

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE de l'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR et de la

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE

FACULTE des SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT de CHIMIE

N°d'ordre:

Série:.....

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **MAGISTERE**

en **Chimie Analytique et Physique**

**ADSORPTION DU BORE EN SOLUTION AQUEUSE
PAR LE CHARBON ACTIF ET L'ALUMINE**

Option : Traitement des Eaux

Par

BOUOUDEN Zelikha

JURY :

Président:	A. HAOUAM	Professeur	Université de Constantine
Rapporteur:	A. MENNOUR	M.C	Université de Constantine
Examineur:	B. KEBABI	Professeur	Université de Constantine
Examineur:	C. MOUATS	Professeur	Université de Constantine
Examineur:	C. BOUKHALFA	M.C	Université de Constantine

Soutenance 2007

A mes parents

A tous les membres de ma famille, à

mes frères

A tous mes collègues et amis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Pollution et Traitement des Eaux à l'Université Mentouri – Constantine sous la direction de Monsieur A. MENNOUR.

En premier lieu, je tiens à remercier particulièrement Monsieur A. MENNOUR qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquies à ses cotés.

Je remercie Monsieur A. HAOUM, Professeur à l'Université de Constantine pour son aide et pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie Monsieur B. KEBABI, Professeur à l'université de Constantine qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.

Je remercie Monsieur C. MOUATS, Professeur à l'université de Constantine qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie sincèrement M^{elle} C. BOUKHALFA, Maître de conférence à l'université de Constantine, qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.

Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis.

INTRODUCTION GENERALE

Découvert en 1808 par Gay-Lussac et Thenard, le bore est un métalloïde entrant dans la constitution de plusieurs minéraux. Bien que ses composés se rencontrent en traces à l'état naturel dans les eaux et dans de nombreux sols, les activités anthropiques (métallurgie, production de verre extraction et exploitation de minerais principalement) conduisent à son accumulation dans l'environnement. Le devenir du bore dans le milieu naturel est gouverné par un certain nombre de processus chimiques, et plus particulièrement par les phénomènes d'adsorption. Les principales phases adsorbantes naturelles sont les (oxy) hydroxydes métalliques et les argiles. Dans l'eau, aux pH naturels, le bore se rencontre essentiellement sous forme inorganique [H_3BO_3 et $\text{B}(\text{OH})_4^-$].

Le bore est un élément naturel présent un peu partout dans l'environnement particulièrement dans les mers et océans. C'est un micronutrient essentiel pour la croissance des plantes et la santé des êtres vivants. A fortes doses il devient toxique ; ainsi, il peut provoquer l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes altérant leurs qualités gustatives et commerciales. De même, il peut provoquer l'infertilité chez les êtres humains et être à l'origine de certaines maladies nerveuses.

L'O.M.S. préconise des teneurs maximales en bore dans les eaux potables de 0.3 mgL^{-1} .

Avec le récent réchauffement climatique de la planète et la rareté de l'eau dans les régions tropicales telles que l'Algérie, le dessalement de l'eau de mer offre une alternative intéressante pour la compensation des déficits en eaux .

L'eau de mer contient de 4 mgL^{-1} à 5 mgL^{-1} de bore. Il est donc impératif de traiter l'eau de mer avant de l'envisager pour la consommation humaine.

Plusieurs méthodes d'élimination du bore des eaux sont possibles et ont été étudiées par ailleurs. A titre d'exemple on cite l'usage de résines échangeuses d'ions, l'osmose inverse, la précipitation- coagulation et l'adsorption. L'élimination du bore par ces traitements n'est pas toujours facilement applicable in- situ, en raison de leur rendement, de l'optimisation nécessaire à leur mise en oeuvre ou de leur coût. Le problème est d'autant plus prononcé pour les eaux faiblement contaminées. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en bore excèdent souvent les valeurs réglementaires préconisées.

L'adsorption constitue une méthode alternative dans le traitement des eaux, basée sur la propriété de différents matériaux à lier et à concentrer le bore de ses solutions aqueuses diluées. Le compromis entre un bas prix de revient et la disponibilité de tels matériaux en plus d'une technologie facile à mettre en œuvre nous ont décidé à étudier et à comparer les propriétés adsorbantes de deux matériaux adsorbants importants : le charbon actif et l'alumine.

Ce travail s'inscrit donc dans l'orientation actuelle de traitement des pollutions par l'étude de moyens facilement applicables. La première partie de cette étude présente les origines et les localisations de cette pollution. Les limites des techniques de remédiation ainsi que les législations en vigueur dans le monde prouvent la complexité de l'enjeu. Puis, elle s'attarde sur la chimie du bore dans l'environnement, de façon à mieux cerner les effets toxiques de cet élément. Enfin, un état des connaissances des moyens actuels de traitement des eaux polluées par le bore est exposé.

L'importance de l'adsorption dans les mécanismes naturels de dépollution étant mise en évidence, nous nous sommes par la suite intéressés à cette catégorie de procédé. Dans un souci de compréhension des mécanismes mis en œuvre et d'identification des sites actifs des supports adsorbants, des modifications sur alumine ont été réalisées.

Nous avons utilisé un charbon actif et une alumine de type gamma pure et modifiée par différents ajouts cationiques et anioniques. Les modifications ont été réalisées dans une tentative de créer des sites actifs plus nombreux et plus favorables à l'adsorption du bore. Les capacités de fixation de l'alumine et du charbon actif ont été quantifiées. Le processus d'adsorption a été étudié en utilisant différentes conditions opératoires : au pH d'auto-équilibre de ces supports et à pH fixé (valeurs acides et basiques). Par ailleurs, l'effet du temps de contact, celui de la quantité d'adsorbant ainsi que l'influence de la concentration initiale en bore ont été étudiés. Une étude par spectroscopie infrarouge des différentes matrices utilisées suivra et conclura notre travail.

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. LE BORE : COMPOSES, PROPRIETES PHYSICO- CHIMIQUES, UTILISATION ET TOXICITE.

1.1.1. Introduction

Le bore , élément n° 5 de la classification périodique , de masse atomique 10,811 , est un solide brun très dur, de densité 2,3 qui ne fond qu'au delà de 2000°C. Seul métalloïde de la troisième colonne du tableau périodique, il s'apparente au carbone ou au silicium, ou encore à certains métaux comme l'aluminium. Il brûle dans l'air avec une flamme verte en donnant de l'anhydride borique B_2O_3 , se combine aux halogènes, au soufre, au carbone et à beaucoup de métaux en formant des borures. Il est particulièrement réducteur. Le bore pur ne connaît pas beaucoup d'usages, mais ses alliages avec certains métaux (fer, cuivre ...) servent de désoxydants en métallurgie. Les nombreux composés du bore sont largement utilisés dans des applications industrielles et domestiques. De manière générale, les composés du bore sont appréciés pour leur caractère réducteur ou abrasif.

Les composés du bore sont des éléments naturels nutritifs du sol, essentiels pour la croissance des plantes, importants chez l'homme mais toxiques à forte dose. Le bore est un élément présent dans les eaux naturelles dont il altère la qualité pour la consommation humaine et l'irrigation. Malheureusement, cette forme de pollution n'a été identifiée en tant que problème écologique sérieux qu'assez récemment (vers 1980).

1.1.2. Etat naturel

Le bore n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, mais associé sous différentes formes dans les dépôts minéraux et les eaux. Il existe naturellement dans plus de cent cinquante composés minéraux différents [1,2]. C'est un élément dont la mobilité géochimique est relativement élevée. Il se trouve un peu partout dans la nature et constitue 0,001% de la croûte terrestre. C'est l'un des éléments présents dans l'eau de mer ; sa teneur est relativement constante par rapport à celle d'autres constituants [3]. Il se trouve dans la nature à basses concentrations. Il a une affinité élevée pour l'oxygène, et par conséquent ne se trouve dans la nature que lié à cet élément [4,5].

Le bore se trouve également dans la nature sous forme de borates ou d'anions dérivés. Les minerais de bore les plus économiquement rentables et les plus facilement extractibles sont de la série du borax (tableau 1) : borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; kernite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; tincalconite, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ces minerais ont été découverts en 1925 dans la région de Kern (Californie-U.S.A.). Le dépôt en question a été formé probablement par évaporation des eaux d'un lac d'origine volcanique. C'est un composé presque pur de borax. Les eaux salées du lac Searle (Californie) constituent une autre source importante de bore. Mais, la Turquie avec plus de 50% des réserves connues reste le premier producteur mondial de bore.

Des dépôts moins rentables, tels que les borates de calcium et de magnésium, la colemanite, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; l'ulexite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et la kurnakovite, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, sont répartis un peu partout dans le monde. Ils ont été utilisés en grande partie avant la découverte de gisements plus importants. En conséquence de sa nature chimique, le bore est trouvé associé, outre l'oxygène, avec le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le manganèse et le fer [3].

Après la Turquie, les Etats-Unis, avec environ 40% des réserves mondiales arrivent au deuxième rang des pays producteurs de bore [6,7].

Tableau 1: Quelques composés du bore[3].

Borax	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kernite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tincalconite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Ulexite.....	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Colemanite	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hydroboracite.....	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Kurnakovite	$2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Ezcurrite	$2\text{MgO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Priceite (pandermite).....	$4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Boracite	$5\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$
Tourmaline	$\text{XY}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$ (X=Na, Ca Y=Al, Fe^{3+} , Li, Mg)
Datolite	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Danburite.....	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
Sassolite	H_3BO_3
Ferruccite	NaBF_4

1.1.3. Propriétés physiques et chimiques

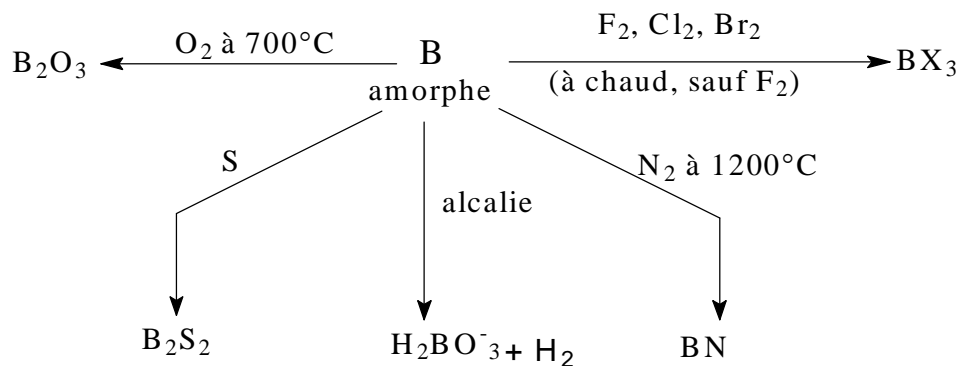
Les principales caractéristiques physico-chimiques du bore sont reportées ci-dessous :

§	Symbole chimique	B
§	Numéro atomique.....	5
§	Poids atomique	10,811
§	Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^1$
§	Point de fusion	2079°C
§	Température de sublimation	2550°C
§	Densité à 20°C	2,3 (état amorphe) 2,31 - 2,5 (état cristallin)

Le bore, de par sa position dans le tableau périodique présente simultanément des propriétés de métal et de métalloïde. C'est le seul élément léger possédant deux isotopes abondants, ^{10}B (18,8%) et ^{11}B (81,2%) [8,9]. Le bore élémentaire, rarement produit industriellement, se présente habituellement sous forme de poudre amorphe. Il est relativement peu réactif aux températures usuelles, mais réagit aux températures élevées, avec l'oxygène, le soufre, beaucoup de métaux et les halogènes (sauf le fluor à température ambiante). Il réagit avec l'ammoniac à chaud pour former le nitrure de bore [3]. Le bore cristallin est moins réactif que le bore amorphe, mais subit les mêmes réactions. A température ambiante, le bore est un mauvais conducteur électrique mais devient un bon conducteur aux températures élevées.

Réactions générales du bore [10]:

(Ces réactions sont relatives au bore amorphe ; le bore cristallin est plus inerte)



1.1.4. Le bore dans l'environnement

1.1.4.1. Le bore dans les sols

La concentration du bore dans les sols varie de 0,002 mg/g à 0,1mg/g de poids sec [11]. Il y est fortement mobile et est facilement entraîné par lixiviation. Les caractéristiques des sols qui influent sur l'adsorption du bore sont le pH, la texture, la teneur en matières organiques, la capacité d'échange cationique, l'humidité et la température [12].

1.1.4.2. Le bore dans les eaux

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique. La concentration du bore dans les eaux potables (eau de robinet) varie de 0,007 mgL⁻¹ à 0,2 mgL⁻¹. La moyenne mondiale dans les eaux de rivières est de 0,013 mgL⁻¹. Dans les mers et les océans elle atteint 4 mgL⁻¹ à 5 mgL⁻¹ [13,14]. Les eaux souterraines ont des teneurs similaires, hormis les eaux issues de fonds géochimiques volcaniques (granitiques ou basaltiques) qui peuvent alors en contenir beaucoup plus.

Le pH et la salinité gouvernent la spéciation du bore dans les eaux. Il est rapporté que, sous différentes conditions de pH et de salinité, les espèces H₃BO₃ et B(OH)₄⁻ coexistent (Figure1) [14]. La prise en compte de la constante de dissociation de l'acide borique (5,10⁻¹⁰ à 25°C, pKa= 9,24) laisse prévoir qu'à pH neutres ou acides c'est la forme H₃BO₃ qui prédomine, tandis qu'aux pH élevés c'est la forme B(OH)₄⁻ qui est présente. Les deux formes existent en équilibre dans un intervalle de pH de 7,0 à 11,5 [14].

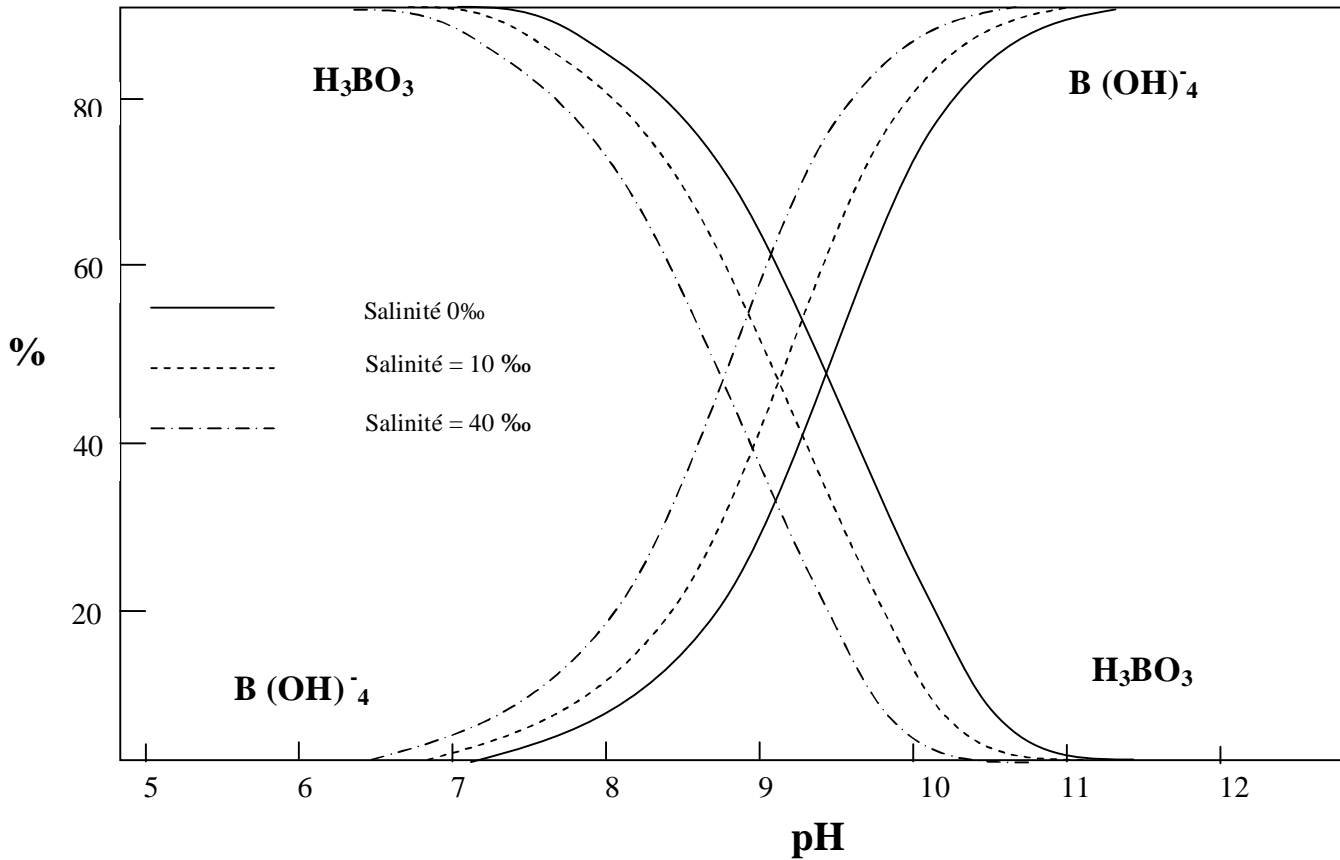


Figure 1 (d'après [14]) : Distribution des espèces H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$ en fonction du pH et de la salinité (concentration totale en bore 270 mgL⁻¹)

1.1.5. Acide borique

L'acide borique existe sous deux formes stables : HBO_2 ou acide métaborique et H_3BO_3 ou acide orthoborique ; des sels plus nombreux et plus complexes sont connus [10].

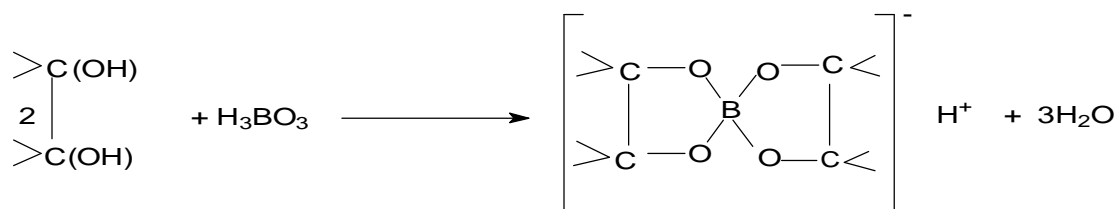
1.1.5.1. Propriétés de l'acide orthoborique

L'acide borique découvert en 1702 par Homberg, existe naturellement dans les *suffioni* de Toscane. Sa solution est employée comme antiseptique et pour la conservation de matières organiques altérables (matières alimentaires, colles...). L'acide orthoborique H_3BO_3 est un solide cristallisé en paillettes nacrées, de densité 1,5. Sa solution a les caractères d'un acide faible ; elle donne avec les alcalies les sels de l'acide HBO_2 (métaborates) ou de l'acide $H_2B_4O_7$ (comme le borax). Avec les alcools on obtient les éthers boriques

Il est soluble dans l'eau chaude, l'alcool et la glycérine. Sa solubilité dans l'eau froide est limitée (environ 5% à 25°C). Son point de fusion est de 185°C.

L'acide borique donne des complexes avec un certain nombre de composés, tels que les polyalcools. Ces complexes sont des acides suffisamment forts pour être titrables [15].

La réaction générale de complexation de l'acide orthoborique est :



Cette réaction est à la base de la formation des complexes de bore utilisés dans sa détermination colorimétrique.

1.1.6. Utilisations du bore

1.1.6.1. Utilisation du bore dans l'industrie [3, 9, 16, 17, 18].

Les borates et l'acide borique sont des produits chimiques qui trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. Ils possèdent des propriétés désinfectantes et sont employés depuis longtemps comme composés de lavage. Ils servent surtout dans les domaines médicaux et pharmaceutiques comme agents antiseptiques, astringents, désinfectants et collutoires.

Le borax et l'acide borique sont aussi employés dans l'industrie des céramiques et l'industrie verrière, notamment dans la fabrication des verres borosilicatés (type pyrex). Ce sont aussi d'excellents dissolvants des oxydes de métaux. De par ce fait, ils ont été longtemps employés comme flux de soudure et comme agents de nettoyage en métallurgie non ferreuse.

Les borates et l'acide borique sont employés dans le traitement des textiles, du bois et d'autres matériaux combustibles. Ainsi, ils donnent des propriétés ignifuges aux charpentes et aux contre-plaqués. Ils rentrent dans la formulation de produits cosmétiques et de produits photographiques. Le bore élémentaire trouve quelques applications dans l'industrie métallurgique ; on l'ajoute à certains alliages (aciers spéciaux) pour augmenter leur trempabilité, et on l'utilise comme désoxydant.. On peut citer à titre d'exemples de matériaux contenant le bore dans leur formulation :

- § Les verres borosilicatés : ce sont des matières largement employées comme verrerie de laboratoire thermorésistantes et en spectroscopie.
- § Le trifluorure de bore et le trichlorure de bore : ils sont employés comme catalyseurs en synthèse organique.
- § Les hydrures de bore : utilisés en astronautique dans la propulsion des fusées.
- § Le bore élémentaire est un métalloïde très dur utilisé dans le nucléaire comme absorbant de neutrons. Ainsi l'isotope ^{10}B est utilisé dans la modération des réacteurs nucléaires, comme bouclier contre les radiations et dans les détecteurs de neutrons.

1.1.6.2. Utilisations du bore dans l'agriculture

Le bore est l'un des éléments minéraux nécessaires à la croissance des plantes et des tissus végétaux. Il peut provenir des sols, des eaux d'irrigation et des engrais surtout sous forme de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Le borate de soude et l'acide borique sont employés comme agents fongicides dans le traitement des produits agricoles [19].

