

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

Traitement d'eaux contaminées par l'arsenic et par le molybdène à partir d'un nouvel adsorbant de chitosane

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en ingénierie

en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences appliquées

PAR

© **Roxanne Brion-Roby**

Août 2017

Composition du jury :

Adrian Ilinca, président du jury, UQAR

Jean-Sébastien Deschênes, directeur de recherche, UQAR

Jonathan Gagnon, codirecteur de recherche, UQAR

Bruno Chabot, codirecteur de recherche, UQTR

Michèle Heitz, examinatrice externe, Université de Sherbrooke

Dépôt initial le 21 août 2017

Dépôt final le 14 janvier 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

Je dédie ce mémoire à tous
ceux et celles qui m'ont
accompagnée et soutenue durant
ces deux années de formation.

REMERCIEMENTS

Je remercie grandement le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), le Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) et le Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) pour leurs supports financiers, sans quoi cette recherche aurait été impossible. Je remercie aussi M. Steeven Ouellet de l'Université du Québec à Rimouski (UQAR) pour son assistance technique. Je voudrais aussi remercier mes directeurs de recherche, messieurs Jonathan Gagnon, Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot, pour leur aide considérable et primordiale dans l'accomplissement de ce travail. Merci pour votre encadrement et pour l'opportunité d'apprendre autant à vos côtés. Un dernier merci, et non le moindre, à tous ceux et celles qui m'ont accompagnée et soutenue durant ces deux années de formation.

AVANT-PROPOS

Ce document présente les recherches dans le cadre du développement d'un adsorbant de chitosane pour le traitement d'eaux contaminées. Initialement, le projet a été entrepris pour aider une compagnie afin de trouver un moyen de réduire ses déchets de molybdène pour respecter les normes dans les eaux CVAC (système de chauffage, ventilation et air climatisé). Par la suite, l'idée a été d'amener le projet à un niveau plus important socialement, soit avec l'arsenic, qui est un polluant qui affecte les populations partout à travers le monde. Les articles 1 et 2 ont été écrits conjointement sur le développement de l'adsorbant et son affinité pour l'arsenic et le molybdène, tandis que l'article 3 a été écrit afin de se rapprocher le plus possible d'une mise à l'échelle du nouvel adsorbant de chitosane pour le traitement des eaux de consommation contaminées à l'arsenic. Ainsi, en optimisant cet adsorbant, il sera possible d'utiliser des coproduits provenant des résidus de la pêche, soit une belle alternative vers la réutilisation et l'abaissement des déchets et une eau propre à la consommation sera fournie aux populations dans le besoin.

L'eau est une ressource naturelle importante pour la survie de l'être humain. Cette eau n'est pas en quantité et en qualité suffisante sur la Terre, car l'eau potable ne représente qu'un petit pourcentage de toute l'eau présente sur la planète et l'idée de ce projet est de la protéger afin de la procurer à toutes les populations. Il reste malheureusement beaucoup de travail à faire avant d'atteindre un produit commercial, mais j'espère que ce sera possible un jour. Ce travail est réparti en 5 chapitres, soit l'introduction générale, les 3 articles distincts présentant les résultats expérimentaux et la conclusion générale.

RÉSUMÉ

La présence de l'arsenic dans l'eau est devenue un problème international et cet élément est classé comme l'un des plus toxiques pour l'humain. Le molybdène est un contaminant émergent et est également très nocif à de fortes concentrations pour l'être humain. Il est donc nécessaire de traiter adéquatement les eaux usées industrielles, tout comme l'eau de consommation, afin d'atteindre les normes de qualité afin d'éviter des problèmes de santé publique.

Les techniques d'adsorption sont de plus en plus étudiées pour retirer les métaux de l'eau. Le produit proposé dans cette recherche est le chitosane, qui est un dérivé de la chitine retrouvée dans les carapaces de crustacés.

L'objectif général de mon projet de maîtrise est de développer un nouvel adsorbant vert pouvant retirer l'arsenic et le molybdène de l'eau et d'amener ce processus en mode continu. L'adsorbant de chitosane a été développé et étudié afin de connaître son aptitude à enlever l'arsenic et le molybdène de l'eau contaminée. L'adsorbant agit sensiblement de la même façon avec l'arséniate et le molybdate, soit que la cinétique suit le modèle de pseudo-premier ordre avec une rapidité de moins de 10 et 15 minutes respectivement; l'isotherme est mieux expliqué par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale de 42 et 123 mg g⁻¹ respectivement; plus la température est importante, moins l'adsorbant est efficace; la thermodynamique est dirigée principalement par des facteurs enthalpiques et est exothermique; l'adsorbant est efficace à de petites concentrations du contaminant (autour de 100 µg L⁻¹); et l'adsorbant s'applique bien en continu (dynamique) en pouvant régénérer le lit fixe par un simple nettoyage à l'eau de mer synthétique jusqu'à concurrence de 5 fois minimalement.

Lors de l'optimisation du support pour l'arsenic, le débit, la surface transversale et la hauteur de la colonne ne modifiaient pas la capacité maximale de l'adsorbant qui se situe à 50 mg g⁻¹ après les améliorations de nettoyage. Cependant, la concentration initiale et le sens du débit affectent cette capacité. De plus, une mise à l'échelle (facteur 10) n'a démontré aucun changement sur la capacité maximale de l'adsorbant. Ceci est prometteur pour la mise à l'échelle subséquente et éventuellement produire un impact positif sur l'environnement et sur la santé des populations pourront en découler.

Mots-clés : adsorption d'arsenic, adsorption de molybdène, adsorbant de chitosane, traitement des eaux, colonne d'adsorption en lit fixe, isothermes, cinétiques, thermodynamiques, courbes de percée, optimisation

ABSTRACT

The presence of arsenic in water has become an international problem. Arsenic is classified as one of the most toxic elements for humans, while molybdenum is an emerging contaminant and is very harmful at high concentrations. It is therefore necessary to treat industrial wastewaters as well as drinking waters which exceed limit concentrations.

Adsorption techniques are increasingly being studied to remove metals from water. The product proposed in this research is a chitosan sorbent. Chitosan is obtained by *N*-deacetylation of chitin, which is a polysaccharide found in crustacean shells, such as shrimp and crab.

The general objective of my master's project is to develop and bring this new and green adsorbent at a continuous mode application level for removing arsenic and molybdenum from contaminated water. The chitosan adsorbent was developed and studied to determine its applicability at laboratory scale. The adsorbent acts essentially in the same way with arsenate and molybdate; the kinetics follow the pseudo-first order model with a rate of maximum adsorption of less than 10 and 15 minutes respectively; the isotherm is better explained by the Langmuir model with a maximum capacity of 42 and 123 mg g⁻¹ respectively; higher temperatures make the adsorbent less efficient; thermodynamics are mainly driven by enthalpic factors and are exothermic; the adsorbent is effective at small concentrations of the pollutant (e.g. around 100 µg L⁻¹); and the adsorbent is easily applied in continuous mode while being able to be regenerated by a simple solution of synthetic seawater (regenerations are possible over 5 times).

When optimizing the chitosan support, the flow rate, the cross-sectional area and the column height did not change the maximum capacity of the adsorbent of 50 mg g⁻¹ after washing improvements of the column. However, the inlet concentration and the flow direction affect this capacity. In addition, enlargement of the column mass (factor 10) showed no change in maximum capacity, which is promising for larger scale applications. Thus, this research results will possibly have a positive impact on the environment and health of populations.

Keywords: arsenic removal, molybdenum removal, chitosan sorbent, water treatment, fixed-bed column adsorption, isotherms, kinetics, thermodynamics, breakthrough curves, optimization

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	VIII
AVANT-PROPOS	X
RÉSUMÉ.....	XII
ABSTRACT	XIV
TABLE DES MATIÈRES	XVI
LISTE DES TABLEAUX	XXI
LISTE DES FIGURES.....	XXIV
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES... 	XXVIII
LISTE DES SYMBOLES	XXXI
LISTE DES ÉQUATIONS	XXXV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1.1 L'ARSENIC	2
1.1.1 DISTRIBUTION ET PROVENANCE DE L'ARSENIC A TRAVERS LE MONDE	2
1.1.2 PROVENANCE DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT	4
1.1.3 TOXICITE DES DIFFERENTES FORMES DE L'ARSENIC	6
1.1.3.1 ACCUMULATION DE L'ARSENIC DANS LE CORPS HUMAIN.....	6
1.1.3.2 TOXICITE DE L'ARSENIC LORS D'INTOXICATIONS AIGUES ET CHRONIQUES... 	7
1.1.3.3 SPECIATION DE L'ARSENIC	9
1.1.4 NORMES ETABLIES	10
1.2 LE MOLYBDENE	11

1.2.1	PROVENANCE DU MOLYBDENE DANS L'ENVIRONNEMENT	11
1.2.2	NECESSITE DU MOLYBDENE POUR L'HUMAIN ET SA TOXICITE	12
1.2.3	FORMES CHIMIQUES DU MOLYBDENE ET SA SPECIATION	12
1.3	METHODES DE SEQUESTRATION DES METAUX ET PURIFICATION D'EAUX CONTAMINEES.....	13
1.4	L'ADSORPTION POUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC ET DU MOLYBDENE DE L'EAU	17
1.5	CHITINE ET CHITOSANE	20
1.5.1	MATERIAUX D'ADSORPTION A BASE DE CHITOSANE ET DE BIOMASSE	22
1.6	PROCESSUS D'ADSORPTION ET APPLICABILITE D'UN ADSORBANT	26
1.6.1	MODELES DE CINETIQUE.....	26
1.6.1.1	MODELE CINETIQUE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE	26
1.6.1.2	MODELE CINETIQUE DE PSEUDO-DEUXIEME ORDRE.....	27
1.6.1.3	MODELE CINETIQUE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE.....	27
1.6.2	MODELES D'ISOTHERME D'ADSORPTION	28
1.6.2.1	MODELE D'ISOTHERME DE LANGMUIR.....	29
1.6.2.2	MODELE D'ISOTHERME DE FREUNDLICH	29
1.6.2.3	MODELES D'ISOTHERME DE DUBININ-RADUSHKEVICH ET DUBININ- ASTAKHOV	30
1.6.2.4	MODELE D'ISOTHERME DE REDLICH-PETERSON	31
1.6.2.5	MODELE D'ISOTHERME DE SCATCHARD.....	32
1.6.3	THERMODYNAMIQUE	32
1.6.4	EXPERIENCES EN CONTINU ET MODELES DYNAMIQUES	33
1.6.4.1	COURBES DE PERCEE ET PRINCIPE	34
1.6.4.2	EVALUATION DE LA CAPACITE MAXIMALE DU LIT FIXE	38
1.6.4.3	MODELES DYNAMIQUES POUR LIT FIXE	39
1.6.4.3.1	LE MODELE DYNAMIQUE DE THOMAS	39
1.6.4.3.2	LE MODELE DYNAMIQUE DE YOON-NELSON.....	41
1.6.4.3.3	LE MODELE DYNAMIQUE D'ADAMS-BOHART	42

1.6.4.3.4 LE MODELE DYNAMIQUE DE CLARK.....	43
1.6.4.4 SYSTEME A MODELISER ET SES COMPOSANTES.....	44
1.7 MISE EN CONTEXTE DU PROJET DE RECHERCHE & OBJECTIFS	45
1.7.1 OBJECTIFS SPECIFIQUES ET HYPOTHESES.....	47
1.7.2 STRUCTURE DU MEMOIRE	50

CHAPITRE 2 PROCÉDURE DE DÉVELOPPEMENT ET DE TRAITEMENT DE L'EAU CONTAMINÉE PAR L'ARSENIC À L'AIDE D'UN NOUVEL ADSORBANT DE CHITOSANE VERT: ÉTUDES DE CINÉTIQUE, D'ISOTHERME, DE THERMODYNAMIQUE ET DE DYNAMIQUE

2.1 RESUME EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE	54
2.2 DEVELOPMENT AND TREATMENT PROCEDURE OF ARSENIC-CONTAMINATED WATER USING A NEW AND GREEN CHITOSAN SORBENT: KINETIC, ISOTHERM, THERMODYNAMIC AND DYNAMIC STUDIES	55

CHAPITRE 3 ADSORPTION ET DESORPTION DU MOLYBDENE (VI) DANS DE L'EAU CONTAMINEE A L'AIDE D'UN ADSORBANT DE CHITOSANE

3.1 RESUME EN FRANÇAIS DU DEUXIEME ARTICLE	82
3.2 ADSORPTION AND DESORPTION OF MOLYBDENUM(VI) IN CONTAMINATED WATER USING A CHITOSAN SORBENT	83

CHAPITRE 4 MODÉLISATION ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION SUR LA COLONNE D'ADSORPTION CONTENANT UN ADSORBANT DE CHITOSANE POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU CONTAMINÉE À L'ARSENIC

4.1 RESUME EN FRANÇAIS DU TROISIEME ARTICLE	107
--	------------

4.2 INVESTIGATION OF FIXED BED ADSORPTION COLUMN OPERATION PARAMETERS USING A CHITOSAN MATERIAL FOR TREATMENT OF ARSENIC(V) CONTAMINATED WATER	109
CHAPITRE 5 CONCLUSION GÉNÉRALE	134
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Concentration en arsenic de certains sols près de mines au Canada [3]	2
Tableau 2. Concentration en arsenic de certaines eaux à travers le Canada [3]	3
Tableau 3. Concentrations moyennes en arsenic de différents types d'eau mondiale [5].....	4
Tableau 4. Résumé des effets d'une exposition chronique à l'arsenic [2,6].....	8
Tableau 5. Comparaison des principales méthodes d'élimination des métaux de l'eau [4].	16
Tableau 6. Principaux types d'adsorbants existant pour l'arsenic	19
Tableau 7. Adsorbants provenant de la biomasse et du chitosane pour l'adsorption de l'arsenic et du molybdène [19,21,24,40–45]	24
Table 8 Operational parameters for dynamic experiments	62
Table 9 Capacity and composition of four different batches of the chitosan sorbent.....	65
Table 10 Kinetic models tested for the removal of arsenate using the chitosan sorbent.....	67
Table 11 Isotherm models and their parameters at 21, 45 and 65°C	72
Table 12 Thermodynamic parameters from sorption experiments at different temperatures	73
Table 13 Capacity for the dynamic tests.....	75
Table 14 Parameters from three dynamic models describing the BTC	77

Table 15 Capacity and percentage of sorption at low concentrations for chitosan sorbent..	78
Table 16 Experimental conditions for dynamic experiments	90
Table 17 Kinetic models for the removal of molybdate using the chitosan sorbent.....	91
Table 18 Isotherm models and their parameters at three temperatures	95
Table 19 Thermodynamic parameters from adsorption experiments at three temperatures.	96
Table 20 Capacity for the dynamic tests after column regenerations	98
Table 21 Parameters from three dynamic models of the BTC in the up-flow configuration	100
Table 22 Capacity of chitosan sorbent and adsorption efficiency at low concentrations...	100
Table 23 Comparison of arsenic and molybdenum adsorption at low concentrations	102
Table 24 Capacity and composition of four different batches of the chitosan sorbent.....	105
Table 25 Experimental conditions for the nine continuous adsorption experiments leading to the maximum adsorption capacity of the fixed beds	116
Table 26 Characterization parameters of the experimental BTC from the nine column adsorption experiments	121
Table 27 Modeling results of the nine fixed bed adsorption experiments	126
Tableau 28. Résumé des principaux résultats de ce mémoire	135

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Distribution de l'arsenic et sa problématique dans le monde [5]	5
Figure 2. Spéciation de l'arsénite (a) et de l'arséniate (b) selon le pH [5]	10
Figure 3. Spéciation du molybdène selon le pH [20].....	13
Figure 4. Schéma représentant les différentes technologies de traitement de l'eau [25].....	15
Figure 5. Fabrication du chitosane à partir de la chitine à partir de deux méthodes [37].....	21
Figure 6. Structure chimique du chitosane	21
Figure 7. Courbe d'isotherme d'adsorption [28]	28
Figure 8. Schéma du principe d'adsorption dynamique d'un séquestrant dans un lit fixe [55]	35
Figure 9. Courbe de percée théorique pour l'adsorption d'un polluant dans un lit fixe [55]	36
Figure 10. Système de colonnes en série pour l'adsorption en lits fixes [28]	37
Figure 11. Système de lit fixe pour faire les expériences de dynamique [28]	44
Fig. 12 FT-IR spectra of raw chitosan (A) and chitosan sorbent (B)	63
Fig. 13 CP-MAS ¹³ C NMR spectrum of the chitosan sorbent.....	63
Fig. 14 SEM images of the sorbent with enlargements	64
Fig. 15 Kinetic data points fitted with the pseudo-first order kinetic model	67

Fig. 16 Sorption isotherm fitted with the Langmuir model	72
Fig. 17 BTC of sorption (top) and desorption (bottom) of arsenate on chitosan sorbent for the down flow experiment	75
Fig. 18 Pseudo-first order kinetic model of molybdate adsorption onto the studied material	90
Fig. 19 Adsorption data of molybdate ions at 21°C and modeled with the Langmuir isotherm.....	95
Fig. 20 BTC of adsorption (top) and desorption (bottom) of molybdate for the down-flow experiment.....	98
Fig. 21 System for the treatment of arsenic contaminated water [28].....	113
Fig. 22 Effect of inlet concentrations (30, 60 and 120 mg L ⁻¹) on arsenic removal by the fixed bed adsorption columns	117
Fig. 23 Comparison of the four experimental BTC obtained from up-flow (0.5, 1.0 and 2.0 mL min ⁻¹) and down-flow configuration at a concentration of 120 mg As L ⁻¹	117
Fig. 24 Comparison of experimental BTC realized with three different fixed bed dimensions (1.6 cm diameter and 13.0 cm height, 1.6 cm diameter and 28.1 cm height, and 5.0 cm diameter and 4.5 cm height).....	118
Fig. 25 Experimental BTC of the nine column adsorption tests and a zoom in on the curves for tests 2 and 7	121
Fig. 26 Zoom in of the experimental and modeled BTC for test 9 with a concentration of 120 mg L ⁻¹ and a higher sorbent mass	124
Fig. 27 Simulations of test 1 (reference test) with an arsenic concentration of 120 mg L ⁻¹ using the three dynamic models.....	129

Fig. 28 Simulations of test 2 with a concentration of 60 mg L^{-1} using the three dynamic models	129
Fig.29 Enlargement of the simulations of test 3 with a concentration of 30 mg L^{-1} using the three dynamic models	130
Fig. 30 Simulations of test 4 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a down-flow configuration using the three dynamic models	130
Fig. 31 Simulations of test 5 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a flow rate of 1.0 mL min^{-1} using the three dynamic models	131
Fig. 32 Simulations of test 6 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a flow rate of 0.5 mL min^{-1} using the three dynamic models	131
Fig. 33 Simulations of test 7 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a double depth of adsorbent using the three dynamic models	132
Fig. 34 Simulations of test 8 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a higher cross-sectional area using the three dynamic models	132

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

A-B	Adams-Bohart
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BTC	Courbes de percée (français) <i>ou</i> breakthrough curves (anglais)
CP-MAS	Cross-polarization magic angle spinning
CQMF	Centre québécois sur les matériaux fonctionnels
CRSNG	Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada
D-A	Dubinin-Astakhov
Da	Dalton
D-R	Dubinin-Radushkevich
EBCT	Temps de contact du lit vide (min)
FPLC	Fast protein liquid chromatography
FRQNT	Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies
FT-IR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
MP-AES	Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
MTZ	Zone de transfert de masse
NMR	Nuclear magnetic resonance

NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
OMS	Organisation mondiale de la Santé
R-P	Redlich-Peterson
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEM	Scanning Electron Microscopy
UQAR	Université du Québec à Rimouski
UQTR	Université du Québec à Trois-Rivières
UV	Ultraviolet-visible
WHO	World Health Organisation
Y-N	Yoon-Nelson

LISTE DES SYMBOLES

[M]	concentration du polluant (mg L^{-1})
[Sorbent-*]	concentration de l'adsorbant (mg L^{-1})
[Sorbent-M]	concentration de produit adsorbée (mg L^{-1})
$\%_{BS}$	pourcentage de la saturation du lit (%)
a	capacité d'adsorption résiduelle du charbon (mg g^{-1})
A_r	surface transversale de la colonne (cm^2)
b	constante de Langmuir (L mg^{-1})
b	constante d'équilibre en thermodynamique (L mol^{-1})
β	facteur en relation avec l'énergie libre d'adsorption ($\text{J}^2 \text{mol}^{-2}$)
C	concentration (mg L^{-1})
C_0	concentration initiale du polluant dans le système (mg L^{-1})
C_e	concentration du polluant à l'équilibre (mg L^{-1})
c_{eq}	concentration à l'équilibre dans le surnageant (mg L^{-1})
C_i	épaisseur de la couche limite (mg g^{-1})
ΔG	variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH	variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1})
ΔS	variation de l'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
E	énergie libre (J mol^{-1})
ε	potentiel d'adsorption pour l'isotherme D-R ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$)
ε	porosité du lit (adimensionnel)
h	hauteur de la colonne (cm)
h_z	hauteur de la zone de transfert de masse (cm)

k	constante cinétique ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K	coefficient d'adsorption de Freundlich (L mg^{-1})
k_1	constante cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	constante cinétique de pseudo-deuxième ordre (min^{-1})
K_{AB} ou k_{AB}	constante cinétique d'Adams-Bohart ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k_b	constante d'isotherme de Scatchard
K_C	constante cinétique de Clark ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_{Th}	constante cinétique de Thomas ($\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_{YN}	constante cinétique de Yoon-Nelson (min^{-1})
m	masse d'adsorbant contenue dans la colonne (g)
n	facteur d'hétérogénéité lié à l'énergie d'interaction
N_0	capacité volumétrique d'adsorption maximale (mg L^{-1})
n_d	exposant indiquant la nature des sites de liaison
k_{ip}	constante de diffusion massique ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
Q	débit (L min^{-1})
q	concentration du polluant dans l'adsorbant (mg g^{-1})
q_0	capacité initiale de l'échange ionique de l'adsorbant (mg g^{-1})
q_e	capacité de l'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1})
q_{ads}	quantité maximale adsorbée par une colonne (mg)
q_{As}	quantité d'arsenic disponible dans la suspension (mg)
q_{eq}	capacité à l'équilibre (mg L^{-1})
Q_m	capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1})
q_{max}	capacité maximale de l'adsorbant (mg g^{-1})
q_{Mo}	quantité de molybdène disponible dans la suspension (mg)
q_s	capacité d'adsorption du matériau d'adsorption (mg g^{-1})
q_t	quantité adsorbée (mg g^{-1})
R	constante des gaz parfait ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
S_{max}	quantité totale de polluant adsorbée dans l'expérience (mg)
S_z	fraction de la quantité de polluant adsorbée entre t_b et t_e (mg)

ρ	densité apparente du polluant (g cm^{-3})
t	temps (min)
T	température (K)
t_b	temps de percée de la colonne (min)
t_e	temps d'épuisement de la colonne (min)
t_f	temps nécessaire pour la formation de la zone d'adsorption (min)
τ	temps requis pour maintenir 50% de l'adsorbant initial (min)
t_z	temps requis pour la zone de transfert de masse de se déplacer de sa propre hauteur (min)
u	vitesse de migration (cm min^{-1})
U_0	vitesse superficielle (cm min^{-1})
U_z	taux de déplacement de la zone de transfert de masse (cm h^{-1})
v	débit linéaire du liquide (cm min^{-1})
V	débit (mL min^{-1})
V_{eff}	volume d'effluent (mL)
V_s	volume total d'eau traitée entre t_b et t_e (mL)
V_u	volume de la phase liquide (L)
x	distance de l'entrée du lit (cm)
Z	hauteur du lit d'adsorbant (cm)

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.....	27
Équation 2.....	27
Équation 3.....	27
Équation 4.....	29
Équation 5.....	29
Équation 6.....	30
Équation 7.....	30
Équation 8.....	30
Équation 9.....	31
Équation 10.....	32
Équation 11.....	32
Équation 12.....	33
Équation 13.....	38
Équation 14.....	38
Équation 15.....	39

Équation 16.....	40
Équation 17.....	40
Équation 18.....	41
Équation 19.....	41
Équation 20.....	41
Équation 21.....	42
Équation 22.....	42
Équation 23.....	42
Équation 24.....	43
Équation 25.....	43
Équation 26.....	44
Équation 27.....	61
Équation 28.....	65
Équation 29.....	66
Équation 30.....	66
Équation 31.....	68
Équation 32.....	68
Équation 33.....	68
Équation 34.....	68
Équation 35.....	69

Équation 36.....	69
Équation 37.....	69
Équation 38.....	70
Équation 39.....	70
Équation 40.....	70
Équation 41.....	71
Équation 42.....	76
Équation 43.....	76
Équation 44.....	77
Équation 45.....	89
Équation 46.....	91
Équation 47.....	91
Équation 48.....	91
Équation 49.....	92
Équation 50.....	92
Équation 51.....	92
Équation 52.....	92
Équation 53.....	92
Équation 54.....	92
Équation 55.....	93

Équation 56.....	93
Équation 57.....	94
Équation 58.....	96
Équation 59.....	96
Équation 60.....	99
Équation 61.....	99
Équation 62.....	99
Équation 63.....	99
Équation 64.....	115
Équation 65.....	115
Équation 66.....	119
Équation 67.....	119
Équation 68.....	119
Équation 69.....	119
Équation 70.....	120
Équation 71.....	120
Équation 72.....	122
Équation 73.....	122
Équation 74.....	122
Équation 75.....	123

Équation 76.....	123
Équation 77.....	123
Équation 78.....	123

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Plusieurs métaux lourds et métalloïdes sont toxiques pour les organismes vivants notamment le mercure, le plomb, le cadmium, le molybdène, l'arsenic, etc. La présence de ces métaux dans l'eau et dans les eaux usées est l'un des plus grands défis des temps actuels, car un grand éventail de problèmes physiologiques et neurologiques pour l'humain est associé à l'exposition de ces éléments à de petites concentrations, lesquels sont portés à s'emmagasiner dans la chaîne alimentaire. Il est donc nécessaire de traiter les déchets de métaux lourds et métalloïdes directement avant la décharge dans l'environnement [1]. Le projet de cette maîtrise a débuté avec la collaboration d'une compagnie qui voulait diminuer ses déchets de molybdène dans l'environnement. L'arsenic fut le deuxième polluant étudié avec le nouvel adsorbant de chitosane développé dans les laboratoires. L'arsenic a été choisi à cause de son omniprésent à travers le monde et les dommages qu'il peut amener aux différentes populations qui en boivent quotidiennement dans leur eau.

L'eau est une ressource naturelle importante pour la survie de l'être humain. Cette eau n'est pas en quantité et en qualité suffisante sur la Terre, car l'eau potable ne représente qu'un petit pourcentage de toute l'eau présente sur la planète et l'idée de ce projet est de la protéger afin de la procurer à toutes les populations. Il reste malheureusement beaucoup de travail à faire avant d'atteindre un produit commercial, mais j'espère que ce sera possible

un jour. Ce travail est réparti en 5 chapitres, soit l'introduction générale, les 3 articles distincts présentant les résultats expérimentaux et la conclusion générale.

1.1 L'ARSENIC

1.1.1 DISTRIBUTION ET PROVENANCE DE L'ARSENIC A TRAVERS LE MONDE

L'arsenic est un métalloïde existant naturellement sur Terre. L'arsenic est retrouvé naturellement dans la croûte terrestre, les sols, les sédiments, l'eau, l'air et dans les organismes vivants. L'arsenic est le 20^{ième} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une proportion en masse de 0,00005%, le 14^e dans l'eau de mer et le 12^e dans le corps humain.

La majorité des composés à base d'arsenic ne sentent rien, ne goûtent rien et sont facilement dissous dans l'eau, ce qui en rend la détection très difficile [2]. Les humains sont exposés à l'arsenic toxique principalement par l'air, la nourriture et l'eau. Dans l'air, l'arsenic existe majoritairement adsorbé sur des particules. Normalement, l'exposition à l'arsenic par l'air est très rare et sa concentration ne dépasse pas 30 ng m⁻³ [3]. L'abondance de l'arsenic sur la Terre se situe entre 1,5 à 3 mg d'arsenic par kg de sol pour des sols en santé. Le tableau 1 montre la concentration en arsenic de certains sols près de mines au Canada [4].

Tableau 1. Concentration en arsenic de certains sols près de mines au Canada [3]

Type de mines	Endroit	Concentration (mg _{As} kg ⁻¹ sol)
Plomb et zinc	Bathurst (Nouveau-Brunswick)	2 200
Cuivre	Murdochville (Québec)	500
Cuivre et zinc	Val d'Or (Québec)	270
Or	Marathon (Ontario)	270
Or	Musselwhite (Ontario)	63
Fer	Mont-Wright (Québec)	<0,70

Malgré toutes les sources d'arsenic dans l'environnement, c'est dans l'eau potable que l'arsenic cause le plus de problèmes. L'eau de consommation peut provenir de plusieurs sources dépendant de la disponibilité locale : l'eau de surface (comme les rivières, les lacs, etc.), l'eau souterraine (aquifères) et l'eau de pluie (puits). Les eaux souterraines sont les plus affectées par la contamination de l'arsenic [5]. Le tableau 2 montre l'état de la situation pour différents endroits au Canada. Le tableau 3 présente une liste de concentrations moyennes en arsenic de différents types d'eaux à travers le monde [3]. La concentration en arsenic dans les eaux non polluées est de 0,5 à 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ et la concentration varie de 100 à 5000 $\mu\text{g L}^{-1}$ près des endroits miniers et pollués [2,5,6]. Il ne faut qu'une dose qui se situe entre 2 à 8 mg kg^{-1} de corps pour qu'elle soit fatale pour l'être humain [2]. Des concentrations élevées en arsenic dans les eaux souterraines sont retrouvées en Argentine, au Chili, au Mexique, en Chine, en Hongrie, à l'Ouest du Bengale (Inde), au Bangladesh et au Vietnam [2,5,6]. La figure 1 montre la distribution où l'arsenic est plus problématique dans le monde.

Tableau 2. Concentration en arsenic de certaines eaux à travers le Canada [3]

Type d'eau	Endroit	Concentration ($\mu\text{g}_{\text{As}} \text{L}^{-1}$)
Eau de surface	Lac Kam (Yellowknife)	1 570 000
Eau de surface	Territoires du Nord-Ouest	64 à 530
Eau de surface	Gegogan Brook (Nouvelle-Écosse)	30 à 230
Eau de surface	Lac Moira (Ontario)	22 (hiver) 62 (été)
Eau de surface	Mitchell Brook (Nouvelle-Écosse)	19 à 37
Eau de surface	Ontario	0,7
Eau de surface	Colombie-Britannique	0,28
Eau souterraine	Ellis Pool (Alberta)	230
Eau souterraine	Virden (Manitoba)	65 à 70
Eau souterraine	Vancouver (Colombie-Britannique)	11

Tableau 3. Concentrations moyennes en arsenic de différents types d'eau mondiale [5]

Type d'eau	Endroit	Concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Eau de pluie	Neige (Arizona)	0,02 à 0,42
	Maritime (moyenne mondiale)	0,02
	Territorial (États-Unis)	0,013 à 0,032
Eau de rivière	Chili du Nord	190 à 21 800
	Rivières polluées de l'Europe	4,5 à 45
	États-Unis	2,1
	Rivière Po (Italie)	1,3
	Sud-est (États-Unis)	0,15 à 0,45
Eau influencée par la géothermie	Norvège	0,25
	En général	10 à 50 000
	Waikato (Nouvelle-Zélande)	28 à 36
Eau influencée par les zones minières	Sierra Nevada (États-Unis)	0,2 à 2,64
	En général	50 à 10 000
	Ashanti (Ghana)	284
	Territoires du Nord-Ouest	270
	Ron Phibun (Thaïlande)	218
	Ontario	35 à 100
	Colombie-Britannique	17,5
Drainage minier	Estuaire de la Loire (France)	Plus de 16
	Montagne de fer	Jusqu'à 850 000
	Montagnes de l'Oural	400 000
Usine d'herbicides	États-Unis	1 à 34 000
	Texas	408 000
Eau de mer	Côtes de l'Espagne	0,5 à 3,7
	Pacifique et Atlantique	1 à 1,8
	Côtes de la Malaisie	0,7 à 1,8
	Côtes de l'Australie	1,1 à 1,6
Eau interstitielle	Mises en fourrières (Ontario)	300 à 100 000
	Sites miniers (Colombie-Britannique)	50 à 360
	Estuaire suédois	1,3 à 166

1.1.2 PROVENANCE DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT

L'arsenic est transféré dans l'eau par des réactions naturelles aux intempéries comme la pluie et les vents, des activités biologiques, des réactions géochimiques, des émissions volcaniques et aussi, par des activités anthropiques [4].

Les activités minières, l'utilisation des combustibles fossiles, l'ajout d'additifs d'arsenic à l'alimentation du bétail, l'épandage de pesticides, d'herbicides et de desséchants des cultures créent des impacts supplémentaires sur l'environnement [4]. L'arsenic est aussi utilisé pour

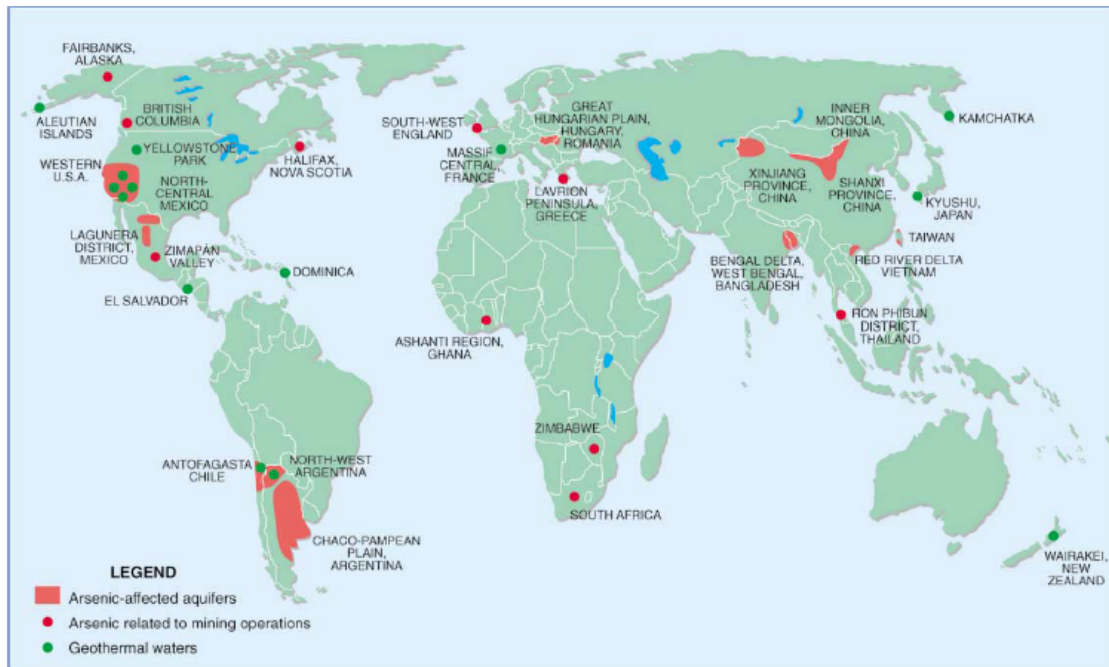


Figure 1. Distribution de l'arsenic et sa problématique dans le monde [5]

faire des alliages spéciaux, des produits de préservation du bois et jadis, pour certains médicaments. Les sources anthropogéniques dépassent de trois fois les émissions d'arsenic dues aux sources naturelles. L'humain, en utilisant les ressources naturelles, relargue de l'arsenic dans l'air, l'eau et les sols. Par la suite, ces émissions affectent les plantes et les animaux. Il a été calculé que 90% de l'arsenic mondial est produit par la Chine, la fédération de Russie, la France, le Mexique, l'Allemagne, le Pérou, la Namibie, la Suède et les États-Unis. Environ 80% de l'arsenic produit est utilisé en agriculture (insecticides, pesticides et herbicides), cependant, l'utilisation de l'arsenic pour l'agriculture tend à diminuer [2].

Au Canada, la désagrégation et l'érosion des roches et du sol contenant de l'arsenic sont les principales sources d'arsenic naturelles. Les principales sources anthropogéniques sont

les résidus provenant de l'exploitation des mines et les industries de préservatifs pour le bois (peintures de protection pour le bois contenant souvent des métaux) [3].

1.1.3 TOXICITE DES DIFFERENTES FORMES DE L'ARSENIC

Les causes de l'arsenic dans l'environnement sont nombreuses et l'eau de consommation est utilisée partout, soit pour les breuvages, dans la cuisine et pour la maison [7]. L'arsenic peut donc être accumulé dans le corps humain.

