

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

ESSAIS DE DEPOLLUTION

Option : Traitement des Eaux

Par

TERCHI Smail

JURY :

Président	: A. HAOUAM	Professeur	Université Mentouri- Constantine
Rapporteur	: A. MENNOUR	Professeur	Université Mentouri- Constantine
Examineur:	C. MOUATS	Professeur	Université Mentouri- Constantine
Examineur:	H. ALI-KHODJA	Professeur	Université Mentouri- Constantine
Examineur:	C. BOUKHALFA	M.C.	Université Mentouri- Constantine

Soutenance 2009

INTRODUCTION GENERALE

Le bore est un élément naturel qui existe à l'état de borates dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, le schiste et certains sols. Certaines sources naturelles sont à l'origine de rejets de bore dans l'environnement comme les océans, la vapeur géothermique et l'action des agents climatiques sur les roches sédimentaires riches en argile. Les activités humaines libèrent également du bore dans l'environnement, mais dans une moindre proportion.

Le bore est un micronutriment essentiel des plantes supérieures ; la concentration nécessaire à une croissance optimale est variable suivant les espèces. Pour certaines plantes, il y a une faible marge entre carence et toxicité. Si l'on compare la concentration environnementale qui ne produit pas d'effet (1 mgL^{-1}) et les teneurs en bore généralement rencontrées dans le milieu, on peut en déduire que le risque d'effets indésirables sur l'écosystème aquatique est faible. Il est possible toutefois que dans certains milieux riches en bore, les teneurs naturelles soient plus élevées. On peut raisonnablement penser qu'en pareil cas, les organismes aquatiques se sont adaptés aux conditions locales.

Chez l'homme, l'exposition au bore provient principalement de l'alimentation et de l'eau de boisson. On estime que la concentration du bore dans l'eau potable est, en moyenne mondiale, de l'ordre de $0,1$ à $0,3 \text{ mgL}^{-1}$. Pour la population générale, c'est la nourriture qui apporte le plus de bore. La dose moyenne ingérée avec la nourriture est d'environ $1,2 \text{ mg}$ par jour. Chez l'homme et l'animal, l'acide borique et les borates sont absorbés au niveau des voies digestives et respiratoires. La résorption dépasse 90% de la dose administrée et on peut s'en rendre compte en mesurant l'excrétion urinaire, qui est rapide, puisqu'elle s'effectue en quelques jours.

L'expérimentation animale montre que sous forme d'acide borique et de borate, le bore a des effets toxiques sur le développement et la reproduction à des concentrations qui sont 100 à 1000 fois supérieures à celles que l'on rencontre dans l'environnement. On ne possède pas suffisamment de données toxicologiques sur l'homme. On a fixé à $0,4 \text{ mg}$ par kg de poids corporel la dose journalière tolérable de bore. Pour tenir compte des divers milieux lors de la fixation de cette dose, il faut connaître l'exposition dans les différents pays.

L'O.M.S. préconise des teneurs maximales en bore dans les eaux potables de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$.

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.

L'eau de mer contient de 4 mgL^{-1} à 5 mgL^{-1} de bore. Il est donc impératif de la traiter 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 œuvre ou de leur coût. Le problème est d'autant plus prononcé pour les eaux faiblement contaminées. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en 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 matériaux purs et modifiés tels que le charbon actif, l'alumine, la silice purs et modifiés soit par des ions (cations ou anions), ou par des traitements aux ultrasons.

Ce travail s'inscrit donc dans l'orientation actuelle de traitement des pollutions par l'étude de moyens facilement applicables. ce travail 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.

Le processus d'adsorption a été étudié en utilisant différentes conditions opératoires : au pH d'auto-équilibre de ces supports et à pH fixés (valeurs acides et basiques). Par ailleurs, l'effet du temps de contact, l'influence de la concentration initiale en bore, ainsi que l'effet du temps de sonication et les fréquences des ultrasons ont été étudiés.