Le bore est essentiel dans la culture des fruits et légumes. Sa spécificité est la bande particulièrement étroite de concentration dans l'eau d'irrigation, qui optimise la croissance de ces produits. Un minimum de concentration en bore dans l'eau d'irrigation est exigé pour certaines activités métaboliques telles que la multiplication cellulaire, le métabolisme des noyaux et le métabolisme des sucres qui commande le processus photosynthétique [20]. Les plantations de citrons sont particulièrement sensibles aux concentrations excessives en bore des eaux d'irrigation. La gamme optimale de concentration en bore varie de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ à $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ [20].

1.1.7. Effets et nuisances

1.1.7.1 Toxicité du bore

Pour leur croissance, les organismes vivants ont besoin de différents éléments en plus de ceux majeurs constituant leur morphologie (C, N, O, H, S, P). Ainsi de nombreux métaux s'avèrent indispensables à l'état de traces. A trop faibles concentrations ils constituent un facteur limitant pour la croissance, mais au-delà d'un certain seuil ils deviennent toxiques. C'est le cas du bore.

La spéciation du bore est nécessaire pour prédire sa mobilité, pour estimer ses effets sur la santé et pour définir le type de traitement à mettre en œuvre en cas d'intoxication. Il est cependant à noter que la législation ne prend pas en compte la spéciation du bore.

La toxicité des différentes formes du bore, ainsi que les moyens développés par les organismes pour s'en protéger sont abordés ci-après.

1.1.7.2. Effets sur la santé

L'homme et les autres êtres vivants peuvent être exposés au bore par l'intermédiaire de l'eau, de l'air, des fruits et légumes et d'autres produits de consommation courante. Mais, consommer du poisson ou de la viande n'augmente pas la concentration de bore dans l'organisme car le bore ne s'accumule pas dans les tissus musculaires. La toxicité des dérivés borés est éminemment variable. Ainsi les hydrures de bore se révèlent les plus dangereux pour la peau et les voies respiratoires.

L'acide borique peut provoquer, par ingestion accidentelle par exemple, des intoxications mortelles chez l'être humain. Selon les estimations, la dose létale d'acide borique varie de 15g à 20g chez l'adulte, de 5g à 6g chez le jeune et de 1g à 3 g chez le nourrisson [21, 22].

L'ingestion de bore a un effet de poison cumulatif agissant sur le système nerveux central. Quand l'homme consomme de grandes quantités de nourritures contenant du bore, sa concentration dans l'organisme peut augmenter jusqu'à atteindre des niveaux dangereux pour la santé. Ainsi le bore peut infecter l'estomac, le foie, les reins et le cerveau et peut éventuellement entraîner la mort. Lorsqu'on est exposé à de faibles quantités de bore les effets se limitent à des irritations du nez, de la gorge ou des yeux.

Le bore ne s'accumule pas dans les tissus sains, mais peut se concentrer dans les tumeurs malignes du cerveau [23]. On a signalé les concentrations moyennes suivantes de bore dans les tissus humains (en mg/g de poids humide) : reins : 1,6 ; poumons : 0,6 ; ganglions lymphatiques : 0,6 ; sang : 0,4 ; foie : 0,2 ; tissus musculaires : 0,1 ; testicules : 0,09 ; et cerveau : 0,06 [24].

Le bore s'accumule dans les végétaux [25], et ce contrairement aux tissus animaux. Des concentrations particulièrement élevées peuvent se rencontrer dans les légumes (de 0,025 mg/g à 0,05 mg/g de poids sec). Certains fruits peuvent en contenir de 0,005mg/g à 0,02 mg/g, de même les céréales et les grains peuvent montrer des concentrations de 0,001 mg/g à 0,005mg/g [26].

1.1.7.3. Effets sur les végétaux

La présence de composés du bore dans les sols engendre son accumulation dans les végétaux. Les caractéristiques physico-chimiques du sol jouent un rôle important car elles affectent la disponibilité du bore et donc son transfert dans la plante. Le bore est accumulé principalement dans les racines et dans les feuilles, suivant un mécanisme de résistance mis en place par le végétal. La présence de bore en faibles quantités semble être nécessaire pour toutes les plantes, mais à des concentrations importantes il devient nocif [8, 20]. De grandes quantités de borate agissent en tant qu'herbicides non sélectifs. Mais l'insuffisance en bore provoque un mauvais

bourgeoisement qui donne lieu par conséquent à des branches grêles et de mauvaise qualité [20]. Il est à signaler qu'en agriculture, le bore présent dans l'eau d'irrigation en trop grande quantité, est responsable de l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes, ce qui altère leurs qualités gustatives et commerciales.

1.1.7.4. Effets sur l'environnement

Le bore est présent naturellement dans l'environnement : l'air, l'eau et le sol en contiennent. On peut en trouver aussi dans les eaux souterraines. La réactivité des halogénures de bore naturels avec l'humidité de l'air libre produit des brumes toxiques de HBr. La production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre et l'utilisation intensive des engrais agricoles augmentent la présence de bore dans l'environnement. Malgré tout la concentration de bore introduit dans l'environnement du fait des activités humaines reste, pour le moment, plus faible que celle du bore d'origine naturelle.

1.1.8. Législation

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 fixe à 1mgL^{-1} la concentration maximale en bore admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine [27]. La transposition en droit français, à travers le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001, fixe le même taux. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande dans son guide de l'eau potable, la valeur maximale de $0,3\text{mgL}^{-1}$ [28]. Dans le cas de eaux d'irrigation, l'effet phytogénique peut apparaître au niveau de 3mgL^{-1} .

1.2. ELIMINATION DU BORE DE L'EAU

1.2.1. Procédés d'élimination du bore dans les eaux.

Actuellement l'élimination du bore des eaux est nécessaire dans plusieurs situations et a fait l'objet de nombreuses études. Mais jusqu'à présent, il n'y a aucune méthode tout a fait satisfaisante [29, 30].

Parmi les traitements d'élimination du bore des eaux on cite notamment :

- § la précipitation – coagulation [31, 32,33].
- § les techniques membranaires : l'osmose inverse [34, 35] et l'électrodialyse [36].
- § les résines échangeuses d'ions [37,38].
- § l'adsorption [14,33, 39].

1.2.1.1. Précipitation - coagulation

La précipitation, en général, consiste en la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution). Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée. La précipitation est depuis longtemps utilisée pour le traitement de solutions fortement chargées en sels de métaux. L'objectif essentiel est alors la récupération des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent.

Les précipitations chimiques classiques sont très peu efficaces . En ce qui concerne l'application de ce procédé pour l'élimination du bore il est à noter que [40]:

- 1- Un traitement à la chaux (pour des concentrations initiales de $1,75\text{mgL}^{-1}$ à 10mgL^{-1} d'acide borique) permet d'atteindre des taux d'élimination de 15 à 25%.
- 2- Les coagulants classiques, tels les sels de fer ou d'aluminium employés seuls, sont totalement inefficaces.

1.2.1.2. Osmose inverse

Le phénomène d'osmose est bien connu. Il est responsable du transfert d'un solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose inverse est basé sur la perméabilité de certaines membranes aux courants d'eau. Ainsi, si deux compartiments contenant des solutions de concentrations différentes sont séparés par une membrane semi-perméable, le solvant (l'eau) passera de l'un vers l'autre compartiment jusqu'à égalité des pressions osmotiques. Dans l'inversion du processus, une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée sur l'un des compartiments. Cela a pour effet la poursuite du phénomène jusqu'à obtention de solutions très diluées.

L'osmose inverse reste la seule technique membranaire actuellement envisageable. Ce procédé ne comporte aucune sélectivité particulière pour le bore et une concentration initiale trop élevée en sel nuit à son bon fonctionnement. Les taux d'élimination généralement observés sont de l'ordre de 40 à 60% [35].

Cette méthode a permis une élimination de 60% de bore des eaux polluées sans prétraitement. Il est signalé qu'une augmentation de pH jusqu'à une valeur de 9,5 permettrait éventuellement une élimination de 100% de bore. Lors du traitement de l'eau d'une nappe phréatique contenant en moyenne une concentration de 4 mgL^{-1} en bore pour produire de l'eau potable, la teneur en bore a diminué de 2 mgL^{-1} [35].

L'eau de mer présentant une concentration en bore de 5 mgL^{-1} environ, c'est dans le cadre du dessalement que l'osmose inverse trouve son application principale au regard de la réduction du bore. Le rendement d'élimination des membranes dépend de plusieurs facteurs:

- § du pH. L'élimination du bore est d'autant meilleure que le pH est élevé, car l'acide borique est alors dissocié sous forme ionique, seule forme retenue par les membranes. Le pH optimum de l'eau à traiter doit se situer entre 9 et 10, ce qui nécessite donc un ajustement, le pH de l'eau de mer étant de 8 environ ;
- § de la concentration initiale en bore, qui peut varier de 4 à 5 mgL^{-1} ;
- § de la température de l'eau de mer. Plus la température est élevée, plus la viscosité diminue ce qui augmente le passage des sels dissous ;
- § de la nature de la membrane. Il existe des membranes spécifiques présentant des taux de rétention du bore pouvant être supérieurs à 90 %.

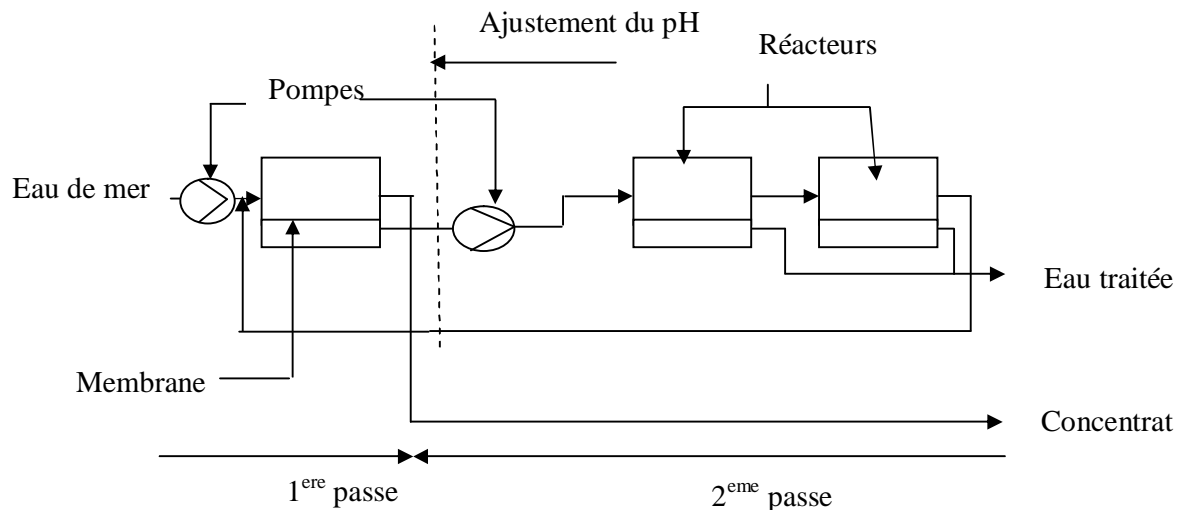


Figure 2 : Elimination du bore dans l'eau de mer par osmose inverse.

1.2.1.3. L'électrodialyse

En électrodialyse, le potentiel moteur du transfert de matière est un champ électrique disposé perpendiculairement au sens d'écoulement de l'eau. Parallèlement à cet écoulement est disposé une série de membranes semi-perméables, alternativement aux anions et aux cations. Sous l'action du champ électrique, ces ions tentent de migrer vers l'anode ou la cathode. Ils sont ainsi pris en " sandwich " entre deux membranes, l'une étant imperméable aux anions et l'autre aux cations. L'électrodialyse n'est efficace que pour les formes ionisées de bore ; ainsi l'acide borique voit sa migration à travers les membranes limitée par celles des espèces ionisées [40]

1.2.1.4. L'échange d'ions

Depuis longtemps, il existe sur le marché des résines échangeuses d'ions dont les applications touchent aux domaines de la purification et de la chimie analytique et préparative. Ces résines sont constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate par exemple) sur laquelle sont greffés des groupements fonctionnels. Ce sont ces groupements qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion.

Le bore peut être complexé par tous les polymères comportant une fonction OH. Le plus utilisé actuellement est un nouvel adsorbant commercial spécifique constitué par du polystyrène modifié avec le N- méthyl- D- glucamine [41]. L'adsorption du bore par une résine d'échange ionique dépend de l'acido- basicité de la résine et de la nature des ions à échanger [42]. Ces résines sont efficaces pour des concentrations de bore de l'ordre du milligramme par litre [43].

1.2.1.5. L'adsorption

L'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration du bore dans l'eau et fera l'objet d'une présentation plus détaillée dans cette étude. Le rendement de ce procédé reste particulièrement lié au pH, à la concentration initiale en bore, au type et au nombre de sites actifs, aux propriétés de la surface de l'adsorbant et à la composition de la solution [14].

Il est à signaler que des abattements de 90% ont été réalisés avec l'oxyde de magnésium (rapport optimal de MgO/B de 20), mais deux inconvénients majeurs en empêche l'utilisation : une cinétique très lente (> 6h) et le coût de la régénération de l'oxyde de magnésium [44].

Pour une concentration initiale en bore $\leq 5\text{mgL}^{-1}$ le charbon actif est capable d'en retenir plus de 90% et ce à un pH optimal compris entre 8 et 9 [14]. Cependant, ce rendement dépend de la présence d'ions concomitants tels que les sulfates, les silicates ou les nitrates. De même l'adsorption est inhibée par la présence de calcium ou de magnésium.

La cellulose a montré des capacités de rétention allant de 0,34 à 0,54 mg de bore/g de cellulose [40]. Bien que la régénération du matériau soit aisée, ce procédé n'est pas utilisable dans la mesure où il est apparu une mauvaise stabilité de la cellulose (avec tendance à la dissolution), ainsi qu'une mauvaise sélectivité par rapport au bore (compétition avec d'autres ions tels Mg^{2+} ou Ba^{+2} notamment)

Il apparaît donc que les techniques conventionnelles d'élimination des micro-polluants, par ailleurs parfaitement maîtrisées, se révèlent peu efficaces dans le cas du bore. Actuellement, seule l'osmose inverse permet d'atteindre des concentrations en accord avec les normes de potabilité. Cependant, le problème de son coût principalement laisse sa mise en œuvre très limitée.

1.3. ASPECTS GENERAUX DE L'ADSORPTION

1.3.1. Introduction

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc....) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état l'équilibre du milieu.

En phase liquide la capacité d'adsorption augmente:

- lorsque la concentration du ou des solutés adsorbables augmente.
- lorsque la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- lorsque le poids moléculaire du soluté augmente.
- lorsque le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés [45].

1.3.2. L'adsorption physique et l'adsorption chimique

Ces phénomènes sont dûs à des forces d'interaction physique entre les atomes ou groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide, et des molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide. Ces forces d'interaction qui font intervenir les forces de Van Der Waals, sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules; c'est pourquoi on précise cette nature physique en parlant d'adsorption physique (physisorption).

En outre, il existe des possibilités, dans certain cas, d'interactions chimiques entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbables (nettement supérieures aux forces de Van Der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le soluté et les sites actifs de l'adsorbant. Dans ce cas, on a affaire au phénomène d'adsorption chimique (chimisorption) ou adsorption activée [46].

1.3.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption correspond à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires fixées par unité de masse d'adsorbant frais.

La capacité d'adsorption des solides dépend notamment de [47] :

- la surface développée ou surface spécifique du matériau.
- la nature de la liaison adsorbat- adsorbant entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- le temps de contact entre le solide et les solutés.

1.3.4. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbat. On obtient une courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à température constante.

L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est étudiée parallèlement à l'équation d'Elovitch, compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant. Les relations de Freundlich et de Dubinin- Radushkevich quant à elles, permettent souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

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

1.3.4.1. Relation de Langmuir

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

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

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

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

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

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

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

1.3.4.2. Relation de Freundlich

L'équation correspondant à cette relation s'écrit:

$$q = K_f \times C_r^{(1/n)}$$

Où K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support, et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant. La linéarisation conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_f + (1/n) \log C_r$$

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

1.3.4.3. Relation d'Elovitch

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

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

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

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

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

1.3.4.4. Relation de Dubinin et Radushkevich

Les isothermes d'adsorption de type D. R. ont pour équation générale :

$$\ln C_s = \ln X_m - k \varepsilon^2$$

- § ε (potentiel de Polanyi) = $RT \ln (1 + 1 / C_e)$.
- § C_e : Concentration d'équilibre dans la solution (mole.L⁻¹).
- § C_s : Concentration d'équilibre dans l'adsorbant (mole. g⁻¹).
- § X_m : Capacité d'adsorption (mole. g⁻¹).
- § R : Constante des gaz parfaits (8,314.10⁻³ kJ mole⁻¹K⁻¹).
- § T : Température (K)

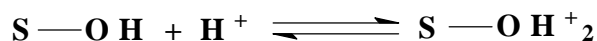
L'équation $\ln C_s = f(\varepsilon^2)$ est celle d'une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\ln X_m$. La constante k est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption : $E = -2k^{-0.5}$. La valeur de E sert à déterminer le type d'adsorption : entre 8 kJ mole⁻¹ et 16 kJ mole⁻¹ l'adsorption est expliquée par l'échange d'ions [48]. Il est admis que pour $E < 8$ kJ mole⁻¹ l'adsorption correspond à une physisorption [49,50].

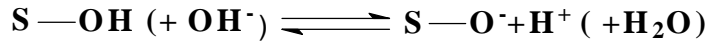
Les différentes isothermes d'adsorption expérimentales seront donc décrites par ces relations simples.

1.3.5. L'adsorption à l'interface solide / liquide

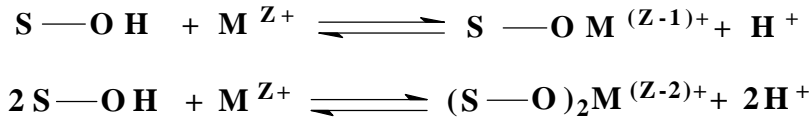
1.3.5.1. Fondements

En général, dans un milieu humide, la surface des oxydes est recouverte par des groupements hydroxyle, **S—OH**. La présence de paires électroniques libres et d'un hydrogène dissociable fait que ces groupes soient amphotères. L'adsorption de H⁺ et d'OH⁻ est donc basée sur la protonation et la déprotonation des hydroxyles superficiels.

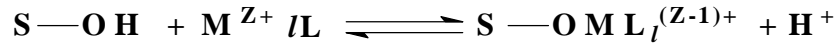




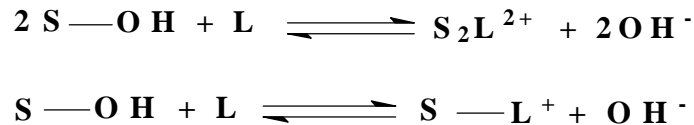
Les hydroxyles superficiels déprotonés se comportent comme des bases de lewis. L'adsorption des ions métalliques peut donc être considérée comme une formation compétitive de complexe impliquant un ou deux hydroxyles superficiels.



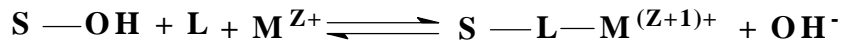
La sphère de coordination des ions métalliques adsorbés n'est donc que partiellement occupée par les ligands de surface.



Les espèces formées lors de cette réaction sont dites "complexe de surface ternaire de type A" (métal entre la surface et le ligand). Cette réaction illustre aussi l'adsorption des anions, même si le mécanisme essentiel dans l'adsorption des anions est l'échange de ligand impliquant un ou deux hydroxyles de surface:



Dans le cas où L est un ligand « polydenté » l'espèce formée est dite "complexe ternaire de surface de type B"



Des études sur la cinétique d'adsorption d'ions métalliques sur γ -Al₂O₃ ont montré que la constante de vitesse d'adsorption corrèle sensiblement avec la constante de vitesse de déshydratation des ions métalliques hydratés [51,52].

Toutes ces observations vont dans le sens de la formation de complexes de sphère interne.

1.3.5.2. Structure de l'interface oxyde- eau.

La surface des oxydes secs est caractérisée par la présence d'ions métalliques superficiels à basse coordinence donnant lieu à une acidité de Lewis. Ce fait est bien établi. L'addition d'eau a pour résultat dans un premier temps la coordination des molécules d'eau à ces centres métalliques à coordinence insaturée. La chimisorption dissociative, qui semble énergétiquement favorisée, conduit à la formation de groupements hydroxyles superficiels. Des considérations de géométrie moléculaire ainsi que des observations chimiques (réaction avec D_2O , CH_2N_2 , CH_3Mg ,) donnent une densité moyenne de surface de 5 hydroxyles par nm^2 [51].

L'origine des hydroxyles de surface est schématiquement décrite dans la figure ci-dessous.

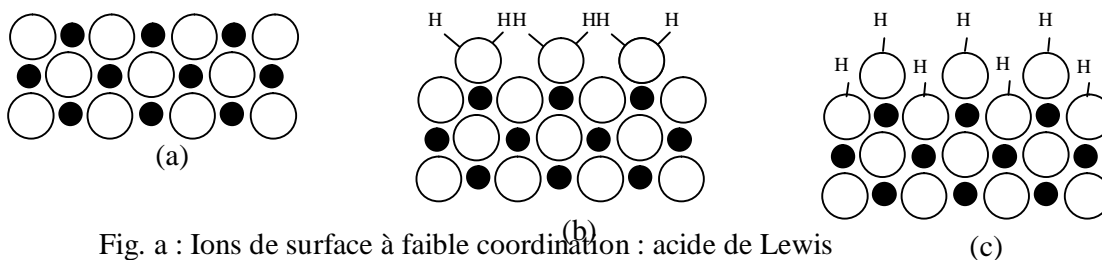


Fig. a : Ions de surface à faible coordinence : acide de Lewis

Fig. b : En présence d'eau les ions superficiels adsorbent des molécules d'eau.