1.1.3.1 ACCUMULATION DE L'ARSENIC DANS LE CORPS HUMAIN

Pour les mammifères, l'arsenic s'accumule dans certains tissus ectodermiques, dont principalement dans les cheveux et les ongles. Normalement, l'humain contient moins de $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ d'arsenic dans son corps. La quantité totale dans l'organisme varie entre 3 et 4 mg et tend à augmenter avec l'âge.

L'ingestion représente la principale voie par laquelle l'arsenic est absorbé. L'arsenic peut être un peu absorbé par la peau, mais ce n'est pas très significatif comme absorption. L'élimination de ce poison dépend de sa spéciation dont l'ordre décroissant est : arsenic organique, arsenic inorganique pentavalent et arsenic inorganique trivalent [2].

Un des processus de détoxification naturelle par le corps humain est la méthylation de l'arsenic inorganique par le foie et ainsi, l'affinité avec les tissus est diminuée [7]. Le processus de méthylation devient difficile lorsque les doses d'ingestion atteignent $0,003$ à $0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ d'ingestion par jour. Malgré que l'arsenic soit éliminé par l'urine (~50%) et les fèces, la peau, les cheveux et les ongles sont des accumulateurs mineurs en termes de voie d'élimination. L'arsenic inorganique a une affinité prononcée pour les cheveux et autres tissus riches en kératine comparativement à l'arsenic organique. Les trois manières

de reconnaître une exposition à l'arsenic sont la détermination de l'arsenic total dans les cheveux ou les ongles (contamination antérieure), dans le sang (contamination récente) ou à partir des métabolites dans l'urine (meilleur moyen si l'exposition est récente) [2].

1.1.3.2 TOXICITE DE L'ARSENIC LORS D'INTOXICATIONS AIGUES ET CHRONIQUES

Les symptômes d'intoxication aiguë se produisent généralement dans les 30 minutes suivant l'ingestion et peuvent entraîner des malaises gastro-intestinaux, des vomissements, le coma et parfois même la mort, tandis que l'intoxication chronique est beaucoup plus insidieuse, entraînant des cancers de la peau et d'autres cancers internes [3]. Le Centre international de Recherche sur le Cancer (Lyon, France) a classé l'arsenic dans le Groupe I, signifiant que l'arsenic est un cancérigène humain connu qui provoque également un large éventail d'autres effets non cancérigènes, ne laissant essentiellement aucun système corporel libre de dommage potentiel.

Le tableau 4 résume les effets d'une exposition chronique à l'arsenic [6]. L'arsenic provoque une variété d'effets néfastes sur la santé pour les humains après une exposition chronique tels que des modifications dermiques (pigmentation, hyperkératose et ulcère), respiratoires, pulmonaires, cardiovasculaires, gastro-intestinales, hématologiques, hépatiques, rénales, immunologiques, génotoxiques, neurologiques, sur le développement, sur la reproduction, etc. [2,7]. La littérature a démontré que la vitamine C et la méthionine réduisent la toxicité de l'arsenic, alors qu'une carence en vitamine A, tout comme une diète importante en hydrates de carbone ou en protéines, augmente la sensibilité à l'arsenic. Également, les gens sous-alimentés sont les plus affectés par l'arsenic [7].

Plus de 200 millions de personnes à travers le monde sont à risque d'une exposition à l'arsenic à des niveaux qui affectent la santé humaine [6]. Des milliers et des milliers de personnes souffrent des effets toxiques de l'arsenic dans de nombreux pays partout dans le

Tableau 4. Résumé des effets d'une exposition chronique à l'arsenic [2,6]

Organe et système ciblés	Effets sur la santé
Peau	Lésions sur la peau Changement de pigmentation de la peau Cancer de la peau
Processus de développement	Augmentation de la mortalité infantile Diminution du poids à la naissance Altération de la méthylation de l'ADN pour les promoteurs des tumeurs
Système nerveux	Dépréciation neurologique Augmentation des risques de cancer vers l'âge adulte Diminution des fonctions intellectuelles chez les enfants et les adultes Diminution des facultés motrice Neuropathie
Systèmes respiratoires	Augmente la mortalité de tuberculose pulmonaire et cancer des poumons Toux chronique, essoufflement, laryngite, bronchite, rhinite, pharyngite
Système cardiovasculaire	Maladie du cœur coronarienne et ischémique Infarctus du myocarde aigu Hypertension
Foie, reins et vessies	Cancers du foie, des reins, de la vessie et autres cancers urinaires
Système immunitaire	Altération des gènes reliés à l'immunité et cytokine Inflammation Augmente la morbidité infantile par des maladies infectieuses Diabètes
Système endocrinien	Affaiblissement de la tolérance au glucose pour les femmes enceintes Perturbation des hormones thyroïdiennes, de l'acide rétinoïque et du récepteur glucocorticoïde
Système digestif	Exposition aiguë : bouche et gorge sèches, brûlures d'estomac, nausées, douleurs abdominales, crampes et diarrhée modérée
Système hématologique	Anémie et leucopénie
Système génétique	Augmentation de la fréquence de l'aberration des chromosomes
Enzymes	Inhibe la réparation de l'ADN Inhibe l'action de plus de 200 enzymes.

monde en raison de la contamination des eaux souterraines naturelles ainsi que des effluents et du drainage des milieux industriels [2].

1.1.3.3 SPECIATION DE L'ARSENIC

La quantité n'est pas la seule responsable des problèmes liés à l'arsenic; la forme chimique incluant le degré d'oxydation est aussi très importante en ce qui a trait à la toxicité de l'arsenic. La figure 2 montre les différentes spéciations de l'arsenic selon le pH. La biodisponibilité de l'arsenic va dépendre de la matrice, soit de la spéciation, dans laquelle il se trouve et la présence d'autres nutriments jouera aussi sur la solubilité de l'arsenic.

L'arsenic existe sous quatre degrés d'oxydation (-3, 0, +3 et +5). Les formes existantes sont dépendantes du pH, du potentiel de réduction et de l'activité microbologique. L'arsenic sous forme métallique est très rare et l'oxydation -3 est retrouvée seulement dans des environnements extrêmement réducteurs. Les ions arséniate (AsO_4^{3-}), l'arsenic pentavalent, sont plutôt retrouvés dans des conditions aérobiques, car l'oxygène permet à l'arsenic de s'oxyder. Alors que les ions arsénites (AsO_3^{3-}), l'arsenic trivalent, préfèrent les conditions anoxiques où il n'y a pas d'oxygène, ce qui lui permet de rester sous forme réduite [3,8]. L'arsenic trivalent (plus soluble et mobile) est 60 fois plus toxique que l'arsenic pentavalent et la forme inorganique générale est 100 fois plus toxique que la forme organique [7]. Dans les eaux naturelles, l'arsenic est majoritairement retrouvé sous forme inorganique comme anions d'arsénite ou d'arséniate. L'arsenic est relativement mobile dans le corps sur plusieurs conditions redox et est très mobile sous des conditions de réduction. Le potentiel redox et le pH sont les facteurs les plus importants pour contrôler la spéciation de l'arsenic [5].

Le corps doit travailler plus pour éliminer l'arsenic inorganique. La problématique majeure de l'arsenic vient du fait qu'il inactive des systèmes d'enzymes qui servent à des

catalyses biologiques importantes. Cependant, l'arsenic pentavalent ne réagit pas directement, il doit être réduit en arsenic trivalent pour avoir autant d'effets toxiques. C'est pourquoi l'arsenic inorganique trivalent est le plus dangereux [2].

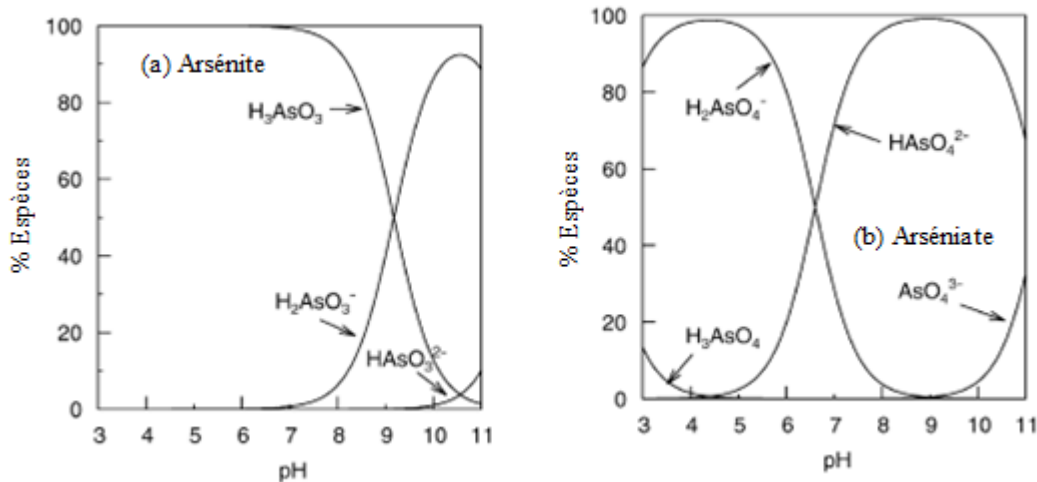


Figure 2. Spéciation de l'arsénite (a) et de l'arséniat (b) selon le pH [5]

1.1.4 NORMES ETABLIES

Comme l'arsenic se retrouve de plus en plus dans l'environnement, il faut formuler des limites. À l'échelle mondiale, il y a beaucoup de conséquences sur la santé à une pollution de l'eau de consommation contaminée par l'arsenic [9]. L'eau souterraine approvisionne l'eau à plus de 1,5 milliards de personnes par jour, il faudrait donc que les industries ne contaminent pas cette source d'eau [5].

C'est pourquoi, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une consommation inférieure à $2 \mu\text{g}$ d'arsenic inorganique par jour par kilogramme de masse corporelle [10]. Selon l'OMS, la limite acceptable d'arsenic dans l'eau de consommation est de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [9]. Ces recommandations de l'OMS ont été adoptées comme normes nationales par les Japonais, les Américains et les Canadiens. En ce qui concerne les pays en développement, ils suivent encore la norme antérieure de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ à cause d'un manque de techniques adéquates et d'appareils pour diminuer les concentrations excessives. L'arsenic

et le fluor sont reconnus pour être les contaminants inorganiques les plus dommageables dans l'eau de consommation dans le monde [5].

1.2 LE MOLYBDENE

1.2.1 PROVENANCE DU MOLYBDENE DANS L'ENVIRONNEMENT

Un autre contaminant important, mis à part l'arsenic, est le molybdène. Le molybdène est un métal qui existe comme élément trace dans la croûte terrestre, mais c'est surtout l'activité humaine qui augmente sa décharge dans l'environnement. La production mondiale de molybdène se situe à au moins 100 000 tonnes par année et l'utilisation du molybdène dans les secteurs agricole, de l'électronique, miniers, métallurgique et mécanique à travers le monde tend à augmenter avec le temps [11].

Les principales sources anthropiques sont les fertilisants, les catalyseurs, les lubrifiants [12–14], les alliages d'acier (pour augmenter la résistance, la dureté, la conductivité électrique et la résistance à la corrosion et à l'usure), les encres pour les circuits imprimés, les pigments, les électrodes [14], la combustion des combustibles fossiles, la lixiviation de cendres volantes, les déchets miniers [15] et les eaux CVAC (utilisé comme antibactérien) [16]. Évidemment, les concentrations anormales dans les eaux de surface ont tendance à être retrouvées dans les zones touchées de manière significative par la pollution urbaine et surtout industrielle [15]. Il est aussi possible de repérer dans l'environnement du molybdène à cause de l'érosion des roches [13].

Avec une consommation industrielle à forte croissance pour le molybdène, il serait important d'éviter la libération de molybdène dans l'environnement due aux installations industrielles et régler le problème à la source [17,18]. Tout de même, généralement la concentration du molybdène dans l'eau est vraiment faible avec une concentration moyenne respectivement de 1,5 et 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ dans les rivières et l'eau de mer [19].

1.2.2 NECESSITE DU MOLYBDENE POUR L'HUMAIN ET SA TOXICITE

Le molybdène est un nutriment essentiel pour l'humain, car il a des fonctions indispensables dans le corps. Cependant, une trop grande consommation de molybdène peut conduire à un empoisonnement et peut en découler de la faiblesse, de la fatigue, des douleurs dans les joints (ostéoporose et anormalité dans les joints) [12,13,15,19] et des irritations gastro-intestinales. Comme le molybdène contribue au fonctionnement de plusieurs enzymes et participe à un grand nombre de réactions enzymatiques dans le corps, une carence de cet élément chez l'homme affecte négativement la croissance et peut conduire à des troubles neurologiques [11].

1.2.3 FORMES CHIMIQUES DU MOLYBDENE ET SA SPECIATION

Le molybdène est présent dans l'eau sous forme d'ion MoO_4^{2-} , soit le molybdate où le molybdène possède un degré d'oxydation de +6 [15,19]. Les degrés d'oxydation du molybdène varient entre +2 et +6 [13]. Cependant, la plupart des composés de molybdène ont une faible solubilité dans l'eau, mais ils sont facilement oxydés à la forme hexavalente laquelle est soluble dans l'eau [17,18].

La figure 3 montre la spéciation des oxydes de molybdène selon le pH. Son degré d'oxydation est toujours de +6 à pH 7 et plus. Ainsi, c'est pratiquement toujours le molybdate qui sera retrouvé dans les eaux de consommation.

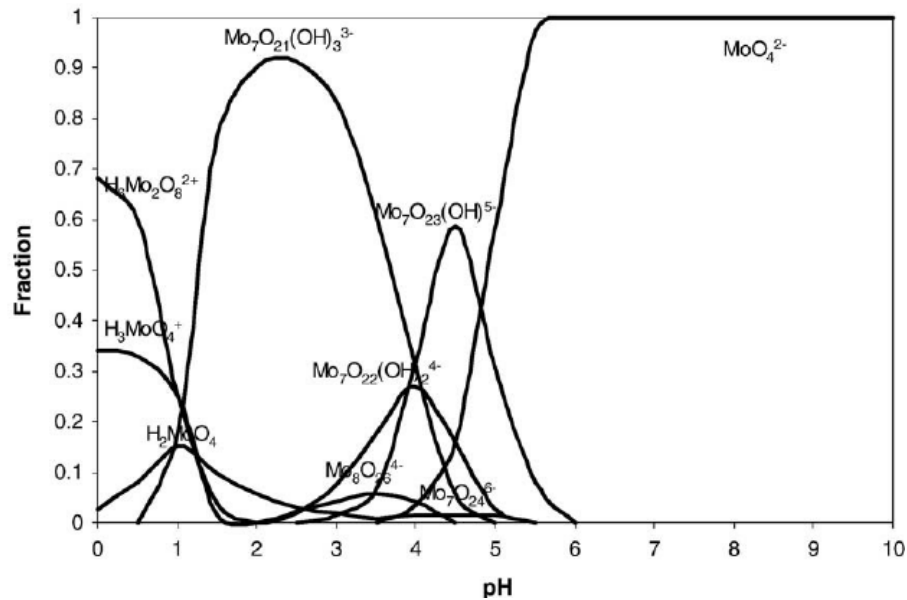


Figure 3. Spéciation du molybdène selon le pH [20]

Néanmoins, des études récentes ont démontré que dans certains aquifères, la quantité de molybdène dépasse grandement le seuil limite, donc il est nécessaire de porter une attention plus importante au molybdène et à son élimination [12].

L'arséniate est isostructural au molybdate dans leur forme totalement déprotonnée. Au pH de l'eau naturelle, ces deux ions possèdent la même charge, soit -2. Plusieurs méthodes existent pour enlever ces deux contaminants de l'eau, tel que discuté à la section suivante.

1.3 METHODES DE SEQUESTRATION DES METAUX ET PURIFICATION D'EAUX CONTAMINEES

Certaines techniques existent déjà pour retirer l'arsenic et le molybdène de l'eau contaminée. Les méthodes d'élimination des métaux les plus utilisées sont le traitement chimique (précipitation et coagulation), les membranes de filtration et l'adsorption sur des

filtres ou des colonnes (dont les résines d'échange ionique) [21–24]. Ces techniques sont identifiées à la figure 4 ainsi que plusieurs autres techniques moins utilisées.

Voici une brève présentation des trois principales techniques utilisées pour le traitement de l'eau. La **précipitation chimique**, comme son nom l'indique, est le processus où le produit chimique réagit avec des ions métalliques pour former des précipités insolubles, tels que la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures métalliques qui peuvent être séparés ensuite de l'eau par filtration.

La **filtration membranaire** est un processus de séparation basé sur la grosseur des pores dans les membranes et sur la pression appliquée, comme l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse. L'ultrafiltration possède des membranes avec des pores de 2 à 5 nm et le poids moléculaire des composés à séparer se situe entre 1000-100 000 Da. L'ultrafiltration est un processus à forte intensité d'énergie fonctionnant à des pressions transmembranaires faibles pour l'élimination de certains composés dissous et des matériaux colloïdaux. Les ions métalliques ne seront pas retenus par la membrane. La nanofiltration filtre des molécules entre 200 et 1000 Da et possède des pores de 0,5 à 2 nm de grosseur. En ce qui concerne l'osmose inverse, celle-ci est basée sur l'équilibre de la concentration de l'eau au travers d'une membrane semi-perméable à l'eau (possédant des pores d'environ 0,1 nm). En appliquant une énorme pression de l'ordre d'environ 850 à 6900 kPa, il est possible de produire une eau exempte de minéraux. Avec l'aide du potentiel électrique, l'électrodialyse est un autre type de processus de séparation par membrane utilisant une membrane échangeuse d'ions dans des conditions particulières.

Le processus d'**échange d'ions** (une sous-catégorie de l'adsorption) est une autre approche largement utilisée dans l'élimination des métaux des eaux usées. L'échange d'ions est un cas où les ions se lient chimiquement à la résine dans des proportions stœchiométriques et qui entraînent le relargage d'ions non toxiques déjà présents sur la colonne [23,26]. De plus, ce type d'adsorption est économique, car souvent la régénération de l'adsorbant est possible.

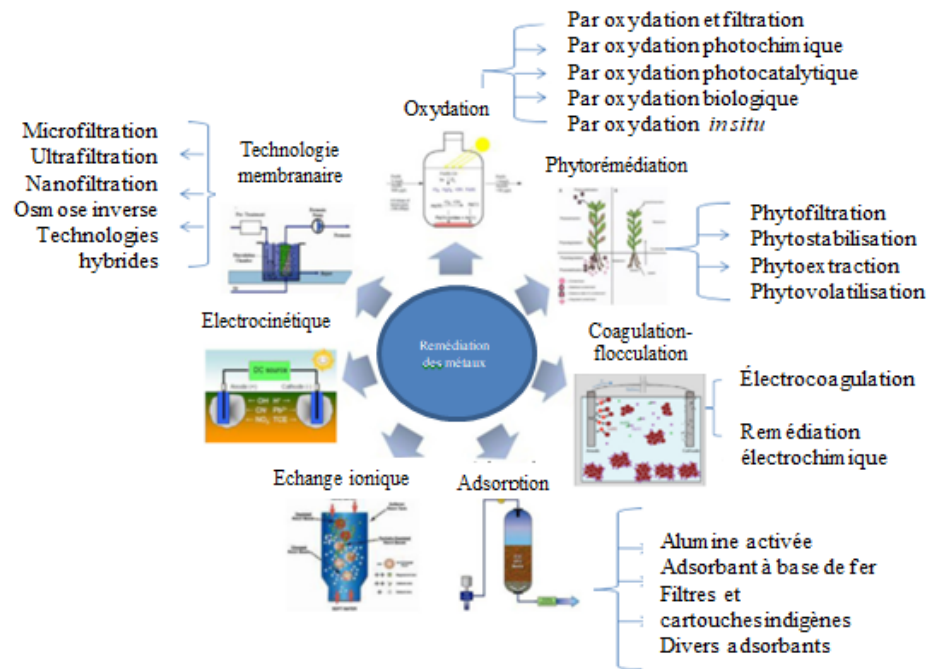


Figure 4. Schéma représentant les différentes technologies de traitement de l'eau [25]

L'élimination de l'arsenic par les **techniques d'oxydation** implique la conversion de l'arsénite en arséniate. Cela ne supprime pas l'arsenic de la solution, donc cette technique doit être suivie d'une adsorption, une coagulation ou une filtration. Pour les eaux souterraines anoxiques, l'oxydation de l'arsénite par l'oxygène conduit à l'obtention de l'arséniate [23].

Les avantages et inconvénients des techniques pour remédier potentiellement au problème des métaux dans l'environnement sont présentés dans le tableau 5 à la fin de cette section. Le point important pour une méthode de séquestration de métaux serait que la technique génère un petit volume contenant le contaminant concentré pour un très grand volume d'eau nettoyée et décontaminée [4]. L'efficacité du traitement est affectée par le choix de la technique, le temps d'opération, la quantité de polluant, le pH, la température et la concentration [27].

Tableau 5. Comparaison des principales méthodes d'élimination des métaux de l'eau [4]

Technologies	Avantages	Désavantages
Oxydation/précipitation Oxydation par l'air	-Relativement simple -Peu dispendieux	-Oxyde les autres constituants dans l'eau (constituants organiques et inorganiques)
Oxydation chimique	-Oxyde les autres impuretés et tue certaines bactéries -Simple et rapide -Masse résiduel minimal	-Un contrôle efficace du pH est nécessaire -Une étape d'oxydation est nécessaire
Coagulation/coprécipitations Coagulation par l'aluminium	-Produits durables disponibles -Petit coût en capital -Simple d'opération -Efficace sur un large éventail de pH	-Produit des boues toxiques -Nécessite une pré-oxydation
Coagulation par le fer	-Facilement accessible	-La sédimentation et la filtration est nécessaire
Adoucissement par la chaux	-Disponible commercialement	-Réajustement du pH est nécessaire
Adsorption et échange ionique Alumine activée	-Bien connu -Disponible commercialement	-Doit être remplacé après 4 ou 5 régénérations
Sable enduit de fer	-Bon marché -Aucune régénération n'est nécessaire	-Pas normalisé -Produit des déchets solides et toxiques
Résine d'échange ionique	-Bonne capacité -Indépendant du pH	-Très dispendieux -Haute technologies d'opération et de maintenance -Régénération amène un problème de boues -Vie de la résine
Filtration par membrane Nanofiltration	-Grande capacité	-Très dispendieux à utiliser -Pré-conditionnement nécessaire
Osiose inverse	-Aucun déchet toxique n'est formé	-Hautes technologies d'opération et de maintenance
Électrodialyse	-Capable d'enlever d'autres contaminants	Eaux usées toxiques formées
Autres techniques Flottation (par mousse) Extraction par solvant Bioremédiation		

Les précipitations chimiques nécessitent une grande quantité de traitements chimiques afin d'éliminer les minéraux contenus dans les boues. De même, la filtration par membrane nécessite également un coût élevé pour le capital initial et l'opération, alors que l'adsorption (échange ionique) est devenue l'un des traitements alternatifs aux méthodes conventionnelles. Un grand intérêt au cours des dernières années a été démontré pour la recherche d'adsorbants peu coûteux et efficaces [23]. L'adsorption est très intéressante, car elle est simple d'utilisation, peu dispendieuse, possède une grande efficacité et dans certains cas l'adsorbant est régénérable [21,27].

1.4 L'ADSORPTION POUR L'ELIMINATION DE L'ARSENIC ET DU MOLYBDENE DE L'EAU

L'adsorption est un phénomène de surface où les polluants s'immobilisent sur la partie solide de l'adsorbant. Il faut faire attention à l'absorption qui est le phénomène où le polluant pénétrera à l'intérieur du solide et ce, en profondeur. Ainsi, l'absorption est la rétention de cette substance dans le solide et non, à la surface de celui-ci (c'est un phénomène volumique).

Lors de l'adsorption, une série d'étapes consécutives se produit. Premièrement, le polluant est transporté de la solution vers la couche limite extérieure de l'adsorbant. Deuxièmement, il y a le transport à travers la couche limite vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe). Troisièmement, le polluant est amené vers l'intérieur de la couche d'adsorbant (diffusion interne). Finalement, une interaction énergétique entre le polluant et les sites d'adsorbant se produit. Dans la majorité des cas, il est admis que la première et la quatrième étapes sont rapides et que c'est plutôt la diffusion qui va contrôler la vitesse d'adsorption [28].

Plus précisément l'adsorption se divise en trois, soit la physisorption, l'échange ionique et la chimisorption selon le type d'interactions chimiques. La physisorption est une adsorption qui est réversible et contrôlée par des phénomènes physiques, comme les forces

de van der Waals et les interactions électrostatiques faibles. L'échange d'ions est basé sur les interactions électrostatiques entre les charges des ions. L'élimination du polluant se fait par l'adsorption de celui-ci sur l'adsorbant solide ionique pour être échangé par une quantité équivalente d'ions de même charge. Finalement, la chimisorption est gouvernée par des réactions chimiques (liaisons de coordination/covalente et électrostatiques très fortes) entre le polluant et l'adsorbant. Cependant, cette adsorption est irréversible, donc la désorption/régénération de la résine sera plus difficile.

L'adsorption est un outil très utile pour contrôler le largage d'arsenic et du molybdène dans l'environnement. Les propriétés importantes de l'adsorbant sont la grande surface de contact, la capacité d'adsorption élevée, une taille et un volume de pores appropriés, une stabilité mécanique et chimique, une compatibilité avec le milieu à traiter, une accessibilité, une facilité de régénération, une rentabilité, une convivialité environnementale et des procédures de traitements simples et sélectives [21,27].

Il existe déjà plusieurs adsorbants pour la séquestration d'arsenic, par exemple le charbon activé, l'alumine activée, le zirconium et les matériaux à base de fer [27]. Il est cependant difficile de comparer les adsorbants, car il manque de constance dans les données de la littérature (soit que les adsorbants ne sont pas évalués aux mêmes pH, avec les mêmes concentrations de polluants, etc.) [4]. Un des problèmes majeurs rencontrés avec l'élimination de l'arsenic pour les différentes techniques d'adsorption, c'est l'impossibilité de retirer les deux sortes d'arsenic (arsénite et arséniate) en même temps et la difficulté d'opération à pH neutre [29]. Le tableau 6 énumère les avantages et les désavantages des principaux types d'adsorbants pour l'arsenic. L'élimination de molybdène(VI), en tant que molybdate, à partir de solutions aqueuses a été étudiée à l'aide d'adsorbants différents comme le charbon activé, la goethite, les nanoparticules et aussi, des coproduits naturels comme les écorces d'orange et les coquilles de riz [4,24].

Des centaines d'ouvrages existent sur l'arsenic et globalement, la littérature s'entend pour dire que le problème d'arsenic est difficile à gérer, car beaucoup de facteurs sont à considérer comme la concentration, le type d'arsenic et sa spéciation, le pH, les ions

compétitifs, la régénération, etc., car aucune région du monde n'est similaire. De plus, le manque de financement et d'assistance technique a ralenti le développement commercial des adsorbants à faibles coûts pour les différentes communautés [30–32].

Tableau 6. Principaux types d'adsorbants existant pour l'arsenic

Type d'adsorbant	Avantages	Désavantages
Charbon activé	Disponible commercialement	Faible capacité d'adsorption Des problèmes de régénération existent Coûteux
Alumine activée	Disponible commercialement	Dure seulement 4 ou 5 fois
Argiles, silices, sables	Peu coûteux Disponible à travers le monde Peut être régénéré	Efficacité d'adsorption plus faible
Résine à échange ionique	Indépendant du pH Bien définie	Coût élevé Opération/entretien de haute technologie La régénération crée un problème de boue
Sable recouvert de fer	Peu dispendieux Bon avec les deux types d'arsenic	Non normalisé Produit des déchets solides toxiques
Fer ou composés de fer	Les adsorbants les plus utilisés Oxyde As (III) en As (V) Systèmes commerciaux majoritaires	Efficacité d'adsorption élevée qu'à faible pH Non régénérable
Sous-produits bruts	Diminue le coût Pas beaucoup d'information	Pas beaucoup d'information

Il est très important de traiter les eaux, soit d'obtenir une eau potable en ce qui a trait au côté biologique, chimique et physique. L'adsorption reste à ce jour le moyen présentant les meilleurs avantages pour traiter les eaux, comparativement aux autres moyens

mentionnés préalablement dans l'introduction [33]. Tout de même, le chitosane est un matériau qui est de plus en plus étudié pour l'adsorption des métaux. Le chitosane a démontré une bonne capacité d'adsorption envers les métaux dans les eaux contaminées [34–36].

1.5 CHITINE ET CHITOSANE

La chitine est le deuxième polysaccharide le plus abondant sur Terre après la cellulose. De ce fait, il y a eu un intérêt grandissant pour une meilleure utilisation de la chitine. Ce composé est produit par de nombreux organismes, comme par les champignons, les algues (retrouvé dans leurs parois cellulaires), les insectes, les mollusques et les crustacés (exosquelettes). Annuellement, il y a plus de 10^{10} à 10^{11} tonnes de chitine produite par les organismes vivants à travers le monde. Tout de même, la chitine est principalement récupérée à partir de sources marines. La chitine, provenant de déchets de carapaces de crustacés (crevettes, crabes, homards et krills), représente approximativement la moitié de la masse de l'exosquelette du crustacé.

L'industrie de la transformation de la crevette au Québec génère annuellement beaucoup de coproduits pour lesquels elle doit payer pour en disposer. La carapace de crevettes est, généralement, directement jetée au lieu d'enfouissement. Il faut donc prioriser la valorisation des coproduits marins.

Comme plus de 10 000 tonnes de chitine sont disponibles grâce aux industries de transformation des crustacés, des dérivés hydrosolubles de chitine ont été développés et produits. Le chitosane est le plus important. La figure 5 montre les deux façons les plus simples de passer de la chitine au chitosane.

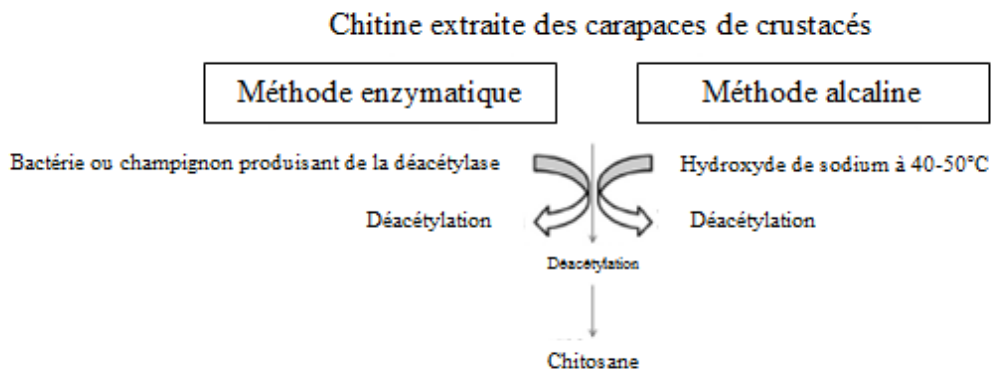


Figure 5. Fabrication du chitosane à partir de la chitine à partir de deux méthodes [37]

Le chitosane est obtenu à partir de la désacétylation de la chitine, rare exemple de polymère naturel cationique (groupes amines) [37,38]. Le chitosane, poly[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxyglucopyranose], est un dérivé déacétylé de la chitine [27] et est représenté à la figure 6. Le chitosane est un copolymère de *N*-acétyl-*D*-glucosamine et de *D*-glucosamine. La proportion en *D*-glucosamine est dépendante du degré de déacétylation [29]. Aussi, comme le chitosane est soluble dans l'eau en milieu acide dilué, il est plus utilisé que la chitine. Il est cependant insoluble à pH neutre et alcalin à cause des ponts hydrogène entre les unités répétitives du chitosane [37].

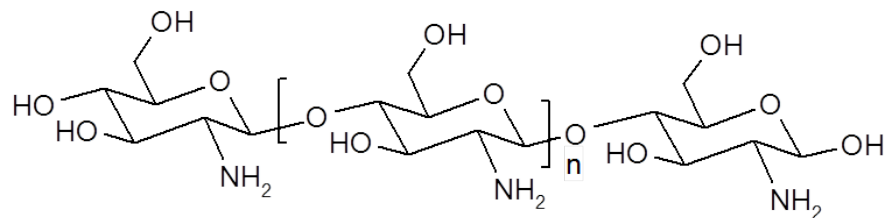


Figure 6. Structure chimique du chitosane

L'utilisation du chitosane comme adsorbant (support) représente une voie de valorisation intéressante aux coproduits de crustacés car le chitosane est peu coûteux, très

disponible, biodégradable, non toxique et il possède des propriétés structurales uniques. Les polysaccharides agissent comme un polyligand, c'est-à-dire qu'ils possèdent un très grand nombre de sites de coordination. La coordination de métaux lourds en milieux aqueux est possible grâce à la présence des groupements hydroxyles et amines sur le chitosane. Il offre également une différence de polarité comparativement aux huiles. Ces deux propriétés devraient permettre de séquestrer préférentiellement l'arsenic et les métaux lourds sous différentes formes et degrés d'oxydation.

Selon la littérature, le chitosane brut n'est pas utilisé à cause des limitations du pH, c'est-à-dire que le pH réduit l'accessibilité des groupes coordonnants. En fait, un pH acide va solubiliser le chitosane. Selon cette même source, un autre inconvénient du chitosane est qu'il a une nature physique pauvre et en conséquence, une faible intégrité mécanique conduisant un isolement difficile à partir du support [27,34,39]. Le chitosane coordonne de 5 à 6 fois plus les métaux que la chitine, grâce aux groupes amines primaires [39]. Le degré de déacétylation contrôle le nombre de groupes amines libres qui seront disponibles pour interagir avec les ions métalliques. Deux raisons incitent à modifier le chitosane, soit d'empêcher qu'il se dissolve dans un milieu acide et d'augmenter la capacité d'adsorption du chitosane pour le métal [38].

1.5.1 MATERIAUX D'ADSORPTION A BASE DE CHITOSANE ET DE BIOMASSE

Comme le chitosane est de plus en plus étudié, plusieurs nouveaux adsorbants ont vu le jour. Plusieurs revues récentes de la littérature (2015-2016) [21,40–42] ont démontré des avenues possibles d'utilisation de la biomasse et du chitosane et de leurs modifications pour l'adsorption de polluants. Les capacités d'adsorption varient énormément d'un produit à l'autre et certains produits ont démontré la possibilité de capter les deux formes d'arsenic inorganique. Des travaux intéressants dans le secteur du traitement des eaux ont été réalisés. Par exemple, pour la biomasse, les algues, les bactéries, les plantes, les champignons, les déchets d'orange, les écailles de poissons, la sciure de pin et les charbons

activés de différentes sources ont été étudiés. Plus précisément au niveau de la biomasse, le chitosane a été utilisé sous forme réticulée, de billes, de nanoparticules, de greffe sur des produits insolubles, de gels et de complexes avec des métaux (souvent avec le fer).

Ces modifications de la biomasse impliquent souvent beaucoup d'étapes, car très peu d'essais avec seulement du chitosane modifié physiquement sont répertoriés dans la littérature [21,40–42].

En ce qui concerne le molybdène, il n'y a pas de revues qui réalisent un résumé des recherches sur le sujet, mais les avenues utilisées peuvent être assez originales. Par exemple, il y a les déchets de caïmans ou les algues ainsi que le chitosane sous forme de gel, de greffe sur produits insolubles ou réticulés [19,24,43–45].

De nos jours, la valorisation des bioressources inspire de nombreux projets de recherche, où le choix de la matière première dépend souvent de la disponibilité locale, ce qui peut conduire à des idées très intéressantes. Le tableau 7 présente des exemples récents de matériaux d'adsorption provenant de la biomasse. L'adsorbant est présenté avec sa capacité maximale d'adsorption et ses conditions d'utilisation. Tout de même, une confection d'adsorbant qui est facile et accessible à tous devrait être privilégiée sinon l'utilisation s'en retrouvera limitée.

Après le choix de l'adsorbant, plusieurs expériences doivent être effectuées afin de connaître sa rapidité d'adsorption (cinétique), sa capacité maximale (isotherme), sa température d'opération optimale (thermodynamique) et son applicabilité en continu (dynamique). Les trois premiers éléments constituent des études en mode batch, alors que le dernier point concerne des expériences avec un approvisionnement continu au système.