I-1. Le bore

I-1.1. Introduction

Le bore (B) est un élément du groupe IIIB du tableau périodique (avec l'aluminium, le gallium, l'indium, et le thallium). Il a un nombre atomique de 5 et une masse atomique relative de 10.81. Dans la nature le bore n'est jamais trouvé sous sa forme élémentaire. Sa chimie est complexe et ressemble à celle du silicium. C'est un oligo-élément nécessaire à la croissance des plantes et un composé nutritionnel important pour les vertébrés car il contribue à la formation de l'os.

Le bore est un élément du groupe des semi-conducteurs et a des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. L'atome de bore est petit avec seulement trois électrons de valence ($1s^2 2s^2 2p^1$).

Le bore est un élément qu'on trouve sous forme de borates dans les océans, les roches sédimentaires, le charbon, le schiste, et quelques sols. Il est largement distribué dans la nature, avec des concentrations d'environ 10 mg/kg dans la croûte terrestre (gamme : 5 mg/kg dans les basaltes à 100 mg/kg dans les schistes) et d'environ 4.5 mg/litre dans les eaux océans [Cotton et Wilkinson, 1988].

I-1.2. Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination

Le bore est présent partout dans l'environnement; il existe naturellement dans plus de 80 minéraux et constitue 0,001 pour cent de la croûte terrestre [U.S. Environmental Protection Agency(1987)]. Les roches sédimentaires en contiennent plus que les roches ignées. Le bore est plus couramment présent dans les roches granitiques et les pegmatites. Les émissions volcaniques libèrent de l'acide borique (acide orthoborique $B(OH)_3$) et du trifluorure de bore (BF_3). Par conséquent, les concentrations de bore sont élevées dans l'eau des régions volcaniques. L'eau des océans contient aussi de l'acide borique ; l'évaporation de l'eau de mer dans les bassins confinés a créé une source commerciale de bore [Durocher, N.L(1969)].

Les composés du bore, en particulier l'acide borique et le borate de sodium (ou borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) sont employés dans la préparation de désinfectants et de médicaments, dans la fabrication de verres borosilicatés, entrent dans la fabrication des émaux, servent d'antioxydants lors des travaux de soudure, et sont aussi employés dans les produits cosmétiques, dans le cuir, dans les textiles, dans les peintures et par les industries de transformation du bois. De plus, le borax et l'acide borique sont utilisés comme insecticides, le borax est également employé comme agent antimicrobien, et très souvent comme nettoyant. Le bore est un élément indispensable à la croissance des plantes et est directement appliqué au sol comme engrais. Le borate de soude et l'acide borique sont employés comme agents fongistatiques dans le traitement des légumes, des fruits et des arbres

[*Journal Americana (1983)*]. La teneur en bore des sols varie entre 0,002 mg/g et 0,1 mg/g de poids sec [*Bradford, G.R.*] ; il est fortement mobile dans ce milieu et y est facilement entraîné par lixiviation. Les facteurs qui influent sur l'adsorption du bore par le sol sont le pH, la texture , la teneur en matières organiques, la capacité d'échange cationique, l'humidité et la température [Gupta (1985)].

Quelques propriétés physiques et chimiques du bore et quelques uns de ses composés les plus importants sont fournis dans le tableau 1.

I-1.3. Exposition au bore :

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique [*Maya, (1976)*]. Dans l'eau de mer, la concentration de bore se situe entre 4 et 5 mg/L [*Gast (1959)*] [*Gassaway (1967)*].

Dans les eaux côtières, les concentrations de bore se situent généralement entre 3,7 et 4,3 mg/L [*Afghan (1972)*]. Les eaux des estuaires sont généralement riches en bore [*Liss (1973)*], et les concentrations rencontrées dans les puits d'eau sont apparemment plus variables et souvent plus élevées que dans les eaux de surface [*Bingham (1973)*], le plus souvent en raison de l'érosion de sources naturelles de bore [*Durfor (1964)*].

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 H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$ coexistent (Figure.1) [*Choi W. W (1979)*].

