorption aussi (Mattson & Bmark, 1971). La déduction de la capacité de rétention de l'arsenic (III) sur le charbon actif étudié, a nécessité préalablement des optimisations classiques : la masse du charbon, le temps de contact, la température et le pH. Pour la mesure de cette capacité et d'une manière succincte, des masses variées de charbon, préalablement séchées, ont été mélangées à 50mL d'une solution de 50 mg/L d'arsenic (III) dans une série d'erlenmeyers de capacité 100mL. Après 24h d'agitation à température constante obtenue grâce à un bain marie (Memmert), les échantillons sont filtrés pour enfin mesurer l'arsenic (III) restant ou résiduel par volumétrie selon la méthode proposée par Winkler (2004). L'essai à blanc (erlenmeyer contenant 50mg/L d'arsenic (III) sans charbon) est conditionné de la même manière que les autres essais. Le calcul de la quantité de soluté adsorbée sur un charbon donné est obtenu par la méthode du reste :

$$Q = (C_0 - C_e) * V / 10^3 * m \quad (\text{mg/g}) \quad (1)$$

Où  $C_0$  : concentration initiale du soluté (mg/L) ;

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

$m$  : masse de l'adsorbant (g) ;

$V$  : volume de la solution (mL).

L'examen de l'isotherme de Langmuir (1916) et celui de Freundlich (1906) permettrait de constater si la rétention désirée a été atteinte et d'en déduire des données thermodynamiques importantes pour expliquer l'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon étudié. Les équations de modélisation de l'adsorption de Langmuir (2) et Freundlich (3), sous leur forme linéarisée, sont les suivantes :

$$1/Q_e = 1/Q_m + (1/bQ_m C_e) \quad (2)$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Justification de l'emploi du charbon actif préparé pour l'adsorption de l'arsenic (III)

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques d'un charbon, quel que soit le type d'activation thermique et/ou chimique réalisé, est nécessaire à la compréhension de beaucoup de phénomènes tels que l'adsorption, désorption, l'échange d'ions et autres (Cases *et al.*, 2000). La caractérisation physico-chimique du charbon préparé, a été réalisée déjà dans une étude précédente (Hazourli *et al.*, 2007). L'essentiel des résultats obtenus est présenté dans le Tableau 1. On peut remarquer que le charbon actif est constitué principalement de carbone et d'oxygène; d'autres hétéroéléments, comme l'azote, le soufre *etc...*, peuvent coexister selon la matière première utilisée (Mattson & Bmark, 1971). Le pH basique (7,9) était prévisible; étant donné que l'activation à 900°C favoriserait la formation de fonctions basiques à la surface du matériau (Epstein *et al.*, 1971; Hazourli *et al.*, 1994). Steenberg (1944) a activé des charbons de sucre et a montré que les groupes basiques de surface peuvent se former à partir de 700°C. Le taux d'humidité et de cendre ainsi que les paramètres de texture sur lesquels se basent les industriels en premier, à savoir la surface spécifique et la porosité, sont convenables pour une exploitation industrielle. Par exemple, pour la surface spécifique obtenue (750m<sup>2</sup>/g), elle est comparable à celles trouvées pour certains matériaux ligno-cellulosiques (Chang *et al.*, 2000; Guo & Lua, 2002; Suarez-Garcia *et al.*, 2002). Le potentiel zêta négatif des particules de charbon actif permettrait, une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de l'arsenic (III). L'analyse de l'état de surface du charbon a permis de constater l'existence de fonctions acides et basiques. Les oxydes de surface basiques sont importants, ceci est lié comme pour l'explication du pH obtenu, à la pyrolyse à 900°C qui provoquerait la formation de fonctions basiques. Cet effet de surface est connu depuis longtemps (Steenberg, 1944). Julien (1994) a constaté que ces fonctions de surface sont pratiquement éliminées d'un charbon actif à base de noix de coco pour une pyrolyse à partir de 600°C.