Tableau 7. Adsorbants provenant de la biomasse et du chitosane pour l'adsorption de l'arsenic et du molybdène [19,21,24,40–45]

Adsorbants	Polluant	Capacité maximale (mg g ⁻¹)	pH	Température (°C)
Arsenic et biomasse				
Algue <i>C. Sinuosa</i> [41]	As(V)	59,9	2	-
Algues [40]	As(V)	45,2 à 67,2	2,5 à 6	20
Algue <i>Spirulina sp.</i> [41]	As(V)	402	6	-
Bactérie (<i>Acidithiobacillus Ferrooxidans</i>) [41]	As(V)	0,233	4	-
Bactérie (<i>Arthrobacter sp.</i>) [41]	As(V)	81,63	3	-
Bactérie <i>S. Xylosus</i> [41]	As(V)	61,34	3	-
Biomasse anaérobique [40]	As(V)	0,155	-	22
Charbon activé de la biomasse greffé avec du Fe ₃ O ₄ [40]	As(V)	204	8	30
Charbon activé provenant de coques d'avoine [40]	As(V)	3,08	5	-
Charbon activé provenant de pulpe de betterave à sucre [40]	As(V)	0,691	9	-
Charbon de coquilles de riz [40]	As(V)	7,1	6	25
Déchets de crabes [41]	As(V)	35,92	4	-
Déchets d'orange réticulés phosphorylés [40]	As(V)	68	3	30
Écailles de morues [40]	As(V)	0,025	4	-
Fungi <i>Chitosan</i> [41]	As(V)	96,46	4	-
Fungi <i>Inonotus Hispidus</i> [41]	As(V)	59,6	2	-
Paille de blé [41]	As(V)	8,06	3	-
Plante <i>Canna Indica</i> [41]	As(V)	0,487	7	-
Plante <i>Hibiscus Rosa-Sinensis</i> [41]	As(V)	0,432	7	-
Plante <i>Hydrilla Verticilata</i> [41]	As(V)	11,65	6	-
Plante <i>Psidium Guajava</i> [41]	As(V)	2,39	4	-
Plante <i>Rhazya Stricta</i> [41]	As(V)	162	5	-
Plante <i>Rosa Rosa</i> [41]	As(V)	0,422	6-7	-
Plante <i>Tagetes Erecta</i> [41]	As(V)	0,433	6	-

Plante <i>X. Parietina</i> [41]	As(V)	60,3	2	-
Résidus d'agriculture [40]	As(V)	0,147	4	20
Sciure de pin [41]	As(V)	12,85	4	-
Arsenic et chitosane				
Billes de chitosane imprégnées de Fe ₂ O ₃ [21]	As(V)	6,18	5	30
Billes de chitosane imprégnées de nanoparticules magnétiques [21]	As(V)	35,7	6,8	25
Billes de chitosane imprégnées de molybdène [42]	As(III) et As(V)	70 et 230	2-3	-
	As(III) et As(V)	1,98 et 2	5	-
Chitosane avec alumine [42]	As(V)	56,50	4	-
Chitosane avec modifications physiques [42]	As(III)	4,02	4	-
Chitosane avec TiO ₂ [42]	As(V)	96,46	4	-
	As(V)	49,25	7,25	-
Chitosane magnétique réticulé [21]	As(V)	62,42	2	45
Chitosane réticulé avec du fer [21]	As(III)	13,4	9	25
Chitosane sans modification chimique [42]	As(III) et As(V)	56,50 et 96,46	4	-
Filtres de sable recouverts de chitosane et fer [21]	As(V)	56	7	25
Nanoparticules de fer zérovalent avec chitosane [21]	As(V)	119	7	25
Molybdène et biomasse				
Algue brune (<i>Petalonia Fascia</i>) [43]	Mo(VI)	1 376	1	-
Déchets de caïmans modifiés [44]	Mo(VI)	164,37	6	-
Molybdène et chitosane				
Chitosane immobilisé sur silice [45]	Mo(VI)	29,7	7	-
Chitosane réticulé [19]	Mo(VI)	23	3	-
Gel de chitine provenant de la carapace de crabe [24]	Mo(VI)	252	1	25

1.6 PROCESSUS D'ADSORPTION ET APPLICABILITE D'UN ADSORBANT

1.6.1 MODELES DE CINETIQUE

La cinétique d'un adsorbant permet de déterminer l'efficacité de celui-ci en fonction du temps. Ce paramètre est très important en début de projet avec un nouvel adsorbant afin de connaître l'applicabilité à petite échelle et pour ensuite prévoir la conception des colonnes d'adsorption. Plus l'adsorbant est rapide à atteindre sa capacité maximale (vitesse d'adsorption), plus son utilisation sera intéressante. Plusieurs étapes ont lieu durant l'adsorption dont certaines peuvent limiter la vitesse d'adsorption, par exemple le transfert de masse à la surface ou l'adsorption dans l'adsorbant.

Plusieurs modèles permettent de caractériser cette cinétique d'adsorption en prévoyant les mécanismes impliqués dans l'adsorption (adsorption en surface, adsorption due à des réactions chimiques ou à de la diffusion). Les modèles cinétiques les plus fréquemment utilisés sont les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion intraparticulaire [46,47]. Les paramètres manquants dans ces modèles sont déterminés par corrélation avec les données expérimentales en utilisant le logiciel *Matlab* pour les modèles non linéaires.

1.6.1.1 MODELE CINETIQUE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE

Une bonne corrélation à un modèle cinétique de pseudo-premier ordre indique que l'étape limitante de la réaction est principalement régie par la physisorption. Ce modèle suggère que le taux d'adsorption est proportionnel à la différence entre la quantité de polluant adsorbé au temps t et la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre. Éventuellement, la sorption atteint l'équilibre et est réversible. Le modèle est représenté par l'équation 1, où q_t est la quantité adsorbée (mg g^{-1}) au temps t (min), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) et k_1 est la constante de cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}) :

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad (1)$$

1.6.1.2 MODELE CINETIQUE DE PSEUDO-DEUXIEME ORDRE

Ce modèle suggère que la capacité d'adsorption est proportionnelle aux sites actifs occupés par le polluant. Un ajustement à un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre indique que la réaction est principalement régie par la chimisorption en tant qu'étape limitante. La chimisorption englobe aussi l'échange ionique. Le modèle est déterminé par l'équation 2, où q_t est la quantité adsorbée (mg g^{-1}) au temps t (min), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) et k_2 est la constante de cinétique de pseudo-deuxième ordre (min^{-1}) :

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (2)$$

1.6.1.3 MODELE CINETIQUE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

Dans le modèle de diffusion intraparticulaire, l'étape limitante est la diffusion à travers les pores. Un matériau très poreux aura tendance à suivre ce modèle de cinétique. Le modèle est représenté par l'équation 3 où q_t est la quantité adsorbée (mg g^{-1}) au temps t (min), k_{ip} est la constante de diffusion massique ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) et C_i indique l'épaisseur de la couche limite (mg g^{-1}) [48]:

$$q_t = (k_{ip} \cdot t^{0.5}) + C_i \quad (3)$$

1.6.2 MODELES D'ISOTHERME D'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption est un élément de base à connaître lors de l'adsorption de polluants. L'équilibre d'adsorption permet de caractériser la capacité de séquestration de l'adsorbant, de sélectionner le bon adsorbant et de concevoir les adsorbants.

L'équilibre dans un système dépendra des interactions polluant et adsorbant comparativement aux interactions chimiques avec le milieu. Cet équilibre sera affecté par les propriétés du polluant et de l'adsorbant ainsi que des propriétés de la solution aqueuse, comme le pH, les ions compétitifs, la température, etc. Afin de connaître les caractéristiques d'un nouvel adsorbant, il est très important de débiter par des expériences où le milieu est composé d'un seul solvant et d'un seul polluant. Ainsi, le nombre de facteurs affectant l'adsorption est restreint et de l'information fiable sur l'adsorbant sera obtenue. Il existe plusieurs modèles d'isotherme pour définir ces résultats d'adsorption.

Pour déterminer le modèle qui s'applique le plus, les expériences sont effectuées sur la quantité adsorbée à l'équilibre (q_{eq}) en fonction de la concentration à l'équilibre (c_{eq}) respective et ce, à température constante, comme représenté à la figure 7. Ainsi, les données mesurées sont ensuite décrites par un modèle d'isotherme approprié [28].

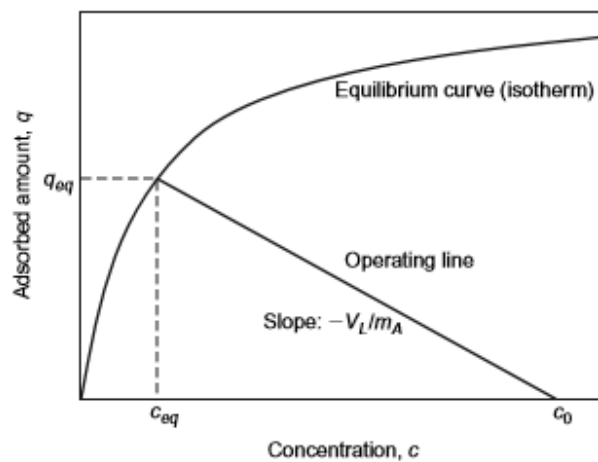


Figure 7. Courbe d'isotherme d'adsorption [28]

1.6.2.1 MODELE D'ISOTHERME DE LANGMUIR

Le modèle de Langmuir suppose que le processus d'adsorption se fait par une monocouche sur l'adsorbant et que tous les sites de liaison sont homogènes, que le nombre de sites de liaison est constant et que l'adsorption se produit sans interférence. L'équation de l'isotherme de Langmuir est symbolisée par :

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), b est la constante de Langmuir en L mg^{-1} et q_{max} est la capacité maximale de l'adsorbant (mg g^{-1}).

1.6.2.2 MODELE D'ISOTHERME DE FREUNDLICH

L'isotherme de Freundlich est un cas spécial du modèle de Langmuir où l'adsorption correspond à une adsorption multicouche hétérogène. Entre autres, ce modèle exprime une adsorption physique non idéale. Le facteur d'hétérogénéité, représenté par $1/n$, indique l'intensité de la réaction. Lorsque n est supérieur à l'unité, cela implique que l'adsorption est un processus physique (physisorption), tandis que lorsque n est en dessous de l'unité, c'est plutôt de la chimisorption. Le modèle de Freundlich est présenté ci-dessous :

$$q_e = K C_e^n \quad (5)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), K est le coefficient d'adsorption (définissant la force d'adsorption) et n est relié à l'énergie d'interaction et sa variation durant l'adsorption.

1.6.2.3 MODELES D'ISOTHERME DE DUBININ-RADUSHKEVICH ET DUBININ-ASTAKHOV

Comme l'adsorption est un phénomène de surface où le métal va s'accumuler et se fixer sur le support solide par différentes forces, le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est basé sur la force de cette interaction. Le modèle D-R est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = q_{max} e^{\beta \varepsilon^{n_d}} \quad (6)$$

L'isotherme D-R repose aussi sur la théorie du remplissage volumique des micropores. Le potentiel d'adsorption (ε) est donné par l'équation :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + 1/C_e \right) \quad (7)$$

Si la valeur obtenue pour l'énergie libre d'adsorption (E), équation 6, est 8 kJ mol^{-1} et moins, l'adsorption est de la physisorption. Un échange ionique est constaté, si la valeur est entre 8 et 16 kJ mol^{-1} et de la chimisorption, si cette valeur se retrouve au-dessus de 20 kJ mol^{-1} . La physisorption indique que les forces d'interactions sont physiques et faibles (forces de van der Waals, interactions électrostatiques...). Pour la chimisorption, les interactions sont des liens chimiques traduits par des liaisons covalentes (liaisons de coordination) ou électrostatiques très fortes (échanges d'ions). L'énergie libre d'adsorption (en J mol^{-1}) se détermine par l'équation suivante, où β vient directement de l'isotherme D-R:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (8)$$

Où C_e est la concentration à l'équilibre (mg L^{-1}), q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}), β est en relation avec l'énergie libre d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T est la température en K et q_{max} est la capacité maximale de l'adsorbant (mg g^{-1}). L'exposant (n_d) a une valeur fixe de 2 pour D-R, mais pour le modèle de Dubinin-Astakhov (D-A) l'exposant est variable et déterminé par concordance. Une valeur proche de l'unité indiquera que les sites de liaison sont hétérogènes, alors qu'une valeur d'environ trois ou plus est une indication d'homogénéité de l'adsorbant.

1.6.2.4 MODELE D'ISOTHERME DE REDLICH-PETERSON

Les trois modèles précédents étaient basés sur des phénomènes physiques, alors que le modèle de Redlich-Peterson (R-P) est totalement empirique avec trois variables inconnues. Malgré l'efficacité de ce modèle à prédire des isothermes, il est toujours préférable d'avoir moins d'inconnus dans un modèle, car le degré de liberté s'en retrouve affecté.

Le modèle R-P est utilisé pour représenter l'équilibre d'adsorption sur un large éventail de concentrations. Comme ce modèle est un hybride entre les modèles de Langmuir et Freundlich, ce sont les mêmes variables inconnues qui sont retrouvées dans l'équation de l'isotherme R-P. De plus, cette équation peut être utilisée pour décrire des systèmes homogènes autant que des systèmes hétérogènes. L'équation suivante représente l'isotherme R-P [49–51] :

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + (b C_e)^n} \quad (9)$$

1.6.2.5 MODELE D'ISOTHERME DE SCATCHARD

Le comportement de sorption peut également être analysé par le modèle d'isotherme de Scatchard. Ce modèle donne une indication de la nature des sites de liaison, où k_b est la constante d'isotherme de Scatchard et est déterminée à partir d'un graphique de $\frac{q_e}{C_e}$ versus q_e . Une déviation de la linéarité dans ce graphique signale la présence de plus d'un type de sites de liaison dans l'adsorbant. L'isotherme de Scatchard est décrit par l'équation suivante [51,52]:

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_m k_b - q_e k_b \quad (10)$$

1.6.3 THERMODYNAMIQUE

La thermodynamique englobe, entre autres, les notions de température, de chaleur et de travail pour un système. Pour approfondir la compréhension du processus d'adsorption, il est important d'étudier la thermodynamique. L'équation de thermodynamique représentant la variation de l'énergie libre de Gibbs ainsi que l'équation de van't Hoff sont représentées dans l'ordre à l'équation 11. Ces deux équations sont importantes dans la détermination des paramètres de thermodynamique.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\ln(b) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

Où ΔG représente la variation de l'énergie libre de Gibbs (ou l'enthalpie libre de Gibbs) exprimée en kJ mol^{-1} , ΔH est la variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1}) et ΔS signifie la variation de l'entropie, en $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Plus précisément, l'enthalpie indique l'interaction qui existe entre l'adsorbant et le polluant en termes d'énergie. L'enthalpie permet aussi de reconnaître si le processus est endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$), soit la nature du processus thermique de l'adsorption. Lorsqu'il est question d'entropie, c'est l'expression du degré de désordre total de l'interface liquide/solide qui est considérée. Finalement, l'énergie libre de Gibbs représente la spontanéité de la réaction. Si le processus est spontané, le ΔG sera négatif, alors que si celui-ci est positif, c'est une réaction non spontanée.

Pour déterminer les valeurs de ΔH et ΔS , il est possible de déterminer le ΔG à l'aide des isothermes de Langmuir mesurés à différentes températures, de sa constante d'équilibre b et des équations 11 et 12.

$$\Delta G = -RT \ln (b) \quad (12)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T est la température (K) et b est la constante d'équilibre (L mol^{-1}) [24,53].

1.6.4 EXPERIENCES EN CONTINU ET MODELES DYNAMIQUES

Les lits fixes servent pour plusieurs utilisations comme dans le cas des réactions catalytiques, les régénérateurs thermiques, les colonnes d'adsorption et de désorptions, etc. Dans un lit fixe, il y a un transfert de masse et/ou de chaleur entre le fluide et le solide constituant le lit. Un lit fixe a souvent la forme d'une colonne, soit une géométrie cylindrique et l'écoulement suit cet axe. L'écoulement radial est aussi existant mais souvent beaucoup moins important. Les lits fixes sont normalement composés de granules autour d'un centimètre et plus lors de la mise à l'échelle. De plus, ces grains sont entassés les uns sur les autres pour constituer un empilement figé (compacté), ayant des interstices permettant au fluide de circuler. Les lits fixes peuvent être opérés soit en mode «batch» ou

en mode continu. Les réacteurs en «batch» sont utilisés lorsqu'il y a des arrêts entre les expériences. Pour un système continu, il est possible d'utiliser la colonne sans aucun arrêt. Le fluide est toujours fourni dans le système et l'expérience peut se continuer infiniment [28]. Pour les opérations à grande échelle, les lits fixes sont préférés, car le mode batch est limité à de petites quantités. Les lits fixes concernent aussi l'étude des matériaux d'adsorption en mode dynamique [54].

1.6.4.1 COURBES DE PERCEE ET PRINCIPE

L'adsorption en lit fixe est un processus dépendant du temps et de la distance à parcourir. Pendant l'adsorption, les particules d'adsorbant dans la colonne accumulent du polluant de la solution selon l'un des trois modes d'adsorption, tant que l'adsorbant n'est pas saturé. Ce processus d'équilibre se déploie successivement, couche par couche, de l'entrée de la colonne à la sortie du lit. Cependant, comme la cinétique n'est pas instantanée, il n'y a pas une limite claire entre les couches d'adsorbants saturées et non saturées. En fait, l'équilibre se réalise dans une zone plus ou moins large de la colonne, nommée zone de transfert de masse (MTZ) présentée aux figures 8 et 9 [28].

L'adsorption du polluant sur un lit fixe d'adsorbant est un processus de transfert de masse entre le liquide et la phase solide. La concentration du polluant dans les deux phases est fonction du temps et de la localisation dans le lit. Pour une adsorption simple (un seul polluant), le polluant est retiré de l'eau continuellement et s'accumule à la surface du solide. Tant que le solide n'a pas atteint sa saturation (équilibre), la colonne continuera de capter du polluant [33].

Au fur et à mesure que l'eau est traitée, les polluants s'adsorbent sur l'adsorbant qui se sature, soit la fin de la durée d'utilisation de la colonne [33]. Lorsque l'adsorbant devient moins efficace, c'est qu'il est temps de régénérer la colonne. La désorption doit s'effectuer sans perdre les propriétés de la colonne initiale. Un processus efficace doit restaurer la

séquestration le plus près de son efficacité initiale. Tout de même, après la concentration du polluant, il faut se demander comment récupérer le polluant concentré. Il n'y a pas beaucoup de documentation à ce sujet dans la littérature [4].

Plus spécifiquement, le comportement d'une courbe de percée (BTC) est démontré aux figures 8 et 9. Le suivi du polluant se fait en sortie du lit fixe et est visualisé par une BTC en fonction du temps. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'allure d'une BTC, soit le type de composé adsorbé et d'adsorbant, le dimensionnement du procédé, les conditions opératoires, la concentration en entrée, etc.

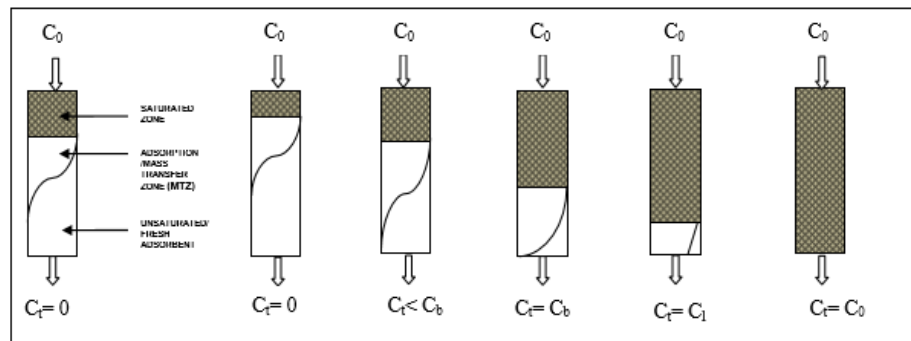


Figure 8. Schéma du principe d'adsorption dynamique d'un séquestrant dans un lit fixe [55]

À la figure 8, il est possible de voir un schéma de l'adsorption dynamique dans un lit fixe en fonction du temps. En gris, la zone saturée de polluant et en blanc, la zone d'adsorbant fraîche, sont représentées. Entre les deux, il y a la zone nommée MTZ. Au début, la concentration de polluants à la sortie est de zéro, mais plus la MTZ s'approche de la fin de la colonne, la concentration de sortie commence à augmenter et ce phénomène est représenté par le début de la partie sigmoïde sur la BTC de la figure 9 [56]. L'adsorption se fait dans la MTZ et se déplace dans le lit avec le temps. Le point de percée (point qui dénote le début de la montée de la courbe de percée) et la forme de la BTC (degré de

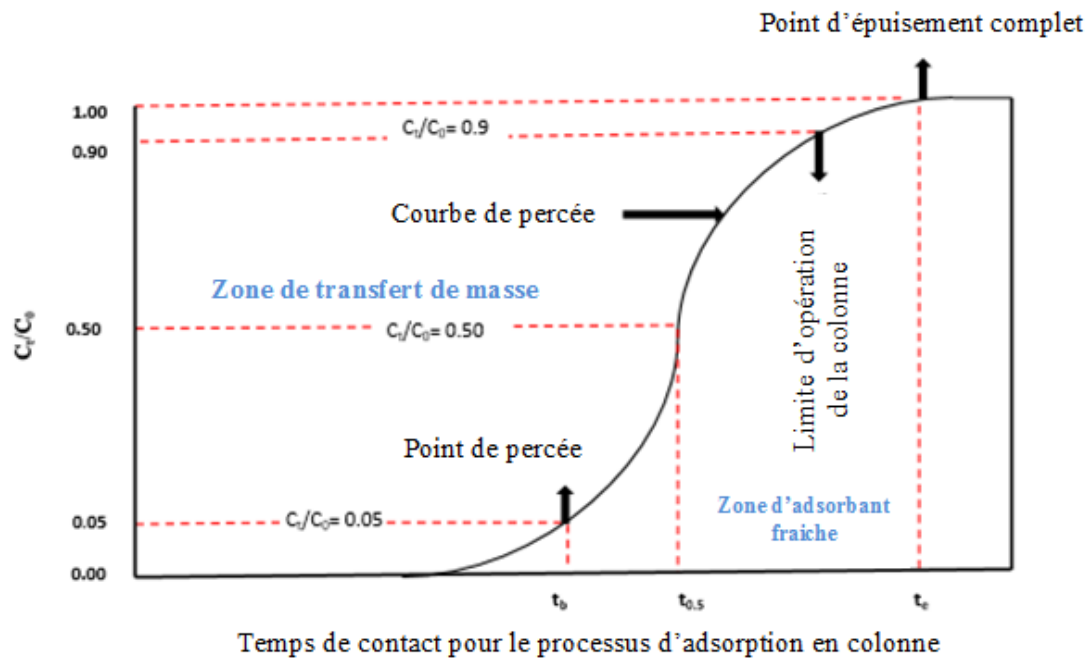


Figure 9. Courbe de percée théorique pour l'adsorption d'un polluant dans un lit fixe [55]

concavité) sont influencées par plusieurs paramètres dont l'isotherme d'adsorption et le taux de transfert de masse [33]. Lorsque la concentration de sortie est égale à la concentration initiale, alors la colonne est totalement saturée. En regardant la figure 9, à 0,05 de la concentration initiale (C_0), il y a le point de percée et lorsque 0,90 de C_0 est atteint, la limite d'opération de la colonne est atteinte et finalement, si $C_t = C_0$ alors, c'est la saturation complète. La détermination des paramètres décrivant la BTC est effectuée à partir des données expérimentales entre 0,05 et 0,90 de C_0 . Ensuite, en linéarisant cette partie, une nouvelle courbe est obtenue d'où il est possible d'isoler les paramètres recherchés algébriquement [56]. Les points 0,05 et 0,9 peuvent être sujet à changement pour certaines expériences et pour des considérations spécifiques des limites de rejets dans l'environnement, mais ces nombres mentionnés sont les plus utilisés dans la littérature.

L'adsorption en lit fixe démontre certains avantages comme sa facilité d'opération, sa grande efficacité, son coût minime, sa régénération possible et sa possibilité de concentrer le métal [54]. Il existe deux avantages importants aux lits fixes comparativement à l'adsorption en mode batch. Premièrement, pour le mode batch, dû au transfert de masse et sa force d'entraînement, le taux d'adsorption diminue pendant la séquestration, car la concentration diminue dans le milieu, alors qu'en lit fixe, la concentration initiale est toujours la même. Deuxièmement, il est impossible d'atteindre des concentrations résiduelles très faibles, car il faudrait des doses très élevées d'adsorbant, alors qu'en lit fixe, la concentration sera près de zéro tant que le point de percée n'est pas atteint [33].

Si le processus n'est constitué que d'un lit fixe, le processus sera en semi-continu, car lors de l'atteinte du point de percée, il faut arrêter le système pour régénérer la colonne. Comme il est préférable (indispensable même) d'avoir un système en continu pour le traitement des eaux, le système le plus simple est de connecter les colonnes d'adsorption en série. Pendant que la séquestration a lieu, une des colonnes sera régénérée sans nuire au reste du système. Il est beaucoup plus rapide de régénérer une colonne que de la saturer en polluant. Par exemple, la figure 10 montre un système en série où le processus est séparé en quatre colonnes d'adsorption. Seulement trois colonnes sont opérationnelles, puisque l'une est hors service pour en régénérer l'adsorbant [28].

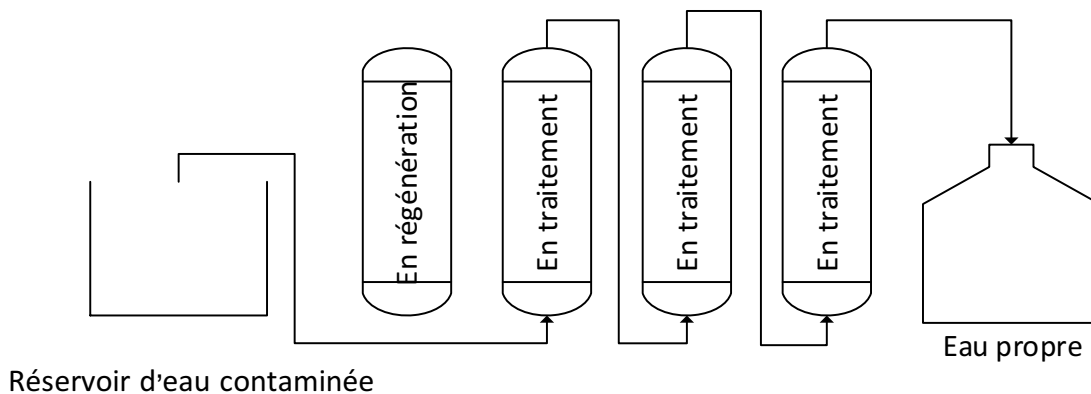


Figure 10. Système de colonnes en série pour l'adsorption en lits fixes [28]

Ainsi, pour dimensionner ou gérer de la meilleure façon possible la colonne d'adsorption afin d'avoir une eau de qualité et pour obtenir une longévité de la colonne d'adsorption et d'abaisser le coût du traitement, il est important d'être capable de prévoir la concentration à la sortie tout au long de l'utilisation du lit fixe en modélisant les BTC.

1.6.4.2 EVALUATION DE LA CAPACITE MAXIMALE DU LIT FIXE

Un paramètre important à calculer est la capacité maximale de la colonne afin de connaître son efficacité totale. Le modèle dynamique de Thomas permet de connaître cette valeur théoriquement à partir des données expérimentales, mais il est aussi possible de la calculer directement par les résultats expérimentaux, soit directement à partir de la BTC expérimentale et à l'aide du calcul suivant et de l'équation 13 :

$$q_{ads} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_0 \cdot dt \quad (13)$$

Où q_{ads} est la quantité maximale adsorbée par la colonne (mg), Q est le débit (mL min⁻¹) et C_0 est la concentration initiale (mg L⁻¹) et t est le temps (min).

L'équation 14 permet de déterminer la capacité maximale de la colonne pour l'adsorbant en lit fixe.

$$q_{max} = \frac{q_{ads}}{m} \quad (14)$$

Où q_{max} est la capacité maximale de la colonne (mg g⁻¹) et m est la masse d'adsorbant (g) contenue dans la colonne [57].

1.6.4.3 MODELES DYNAMIQUES POUR LIT FIXE

La problématique lors du développement d'un modèle est le compromis relié à la représentation de la réalité avec de la précision dans tous ses aspects et de ne pas être trop complexe à la fois. Au final, le désir est d'avoir la meilleure approximation possible de la réalité. Plusieurs modèles mathématiques simples comme les modèles de Thomas, de Yoon-Nelson, d'Adams-Bohart et de Clark ont été développés pour prévoir le comportement dynamique d'une colonne d'adsorption en lit fixe [58].

Le but de la modélisation est de faciliter la mise à l'échelle du procédé sans que ce soit trop coûteux et ainsi éviter des délais importants pour faire les expériences. La modélisation permet de prédire les résultats au lieu de les réaliser en laboratoire. La modélisation facilite aussi la compréhension de la réalité et génère des solutions du comportement possible du système. Pour la modélisation des BTC, il existe déjà beaucoup de modèles, donc il n'est pas nécessaire d'en développer de nouveaux. Un modèle essaie toujours de rester le plus simple possible tout en gardant sa précision.

1.6.4.3.1 LE MODELE DYNAMIQUE DE THOMAS

Le modèle de Thomas est le modèle le plus répandu et il est plutôt utilisé pour décrire le comportement du processus d'adsorption dans les colonnes en lit fixe. Développé dans les années 40, le modèle de Thomas s'inspire de l'isotherme de Langmuir et du modèle de second ordre réversible de cinétique. Selon l'équation de continuité :

$$v \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (15)$$

Où v est le débit linéaire du liquide (cm min^{-1}), C est la concentration (mg cm^{-3}), q est la concentration du polluant dans l'adsorbant (mg g^{-1}), x est la distance de l'entrée du lit

(cm), t est le temps (min), ρ est la densité apparente du polluant (g cm^{-3}) et ε est la porosité du lit (sans dimension).

Et le modèle de cinétique utilisé à l'équation 16 :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_0 - q)C - k_2q \quad (16)$$

Où k_1 et k_2 sont des constantes cinétiques (min^{-1}), q_0 est la capacité initiale de l'échange ionique de l'adsorbant (mg g^{-1}) et C_0 est la concentration initiale du polluant dans le système (mg L^{-1}).

Il a été possible de développer le modèle de Thomas, où l'écoulement de la colonne fut considéré avec une dispersion axiale négligeable. Thomas a donc résolu l'équation de continuité ci-dessus pour obtenir la solution suivante :

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 \cdot m - c_0 \cdot V_{eff})\right)} \quad (17)$$

Où K_{Th} est la constante cinétique de Thomas ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q est le débit (L min^{-1}), m est la masse (g) et q_0 est la capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).

La limitation principale du modèle de Thomas est qu'il considère que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique, mais qu'il est commandé par le transfert de masse à l'interface. Ce modèle est applicable dans un système avec un débit constant et

aucune dispersion axiale. La linéarisation du modèle de Thomas est représentée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th}}{Q} (q_0 \cdot m - C_0 \cdot V_{eff}) \quad (18)$$

En divisant V_{eff} par Q dans la deuxième partie de la parenthèse, l'équation devient :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th} q_{max} m}{Q} - K_{Th} C_0 t \quad (19)$$

Le modèle de Thomas donne une solution analytique générale des équations du pseudo-deuxième ordre et de Langmuir [59–64].

1.6.4.3.2 LE MODELE DYNAMIQUE DE YOON-NELSON

Les chercheurs Yoon et Nelson ont développé un modèle relativement simple concernant l'adsorption des vapeurs ou des gaz sur du charbon actif. Ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule de polluant est proportionnel à la percée de l'adsorbant. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))} \quad (20)$$

Où K_{YN} est la constante cinétique de Yoon et Nelson (min^{-1}) et τ est le temps requis pour maintenir 50% de l'adsorbant initial (min).

La version linéarisée du modèle de Yoon-Nelson est montré à l'équation 21 [59–61,63]:

$$\ln \left(\frac{c_0}{c_0 - c} \right) = K_{YN}(t - \tau) \quad (21)$$

1.6.4.3.3 LE MODELE DYNAMIQUE D'ADAMS-BOHART

Pour Adams et Bohart, vers les débuts 1900, l'étude de l'adsorption a été entamée par la séquestration de gaz sur des solides. Les modèles de BTC de ces deux chercheurs ont été créés pour des gaz. Plus tard, le modèle a été transposé pour l'étude de liquide et de solutions aqueuses. Il a fallu seulement changer les paramètres de pression en concentration (car c'est la définition même de l'activité chimique d'un soluté en solution dans un milieu dilué).

Pour démontrer l'adsorption dynamique du chlore gazeux sur du charbon actif, les chercheurs ont supposé une courbe de fuite d'adsorption symétrique, soit que l'équilibre est réalisé sur chaque tranche dx d'adsorbant. La diminution de la capacité d'adsorption résiduelle a du charbon (mg g^{-1}) en fonction du temps en min ($\partial a / \partial t$) est proportionnelle à la vitesse de l'adsorption:

$$\left(\frac{\partial a}{\partial t} \right) = -kaC \quad (22)$$

La concentration du soluté (C en mg L^{-1}) dans le liquide à une distance quelconque Z (cm) dans la colonne diminue selon :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) = -\frac{k}{u} aC \quad (23)$$

Où u est la vitesse de migration (cm min^{-1}) et k ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la constante de cinétique.

Ainsi, la résolution des équations différentielles et quelques changements de paramètres ont conduit à l'équation 24 du modèle d'Adams-Bohart, qui décrit le rapport C/C_0 en fonction du temps dans un système continu. Même si ce système a été construit pour les systèmes biphasiques gaz-solides, il s'applique très bien à tout type de système.

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left((K_{AB} \cdot C_0 \cdot t) - \left(\frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{u}\right)\right) \quad (24)$$

Ce modèle suppose que le taux d'adsorption est proportionnel à la capacité résiduelle du solide et à la concentration de la substance adsorbée. En linéarisant, l'équation suivante est obtenue:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = K_{AB} \cdot C_0 \cdot t - \frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{u} \quad (25)$$

Où K_{AB} est la constante cinétique d'Adams-Bohart ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), N_0 est la capacité volumétrique d'adsorption maximale (mg L^{-1}), C est la concentration du soluté à l'équilibre (mg L^{-1}), C_0 est la concentration initiale du soluté en solution (mg L^{-1}), u est la vitesse de migration (cm min^{-1}) et Z est la hauteur du lit d'adsorbant (cm) [59–61,65].

1.6.4.3.4 LE MODELE DYNAMIQUE DE CLARK

Le modèle de Clark est aussi un modèle très prisé dans le domaine de l'adsorption. Le modèle de Clark est basé en partie sur l'isotherme de Freundlich. Voici le modèle non linéarisé :

$$\left(\frac{C}{C_0}\right)^{1-n} - 1 = A \exp^{-rt} \quad \text{avec } A = \exp\left(\frac{K_C N_0 Z}{u}\right) \text{ et } r = K_C C_0 \quad (26)$$

Où K_C est la constante cinétique de Clark ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), N_0 est la capacité volumétrique d'adsorption maximale (mg L^{-1}), C est la concentration du soluté à l'équilibre (mg L^{-1}), C_0 est la concentration initiale du soluté en solution (mg L^{-1}), u est la vitesse de migration (cm min^{-1}), Z est la hauteur du lit de l'adsorbant (cm) et n est la constante de Freundlich [59].

1.6.4.4 SYSTEME A MODELISER ET SES COMPOSANTES

Le but est d'avoir une colonne performante et permettant plusieurs utilisations après régénération. Ainsi, il est possible de traiter un très grand volume d'eau avec une même masse d'adsorbant. Lors de la régénération, un petit volume d'eau doit permettre de laver la colonne comparativement à la quantité d'eau traitée afin de minimiser la quantité de déchets générés. La figure 11 représente le système qui sera à l'étude afin d'obtenir les BTC et d'en déduire les modèles de dynamique. L'idée de ce système est de traiter de l'eau contaminée provenant du réservoir et de fournir une eau propre (sans arséniate ou molybdate) à la sortie de la colonne [60].

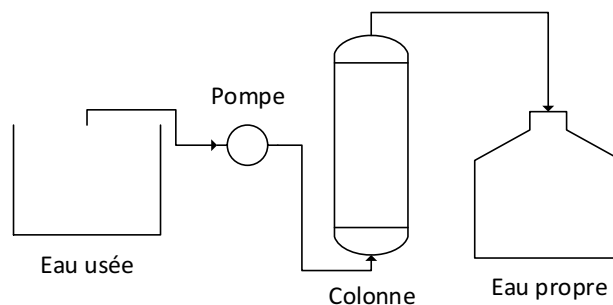


Figure 11. Système de lit fixe pour faire les expériences de dynamique [28]

Les modèles dynamiques présentés précédemment servent à modéliser le comportement dans la colonne d'adsorption. Plusieurs phénomènes ont lieu dans la colonne lors de la séquestration; la cinétique d'adsorption (vitesse d'adsorption), l'équilibre entre les phases liquide et solide déterminé à partir des isothermes et la diffusion uniforme.