Fig. c : La chimisorption dissociative aboutit à une surface hydroxylée [51].

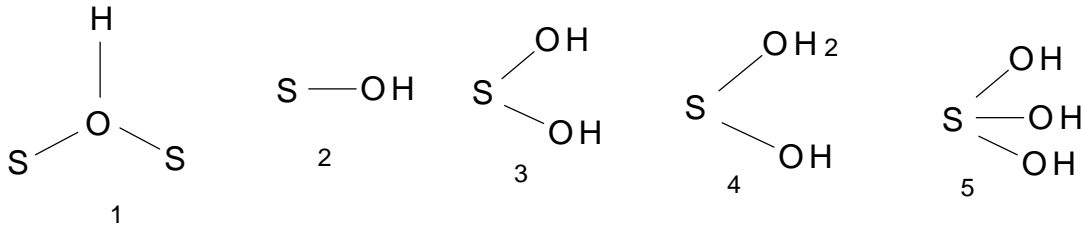
● : métal ○ : oxygène

La question déterminante qu'on peut se poser concerne l'équivalence chimique des différents hydroxyles. Pour beaucoup de surfaces, des études par infrarouge notamment, distinguent plusieurs types de groupement $S-OH$.

Ainsi les deux bandes observées dans le spectre de la silice (SiO_2) sont attribuées au OH libres et aux OH liés par liaison hydrogène [53]. De même, cinq groupes OH différents correspondant à cinq bandes IR, ont été observés à la surface de l'alumine- γ . Leur différence réside dans le nombre d'ions oxygène qui leur sont adjacents [54]. Il a été suggéré différentes possibilités pour les surfaces hydratées d'oxyde de métaux.

Il est clair que la différence dans l'environnement des groupements hydroxyles va se répercuter sur leurs caractéristiques acido- basiques. Ainsi des calculs de chimie quantique, portant sur l'acidité de Brønsted de ces groupements, ont montré que les hydroxyles pontés de type 1 sont de plus forte acidité que ceux terminaux de type 2 [55]. Il est donc admis qu'un même échantillon

d'oxyde puisse supporter différents types de groupes hydroxyles montrant différentes propriétés acido-basiques.



1.3.5.3. Constantes d'équilibre

La théorie de la complexation de surface va permettre de traiter l'équilibre d'adsorption comme l'équilibre en solution. Ainsi la capture et la cession d'un H^+ en solution peuvent être décrites par les constantes d'acidité [51] :

$$K_{a2}^s = \frac{\{SO^-\}[H^+]}{\{SOH\}} (\text{mole} \cdot \text{dm}^{-3}) \qquad K_{a1}^s = \frac{\{SOH_2^+\}}{\{SOH\}[H^+]} (\text{dm}^3 \cdot \text{mole}^{-1})$$

{ } : Concentration des espèces superficielles en mole/kg.

De la même façon l'équilibre d'adsorption des ions métalliques peut être conventionnellement représenté par les équations:

$$* K_1^s = \frac{\{SOM^{(z-1)+}\}[H^+]}{\{SOH\}[M^{z+}]} \qquad * b_2^s = \frac{\{(SO)_2M^{(z-2)+}\}[H^+]^2}{\{SOH\}^2[M^{z+}]} (\text{kgdm}^{-3})$$

Pour évaluer les concentrations des espèces superficielles dans la même unité que celle utilisée pour les espèces en solution, il est nécessaire de procéder à la conversion suivante:

$$[SOH] = \frac{A}{V} \{SOH\} \quad (\text{mole dm}^{-3})$$

A: quantité d'oxyde en kg.

V: volume de la phase aqueuse en dm^3

Les quotients K_{a1}^s , K_{a2}^s , K_1^s , B_2^s et les expressions similaires relatives à l'échange de ligand et à la formation de complexes ternaires de surface sont des quantités accessibles à l'expérimentation. Les relations empiriques les plus souvent rencontrées sont:

$$K^s(X) = K_{(int)}^s(X) \exp(-a\{X\})$$

$$\log K^s(X) = \log K_{(int)}^s(X) - \frac{\alpha}{\ln(10)} \{X\}$$

$K^s(X)$: constante de stabilité conditionnelle de l'espèce de surface

K_{int}^s : constante intrinsèque

α : constante empirique (dépend du système considéré)

Beaucoup de systèmes où ces équations sont applicables ont été étudiés. Quelques exemples sont reportés ci-dessous (Tableau 2)

Tableau 2: Relation entre les constantes de stabilité et les concentrations des espèces superficielles formées dans le cas de certains oxydes.

Solide	réaction	constantes de stabilité
Fe(OH) ₃ (am)	$\begin{aligned} >Fe-OH + H^+ &\rightleftharpoons >Fe-OH_2^+ \\ >Fe-OH - H^+ &\rightleftharpoons >Fe-O^- \end{aligned}$	$\begin{aligned} \log K_{a1}^s &= 6.6 - 1.12 \{FeOH_2^+\}^a \\ \log K_{a2}^s &= -9.1 - 1.12 \{FeO^-\}^a \end{aligned}$
TiO ₂ (rutile)	$\begin{aligned} Ti-OH + H^+ &\rightleftharpoons Ti-OH_2^+ \\ Ti-OH - H^+ &\rightleftharpoons Ti-O^- \end{aligned}$	$\begin{aligned} \log K_{a1}^s &= 4.13 - 176 \{TiOH_2^+\}^b \\ \log K_{a2}^s &= -7.39 - 69 \{TiO^-\}^b \end{aligned}$
Fe ₃ O ₄	$\begin{aligned} >Fe-OH + Co^{2+} - H^+ &\rightleftharpoons >FeOCO^+ \\ 2 >Fe-OH + Co^{2+} - 2H^+ &\rightleftharpoons (>FeO)_2Co \end{aligned}$	$\begin{aligned} \log *K_1^s &= -2.44 - 384 \{FeOCO^+\}^c \\ \log \beta_2^s &= -6.71 - 1898 \{(FeO)_2Co\}^c \end{aligned}$

Il est à noter que la constante de stabilité superficielle diminue quand le taux de recouvrement de surface augmente. Trois facteurs contribuent à ce phénomène:

- 1- l'existence d'un potentiel de surface produit par les espèces adsorbées chargées.
- 2- les interactions entre les espèces adsorbées voisines impliquent une augmentation de leur coefficient d'activité même si le calcul de ces coefficients est difficile (voire impossible).
- 3- l'hétérogénéité de la surface. Notre connaissance de ce paramètre est trop faible.

Concernant l'effet du potentiel de surface

$$\Delta G_{adsorption} = \Delta G_{intrinsèque} + \Delta C_{coulombienne}$$

$$\text{Où } \Delta G_{ads} = -RT (\ln 10) \log K^s \text{ et } \Delta G_{int} = -RT (\ln 10) \log K_{int}^s$$

ΔG_{coul} est l'énergie nécessaire pour le transport d'un ion de la solution vers un site de surface de potentiel Ψ_0 .

Il en résulte :

$$\log K^s = \log K_{(\text{int})}^s - \frac{zF}{RT \ln 10} \Psi_0$$

Z: nombre de charge de l'ion considéré

La difficulté résulte de l'inaccessibilité expérimentale de la valeur de ψ_0 pour les particules en suspension. En supposant un comportement nerntien idéal on estime ψ_0 selon:

$$\Psi_0 = (\text{pH}_{\text{zpc}} - \text{pH}) \frac{RT \ln 10}{F}$$

Mais l'utilisation de cette relation a montré qu'elle conduit à des résultats erronés. Nous sommes donc conduits à adopter le modèle de Helmholtz:

$$\Psi_0 = \frac{Q}{K}$$

Q: charge spécifique de la surface (coulombs/m²)

K : capacitance spécifique (farads/m²)

Ainsi pour une réaction augmentant la charge de surface par la formation d'espèces superficielles chargées X^Z on aura

$$\Psi_0 = \frac{zF \{X^z\}}{KS}$$

Où S est la surface spécifique (m²/kg)

D'où

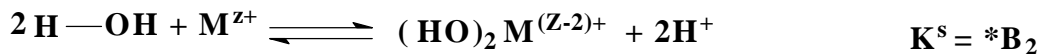
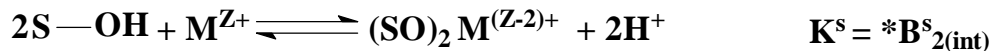
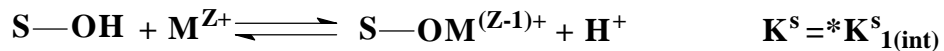
$$\log K^s = \log K_{\text{int}}^s - \frac{(zF)^2}{RT(\ln 10)KS} \{X^s\}$$

$$\alpha = \frac{(zF)^2}{RTKS} \quad \text{Kg/mol}$$

1.3.5.4. Complexes métalliques

La théorie impliquant que l'adsorption des métaux est basée sur la formation compétitive de complexes justifie l'usage du pH comme paramètre essentiel gouvernant le taux d'adsorption. Mais à l'heure actuelle il n'y a pas encore de consensus concernant l'interprétation de ce phénomène. Beaucoup de chercheurs préfèrent présenter leurs résultats sous forme d'isotherme de Langmuir ou de Freundlich [51].

Une comparaison avec la chimie des solutions peut être menée selon:



1.4. STRUCTURE DES ADSORBANTS TESTES

1.4.1. Le charbon actif

Dans le traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. Une grande surface spécifique ainsi qu'un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant [56].

Brièvement le charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par son volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à sa surface [57]. Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 400 m²/g à 1500 m²/g, avec des pores d'un diamètre 10 Å à 60 Å.

1.4.1.1. Structure du charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent tout au long des processus de sa carbonisation et de son activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés.

La montée en température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En poursuivant le chauffage, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une pression sur les parois des différents pores et par conséquent une diminution de leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone ».

La structure d'un charbon activé comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels [13].

1.4.1.2. Structure poreuse du charbon actif

La capacité d'adsorption d'un charbon activé est due à l'existence de groupes fonctionnels superficiels et à son grand volume poreux. Les pores peuvent avoir différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC [58], ces pores sont classés de la manière suivante :

- ◇ Micropores : diamètre inférieur à 2 nm.
- ◇ Mésopores : diamètre entre 2 nm et 50 nm.
- ◇ Macropores : diamètre supérieur à 50 nm.

1.4.1.3. Nature chimique de la surface d'un charbon activé

A la surface des charbons activés se trouvent principalement des sites oxygénés et éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [59,60]. Il est important de relever que les complexes carbone- oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph- COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph (-O-) Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [59,61]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situés aux plans basaux.

Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité de surface [61,62]. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse par des charbons activés [63].

1.4.2. L'alumine γ -Al₂O₃

Ce matériau est très utilisé car il présente de très bonnes propriétés comme d'adsorbant. Selon sa préparation, il renferme un certain nombre de molécules d'eau liées, et s'hydrate très facilement au contact de l'air, ce qui implique que son activation doit être ménagée (la meilleure température se situant autour de 200°C). Le produit obtenu présente une surface spécifique de 150 à 300 m²/g avec une porosité de 30 à 40% sous forme de mésopores de 3nm de diamètre [64].

On distingue :

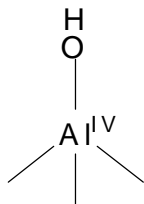
§ les alumines "basiques" qui adsorbent pratiquement toutes les molécules et ceci d'autant mieux que leur polarité est plus prononcée (à l'exception des hydrocarbures saturés aliphatiques).

§ les alumines " neutres et acides" dont les activités sont diminuées par lavage avec des solutions d'acides tels que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Elles permettent la fixation des substances à caractère acide, mais le traitement par certains de ces acides leur confère parfois des propriétés d'échangeuses d'anions [65].

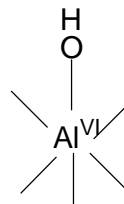
1.4.2.1. Nature chimique de la surface

Les propriétés adsorbantes de l'alumine peuvent être reliées à la nature des hydroxyles superficiels. Il a été mis en évidence par spectroscopie infrarouge l'existence de plusieurs types de groupements hydroxyle. En générale, cinq bandes ν (OH) sont observées montrant ainsi la présence, sur une alumine activée à 300°C, d'au moins cinq types de groupements hydroxyle différents [66]. Leur différence résulterait selon Knözinger du nombre de coordination (1, 2 ou 3) de l'atome d'oxygène du groupement OH et de la nature des aluminiums liés à cet oxygène (Al^{IV} ou Al^{VI}).

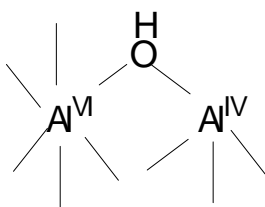
La classification proposée par Knözinger et Ratnasamy [66] est rapportée ci-dessous, l'acidité des hydroxyles augmentant du type I au type III.



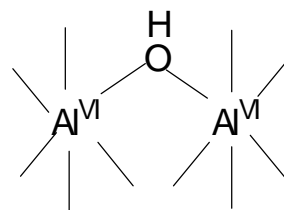
Ia (3760-3780 cm^{-1})



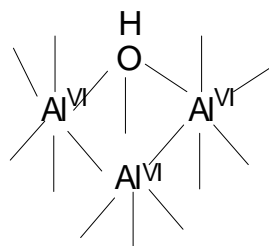
Ib (3785-3800 cm^{-1})



IIa (3730-3735 cm^{-1})



IIb (3740-3745 cm^{-1})



III (3700-3710 cm^{-1})

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. ADSORPTION

2.1.1. Choix des supports

Les matériaux objets de notre étude sont le charbon actif et l'alumine. Notre choix de ces deux adsorbants se justifie par le fait que tous deux sont largement utilisés dans les procédés de dépollution et que leurs propriétés superficielles sont relativement bien connues.

Tableau 3: Surfaces spécifiques (m²/g) des adsorbants testés.

Supports	Charbon actif	Alumine
Surface spécifique (m ² /g)	950	150
Marque commerciale	MERCK	PROLABO

2.1.2. Essai d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en bain statique (méthode batch) dans des béchers en polyéthylène de 250ml et à température ambiante ($18 \pm 2^\circ\text{C}$), Pour fixer le pH, des solutions concentrées d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde d'ammonium ont été utilisées. Les mesures de concentration en bore sont réalisées par spectrophotométrie U.V. -Visible.

2.1.3. Protocole opératoire

2.1.3.1. Préparation des supports

Le charbon actif et l'alumine sont conservés dans un dessiccateur, contenant une solution saturée de KHSO_4 , pendant au moins une semaine. Cette opération qu'on désigne sous le terme d'équilibrage a pour but l'obtention d'un même degré d'hydroxylation des surfaces des matériaux adsorbants.

2.1.3.2. Préparation des solutions

Les solutions mères de bore sont préparées par dissolution d'acide borique H_3BO_3 (99%) dans de l'eau distillée et conservées dans des flacons en polyéthylène.

2.1.3.3. Mode opératoire

Les essais d'adsorption sont réalisés suivant un protocole comportant les étapes :

- § Préparation de la solution mère à partir de H_3BO_3 (99%).
- § Mise en contact d'un volume précis de solution borée et d'une masse précise d'adsorbant (ajustage éventuel du pH).
- § Laisser en contact statique pendant un temps programmé après une brève agitation manuelle.
- § Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- § Dilution éventuelle du filtrat.
- § Dosage du filtrat par spectrophotométrie UV/ Visible.

Chaque essai est effectué au moins deux fois. La moyenne des deux mesures est seule prise en compte.

2.2. TECHNIQUES DE DOSAGE DU BORE

2.2.1. Généralités

Plusieurs méthodes peuvent servir au dosage du bore présent dans l'eau, notamment la méthode de la curcumine, ou bien en utilisant la méthode du carmin qui consiste à combiner le bore avec du carmin ou de l'acide carminique en présence d'acide sulfurique, puis à procéder à des mesures photométriques [67].

2.2.2. Choix de la méthode

Le choix de la méthode est fonction de la teneur de l'eau en bore ; les méthodes colorimétriques sont les plus utilisées pour le dosage du bore surtout aux faibles teneurs. La méthode de la curcumine est utilisée pour des concentrations de bore variant entre $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ et 5 mgL^{-1} , [68] ; la méthode du carmin [69] est optimale pour doser le bore entre 1 mgL^{-1} et 10 mgL^{-1} . Les autres méthodes envisageables sont en particulier l'analyse spectrophotométrique avec la 1,1-dianthrime ou avec l'azométhine-H pour des concentrations en bore variant de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ à $0,2 \text{ mgL}^{-1}$. On utilise les dosages volumétriques [69] après distillation, lorsque l'eau contenant plus de $0,2 \text{ mgL}^{-1}$, est colorée ou contient des impuretés non filtrables.

2.2.3. Méthode colorimétrique à la curcumine

La curcumine est l'un des réactifs colorimétriques les plus anciens. La première méthode étant apparue en 1902. Le protocole expérimental le plus souvent utilisé est attribué à Bertrand et Aghulon. Le bore est dosé par la méthode colorimétrique (**UV. Vis**). L'échantillon est soumis au protocole expérimental présenté en annexe.

2.2.3.1. Principe

La substance à doser ne possède pas de pic d'absorption caractéristique; il faut alors effectuer une réaction colorée et on fait alors un dosage indirect.



L'étape de formation de la couleur dépend de la réaction spécifique entre l'acide borique et la curcumine. L'espèce colorée formée est sujette à controverses, mais il est généralement admis que le complexe coloré est la rosocyanine rose [3].

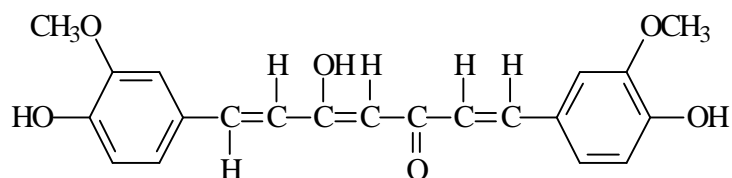


figure 3 : Curcumine

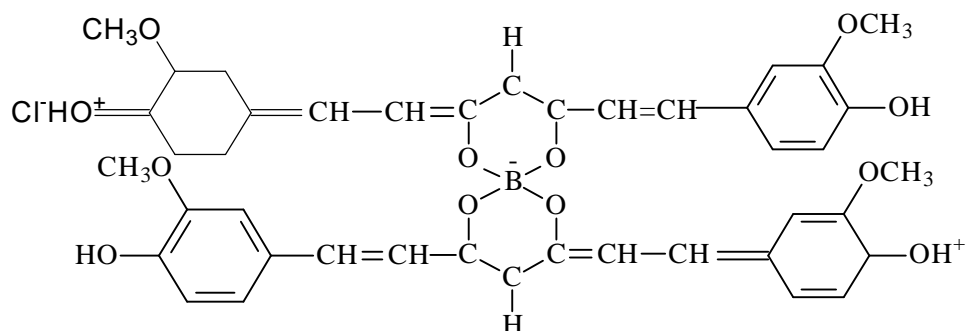


figure 4 : Rosocyanine

2.3. SPECTROPHOTOMETRIE

Tableau 4 : Spectre électromagnétique

1pm		1nm			1μm	1mm	1m
Rayons cosmiques et γ		rayons X	U.V	VISIBLE	I.R.	Ondes Hertiennes	
0,1 nm		100 nm	Violet 400-435 nm Bleu 435-490 nm Vert 490-560 nm Jaune 560-595 nm Orangé 595-610 nm Rouge 610-780 nm			1 nm	

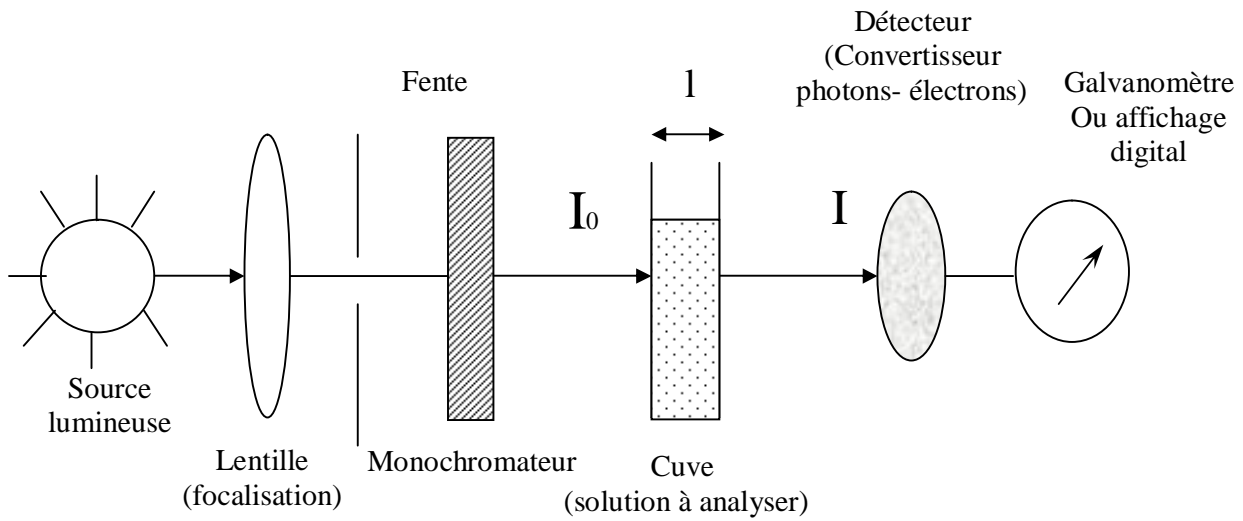


figure 5 : Principe du spectrophotomètre

2.3.1. spectrophotométrie UV. Visible

2.3.1.1. Dosages (application de la loi de Beer-Lambert) :

Deux cas sont possibles :

1- La substance à doser possède un pic d'absorption caractéristique dans le visible (substance colorée) ou dans l'UV; on fait alors un dosage directe.