### Caractéristiques de l'adsorption de l'arsenic (III)

#### Résultat relatif à la cinétique d'adsorption de l'arsenic (III)

D'une manière générale, en vue de l'optimisation de l'adsorption (Mattson & Bmark, 1971; Baudu *et al.*, 2001), la recherche de la cinétique d'adsorption est un préalable nécessaire à la détermination du temps de contact ou d'équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Pour cette étude, la cinétique ou bien la quantité d'arsenic adsorbée par gramme de charbon en fonction du temps d'adsorption est représentée par la Figure 1 qui montre que le pseudo équilibre est atteint au bout de 18h de temps de contact à 20°C. L'allure de la courbe cinétique a mis en évidence deux parties : la première révèle une adsorption exponentielle au bout de 18h avec des taux d'adsorption de plus de 80% alors que la seconde partie est en plateau stationnaire avec des adsorptions plus lentes jusqu'à la saturation du charbon. Pour plus d'exactitude dans

le choix du temps d'équilibre, il a été décidé de mener toutes les expériences suivantes sur un temps plus long que le début de saturation soit 24h de temps de contact. Ce choix est en accord avec les résultats de travaux de certains auteurs (Chen *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2007; Lorenzen *et al.*, 1995).

TABLEAU 1

## Principales Caractéristiques Physico-Chimiques du Charbon Préparé

Paramètre	Charbon actif
C (%)	79,3
H (%)	4,2
O (%)	15,1
N (%)	1,4
pH	7,9
Taux d'humidité (%)	8,8
Taux de cendre (%)	5,1
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	750
Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	0,70
Potentiel zêta (mV)	-26,7
Total fonctions acides (még/g)	0,98
Fonction carboxylique	0,09
Fonction lactone	0,06
Fonction phénol	0,54
Fonction quinone	0,29
Total fonctions basiques (még/g)	0,77

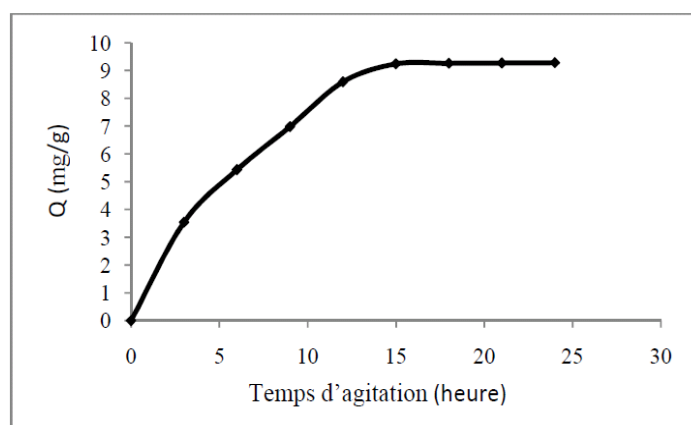


Figure 1. Cinétique d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon étudié.

L'application du modèle cinétique d'adsorption de Lagergren (1898) qui établit la quantité de produit restant par rapport à la quantité de produit adsorbé à l'équilibre n'a pas permis de déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $k_{ads}$  donnée par la relation (4) de pseudo-premier ordre étant donné la non linéarité des données expérimentales entre  $\ln(Q_e - Q_t)/Q_e$  et le temps.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_{ads} \cdot t \quad (4)$$

$Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g).

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$k_{ads}$  : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre ( $h^{-1}$ )

Par contre l'équation (5) de pseudo-second ordre, employée par différents auteurs (Wu *et al.*, 2001; Tseng *et al.*, 2003; Chiou & Li, 2002; Chang *et al.*, 2003; Hamadi *et al.*, 2001) a permis après son intégration (équation 6) et application aux conditions limites, d'obtenir une droite (Figure 2) qui a pour pente  $1/Q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_{ads} \cdot Q_e^2$ . La bonne corrélation des points expérimentaux ( $R^2=0,9778$ ) a justifié que la cinétique d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon activé est de second ordre avec une valeur de constante d'adsorption  $k_{ads}$  égale à  $1,16 \cdot 10^{-2} h^{-1}$ . Ceci implique que la réaction entre l'arsenic et le charbon actif est de nature à être contrôlée par la diffusion. Dans ce contexte, il est utile de rappeler que globalement le soluté contenu en solution est diffusé en première étape vers le film extérieur des particules adsorbantes; ensuite à l'intérieur du film vers les particules, en fin une dernière diffusion plus lente dans les particules ou diffusion intraparticulaire.