Pour l'obtention des paramètres manquants des modèles, la forme linéarisée des modèles sera utilisée. Ce choix permet une économie de temps considérable et une facilité de traitement des données versus la perte de précision sur le modèle. Les deux façons sont applicables, mais la corrélation non linéaire reste toujours plus fidèle à la réalité. Tout de même, comme il y a au minimum 10 000 points dans les courbes à analyser, la tâche peut être assez longue à compléter avec un logiciel. Contrairement aux modèles de cinétique et d'isotherme, la concordance des modèles de dynamique sera faite ici avec la version linéarisée des modèles de dynamique [56].

1.7 MISE EN CONTEXTE DU PROJET DE RECHERCHE & OBJECTIFS

La présence de l'arsenic dans les eaux à travers le monde est devenue un problème d'envergure internationale. Que ce soit dans les pays en voie de développement ou industrialisés, de hautes concentrations en arsenic peuvent affecter sérieusement la vie de ses habitants [66]. L'arsenic est classé comme l'un des éléments les plus toxiques et cancérigènes pour l'être humain et amènent des effets négatifs au génome [67]. L'arsenic est similaire au phosphore pour l'organisme, donc le corps prend l'arsenic comme tel et ce sont les cycles incluant le phosphore qui en sont le plus affectés [68]. L'arsenic organique n'est pas considéré nocif pour l'humain. L'arsenic inorganique est la forme la plus dommageable pour celui-ci. Les espèces d'arsenic qui se trouvent dans les eaux sont les formes trivalente et pentavalente [66]. L'arsenic trivalent domine dans les eaux souterraines, tandis que l'arsenic pentavalent est prédominant dans les eaux de surface riches en oxygène [68]. Pour la forme trivalente, c'est l'ion arsénite (AsO_3^{3-}) qui est

retrouvé, alors que la forme oxydée pentavalente provient de l'ion arséniate (AsO_4^{3-}) [69]. L'arséniate sera utilisé pour cette recherche.

En ce qui concerne le molybdène, il est un micronutriment essentiel pour l'humain. Ce métal de transition est vital pour le fonctionnement des enzymes dans les processus biologiques et physiologiques pour l'humain [70]. Cependant, l'ingestion de molybdène devient nocive à des niveaux élevés et peut entraîner de graves problèmes de santé [71]. L'état d'oxydation principal du molybdène est l'état hexavalent, tel que l'espèce molybdate (MoO_4^{2-}), qui est la forme la plus soluble dans l'eau [21]. C'est sous cette forme que sera étudié le molybdène dans les expériences de cette maîtrise.

Avec les problèmes d'arsenic autour du monde qui sont encore bien présents ou la présence de plus en plus importante du molybdène au quotidien des gens, il est donc nécessaire de traiter les eaux usées industrielles, tout comme l'eau de consommation, qui dépassent des seuils limites. Les rejets ne sont pas seulement anthropogéniques, car l'arsenic et le molybdène se retrouvent naturellement dans l'environnement [67,72,73]. La concentration maximale permise dans l'eau de consommation est de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ pour l'arsenic et de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ pour le molybdène selon l'OMS. Plusieurs procédés existent déjà pour enlever l'arsenic et le molybdène des eaux usées, comme la coagulation, la précipitation, la séparation par membranes, l'échange ionique, etc. Tout de même, un virage vers des techniques moins coûteuses est beaucoup plus recherché. De plus en plus, l'adsorption et ses matériaux sont de plus en plus étudiés [74]. L'adsorption est un processus de transfert de masse où une substance est transférée de la phase liquide à la surface du solide et cette substance devient liée par des interactions physiques et/ou chimiques [67]. De plus, l'adsorbant peut être non nocif pour l'environnement, par exemple, s'il provient de coproduits de l'agriculture ou de la biomasse marine [66].

Le produit proposé dans ce mémoire est le chitosane, qui est un dérivé de la chitine. La chitine est un polysaccharide retrouvé dans la carapace de crustacés. En utilisant ce produit, une valorisation de coproduits provenant de la biomasse marine est effectuée. De plus, le chitosane est biodégradable, biocompatible et non toxique pour l'humain. Aussi, le

chitosane est le deuxième polymère le plus abondant sur la planète, après la cellulose, ce qui en fait un composé peu coûteux et omniprésent [21,67]. Le chitosane nécessite une attention particulière, car il est composé de groupements amines libres et hydroxyles pouvant servir de sites de coordination. Le chitosane a fait ses preuves pour l'adsorption avec différents produits comme avec les métaux, les teintures, les anions, etc. [34–36]. C'est pour cette raison que l'objectif général de mon projet de maîtrise est le *Développement et mise à l'échelle d'un adsorbant de chitosane pour le traitement d'eaux contaminées par l'arsenic et par le molybdène.*

1.7.1 OBJECTIFS SPECIFIQUES ET HYPOTHESES

L'objectif général de mon projet de maîtrise est de trouver un moyen efficace de retirer l'arsenic et le molybdène de l'eau afin de fournir une eau plus propre et plus sûre aux populations affectées. Ce projet est séparé en trois objectifs spécifiques dont :

1) Sélection du matériau (à base de chitosane) selon les paramètres et les résultats d'efficacité de l'adsorbant envers les polluants dans l'eau;

-Hypothèses :

- ✓ Le chitosane seul qui possède une amine primaire sur son cycle est écarté des choix, car il est soluble dans l'eau, si cette eau est moindrement acide. L'option est de le chauffer, ce qui fera probablement un adsorbant plus efficace et non soluble. La réticulation du chitosane permettra à celui-ci de rester insoluble en milieu acide.
- ✓ Le chitosane sur un support comme de la silice et des billes en céramique d'alumine ont été retenues afin d'éviter cette solubilité. Ce sont deux possibilités qui pourraient fonctionner, car le chitosane serait greffé sur la silice ou l'alumine, qui eux ne sont pas solubles.

- ✓ La charge positive est importante sur le support afin de bien capter l'arséniate et le molybdate, qui possèdent des charges négatives, amenant une interaction électrostatique.

-Méthodologie :

- Les chitosanes qui ont été choisis pour les expériences : chitosane chauffé, silice greffée de chitosane et alumine greffée de chitosane. Aucun protocole n'existe pour faire ces adsorbants, donc ils seront fabriqués au laboratoire en grande quantité pour faire les tests de capacité maximale d'adsorption en arsenic et en molybdène. Pour connaître la capacité maximale et ainsi, savoir quel adsorbant est le meilleur, il est nécessaire de procéder à une séquestration du polluant dans l'eau (eau contaminée mise en contact avec l'adsorbant et après le temps nécessaire, l'eau est séparée du support et cette eau est analysée afin de connaître la quantité de polluant restante à l'aide d'un MP-AES (microwave plasma-atomic emission spectrometry). Cet appareil est utilisé, car il est peu dispendieux à utiliser et il est très efficace pour analyser l'arsenic et le molybdène.

2) Étude de la cinétique, de l'isotherme, la thermodynamique et de la dynamique à petite échelle pour les deux contaminants et sa modélisation;

-Hypothèses :

- ✓ Le support sera rapide pour enlever l'arsenic et le molybdène de l'eau et aura une bonne capacité maximale d'adsorption. La réutilisation de l'adsorbant sera vu par l'étude de la dynamique de ce support en lit fixe.
- ✓ La cinétique d'adsorption et son transfert de masse seront étudiés (isotherme). L'adsorption augmente avec le temps de contact, mais si le laps de temps est trop long, une désorption sera observée. Ainsi, il faudra trouver le temps optimal sans avoir une perte d'efficacité de l'adsorbant.
- ✓ Il faudra aussi déterminer la température optimale pour ces séquestrations. Il faut prendre en considération que le pH influence la charge du chitosane et que la température affecte la capacité de séquestration de ce polymère.

- ✓ La dynamique de la colonne de séquestration (BTC) est le test le plus intéressant pour l'application industrielle, car elle se rapproche le plus de cette réalité.

-Méthodologie :

- L'effet du temps de séquestration (cinétique), l'effet de la concentration (isotherme) et l'effet de la température (thermodynamique) seront évalués pour le meilleur adsorbant.
- La cinétique et l'isotherme seront modélisés à l'aide du logiciel *Matlab* selon les modèles qui existent déjà dans la littérature pour l'adsorption.
- Pour ce faire, une courbe de cinétique sera faite à l'aide d'eau contaminée en contact avec l'adsorbant de chitosane et ce, pour différents temps.
- Pour l'isotherme, d'autres tests (similaires aux précédents), avec des concentrations initiales différentes en polluants, seront effectués et une courbe en ressortira afin de déterminer la capacité expérimentale maximale. Les concentrations utilisées seront de l'ordre des milligrammes afin d'éviter de trop longues expériences.
- Pour la température, une courbe sera déterminée à l'aide d'eau contaminée en contact avec l'adsorbant de chitosane et ce, pour différentes températures ciblées (dont la température ambiante).
- Pour la dynamique, l'eau contaminée passera au travers d'une colonne remplie de l'adsorbant et l'eau qui en ressortira sera analysée par un détecteur UV. Ce détecteur/capteur est utilisé, car il est simple d'utilisation et permet d'obtenir des résultats fiables en ce qui concerne la concentration en arsenic et en molybdène en temps réel dans l'eau. Le débit ainsi que la pression seront contrôlés par le FPLC (fast protein liquid chromatography), où il est possible d'y connecter une colonne (lit fixe). Ces résultats permettront d'avoir les BTC pour l'adsorption et la désorption (régénération).
- Il existe des modèles pour la cinétique (3 à tester), l'isotherme (5 à tester) et la dynamique (3 à tester) afin de caractériser l'adsorption.

3) Optimisation du procédé et étude d'un grossissement de la colonne afin d'obtenir la même efficacité (ou mieux) qu'aux objectifs 1 et 2 pour l'arsenic seulement;

-Hypothèses :

- ✓ Les résultats seront probablement les mêmes que ceux obtenus en grossissant la colonne sans changer le contenu de l'eau contaminée (eau contrôlée).
- ✓ Il faudra donc déterminer un débit optimal selon la pression maximale pouvant être appliquée sur la colonne.
- ✓ La désorption est aussi possible afin de permettre une réutilisation de la colonne. Pour ce faire, plusieurs produits ont été ciblés, dont l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide citrique, l'hydroxyde de sodium 0,1 M, etc. Le chlorure de sodium serait l'avenue la plus intéressante vu son caractère vert et son omniprésence. De plus, le chlorure de sodium est très peu nocif pour l'humain et l'environnement.

-Méthodologie :

- Le temps optimal, le débit optimal, la concentration initiale, la longueur de la colonne et la surface transversale de la colonne seront évalués.
- Une étape de grossissement de la colonne serait nécessaire. En fait, ce seront pratiquement les mêmes tests de dynamique que pour l'objectif 2, mais avec une colonne 10 fois plus grosse.
- C'est la capacité maximale qui servira de guide pour avoir la meilleure optimisation.

1.7.2 STRUCTURE DU MEMOIRE

Suite au **chapitre 1**, soit l'introduction générale contenant la revue de littérature, ce mémoire est composé de trois articles. Dans le premier article (**chapitre 2**), il est question de l'élimination de l'arsenic pentavalent de l'eau ainsi que de la synthèse d'un nouvel

adsorbant de chitosane et de sa caractérisation. Les études de cinétiques et les isothermes d'adsorption ont permis de décrire les données expérimentales à pH 8. Le procédé d'adsorption a été déterminé à partir des isothermes d'adsorption. De plus, l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant de chitosane à de faibles concentrations (ex. $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) a été déterminée. L'analyse thermodynamique révèle la nature du processus de sorption et les BTC ont été acquises en temps réel par chromatographie et modélisées. La BTC provenant de l'adsorption de la colonne et de la désorption avec une solution saline (30 g L^{-1} de NaCl) suggère que cet adsorbant est pertinent pour des applications à grande échelle, d'où les travaux présentés dans le troisième article. Le deuxième article (**chapitre 3**) présente les mêmes études, mais avec le molybdate. Les résultats avec le molybdène sont similaires à ceux avec l'arsenic, mise à part pour l'équilibre, la cinétique, la capacité expérimentale maximale à pH 7,8 et pour l'efficacité de l'adsorbant à de plus faibles concentrations. De plus, une comparaison de l'adsorption du support de chitosane a été effectuée entre l'arsenic et le molybdène. En ce qui concerne le troisième article (**chapitre 4**), les paramètres d'optimisation en mode dynamique (lit fixe) pour le traitement de l'eau contaminée à l'arsenic ont été déterminés. Les courbes de percée expérimentales ont été étudiées par les modèles de Thomas, de Yoon-Nelson et d'Adams-Bohart. Les données expérimentales ont montré l'influence des paramètres sur la capacité du lit fixe, dont la concentration initiale, le sens de l'écoulement, le débit, la hauteur de la colonne et la surface transversale. Par ailleurs, un grossissement de la masse de l'adsorbant (10X plus en quantité) dans la colonne a été effectué afin de connaître l'applicabilité de la colonne. Donc, les chapitres 2, 3 et 4 présentent les articles scientifiques issus de ces travaux de recherche où la méthodologie et les résultats sont plus précisément expliqués. Ce mémoire se termine par une conclusion générale, présentée au **chapitre 5**, sur l'ensemble des résultats de ce projet.

CHAPITRE 2

***PROCÉDURE DE DÉVELOPPEMENT ET DE TRAITEMENT DE L'EAU
CONTAMINÉE PAR L'ARSENIC À L'AIDE D'UN NOUVEL ADSORBANT DE
CHITOSANE VERT: ÉTUDES DE CINÉTIQUE, D'ISOTHERME, DE
THERMODYNAMIQUE ET DE DYNAMIQUE***

Le premier article, intitulé « *Development and treatment procedure of arsenic-contaminated water using a new and green chitosan sorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies* », fut écrit par moi-même ainsi que par mes directeurs de recherche Jonathan Gagnon, Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot. L'article a été accepté et il est publié dans *Pure and Applied Chemistry*, un journal de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry*, en 2017. Étant première auteure, j'ai réalisé toutes les expériences ainsi que la rédaction de l'article. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a établi l'idée originale du travail et il a contribué grandement à l'écriture de cet article. Les professeurs Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot ont participé à la révision et l'amélioration de l'article. Les résultats ont été présentés au 6^{ième} congrès de chimie verte de l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* à Venise en Italie du 4 au 8 septembre 2016, ainsi qu'au 66^{ième} congrès Canadien de génie chimique de la Société Canadienne de Génie Chimique à Québec du 16 au 19 octobre 2016. De plus, ces résultats ont été exposés sous forme d'affiche à la 19^{ième} Rencontre Québec-Ontario sur la Biotechnologie de la Société Canadienne de Génie Chimique à Lévis les 17 et 18 mai 2017.

2.1 RESUME EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE

L'arsenic fait partie des éléments les plus toxiques pour l'homme selon l'OMS. Le resserrement récent des normes relatives à la concentration d'arsenic dans l'eau potable à $10 \mu\text{g L}^{-1}$ par l'OMS nécessite la mise au point de matériaux adsorbants plus performants pour éliminer l'arsenic. Dans cette étude, le développement d'un adsorbant insoluble à base de chitosane sous la forme protonée, capable de fixer l'arsenic pentavalent en milieu aqueux, est démontré. Ce dernier a été obtenu par un simple processus de chauffage. Les études de cinétique montrent une sorption très rapide (moins de 10 min). Le modèle d'isotherme de Langmuir décrit le mieux les données expérimentales avec une capacité de 42 mg g^{-1} à pH 8. Le procédé de sorption est basé sur l'échange d'anions (chimisorption) déterminé à partir du modèle de Dubinin-Radushkevich. L'efficacité de sorption de l'adsorbant de chitosane est de 97% à de faibles concentrations (par exemple, $100 \mu\text{g L}^{-1}$). L'analyse thermodynamique révèle que le processus de sorption est exothermique et est contrôlé par des facteurs enthalpiques. Les BTC ont été acquises en temps réel par chromatographie instrumentale. Les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson décrivent le mieux les données expérimentales obtenues. Les BTC provenant de l'adsorption et de la désorption avec une solution saline suggèrent que ce nouvel adsorbant pourrait être appliqué à l'échelle industrielle. Finalement, ce nouveau matériau «vert» est économique et génère peu de déchets avec un facteur de concentration de 1 500.

2.2 DEVELOPMENT AND TREATMENT PROCEDURE OF ARSENIC-CONTAMINATED WATER USING A NEW AND GREEN CHITOSAN SORBENT: KINETIC, ISOTHERM, THERMODYNAMIC AND DYNAMIC STUDIES

Roxanne Brion-Roby^{1,2}, Jonathan Gagnon^{2*}, Jean-Sébastien Deschênes¹, Bruno Chabot³

1. Département de Mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

2. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

3. Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

*Corresponding author: jonathan_gagnon@uqar.ca

Abstract

Arsenic is classified as one of the most toxic elements for humans by the World Health Organization (WHO). With the tightening drinking water regulation to $10 \mu\text{g L}^{-1}$ by the WHO, it is necessary to find efficient sorbent materials for arsenic. In this work, the removal of arsenic(V) from water is achieved with an insoluble chitosan sorbent in the protonated form obtained by a simple heating process. Kinetic studies show a very fast sorption (less than 10 min). The Langmuir isotherm model is best describing experimental data with a capacity of 42 mg g^{-1} at pH 8. The sorption process is based on anion exchange (chemisorption) determined from the Dubinin-Radushkevich model. The sorption efficiency of the chitosan sorbent is 97% at low concentrations (*e.g.* $100 \mu\text{g L}^{-1}$). Thermodynamic analysis reveals that the sorption process is exothermic and is controlled by enthalpic factors. Breakthrough curves (BTC) were acquired in real-time by instrumental chromatography and was better described by the Thomas model. BTC from column sorption and desorption with a salt solution suggest that this sorbent is relevant for large scale applications. With this new renewable product, it will be possible to treat arsenic contaminated water at low cost and with little waste (concentration factor of 1 500).

Keywords: [arsenic removal; breakthrough curves; column adsorption; fixed-bed; isotherms; kinetics; thermodynamics; polysaccharides; water treatment; ICGC-6]

1. INTRODUCTION

Arsenic is one of the most toxic elements for human health. Contamination of drinking water by arsenic affects over 140 million people in 70 countries around the world [75] and represents a major issue of public health. Moreover, arsenic is difficult to detect because it is odorless, colorless and highly water-soluble. Mainly, chronic arsenic intoxication causes skin problems, several types of cancer and affects all organs including the central nervous system and the development of children [42,76,77].

Natural sources of arsenic come principally from weathering and eroding of rocks and soils. Anthropogenic sources represent more than three times the contribution from natural sources. Mining and wood industries are the main anthropogenic sources. Arsenic is affecting people living in developing as well as in industrialized countries. Arsenic contamination can attain concentrations up to 5 mg L⁻¹ and affects population of several countries like Bangladesh, China, India, Mexico, Spain and Vietnam [23,76,78,79].

The World Health Organization (WHO) suggests a concentration lower than 0.01 mg L⁻¹ in drinking water and 0.05 mg L⁻¹ in wastewater, which many countries have difficulties to attain. Traditional remediation techniques such as coagulation, precipitation, ion exchange, and membrane separation are available to remove arsenic from water [23,25]. However, most of them present major disadvantages with incomplete metal recovery, high capital and operation costs, and/or sludge disposal problems [80]. Adsorption is one of the most effective processes for the decontamination of water. Commercial activated carbons are very effective adsorbents due to their highly developed porosity, large surface area (that can reach 3 000 m² g⁻¹), variable characteristics of surface chemistry, and high degree of surface reactivity. Unfortunately, due to their high production costs, these materials tend to be more expensive than other adsorbents [81]. Thus, it is necessary to develop a simple and

efficient water treatment for arsenic removal involving renewable resources, especially for inorganic arsenic which is the most toxic form [79].

Ion exchange is widely used in several industries such as chemicals, food, pharmaceutical, and water treatment. Sorbents are obtained from many starting materials like synthetic resins and others. For example, zeolite sorbents have been studied for heavy metals removal from wastewater [82]. Moreover, the introduction of cationic groups on polysaccharides is also interesting to promote interactions with anionic species [83].

On the other hand, chitosan is a rare example of natural cationic polymer that is obtained by *N*-deacetylation of chitin. The latter is found in crustacean exoskeletons, a by-product of the fishery industry. Chitosan is the second most abundant polysaccharide on Earth and it is renewable, biodegradable, biocompatible, non-toxic, and hydrophilic. This aminopolysaccharide is soluble in diluted acidic aqueous media. Chitosan is also well-known for coordination of transition metal ions through the primary amine and hydroxyl groups. Adsorption of metal ions occurs from coordination and electrostatic bonds [21,35,37,84]. Besides that, chitosan have been reported to be six times more efficient than chitin to coordinate metallic ions [36]. Pristine chitin and chitosan have shown very low sorption capacity toward As(V) (0.13 mmol g^{-1}). In addition, an important drawback of chitosan and its derivatives is their swelling properties that complicate their separation by filtration and centrifugation methods. To overcome these disadvantages, chitosan was grafted or cross-linked to improve its sorption properties and handling that generally involve toxic chemical reagents. Some green procedures have been recently reported for the formation of magnetic chitosan. For example, chitosan was cross-linked with EDTA and was studied for the removal of metal ions with efficiency up to 1.56 mmol g^{-1} [85]. Regeneration of chitosan sorbent in adsorption columns was realized with a solution of sodium hydroxide, hydrochloric acid and sodium chloride [86–89].

In this work, we have synthesized a new insoluble chitosan sorbent using a simple and green methodology where amine groups are protonated. The sorbent was studied for sorption of arsenate ions, which is based on electrostatic interactions and ion exchanges. Kinetics, adsorption isotherm and thermodynamic were determined from batch experiments

(removal around 97% at low concentrations). Adsorption and desorption in fixed-bed columns were also studied in real-time from instrumental chromatography.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Chitosan, poly[β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose], from Nordic shrimp exoskeletons (*Pandalus borealis*) and having a deacetylation degree of 82% (by NMR analysis) and a viscosity of <0.02 Pa.s (1% chitosan in 1% acetic acid v/v) was purchased from Primex (Iceland). Acetic acid (ACS grade) was bought from Fisher Scientific. For analysis, the nitric acid was metal trace grade. Arsenic solutions were made with Na₂HAsO₄·7H₂O. All other chemicals were of analytical grade and were bought from Aldrich. No purification of reagents was done before use.

2.2 Synthesis of chitosan sorbent

Chitosan (10 g) was heated at 160°C in an oven during 16 h. The solid was then allowed to reach room temperature (RT). The chitosan sorbent was washed with acetic acid (150 mL, 5% v/v). The brown slurry was filtered under vacuum and washed three times with nanopure water. The yellow/brown solid was dried at RT. A yield of 85% was obtained. The solid was ground in a 50 mL cell during 5 min at RT at a frequency of 20 Hz with four metallic balls of 15 mm by a cryogenic mill (CryoMill) from Retsch. The solid was size separated with Canadian standard sieves series of W.S. Tyler and only the fractions of 75-500 μ m were kept, which composed 90% of the total mass. IR (cm⁻¹); 3 200 to 3 400 (O-H and N-H stretching), 1 690 (C=O carboxylate), 1 630 (NH₂ def), 1 538 (C=O acetate), 1 403 and 1 377 (CH₃ def), 1 350 (CH₂ def), 1 000 to 1 200 (C-O stretch). Solid-state ¹³C NMR; 180 (C=O acetate), 174 (C=O amide), 101 (C1), 75 (C3), 58 (C2), 24 (CH₃ acetate) ppm.

The amount of accessible amine groups on the sorbent was measured by mixing the sorbent (100 mg) in water (40 mL) acidified with hydrochloric acid (3 mL of 0.3 M solution). Then, the suspension was titrated by adding sodium hydroxide solution (0.1 M) and the pH was followed with a pH meter from Mettler Toledo until pH 11.5. From volumes at the two equivalence points, the quantity of accessible amine groups was determined.

2.3 Instruments

Nanopure water was obtained using a nanopure Diamond system (model D11931) from Barnstead. Infrared absorption spectra were measured on a FT-IR iS10 spectrophotometer by ATR. NMR spectra were recorded with an Avance III HD 600 MHz NMR spectrometer from Bruker. SEM images were acquired on a JEOL JSM-6460 LV scanning electron microscope. Dried supports were placed on a carbon tape and placed on the sample holder. BET surface areas were analyzed by physisorption of nitrogen on solid porous materials, using an AUTOSORB-1 analyzer from Quantachrome. Arsenic analyses were achieved on a MP-AES from Agilent Technologies 4200 MP-AES with a nitrogen generator and an autosampler ASX-520 Cetac using a MP Expert software version 1.5.0.6545. Breakthrough curves were measured with an ÄKTA fast protein liquid chromatography (FPLC) from GE Healthcare equipped with an UV-visible detector and a 16 mm diameter XK column.

2.4 Adsorption

The concentration of arsenic for the kinetic experiments was 120 mg L^{-1} . Sorbent material (0.100 g) was used for 50 mL of arsenic solution. Kinetic sorptions were done in 50 mL Falcon conical centrifuge tubes. The tubes were agitated on an orbital shaker of JEIO TECH at 120 rpm during a specific time. The tubes were centrifuged immediately with an Avanti J-E centrifuge from Beckman coulter at 5 000 rpm during 5 min at RT. The supernatants were kept and stored at 4°C until analysis.

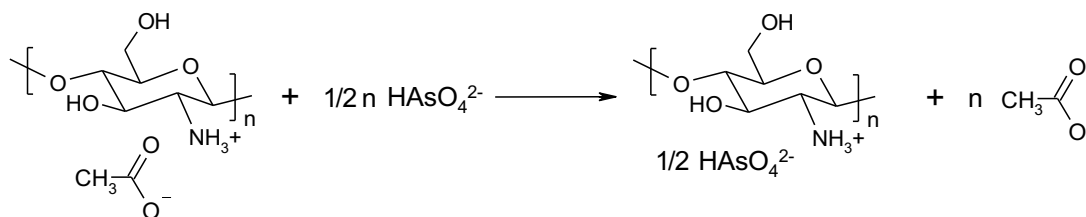
For the isotherm, thermodynamic and low concentrations studies, the specific concentration was attained by dilution of an arsenic solution of 200 mg L^{-1} and $2\,000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (low concentration experiments). The final concentrations were between 20 and 200 mg L^{-1} to fit in the isotherm curve and between 100 and $2\,000 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ for low concentration experiments. Those sorption experiments were done in Falcon tubes using a final volume of 50 mL at pH 8 (only nanopure water and arsenate). The sorbent material (0.100 g) was added to the arsenic solution. The suspension was stirred as for kinetic experiments during 2 h at 21°C . For isotherm adsorption experiments realized at 45 and 65°C , a Thermo Scientific thermal mixer with blocks was used. The suspensions were centrifuged and the supernatants were stored as previously described for kinetic experiments.

All sorption experiments (kinetics, isotherm, and low concentrations) were realized in duplicate which had standard variations lower than 2%.

2.5 Quantification of arsenic

Concentrations of arsenic were determined by MP-AES using a single pass cyclonic spray chamber. The method parameters include a wavelength of 234.984 nm for arsenic, a calibration fit linear weighted, 3 readings per sample, an uptake time of 25 s, a rinse time of 25 s and a stabilization time of 15 s. The supernatant was directly analyzed without prior digestion. The washing solution between analyses was 2% (v/v) nitric acid. The calibration range was 7.5 to 120 mg L^{-1} . The detection limit was $0.5 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. All experiments were realized at least in duplicate.

The sorption reaction is described in Scheme 1.



Scheme 1 Anion exchange between arsenate and acetate on the sorbent material

The sorption capacity of the chitosan sorbent was determined with the following equation [90] :

$$q_s = \frac{q_{As} - (c_{eq} \cdot V_u)}{m} \quad (27)$$

Where q_s is the capacity of the sorbent material (mg g^{-1} sorbent), q_{As} is the available amount of arsenic in the suspension (mg), c_{eq} is the equilibrium concentration of arsenic in the supernatant (mg L^{-1}), V_u is the volume of the liquid phase (L), and m is the weight of the sorbent (g).

All kinetic and isotherm curves were nonlinearly fitted with *MATLAB* version R2014a. Parameter identification involved the minimization of a least squares criterion measuring the deviation between the experimental data and the model prediction. This nonlinear optimization was performed using a multi-start strategy (in order to identify possible local minima and assess the global one) and the Nelder-Mead algorithm.

2.6 Dynamic study in fixed-bed column

A layer of sand (thickness of 5 mm, particle size 200-300 μm) was added in the bottom of the fixed-bed and the chitosan was suspended overnight in water before addition to the top of the column. An upper layer of sand was added after bed compaction. Breakthrough curves (BTC) were obtained with a column filled with the sorbent and the feed was pumped at a constant flow and the filtrate was analyzed in real-time at 200 nm with an UV detector coupled to the FPLC. Table 8 presents some parameters on fixed-bed columns. The interstitial volume was determined from the weight of water necessary to fill the fixed-bed column. The bed density was calculated from the weight of the fixed-bed divided by its volume. Calibration of the UV detector was realized using standard solutions of arsenic in accordance with the Beer-Lambert law. The response of the detector was linear over 170 mg L^{-1} of arsenic.

Table 8 Operational parameters for dynamic experiments

Parameters	Down-flow experiment	Up-flow experiment
Mass of sorbent (g)	2.254 5	2.323 7
Interstitial volume (mL)	27.17	31.74
Diameter (cm)	1.6	1.6
Height (cm)	12.20	13.85
Bed volume (cm ³)	24.53	27.85
Bed density (kg m ⁻³)	91.9	83.4
Average particle diameter (μm)	~192	~192
Inlet concentration (mg L ⁻¹)	120	120
Feed flow rate (mL min ⁻¹)	2.0	2.0
Temperature (°C)	21	21
Empty bed contact time (min)	12.3	13.9

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Formation and characterization of chitosan sorbent

Chitosan was transformed with a good yield into an insoluble product in aqueous acidic media by simple heating at 160°C. This chitosan product was washed with a solution of acetic acid to remove soluble materials and to protonate the amine groups. Figure 12 compares IR spectra of pristine chitosan and chitosan sorbent. IR spectrum of the sorbent shows characteristic bands of chitosan and acetate ions. Particularly, O-H and N-H stretching at 3 200-3 400 cm⁻¹, carbonyl stretching of carbonyl at 1 690 cm⁻¹, CH₂ deformation at 1 350 cm⁻¹ and C-O stretching at 1 000-1 200 cm⁻¹ are observed. A new carbonyl band is observed at 1538 cm⁻¹ in comparison with raw chitosan, as expected, due to the acetate counter-ion. Two new bands (1 403 and 1 377 cm⁻¹) assigned to CH₃ deformations are also observed.

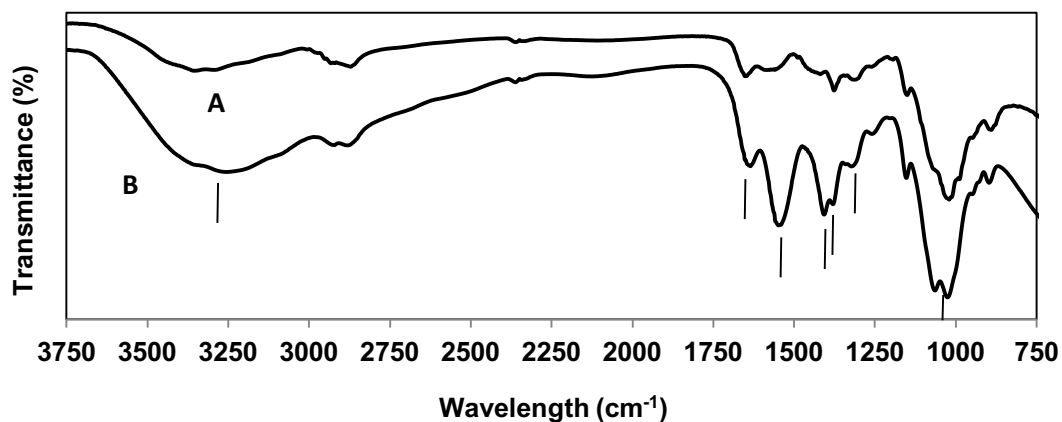


Fig. 12 FT-IR spectra of raw chitosan (A) and chitosan sorbent (B)

Solid-state ^{13}C NMR spectrum (Fig. 13) corresponds to the structure of acetate chitosan sorbent. Figure 13 shows carbonyl bands at 180 ppm (carboxylate) and 174 ppm (amide). Pyranosyl C1 and C3 carbons are found at 101 and 75 ppm, respectively. The carbon bearing the amine (C2) is observed at 58 ppm. The methyl carbon belonging to the acetate ion is detected at 24 ppm.

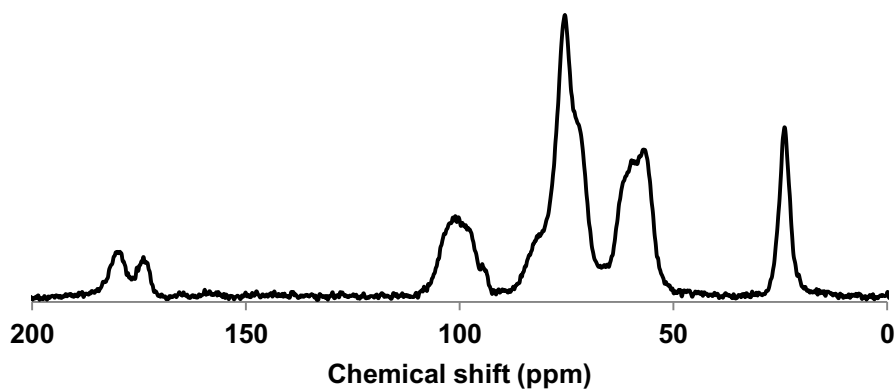


Fig. 13 CP-MAS ^{13}C NMR spectrum of the chitosan sorbent

The average particle size was between 75 and 250 μm , determined by sieving the powder. The quantity of accessible amine groups was quantified by acid-base titration, where 4.7 mmol g^{-1} of amine groups were reached, corresponding to almost 100% of all amine groups of the sorbent material. The Brunauer, Emmett and Teller (BET) analyses reveal that the specific surface area is $0.45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is consistent with literature. Indeed, chitosan sorbents possess specific surface area between 0.29 and $0.52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for chitosan beads and cross-linked chitosan beads [91]. The SEM images (Fig. 14) demonstrate that particles are randomly shaped and that they are very porous up to $5 \mu\text{m}$.

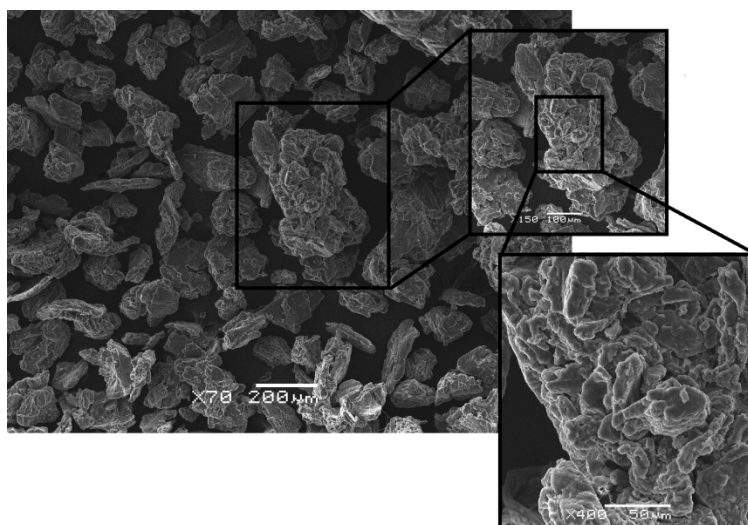


Fig. 14 SEM images of the sorbent with enlargements

Four different batches of sorbent were separated by size. Table 9 shows that, despite the size of particles, the sorption percentage and capacity were almost the same for all six tested fractions. Fractions $75\text{-}500 \mu\text{m}$ represent approximately 90% in all four batches. The sorption capacity of the batches is similar between the four lots. It demonstrates that the product is reproducible and the particle size has no effect on the sorption.

Table 9 Capacity and composition of four different batches of the chitosan sorbent

Particle ranges (μm)	Sorption (%)	Percentage in batch #1	Percentage in batch #2	Percentage in batch #3	Percentage in batch #4
250-500	57.53	17.90	17.65	31.06	15.31
125-250	57.17	45.70	51.60	47.82	65.48
75-125	56.90	26.70	16.41	8.05	12.78
75-500	57.25	90.30	85.66	86.93	93.57

3.2 Adsorption of arsenate

3.2.1 Adsorption kinetics

3.2.1.1 Pseudo-first order kinetic model

Kinetic experiments were modelled using the pseudo-first order, pseudo-second order, and intra particle diffusion models. The kinetics can be defined as the sorption rate. Several factors influence the adsorption rate like the transport of arsenate to the sorbent, the diffusion through the pores and the adsorption on the surface of the sorbent. The initial adsorption is commonly fast, due to the accessibility of external sites of adsorption.