2- La substance à doser ne possède pas de pic d'absorption caractéristique; il faut alors effectuer une réaction colorée et on fait alors un dosage indirect.

Les conditions d'une bonne méthode de dosage sont les suivantes :

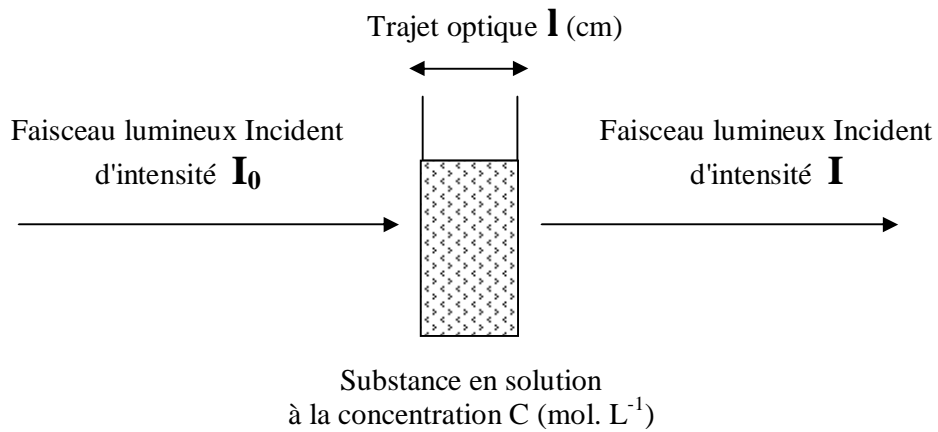
Ø **Spécificité** : la réaction colorée doit être spécifique de la substance à doser (qui doit être seule à réagir avec les réactifs de coloration).

Ø **Solubilité** : le produit coloré obtenu doit être soluble; la solution doit être limpide pour permettre une lecture en spectrophotométrie d'absorption.

Ø **Stabilité** : la coloration doit être stable pendant un temps minimal permettant d'effectuer les lectures sans que la coloration n'évolue; généralement il faut une certaine durée de développement de la coloration pour qu'elle soit stable.

Ø **Proportionnalité** : l'intensité de la coloration obtenue (son absorbance) doit être proportionnelle à la quantité de substance à doser présente; cela nécessite de mettre les réactifs de coloration en excès (pour que la réaction colorée soit totale), et éventuellement de diluer la solution à doser (pour être dans les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert).

Ø **Sensibilité** : la réaction colorée doit être assez sensible, pour permettre de doser des solutions de faibles concentrations.



TRANSMITTANCE

ou TRANSMISSION

$$T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

ABSORBANCE

DENSITE OPTIQUE (D.O.)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \times 100$$

Loi de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Absorbance sans unité →

Concentration de la substance dans la solution (mol/L) ←

Coefficient d'absorption moléculaire
Ou coefficient d'extinction molaire
(L. mol⁻¹. cm⁻¹ ou cm². mol⁻¹) →

Trajet optique (cm) ←

2.3.1.2. Méthode directe

§ Elle consiste à mesurer A (absorbance) et à calculer C (concentration).

§ Elle nécessite de connaître ϵ de la substance à doser à la longueur d'onde choisie, et de bien caler le monochromateur, car ϵ varie avec λ .

2.3.1.3. Méthodes indirectes :

Elles ne nécessitent pas de connaître ϵ .

a- Méthode par comparaison avec un étalon unique:

- Elle consiste à mesurer dans les mêmes conditions l'absorbance (A_d) de la solution à doser et l'absorbance (A_{et}) d'une solution "étalon" ou "standard" de concentration connue (C_{et}) puis à calculer la concentration de la solution à doser (C_d).

- Elle suppose mais ne vérifie pas la linéarité.

b- Méthode avec une gamme d'étalonnage :

- Elle consiste à préparer une gamme de dilutions d'une solution étalon "mère", à mesurer l'absorbance de chacune de ces solutions étalons "filles", puis à tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. L'absorbance de la solution à doser est mesurée dans les mêmes conditions, puis reportée sur la courbe d'étalonnage; on fait ainsi une détermination graphique de la concentration de la solution à doser (la gamme doit encadrer la valeur probable de la solution à doser) ;

- Elle permet de vérifier la linéarité, et tient compte des éventuelles erreurs de manipulation (tracé d'une droite statistique).

2.3.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est devenue l'outil indispensable des chimistes analytiques. L'IR se situe entre 2μ m et 50μ m en longueur d'onde, mais on utilise dans ce domaine les nombres d'ondes ou termes spectraux, notés $\tilde{\nu}$, exprimés en cm^{-1} . C'est en fait une simplification car cette grandeur est directement reliée à la différence entre deux niveaux d'énergie.

Soient E_1 et E_2 deux niveaux donnant lieu à une absorption. Le quantum correspondant à la transition entre E_1 et E_2 aura pour fréquence $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$ D'où $\tilde{\nu} = \Delta E/hc$.

Si par un calcul quelconque, précisant l'origine de l'échelle des énergies, on converti celles ci en termes spectraux, le nombre d'onde de la radiation absorbée est la différence de termes spectraux : $E_1/hc - E_2/hc = \Delta E/hc = \tilde{\nu}$.

L'IR a dans cette unité un domaine étendu de 5000 cm^{-1} à 200 cm^{-1} . Trois grandes régions peuvent être distinguées de $4000\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ (Stretching), de $2000\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ (Bending) et de $1500\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ (zone d'empreintes).

Dans ce domaine de fréquence le verre n'est pas transparent. Trouver d'autres matériaux est délicat et on emploie pour les cellules d'échantillons liquides des monocristaux de sels comme NaCl, KBr, ou CsI. Pour les composés solides une pastille est faite en mélangeant intimement du KBr en poudre sec et le produit solide. Le mélange est ensuite pressé aux environs de 1000 N. A cette pression le KBr se cristallise pour former une pastille transparente que l'on peut alors mettre dans un portoir. L'humidité est dans tous les cas une gêne majeure. L'emploi de CaF_2 moins sensible, est un palliatif du fait d'une transparence limitée en fréquence. Certains appareils sont constamment balayés par un courant de gaz inerte et sec.

2.3.2.1. Spectroscopie I.R. des composés du bore

La relation entre la configuration moléculaire et les spectres infrarouges de l'acide borique et des borates peut être établie en utilisant les règles de symétrie pour des molécules de type YX_3 et YX_4 [70]. Pour l'acide borique, la molécule trigonale et plane a une symétrie D_{3h} et donne lieu à une bande I.R. ($\nu_3 \text{ B-O}$) entre 1300 et 1500 cm^{-1} et à une autre ($\nu_1 \text{ B-O}$) entre 950 et 1100 cm^{-1} . L'ion borate a pour sa part une symétrie T_d et montre une bande caractérisant la vibration asymétrique ν_3 à environ 950 cm^{-1} . De plus, il est attendu une bande vers $1000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$ (vibration B-O-H dans le plan) et une autre vers $700\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ (vibration B-O-H en dehors du plan).

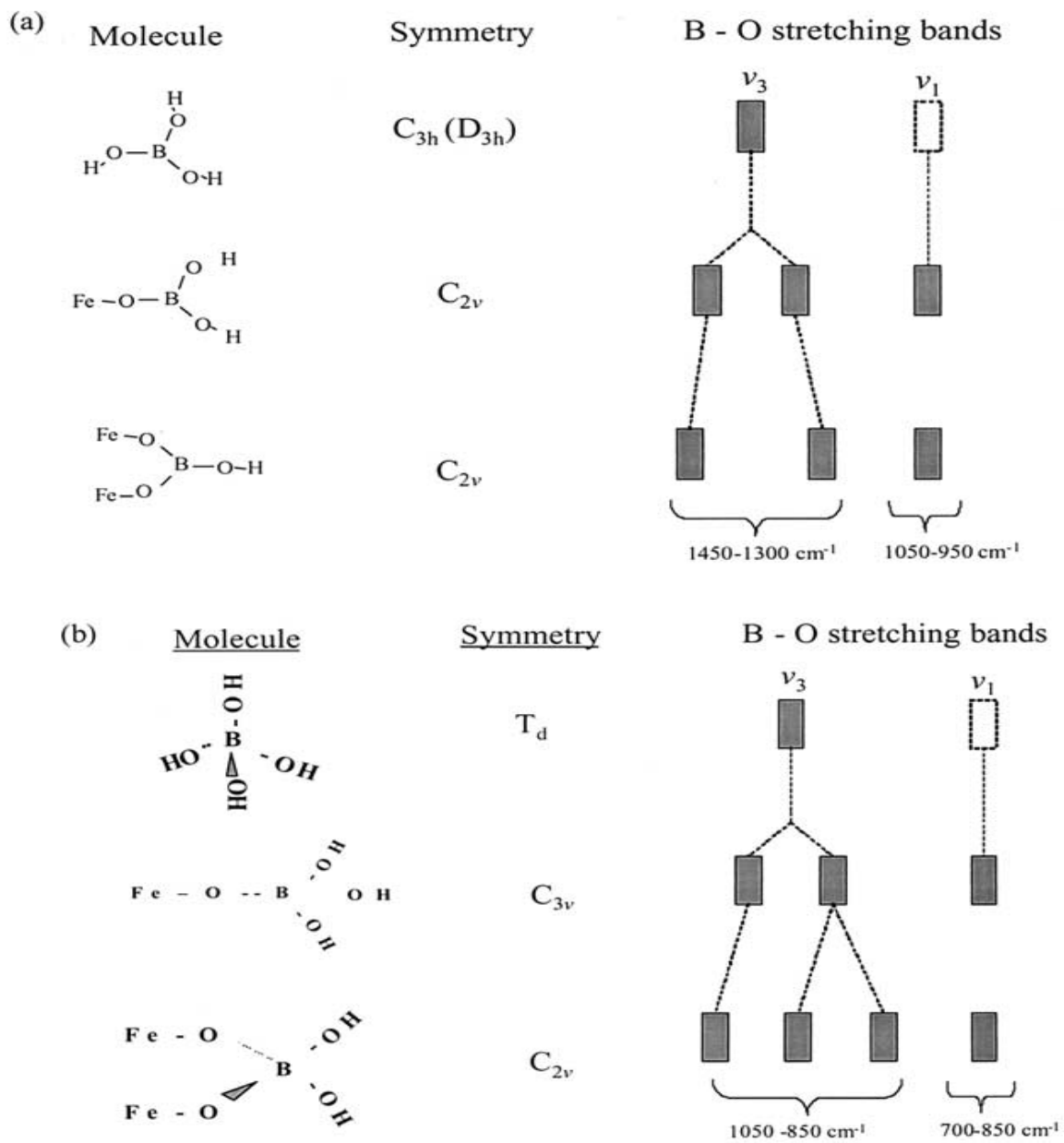


figure 6 : Relation entre la symétrie moléculaire et les vibrations B---O [73].

a :acide borique.

b :complexes borate superficiels.

2.4. REACTIFS UTILISES

Les réactifs utilisés sont de pureté analytique reconnue :

- Acide borique (H_3BO_3) (99%)
- Curcumine ($\text{C}_{21} \text{H}_{20} \text{O}_6$) (sigma) (90%)
« ORGANIC EASTERN CHEMICALS ». New York.
- Acide acétique CH_3COOH (99-100 %) « BIOCHEM »
- Acide sulfurique H_2SO_4 (95-97%) « FLUKA »
- Acétate d'ammonium cristallisé pur ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) « LABOSI »
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (99,9%) « PROLABO »
- Acide phosphorique (H_3PO_4) (85%) « LABOSI »
- Acide chlorhydrique (HCl) (36%) « PROLABO »
- Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) (d = 0,89) « ACROS »
- Dihydrogénophosphate de Sodium ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) « LABOSI »

2.5. MATERIEL

2.5.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre « PHM210- meterlab » muni d'une électrode en verre. Le pH- mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH : 4 ,7 et 10).

2.5.2. Spectrophotométrie UV. Visible

L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU 1650 PC. Cet appareil allie une technologie avancée à un logiciel de traitement performant (UV. Probe).

Les caractéristiques de l'appareil fournies par le constructeur sont données en annexe.

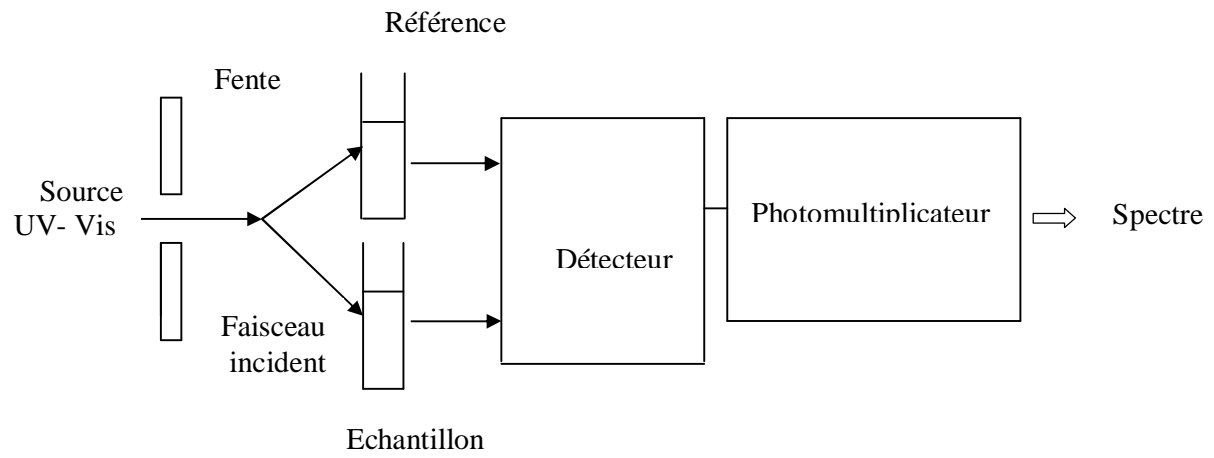


Figure 7: Schéma de principe.



figure 8 : Spectrophotomètre UV. Visible SHIMADZU 1650 PC.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. INTRODUCTION

Ces dernières années, un effort considérable est réalisé pour développer des méthodes permettant d'atteindre une faible concentration en bore dans les eaux destinées à la consommation humaine. Pour de petites unités de traitement, l'adsorption semble la technique la plus prometteuse. Dans le but d'intégrer le procédé d'adsorption dans une filière de traitement, le choix de supports performants est un paramètre déterminant.

Ainsi, plusieurs chercheurs ont travaillé sur des adsorbants minéraux tels que l'alumine (C. Su, 1997; Y. Seki, 2006) [71,72], la pyrite (C. Su, 1997 ; D. Peak, 2003) [71,73], l'oxyde de magnésium (M. Del Mar de la Fuente García- Santos, 2005) [44], la silice microporeuse (Ö,Kaftan 2005; R. Liu, 2006) [41,74], ou les aluminosilicates (C. Su, 1997) [71]. Des abattements de 90% ont été réalisés avec l'oxyde de magnésium (rapport optimal de MgO/B=20) par exemple, mais deux inconvénients majeurs en empêchent son utilisation : une cinétique très lente et le coût onéreux de la régénération de l'oxyde de magnésium [44].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du bore sur le charbon actif et l'alumine et ce dans différentes conditions opératoires. Les paramètres étudiés sont :

- L'influence du temps de contact entre la solution et l'adsorbant.
- L'influence de la quantité d'adsorbant.
- L'influence de la concentration initiale en bore.
- L'influence du pH du milieu.
- L'influence d'ions dopants ou inhibants.

3.2. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF ET L'ALUMINE

3.2.1. Temps de contact

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différents temps de contact (de 2 mn à 24 h) et ce dans l'objectif de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation du bore.

Les conditions opératoires sont fixées comme suit :

- § concentration en bore 10mgL^{-1} .
- § volume de solution 50mL.
- § température (18°C à 20°C).
- § pH non fixé (d'équilibre).

Le tableau 4 et la figure 4, rapportent les proportions de bore adsorbé en fonction du temps de contact pour différentes quantités de charbon actif (de 0,3 g à 5 g).

Tableau 5 : Adsorption du bore sur charbon actif- effet du temps de contact.

TEMPS (mn)	ADSORPTION (%)			
	0.3 g	1 g	3 g	5 g
2	10,14	17,69	40,95	49,28
5	10,50	18,39	45,11	59,69
10	11,18	20,48	49,28	67,33
15	11,53	22,56	51,71	74,96
30	11,88	25,33	54,14	80,17
60 (1h)	12,57	27,42	59,35	83,29
240 (4h)	13,96	28,8	63,16	98,21
1440 (24h)	13,96	28,8	67,67	100

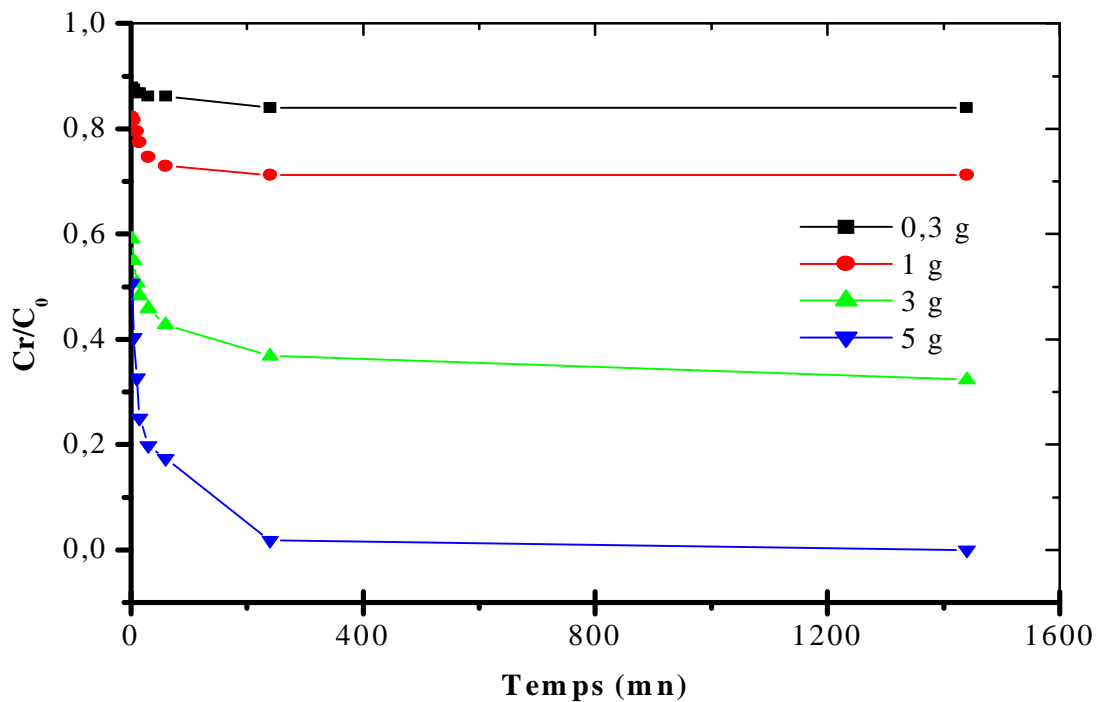


Figure 9 : Cinétique d'adsorption du bore sur le charbon actif.

Comme le laissent voir ces résultats, il est notable qu'au bout de quatre heures de contact le rapport C_r / C_0^* devient stable (figure 4). Mais même au bout de soixante minutes (60 mn) ce rapport ne varie pas de plus de 8% (sauf pour 5 g de charbon actif : variation de 17 %).

Pour des raisons pratiques et sauf indication spéciale, le temps de contact de 60 mn est adopté pour le reste de l'étude. Il est remarquable que pour 1 g de charbon actif la prolongation du temps de contact de 60mn à 24h ($\times 24$) se traduit par une augmentation de la quantité de bore adsorbé de moins de 2,5 % ($\times 1,025$). Les courbes représentatives de ces essais montrent clairement la présence de paliers d'adsorption entre 4 h et 24 h pour 5 g et 3 g d'adsorbant et entre 1h et 24 h pour 1 g et 0,3 g.

* C_0 et C_r correspondent respectivement à la concentration initiale et à la concentration résiduelle de bore mesurées par UV- Vis.

Les résultats obtenus pour le charbon actif sont confirmés pour l'alumine. Ainsi il est constaté des paliers d'adsorption correspondant à des équilibres de fixation du bore. Il est par exemple remarquable qu'une prolongation du temps de contact de 60 mn à 24 h pour l'échantillon 1g se traduit par une augmentation de la quantité de bore adsorbé d'environ 25 %. Pour l'échantillon 10 g cette augmentation n'est que de 14 %. L'ensemble des résultats concernant ces essais est regrouper sous forme de tableau et courbe.

Le tableau 5 et la figure 5, rapportent les pourcentages d'adsorption du bore en fonction de temps de contact pour différentes quantités d'alumine (comprises entre 1g et 10 g).