$$dQ/dt = k_{ads}(Q_e - Q)^2 \quad (5)$$

$$t/Q_t = (1/k_{ads} Q_e^2) + t/Q_e \quad (6)$$

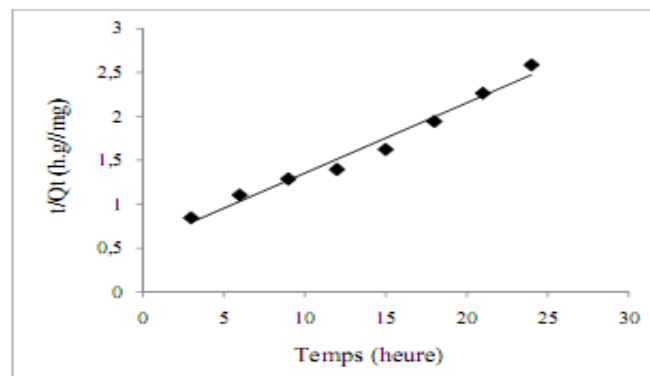


Figure 2. Détermination de la constante d'adsorption.

#### Équilibres d'adsorption et effet de la température

La mesure des concentrations résiduelles de l'arsenic (III) à différentes températures (20, 30 et 40°C) a permis d'établir les courbes des isothermes d'adsorption (Figure 3). À 20°C, la capacité maximale d'adsorption sur le charbon actif est de 21 mg/g contre une valeur inférieure à 2 mg/g dans le cas des noyaux de dattes pyrolysés à 600°C, d'où l'intérêt de l'activation thermique à 900°C. L'augmentation de la température des échantillons à 30 et 40°C, se traduit par une diminution de l'adsorption de l'arsenic (III) sur ce charbon actif. À 40°C, la capacité a été réduite d'environ la moitié par rapport à celle de 20°C. Avec

l'augmentation de la température, la stabilité des liaisons entre les sites actifs du charbon et l'arsenic diminuerait. Cet effet négatif de l'adsorption à température élevée, est rapporté par plusieurs auteurs sur des matériaux et polluants différents : par exemple, Bereket *et al.* (1997), dans l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur de la bentonite et Ayhan Demirbas (2008), dans l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des déchets agricoles. La linéarisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur ce charbon actif à différentes températures (20, 30 et 40°C) (application des équations (2 et 3) des modèles de Langmuir et Freundlich) a montré (Figures 4, 5), la possibilité d'application et la compatibilité de ces modèles aux données d'équilibre. Les constantes déduites de la linéarisation sont regroupées dans le Tableau 2. Les coefficients de corrélation supérieurs à 0,97 indiquent que les isothermes ainsi obtenus sont correctement décrits par les deux modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich. Les constantes d'adsorption à 20°C sont supérieures à celles des températures de 30 et 40°C. Cela reflète la plus grande force ou l'affinité existante entre le charbon et l'arsenic (III) à 20°C. L'effet exothermique de l'adsorption est confirmé par ces constantes.

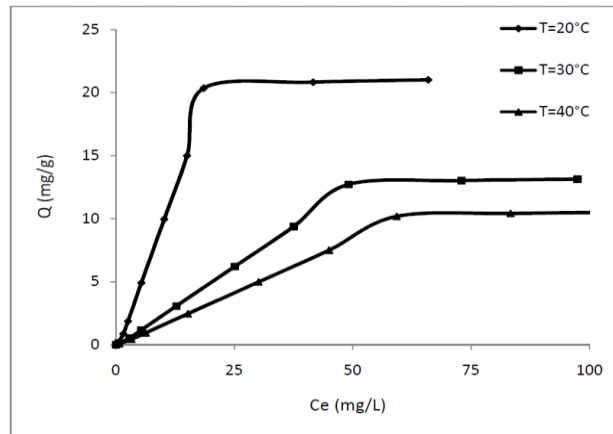


Figure 3. Isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur charbon activé thermiquement.