The equation of the pseudo-first order kinetic model is [90,92]:

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (28)$$

Where q_t is the sorbed amount (mg g^{-1}) at time t (min), q_e is the sorbed amount (mg g^{-1}) at equilibrium and k_1 is the pseudo-first order rate constant (min^{-1}). A fitting to a pseudo-first order kinetic model indicates that the reaction limiting step is governed mainly by physisorption. This model suggests that the sorption rate is proportional to the difference between the amount of adsorbed sorbate at time t and the amount of adsorbed sorbate at equilibrium. Eventually, the sorption is reversible and reaches the equilibrium.

3.2.1.2 Pseudo-second order kinetic model

The pseudo-second order kinetic model is defined by the following equation [24, 26]:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (29)$$

Where q_t is the capacity (mg g^{-1}) at time t (min), q_e is the capacity (mg g^{-1}) at equilibrium and k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). This model suggests that the adsorption capacity is proportional to the active sites occupied by the sorbate. A fitting to a pseudo-second order kinetic model indicates that the reaction is governed principally by chemisorption, as the limiting step.

3.2.1.3 Diffusion or mass transfer models

Sorption is frequently the mixing of surface diffusion and pores diffusion. The intraparticle diffusion model is defined by [93]:

$$q_t = (k_{ip} \cdot t^{0.5}) + C_i \quad (30)$$

Where q_t is the capacity (mg g^{-1}) at time t (min), k_{ip} is the constant of intraparticle diffusion rate or pores diffusion and C_i is indicating the boundary layer thickness. Thus, the higher the intercept is, the more the adhesion on the surface contributes to limiting the sorption rate. In this model, the limiting step is the diffusion in the pores.

Table 10 summarizes the results obtained from the fitting of the kinetic experiments using those three models. The kinetics is established very quickly (i.e. less than 10 min), this makes experimental data collection difficult especially in shorter sorption times. Kinetic experimental data fit very well with a pseudo-first order kinetic model ($R^2=0.9999$, Fig. 15) and a pseudo-second order model ($R^2=0.9997$) due to the lack of data below 10 min. The results fit well up to 60 min because a slight decrease (around 2%) of capacity occurs after that time. This decrease was observed from two independent kinetic

experiments and cannot be taken into account by kinetic models. Fast kinetics are very interesting for further applications of this sorbent in water treatment.

Table 10 Kinetic models tested for the removal of arsenate using the chitosan sorbent

Kinetic model	Parameters	R^2
Pseudo-first order	$q_e=40.61$ $k_1=0.310$	0.999 9
Pseudo-second order	$q_e=41.20$ $k_2=0.044$	0.999 7
Intraparticle diffusion	$k_{ip}=4.727$ $C_i=12.18$	0.651 3

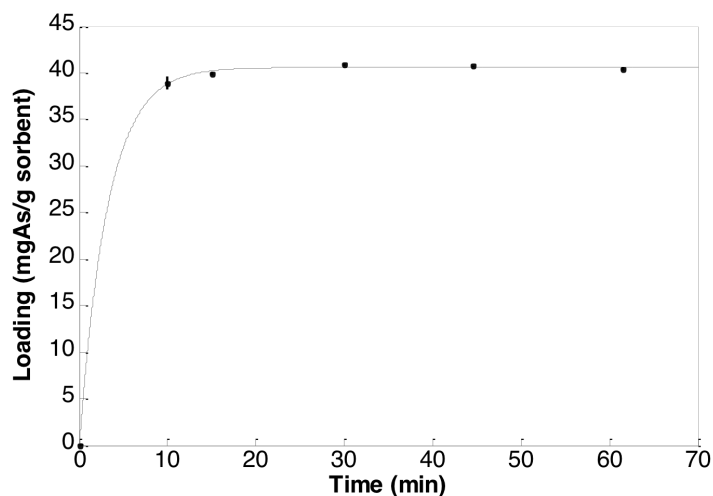


Fig. 15 Kinetic data points fitted with the pseudo-first order kinetic model

3.2.2 Adsorption isotherms

The sorption results were fitted with typical isotherm models such as Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) based on physical phenomena, and with a three-variable empirical model, the Redlich-Peterson model. The sorption behavior was also analyzed by the Scatchard isotherm model.

3.2.2.1 Langmuir isotherm

The Langmuir model assumes that the adsorption process is a monolayer on the sorbent and that all binding sites are homogenous, the number of binding sites is constant and the sorption occurs without interference. The sorption equilibrium is described by equation 31. The equilibrium constant b is defined by equation 32 where [Sorbent-M] is the concentration of product adsorbed (mg L^{-1}), [Sorbent-*] is the concentration of the sorbent (mg L^{-1}), and [M] is the concentration of the sorbate (mg L^{-1}) [93].



$$b = \frac{[\text{Sorbent-M}]}{[\text{Sorbent-*}][\text{M}]} \quad (32)$$

From equation 32, equation 33 can be obtained by substituting [Sorbent-M] by q_e , [Sorbent-*] by $(q_{max}-q_e)$, and [M] by C_e , where q_e is the amount of adsorbate at equilibrium (mg g^{-1}), C_e is the concentration at equilibrium (mg L^{-1}) and q_{max} is the maximal capacity of the sorbate (mg L^{-1}).

$$b = \frac{q_e}{(q_{max}-q_e)C_e} \quad (33)$$

Equation 34 is obtained from equation 33 by simple mathematical modification and represents the Langmuir isotherm model [28,35,94].

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{1+b C_e} \quad (34)$$

Equation 35 allows calculating the variation in Gibbs energy due to the adsorption process where R is the ideal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and T is the temperature (K).

The unit of the equilibrium constant b (L mg^{-1}) must be prior converted in mol L^{-1} to be used in equation 35 as mentioned by Liu [95].

$$\Delta G = -RT \ln(b) \quad (35)$$

3.2.2.2 Freundlich isotherm

The Freundlich model is a special case of the Langmuir model that corresponds to a heterogeneous multilayer sorption. Besides, this model expresses a non-ideal physical adsorption. The Freundlich model is described by equation 36 where K is the adsorption coefficient (defining the strength of adsorption) and n is a coefficient related to the energy of interaction and its variation [28,35,94].

$$q_e = KC_e^n \quad (36)$$

3.2.2.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) and Dubinin-Astakhov (D-A) isotherms

The D-R isotherm is based on the theory of volume filling of micropores. The adsorption potential (ε) is given by equation 37 [51,94,96]. C_e and q_e were calculated from molarity in the fitting and q_{max} was reported in mg g^{-1} in Table 11.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (37)$$

The D-R isotherm equation is defined by equation 38, where β is related to the free energy of adsorption. In the D-R isotherm, the exponent (n_d) has a fixed value of 2, but for the D-A isotherm, the exponent is a variable that is determined by fitting the isotherm [97]. The value of n_d provides information about the uniformity of the sorbent. A value near the unity indicates that the binding sites are heterogeneous, whereas a value around three or more is an indication of homogeneity.

$$q_e = q_{max} e^{\beta \varepsilon^a} \quad (38)$$

The free energy of adsorption (J mol^{-1}) is determined by the following equation [28,94,98,99]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (39)$$

The process is a physisorption if the free energy is below 8 kJ mol^{-1} , an anion exchange if the free energy is between $8\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$ and a chemisorption when the free energy is above 20 kJ mol^{-1} .

3.2.2.4 Redlich-Peterson (R-P) isotherm

Contrary to previous two-parameter isotherms, the Redlich-Peterson model is a three-parameter model used to represent the adsorption equilibrium on a large range, which is described by equation 40, where q_{max} is the maximum loading, C_e is the concentration at equilibrium and b (L mg^{-1}) and n are the isotherm parameters as in the Langmuir and Freundlich models, respectively. This equation can be used in homogeneous systems as well as in heterogeneous system, and is a hybrid between Langmuir and Freundlich models [38]:

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + (b C_e)^n} \quad (40)$$

Maximum capacity is reached very rapidly (less than 10 min) but to ensure a thermodynamic equilibrium, a settling time of 2 h was chosen for isotherm experiments. Four common models were tested to fit the isotherm defined by 12 independent experiments. At the three studied temperatures, the Redlich-Peterson model ($R^2 = 0.9982$ at 21°C) is the most representative model. The Redlich-Peterson model uses three parameters

instead of two like the Langmuir and Freundlich models (Table 11). Considering the lower degree of freedom, the Langmuir model is also excellent ($R^2 = 0.9973$ at 21°C) at all temperatures and is shown in Fig. 16. The heterogeneity factor ($1/n$) in the Freundlich model is indicative of the intensity of interaction. If the value of n is above the unity, this implies that the sorption is a favorable physical process (physisorption). If the value of n is below the unity, the sorption is a chemisorption. The value of n is 0.256 (Table 11) indicating that the sorption is a chemical process. From the D-R isotherm, the binding energy between the sorbent and arsenate ions can be determined, allowing also the determination of sorption mode (physisorption or chemisorption). In the studied system, this free energy is 13.7 kJ mol^{-1} corresponding to ion exchange (chemisorption), which is consistent with the proposed mode of action. From the isotherm experiments realized at a concentration up to 200 mg L^{-1} , the maximum sorption capacity obtained experimentally is 42 mg g^{-1} at 21°C , which is close to the theoretical maximum capacity determined from the Langmuir isotherm (44.08 mg g^{-1}). Table 11 shows that the theoretical maximum capacity determined from the Langmuir isotherm decreases from 21 to 65°C , which can be explained by the effect of temperature on the sorption equilibrium constant. The D-A isotherm shows very high n_d values (6.8 at 21°C and 5.7 at 65°C) demonstrating that the binding sites of the sorbent are very homogeneous.

3.2.2.5 Scatchard isotherm

The Scatchard isotherm, defined by equation 41, is an indication of the nature of the binding sites, where k_b is the Scatchard isotherm constant determined from a graph of $\frac{q_e}{C_e}$ versus q_e [51,52]. Deviation from linearity usually pointed out the presence of more than one type of binding sites.

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_m k_b - q_e k_b \quad (41)$$

Table 11 Isotherm models and their parameters at 21, 45 and 65°C

Isotherm model	21°C	45°C	65°C
Langmuir	$q_{max}=44.08$ $b=0.158$ $R^2=0.9973$	$q_{max}=34.64$ $b=0.104$ $R^2=0.9899$	$q_{max}=29.12$ $b=0.059$ $R^2=0.9975$
Freundlich	$K=13.46$ $n=0.256$ $R^2=0.9290$	$K=9.15$ $n=0.275$ $R^2=0.9792$	$K=5.59$ $n=0.328$ $R^2=0.9703$
Dubinin-Radushkevich	$q_{max}=87.53$ $\beta=-2.67 \times 10^{-9}$ $E=13700$ $R^2=0.9245$	$q_{max}=70.21$ $\beta=-2.94 \times 10^{-9}$ $E=13000$ $R^2=0.9800$	$q_{max}=65.43$ $\beta=-3.63 \times 10^{-9}$ $E=11700$ $R^2=0.9011$
Redlich-Peterson	$q_{max}=48.78$ $b=0.128$ $n=1.042$ $R^2=0.9982$	$q_{max}=22.71$ $b=0.256$ $n=0.876$ $R^2=0.9972$	$q_{max}=29.18$ $b=0.059$ $n=1.001$ $R^2=0.9975$

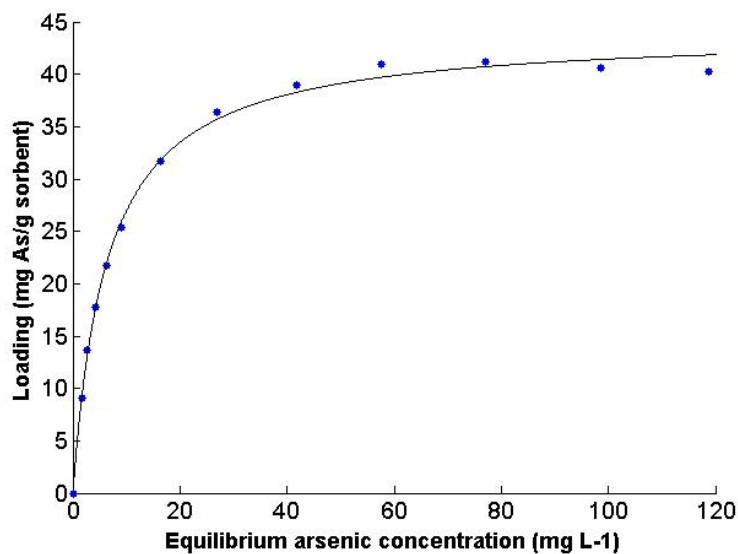


Fig. 16 Sorption isotherm fitted with the Langmuir model

At 21°C and 65°C, Scatchard isotherm is linear with R^2 of 0.9933 and 0.9860, respectively, showing that the sorbent have one type of binding sites. However, at 45°C, the

Scatchard isotherm is not linear (R^2 of 0.9332) on the entire range of q_e . The isotherm is better described by two linear lines. In literature, a linear form of the Scatchard isotherm confirms the eligibility of the Langmuir model as a good choice to describe the adsorption model.

3.2.3 Thermodynamic results

The thermodynamic parameters obtained from the van't Hoff equation and the sorptions of arsenate at three temperatures are presented in Table 12. The variation of Gibbs energy is negative at all studied temperatures demonstrating that the sorption process is spontaneous and exothermic where the major variation comes from enthalpic factors ($\Delta H = -18.2 \text{ kJ mol}^{-1}$). The entropy of the system slightly decreases during the process, which is consistent with an anion exchange between acetate/chloride ion and a divalent anion such as arsenate in water.

Table 12 Thermodynamic parameters from sorption experiments at different temperatures

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
21	-13.38		
45	-12.98	-18.2	-0.016 4
65	-12.65		

3.2.4 Dynamic results

The breakthrough curve (BTC) was determined experimentally, instead of constructing a mathematical model. The dynamic results allow verifying the applicability of the sorbent in fixed-bed columns, to compare with batch adsorption and to predict the behavior of such columns at a larger scale [100].

Fixed-beds were filled with the chitosan sorbent and contaminated water (120 mg L^{-1} of arsenic) was fed through the top of the column, leading to clean water until the maximum capacity of the bed was achieved. BTC were acquired in real-time with a fast protein liquid chromatography (FPLC) that possesses several advantages such as continuous monitoring

of arsenate concentration at the exit of the column, a high data acquisition rate (at least one point per second), a constant flow of contaminated water and the applied pressures were monitored through the experiments. Thus, each BTC (sorption and desorption) was described with approximately thirteen hundred points and the pressure was always between 0.10 and 0.30 MPa.

As shown in Fig. 17, the BTC progresses inconstantly, signifying that the packing of the column is not totally homogenous (channeling) despite experimental precautions or that more than one binding sites could be present. From the Scatchard isotherm, the latter hypothesis should be excluded due to highly linearity of the fit at 21°C ($R^2 = 0.9933$) that suggests the presence of only one type of binding sites. With the 16 mm diameter fixed-bed column, it was possible to filter the contaminated water to obtain clean water without any trace of arsenate until 520 mL with an arsenic feeding concentration of 120 mg L⁻¹. The column adsorption demonstrates a maximum capacity of 36 mg arsenic per gram of support. However, the retention time in the column was less than 10 min, which explains partially the lower capacity of the column compared to adsorption isotherm models.

The sorbent can be regenerated with sodium chloride solutions like seawater or diluted seawater. However, for technical reasons, sodium fluoride (5 g L⁻¹) was used instead of sodium chloride, which interferes with the arsenate UV signal at 200 nm and lower. Sodium fluoride does not compete with arsenate ions absorption at 200 nm. As comparison, with this chitosan fixed-bed, working with arsenic contaminated water at a concentration of 0.1 mg L⁻¹, 1 500 L of clean water could be provided, producing one liter of wastewater during the column regeneration. Those results are therefore very promising for large scale applications.

The same experiment was also done with an up-flow configuration that is commonly used in laboratory scale. The up-flow configuration allows a more constant flow and avoids channeling. This experiment may be compared with the down-flow configuration (Table 13). The density of the fixed-bed for the up-flow experiment (Table 8) could explain the lower capacity. And, as for the down-flow experiment, the residence time of the adsorbate in the column was less than 10 min. Moreover, three sorption and three desorption

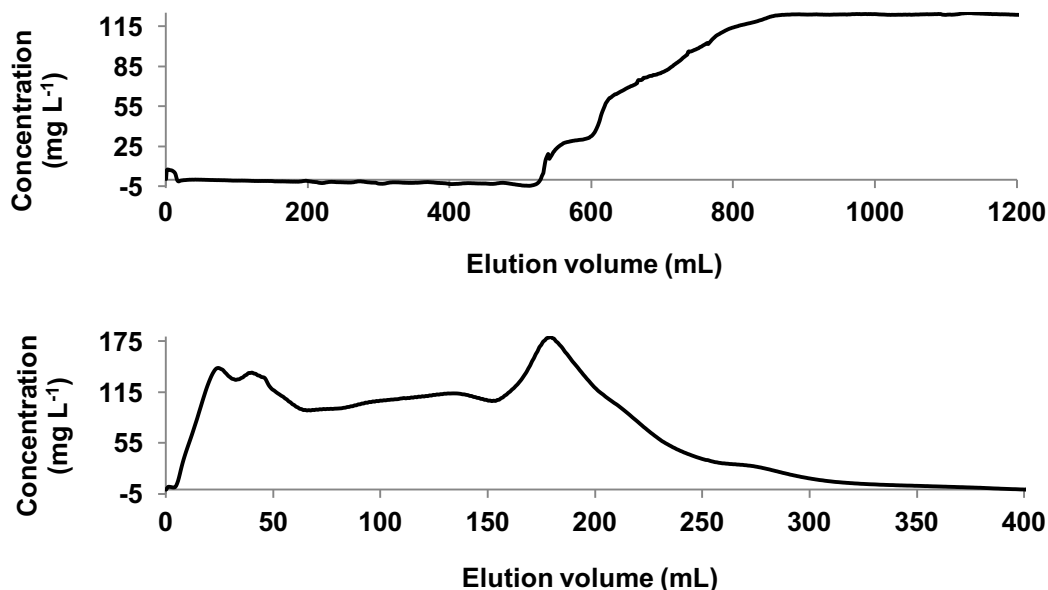


Fig.

17 BTC of sorption (top) and desorption (bottom) of arsenate on chitosan sorbent for the down flow experiment

experiments were realized to study the regeneration capacity. Desorption trials were carried out with 30% sodium chloride solution (synthetic seawater) and the fixed-bed capacity was constant over five regenerations. Table 13 shows that the capacity decreases after regeneration with sodium fluoride. As stated previously, sodium fluoride was used to avoid competitive UV absorption with arsenate. NaF has a negative impact on the capacity of the column. This could be attributed to stronger binding affinity of fluoride ions on the sorbent compared to chloride ions.

Table 13 Capacity for the dynamic tests

Direction of the flow	down-flow	up-flow		
		1 st	2 nd	3 rd
Adsorption		1 st	2 nd	3 rd
Breakthrough time (t_b ; min)	260	250	168	77
Exhaustion time (t_e ; min)	425	450	340	300
Capacity (mg g ⁻¹)	36	30	23	18

The Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models are used to fit the BTC of the down-flow experiment. The BTC were fitted between 0.05 and 0.9 of the inlet concentration (C_0). Results from batch and column adsorption are significantly different that is due to the lack of agitation, the difference in water volume and competition between anions.

The Thomas model is based on the Langmuir and the pseudo-second order kinetic models. This model considers that no axial dispersion occurs in the system. Equation 42 shows the linearized equation of this model [55,57,58,101]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_{max}m}{Q} - K_{Th}C_0t \quad (42)$$

Where C_0 is the inlet concentration of arsenic (mg L^{-1}), C is the concentration (mg L^{-1}) at time t (min), K_{Th} is the Thomas rate constant ($\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_{max} is the equilibrium uptake of arsenic (mg g^{-1}), m is the mass of sorbent (g) and Q is the flow rate (L min^{-1}).

The Yoon-Nelson model is a second interesting model for dynamic experiments. The basic hypothesis of this model is that there is proportionality between the decreasing rate of adsorption for every single molecule of adsorbate and the probability of adsorption of the adsorbate on the sorbent and the probability of adsorbate breakthrough on the sorbent.

The linearized equation of the Yoon-Nelson model is [55,57,58,101]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0-C}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (43)$$

Where C_0 is the inlet concentration of arsenic (mg L^{-1}), C is the concentration (mg L^{-1}) at time t (min), K_{YN} is the Yoon-Nelson rate constant (min^{-1}) and τ is the time required for half of adsorbate breakthrough (min).

The Adams-Bohart model is based on the relation existing in the surface reaction theory (Fick's law). The model shows that the equilibrium is not instantaneous because the

sorption is proportional to the concentration of the sorbate and the residual capacity of the sorbent. The linearized model is presented by [55,57,58,101]:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{AB} C_0 t - K_{AB} N_0 \frac{z}{U_0} \quad (44)$$

Where C_0 is the inlet concentration of arsenic (mg L^{-1}), C is the arsenic concentration (mg L^{-1}) at time t (min), z is the bed height (cm), U_0 is the superficial velocity (cm min^{-1}), N_0 is the saturation concentration of the column (mg L^{-1}) and K_{AB} is the mass transfer coefficient ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

The fitted parameters of dynamic models are presented in Table 14. The dynamic behavior of the fixed-bed is best described by the Thomas and Yoon-Nelson models (R^2 of 0.9738). When the Thomas model is applied to the sorption BTC, the result is not completely linear especially in the beginning of the BTC. Some non-linear phenomena can happen in column adsorption. At the end of the column, a higher concentration in counter-ions (acetate or fluoride ions) is formed, which could affect the linearity of the Thomas model.

Table 14 Parameters from three dynamic models describing the BTC

Dynamic model	Parameters		R^2
Thomas	$k_f=0.000\ 258$	$q_{max}=34.43$	0.973 8
Yoon-Nelson	$k_{YN}=0.030\ 9$	$\tau=323.4$	0.973 8
Adams-Bohart	$k_{AB}=0.000\ 124$	$N_0=3\ 702$	0.884 8

3.2.5 Efficiency at low concentrations

In the previous section, experiments were realized at a high arsenic concentration (120 mg L^{-1}) to avoid the utilization of large volume of solutions and to decrease the experiment time. To demonstrate the efficiency of chitosan sorbent at low concentrations, batch adsorption experiments (50 mL) were conducted at low arsenic concentrations from 100 to $2\ 000 \mu\text{g L}^{-1}$. Table 15 summarizes the results obtained at low concentrations where

removal efficiencies higher than 97% are reached. These results indicate the high removal efficiency of the chitosan sorbent leading to a final arsenic concentration lower than $3 \mu\text{g L}^{-1}$, reaching the limit set by the WHO.

Table 15 Capacity and percentage of sorption at low concentrations for chitosan sorbent

Concentration of arsenic ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sorbent capacity ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Standard deviation of the sorbent capacity ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Percentage of sorption (%)	Standard deviation of the percentage of sorption (%)
2 000	979.0	2.01	98.5	0.01
1 000	489.1	1.21	98.2	0.01
500	245.2	0.09	98.2	0.11
100	48.4	0.19	97.1	0.12

4. CONCLUSIONS

This new sorbent material is obtained from a renewable product and from a green and cost-effective methodology that does not involve organic solvents during its synthesis. The adsorption of arsenate by chitosan sorbent occurs in few minutes by anion exchange and the kinetics can be described by pseudo-first and second-order models. The sorbent presents a high experimental maximum capacity of 42 mg g^{-1} that is near the theoretical maximum capacity determined by the Langmuir isotherm. The sorbent is also very efficient at low concentrations for arsenate sorption and is able to reach the target defined by the WHO. The sorbent can be regenerated by desorption with sodium chloride solutions leading to little waste. Fixed-bed columns allow an arsenic concentration factor of 1 500. The BTC prediction is better described by the Thomas and Yoon-Nelson models.

Water is a natural resource that is not available in sufficient quality for human consumption in all countries around the world. Our results proved that this sorbent is promising for large scale applications notably for arsenic removal, which is interesting for development of sustainable water treatment. The synthesis of this chitosan sorbent will be

optimized for sorption of anions. The effect of competitive ions and scale-up of this sorption process will be studied in future works.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) and the Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) for their financial support. We thank Mr. Claude Belzile (SEM) and Mr. Steeven Ouellet (FPLC and MP-AES) from UQAR, and also Mr. Benoit Bideau (BET) from UQTR for their technical assistance.

CHAPITRE 3
ADSORPTION ET DESORPTION DU MOLYBDENE (VI) DANS DE L'EAU
CONTAMINEE A L'AIDE D'UN ADSORBANT DE CHITOSANE

Le deuxième article, intitulé « *Adsorption and desorption of molybdenum(VI) in contaminated water using a chitosan sorbent* », fut rédigé par moi-même ainsi que par mes directeurs de recherche Jonathan Gagnon, Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot. L'article a été soumis à la revue *Journal of Water Process Engineering* de Elsevier en 2017. Étant première auteure, j'ai effectué toutes les expériences, analysé les résultats expérimentaux et tiré les conclusions pertinentes. J'ai également rédigé l'article scientifique. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a développé l'idée générale du travail et a contribué grandement à l'écriture de cet article. Les professeurs Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot ont également contribué grandement à l'analyse des résultats et à la révision de l'article. De plus, Mme Somayyeh Nosrati a contribué à l'étude par le développement d'une technique de régénération de colonne à l'aide d'un autre adsorbant de chitosane qu'elle fabriquait. Cette approche nous a alors permis de mettre au point la solution de nettoyage à utiliser pour la régénération du lit fixe de chitosane de cette étude. Une partie des résultats a été présentée au 66^{ième} congrès Canadien de génie chimique de la Société Canadienne de Génie Chimique à Québec du 16 au 19 octobre 2016, ainsi qu'à la 19^{ième} Rencontre Québec-Ontario sur la Biotechnologie de la Société Canadienne de Génie Chimique à Lévis les 17 et 18 mai 2017.

3.1 RESUME EN FRANÇAIS DU DEUXIEME ARTICLE

Dans ce deuxième article, une méthodologie «verte», économique et capable d'éliminer des ions molybdate en solutions aqueuses est présentée en utilisant un adsorbant de chitosane insoluble. Les études de cinétique montrent que l'adsorption était très rapide (moins de 15 min) et se déroule suivant un modèle du pseudo-premier ordre. Les données d'équilibre (isotherme) sont mieux représentées par le modèle de Langmuir, où la capacité d'adsorption expérimentale maximale a été de 123 mg Mo g^{-1} à pH 7,8, ce qui représente une amélioration par rapport aux résultats retrouvés dans la littérature. Le modèle de Scatchard montre que l'adsorbant est défini par plus d'un type de sites de liaison. L'énergie libre déterminée par le modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich révèle que l'adsorption implique un phénomène d'échange d'anions. Les résultats de thermodynamique démontrent que l'adsorption est exothermique et est principalement contrôlée par des facteurs enthalpiques. L'efficacité de l'adsorbant de chitosane a été supérieure à 87% à de faibles concentrations (par exemple $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Les courbes de percée sont mieux décrites par les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson et ont été acquises en temps réel par chromatographie instrumentale. L'adsorbant a été régénéré cinq fois avec une solution de NaCl avec une capacité d'adsorption constante où un facteur de concentration de 4000 a été atteint.

3.2 ADSORPTION AND DESORPTION OF MOLYBDENUM(VI) IN CONTAMINATED WATER USING A CHITOSAN SORBENT

Roxanne Brion-Roby^{1,2}, Jonathan Gagnon^{1*}, Somayyeh Nosrati³, Jean-Sébastien Deschênes², Bruno Chabot⁴

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1, Canada
2. Département de Mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1, Canada
3. Magnus Chemicals Ltd, 1271, Ampère St, Boucherville, Québec, J4B 5Z5, Canada
4. Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

*Corresponding author

Prof. Jonathan Gagnon

jonathan_gagnon@uqar.ca

Phone: 1-418-723-1986 ext 1691

FAX: 1-418-724-1849

Abstract

This work presents a green and cost-effective methodology for the removal of molybdate ions from aqueous solutions using an insoluble chitosan sorbent. The kinetic studies demonstrated that the adsorption was very fast (less than 15 min), representing an improvement compared to literature, and followed a pseudo-first order kinetic model. Adsorption equilibrium data were best fitted with the Langmuir model where the maximum experimental adsorption capacity was $123 \text{ mg}_{\text{Mo}} \text{ g}^{-1}$ at pH 7.8. The Scatchard model showed that the sorbent was defined by more than one type of binding sites. The free energy from the Dubinin-Radushkevich isotherm model revealed that the adsorption occurred by anion exchange. The thermodynamic results indicated that the adsorption was exothermic and was mainly controlled by enthalpic factors. The efficiency of this sorbent was more than 87% at low concentrations (e.g. $128 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). The breakthrough curves, described by the Thomas model, were acquired in real-time by instrumental chromatography. The sorbent was regenerated five times with a NaCl solution with a constant adsorption capacity where a concentration factor of 4000 was achieved.

Keywords: Metals removal, polysaccharides, chitosan sorbent material, water treatment, fixed-bed column adsorption

1. Introduction

Molybdenum is an essential micronutrient as a trace element. This transition metal is essential for enzymes and their functions in biological and physiological processes for humans and animals [18,70]. However, ingestion of molybdenum becomes harmful at high levels and may result in several health problems such as anemia, hypothyroidism, bone and joint deformities, growth delay and sterility [71]. The World Health Organization recommends that molybdenum concentration in drinking water should not exceed $70\mu\text{g L}^{-1}$.

Molybdenum concentrations in surface waters are typically less than $5\mu\text{g L}^{-1}$. Nevertheless, it is possible to find concentrations up to milligrams per liter in aquatic systems [18]. Molybdenum can be found naturally in water, mainly by alteration of the rocks and water runoff [4, 5]. Levels of molybdenum in drinking water do not usually exceed $10\mu\text{g L}^{-1}$ [102]. However, high molybdenum concentrations were reported in surface water sample and in many mine wastewaters in North America (up to $800\,000\mu\text{g L}^{-1}$) [17].

Molybdenum is widely used in manufacture of semiconductor and in optoelectronic industry due to its high melting point, high strength at elevated temperatures, good corrosion resistance and high thermal conductivity [1, 5, 6]. Molybdenum is also found in alloys, catalysis, corrosion inhibitors, pigments, lubricants and fertilizers [72]. Heating, ventilation and air-conditioning (HVAC) systems of buildings contribute to molybdenum consumption which ends up in municipal wastewaters. Some samples collected from HVAC towers contained molybdenum concentrations up to $19\,400\mu\text{g L}^{-1}$ [16]. The molybdate (MoO_4^{2-}) specie exemplifies the main oxidation state of molybdenum (Mo^{6+}), which is water soluble comparatively to most molybdenum compounds. Molybdenum is not removed from drinking water by traditional treatment processes and needs an additional purification treatment. Various methods are available to remove such contaminants from wastewater effluents, including precipitation, membrane and adsorption processes [21]. The fast-growing use of molybdenum will possibly increase the discharge of molybdenum into aqueous environments.

Adsorption is a fast, economical and one of the most efficient processes to eliminate trace metals from water. Nevertheless, the literature focused principally on the removal of As, Cd, Hg, Cr, and P [74]. Activated carbon is a standard adsorbent use for metals adsorption, that is expensive [81]. The majority of adsorption studies on molybdenum removal were realized at pH 2-3 showing a higher capacity due to the presence of polynuclear anions at those pH compared to mononuclear anions (MoO_4^{2-}) above pH 6 [12–15]. However, several industrial wastewaters that must be treated possess a pH around 7. Moreover, the mechanism of molybdenum adsorption was not precisely determined in those studies, where complexes formation or ion exchange could occur [17, 103–105]. Therefore, the development of a simple, green, inexpensive and efficient sorbent material from biomass for molybdate ions removal is essential, especially nearby neutral pH.

Chitosan is obtained by *N*-deacetylation of chitin, which is found in crustacean exoskeletons [21,39]. This highly abundant polysaccharide is soluble in diluted aqueous acids [38]. Its primary amine and hydroxyl groups allow adsorption of metal ions from electrostatic and coordination interactions [36]. Many works have studied modified chitosan for the removal of transition metals and anions from contaminated water [34]. Insoluble sorbents based on chitosan are generally formed by reticulation with organic reagents [106]. For instance, cross-linked chitosan beads obtained by reaction with glutaraldehyde have shown to affect the oxidation state of molybdenum during the adsorption process, demonstrating the importance to avoid organic reagents. Moreover, the molybdenum sorption with cross-linked chitosan beads showed slow kinetics (1000-2000 min) that were controlled by intraparticle diffusion. Chitosan was found to be a good sorbent for transition metal removal where the regeneration of sorbents in fixed-beds was realized with sodium hydroxide, hydrochloric acid or sodium chloride solutions [19,106–109].

In this work, we used an insoluble chitosan sorbent obtained from a simple and green methodology. This chitosan sorbent was used for molybdenum removal in water and was regenerated several times with constant efficiency. Kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms were analyzed with models to acquire a better understanding of the

interactions involved in the adsorption process. Moreover, dynamics of fixed-bed columns were studied from real-time breakthrough curves (BTC). The adsorption of molybdate was also compared to the adsorption of arsenate, showing the influence of the nature of the pollutant on the process.

2. Materials and methods

2.1 General information

The chitosan sorbent with a particle size of 75-500 μm (average diameter of 192 μm) was synthesized by heating the chitosan at 160°C during 16 h according to Brion-Roby *et al.* [110]. Chitosan, from Nordic shrimp exoskeletons (*Pandalus borealis*), possessing a deacetylation degree of 82% determined by NMR analysis and a viscosity of <20 cP (1% chitosan in 1% acetic acid v/v), was purchased from Primex (Iceland). Acetic acid (ACS grade) was bought from Fisher Scientific. Nitric acid was metal trace grade from VWR and was used for analytical purposes. All other chemicals were of analytical grade and were bought from Aldrich. Deionized water was obtained using a Nanopure Diamond system (model D11931) from Barnstead. No purification of chemicals was done before use.

Determination of molybdenum concentration in aqueous solutions were realized with a 4200 microwave plasma-atomic emission spectrometer (MP-AES) from Agilent Technologies equipped with a nitrogen generator, an autosampler ASX-520 Cetac and a MP Expert software version 1.5.0.6545. BTC were measured in real-time using an ÄKTA fast protein liquid chromatography (FPLC) from GE Healthcare equipped with an UV-visible detector and a XK column possessing a diameter of 16 mm.

The amount of accessible amine groups on the sorbent was measured by acid-base titration of a mixture of the sorbent (100 mg) in water (40 mL) acidified with hydrochloric acid (3 mL of 0.3 M solution). The pH was monitored with a pH meter from Mettler Toledo. The quantity of accessible amine groups was determined from the two equivalence point volumes.

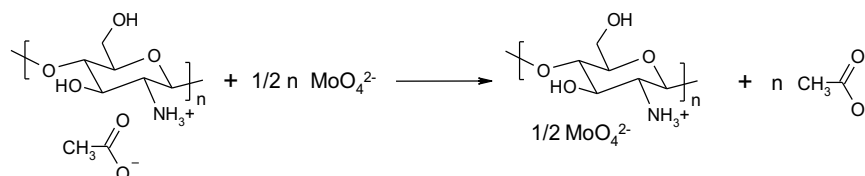
2.2 Batch adsorption

The concentration of molybdenum for kinetic experiments was 120 mg L^{-1} , obtained from $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chitosan sorbent (0.100 g) was used to treat molybdenum solution (50 mL). Kinetic adsorptions were done in 50 mL Falcon centrifuge tubes. The tubes were agitated on an orbital shaker from JEIO TECH at 120 rpm. The tubes were then centrifuged immediately with an Avanti J-E centrifuge from Beckman Coulter at 5000 g during 5 min at RT. The supernatant was stored at 4°C until analysis.

For the isotherm study, the specific concentrations were attained by dilution of a molybdenum solution (120 mg L^{-1}). The molybdenum concentrations were between 5 and 120 mg L^{-1} to fit in the isotherm curve. These adsorption experiments were achieved using 300 mL of solution in 500 mL Nalgene bottles at pH 7.8 with addition of chitosan sorbent (0.100 g). The suspension was stirred with a magnetic bar at 120 rpm during 4 h at 21°C . For thermodynamic studies, identical experiments were replicated at 45 and 65°C . The suspensions were centrifuged and the supernatants were stored as described above. All adsorption experiments were done in duplicate with standard deviations lower than 1.8%.