Tableau 6 : Adsorption sur alumine ; effet du temps de contact.

TEMPS (mn)	ADSORPTION (%)			
	1 g	3 g	5 g	10 g
2	15,26	17,70	31,93	39,56
5	15,62	23,25	42,69	40,61
10	19,43	27,76	45,12	44,77
15	20,13	29,85	47,90	54,14
30	20,47	30,54	48,94	65,94
60 (1h)	21,97	31,23	49,63	70,12
240 (4h)	25,68	38,87	58,66	76,35
1440 (24h)	26,72	40,26	62,48	81,56

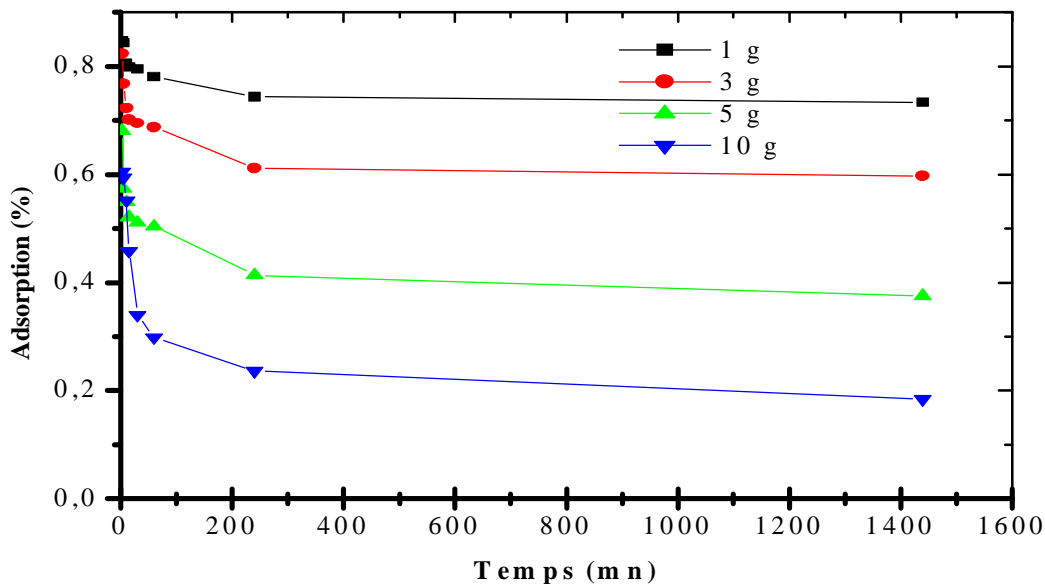


Figure 10: Cinétique d'adsorption du bore sur alumine.

Ces essais préliminaires montrent que dans les conditions opératoires utilisées :

- § Le charbon actif se montre meilleur adsorbant que l'alumine et ce quelque soit le temps de contact considéré.
- § Dans les conditions opératoires fixées, 5 g de charbon actif suffisent pour fixer la totalité du bore en solution (0,5 mg), ce qui correspond à une capacité d'adsorption de 0,1 mg/g.
- § Les cinétiques d'adsorption sont qualitativement comparables pour les deux matrices (rapides d'abord, lentes ensuite).

3.2.2. Influence de la quantité d'adsorbant

Il est communément admis que l'adsorption est fonction, entre autres facteurs, du nombre de sites actifs, donc de la quantité d'adsorbant utilisé. L'influence de ce paramètre a été étudiée dans les conditions opératoires suivantes :

- § temps de contact : 60 mn.
- § concentration initiale en bore (C_0) : 10 mg L⁻¹.
- § volume de la solution : 50 mL.
- § pH non fixé (d'équilibre).
- § température (18°C à 20°C).

Il en ressort les résultats ci-dessous reportés :

Tableau 7 : Adsorption du bore sur charbon actif ; effet de la quantité d'adsorbant.

MASSE DE CHARBON ACTIF (g)	ADSORPTION (%)
0,1	3,12
0,3	12,57
0,5	14,57
1	27,42
3	59,35
5	83,29
10	100
20	100

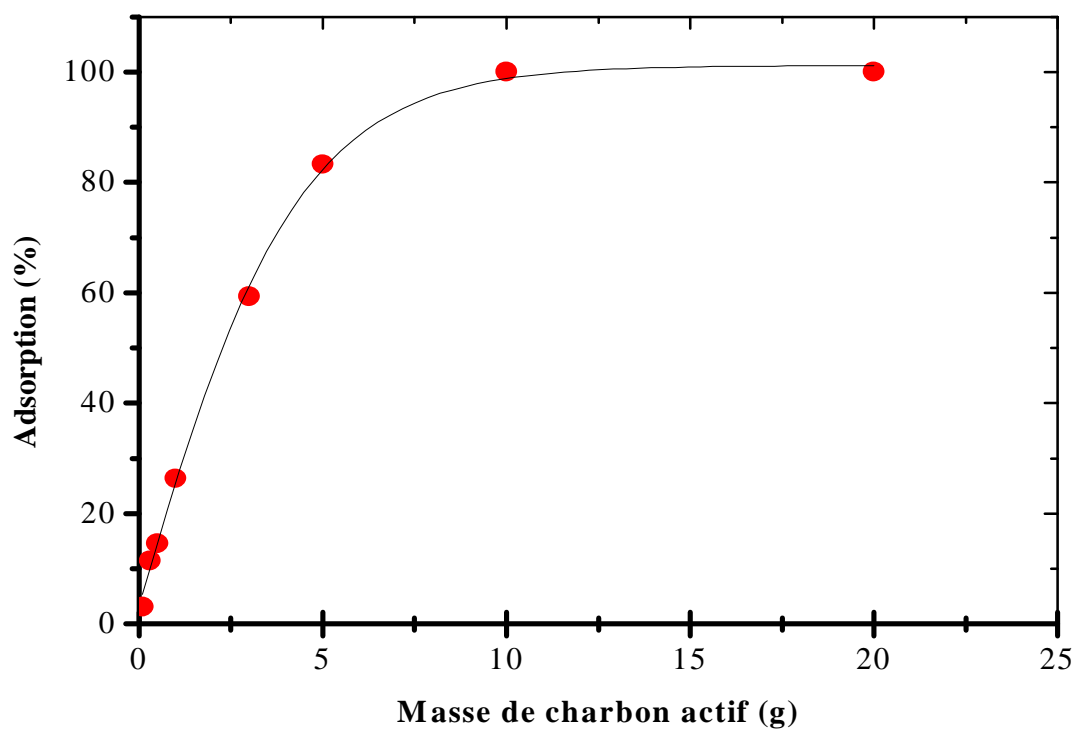


Figure 11: Adsorption du bore en fonction de la masse de charbon actif.

L'analyse des résultats relatifs à l'adsorption du bore par des quantités croissantes de charbon actif tels que reportés au tableau 6 et par la figure 6 permet d'aboutir aux remarques suivantes :

- § Le taux de bore adsorbé augmente régulièrement avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant et ce jusqu'à épuisement du bore en solution.
- § L'épuisement de la solution (soit 0,5 mg de bore) est atteint en 60 mn par une quantité de charbon actif de 8 g environ.
- § Ce même résultat est atteint par 5 g de charbon actif mais avec un temps de contact nettement plus long (4 h).

Les résultats obtenus dans le cas de l'alumine sont qualitativement comparables. D'un point de vue quantitatif, dans nos conditions opératoires, la quantité nécessaire d'alumine pour la fixation de tout le bore en solution (0,5 mg) en une heure est sensiblement plus grande, soit 40 g (contre 8g pour le charbon actif).

Tableau 8 : Adsorption du bore sur Alumine ; effet de la quantité d'adsorbant.

MASSE DE L'ALUMINE (g)	ADSORPTION (%)
0,1	2,45
0,3	11,10
0,5	13,85
1	21,97
3	31,23
5	49,63
8	62,12
10	70,12
15	80,52
20	86,77
30	95,09
40	97,87

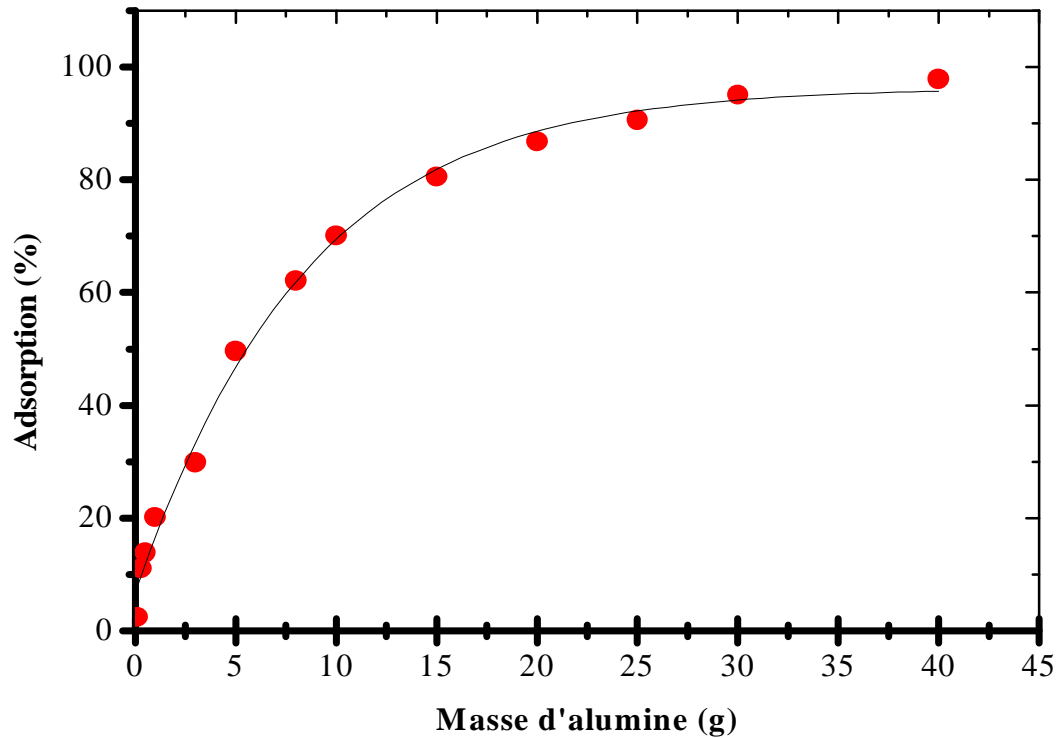


Figure 12 : Adsorption du bore en fonction de la masse d'alumine.

3.2.3. Influence de la concentration initiale en bore (C_0)

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- masse du support dans la solution 1g.
- temps de contact 60mn.
- température (18 à 20°C).
- volume de la solution 50 mL.
- pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

Tableau 9: Adsorption du bore sur le charbon actif en fonction de la concentration initial.

CONCENTRATION INITIALE EN BORE (mgL^{-1})	QUANTITE ADSORBEE (mg)
2	0,044
5	0,092
10	0,135
20	0,262
30	0,378
40	0,454
60	0,526
100	0,765

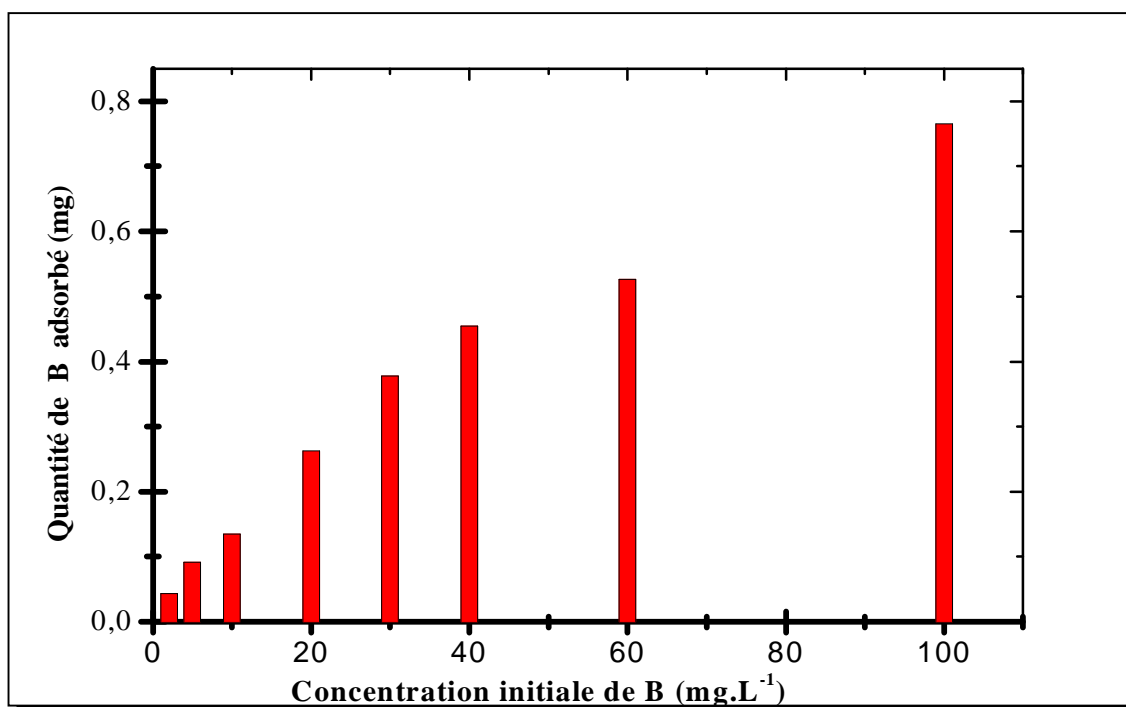


Figure 13 : Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif en fonction de sa concentration initiale (C_0).

Tableau 10 : adsorption du bore sur l'alumine en fonction de la concentration initiale.

CONCENTRATION INITIALE EN BORE (mgL ⁻¹)	QUANTITE ADSORBEE (mg)
2	0,032
5	0,058
10	0,095
20	0,132
40	0,237
60	0,344
100	0,534

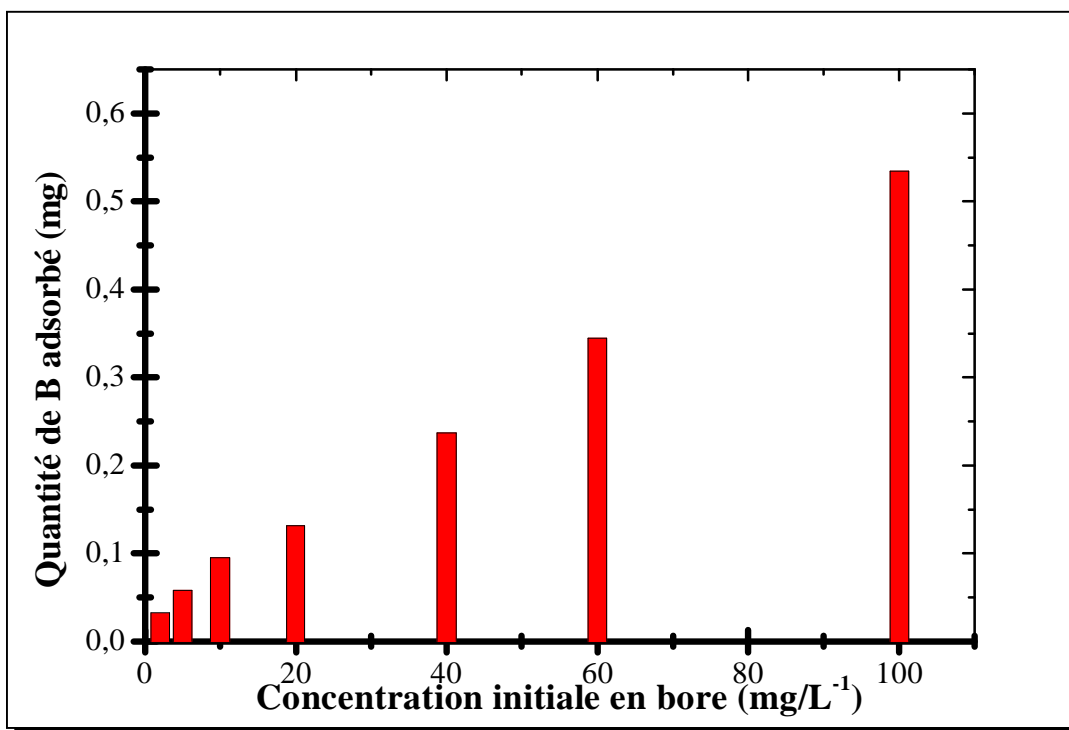
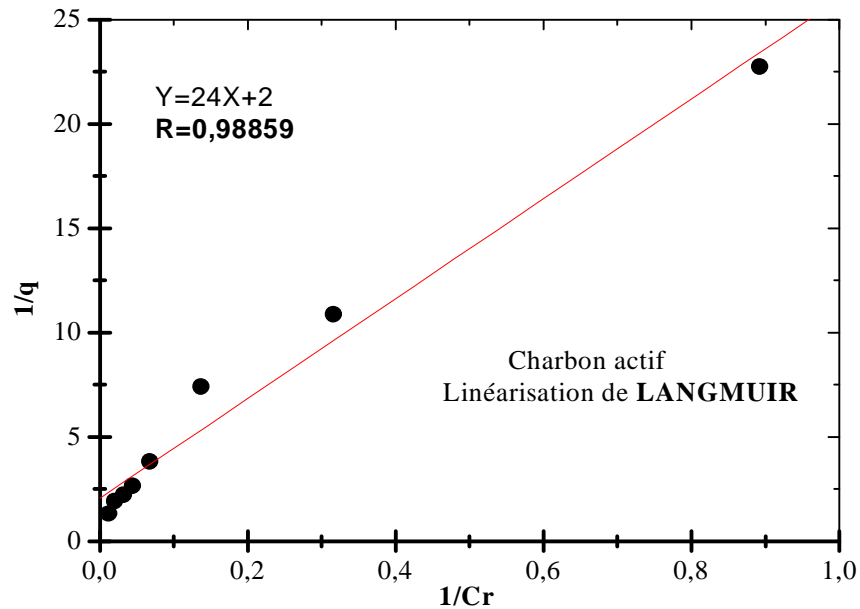


Figure 14 : Quantité de bore adsorbé sur l'alumine en fonction de sa concentration initiale (C_0).

Un premier examen des résultats obtenus montre que la quantité de bore adsorbée est quasi proportionnelle à la concentration initiale. Ce phénomène caractériserait une adsorption multicouche pour les deux matrices. Une étude plus poussée montre que l'adsorption se fait en deux étapes. La première concerne la formation de la monocouche. Elle a lieu pour des concentrations C_0 inférieures à 60 mg L^{-1} pour le charbon actif et 20 mg L^{-1} pour l'alumine. La deuxième étape a lieu aux concentrations supérieures et impliquerait une superposition de couches. Une étude des isothermes par les linéarisations de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Dubinin- Radushkevich telles que précédemment définies et la comparaison des coefficients de régression s'y rapportant nous permettra d'attribuer l'adsorption à un type précis.

3.2.4. Linéarisation des isothermes



**Figure 15 : Linéarisation de LANGMUIR.
(charbon actif)**

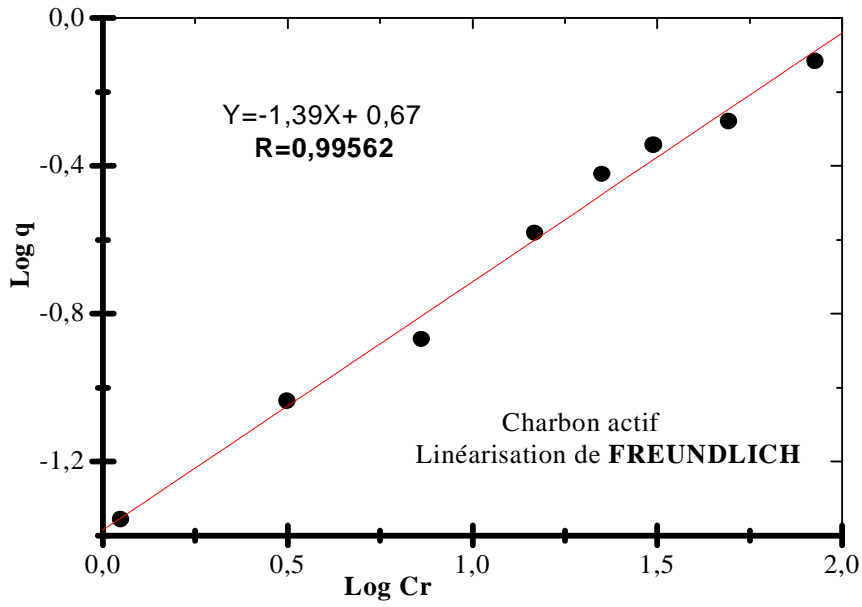


Figure 16 : Linéarisation de FREUNDLICH.