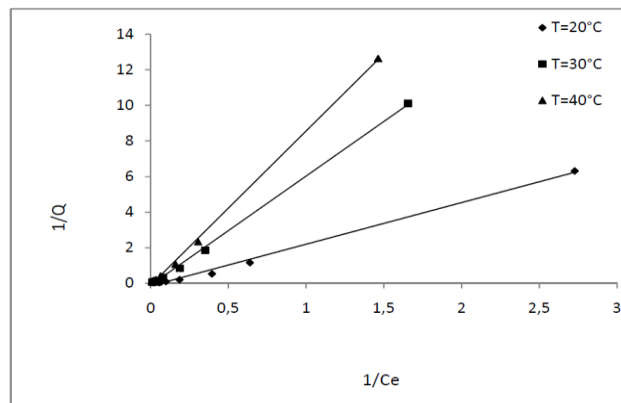
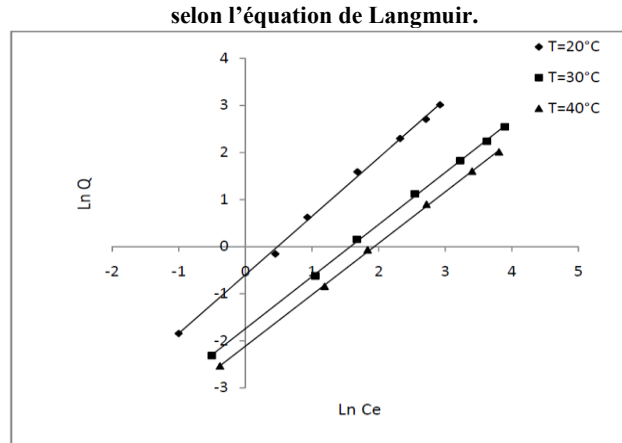


Figure 4. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'arsenic (III) sur charbon activé



**Figure 5. Modélisation des isothermes d’adsorption de l’arsenic (III) sur charbon activé selon l’équation de Freundlich.**

**TABLEAU 2**

**Déduction des Constantes d’Adsorption des Modèles Étudiés**

Modèle d’adsorption	Paramètres	Température (°C)		
		20	30	40
Langmuir	<b>Qm (mg/g)</b>	20,34	12,85	9,90
	<b>b</b>	0,062	0,017	0,013
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,998	0,999
Freundlich	<b>1/n</b>	1,242	1,106	1,092
	<b>K<sub>f</sub></b>	0,550	0,175	0,121
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	0,999	0,999

*Grandeurs thermodynamiques de l’équilibre d’adsorption*

Une élévation de la température a entraîné une diminution de la capacité d’adsorption de l’arsenic (III) pour le charbon actif étudié. Ce phénomène exothermique de l’adsorption, peut se justifier aussi par les grandeurs thermodynamiques classiques, d’enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), d’entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et d’énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ). Ces grandeurs peuvent être déterminées par les équations (7 et 8) (Al-Ghouti *et al.*, 2005) :

$$\ln (K_2/T) = [\ln (K_B / h_p) + \Delta S^\circ/R] - (\Delta H^\circ/R)(1/T) \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (8)$$

Où  $K_2$  : constante de vitesse apparente du second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) ;

T : température (K) ;

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

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

$\Delta S^\circ$  : variation d’entropie (J) ;

$\Delta H^\circ$  : variation d’enthalpie (J) ;

$\Delta G^\circ$  : variation d’énergie libre (J) ;



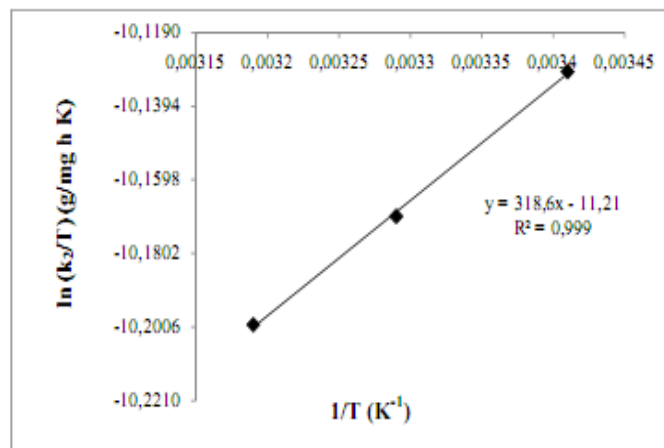
R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln(K_2/T)$  en fonction de  $1/T$  (Figure 6). Les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  (Tableau 3), montrent que la réaction d'adsorption est exothermique et que durant l'adsorption, le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface solide/solution. Les énergies libres,  $\Delta G^\circ$ , sont positives, ce qui montre que le processus d'adsorption de l'arsenic (III) sur le charbon actif étudié, est non spontané ce qui supposerait une adsorption chimique.