2.3 Quantification of molybdenum

Concentrations of molybdenum were determined by MP-AES, linked with a single pass cyclonic spray chamber. The method parameters include a wavelength of 379.825 nm, a calibration fit linear weighted, three readings per sample, uptake and rinse times of 25 s, and a stabilization time of 15 s. The supernatant was directly analyzed without prior digestion. The calibration range was between 7.5 to 120 mg L^{-1} of molybdenum. The detection limit was $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$. Blank of methods were done and no trace of molybdenum was detected. All experiments were realized in duplicate or more. The adsorption reaction is described in Scheme 1.



Scheme 1. Anion exchange between molybdate and acetate on the sorbent material

The capacity of the chitosan sorbent was determined using the following equation:

$$q_s = \frac{q_{Mo} - (q_{eq} \cdot V_u)}{m} \quad (45)$$

Where q_s is the capacity of the sorbent material ($\text{mg}_{\text{Mo}} \text{g}^{-1}$), q_{Mo} is the available quantity of molybdenum in the medium (mg), q_{eq} is the equilibrium concentration of molybdenum in the supernatant (mg L^{-1}), V_u is the volume of the liquid phase (L), and m is the weight of the adsorbent (g).

All kinetic and isotherm data were fitted without linearization using *MATLAB* version R2014a with the `fminsearch` *MATLAB* function and the Nelder-Mead algorithm.

2.4 Dynamic experiments in fixed-bed columns

Chitosan sorbent was suspended overnight in water, prior to be added in the fixed-bed column between two layers of sand. Table 16 summarizes experimental conditions of the fixed-bed columns. The feeding solution was pumped at a constant flow rate (2.0 mL min^{-1} at 21°C). The interstitial volume was determined from the weight of water needed to fill the fixed-bed column. The bed density was calculated from the weight of sorbent divided by the volume of the fixed-bed. BTC were recorded at 209 and 259 nm using the FPLC. Calibration of the UV absorption was realized with standard solutions in accordance to the Beer-Lambert law. The response of the detector was linear over 140 mg L^{-1} of molybdenum at 209 nm and over 180 mg L^{-1} at 259 nm.

3. Results and Discussion

The adsorption capacity of molybdate ions was independent of the particle sizes of sorbent (see supporting information). The particle sizes ranging between 75 and $500 \mu\text{m}$, representing 90% of the powder, were kept for the adsorption studies. The quantity of

accessible amine groups was 4.7 mmol g^{-1} of amine groups, corresponding to almost 100% of all amine groups of the sorbent material.

Table 16 Experimental conditions for dynamic experiments

Parameters	Down-flow experiment	Up-flow experiment
Inlet concentration (mg L^{-1})	120	120
Mass of chitosan sorbent (g)	2.5069	2.2108
Interstitial volume (mL)	29.00	27.07
Diameter (cm)	1.6	1.6
Height (cm)	14.35	12.40
Bed volume (cm^3)	28.85	24.93
Bed density (kg m^{-3})	86.9	88.7
Empty bed contact time (min)	14.4	12.5

3.1 Adsorption of molybdate

3.1.1 Adsorption kinetics

The molybdate adsorption kinetic curve, using the chitosan sorbent, is presented in Fig. 18. Kinetic curves show that the equilibrium was reached very quickly (less than 15 min). Due to the fast kinetic rate, sampling data at the beginning of the adsorption process became complicated. The kinetic mechanism was studied using the pseudo-first, pseudo-second order, and intraparticle diffusion models.

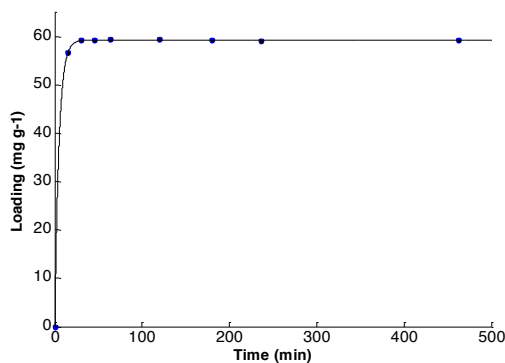


Fig. 18 Pseudo-first order kinetic model of molybdate adsorption onto the studied material

Equations 46, 47 and 48 describe the pseudo-first order kinetic model, the pseudo-second order kinetic model and the intraparticle diffusion model, respectively [46,47]:

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad (46)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (47)$$

$$q_t = (k_{ip} \cdot t^{0.5}) + C_i \quad (48)$$

Where q_t is the adsorbed amount (mg g^{-1}) at time t (min), q_e is the adsorbed amount (mg g^{-1}) at equilibrium, k_1 is the pseudo-first order rate constant (min^{-1}), k_2 is the pseudo-second order rate constant ($\text{mg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), k_{ip} is the constant of intraparticle diffusion rate or pores diffusion ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) and C_i is indicating the boundary layer thickness (mg g^{-1}). A fitting to a pseudo-first order kinetic model indicates that the reaction limiting step is governed mainly by physisorption, whereas a fitting to a pseudo-second order kinetic model is an indication that the process is restricted by chemisorption. In the intraparticle diffusion model, the limiting step is the diffusion through the pores.

Table 17 Kinetic models for the removal of molybdate using the chitosan sorbent

Kinetic model	Parameters	R^2
Pseudo-first order	$q_e=59.21$ $k_1=0.208$	0.99997
Pseudo-second order	$q_e=59.52$ $k_2=0.028$	0.99941
Intraparticle diffusion	$k_{ip}=0.696$ $C_i=44.46$	0.16550

The parameters obtained from the fitting of experimental data with the three kinetic models are summarized in Table 17. Both the pseudo-first order ($R^2 = 0.99997$, Fig. 18) and the pseudo-second order kinetic models ($R^2 = 0.99941$) describe well the kinetic process due to the lack of data below 15 min. Thus, adsorption kinetics seem to be best described by a pseudo-first order kinetic model. A rapid kinetic is a significant advantage for water treatment.

3.1.2 Adsorption isotherms

The adsorption is defined by the equilibrium reaction between the sorbent and the pollutant (Eq. 49). The equilibrium constant (b) is defined by equation 50 where [Sorbent-M] is the concentration of product adsorbed (mg L^{-1}), [Sorbent-*] is the concentration of the sorbent (mg L^{-1}), and [M] is the concentration of the pollutant (mg L^{-1}).



$$b = \frac{[\text{Sorbent-M}]}{[\text{Sorbent-*}][\text{M}]} \quad (50)$$

The adsorption results were modeled with Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) models, based on physical phenomena and with a three-variable empirical model from Redlich-Peterson (R-P). Those models are expressed respectively by Eqs. 51-54 [49–51].

$$q_e = \frac{b q_{max} C_e}{1 + b C_e} \quad (51)$$

$$q_e = K C_e^n \quad (52)$$

$$q_e = q_{max} e^{\beta \varepsilon^n} \quad (53)$$

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + (b C_e)^n} \quad (54)$$

Where q_e is the amount of pollutant at equilibrium (mg g^{-1}), C_e is the concentration at equilibrium (mg L^{-1}), q_{max} is the maximum adsorption capacity of the pollutant (mg L^{-1}), K is the adsorption coefficient (defining the strength of adsorption) (mg g^{-1}), n is a coefficient related to energy of interaction and its variation, β is related to the free energy of adsorption ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) and n_d is equal to 2 in the D-R model. For the D-R model, q_{max} was calculated from the fitting of C_e and q_e , expressed in molarity, and then reported in mg g^{-1} (Table 18). Equation 51 is obtained by substituting [Sorbent-M] by q_e , [Sorbent-*] by $(q_{max}-q_e)$, and [M] by C_e in equation 50. The Langmuir model assumes that the adsorption process is a monolayer on the sorbent where all binding sites are homogenous, the number of binding sites is constant and the adsorption occurs without interference. The Freundlich model, a special case of the Langmuir model, corresponds to a heterogeneous multilayer adsorption. The Freundlich heterogeneity factor ($1/n$) indicates the intensity of the adsorption interaction. If the value of n is above the unity, the adsorption is a favorable physisorption process, whereas a value below the unity indicates a chemical process. The D-R model is based on the theory of volume filling of micropores, where the adsorption potential (ε) and the free energy of adsorption (J mol^{-1}) are respectively given by equations 55 and 56.

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (55)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (56)$$

If the free energy is below 8 kJ mol^{-1} , the process is physisorption. An energy value between $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ corresponds to an ion exchange process and when the free energy is above 20 kJ mol^{-1} , the adsorption process is chemisorption.

The R-P model (Eq. 54), a hybrid of Langmuir and Freundlich models, can be used in homogeneous and heterogeneous systems to represent the adsorption equilibrium on a large range.

In the case of Dubinin-Astakhov (D-A) model, the exponent n_d is an additional variable, which was determined by fitting. This exponent provides information about the

uniformity of the sorbent. A value near the unity indicates that binding sites are heterogeneous, whereas a value around three or more is an indication of homogeneity.

The maximum capacity was reached very rapidly (<15 min) but a contact time of 4 h was reached to ensure that the thermodynamic equilibrium was reached. The adsorption equilibriums defined by 10 independent experiments were fitted with four common isotherm models. At the three temperatures studied, the Langmuir model ($R^2 = 0.9963$ at 21°C) was the most representative (Table 17). Considering the lower degree of freedom, the Langmuir model (Fig. 19) was chosen despite the slightly higher R-squared value of the R-P model. The Freundlich heterogeneity factor ($n=0.172$ at 21°C, Table 18) points out that the adsorption process was a chemisorption. From the D-R isotherm, the binding energy of molybdate ions on the sorbent was calculated, allowing also the determination of adsorption mode. In the studied system, this free energy was 18.5 kJ mol⁻¹ corresponding to the boundary between ion exchange and chemisorption. From isotherm experiments, the maximum adsorption capacity was 123 mg g⁻¹ at 21°C, which is close to the theoretical Langmuir maximum capacity (124.34 mg g⁻¹) and corresponds to the use of 54% of the available amine groups. Table 18 shows that this latter maximum capacity decreases from 21 to 65°C and could be explained by the decreasing of the adsorption equilibrium constant. The D-A isotherm showed very high n_d values (9.3 at 21°C), demonstrating the homogeneity of the binding sites.

The adsorption behavior was also analyzed using the Scatchard model. The Scatchard isotherm, defined by the following equation, gives an indication of the nature of the binding sites [51,52].

$$\frac{q_e}{C_e} = Q_m k_b - q_e k_b \quad (57)$$

Where k_b is the Scatchard constant determined by plotting $\frac{q_e}{C_e}$ versus q_e . A deviation from linearity usually points out the presence of more than one type of binding sites. At 21,

45 and 65°C, Scatchard isotherms were not linear with R-squared values of 0.7508, 0.7143 and 0.7077, respectively, showing that the sorbent possessed several types of binding sites.

Table 18 Isotherm models and their parameters at three temperatures

Isotherm model	21°C	45°C	65°C
Langmuir	$q_{max}=124.34$	$q_{max}=78.40$	$q_{max}=67.70$
	$b=2.435$	$b=0.783$	$b=0.749$
	$R^2=0.9963$	$R^2=0.9944$	$R^2=0.9930$
Freundlich	$K=65.53$	$K=36.64$	$K=33.31$
	$n=0.172$	$n=0.188$	$n=0.172$
	$R^2=0.9686$	$R^2=0.9787$	$R^2=0.9739$
Dubinin-Radushkevich	$q_{max}=211.07$	$q_{max}=143.91$	$q_{max}=115.13$
	$\beta=-1.46 \times 10^{-9}$	$\beta=-1.47 \times 10^{-9}$	$\beta=-1.21 \times 10^{-9}$
	$E=18\ 500$	$E=18\ 400$	$E=20\ 400$
	$R^2=0.9764$	$R^2=0.9356$	$R^2=0.9224$
Redlich-Peterson	$q_{max}=117.43$	$q_{max}=74.07$	$q_{max}=74.15$
	$b=2.714$	$b=0.876$	$b=0.623$
	$n=0.987$	$n=0.985$	$n=1.027$
	$R^2=0.9964$	$R^2=0.9743$	$R^2=0.9933$

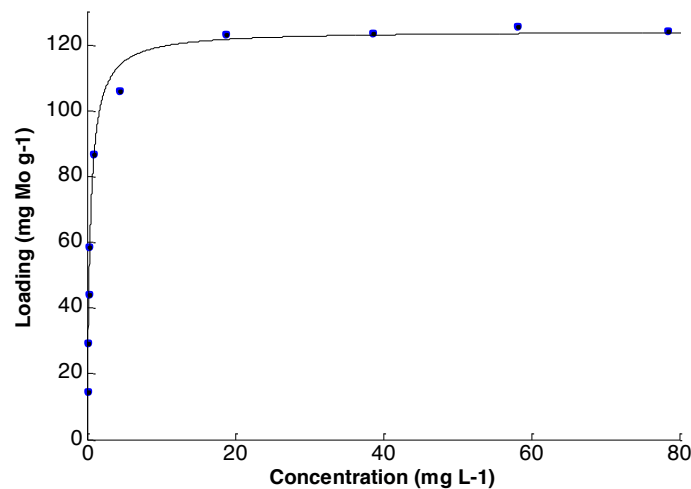


Fig. 19 Adsorption data of molybdate ions at 21°C and modeled with the Langmuir isotherm

3.2 Thermodynamic results

The thermodynamic parameters were obtained from the van't Hoff (Eq. 58) and the Gibbs free energy isotherm (Eq. 59) equations, where R is the ideal gas constant ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) and T is the temperature (K). The variation of Gibbs energy during the adsorption process was calculated from equation 59. The equilibrium constant (b in L mg^{-1}) must be converted in molarity before application in equation 58 [95]. The thermodynamic parameters of the molybdate adsorption are presented in Table 19. The variation of Gibbs energy was negative at all studied temperatures demonstrating the spontaneity of the adsorption process where the major contribution came from enthalpic factors ($-23.0 \text{ kJ mol}^{-1}$). The entropy of the system slightly decreases during the process, which was consistent with an anion exchange between acetate (first adsorption)/chloride (other adsorptions) ions and divalent molybdate anions in water.

$$\ln(b) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (58)$$

$$\Delta G = -RT \ln(b) \quad (59)$$

Table 19 Thermodynamic parameters from adsorption experiments at three temperatures

Temperature (°C)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
21	-29.9		
45	-30.5	-23.0	-0.0234
65	-31.0		

3.3 Dynamic results

3.3.1 Down-flow configuration

Dynamic results allow to study the applicability of the sorbent in fixed-bed columns and to compare with batch adsorptions. Fixed-bed columns were filled with the sorbent and contaminated water ($120 \text{ mg}_{\text{Mo}} \text{ L}^{-1}$) was fed through the top of the column, resulting to clean water until the maximum capacity of the bed was reached. BTC were acquired in

real-time by FPLC and were modeled. The real-time monitoring possesses several advantages such as high rate of acquisition (>1 Hz), controlled flow, and determination of applied pressures and molybdate concentrations through the experiment. Thus, adsorption and desorption BTC were composed of ~ 1300 points.

As shown in Fig. 20, the adsorption curve progresses inconstantly signifying that the packing of the column is not entirely homogenous, despite experimental precautions, or that more than one adsorption sites could be present. From the Scatchard isotherm, the latter hypothesis should be considered due to poor linearity of the fit ($R^2 = 0.7506$ at 21°C). With this fixed-bed and an inlet concentration of $120 \text{ mg}_{\text{Mo}} \text{ L}^{-1}$, 404 mL of clean water was obtained. The column adsorption demonstrates a maximum capacity of 35 mg g^{-1} . However, the retention time in the column was less than 15 min, which partially explains this lower adsorption capacity compared to isotherm models.

The adsorption and desorption sequences were realized three times with a down-flow configuration. The sorbent can be regenerated with NaCl solutions (30 g L^{-1}) like seawater, which did not interfere with the molybdate UV signal at 209 and 259 nm. If this column is fed with an initial concentration of 0.10 mg L^{-1} , the fixed-bed would provide almost 4000 L of clean water, and the regeneration results in 1 L of concentrated contaminated water. Those results are thus very promising for large scale applications.

3.3.2. Up-flow configuration

The dynamic experiment was also realized with an up-flow configuration that is commonly used at laboratory scale. The up-flow configuration allows a more constant flow and avoids channeling. Table 19 compares down-flow and up-flow adsorption experiments. The lower capacity in the down-flow experiment (Table 16) could be explained by the fixed-bed density. In both cases, the kinetic time was not respected because the pollutant residence time in the column was less than 15 min. Several desorption experiments, in both flow configurations, were realized with a 30% NaCl solution to study the regeneration capacity. Table 20 shows that the capacity is constant inside uncertainty after five regenerations.

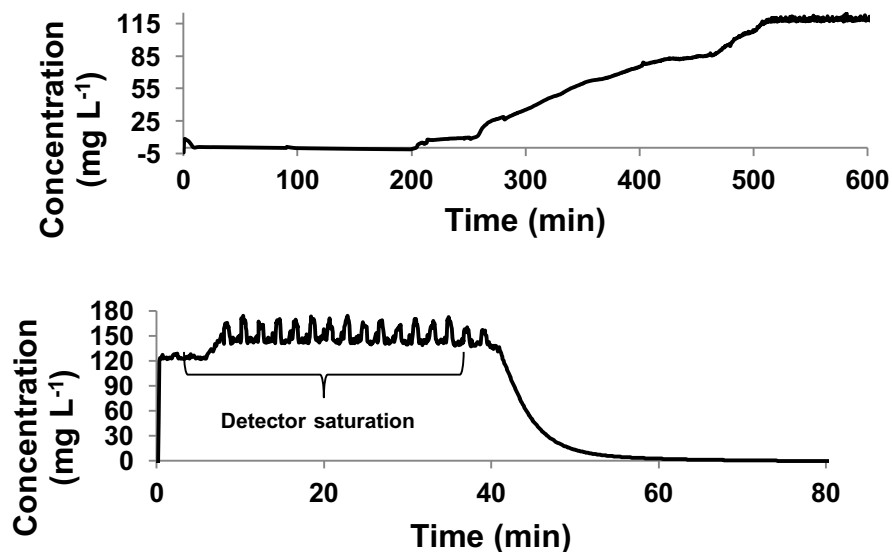


Fig. 20 BTC of adsorption (top) and desorption (bottom) of molybdate for the down-flow experiment

Table 20 Capacity for the dynamic tests after column regenerations

Direction of the flow	down			up				
Adsorption	1 st	2 nd	3 rd	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th
Breakthrough time (t_b ; min)	200	236	182	225	239	233	229	248
Exhaustion time (t_e ; min)	507	478	534	473	462	463	460	465
Capacity (mg g^{-1})	35	34	34	39	38	38	37	38

The ideal breakthrough time for a single adsorbate is defined by equation 60, where q_{max} is the maximum capacity from the Langmuir isotherm (mg g^{-1}), m is the adsorbent mass (g), V is the flow rate (mL min^{-1}) and C_o is the inlet concentration (mg L^{-1}). The experimental BTC show a drastic increase at the beginning of the curve comparatively to the models. Thus, the BTC always depend of the isotherm (equilibrium) and the kinetic (rate) results [55]. Results from batch and column adsorptions were significantly different, due to the lack of agitation, the residence time in the column, and the difference in volume of water and in competition between anions.

$$t_b = t_{st} = \frac{q_{max}m}{vC_o} \quad (60)$$

The Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models were used to fit the BTC of the down-flow experiment that are represented respectively by linearized equations 61-63 [55,111,112].

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_{max}m}{Q} - K_{Th}C_o t \quad (61)$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_o - C}\right) = K_{YN}t - \tau K_{YN} \quad (62)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_o}\right) = K_{AB}C_o t - K_{AB}N_o \frac{z}{U_o} \quad (63)$$

Where C_o is the inlet concentration of molybdenum (mg L^{-1}), C is the concentration (mg L^{-1}) at time t (min), K_{Th} is the Thomas rate constant ($\text{L min}^{-1} \text{mg}^{-1}$), q_{max} is the equilibrium uptake of molybdenum (mg g^{-1}), m is the mass of sorbent (g), Q is the flow rate (L min^{-1}), K_{YN} is the Yoon-Nelson rate constant (min^{-1}), τ is the time required for half of pollutant breakthrough (min), z is the bed height (cm), U_o is the superficial velocity (cm min^{-1}), N_o is the saturation concentration of the column (mg L^{-1}) and K_{AB} is the mass transfer coefficient ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

The Thomas model is based on the Langmuir and the pseudo-second order kinetic models. Thomas model considers that no axial dispersion occurs in the system. The basic assumption of Yoon-Nelson model is that there is proportionality between the reduction of adsorption rate for every single molecule of pollutant and the probability of adsorption of the adsorbate on the sorbent and the probability of adsorbate breakthrough on the sorbent. The Adams-Bohart model is based on the surface reaction theory (Fick's law). The model assumes that the equilibrium is not instantaneous, because the adsorption is proportional to the concentration of the pollutant and the remaining capacity of the sorbent.

The parameters of these dynamic models are displayed in Table 21. The up-flow BTC from 5 to 90% of inlet concentration was used for the modelling. The dynamic behavior of the fixed-bed was best described by Thomas and Yoon-Nelson models (R^2 of 0.9111). When linearization (Thomas model) was applied to the data of the BTC, the result was not completely linear, especially in the beginning of the curve. In column adsorption, some non-linear phenomena can happen. For example, at the end of the column, a higher concentration in counter-ions is formed, which affects the linearity.

Table 21 Parameters from three dynamic models of the BTC in the up-flow configuration

Dynamic model	Parameters		R^2
Thomas	$K_T=0.000128$	$q_{max}=32.21$	0.9111
Yoon-Nelson	$k_{YN}=0.0153$	$\tau=296.7$	0.9111
Adams-Bohart	$k_{AB}=0.0000492$	$N_0=4155.8$	0.6619

3.4 Efficiency at low concentrations

In order to avoid the utilization of large volume of solutions and to decrease experimental time, the experiments in the previous sections were realized at a high concentration (120 mg L^{-1}). Batch adsorption experiments (50 mL) were conducted at 128 to $2564 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ to demonstrate the efficiency of the sorbent at low concentrations. Table 22 reviews the results obtained at low concentrations where the removal efficiency was higher than 87%.

Table 22 Capacity of chitosan sorbent and adsorption efficiency at low concentrations

Concentration of molybdenum ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sorbent capacity ($\mu\text{g}_{\text{Mo}} \text{ g}^{-1}$)	Standard deviation of the sorbent capacity ($\mu\text{g}_{\text{Mo}} \text{ g}^{-1}$)	Percentage of adsorption (%)	Standard deviation of the percentage of adsorption (%)
2564.2	1250.4	5.62	97.8	0.40
1282.1	622.2	0.83	97.5	0.04
641.05	305.6	1.58	95.5	0.51
128.21	56.2	0.40	87.8	0.67

3.5 Comparison of molybdate and arsenate adsorption results

In our previous work, the chitosan sorbent was studied for the adsorption of arsenate ions in water. Kinetics were faster for arsenic (<10 min) compared to molybdenum (<15 min). Table 23 compares arsenic and molybdenum adsorption at low concentrations in moles g^{-1} where the molarities are identical. Arsenate was better sequestered, so the sorbent has a slightly higher affinity for arsenic, with a maximum capacity factor (As/Mo) of 1.121 at $1.34 \mu\text{mol L}^{-1}$. Moreover, both adsorption capacities were negatively affected by increasing temperatures.

Besides, BTC had shown a maximum capacity of $480 \mu\text{mol g}^{-1}$ for arsenic [110] and $396 \mu\text{mol g}^{-1}$ for molybdenum (Table 20). Consequently, the chitosan sorbent was also more efficient with arsenic by a factor 1.2 (As/Mo), but kinetics was less respected in molybdenum experiments due to slower kinetics. Arsenate and molybdate are isostructural anions. At working pH (pH 8.0 for As and pH 7.8 for Mo), both anions were found in the divalent state and as mononuclear species (i.e. HAsO_4^{2-} and MoO_4^{2-}). The small difference in water pH came only from the anions. The molybdate is larger than arsenate ion (ionic radii of 0.30 and 0.24 nm, respectively), resulting in a lower charge density and electrostatic interactions for molybdate [113,114]. Thus, molybdate took a longer time to reach binding sites through the sorbent. The Scatchard isotherm conclusions were different for the adsorption of molybdate and arsenate. In the case of arsenate, the Scatchard isotherm was linear at 21 and 65°C indicating that the sorbent was composed by only one type of binding sites. For molybdate, the Scatchard isotherms were not linear at the three temperatures studied demonstrating that more than one type of binding sites formed the sorbent. This dissimilarity was unexpected and could be attributed to the difference in the donor hydrogen bonding ability and the anion size.

However, in batch adsorption experiments, the sorbent is clearly more efficient for molybdenum ($1282 \mu\text{mol g}^{-1}$) by a factor 2.3 over arsenic ($561 \mu\text{mol g}^{-1}$). This result could be explained by the electronegativity of arsenic versus molybdenum atoms. The oxygen atoms of arsenate possess higher partial charges in comparison with those of molybdate anions. The electrostatic interactions with the sorbent were then less important for the

arsenate anions and the ion exchange was less effective. This result shows that optimization could be needed, because the sorbent was very efficient with molybdenum at high concentrations, which could be interesting for treatment of concentrated wastewaters.

Table 23 Comparison of arsenic and molybdenum adsorption at low concentrations

Concentration of the pollutant ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sorbent capacity ($\mu\text{mol}_{\text{Mo}} \text{g}^{-1}$)	Sorbent capacity ($\mu\text{mol}_{\text{As}} \text{g}^{-1}$)	Capacity factor (As/Mo)
26.8	13.03	13.08	1.001
13.4	6.49	6.53	1.006
6.7	3.19	3.27	1.028
1.34	0.57	0.65	1.121

4. Conclusion

A chitosan sorbent was obtained from a renewable product using a green and low cost methodology that does not involve organic solvents. Results revealed that this sorbent material is suitable for removal of molybdenum from water, generating minimal wastes. Kinetic studies showed that the sequestration was very rapid (<15 min), representing an improvement compared to literature. The experimental maximum adsorption capacity was $123 \text{ mg}_{\text{Mo}} \text{ g}^{-1}$ at pH 7.8, which is best described by the Langmuir model. The adsorption mechanism occurred by anion exchange as revealed by the calculation of the free energy of the Dubinin-Radushkevich isotherm model. The fixed-bed column can be easily regenerated using NaCl solutions with a constant capacity over five times. The Thomas and Yoon Nelson models were the most representative models of the experimental BTC.

Water is a natural resource that is not available in sufficient quality for human consumption in all countries. Our results showed that this material is promising for large scale sustainable water treatments. The effects on the adsorption efficiency of competitive ions as the scale-up procedure to treat several liters of water will be studied in further works.

5. Acknowledgments

We thank Mr. Steeven Ouellet for his technical assistance. We also acknowledge the Natural Science and Engineering Research Council of Canada, the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies and the Centre québécois sur les matériaux fonctionnels for their financial support.

6. Supporting information

Adsorption and desorption of molybdenum(VI) in contaminated water using a chitosan sorbent

Roxanne Brion-Roby^{1,2}, Jonathan Gagnon^{1*}, Somayyeh Nosrati³, Jean-Sébastien Deschênes², Bruno Chabot⁴

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1, Canada

2. Département de Mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec, G5L 3A1, Canada

3. Magnus Chemicals Ltd, 1271, Ampère St, Boucherville, Québec, J4B 5Z5, Canada

4. Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

Four different batches of sorbent were separated by particle sizes. Table 23 shows that, despite the size of particles, the adsorption percentage and capacity were almost the same for all six tested fractions. Fractions 75-500 μm represent approximately 90% in every batch. The adsorption capacity of the batches was similar between these four independent lots. These results demonstrate that the product formation was reproducible and the particle size had no effect on the adsorption.

Table 24 Capacity and composition of four different batches of the chitosan sorbent

Particle ranges	Sorption by size (%)	Percentage in batch #1 (%)	Percentage in batch #2 (%)	Percentage in batch #3 (%)	Percentage in batch #4 (%)
250-500 μm	98.08	17.90	17.65	31.06	15.31
125-250 μm	98.42	45.70	51.60	47.82	65.48
75 μm -125 μm	98.72	26.70	16.41	8.05	12.78
75-500 μm	98.41	90.30	85.66	86.93	93.57
Capacity (mg/g)	-	103.86	115.39	111.26	102.54

CHAPITRE 4
MODÉLISATION ET INFLUENCE DES PARAMÈTRES D'OPÉRATION SUR LA
COLONNE D'ADSORPTION CONTENANT UN ADSORBANT DE CHITOSANE
POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU CONTAMINÉE À L'ARSENIC

Le troisième article, intitulé « *Investigation of fixed bed adsorption column operation parameters using a chitosan material for treatment of arsenate contaminated water* », fut rédigé par moi-même ainsi que par mes directeurs de recherche Jonathan Gagnon, Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot. L'article a été publié par le *Journal of Environmental Chemical Engineering* de Elsevier en 2018 (vol. 6, p. 505-511). J'ai réalisé toutes les expériences de laboratoire, analysé les résultats expérimentaux et tiré les conclusions pertinentes. Le professeur Jonathan Gagnon, deuxième auteur, a travaillé abondamment sur la rédaction de cet article. Les professeurs Jean-Sébastien Deschênes et Bruno Chabot ont contribué à la révision et l'amélioration de l'article afin de conduire à sa soumission.

4.1 RESUME EN FRANÇAIS DU TROISIEME ARTICLE

Selon l'OMS, l'arsenic est l'un des principaux contaminants pour la santé humaine. De l'eau contaminée à l'arsenic(V) à pH 8.0 a été traitée à l'aide d'une colonne d'adsorption à lit fixe remplie d'un adsorbant de chitosane préalablement synthétisé à l'aide d'une technique mise au point à notre laboratoire. Les effets du diamètre de la colonne, de la hauteur du lit, de la concentration initiale, de la direction du débit et du débit ont été étudiés à l'aide des BTC acquises en temps réel par chromatographie instrumentale. Les modèles de Thomas, de Yoon-Nelson et d'Adams-Bohart ont été utilisés pour modéliser les BTC. Les résultats démontrent que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson décrivent le

mieux les données expérimentales. Les résultats démontrent que la capacité maximale d'adsorption des lits fixes dépend de la direction d'écoulement et de la concentration initiale de contaminants. Cependant, les autres paramètres étudiés n'ont pas affecté la capacité maximale des lits fixes. De plus, le grossissement de la colonne par un facteur 10 (au niveau de la masse) n'a pas influencé la capacité maximale de 50 mg g^{-1} . La hauteur et le mouvement de la zone de transfert de masse ont aussi été déterminés pour toutes les conditions expérimentales étudiées à partir des différentes BTC. La régénération de la colonne est possible avec une solution de chlorure de sodium (NaCl).

4.2 INVESTIGATION OF FIXED BED ADSORPTION COLUMN OPERATION PARAMETERS USING A CHITOSAN MATERIAL FOR TREATMENT OF ARSENIC(V) CONTAMINATED WATER

Roxanne Brion-Roby^{1,2}, Jonathan Gagnon^{1*}, Jean-Sébastien Deschênes², Bruno Chabot³

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

2. Département de Mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

3. Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

*Corresponding author

Prof. Jonathan Gagnon

jonathan_gagnon@uqar.ca

Phone: 1-418-723-1986 ext 1691

FAX: 1-418-724-1849

Abstract

According to the World Health Organization, arsenic is one of the most toxic elements for human health. Arsenic(V) contaminated water at pH 8.0 was treated using a fixed bed column filled with a chitosan adsorbent material. The effects of bed diameter, bed depth, arsenic inlet concentration, flow direction and flow rate were studied using breakthrough curves (BTC) acquired in real-time using a chromatographic instrument. Thomas, Yoon-Nelson and Adams-Bohart models were used to model the BTC which were best described by the two first models. Experimental data showed that dynamic adsorption capacities were dependent of flow direction and inlet concentration and were independent of the other factors considered. Moreover, an enlargement of the column did not affect the maximal capacity ($50 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ g}^{-1}$). The height and the moving rate of the exchange zone were also determined for all experimental conditions studied. Regeneration of the exhausted column can be achieved using a NaCl solution.

Keywords

Chitosan adsorbent, Arsenic removal, Fixed bed column, FPLC, Ion exchange

1. Introduction

Arsenic is defined as one of the major toxic elements for humans according to World Health Organization. Over 140 million people in 70 countries around the world are affected by arsenic contamination from drinking water [78]. Chronic arsenic intoxication causes several types of cancer and affects numerous organs including the central nervous system [42,115]. Removal of arsenic from drinking water is thus mandatory. Traditional water treatment processes such as precipitation, coagulation, and membrane separation have been studied to remove arsenic, although several of those techniques are expensive [21,42,116].

Moreover, adsorption processes receive major attention due to its low cost, simplicity, high efficiency, possible sorbent regeneration and ease of handling. Activated

carbon is considered as one of the most effective adsorbents for metals removal [21]. Studies have shown that activated alumina or carbon and iron-based adsorbents are efficient toward arsenic [27,116]. However, the high cost of those sorbents limits their applicability. Therefore, natural or waste products occurred as an interesting and cheap alternative. Chitosan is an inexpensive and abundant renewable resource, originating from crustacean exoskeletons. Recently, chitin (N-acetylated chitosan) and its derivatives have been investigated for adsorption but showed low capacity [42,116].

Fixed bed column adsorption studies for arsenic removal are actually receiving increasing attention to obtain basic engineering data required to upgrade systems to industrial scale applications. Various parameters such as pH, temperature, adsorbent dosage, contact time, co-existing ions, flow rate, inlet concentration and bed height can influence the adsorption performance of a fixed bed. Since continuous mode can simulate the behavior of the system during water treatment, the study and optimization of parameters of the chitosan sorbent in dynamic experiments is thus essential [21].

Lately, we have reported the green synthesis of a new chitosan sorbent material using a simple heating process of pristine chitosan [110]. This sorbent showed very fast kinetics for arsenic adsorption where the equilibrium was attained in less than 10 min. The adsorption isotherm was best described by the Langmuir model where a maximum experimental capacity of $42 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ g}^{-1}$ at pH 8 was reached. Also, a removal capacity of 97% from MP-AES analyses was obtained at low arsenic concentrations (e.g. $100 \mu\text{g L}^{-1}$), allowing to reach the WHO limits. The adsorption process is governed by an exothermic anion exchange mechanism which is controlled by enthalpic factors. The sorbent material can be easily regenerated with a sodium chloride solution for over 5 times without loss of efficiency.

The aim of this work is to determine the effect of operational parameters on the breakthrough curves (BTC) and on the maximum capacity of the fixed bed in order to design, optimize and manage an adsorption column for water treatment. Among the operational parameters, the flow rate, the direction of the flow, the inlet arsenic concentration, the cross section, and the depth of the fixed bed were studied.

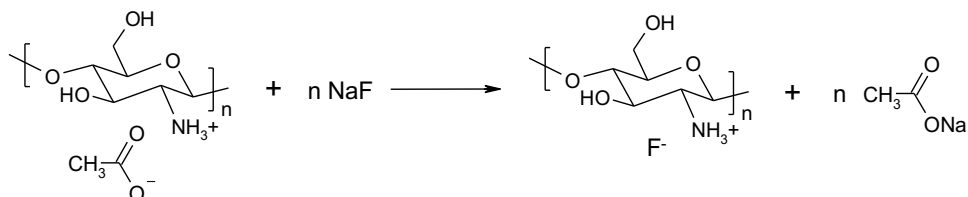
2. Materials and methods

2.1 General information

The chitosan sorbent, randomly shaped, with a particle size ranging from 75 to 500 μm was synthesized according to our recent work [110]. The chitosan was bought from Primex (Iceland) having a viscosity of <20 cP (1% chitosan in 1% acetic acid v/v) and a deacetylation degree of 82% determined from NMR analysis. All other products were purchased from Aldrich. Any purification of reagents was done before use. Deionized water was obtained with a Nanopure Diamond system (model D11931) from Barnstead. The BTC were measured in real-time with an ÄKTA fast protein liquid chromatography (FPLC) by GE Healthcare. The FPLC was equipped with an UV-visible detector and was linked to XK columns of two diameters (16 and 50 mm).

2.2 Fixed bed column experiments

The chitosan sorbent was suspended overnight in a sodium fluoride aqueous solution (1.0 g L^{-1}) to allow its swelling (expansion up to 750%) and the anion exchange on the sorbent (Scheme 1). For the column build-up, a sand layer (4 mm) was first added at the bottom of the column and then, the wet sorbent was added. Another washing step with the NaF solution was realized using the FPLC to remove remaining acetate ions which were found to interfere with the absorption signal of arsenate. Then, a second layer of sand (4 mm) was added on the top of the column. An additional washing step with water was then realized until the achievement of steady UV-visible and conductivity signals. Each fixed bed was used for only one experiment and was prepared as described previously.