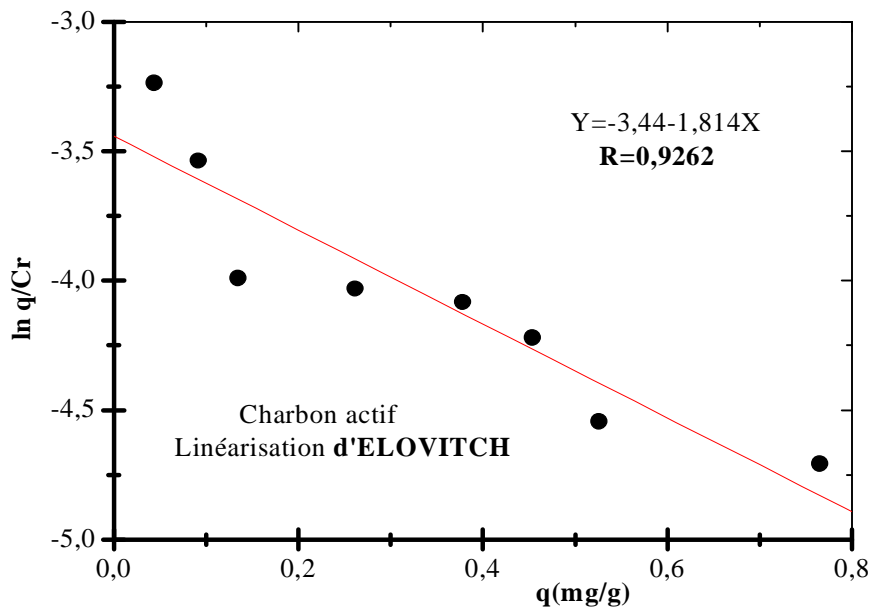


Figure 17 : Linéarisation d'ELOVITCH.

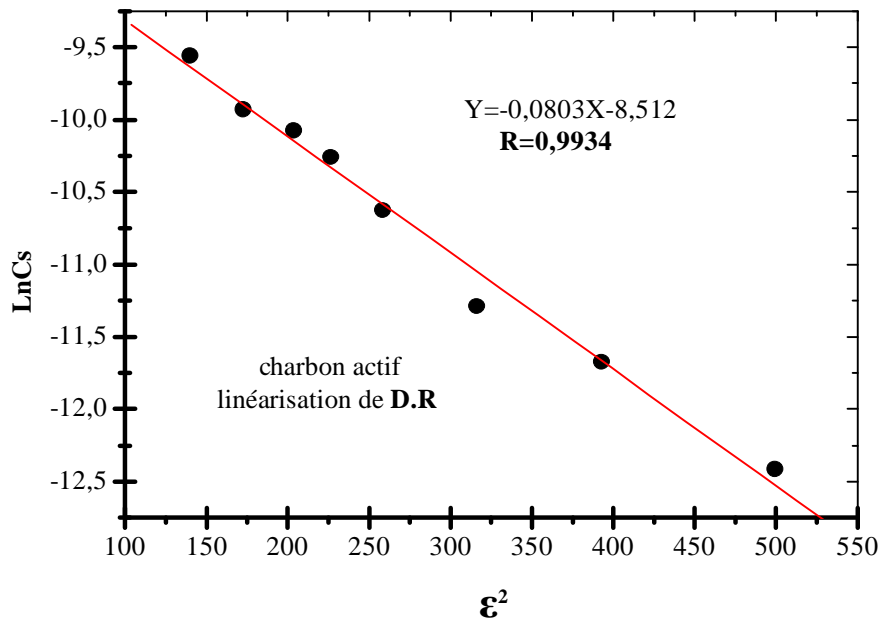


Figure 18: Linéarisation de DUBININ- RADUSHKEVICH.

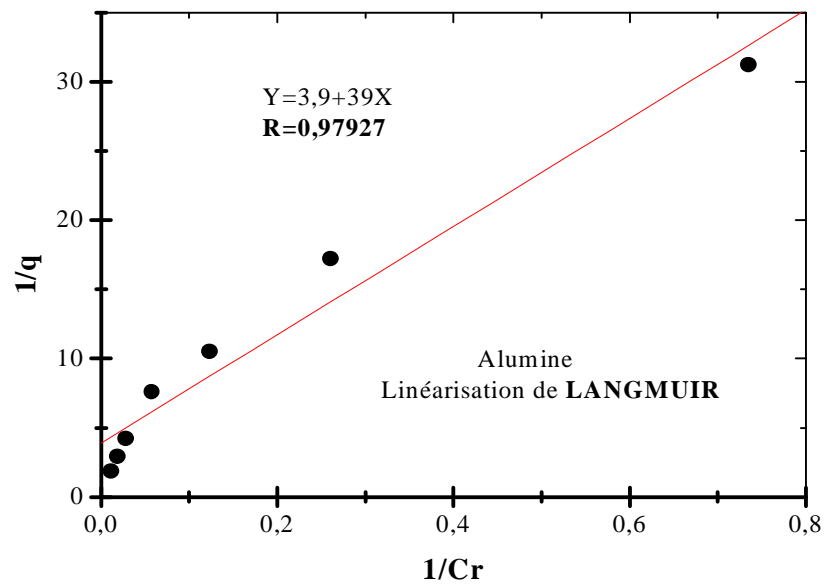


Figure 19: Linéarisation de LANGMUIR.

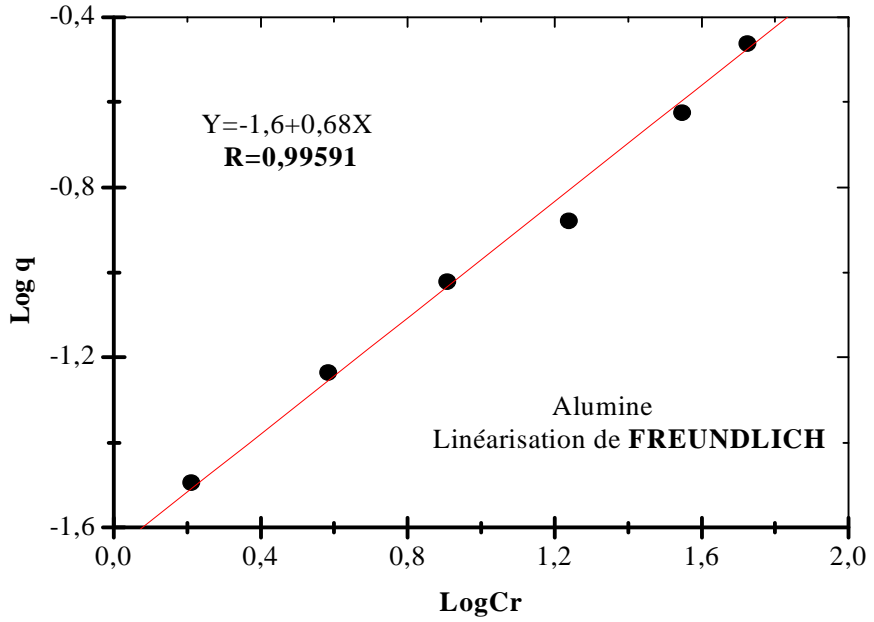


Figure 20 : Linéarisation de FREUNDLICH.

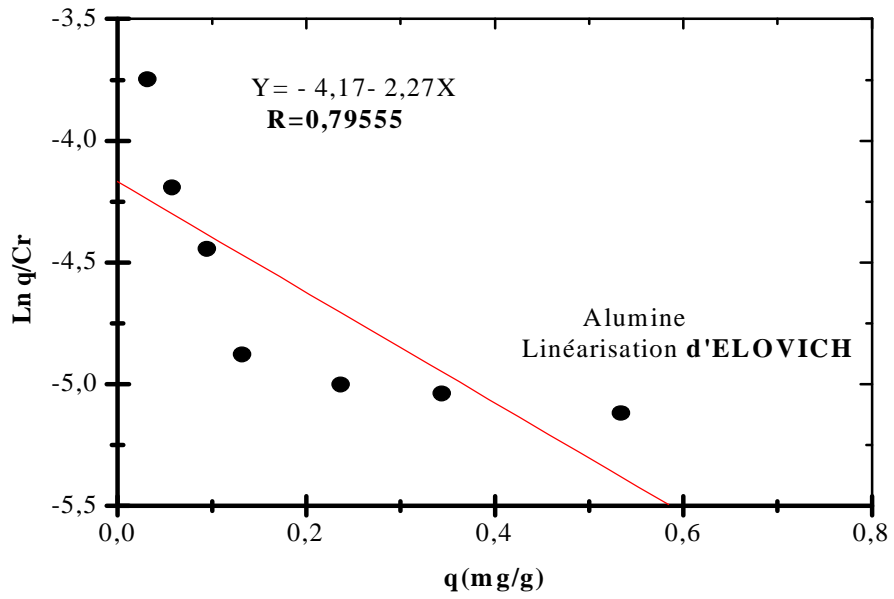


Figure 21: Linéarisation d'ELOFITCH.

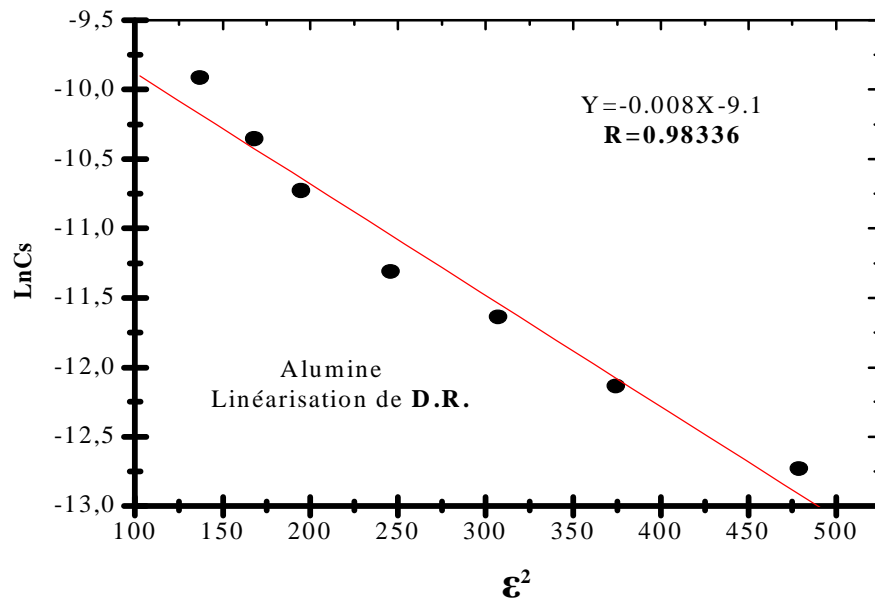


Figure 22 : linéarisation de DUBININ- RADUSHKEVICH.

Les coefficients de régression R obtenus pour les linéarisations des isothermes sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau 11 : Coefficients de régression R obtenus pour les linéarisations de Langmuir, Freundlich, Elovitch et Dubinin-Radushkevich.

	LANGMUIR	FREUNDLICH	ELOVICH	D.R.
Charbon actif	0,98859	0,99562	0,92620	0,9934
alumine	0,97927	0,99591	0,79555	0,98336

Les meilleures régressions pour les deux matrices sont obtenues avec les linéarisations de Freundlich et de Dubinin- Radushkevich. Nous avons donc probablement affaire à une adsorption de type multicouches. En effet, fréquemment, l'adsorption sur une surface est suivie par des interactions additionnelles. Par exemple, une association bidimensionnelle liée à une première adsorption monocouche, ou une répulsion au sein de la couche adsorbée provoquée par la charge des espèces adsorbées qui ne sont pas prises en compte dans le modèle.

3.2.5. Effet du pH

Cette partie de notre étude se rapporte à l'adsorption du bore sur le charbon actif et l'alumine pour des concentrations initiales en bore de 5 mgL^{-1} et 10 mgL^{-1} ; la quantité d'adsorbant dans la solution de bore, est fixée à 20 gL^{-1} ($1 \text{ g} / 50 \text{ mL}$) et le temps de contact à 60 mn. Le pH du milieu réactionnel est ajusté aux valeurs désirées par addition de HCl ou NH_4OH selon le cas. Les résultats se présentent comme suit :

Tableau 12: Adsorption du bore (5 mgL^{-1}) sur charbon actif à pH variable.

pH	ADSORPTION (%)
2,09	18,41
3,05	27,08
4,00	34,02
5,01	36,10
6,37	37,88
7,59	39,58
8,16	43,05
9,03	45,13
10,88	38,88

Tableau 13: Adsorption du bore (10 mgL^{-1}) sur charbon actif à pH variable.

pH	ADSORPTION (%)
2,17	17,36
2,7	19,79
3,05	22,21
4,05	25,34
5,52	26,73
7,01	28,12
8,73	30,20
9,24	34,01
10,42	30,55
11,42	28,46

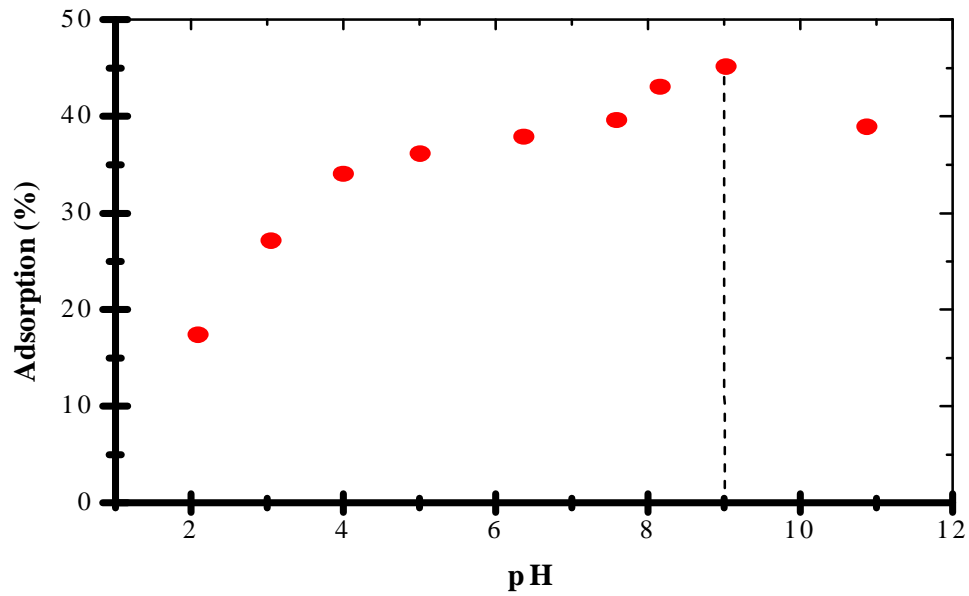


Figure 23 : adsorption du bore (5mgL^{-1}) sur le charbon actif en fonction du pH.

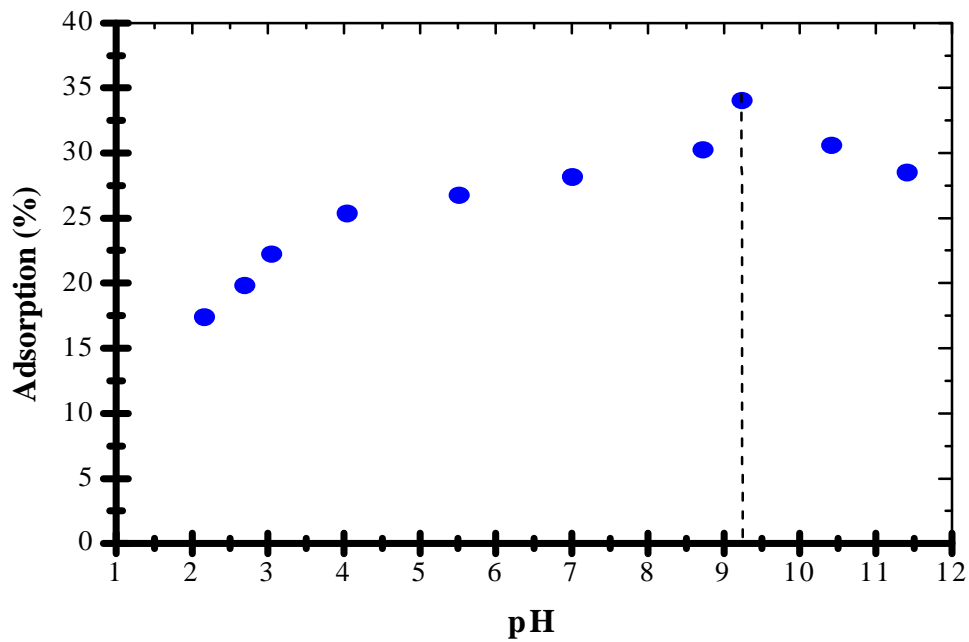


Figure 24 : adsorption du bore (10mgL^{-1}) sur le charbon actif en fonction du pH.

Tableau 14 : Adsorption du bore (5mgL^{-1}) sur alumine en fonction du pH.

pH	ADSORPTION (%)
1,96	12,44
3,03	19,39
4,07	25,64
5,04	30,49
7,30	31,18
8,5	22,85
9,03	21,47
10,00	14,53

Tableau 15: Adsorption du bore (10mgL^{-1}) sur alumine en fonction du pH.

pH	ADSORPTION (%)
2,4	16,31
3,46	18,04
4,45	21,16
6,05	22,49
7,14	22,55
8,01	21,86
9,01	15,96
9,66	15,27
10,01	13,53
10,98	11,10

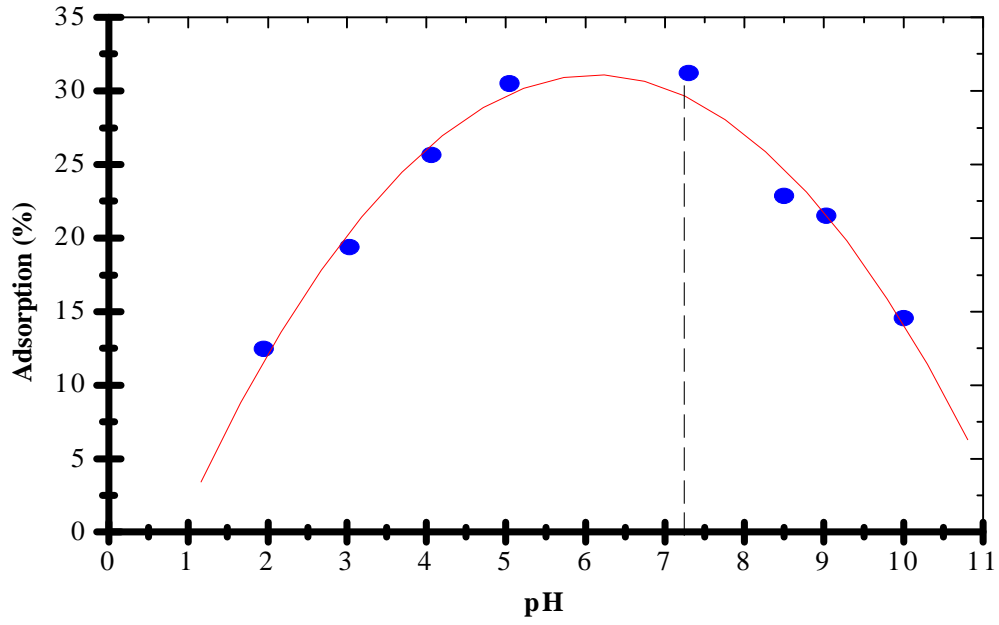


Figure 25: Adsorption du bore (5mgL^{-1}) sur l'alumine en fonction du pH

Fi

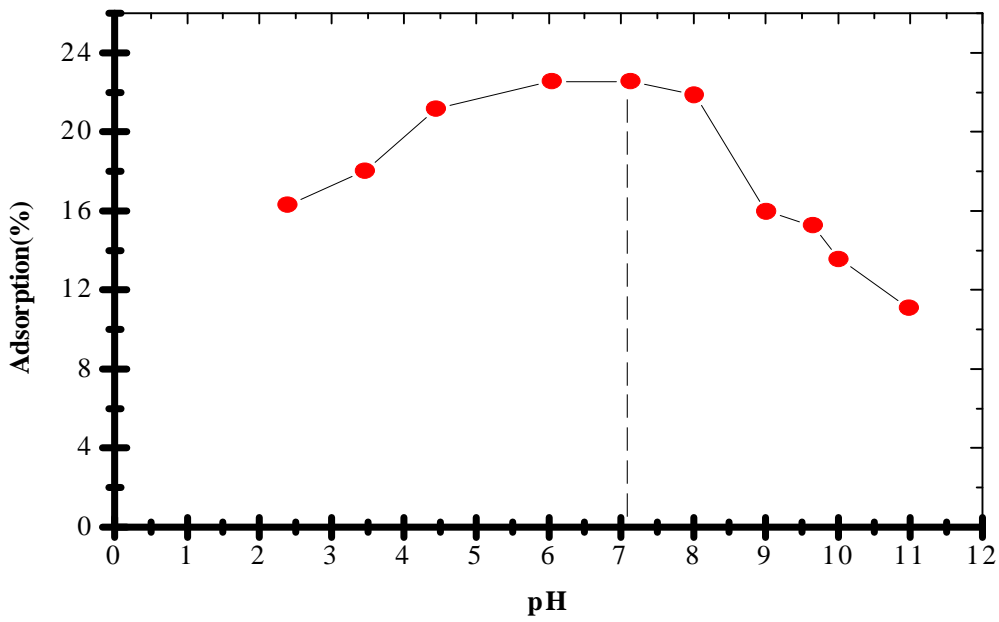


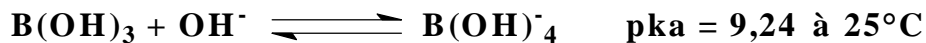
Figure 26: Adsorption du bore (10mgL^{-1}) sur l'alumine en fonction du pH

Fi

3.2.5.1. Discussion des résultats concernant l'effet de la variation du pH

La chimie de l'adsorption du bore est en même temps variée et complexe. Ainsi, selon D. Peak, 2003 [73], en plus de multiples complexes de surface dits de sphère interne (trigonaux et tétraédriques), on observe la formation de complexes de sphère externe d'acide borique. La géométrie des complexes de sphère interne de bore peut être différente de celle des espèces en solution. Une approche mécanistique de la réaction d'adsorption conduit à expliquer ce fait par la réaction de l'acide borique donnant formation à un complexe de sphère externe intermédiaire qui réagit avec les groupements fonctionnels de la surface de l'adsorbant pour donner un complexe de sphère interne trigonal ou tétraédrique. Ainsi l'espèce borate (elle-même tétraédrique) n'est pas nécessaire à la formation de complexes de sphère interne tétraédriques.