**TABLEAU 3**

**Détermination des Paramètres Thermodynamiques**

Température (°C)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)
20			82,54
30	-2,91	-0,3	85,46
40			88,36



**Figure 6. Détermination des paramètres thermodynamiques.**

*Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III)*

Il est connu que le pH d'une solution joue un rôle important dans la spéciation des métaux car c'est la forme du métal à pH donné qui détermine sa mobilité, sa solubilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Pour l'arsenic (III), si l'on consultait les données des diagrammes classiques de stabilité et de spéciation, on remarquerait qu'il est stable à pH 0-9 et que les formes ou espèces prédominantes sont :  $H_3AsO_3$  non chargé à pH < 7 ;  $H_2AsO_3^-$  à pH = 11 et  $HAsO_3^{2-}$  à pH >12. Pour l'adsorption, certains travaux sur des matériaux à base de carbone et de fer, ont montré que l'arsenic (III) s'adsorbait mieux à pH (6 < pH < 8) (Mohan & Pittman, 2007; Weifang Chen *et al.*, 2007; Bang *et al.*, 2005; Lenoble *et al.*, 2002). Pour l'influence du pH étudié (Figure 7), la capacité d'adsorption de l'arsenic (III) est maximale à pH 7 où l'on pourrait dire que la fraction non ionique  $H_3AsO_3$  est la plus adsorbable. Cette

fraction est présente même si la surface du charbon est fortement protonée par le milieu acide. Par conséquent, l'adsorption de l'arsenic (III) serait moins fortement influencée par les forces de répulsion de charge. L'adsorption se fera alors, plus facilement sur tous les sites de surface. Par ailleurs, la diminution de l'adsorption de l'arsenic (III) à un pH élevé peut être attribuée à la répulsion inter-ionique des différents types d'oxy-anions de l'arsenic et des ions hydroxydes. Ces résultats ont une signification dans la perspective de pré ou post-traitement de l'eau. Dans la plupart des cas, le pH du sol ou l'eau potable est dans les environs de 7 (généralement entre 6 et 7,5).

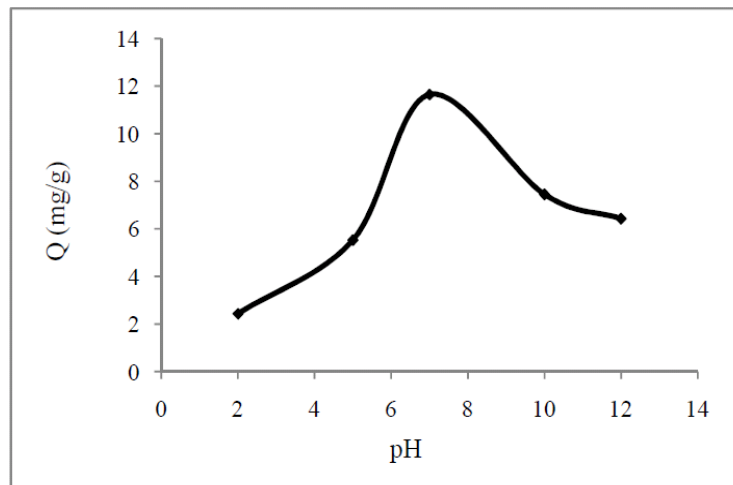
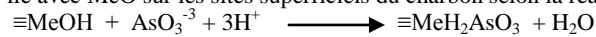


Figure 7. Influence du pH sur l'adsorption de l'arsenic (III) pour le charbon étudié.