Scheme 1. Anion exchange during washing of the chitosan sorbent in the fixed bed

Fig. 21 presents a schematic diagram of the experimental setup used in our laboratory. The adsorption process was designed to treat contaminated water from the reservoir and to provide clean water (without arsenate) at the output of the column. The system was also designed to be used in a regeneration mode in order to regenerate the adsorbent bed for further use.

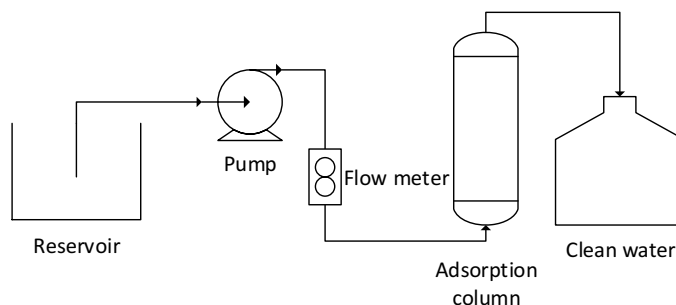


Fig. 21 System for the treatment of arsenic contaminated water [28]

The arsenate solution from $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in pure water was fed to the fixed beds with a constant flow rate monitored by the FPLC at 21°C . The interstitial volume was determined by the mass of water required to fill the fixed bed. The density of the bed was calculated by dividing the mass of the sorbent by the volume of the fixed bed. The BTC were acquired by FPLC at a wavelength of 190 nm. The calibration of the UV-vis detector was carried out in accordance with the Beer-Lambert law and the detector response was linear for concentrations used. The detection limit was 1.0 mg L^{-1} that was suitable for the BTC monitoring.

The reference experiment (see Table 25, test 1) was achieved with an inlet arsenic concentration of 120 mg L^{-1} and a constant flow rate of 2.0 mL min^{-1} . The applied pressure was always between 0.10 and 0.30 MPa. For comparison purposes, only one parameter per experiment was changed. Experiments were realized with three different inlet concentrations (30 , 60 and $120 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ L}^{-1}$), two flow directions (down-flow and up-flow), three flow rates (0.5 , 1.0 and 2.0 mL min^{-1}), two bed depths (around 13 and 28 cm), two fixed bed diameters (1.6 and 5.0 cm) while keeping the adsorbent mass constant, and a final

test with a sorbent mass of approximately 10 times the mass used in reference experiment (see Table 25, test 9).

2.3 Fixed bed models and simulation of BTC

Effluent inlet concentrations ranging from 5% and 90% ($C/C_o = 0.05-0.90$) were used for BTC modeling. The breakthrough time (t_b) corresponding to 5% of initial concentration, and the exhaust time (t_e) corresponding to the time required to achieve 90% of the inlet concentration were determined from all BTC curves. The BTC were composed of at least 10,000 points each, corresponding to a volume analysed of $\sim 30 \mu\text{L}$ per measurement. BTC modeling and simulation were therefore determined using the linearized equations of typical models such as Thomas, Yoon-Nelson, and Adams-Bohart [59–65].

3. Results and discussion

Several parameters such as the type of pollutant and adsorbent, the equipment design, and the operating conditions influence the break-through time and the shape of the BTC. Thus, in order to manage the fixed bed column in the best possible way, to determine the operation life span of the fixed bed, and to decrease the cost of treatments, the prediction of the output concentration throughout the use of the fixed bed remains an imperative [55]. The experiments were performed at a constant pH (pH 8), which was obtained by addition of sodium arsenate only in pure water. At a lower pH (pH 7), the chitosan will be more protonated and that would increase its efficiency. However, a stronger acidic media (pH < 5) will protonate the arsenate ions resulting in an efficiency decreasing.

3.1 Behavior of the adsorption column

3.1.1 Evaluation of the maximum capacity of the fixed bed

The maximum capacity that represents the total efficiency of a fixed bed can be calculated theoretically from the Thomas model (see Section 3.3.1.1) or experimentally from the BTC results using Eq. 64:

$$q_{ads} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_0 \cdot dt \quad (64)$$

Where q_{ads} is the maximum quantity of arsenic adsorbed by the fixed bed (mg), Q is the flow rate (mL min⁻¹), C_0 is the inlet concentration (mg L⁻¹) and t is the time (min).

The maximum capacity of the column was calculated using Eq. 65:

$$q_{max} = \frac{q_{ads}}{m} \quad (65)$$

Where q_{max} is the maximum capacity of the fixed bed (mg g⁻¹) and m is the mass of sorbent used for the experiment (g) [57,58].

3.1.2 Effect of the arsenic inlet concentration

The fixed bed maximum capacities obtained during continuous adsorption tests are summarized in Table 25. The compaction of the chitosan sorbent was not exactly the same due to experimental uncertainty, resulting in the variation of the bed height. When the inlet concentration decreased, the maximum capacity also diminished due to a lower mass transfer. As shown in Figure 22, the saturation point ($C=C_0$) was reached faster with a higher inlet concentration (e.g. 120 mg L⁻¹) and the equilibrium was moved toward the adsorbed arsenic. The BTC did not show a perfect sigmoidal shape probably due to heterogeneity in the shape and size of sorbent particles. The BTC shoulder, at lower output concentrations, was more pronounced using higher inlet concentrations resulting in lower breakthrough times.

A maximum capacity of 50 mg of arsenic per gram of adsorbent (test 1) was achieved. A clear improvement of the capacity of the fixed beds was found compared to our previous work (36 mg_{As} g⁻¹) [110]. This improvement was due to the change in the washing procedure of the column (washing solution of 1 g_{NaF} L⁻¹ instead of 5 g L⁻¹, followed by a complete flushing of the column with this solution), as described in the experimental section. Our capacity results are interesting compared to recent literature. A fixed bed column using silane grafted chitosan showed a capacity of 8.12 mg_{As} g⁻¹ with a concentration of 10 mg L⁻¹ of arsenic(V) [119]. The measured adsorption capacity of

commercial ferric oxi-hydroxide material was $8.3 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ g}^{-1}$ [120]. Finally, the iron-doped granular activated carbon (Fe/GAC) adsorbents reached a maximum capacity of $51.3 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ g}^{-1}$, calculated from the BTC [121].

Table 25 Experimental conditions for the nine continuous adsorption experiments leading to the maximum adsorption capacity of the fixed beds

Parameters	Reference test	Inlet concentration			Flow		Height	Cross section	Adsorbent mass increase
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9
Independent parameters									
Inlet concentration (mg L^{-1})	120	60	30	120	120	120	120	120	120
Feed rate (mL min^{-1})	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	0.5	2.0	2.0	2.0
Flow direction	up	up	up	down	up	up	up	up	up
Sorbent mass (g)	2.30	2.31	2.30	2.25	2.30	2.30	4.60	4.60	22.46
Column diameter (cm)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	5.0	5.0
Dependant parameters									
Bed height (cm)	13.0	13.2	14.1	12.2	14.2	14.2	28.1	4.5	16.1
Fixed bed volume (cm^3)	26.1	26.5	28.4	24.5	28.6	28.6	56.5	88.4	316.1
Fixed bed density (kg m^{-3})	88.1	86.9	81.3	91.9	80.5	80.7	81.5	52.1	71.1
Interstitial volume (mL)	27.0	29.5	28.8	27.2	26.5	29.5	57.2	65.6	330.2
Result									
Maximum capacity (mg g^{-1})	50	44	42	36	52	49	49	48	49

3.1.3 Effects of the column configuration and feed flow rate

The down-flow configuration led to a lower fixed bed capacity compared to the up-flow column mode (tests 1 versus 4 in Table 25). This result could be explained by channeling through the fixed bed in the down-flow configuration. Preferential paths could thus be chosen and the entire mass of the fixed bed would not be used to full capacity [28]. A variation of the flow rate (tests 1, 5 and 6 in Table 25) did not affect the maximum adsorption capacity. The slower the flow rate, the higher the breakthrough time was to

deliver the same volume and the same quantity of pollutant to the column, as shown on Fig. 23.

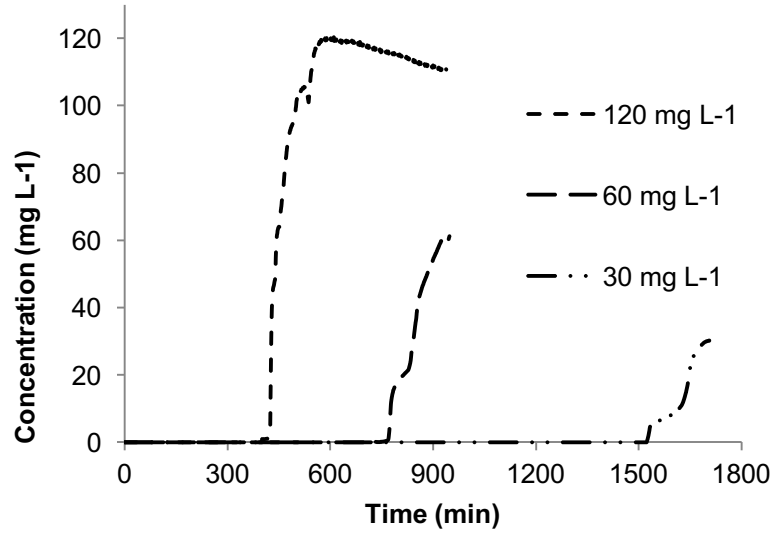


Fig. 22 Effect of inlet concentrations (30, 60 and 120 mg L⁻¹) on arsenic removal by the fixed bed adsorption columns

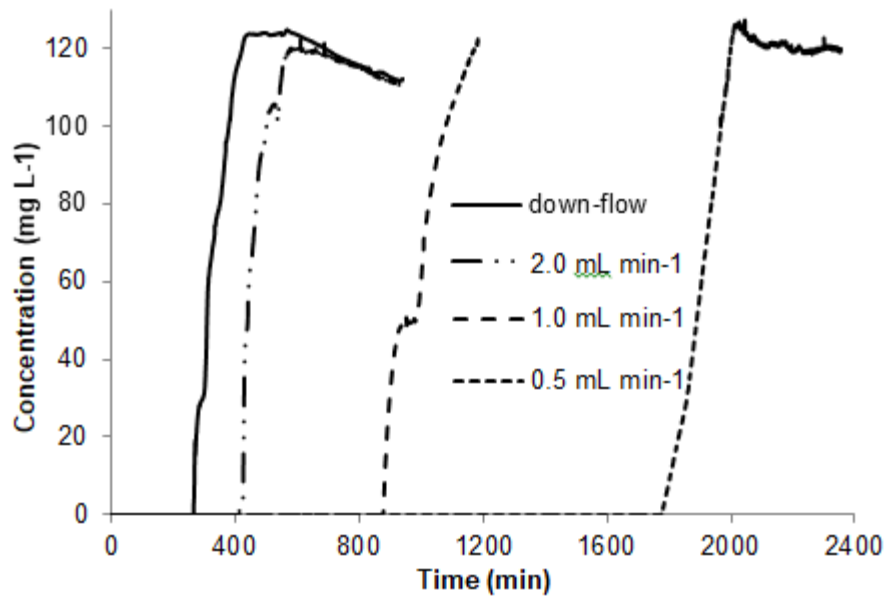


Fig. 23 Comparison of the four experimental BTC obtained from up-flow (0.5, 1.0 and 2.0 mL min⁻¹) and down-flow configuration at a concentration of 120 mg As L⁻¹

3.1.4 Effects of bed height and diameter of the column

With regards to the bed depth of the column (tests 1, 7 and 8 in Table 25), the maximum capacity per gram of adsorbent was not affected. It was also the case for the diameter of the column (1.6 versus 5.0 cm), demonstrating that the axial dispersion had a negligible impact on the fixed bed adsorption properties. Fig. 24 shows the BTC obtained for various bed heights and column diameters.

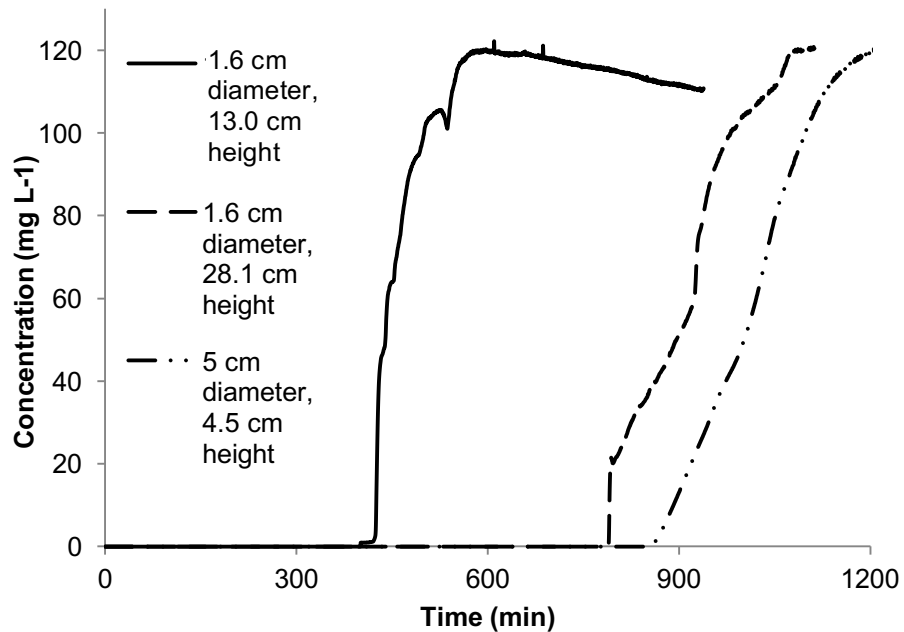


Fig. 24 Comparison of experimental BTC realized with three different fixed bed dimensions (1.6 cm diameter and 13.0 cm height, 1.6 cm diameter and 28.1 cm height, and 5.0 cm diameter and 4.5 cm height)

3.1.5 Enlargement of the fixed bed and best operational conditions

Based on the maximum capacity of the fixed beds (Table 25), the best operational conditions are a high initial arsenic concentration such as 120 mg L^{-1} and an upward flow configuration. Moreover, regardless of the cross-sectional area, the flow rate or the bed depth of the column, the capacity of the fixed bed remained the same. The best operational conditions are defined to lead to a faster and a larger amount of arsenic removal.

The maximum capacity of continuous adsorbent experiment using a larger amount of sorbent (test 9 in Table 25) gave equivalent results as for the best experiment with one tenth of adsorbent, i.e. around 50 mg g⁻¹ of maximum capacity. That is promising for future scale-up works.

3.2 Evaluation of adsorption column design parameters

Fig. 25 presents the nine experimental BTC curves. Much information can be provided from a BTC, among essential parameters, the breakthrough time t_b (min), the exhaust time t_e (min) and the time (t_z , min) required for the exchange zone to travel its own height distance. The values of t_b and t_e were directly determined from the experimental BTC, and t_z was calculated as follows:

$$t_z = \frac{V_s}{Q} \quad (66)$$

Where V_s is the total volume (mL) of water treated between t_b and t_e and Q is the flow rate (mL min⁻¹).

Other key parameters are the moving rate of the exchange zone U_z (cm h⁻¹), the height of the exchange zone h_z (cm) and the percentage of the bed saturation %_{BS} (%). Firstly, the time necessary for the adsorption zone to be initially formed t_f (min) must be determined using Eq. 67:

$$t_f = (1 - F)t_z \quad (67)$$

Where F is the fraction $\frac{S_z}{S_{max}}$ from the quantity of arsenic adsorbed between t_b and t_e (S_z) and the total amount of arsenic adsorbed in the experiment (S_{max}).

The U_z value was obtained from Eq. 68:

$$U_z = \frac{h_z}{t_z} = \frac{h}{t_e - t_f} \quad (68)$$

Where h is the total bed depth (cm) and h_z is calculated by Eq. 69:

$$h_z = \frac{h(t_z)}{t_e - t_f} \quad (69)$$

Finally, the percentage of bed saturation is calculated as follows:

$$\%_{BS} = \frac{(h+(F-1))h_z}{h} \cdot 100 \quad (70)$$

Empty bed contact time (EBCT), the residence time for an empty reactor in min, can be calculated from the flow velocity and the total bed depth (Eq. 71):

$$EBCT = \frac{h}{u_0} = \frac{h \cdot A_r}{Q} \quad (71)$$

Where A_r is the cross-sectional area (cm^2) and U_0 is the linear filter velocity (superficial velocity in $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) [117,118].

The values of those important design parameters for all nine dynamic tests are shown in Table 26. For all experiments, for the *EBCT* values, the kinetic time is respected at the beginning of the experiments which is an important detail to obtain reliable results. In general, the higher is the exchange zone (h_z), the faster the exchange zone will move up (U_z). For the bed saturation, the worst maximum capacity was achieved in test 4 (down-flow experiment) which consistently resulted in the worst percentage of bed saturation. Furthermore, all other bed saturations were higher than 75% and reached up to 99% for the largest fixed bed (test 9). The experimental BTC represents the service time of the fixed beds. At the beginning of the BTC, all arsenate ions were adsorbed, leading to a zero outlet concentration. At the breakthrough time, the outlet concentration progressively increased. Tests 1 to 4 showed a more gradual concentration rising. For tests 5 to 8, the rise is steeper and even more for the mass enlargement experiment (test 9). The steepness difference between tests 2 and 7 is presented in Fig. 25.

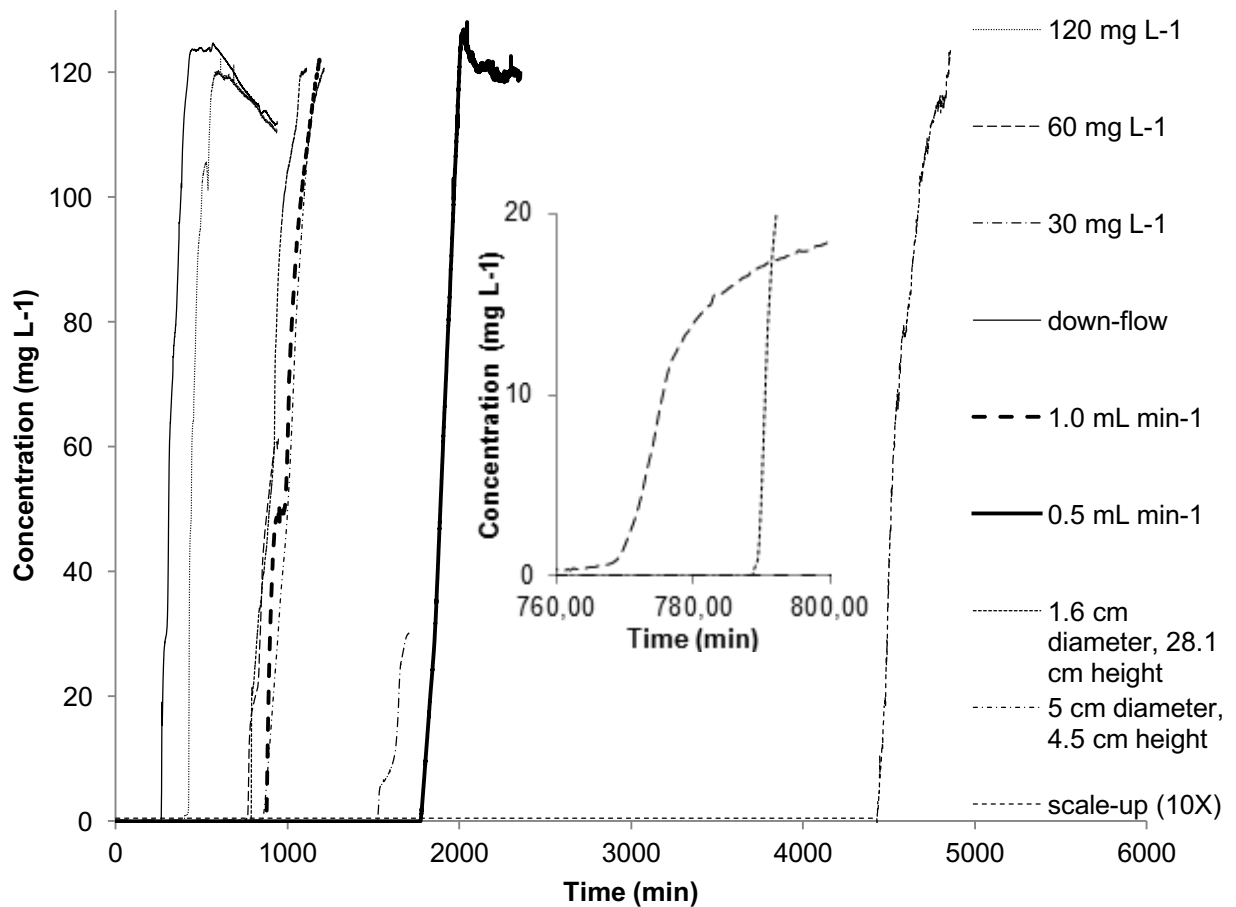


Fig. 25 Experimental BTC of the nine column adsorption tests and a zoom in on the curves for tests 2 and 7

Table 26 Characterization parameters of the experimental BTC from the nine column adsorption experiments

Parameters	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t_b (min)	424.7	771.3	1526.6	266.5	880.0	1 792.9	790.0	879.0	4 444.6
t_e (min)	542.0	898.1	1670.0	390.2	1 112.7	1 981.0	1 028.1	1 120.7	4 720.6
t_z (min)	117.3	126.8	143.4	123.7	232.7	188.1	238.1	241.7	276.0
h_z (cm)	3.47	2.14	1.32	5.43	3.74	1.48	8.16	1.20	0.0946
U_z (cm min ⁻¹)	0.030	0.017	0.0092	0.044	0.016	0.0079	0.034	0.0050	0.00034
$\%_{BS}$ (%)	77	85	91	60	77	90	75	77	99
$EBCT$ (min)	13.1	13.3	14.2	12.3	28.6	57.1	28.2	44.2	158.1

3.3 Theoretical breakthrough curves

3.3.1 Dynamic studies and their theoretical model

Knowing the effect of operational column parameters, the scale-up of a water treatment column will be easier and the regeneration of adsorbent can be projected. The BTC were modeled using the Thomas, Yoon-Nelson, and Adams-Bohart models allowing the behavior prediction of the fixed beds.

3.3.1.1 Thomas dynamic model

The Thomas model is the most widespread model and is used to describe the behavior of the adsorption process in fixed bed columns. The Thomas model is based on the Langmuir isotherm and the pseudo-second order kinetic model, as represented by Eq. 72:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 \cdot m - C_0 \cdot V_{eff})\right)} \quad (72)$$

Where K_{Th} is the Thomas kinetic constant ($L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), Q is the flow rate ($L \text{ min}^{-1}$), m is the mass of sorbent (g), V_{eff} is the effluent volume (mL) and q_0 is the maximum capacity of the sorbent (mg g^{-1}).

The main limitation of the Thomas model is that the sorption is not controlled by the chemical reaction, but by the mass transfer at the interface. This model is applicable to a system having a constant flow and no axial dispersion. The linearized Thomas equation is defined by [59–64]:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{K_{Th}}{Q}(q_0 \cdot m - C_0 \cdot V_{eff}) \quad (73)$$

And by dividing V_{eff} by Q , the equation becomes:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_{max}m}{Q} - K_{Th}C_0t \quad (74)$$

The Thomas model gives a general analytical solution for the sorbent behavior.

3.3.1.2 Yoon-Nelson dynamic model

Yoon and Nelson have developed a relatively simple model for adsorption. This model assumes that the decreasing rate of the adsorption for each molecule of adsorbate is

proportional to the breakthrough of the adsorbent. This model is represented by the following equation:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + \exp(K_{YN}(\tau - t))} \quad (75)$$

Where K_{YN} is the Yoon-Nelson kinetic constant (min^{-1}) and τ is the time required to maintain 50% of the initial sorbent in its original form (min). The Yoon-Nelson model is mathematically analogous to the Thomas model.

The linearized Yoon-Nelson model is described by Eq. 76 [59–61,63].

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C}\right) = K_{YN}(t - \tau) \quad (76)$$

3.3.1.3 Adams-Bohart dynamic model

This model describes the C/C_0 ratio as a function of time in a continuous system, which was built initially for two-phase gas-solid systems. Nevertheless, it is very appropriate to any types of system. The fundamental equation of the Adams-Bohart model is:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left((K_{AB} \cdot C_0 \cdot t) - \left(\frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{u}\right)\right) \quad (77)$$

This model assumes that the adsorption rate is proportional to the residual capacity of the solid and the concentration of the adsorbed substance. By linearizing, the following equation is obtained:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = K_{AB} \cdot C_0 \cdot t - \frac{K_{AB} \cdot N_0 \cdot Z}{u} \quad (78)$$

Where K_{AB} is the Adams-Bohart kinetic constant ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), N_0 is the volumetric capacity of maximal adsorption (mg L^{-1}), C is the concentration of arsenic at equilibrium (mg L^{-1}), C_0 is the inlet concentration (mg L^{-1}), u is the migration speed (cm min^{-1}) and Z is the height of the sorbent in the column (cm) [59–61,65].

3.3.2 Experimental breakthrough curves and simulations

The relationship between concentration and time provides information about the properties, the affinity of the sorbent and the behavior of the BTC, explaining why many models have been developed [57]. As shown in Table 27, the Thomas and Yoon-Nelson models fitted the BTC with exactly the same coefficient of correlation value (R^2 higher than 0.9). As presented in the Supporting information, the modeled curves followed the same trend with slight differences especially in the beginning of the experimental BTC. The Adams-Bohart model was the worst of the three models studied. It was only worthy at the beginning of the BTC and then always diverged (Fig. 26 and Fig. 27 to 34 in the Supporting information). The experimental and modeled BTC of the test with a larger amount of adsorbent (test 9) are shown in Fig. 26.

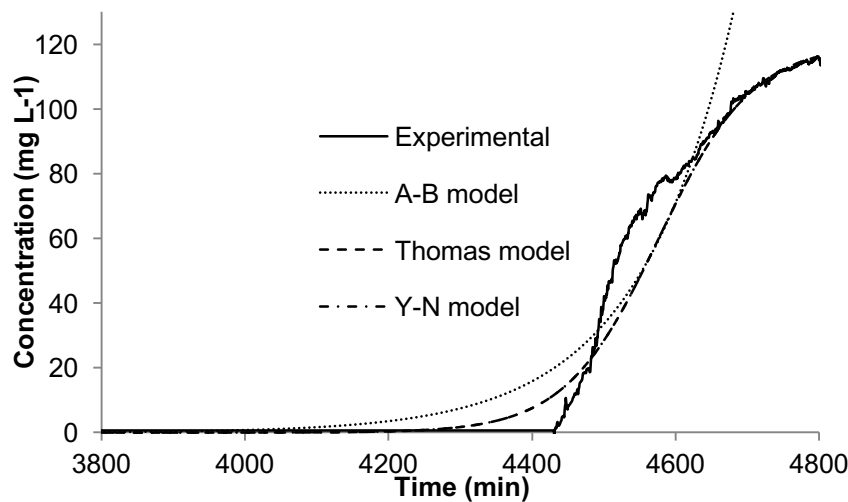


Fig. 26 Zoom in of the experimental and modeled BTC for test 9 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a higher sorbent mass

Table 27 summarizes the values obtained from the modeled BTC. K_{Th} and K_{YN} , for the double height (test 7) and cross-section (test 8) experiments, have approximately the same values respectively. The modification of flow direction (test 1 versus test 4) did not affect the K_{Th} value. On the other hand, when a lower inlet concentration was used, the value of K_{Th} increased. However, the variation of the direction of the flow and the initial

concentration had less impact on the Yoon-Nelson constant (K_{YN}). The τ value is only dependent on time, thus this value is useless for the prediction of BTC, knowing that other parameters affect the shape of the curve.

The Thomas model is advantageous since it provides the maximum capacity of the column among the parameters, which is a crucial factor in the development of adsorption process. The Thomas model is the most interesting one because it involves all the physical parameters that are defined before an experiment. The mass of adsorbent and the flow rate influence the breakthrough time, but not the maximum capacity, whereas the inlet concentration affected both the Thomas kinetic constant and the maximum capacity. Moreover, the experimental and theoretical capacities obtained were very close to each other, as well as those calculated from the Langmuir model in batch experiments [110]. By contrast, the kinetic constants from the Thomas model were not similar to the pseudo-second order kinetic constant, because batch and continuous experiments possess different experimental conditions. Furthermore, the Thomas model clearly explained the behavior of the fixed bed. The experimental BTC were compared to those modeled (Fig. 26 and Figures 27 to 34) for all tests.

The Thomas and Yoon-Nelson models (superimposed on graphs) showed a good correlation from the center of the experimental BTC. The experimental curves had a drastic rise at the beginning of the BTC. Additionally, from variation of fixed bed dimensions (height and diameter), the axial dispersion did not influence the adsorption capacity and the adsorption dynamic, which is a major assumption of the Thomas model as mentioned in section 3.3.1.1, by contrast to the A-B model.

3.4 Cost considerations

Chitosan is a cheap and an abundant by-product of the fishery industry [34,37]. This new chitosan sorbent material was easily obtained by a simple heating treatment followed by a protonation step with an acetic acid solution. Thus, only two steps were needed to generate the sorbent and the synthesis cost is minimalized compared to activated carbon processing. With a capacity of 50 mg g^{-1} , this green sorbent could treat 11 500 L of water

containing an arsenic concentration of $100 \mu\text{g L}^{-1}$ by using 23 g of sorbent, based on test 9, resulting in an estimated cost of 0.02\$ per liter of purified water, without considering the facile regeneration of sorbent with a sodium chloride solution. Thus, the effective cost will be much lower. Obviously, it is a preliminary cost analysis, because energy and operational costs as well as capital investments were not considered. However, this projection provides a good idea of the cost of this water treatment.

Table 27 Modeling results of the nine fixed bed adsorption experiments

Tests	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Inlet concentration (mg L ⁻¹)	120	60	30	120	120	120	120	120	120	
Flow direction	Up	Up	Up	Down	Up	Up	Up	Up	Up	
Flow rate (mL min ⁻¹)	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	0.5	2.0	2.0	2.0	
Bed Height (cm)	13.0	13.2	14.1	12.2	14.2	14.2	28.1	4.5	16.1	
Cross section (diameter; cm)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	5.0	5.0	
<hr/>										
Thomas model	$K_{Th}(10^{-3})$	0.218	0.502	0.803	0.258	0.129	0.198	0.144	0.155	0.128
	q_0	46.5	43.3	42.2	34.4	51.2	49.5	46.9	47.2	48.9
	R^2	0.889	0.948	0.818	0.974	0.945	0.995	0.973	0.992	0.923
<hr/>										
Yoon-Nelson model	$K_{YN}(10^{-3})$	26.1	30.1	24.1	30.9	15.5	23.8	17.3	18.6	15.3
	τ	446.5	832.8	1620.2	323.4	980.4	1899.5	899.7	906.2	4576.3
	R^2	0.889	0.948	0.818	0.974	0.945	0.995	0.973	0.992	0.923
<hr/>										
Adams-Bohart model	$K_{AB}(10^{-3})$	0.0750	0.232	0.430	0.124	0.0558	0.113	0.0642	0.0842	0.0625
	N_0	4857.8	4020.3	3575.1	3702.2	4647.4	4134.6	4271.0	2707.0	3545.2
	R^2	0.670	0.901	0.907	0.885	0.834	0.951	0.958	0.932	0.737

4. Conclusions

This new sorbent created from marine by-products using a green and inexpensive process had shown to be effective for the adsorption of arsenic in different experimental conditions. The BTC were monitored using a FPLC instrument equipped with an UV-visible detector. This approach provides a constant flow rate (despite the variation of the applied pressure) of contaminated water, a continuous monitoring of arsenate concentration

at the exit of the column, a high frequency measurement, and the applied pressures were monitored through all the experiments. Moreover, this procedure could be applied to other dynamic experiments involving other oxyanions (metals or metalloids) or to UV-visible active compounds (inorganic and organic contaminants) in water.

Fixed bed column parameters were studied to find out the optimized experimental operating conditions. Fixed bed column adsorption experiments demonstrated that the bed depth, the diameter of the column, and the flow rate did not influence the maximum capacity, contrary to the inlet concentration and flow direction. From the fixed bed adsorption experiments, the axial dispersion did not affect the adsorption capacity and the adsorption dynamic. A test with a higher amount of sorbent was achieved without loss of efficiency, showing a maximum adsorption capacity of $50 \text{ mg}_{\text{As}} \text{ g}^{-1}$, which is very promising for larger scale applications. The Thomas and Yoon-Nelson models were very representative of the experimental BTC that were acquired in real-time. As the mechanism of adsorption is based on anion exchange, this column can be easily and effectively regenerated using a seawater solution.

Water is an essential natural resource that is not accessible in suitable quality on Earth for all people. These results are a step towards scaling-up the use of this chitosan sorbent material to provide cleaner water. To continue the application of this sorbent, the effect of competitive ions will be evaluated, as well as the maximum cycles of regeneration for the chitosan sorbent will be further established.

5. Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) and the Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF) for their financial support. We also thank Mr. Steeven Ouellet (FPLC) from UQAR for his technical assistance.