L'acide borique $B(OH)_3$ et son anion borate $B(OH)_4^-$ ont en solution une chimie différente de celle des autres oxyanions. L'addition d'un groupe hydroxyle à la molécule plane trigonale d'acide borique donne l'anion borate tétraédrique. Le pKa de cette réaction est de 9,24 [75].



Nos essais ont montré, en accord avec nombre d'autres études, que l'adsorption du bore est fonction du pH. Pour la compréhension du phénomène il est utile de prendre en considération la distribution des espèces H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$ en fonction du pH et de la salinité (voir la figure 1 page 8). Signalons ici que les valeurs prises en compte pour l'élaboration des courbes de cette figure ont été calculées sur la base des valeurs de pKa de l'acide borique publiées et obtenues par interpolation : pKa=9,24 à 0‰ ; pKa=8,93 à 10 ‰ et 8,60 à 40‰.

Nos résultats montrent que les pH optimaux pour la fixation du bore dans des conditions opératoires spécifiées dépendent de la nature de l'adsorbant et de la concentration initiale en bore.

Les déplacements ou « shifts » du pH optimal ont également été observés par Sims et bingham [76]. Ces auteurs rapportent que le pH optimal de rétention du bore par les sols est de 8 à 9 pour ceux de type hydroxyde de fer et de 7 pour ceux de type hydroxyde d'aluminium. Ils suggèrent que ce décalage de pH optimal est dû au type de composé hydroxyle métallique superficiel. Malgré tout cette hypothèse n'a pas été formellement établie.

Nos essais montrent en outre que l'adsorption maximale du bore a lieu à des pH de 7,3 pour l'alumine et de 9 pour le charbon actif. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux de la littérature. Par exemple la fixation maximale du bore par les résines échangeuses d'ions a lieu pour des pH compris entre 7,5 et 9 [77,78]. De même la rétention maximale du bore par la cellulose (coton) a lieu à des pH proches de 7 [79], et à des pH compris entre 9,5 et 10,5 pour le MgO [44],

Concernant les argiles [80] les pH optimaux d'adsorption du bore sont de 7,5-8,5 pour la goethite, 6- 8 pour la gibbsite, 8 -8,5 pour la kaolinite et 9-10 pour la montmorillonite. Hingston et al. [81] pensent que l'adsorption de H_3BO_3 non dissocié est peu probable à cause de la compétition directe de l'eau de la solution. D'après ces auteurs l'adsorption de telles molécules non dissociées doit s'accompagner de la déprotonation de la surface adsorbante. Le proton résultant réagirait ensuite avec les hydroxyles superficiels pour former une molécule d'eau qui est déplacée par l'anion. De ce fait l'adsorption maximale de l'anion a lieu aux alentours du pKa de l'acide (9,2). Ce fait est en bon accord avec les résultats de nos essais concernant le charbon actif.

Il a été suggéré que le bore en solution aqueuse pouvait non seulement être adsorbable sous forme d'ions borates mais aussi sous forme d'acide borique [76,82]. Notre étude permet de conclure au même phénomène. Par exemple, on voit clairement que l'alumine adsorbe le bore a un pH optimal de 7,3 ($C_0=5 \text{ mgL}^{-1}$) alors que dans ces conditions la forme H_3BO_3 est prédominante (comme le montre la fig.1). Le charbon actif montre une adsorption maximale à pH 9 ($C_0=5 \text{ mgL}^{-1}$); a un tel pH les deux espèces sont également présentes dans la solution et subissent une adsorption compétitive.

Ces résultats montrent d'autre part que l'alumine, du fait de la basicité de sa surface, possède une affinité particulière pour H_3BO_3 non dissocié supérieure à son affinité pour $B(OH)_4^-$ alors que le charbon actif semble adsorber les deux espèces sans discernement.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption du bore n'est pas uniquement reliée à sa spéciation mais aussi et surtout au nombre de sites actifs qui est fortement dépendant du pH, de la concentration de la solution et des propriétés superficielles du matériau adsorbant considéré. Les impuretés contenues dans le matériau, même à des teneurs insignifiantes, peuvent jouer un rôle inhibiteur non négligeable.

3.3. ADSORPTION SUR ALUMINES MODIFIEES

3.3.1. Problématique

De nombreuses relations qualitatives, reliant la vitesse des réactions à la force acide des catalyseurs, ont été obtenues en catalyse hétérogène. Les relations d'un tel type permettent de préciser les mécanismes réactionnels et parfois d'améliorer les performances des catalyseurs en modifiant leurs propriétés acido-basiques par ajouts anioniques ou cationiques.

Le phosphore entrant de plus en plus fréquemment dans la formulation de divers catalyseurs, nous avons, en plus de l'étude concernant ses effets, choisi de tester un ajout cationique : le sodium. Cet

élément est souvent présent dans les alumines commerciales du fait même de leur procédé de fabrication.

Les modifications apportées par les ajouts de phosphore et de sodium aux propriétés superficielles de l'alumine sont relativement bien connues. Des études par FT-IR ont ainsi montré que :

Concernant l'ajout de sodium [83]:

- Il diminue le pouvoir donneur de protons des hydroxyles aluminiques.
- Il diminue l'acidité de Lewis des sites légèrement acides.
- Il diminue et tend à annuler la forte acidité de l'alumine.
- Il crée un nouveau type d'hydroxyle à la surface de l'alumine.

Concernant l'ajout de phosphore:

- Il crée un nouveau type d'hydroxyle superficiel [84].
- Il provoque le blocage des sites tétraédriques de l'alumine [85].
- Il tend à augmenter légèrement l'acidité de surface du support [84].

3.3.2. Imprégnations

Les modifications ont été réalisées par imprégnation statique des supports. Une masse précise d'adsorbant est imprégnée par un volume convenable de solution contenant l'ion choisi. L'ensemble est maintenu en contact statique à température ambiante pendant 24h. Cette opération est suivie par un séchage en rotavapeur à 60°C et sous vide restreint. Le séchage final et la maturation ont lieu à l'étuve (110°C) pendant 24h. Les solutions mères ayant servies aux imprégnations sont :

- Solution mère de phosphore : H_3PO_4 .
- Solution mère de sodium : NaOH .
- Solution mère de (phosphore + sodium) : Na_2HPO_4 .

3.3.3. Résultats

Des essais d'adsorption du bore ont été réalisés sur alumines modifiées selon le protocole habituel :

- Concentration initiale en bore : 10 mgL^{-1}
- Masse d'adsorbant : 1g
- Temps de contact : une heure.

Les résultats se présentent comme suit :

Tableau 16: Adsorption du bore sur alumines modifiées.

	<u>ALUMINE</u>	<u>ALUMINE</u> 2%-Na	<u>ALUMINE</u> 2%-P	<u>ALUMINE</u> 2%-P- Na
<u>ADSORPTION</u> (%)	21,97	14,22	1,38	4,51

Il ressort des résultats reportés sur le tableau 15 que, quelque soit l'ajout considéré l'adsorption de bore sur alumine est inhibée ou même totalement empêchée dans le cas du phosphore et ce malgré la présence d'hydroxyles superficiels. Cela voudrait dire que l'adsorption n'impliquerait pas (uniquement) les OH de surface de l'alumine et ce en contradiction avec C. Su [72]. D'autre part, que l'acidité superficielle augmente (cas de l'ajout de phosphore) ou diminue (cas du sodium) ne semble pas être le paramètre déterminant dans la fixation du bore.

Il a été reporté que le phosphore bloque de façon préférentielle les sites tétraédriques de l'alumine [85]. Ce fait est à corréliser avec l'empêchement quasi-total de la fixation du bore sur l'alumine phosphatée. Il est tentant, mais prématuré, d'affirmer que les sites actifs impliquant l'adsorption du bore par l'alumine sont justement ces sites tétraédriques occupés par le phosphore. Cette conclusion serait en contradiction avec l'idée, par ailleurs communément répandue, qui suppose l'implication directe des hydroxyles dans le processus d'adsorption. Des travaux complémentaires, spécialement par spectroscopie I.R., nous semblent indispensables avant toutes conclusions.

3.3.4. Spectroscopie infrarouge

L'un des apports principaux de la spectroscopie infrarouge à la caractérisation des matériaux adsorbants est la mise en évidence des espèces adsorbées. Cette technique peut aussi être utile dans l'étude de l'acido- basicité de surface par l'usage de molécules sondes spécifiques.

Dans cette étude nous nous proposons d'examiner les différentes adsorptions ayant lieu sur nos supports avant et après modification et adsorption du bore. Les spectres I. R. des différents échantillons, les résultats et les attributions des bandes sont présentes ci-dessous.

Dans tous les échantillons étudiés apparaissent un massif vers 3500 cm^{-1} et une bande vers 1640 cm^{-1} attestant de la présence d'eau physisorbée (liaison hydrogène) à la surface de nos matériaux. Il apparaît en plus, sur les échantillons ne contenant pas de bore, deux bandes caractéristiques des espèces hydrogènocarbonates (1440 et 1396 cm^{-1}). Ces espèces seraient dues à l'adsorption du gaz carbonique (CO_2) atmosphérique lors du séchage. En fait elles résulteraient de la réaction du gaz carbonique avec les hydroxyles superficiels basiques de l'alumine [87]. La disparition des bandes incriminées des spectres des échantillons contenant du bore suggère que la formation d'espèces borates adsorbées, désorbe totalement ou partiellement les hydrogènocarbonates et empêchent leur formation ultérieure. Ces observations sont en bon accord avec celles de Duarte de Farias et al. [88].

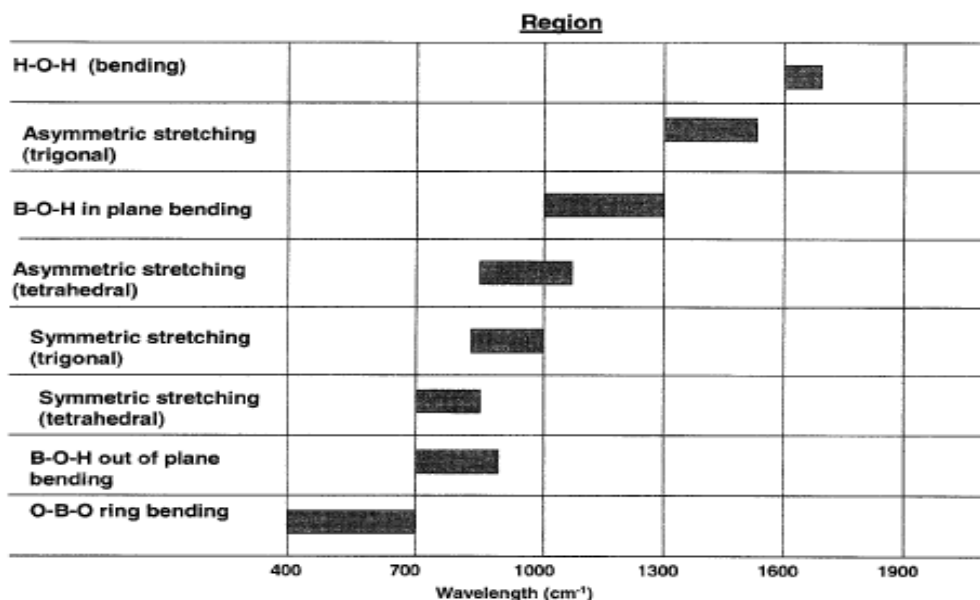


Figure27: Attribution des différentes absorptions apparaissant dans la région $400\text{-}1900\text{cm}^{-1}$

D'après S. D. Ross [89].

Il est remarquable que la seule modification indiscutable qu'on observe dans nos spectres concerne la bande apparaissant (et disparaissant) vers 1000 cm^{-1} (1005 cm^{-1} pour P- Na et 995 cm^{-1} pour P- B).

L'origine et le comportement de cette bande sont difficiles à préciser de façon formelle. En effet dans cette région du spectre plusieurs absorptions peuvent être impliquées et les bandes correspondantes se recouvrent ou se chevauchent. Il apparaît cependant que cette bande soit directement reliée à la présence de phosphore associé au sodium ou au bore. Nous pensons qu'elle pourrait caractériser la vibration δ OH (bending) des hydroxyles OH liés à des entités [P- Na] ou [P- B] dont la structure reste à établir. Ce fait devrait toutefois être confirmé par une étude complémentaire (échange isotopique par exemple).

Quand aux espèces borates superficielles, on devrait au moins mettre en évidence celles de type trigonal (bande vers 1400 cm^{-1}) [73]; L'absorption caractérisant le type tétraédrique (vers 1000 cm^{-1}) [73] nous est inaccessible du fait des fortes absorptions ν Al-----OH ou ν P---OH dans cette région du spectre. De plus, les faibles teneurs en bore, en deçà de la limite de détection, rendent impossible toute observation utile.

Tableau 17-a- : Principales bandes d'absorption I. R. observées.

cm^{-1}	Al_2O_3	Al_2O_3 Na	Al_2O_3 P	Al_2O_3 Na-P	Al_2O_3 +B	Al_2O_3 Na+B	Al_2O_3 P+B	Al_2O_3 Na-P+B
3500	X	X	X	X	X	X	X	X
1650	X	X	X	X	X	X	X	X
1440	X	X	X	X	—	—	—	—
1396	X	X	—	X	—	X	—	—
1100	—	—	X	X	—	—	X	X
1000	—	—	—	X	—	—	X	—

Tableau 17-b- : Attribution des principales bandes d'absorption I. R.

3500 cm^{-1}	H ₂ O physisorbée
1650 cm^{-1}	H ₂ O physisorbée
1440 cm^{-1}	Hydrogènocarbonates
1396 cm^{-1}	Hydrogènocarbonates
1100 cm^{-1}	ν P--- OH
1000 cm^{-1}	δ OH [P-Na]---- O----H ou δ OH [P-B]-----O----H

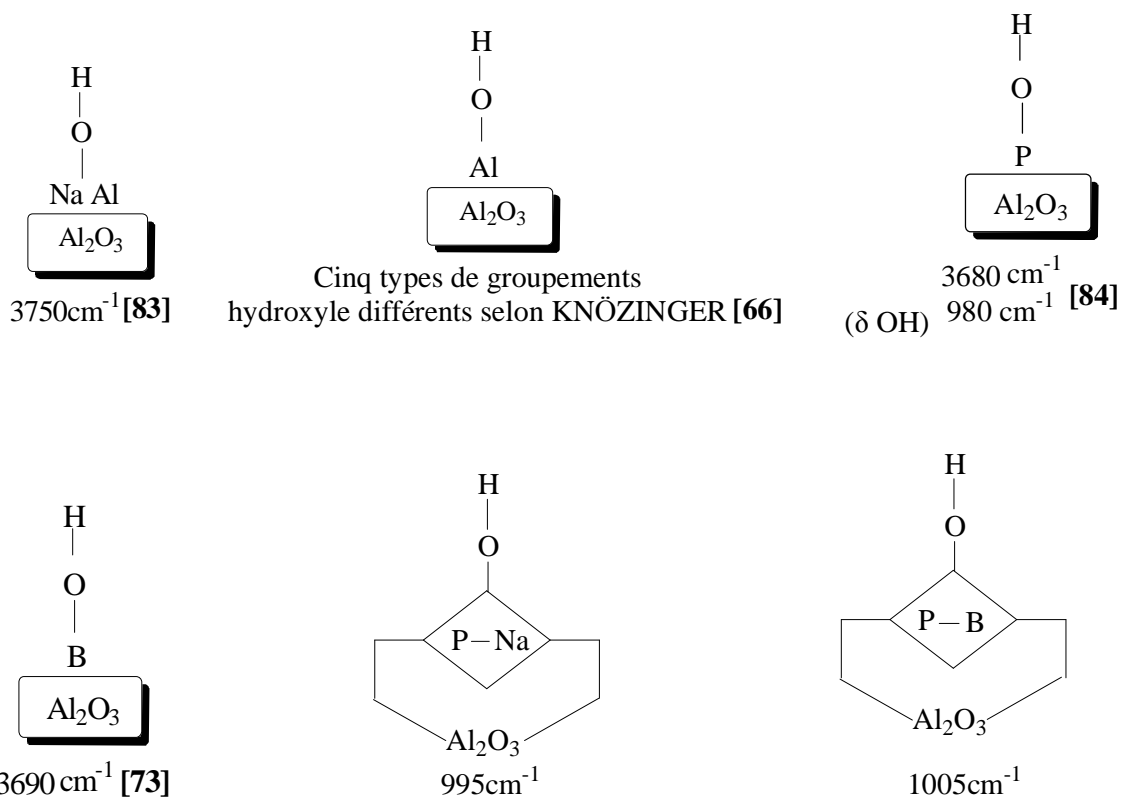


Figure 28 : Différents types d'hydroxyles superficiels sur alumine et sur aluminés modifiés.

CONCLUSION GENERALE

Les eaux de surface sont souvent contaminées par le bore d'origine principalement géogène mais aussi anthropogénique, et sont appelées à l'être plus dans l'avenir. La pollution et les rejets toxiques dans l'environnement suivent généralement et malheureusement le progrès industriel.

La toxicité du bore, même aux faibles doses a entraîné dans de nombreux pays la mise en place de réglementations strictes en ce qui concerne l'eau de boisson et même les eaux d'irrigation. Consécutivement à ces mesures, de nouveaux moyens de traitements, facilement applicables et transposables sur le terrain doivent être développés. Ces méthodes d'élimination doivent tenir compte de la spéciation du bore et de la composition en ions majeurs des systèmes étudiés.

Il existe de nombreuses techniques de remédiation des milieux pollués. Concernant les eaux, différentes méthodes développées sont prometteuses mais sont souvent restrictives ou demandent trop d'investissements.

L'objet de la présente étude est relatif à l'adsorption du bore sur le charbon actif et l'alumine. Les performances des deux supports ont été comparées. L'influence de différents paramètres opératoires a permis de conclure quant au comportement de ces matériaux :

§ Le charbon actif fixe plus de bore que l'alumine et ce pratiquement quelque soient les conditions opératoires. Ce fait est à relier à la plus grande surface spécifique de ce matériau (950 m²/g contre 150 m²/g).

§ Les pH optimaux de fixation du bore sur les deux matrices ont été déterminés. Ils sont respectivement de 7,3 pour l'alumine et de 9 pour le charbon actif. Ces valeurs en accord avec celles de la littérature correspondent grosso modo aux points isoélectriques des deux matériaux.

§ La cinétique d'adsorption est relativement rapide pour les deux matériaux, puisque le temps d'équilibre de fixation a été fixé à 60 mn pour des concentrations en bore relativement élevées.

§ Les isothermes d'adsorption du bore sur les deux matériaux sont du type de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich ; cela laisse préjuger à une adsorption multicouche. La formation de complexes de sphère externe est privilégiée.

§ Les modifications par le phosphore et le sodium (et leur association) n'ont pas permis d'améliorer les capacités d'adsorption de l'alumine. L'étude infrarouge nous a néanmoins permis de

mettre en évidence un nouveau type d'hydroxyle caractérisé par sa vibration δ OH vers 1000cm^{-1} .
Ce fait nous laisse présumer de la formation d'entités superficielles inédites
[P-Na] – OH et [P-B] – OH.

Ainsi ce travail se veut une contribution à une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption du bore dans les eaux. Il est prévu d'élargir cette étude au sein du laboratoire « Pollution et Traitement des Eaux » par le biais de recherches portant entre autres sur les thèmes suivants :

- § Etude d'autres adsorbants purs et modifiés.
- § Etude d'eaux artificielles de signature chimique différente.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. R. C. Erd: "*Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*", Longman, New York, (1980), vol.5, Part A, section A1, p.7.
- [2]. M. S. Celik, M. Hancer, J. D. Miller, *Journal of colloid and interface science*, (2002), 256, 121.
- [3]. I. M. Kolthoff, P. J. Elving, "*Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*", Part II, John Wiley & Sons, New York, (1978), vol.10.
- [4]. C. Neal, K. K. Fox, M. L. Harrow, M. Neal, *The science of the total environment*, (1998), 210, 41.
- [5]. A. J. Wyness, R. H. Parkman, C. Neal, *The science of the total environment*, (2003), 314, 255.
- [6]. "*Boron Mineral Commodity Summaries 1994*", Bureau of Mines, U. S. Department of interior, Washington, DC, (1994).
- [7]. P.W. Harben, "*Borates: the industrial Minerals Handybook*", 2nd ed., Metal Bulletin PLC, London, (1995).
- [8]. M. Col, C. Col, *Food and chemical toxicology*, (2003), 41, 1417.
- [9]. W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Fifth ed., (1985), Vol. A4.
- [10]. H. Wahl, "*Eléments de Chimie Minérale*", Masson et C^{ie} éditeurs. Paris, (1973).
- [11]. G. R. Bradford; *Boron: "Diagnostic criteria for plants and soils"*. H. D. Chapman (dir, de publ.). "*Division of Agricultural Science*", University of California, (1966), 20, 33.
- [12]. U. C. Gupta, Y. W. Jame, C. A. Campbell, A. J. Leyshon and W. Nicholaichuk, *J. Soil Sci.*, (1985), 65, 381.
- [13]. A. Waggott, *Water Res.*, (1969), 3, 749.
- [14]. W. W. Choi and K.Y. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, (1979), 13, 189.
- [15]. VOGEL'S, "*Textbook of Quantitative Chemical Analysis*", Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, Fifth ed., (1991).
- [16]. C. S. Scofield and L.V. Wilcox, "*boron in irrigation water*", Tech. Bull. No. 264, US Department of Agriculture, (1931).
- [17]. D. Adriano, A. page, *J. Enviro. Qual.*, (1980), 9, 333.
- [18]. R. Hebblethwaite, P. Emberson, *Landscape Des.*, (1993), 10, 31.