#### Mécanismes de biosorption de l'arsenic (III)

D'une manière générale, la biosorption des métaux est connue comme étant un processus assez complexe et influencé par plusieurs facteurs (Sancha *et al.*, 2000). Les mécanismes impliqués dans ce processus de biosorption pourraient bien être la complexation, échange d'ions, adsorption-complexation à la surface et des pores, co-précipitation avec adsorption et formation de complexes avec les sites de surface du charbon (Sites—As). Cette dernière approche est discutée car elle est la plus probable. Selon Bourg (1983) les groupements hydroxydes de surface se forment par hydratation ce qui permettrait l'adsorption de cations métalliques. Il est raisonnable d'assumer que l'arsenic (III) (forme non ionique) est lié avec MeO sur les sites superficiels du charbon selon la réaction suivante:



Me : métal en trace sur la surface du charbon pouvant provenir de l'eau et/ou constituant une impureté de la matrice du charbon.

La formation de complexes métalliques avec les sites de surface de matériaux a été rapportée par différents auteurs que ce soit pour un charbon activé thermiquement ou

chimiquement (Epstein *et al.*, 1971; Hazourli *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 2007; Ayhan Demirbas, 2008).

### CONCLUSION

Les résidus ligno-cellulosiques ou noyaux de dattes choisis dans cette étude, ont permis, après carbonisation à 600°C puis activation à 900°C, d'obtenir un charbon actif, avec des propriétés physico-chimiques et structurales comparables à celles trouvées dans la littérature mais pour d'autres types de biomatériaux. Une étude de caractérisation réalisée déjà, a confirmé l'aptitude du charbon préparé à être employé dans l'une ou l'autre des nombreuses applications : traitement de l'eau, récupération de gaz *etc.*... Dans cette étude, sa performance a été testée dans l'adsorption de l'arsenic (III) contenu dans une eau. Le choix de l'arsenic (III) est motivé par sa forte toxicité et sa recherche mondiale dans les eaux et les sols. Dans l'optimisation des paramètres opératoires, il a été constaté que la température et le pH sont deux facteurs décisifs dans le processus d'adsorption de l'arsenic (III), étant donné que le maximum d'adsorption n'est atteint que si le pH du milieu est au voisinage de la neutralité et la température est de 20°C. En outre, la forte présence de fonctions superficielles acides marque l'importance de l'état de surface dans l'adsorption, autrement dit, l'intime interaction entre ces groupements fonctionnels MeO et l'arsenic (III). Les essais d'adsorption sont en bon accord avec les modèles d'adsorption de Langmuir et de Freundlich. D'autre part, la cinétique d'adsorption est lente et suit convenablement le modèle du pseudo-second ordre. Enfin, l'amélioration des résultats de la capacité d'adsorption est possible par l'application comparative d'activants thermiques et/ou chimiques, afin d'obtenir le meilleur profit de ce déchet naturel.

### RÉFÉRENCES

- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S. 2005. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *J. Colloid and Interf. Sci.*, 287: 6–13.
- Anundo Polania, L. 1986. *Contribution à l'étude de la fixation du cyanure d'or et de potassium sur les charbons actifs*. Thèse de doctorat en chimie physique, Université de Haute-Alsace.
- Ayhan Demirbas 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 157: 220–229.
- Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A. 2009. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 1522–1529.
- Bang, S., Korfiatis, G.P., Meng, X. 2005. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 121: 61–67.
- Baudu, M., Guibaud, G., Raveau, D., Lafrance, P. 2001. Préviation de l'adsorption de molécules organiques en solutions aqueuses en fonction de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Quality Research Journal of Canada*, 36(4): 631-657.
- Bereket, G., Aroguz, A.Z. and Ozel, M.Z. 1997. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *J. Colloid Interface Sci.*, 187: 338–343.