La prise en compte de la constante de dissociation de l'acide borique (5.10^{-10} à 25°C, $pK_a= 9.24$) laisse prévoir qu'à pH neutres ou acides c'est la forme H_3BO_3 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 [*Ministère de l'Environnement de l'Ontario (1987–1989)*].

Substance	masse moléculaire relative	Couleur	% de bore	Densité relative	Solubilité dans l'eau	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Le bore	10.81	Cristal noir ou amorphe jaune-brun	100	2.3	Insoluble	2300	environ 3500
Borax	381.37	Sans couleur	11.34	1.73	5920 g/l à 25 C ⁰	75, se décompose	–
Ulexite	810.6	Blanc	13.33	1.62	Légèrement soluble	Se décompose	–
Colemanite	411.1	Blanc	15.78	2.42	Légèrement soluble	Se décompose	–
Tétrahydrate de perborate de sodium	153.9	Blanc	7.03	1.73	23 g/l à 20 °C	Se décompose	–
Monohydrate de perborate de sodium	99.8	Blanc	10.83	–	15 g/l à 20 °C	Se décompose	–
Acide borique	61.84	Sans couleur	17.48	1.435 15C ⁰	63.5 g/l à 30 °C	169	–
Borax anhydre	201.22	Blanc	21.49	2.367	2550g/l à 25 °C	741	1575
Pentahydrate de borax	291.35	Blanc	14.85	1.81	3600 g/l à 20 °C	742	–
Oxyde de bore	69.62	Sans couleur	31.06	2.46	Légèrement soluble	450	1860

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques du bore et de ses composés

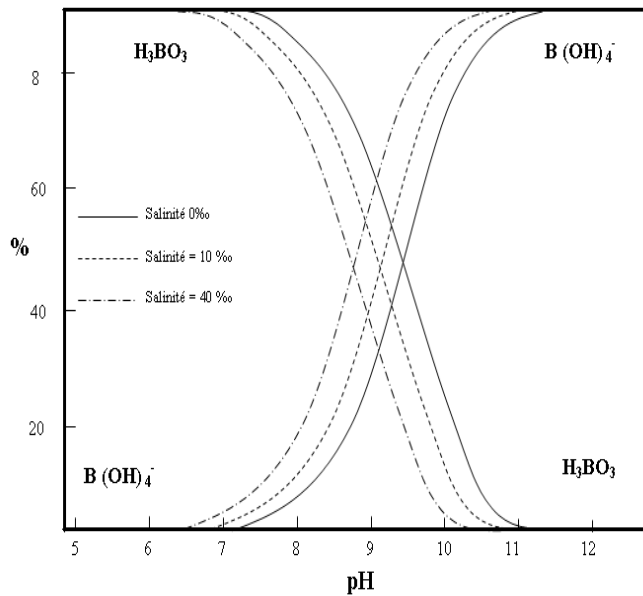


Figure 1 : Distribution des espèces H_3BO_3 et $B(OH)_4^-$ en fonction du pH et de la salinité (concentration totale en bore 270mg/L).d'après [Choi W. W (1979)].

Les concentrations moyennes de bore dans les eaux de surface, déterminées par des analyses colorimétriques, se situent bien au-dessous de 0,5 mg/L (moyenne d'ensemble 0,16 mg/L) dans plus de 90% des cas. Mais parfois, les concentrations peuvent dépasser 2,0 mg/L. Les valeurs individuelles vont de non décelables (limite de détection de 0,02 mg/L) à 2,9 mg/L, et les valeurs médianes vont de 0,01 mg/L (cas de la Colombie-Britannique) à 0,15 mg/L (cas du Manitoba et de la Saskatchewan) [Base de données nationale sur la qualité des eaux (NAQUADAT) (1986)].

Dans 3842 échantillons d'eau traitée et distribuée dans 51 collectivités de l'Ontario étudiées de 1987 au début de 1989, les concentrations moyennes de bore se situent entre 0,042 mg/L et 235 µg/L. Dans un échantillon d'eau, la concentration moyenne de bore était de 570 µg/L. Les concentrations de bore étaient inférieures ou égales à 100 µg/L dans plus de 97% des échantillons d'eau dosés dans 36 des 51 collectivités [Ministère de l'Environnement de l'Ontario (1987–1989)].