- [19]. Anonyme, *J. Am. Coll. Toxicol.*, (1983), 2, 87.
- [20]. N. Nadav, *Desalination*, (1999), 124, 131.
- [21]. E. Siegel, S. Wason, *Pediatr. Clin. North. Am.*, (1986), 33, 363.
- [22]. R. L. Dixon., I. P. Lee and R. J. Sherins, *Environ. Health Perspect*, (1976), 13, 59.
- [25]. "Weed Science Society of America". Herbicide handbook, 5^e edition. Champaign, (1983).
- [26]. E. J. Underwood, "Trace elements in human and animal nutrition". Academic Press, New York, (1977).
- [23]. W. H. Benson, W. J. Berge , H. W. Durough, *Environ. Toxicol. Chem.*, (1984), 3, 209.
- [24]. E. I. Hamilton, M. J. Minski, J. J. Cleary, *The science of the total environment*, (1972), 1 , 341.
- [27]. Directiva 98/83/CE del consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, Diario oficial de las comunidades europeas.
- [28]. WHO, *Guidelines for drinking water quality*, 3rd ed, vol. 2, Geneva, (1998).
- [29]. B.F. Senkal, N. Bicak, *Reactive & Functional Polymers*, (2003), 55, 27.
- [30]. O. P. Ferreira, S. G. Moraes, N. Durán, L. Cornejo, O. L. Alves , *Chemosphere*, (2006), 62, 80.
- [31]. O. Okay, H. Guclu, E. Soner, T. Balkas, *Water Res.*, (1985), 19, 857.
- [32]. A. T. Pilipenko, V. D. Grebenyuk and L. A. Mel'nick, *Khimiya Tekhnologuiya Vody* (1990), 12, 195.
- [33]. M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, A. Campen, *Desalination*, (2007), 205, 192.
- [34]. M. F. Prats, Chillon-Arias, M. Rodriguez-Pastor, *Desalination*, (2000), 128, 269.
- [35]. M. R. Pastor, A. F. Ruiz, M. F. Chillon, D. P. Rico, *Desalination*, (2001), 140, 145.
- [36]. L. Melnik, O. Vysotskaja, B. Komilovich, *Desalination*, (1999), 124,125.
- [37]. U. Beker, A. Cergel, O. Recepoglu, *Energy Source*, (1996), 18, 645.
- [38]. A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M.T. Yilmaz and M. M. Kocakerim, *J. Hazard. Mater.*, (2005), 117, 221.
- [39]. N. Öztürk, D. Kavak, *Fresenius Environ. Bull.* (2003), 12, 450.
- [40]. Memotec 2 (2002), *L'élimination du bore de l'eau potable*, GLS, 69446 Lyon cedex 03.
- [41]. Ö. Kaftan, M. Açikel, and al, *Analytical Chimica Acta*, (2005), 547, 31.

- [42]. S. Sahin, *Desalination*, (2002), 143, 35.
- [43]. B. F. Senkal, N. Bicak, *Reactive & Functional Polymers*, (2003), 55, 27.
- [44]. M. del Mar de la Fuente Garcia-Soto, E. Muñoz Camacho, *Separation and Purification Technology*, (2006), 48, 36.
- [45]. "Gestion des eaux usées urbaines et industrielles" traduit de l'américain par L.Vandevenne, Lavoisier, Paris, (1982).
- [46]. L. Robert, "adsorption", Techniques de l'ingénieur, vol. J 2-1, (1996).
- [47]. Dégremont, "Mémento Technique de L'eau", Tome 2, 9^{ème} Edition, (1989). p.221.
- [48]. M. Mahramanlioğlu, I. Kızılcıklı and I.O. Biçer, *J. Flour. Chem.*, (2002), 115, 41.
- [49]. T.S. Singh, K. K. Pant, *Sep. Purif. Technol.* (2004), 36, 139.
- [50]. Y. Seki, K. Yurdakoc, *J. Colloid Interface Sci.*, (2005), 287, 1.
- [51]. Werner Stumm, "Aquatic Surface Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, (1987)
- [52]. A. Zelewsky, J. M. Bemtgen, *Inorg. Chem.*, (1982), 21, 1771.
- [53]. A. V. Kiselv, *Discuss. Faradady Soc.*, (1971), 52, 14.
- [54]. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, (1965), 69, 220.
- [55]. H. Kakami and S. yoshida, *J. Chem. Soc. Faradady Trans.*, (1985), 81, 1117.
- [56]. R. Desjardins, "Le traitement des eaux", 2eme édition, Edition de l'école polytechnique de montréal, (1988).
- [57]. Elena Fernandez Ibañez, Thèse de doctorat, Granada, (2002).
- [58]. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.*, (1985), 57, 603.
- [59]. R.C. Bansal, J.B. Donnet, H.F. Stoeckli., *Active Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1988).
- [60]. B. R. Puri. "Chemistry and Physics of Carbon", Edited by L. Philip. Walker Jr., vol.6,
- [61]. C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. *Carbon 30*, (1992), 5, 797.
- [62]. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. *Carbon 30*, 37 (1999), 1215.
- [63]. Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla. *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances*; Marcel Dekker, Inc.; New York, (2000), 27, 227.

- [64]. Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff, " Chimie Industrielle", 2eme édition, Dunod, paris (2002).
- [65]. G. Mahuzier, M. Hamon, " *Abrégé de chimie analytique*" Tome 2, Méthodes de séparation, 2^e édition, New York, (1986).
- [66]. H. Közinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1978), 17, 31.
- [67]. J. Rodier, "*l'analyse de l'eau*" 6^{ème} édition, Bordas, Paris, (1978).
- [68]. A.F. Greenberg, R.R. Trussell and L.S. Clesceri, "*standard methods for the examination of water and wastewater*" 16^{ème} édition. American Puplic Health Association. Washington, DC, (1985).
- [69]. W. Fresenius, K.E. Quentin et W. Schneider " *water analysis: a practical guide to physico chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance*". Springer-verlag, berlin, (1988).
- [70]. K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Wiley, (1986).
- [71]. C. Su. , D. L Suarez, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (1997), 61, 69.
- [72]. Y. Seki, S. Seyhan, M. Yurdakoc, *Journal of Hazardous Materials*, (2006), 138, 60.
- [73]. D. Peak, G. W. Luther , D.L. Sparks, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, (2003), 67, 2551.
- [74]. R. Liu, W. Ma, C. y Jia, L. Wang, H. Y. Li "*Desalination*", (2007), 207, 257.
- [75]. D. F. Shriver, P. Atkins, and C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman (1994).
- [76]. J. R. Sims, F.T. Bingham, *Soil Sci.Soc. Am.Proc.*, (1968), 32, 369.
- [77]. A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M.T. Yilmaz, M. M. Kocakerim, *J. Hazard. Mater.* (2005), 117, 221.
- [78]. U. Beker, A. Cergel, O. Recepoglu, *Energy Source*, (1996), 18, 645.
- [79]. R. Liu, W. Ma, C-ying Jia, Lu Wang, H-Yan Li. Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose, *Research Centre of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization*, Department of Chemistry, University of Technology, Dalian 610023, P.R. China.

- [80]. S. Goldberg, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), 285, 509.
- [81]. F.J. Hingston, A. M. Posner, J.P. Quirk, *Soil Sci.*, (1972), 23 , 177.
- [82]. Bingham, F.T., Page, A.L. Soil, *Sci. Soc. Am. Proc.*, (1971), 35, 892.
- [83]. A. Mennour, Thèse de doctorat, université de Caen, (1987).
- [84]. A. Mennour, C. Ecolivet, D. Cornet, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, L. Mariette , P. Engelhard, *Materials Chemistry and Physics*, (1988), 19 , 301.
- [85]. C. Su, D. L. Suarez, *Environ. Sci. Technol.*, (1995), 29, 302.
- [85]. A. Morales, M. M. Ramirez de Agudelo , *Appl. Catal.*, (1986), 23 ,23.
- [86]: P. R. S. Medeiros, L.G.J. Appel. *Catal. A*, (2002), 231, 125.
- [87] : M. Duarte de Farias, A. M. Lavogade Esteves, F. Ziarelli, S. Caldarelli, M. A. Fraga, L. G. Appel, *Applied Surface Science*, (2004), 227, 132.
- [88]: S. D. Ross, *Mineralogical Society*, London, (1974), 205.

ANNEXEX 01

PROTOCOLE DE DOSAGE DE BORE UV.Vis

Principe

En milieu acide, le bore forme avec la curcumine un complexe permettant une mesure par spectrométrie.

Réactifs

§ solution tampon :

acétate d'ammonium..... 250g
acide acétique 300mL
eau distilléeq.s.p. 1000mL

§ réactif acide:

acide acétique 50mL
acide sulfurique50mL

Mélanger avec précaution

§ solution de curcumine

curcumine0,125g
acide acétique100mL

§ solution étalon de bore à 40mgL^{-1}

acide borique.....0,229g
eau distilléeq.s.p 1000mL

Etablissement la courbe d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées en polyéthylène effectuer les dilutions suivantes :

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Solution étalon de bore à 40mgL^{-1}	0	1	2,5	5	10
Eau distillée (mL)	100	99	97,5	95	90
Correspondance en milligrammes de bore par litre....	0	0.4	1	2	4

Introduire dans une série de béchers en polyéthylène 0.2mL de chaque dilution. Ajouter 3ml de solution de curcumine et 3mL de réactif acide. Mélanger. Laisser reposer 45mn. Ajouter 15mL de solution tampon. Après 30 minutes de repos, effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 555nm. Tracer la courbe d'étalonnage.

La représentation graphique de la variation de l'absorbance en fonction de la variation de la concentration donne une droite.

Tableau 18 : Exemple de valeurs utilisé pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

N° ÉTALON	CONCENTRATION (mgL^{-1})	ABSORBANCE
1	0,4	0,048
2	0,8	0,095
3	1	0,128
4	2	0,239
5	3	0,365
6	4	0,465

Analyse par spectroscopie UV.Visible

Mode opératoire

Dans un bécher en polyéthylène, introduire 0,2mLd'eau à analyser, puis poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Effectuer la lecture au spectromètre à 555nm en tenant compte de la valeur lue pour le témoin.

Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 0,2mL, la courbe donne directement la teneur en bore exprimée en milligrammes par litre d'eau.

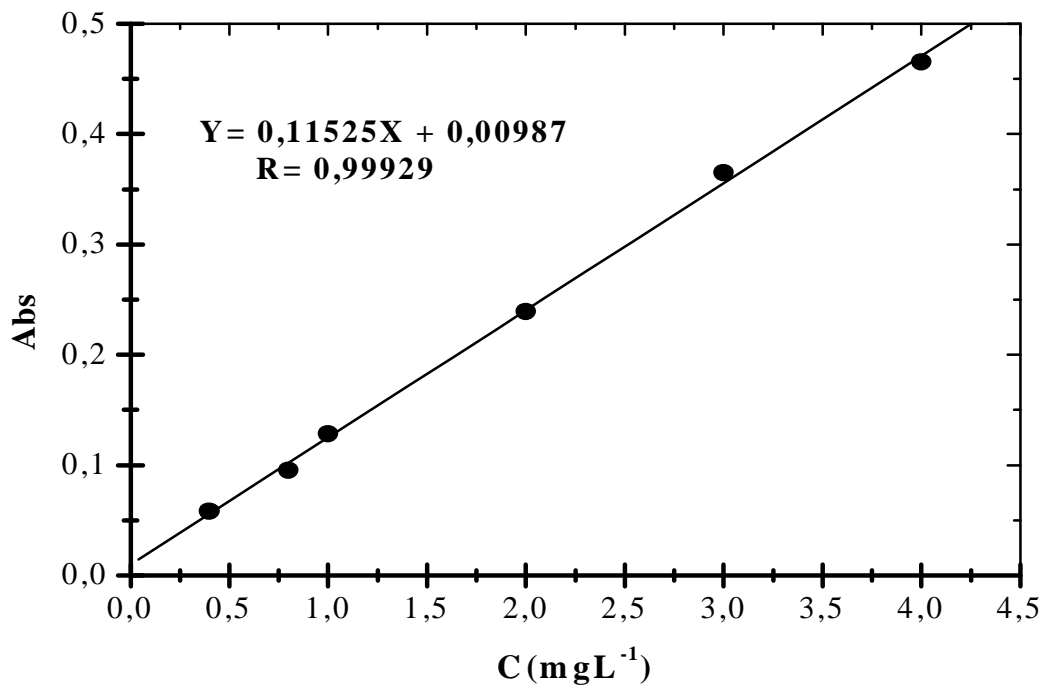


figure 30 : Courbe d'étalonnage

ANNEXEX 02

UV-1650PC

UV-1650PC Hardware Specifications

Wavelength range	190,0 to 1100,0nm
Spectral bandwidth	2nm
Wavelength display	Readable to 0,1nm
Wavelength setting	0,1nm increments (1nm increments for wavelength slewing)
Wavelength accuracy	$\pm 0,5\text{nm}$ (Automatic wavelength correction)
Wavelength reproducibility	$\pm 0,1\text{nm}$
Wavelength slew rate	About 6000 nm/ min.
Wavelength scanning speed	About 3200 nm/ min. to about 160nm/min.
Data bunching interval	Automatic selection of 2,0-1,0- 0,5- 0,2- 0,1nm
Lamp interchange wavelength	295,0~364,0nm (340,8nm)
Stray light	Less than 0,05% (at 220,0 nm and 340,0 nm)
Photometric system	Double-beam optics
Photometric range	Absorbance : -0,5~3,999Abs. Transmittance: 0,0~300%
Photometric accuracy	$\pm 0,004\text{Abs.}$ at 1,0 Abs. (Tested with NIST 930D filter) $\pm 0,002\text{Abs.}$ at 0,5Abs.
Photometric reproducibility	$\pm 0,002\text{Abs.}$ at 1,0Abs.

	± 0,002Abs. at 0,5Abs.
Baseline stability	Less than ± 0,001 Abs. /hour
Baseline flatness	± 0,002Abs.
Baseline correction	Automatic with computer memory, in two stages of coarse and fine
Light source	50W halogen lamp (2,000 hrs life) and deuterium lamp
Monochromator	Aberration corrected concave blazed holographic grating
Detector	Silicon photodiode
Sample compartment	Inner dimensions: W ^{110.0} X D ^{230.0} X H ^{105.0} mm (partly 105mm deep) Distance between light beams: 100.0nm Installation: Fixed with 2 screws Beam size: 10 X 1mm
Interface ports	RS-232C port f
Power requirements	100, 120, 220, 240VAC, 50/60 Hz, 160VA.
Ambient requirements	Temperature: 15~35 °C Humidity: 45~80 %
Dimensions and weight	W ⁵⁵⁰ X D ⁴⁷⁰ X H ²⁰⁰ mm, 18kg

SUMMARY

Boron is a micronutrient for plants, animals and humans but at elevated doses, it becomes toxic. Many countries put in place a strict regulation especially with regard to drinking waters and even of irrigation waters. Several treatment methods of boron contaminated sewages have been applied throughout the world. These methods are often of insufficient output or elevated cost.

In this study, γ -alumina and active coal can be used as adsorbents for boron sorption [H_3BO_3 or/and $\text{B}(\text{OH})_4^-$] from aqueous media. It was found that 60 mn is enough for the equilibrium state in adsorption studies. Boron removal was found dependent of the adsorbent dose, pH, contact time and initial boron concentrations. From the factorial experimental design, the optimum conditions for the best adsorption results of 5 mg L^{-1} of boron were pH=9 and pH=7,3 for active coal and alumina respectively. At these experimental conditions and for a 60 mn contact time boron sorption percentage was 45% for active coal and 31% for alumina. Adsorption isotherms were performed for initial B concentrations ranging from 2 mgL^{-1} to 100 mgL^{-1} . Linearized Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms are indicating physical adsorption for both adsorbents. Therefore, the adsorption capacity of active coal is much higher than that of alumina. This work shows that active coal could be used as adsorbent for the treatment of natural waters containing boron or to participate in one of the stage of treatment process.

Na^+ and PO_4^{3-} alumina modification didn't improve its performances but it is noted, by FTIR- spectroscopy, the creation of a new vibration around 1000 cm^{-1} attributed to [P-B] – O–H or [P–Na] – O –H hydroxyl groups. This hydroxyl, by its δ -OH characterized, would be bound to the new superficial [P– Na] -- Alumina and [P– B] --Alumina entities.

Key words: Boron, Adsorption, γ -Alumina, Active coal, FTIR.

RÉSUMÉ

Le bore est un micronutriment pour les plantes, les animaux et les êtres humains mais à doses élevées, il devient toxique. Beaucoup de pays ont mis en place une réglementation stricte quant à l'eau potable et même pour les eaux d'irrigation. Plusieurs méthodes de traitement des eaux contaminées par le bore ont été appliquées un peu partout dans le monde. Ces méthodes sont souvent de rendement insuffisant et/ou de coût élevé.

Dans cette étude, une alumine et un charbon actif ont été testés comme matériaux d'adsorption du bore en solution aqueuse [H_3BO_3 ou $\text{B}(\text{OH})_4^-$]. Les résultats montrent que, dans les essais d'adsorption, en une heure de temps l'état d'équilibre est atteint. Le taux de rétention de bore a été trouvé dépendant de la quantité d'adsorbant, du pH, du temps du contact et de la concentration initiale en bore de la solution mère. Au regard de nos conditions opératoires, les pH optimaux d'adsorption du bore (5 mgL^{-1}) sont $\text{pH}=9$ pour le charbon actif et $\text{pH}=7,3$ pour l'alumine. A ces conditions expérimentales et pour un temps de contact de 60 mn les pourcentages d'adsorption du bore sont de 45% pour le charbon actif et de 31% pour l'alumine. Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en bore variant de 2 mgL^{-1} à 100 mgL^{-1} . Les linéarisations des isothermes de Freundlich et de Dubinin- Radushkevich attestent de la formation de complexes de sphère externe pour les deux adsorbants. La capacité d'adsorption du charbon actif étant beaucoup plus grande que celle de l'alumine, ce travail montre que ce matériau pourrait être utilisé comme adsorbant dans le traitement des eaux naturelles chargées en bore ou participer à une des étapes du processus de traitement.

La modification de l'alumine par Na^+ et PO_4^{3-} n'a pas amélioré ses performances, mais a permis de mettre en évidence, par spectroscopie FTIR, la création d'un OH d'un type nouveau. Cet hydroxyle, caractérisé par sa vibration $\delta\text{-OH}$ vers 1000cm^{-1} serait lié à des entités superficielles de type $[\text{P-Na}]$ -Alumine et $[\text{P-B}]$ -Alumine créées par les modifications.

Mots clés : Bore, Adsorption, γ -Alumine, Charbon actif, FTIR.

الملخص

يعتبر البور من المواد التي تدخل في تغذية النبات، الحيوان و الإنسان لكن تواجده بكميات معتبرة يجعله سام. و نظرا لتواجده في المياه، الكثير من الدول وضعت قوانين خاصة فيما يتعلق بالمياه الصالحة للشرب أو المستعملة في المجال الزراعي " الري". استعملت عدة طرق لمعالجة المياه الملوثة بالبور في العديد من مناطق العالم، غير أن هذه الطرق غالبا ما تكون ذات مردود غير كاف أو باهضة الثمن.

قمنا باختبار امتزاز البور في محلول مائي على الفحم المنشط و أكسيد الألمنيوم $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، التجارب بينت أن بعد 60 دقيقة من زمن التلامس نصل إلى حالة التوازن حيث تتحكم في كمية البور الممتزة عدة عوامل هي: زمن التلامس، كمية المد مص، pH الوسط و التركيز الابتدائي للبور في المحلول.

امتزاز البور بتركيز 5غ/ل يعطي مردودية أحسن عند $\text{pH} = 9$ بالنسبة للفحم المنشط و $\text{pH} = 7,3$ لأكسيد الألمنيوم $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، حيث تصل نسبة الامتزاز بعد 60 دقيقة من زمن التلامس إلى 45% على الفحم المنشط و 31% على أكسيد الألمنيوم.

بتطبيق متساوي الحرارة للامتزاز ما بين التراكيز الابتدائية 2مغ/ل و 100مغ/ل تبين أن امتزاز البور على الفحم المنشط و أكسيد الألمنيوم، يتبع قانون فراندليش و دي بينين - رادسكوفيش.

كمية البور الممتزة على الفحم المنشط أحسن من الممتزة على أكسيد الألمنيوم $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، حيث يمكن اعتبار الفحم المنشط من المدمصات التي تستعمل في معالجة المياه الطبيعية التي تكون فيها نسبة البور مرتفعة.

التغيرات المدخلة على $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بأيونات Na^+ و PO_4^{3-} لم تحسن من مردودية الامتزاز لكنها أظهرت بوضوح بعد دراسة المطيافية FTIR ظهور نوع جديد من الهيدروكسيل OH الذي يتميز باهتزاز $\delta\text{-OH}$ حوالي 1000 cm^{-1} على سطح $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [P-Na]- و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [P-B]-.

الكلمات المفتاحية: البور، الامتزاز، أكسيد الألمنيوم $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، الفحم المنشط ، FTIR.