6. Supporting information

Investigation of fixed bed adsorption column operation parameters using a chitosan material for treatment of arsenic contaminated water

Roxanne Brion-Roby^{1,2}, Jonathan Gagnon^{1*}, Jean-Sébastien Deschênes², Bruno Chabot³

1. Département de Biologie, chimie et géographie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

2. Département de Mathématiques, informatique et génie, Université du Québec à Rimouski, 300 allée des Ursulines, Rimouski, Québec G5L 3A1, Canada

3. Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

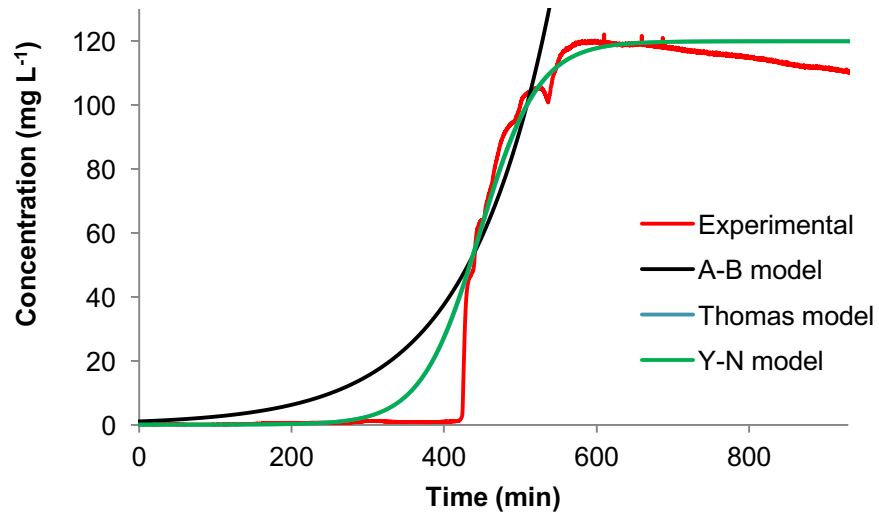


Fig. 27 Simulations of test 1 (reference test) with an arsenic concentration of 120 mg L⁻¹ using the three dynamic models

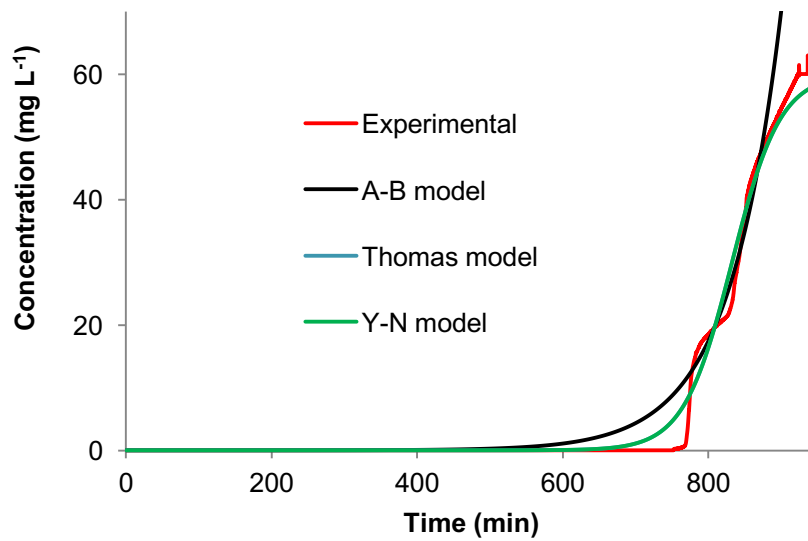


Fig. 28 Simulations of test 2 with a concentration of 60 mg L⁻¹ using the three dynamic models

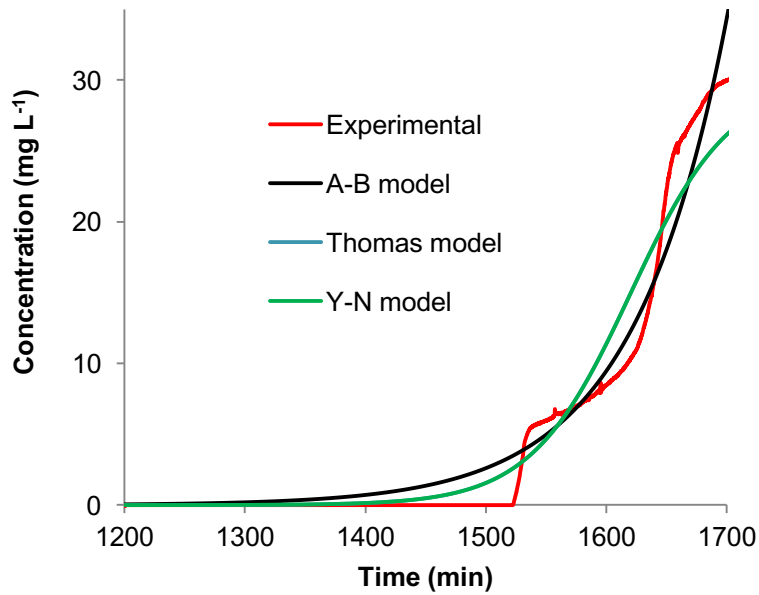


Fig.29 Enlargement of the simulations of test 3 with a concentration of 30 mg L^{-1} using the three dynamic models

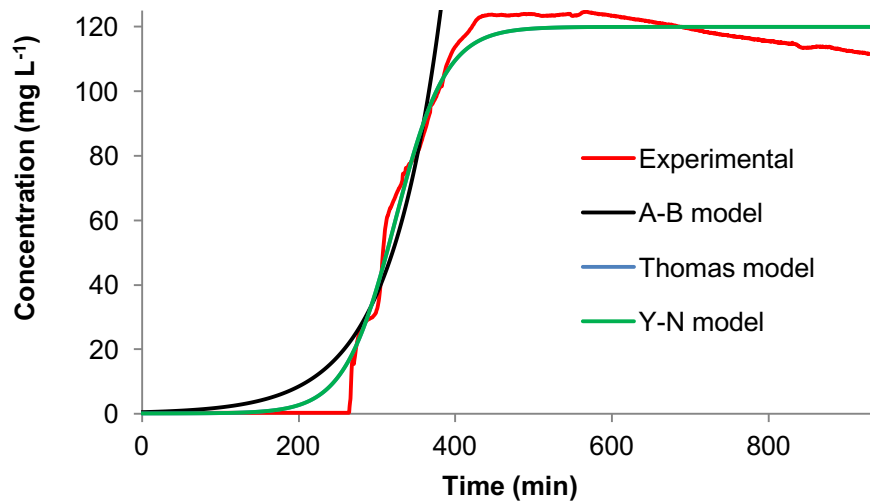


Fig. 30 Simulations of test 4 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a down-flow configuration using the three dynamic models

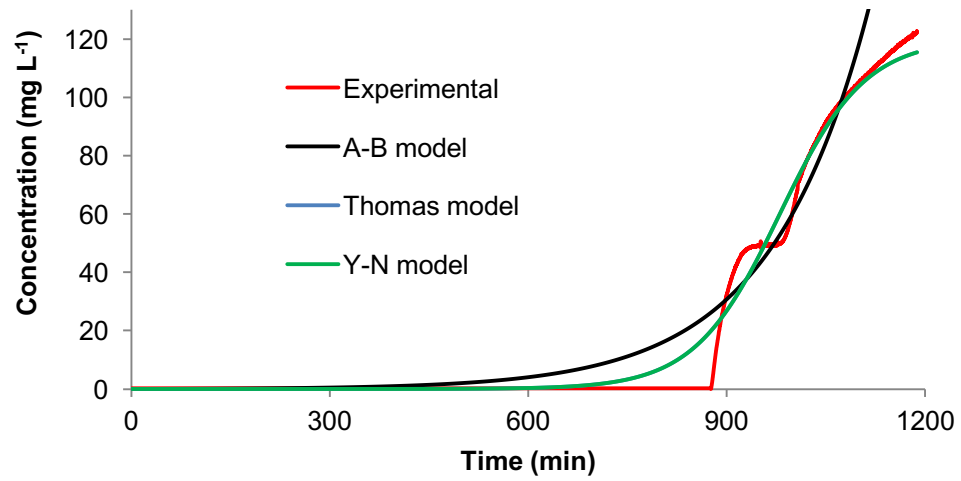


Fig. 31 Simulations of test 5 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a flow rate of 1.0 mL min^{-1} using the three dynamic models

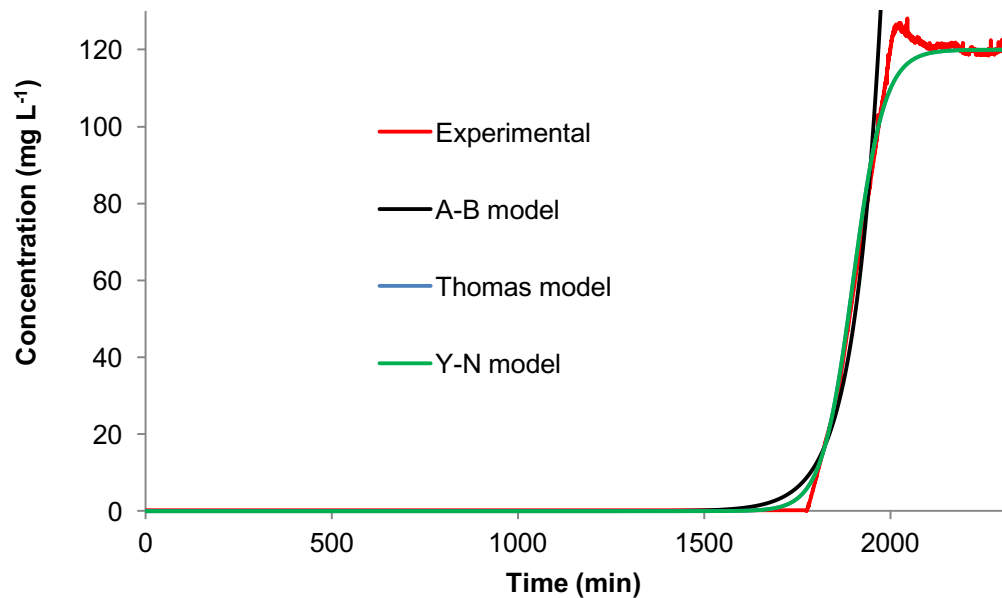


Fig. 32 Simulations of test 6 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a flow rate of 0.5 mL min^{-1} using the three dynamic models

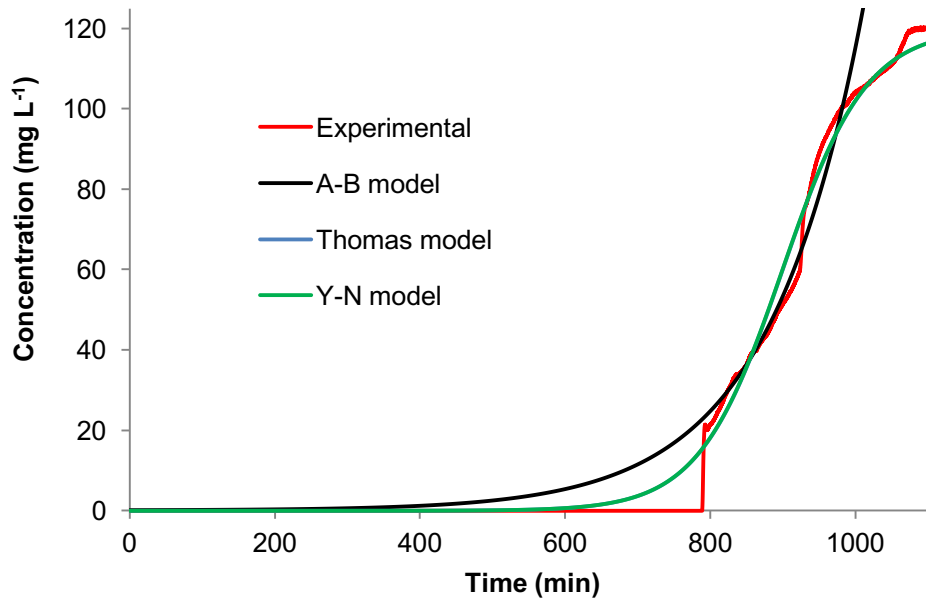


Fig. 33 Simulations of test 7 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a double depth of adsorbent using the three dynamic models

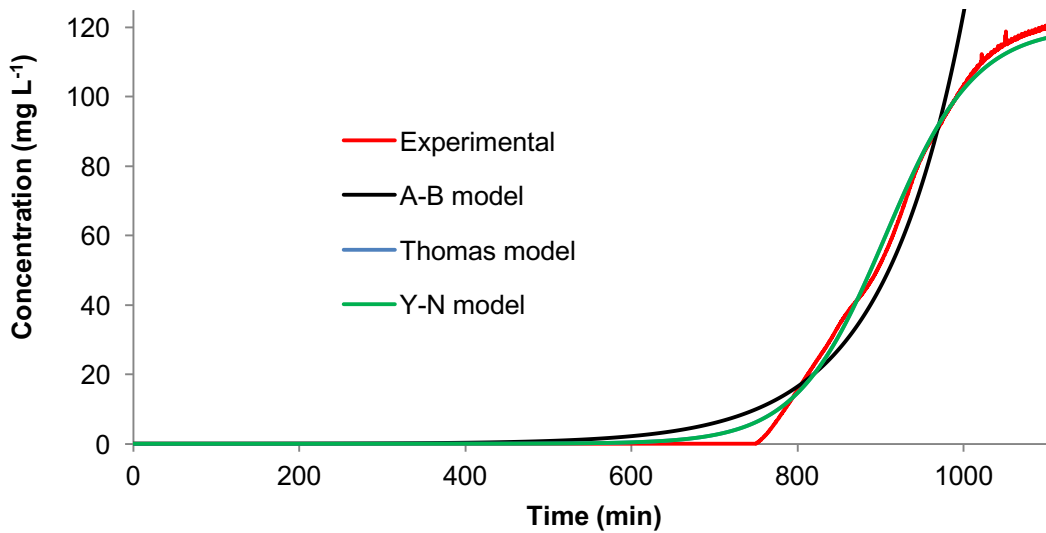


Fig. 34 Simulations of test 8 with a concentration of 120 mg L^{-1} and a higher cross-sectional area using the three dynamic models

CHAPITRE 5

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'élimination de contaminants dans l'environnement, plus précisément dans l'eau, demeure une problématique très importante. L'arsenic et le molybdène sont des contaminants qui peuvent être retirés de l'eau par l'adsorption. Malgré qu'il reste beaucoup de travail à faire, ce projet de maîtrise a permis de travailler dans l'optique d'améliorer la qualité de l'eau et de diminuer l'impact de ces déchets sur l'environnement.

Ce projet de maîtrise a permis le développement et le commencement de l'optimisation d'un nouvel adsorbant vert de chitosane pour le traitement d'eaux contaminées à l'arsenic et au molybdène. Ces travaux ont été possibles par l'atteinte des trois objectifs spécifiques de départ, soit par l'entremise de la fabrication d'un nouveau matériau à base de chitosane, par l'évaluation de l'applicabilité de ce support par l'étude de la cinétique, de l'isotherme, de la thermodynamique et de la dynamique à petite échelle et par l'évaluation et l'optimisation des paramètres d'opération afin d'obtenir une meilleure efficacité du support. Le fruit de ce travail est résumé dans le tableau 28 contenant les résultats les plus importants des trois articles scientifiques.

De plus, ce support est vert, peu dispendieux, ne nécessite pas de solvants organiques pour sa production et peu de déchets sont générés après l'utilisation de la colonne (facteurs de concentration possible de 1500 et 4000 fois pour l'arsenic et le molybdène respectivement). Le support est facilement réutilisable et adsorbe très rapidement les polluants de l'eau. Par ailleurs, le support insoluble de chitosane est très prometteur pour l'application à plus grande échelle notamment pour l'arsenic. Un grossissement d'un facteur 10 de la masse d'adsorbant a permis de voir l'applicabilité du support de chitosane en continu où le débit, la surface transversale et la hauteur du lit n'ont pas eu d'impact sur

la capacité maximale de la colonne pour la séquestration de l'arsenic. La prédiction des courbes de percée est importante pour l'utilisation industrielle. Tout de même, il reste encore du travail à faire pour le molybdate dans cette optique d'optimisation du procédé.

Tableau 28. Résumé des principaux résultats de ce mémoire

Caractéristique du support de chitosane	Pour l'arséniate	Pour le molybdate
pH d'opération	8	7,8
Cinétique		
Temps pour atteindre la capacité maximale	< 10	< 15
Modèle le plus représentatif	Pseudo-premier ordre	Pseudo-premier ordre
Isotherme		
Modèle le plus représentatif	Langmuir	Langmuir
Type d'adsorption (selon D-R)	Échange d'anion	Chimisorption
Homogénéité du support (selon Scatchard)	Homogène	Plus d'un type de sites d'adsorption
Capacité maximale (en mode batch)	42 mg g ⁻¹	123 mg g ⁻¹
Thermodynamique		
Effet de l'augmentation de la T°	Diminution de la capacité	Diminution de la capacité
Type de réaction	Exothermique	Exothermique
Efficacité à petites concentrations	97%	87%
Dynamique		
Modèles les plus représentatifs	Thomas et Yoon-Nelson	Thomas et Yoon-Nelson
Solution de désorption (nettoyage)	NaF et NaCl	NaCl
Conditions optimales	Forte concentration initiale Up-flow	Non déterminées
Capacité maximale (en mode continu)	50 mg g ⁻¹	39 mg g ⁻¹

Grâce aux travaux dans ce mémoire, il a été possible de développer une technologie permettant l'atteinte des normes environnementales à l'échelle laboratoire, qui éventuellement pourrait conduire à la production d'une eau de qualité par une méthodologie simple pour les populations dans le besoin, et à une réutilisation de coproduits marins. L'adsorption est une solution très adéquate aux problèmes de l'arsenic et peut être même

efficace pour les autres contaminants afin de traiter les eaux contaminées. Il est donc très important de travailler sur un adsorbant efficace et assez sélectif afin de protéger cette ressource naturelle qu'est l'eau, malgré son abondance au Québec. L'adsorption fait l'objet de nombreuses études et la course à la découverte de nouveaux matériaux d'adsorption est de plus en plus importante. Malheureusement, une seule petite partie des matériaux retrouvés dans la littérature seront développés industriellement. L'eau est un élément primordial pour la qualité de vie des différentes sociétés de ce monde et il va de soi qu'il faut faire le mieux afin de la protéger. Les recherches présentées ont été faites dans l'optique d'avoir un impact positif sur l'environnement et sur la santé des populations, car la contamination de l'eau due à l'arsenic touche des dizaines de millions de personnes dans 70 pays différents. Pour le molybdène, il n'y a pas encore assez de recherches sur sa toxicité, car c'est un contaminant émergent.

A la fin de ces études, nous avons maintenant les connaissances pour débiter l'étude de l'efficacité de l'adsorbant pour le traitement d'eaux naturelles ou industrielles. Dans des travaux futurs, il faudra donc évaluer l'effet des ions compétitifs spécifiques à ces eaux. De plus, ni l'effet du pH, ni l'affinité pour l'arsenic(III) ne sont connus pour ce nouvel adsorbant de chitosane. Il faudrait aussi connaître l'effet des autres paramètres d'optimisation et construire un système à plusieurs colonnes pour permettre la régénération en continu sans arrêter le système de traitement de l'eau et ainsi, déterminer le nombre maximum de réutilisation de l'adsorbant de chitosane.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.S. Simate, S. Ndlovu, The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 635–643.
- [2] B.K. Mandal, K.T. Suzuki, Arsenic round the world: a review, *Talanta*. 58 (2002) 201–235.
- [3] S. Wang, C.N. Mulligan, Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution, *Sci. Total Environ.* 366 (2006) 701–721.
- [4] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53.
- [5] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Appl. Geochemistry*. 17 (2002) 517–568.
- [6] M. Naujokas, B. Anderson, The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on a worldwide public health problem, *Environ. Health Perspect.* 121 (2013) 295–303.
- [7] A. Chatterjee, D. Das, B.K. Mandal, T.R. Chowdhury, G. Samanta, D. Chakraborti, Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part II, *Analyst*. 120 (1995) 917-924.
- [8] L. Dambies, T. Vincent, E. Guibal, Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: Uptake mechanism and sorption performances, *Water Res.* 36 (2002) 3699–3710.
- [9] S.R. Samadder, C. Subbarao, GIS approach of delineation and risk assessment of areas, *J. Environ. Eng.* 133 (2007) 742–750.
- [10] A. Pal, U.K. Chowdhury, D. Mondal, B. Das, B. Nayak, A. Ghosh, S. Maity, D. Chakraborti, Arsenic burden from cooked rice in the populations of arsenic affected and nonaffected areas and Kolkata City in West-Bengal, India, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3349–3355.

- [11] L. Hakim, A. Sabarudin, K. Oshita, M. Oshima, S. Motomizu, Synthesis of cross-linked chitosan functionalized with threonine moiety and its application to on-line collection/concentration and determination of Mo, V and Cu, *Talanta*. 74 (2008) 977–985.
- [12] N. Kuiper, C. Rowell, B. Shomar, High levels of molybdenum in Qatar's groundwater and potential impacts, *J. Geochemical Explor.* 150 (2015) 16–24.
- [13] F. Tissot, J. Torres, M. Knochen, Sensitive method for the determination of molybdenum in natural groundwater at sub-ppb levels using DLLME coupled with ETAAS, *Anal. Methods*. 9 (2017) 1755–1761.
- [14] Royal Society of Chemistry. 2017 « Molybdenum », Dans *Periodic Table*. En ligne. <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/42/molybdenum>>. Consulté le 28 juillet 2017.
- [15] P.L. Smedley, D.M. Cooper, E.L. Ander, C.J. Milne, D.J. Lapworth, Occurrence of molybdenum in British surface water and groundwater: Distributions, controls and implications for water supply, *Appl. Geochemistry*. 40 (2014) 144–154.
- [16] J. Sifford, 2011. « *Industrial Waste Program: Molybdenum Study 2007-2010* », Dans Department of Natural Resources and Parks; Wastewater Treatment Division En ligne. 6 pages. <http://www.kingcounty.gov/~media/services/environment/wastewater/industrial-waste/docs/TechAssistance/Molybdenum_Report_2011_Final.ashx?la=en>. Consulté le 28 juillet 2017.
- [17] F.A. Bertoni, A.C. Medeot, J.C. González, L.F. Sala, S.E. Bellú, Application of green seaweed biomass for MoVI sorption from contaminated waters. Kinetic, thermodynamic and continuous sorption studies, *J. Colloid Interface Sci.* 446 (2015) 122–132.
- [18] Y. Tu, C. You, XANES evidence of molybdenum adsorption onto novel fabricated material suplementario, (2017) 1–29.
- [19] H.C. S. H. Qian, A. F. Xue, M. Xiao, Application of Crosslinked Chitosan in the Analysis of Ultratrace Mo(VI), *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 432–435.
- [20] L. Zeng, C.Y. Cheng, Hydrometallurgy A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part II : Separation and purification, *Hydrometallurgy*. 98 (2009) 10–20.

- [21] L. Zhang, Y. Zeng, Z. Cheng, Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review, *J. Mol. Liq.* 214 (2016) 175–191.
- [22] S. V. Jadhav, E. Bringas, G.D. Yadav, V.K. Rathod, I. Ortiz, K. V. Marathe, Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal, *J. Environ. Manage.* 162 (2015) 306–325.
- [23] A. Sarkar, B. Paul, The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review, *Chemosphere.* 158 (2016) 37–49.
- [24] Y. Xiong, Y. Li, F. Ren, L. Wan, Z. Xing, Z. Lou, W. Shan, Optimization of Mo(VI) selective separation by eriocheir sinensis crab shells gel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 847–854.
- [25] R. Singh, S. Singh, P. Parihar, V.P. Singh, S.M. Prasad, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 112 (2015) 247–270.
- [26] M. Zhao, Y. Xu, C. Zhang, H. Rong, G. Zeng, New trends in removing heavy metals from wastewater, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 100 (2016) 6509–6518.
- [27] N. Horzum, M.M. Demir, M. Nairat, T. Shahwan, Chitosan fiber-supported zero-valent iron nanoparticles as a novel sorbent for sequestration of inorganic arsenic, *RSC Adv.* 3 (2013) 7828-7837.
- [28] E. Worch. 2012. « Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling ». Dans *De Gruyter*. pp. 345. Berlin.
- [29] D. Chauhan, J. Dwivedi, N. Sankaramakrishnan, Novel chitosan/PVA/zerovalent iron biopolymeric nanofibers with enhanced arsenic removal applications, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 9430–9442.
- [30] G. Amy, H. Chen, A. Drizo, 2005. « *Adsorbent Treatment Technologies for Arsenic Removal* », Dans Awwa Research Foundation En ligne. 164 pages. <<http://www.waterrf.org/publicreportlibrary/91084.pdf>>. Consulté le 2 juin 2017.
- [31] P. Pal. 2015. « Groundwater arsenic remediation: Treatment technology and scale-up ». Dans *Elsevier Inc.* pp. 368. U.S.A.
- [32] E. Deschamps; J. Matschullat. 2011. « Arsenic: natural and anthropogenic ». Dans *CRC Press*. pp. 238. Boca Raton.

- [33] Y.A. Mustafa, S.E. Ebrahim, Utilization of thomas model to predict the breakthrough curves for adsorption and ion, 16 (2010) 6206–6223.
- [34] P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal, Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: a strategy for polymer modification and optimum use, *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 137–149.
- [35] L. Pontoni, M. Fabbricino, Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions - A mini review, *Carbohydr. Res.* 356 (2012) 86–92.
- [36] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater - A short review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 152 (2009) 26–38.
- [37] I. Hamed, F. Özogul, J.M. Regenstein, Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review, *Trends Food Sci. Technol.* 48 (2016) 40–50.
- [38] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43–74.
- [39] V.M. Boddu, K. Abburi, J.L. Talbott, E.D. Smith, Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 4449–4456.
- [40] G. Ungureanu, S. Santos, R. Boaventura, Arsenic and antimony in water and wastewater : Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, 151 (2015) 326–342.
- [41] M. Nasser, The Role of Biosorbents in the Removal of Arsenic from Water, (2016) 1617–1628.
- [42] X. Wang, Y. Liu, J. Zheng, Removal of As(III) and As(V) from water by chitosan and chitosan derivatives: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 13789–13801.
- [43] B. Carnevale, P. Blanes, F. Sala, S.E. Bellú, Removal of molybdate anions from contaminated waters by brown algae biomass in batch and continuous processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2016) 1298–1305.
- [44] Z. Lou, Y. Li, F. Ren, Selectivity recovery of molybdenum (VI) from rhenium (VII) by amine-modified persimmon waste, *Rare Met.* 35 (2016) 502–508.

- [45] T. Budnyak, V. Tertykh, E. Yanovska, Chitosan immobilized on silica surface for wastewater treatment, *Mater. Sci.* 20 (2014) 177-182.
- [46] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chem. Eng. Res. Des.* 109 (2016) 495–504.
- [47] H. Qiu, L. Lv, B. Pan, Q.Q. Zhang, W. Zhang, Q.Q. Zhang, Critical review in adsorption kinetic models, *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* 10 (2009) 716–724.
- [48] K.D. Belaid, S. Kacha, Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois, *Rev. Sci. Eau.* 24 (2017) 131-144.
- [49] M. Asgari, H. Anisi, H. Mohammadi, S. Sadighi, Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification, *Pet. Coal.* 56 (2014) 552–561.
- [50] A. Dada, A.. Olalekan, A. Olatunya, O. Dada, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin – Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR J. Appl. Chem.* 3 (2012) 38–45.
- [51] A. Islam, S. Kumar, N. Zaidi, H. Ahmad, SPE coupled to AAS trace determination of Cd(II) and Zn(II) in food samples using amine functionalized GMA-MMA-EGDMA terpolymer: Isotherm and kinetic studies, *Food Chem.* 213 (2016) 775–783.
- [52] C. Hinz, Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma.* 99 (2001) 225–243.
- [53] X. Liu, L. Zhang, Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies, *Powder Technol.* 277 (2015) 112–119.
- [54] S. Sadaf, H.N. Bhatti, Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 541–553.
- [55] Z.Z. Chowdhury, S.B. Abd Hamid, S.M. Zain, Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes, *BioResources.* 10 (2015) 732–749.
- [56] R. Han, Y. Wang, W. Zou, Y. Wang, J. Shi, Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 331–335.

- [57] T.A.H. Nguyen, H.H. Ngo, W.S. Guo, T.Q. Pham, F.M. Li, T. V. Nguyen, X.T. Bui, Adsorption of phosphate from aqueous solutions and sewage using zirconium loaded okara (ZLO): Fixed-bed column study, *Sci. Total Environ.* 523 (2015) 40–49.
- [58] Z. Xu, J.-G. Cai, B.-C. Pan, Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems, *J. Zhejiang Univ. A (Applied Phys. Eng.* 14 (2013) 155–176.
- [59] N. Dammak, N. Fakhfakh, S. Fourmentin, M. Benzina, Adsorption en lit fixe d'un composé organique volatil sur une argile locale. Université Montpellier. (2009) 1-12.
- [60] M. Trgo, N.V. Medvidović, J. Perić, Application of mathematical empirical models to dynamic removal of lead on natural zeolite clinoptilolite in a fixed bed column, *Indian J. Chem. Technol.* 18 (2011) 123–131.
- [61] N. Gopal, M. Asaithambi, Fixed bed adsorption studies of Rhodamine-B dye using polymer bound adsorbent, 6 (2015) 65–73.
- [62] H. C. Thomas, Heterogeneous ion exchange in a flowing system, Yale University. 66 (1943) 1664–1666.
- [63] N. Ho, 2012. « *Modeling hydrogen sulfide adsorption by activated carbon made from anaerobic digestion by-product* », Dans Toronto University En ligne. 101 pages.
<https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/32575/1/ho_natalie_201206_MASc_thesis.pdf>. Consulté le 10 juin 2017.
- [64] K.H. Chu, Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1006–1012.
- [65] M. Sahel, O. Ferrandon-Dusart, Adsorption dynamique en phase liquide sur charbon actif : comparaison et simplification de différents modèles, *Rev. Sci. Eau.* 61 (1993) 63– 80.
- [66] L.S. Thakur, P. Semil, Removal of arsenic in aqueous solution by low cost adsorbent: A short review, *Int. J. ChemTech Res.* 5 (2013) 1299–1308.
- [67] C. Chen, Y. Chung, Arsenic Removal Using a Biopolymer Chitosan Sorbent, *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* 41 (2006) 645–658.
- [68] D.E. Giles, M. Mohapatra, T.B. Issa, S. Anand, P. Singh, Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 3011–3022.

- [69] W.H. Höll, Mechanisms of arsenic removal from water, *Environ. Geochem. Health*. 32 (2010) 287–290.
- [70] R. Garg, M.K. Saini, N. Fahmi, R. V. Singh, Spectroscopic and biochemical studies of some manganese(II), oxovanadium(V) and dioxomolybdenum(VI) complexes S/O and N donor agents synthesized under microwave conditions, *Transit. Met. Chem*. 31 (2006) 362–367.
- [71] C.W. Wang, C. Liang, H.J. Yeh, Aquatic acute toxicity assessments of molybdenum (+VI) to *Daphnia magna*, *Chemosphere*. 147 (2016) 82–87.
- [72] Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999. « *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique. Oxygène dissous (eau douce)* », Dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement En ligne*. 7 pages. <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/fr/89>>. Consulté le 10 juin 2010.
- [73] K.S. Tsai, Y.M. Chang, J.C.M. Kao, K.L. Lin, Groundwater molybdenum from emerging industries in Taiwan, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 96 (2016) 102–106.
- [74] Y.J. Tu, T.S. Chan, H.W. Tu, S.L. Wang, C.F. You, C.K. Chang, Rapid and efficient removal/recovery of molybdenum onto ZnFe₂O₄ nanoparticles, *Chemosphere*. 148 (2016) 452–458.
- [75] World Water Assessment Programme, 2009. « *The United Nations World Water Development Report 3: Water in a Changing World*. », Dans UNESCO En ligne. 429 pages. <<http://unesdoc.unesco.org/images/0018/001819/181993e.pdf>>. Consulté le 2 juin 2017.
- [76] S. Chowdhury, M.A.J. Mazumder, O. Al-attas, T. Husain, Heavy metals in drinking water : Occurrences, implications, and future needs in developing countries, *Sci. Total Environ*. 569–570 (2016) 476–488.
- [77] Y.C. Chen, Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent, *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng*. 41 (2006) 645–658.
- [78] B. Hendry, J. Bundschuh, K. Yoshizuka, M. Bryjak, N. Kabay, P. Bhattacharya, S. Anaç. 2010. « *The Global Arsenic Problem: Challenges for Safe Water Production, Vol. 2* ». Dans *CRC Press*. pp. 270. Boca Raton.
- [79] N.R. Nicomel, K. Leus, K. Folens, P. Van Der Voort, G. Du Laing, Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 13 (2015) 1–24.

- [80] D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6017-6027.
- [81] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846.
- [82] Z. Yuna, Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater, 33 (2016) 443–455.
- [83] H.J. Prado, M.C. Matulewicz, Cationization of polysaccharides : A path to greener derivatives with many industrial applications, *Eur. Polym. J.* 52 (2014) 53–75.
- [84] V.M. Boddu, K. Abburi, J.L. Talbott, E.D. Smith, R. Haasch, Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent, *Water Res.* 42 (2008) 633–642.
- [85] F. Zhao, E. Repo, D. Yin, M.E.T. Sillanpää, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) by a novel EGTA-modified chitosan material : Kinetics and isotherms, *J. Colloid Interface Sci.* 409 (2013) 174–182.
- [86] S. Saha, P. Sarkar, Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide, *J. Hazard. Mater.* 227–228 (2012) 68–78.
- [87] C. Xiao, X. Liu, S. Mao, L. Zhang, J. Lu, Polystyrene/Fe₃O₄/chitosan magnetic composites for the efficient and recyclable adsorption of Cu (II) ions, *Appl. Surf. Sci.* 394 (2017) 378–385.
- [88] K.Z. Elwakeel, G.O. El-Sayed, S.M.A. El-Nassr, Removal of ferrous and manganous from water by activated carbon obtained from sugarcane bagasse, *Desalin. Water Treat.* 55 (2015) 471–483.
- [89] P.J. Quinlan, N. Grishkewich, K.C. Tam, Removal of 2-naphthoxyacetic Acid from Aqueous Solution using Quaternized Chitosan Beads, 95 (2017) 21–32.
- [90] D. I. Mendoza-Castillo, C. K. Rojas-Mayorga, I. P. Garcia-Martinez, M. A. Perez-Cruz, V. Hernandez-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M. A. Montes-Moran, Removal of heavy metals and arsenic from aqueous solution using textile wastes from denim industry, 12 (2015) 1657–1668.
- [91] W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of copper on rubber (Hevea

- brasiliensis) leaf powder : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Biochem. Eng. J.* 39 (2008) 521–530.
- [92] C. Lee, P.J.J. Alvarez, A. Nam, S. Park, T. Do, U. Choi, S. Lee, Arsenic (V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber : Kinetic, equilibrium, and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.* 325 (2017) 223–229.
- [93] A. Adamczuk, D. Ko, Utilization of fly ashes from the coal burning processes to produce effective low-cost sorbents, *Energy Fuels.* 31 (2017) 2095–2105.
- [94] W. Ma, F. Ya, M. Han, R. Wang, Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of fluoride on magnetic-chitosan particle, 143 (2007) 296–302.
- [95] Y. Liu, Some consideration on the Langmuir isotherm equation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 274 (2006) 34–36.
- [96] I. Lakhdhar, D. Belosinschi, P. Mangin, B. Chabot, Development of a bio-based sorbent media for the removal of nickel ions from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 3159–3169.
- [97] N.D. Hutson, R.T. Yang, Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation, *Adsorption.* 3 (1997) 189–195.
- [98] J. Dron, A. Dodi, Comparison of adsorption equilibrium models for the study of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} removal from aqueous solutions by an anion exchange resin, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 300–307.
- [99] R. Laus, T.G. Costa, B. Szpoganicz, V.T. Fávere, Adsorption and desorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent, 183 (2010) 233–241.
- [100] B.B. Mehari, A.O. Mayabi, B.K. Kakoi, Development of household defluoridation unit based on crushed burnt clay pot as sorbent medium: A case of keren community, *Eritrea.* 4 (2014) 67-82.
- [101] Y. Ge, X. Cui, C. Liao, Z. Li, Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu (II) in water : Batch and column studies, *Chem. Eng. J.* 311 (2017) 126–134.
- [102] World Health Organization, 2011. « *Molybdenum in Drinking-water* », Dans WHO Press En ligne. 10 pages.
<http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/molybdenum.pdf>.
Consulté le 1 juin 2017.

- [103] C. Geng, X. Jian, Y. Su, Q. Hu, Assessing molybdenum adsorption onto an industrial soil and iron minerals, *Water, Air, Soil Pollut.* 224 (2013) 1742-1758.
- [104] S. Goldberg, H.S. Forster, C.L. Godfrey, Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals, and soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60 (1996) 425-432.
- [105] N. Xu, C. Christodoulatos, W. Braida, Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: Effect of pH and competitive anions, *Chemosphere.* 62 (2006) 1726-1735.
- [106] Y.A. Azarova, A. V. Pestov, S.Y. Bratskaya, Application of chitosan and its derivatives for solid-phase extraction of metal and metalloid ions: a mini-review, *Cellulose.* 23 (2016) 2273-2289.
- [107] L. Dambies, E. Guibal, A. Roze, Arsenic(V) sorption on molybdate-impregnated chitosan beads, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 170 (2000) 19-31.
- [108] A. Gupta, V.S. Chauhan, N. Sankararamakrishnan, Preparation and evaluation of iron-chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater, *Water Res.* 43 (2009) 3862-3870.
- [109] R. Navarro, J. Guzmán, I. Saucedo, J. Revilla, E. Guibal, Recovery of metal ions by chitosan: sorption mechanisms and influence of metal speciation, *Macromol. Biosci.* 3 (2003) 552-561.
- [110] R. Brion-Roby, J. Gagnon, J.S. Deschênes, B. Chabot, Development and treatment procedure of arsenic contaminated water using a new and green chitosan sorbent: Kinetic, isotherm, thermodynamic and dynamic studies, *Pure Appl. Chem.* (2017) *En ligne*.
- [111] R. Han, Y. Wang, X. Zhao, Y. Wang, F. Xie, J. Cheng, M. Tang, Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves, *Desalination.* 245 (2009) 284-297.
- [112] Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, A.K. Rashid, R.F. Rafique, K. Khalid, Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using *Mangostana garcinia* peel-based granular-activated carbon, *J. Chem.* 2013 (2012) 1-8.
- [113] J.A.M. G.Wilkinson, R.D. Gillard. 1987. « *Comprehensive Coordination Chemistry* ». Dans *Oxford*. pp. 541. UK.
- [114] R.D.Shannon, C.T.Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*

B25 (1969) 925-946.

- [115] C. Chen, Y. Chung, Arsenic removal using a biopolymer chitosan sorbent, *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.* 41 (2006) 645–658.
- [116] L. Da Sacco, A. Masotti, Chitin and chitosan as multipurpose natural polymers for groundwater arsenic removal and As_2O_3 delivery in tumor therapy, *Mar. Drugs*. 8 (2010) 1518–1525.
- [117] S. Kundu, A.K. Gupta, Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC), *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 52–60.
- [118] S.K. Maji, A. Pal, T. Pal, A. Adak, Modeling and fixed bed column adsorption of As(III) on laterite soil, *Sep. Purif. Technol.* 56 (2007) 284–290.
- [119] Lalhingpuii Lalhmunsiam, B.P. Nautiyal, D. Tiwari, S.I. Choi, S.-H. Kong, S.-M. Lee, Silane grafted chitosan for the efficient remediation of aquatic environment contaminated with arsenic(V), *J. Colloid Interface Sci.* 467 (2016) 203–212.
- [120] T. Kaartinen, J. Laine-Ylijoki, S. Ahoranta, T. Korhonen, R. Neitola, Arsenic removal from mine waters with sorption techniques, *Mine Water Environ.* 36 (2017) 199–208.
- [121] M.E. Sigrist, H.R. Beldomenico, E.E. Tarifa, C.L. Pieck, C.R. Vera, Modelling diffusion and adsorption of As species in Fe/GAC adsorbent beds, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86 (2011) 1256–1264.