Dans approximativement 83% des 803 réseaux des municipalités du Québec étudiés en 1988, les concentrations de bore étaient inférieures à 0,5 mg/L; toutefois, dans un site particulier, la concentration de bore était supérieure à 3 mg/L [Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec(1989)]. Les concentrations de bore étaient inférieures à 0,02 mg/L [U.S. Environmental Protection

Agency(1987)] dans 84% de 38 réseaux municipaux étudiés (un échantillon a été dosé dans chaque site) à Terre-Neuve et au Labrador en 1989 [*Department of Environment and Lands(1989)*].

On a attribué aux embruns la présence de bore dans l'atmosphère (libération d'aérosols contenant du sel marin), ainsi qu'à l'activité volcanique, à l'accumulation de bore dans des poussières, et aux émissions industrielles d'oxyde de bore, d'acide borique et de borates de sodium et d'autres borates métalliques présents sous forme de particules ou d'aérosols [*U.S. Environmental Protection Agency(1987)*]. Les cendres volantes provenant de la combustion du charbon contribuent aussi à accroître la concentration de bore dans l'atmosphère [*Severson (1983)*]. On a signalé dans l'atmosphère, au-dessus des océans, des concentrations de bore de 1,710 à 4 mg/m³ [*Nishimura (1972)*].

Il existe peu de données sur la teneur en bore des aliments. Le bore s'accumule dans les végétaux [*Weed Science Society of America(1983)*]. Ainsi les concentrations sont particulièrement élevées dans les légumes (de 0,025 à 0,05 mg/g de poids sec), dans les fruits (de 0,005 à 0,02 mg/g) et dans les céréales et grains (de 0,001 à 0,005 mg/g). Dans la partie comestible des baies et des agrumes, les concentrations de bore se situent entre 0,0003 et 0,0024 mg/g [*Underwood (1977)*]. Les tissus et organes animaux contiennent entre 0,05 et 0,6 µg de bore par gramme de produit frais; dans les os, les concentrations tendent à être beaucoup plus élevées [*Nielsen (1986)*]. Le lait de vache contient généralement entre 0,5 et 1,0 mg/L, mais les concentrations peuvent varier selon l'apport de bore par la bête [*Underwood (1977)*]. Les quelques données disponibles indiquent que la concentration de bore dans les boissons est considérablement variable [*Kent (1941)*] ;

Les vins peuvent contenir jusqu'à 8,5 µg/g [*Nielsen (1986)*]. Étant donné le peu de données disponibles sur les concentrations de bore dans les produits alimentaires, il est difficile d'en estimer l'apport quotidien avec le régime alimentaire. Si l'on tient compte du rapport sur les habitudes alimentaires [*Ministère de la Santé nationale et Bien-être social (1976)*] et des quelques données sur la teneur en bore des aliments courants telle que déterminée lors d'une enquête sur l'alimentation dans les hôpitaux canadiens [*Gormican (1970)*], on estime de 1 à 3 mg l'apport quotidien de bore d'un adulte âgé de 20 à 40 ans. La valeur la plus élevée des deux serait sans doute le résultat d'un régime riche en légumes contenant du bore. Cette estimation relative aux canadiens est assez comparable à celle obtenue pour la population des Etats-Unis [*Zook (1965)*], d'après l'analyse d'un régime de 4200 calories suivi par des adolescents de sexe masculin, incluant l'ingestion d'eau potable et l'eau employée dans la préparation des aliments (de 2,1 à 4,3 mg/jour). Ces chiffres sont également semblables à l'apport moyen de 2,8 à 1,6 mg/jour estimé selon les résultats d'une étude sur le régime alimentaire global réalisée en Angleterre [*Hamilton, E.I (1972/1973)*]. Si l'on se base sur une consommation quotidienne moyenne d'eau de 1,5 litre et une concentration maximale de bore de 0,57mg/L telle qu'elle a été mesurée dans