- Bourg, A.C.M. 1983. *Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France.
- Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Martín-Lara, M.A. and Tenorio, G. 2009. Biosorption kinetics of Cd (II), Cr (III) and Pb (II) in aqueous solutions by olive stone. 26(02): 265 – 273.
- Cases, J.M., Villiérás, F., Michot, L. 2000. Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 331 : 763–773.
- Chang, C.-F., Chang, C.Y. and Tsai, W.-T. 2000. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232: 45–49.
- Chang, C.Y., Tsai, W.T., Ing, C.H., Chang, C.F. 2003. Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite; *Journal of Colloid and Interface Science*, 260: 273-279.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A. 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41: 1851-1858.
- Chen, C.Y., Chang, T.H., Kuo, J.T., Chen, Y.F., Chung, Y.C. 2008. Characteristics of molybdate-impregnated chitosan beads (MICB) in terms of arsenic removal from water and the application of a MICB-packed column to remove arsenic from wastewater. *Bioresource Technology*, 99: 7487–7494.
- Chiou, M.S., Li, H.Y. 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads; *Journal of Hazardous Materials*, B 93: 233-248.
- Cunliffe, A.M., Williams, P.T. 1998. Properties of chars and activated carbons derived from the pyrolysis of used tyres. *Environ. Technol.*, 19: 1177–1190.
- Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., MartinGullon, I., Grulke, E. 2001. *Carbon materials in environmental applications*. In : Radovic, editor, Chemistry and physics of carbon, New York, Marcel Dekker 27, 1.
- Donnet, J. P., Hueber, F., Reitzer, C., Odoux, J., Riess, G. 1962. Etude de l'action chimique des oxydants sur le noir de carbone. *Bull. Soc. Chim.*, 1727–1735.
- Environmental Protection Agency 1997. IRIS (Integrated Risk Information System) on-line database maintained in toxicology data network (TOXNET) by the National Library of Medicine, Bethesda, Maryland.
- Epstein, B.D., Dalle-Molle, E., and Mattson, J.S. 1971. Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon. *Carbon*, 9(5): 609-615.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Über die adsorption in l'osungen; *Z. Phys. Chem.*, 57: 385–470.
- Guo, J. and Lua, A.C. 2002. Microporous Activated carbons prepared from palm shell by thermal activation and their application to sulfur dioxide adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251: 242–247.
- Hamadi, N.K., Chen, X.D., Farid, M.M., Lu, M.G.Q. 2001. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84: 95-105.
- Hazourli, S., Bonnacaze, G., Astruc, M. 1994. Influence de divers traitements sur les groupements oxygénés superficiels et le potentiel d'un charbon actif en grains. *Carbon*, 32(3): 523-535.

- Hazourli, S., Ziati, M., Hazourli, A., Cherifi, M. 2007. Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes. *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07* : 187 – 192.
- Julien, F. 1994. *Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs*. Thèse de doctorat de chimie et microbiologie de l'eau, Poitiers (1994PoitiersT2305).
- Kobyas, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M. 2005. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96: 1518-1521.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, Band, 24(4)*: 1-39.
- Langmuir, I. 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids; *J. Am. Chem. Soc.*, 38: 2221–2295.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., and Bollinger, J.-C. 2002. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255: 52–58.
- Lorenzen, L., Van Deventer, J.S.J., Landi, W.M. 1995. Factors affecting the mechanism of adsorption of arsenic species on active carbon; *Minerals Engineering*, 8(4/5): 557-569.
- Mattson, J.S., Bmark, H. 1971. *Activated Carbon, surface chemistry and adsorption from solution*. Marcel Dekker, New York.
- Mohan, D., Pittman, C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142: 1–53.
- Sancha, A.M., O’Ryan, R., Perez, O. 2000. The removal of arsenic from drinking water and associated costs: the Chilean case. Interdisciplinary perspectives on drinking water risk assessment and management. Proceedings of the Santiago Symposium, September 1998, *IAHS Publ.*, 260: 17-25.
- Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. and Tascon, J.M.D. 2002. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62: 93–109.
- Suhas, P.J.M., Carrott, M.M.L., Ribeiro, C. 2007. Lignin from natural adsorbent to activated carbon; *A review Bioresource Technology*, 98: 2301–2312.
- Steenberg, B. 1944. *Adsorption and exchanger of ions on activated charcoal*. Almqvist and Wiksells, Uppsala, Sweden.
- Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S. 2003. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based active carbons. *Carbon*, 41: 487-495.
- WHO 2001. United Nations synthesis report on arsenic in drinking water. Available from internet: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en>;
- Winkler, P., Ed. 2004. Dosage volumétrique de l'antimoine et de l'arsenic. *Helvetica Chimica Acta*, 10(1) : 837 – 842.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. 2001. Kinetics of color removal by adsorption from water using active caly. *Environmental Technology*, 22: 721-729.