l'eau potable lors de l'enquête menée en Ontario [*Ministère de l'Environnement de l'Ontario (1987–1989)*], l'apport quotidien maximal de bore dans l'eau potable serait de 0,86 mg au Canada. Étant donné que dans la plupart des sites, les concentrations moyennes étaient beaucoup plus basses, la consommation quotidienne moyenne de bore avec l'eau potable est probablement inférieure à 0,86 mg. Même aux concentrations maximales mesurées dans l'air marin, l'apport de bore par inhalation est probablement négligeable comparativement aux quantités de bore ingérées avec les aliments et l'eau. Par conséquent, pour les Canadiens, l'apport quotidien moyen total est estimé entre 1 et 4 mg, les aliments constituant la source principale du bore ingéré.

I-1.4. Effets sur la santé

Par le passé, on a considéré le bore comme non essentiel pour les animaux. Cependant, les résultats d'une étude indiquant une mince étendue de concentrations dans le sang humain [*Clarke (1987)*] et d'études sur la carence en bore chez le rat [*Nielsen F.H (1985)*] suggèrent que le bore pourrait effectivement être un élément essentiel. Le bore satisfait à quelques-uns des critères de caractère essentiel, mais il n'a pas été possible d'établir que la carence en cet élément entravait de façon reproductible une fonction biologique en l'amenant à un niveau sous-optimal [*Hunt, C.D. et Nielsen, F.H (1982)*]. Des expériences animales indiquent que le bore peut directement influencer sur le métabolisme du calcium, du phosphore, du magnésium et du cholécalférol [*Nielsen, F.H (1985)*]. L'effet du bore sur le métabolisme des principaux minéraux et son rôle potentiel d'inhibiteur de l'ostéoporose chez les humains ont été étudiés. Le bore a réduit l'excrétion urinaire de calcium chez douze femmes en phase post-ménopausique qui ont suivi un régime alimentaire pauvre en bore (0,25 mg/jour) pendant 119 jours, puis un régime avec apport complémentaire de 3,0 mg/jour pendant 48 jours; cette réduction a été plus prononcée lorsque le taux de magnésium dans l'alimentation était faible. L'apport complémentaire de bore a également accru les taux de β -estradiol dans le sérum ainsi que les taux de testostérone [*Nielsen, F.H (1987)*]. Les composés du bore sont rapidement et complètement absorbés par le tube digestif [*Siegel, E (1986)*], par les muqueuses, et également par la peau lorsque celle-ci est abrasée ou endommagée. Les concentrations de bore dans le foie, les reins, le cerveau et le sang des rats ont continuellement augmenté pendant les neuf premiers jours de leur exposition à de l'eau potable contenant 100 ppm de borate de soude, et les concentrations maximales sont apparues dans les reins. Les taux étaient progressivement revenus à la normale dans les reins, dans le foie et dans le cerveau à la fin de la période de 21 jours, tandis que les concentrations sanguines ont continuellement augmenté jusqu'au 21^e jour [*Magour, S (1982)*]. Le bore ne s'accumule pas dans les tissus normaux, mais peut se concentrer dans les tumeurs malignes du

cerveau [Benson, W.H (1984)]. On a signalé les concentrations moyennes suivantes de bore dans les tissus humains ($\mu\text{g/g}$ de poids humide) [Hamilton, E.I (1972/1973)] :

Reins : 0,6 Poumons : 0,6 Ganglions lymphatiques : 0,6

Sang : 0,4 Foie : 0,2 Tissus musculaires : 0,1 Cerveau : 0,06

Le bore est principalement éliminé de l'organisme par les reins; des quantités mineures sont excrétées avec les fèces, la sueur et la salive [Jansen, J.A (1984)] ; il se retrouve aussi dans le lait de vache [Green, G.H (1977)]. Environ la moitié du bore absorbé est éliminé dans les 24 heures suivant l'injection intraveineuse de 562 à 611 mg d'acide borique dans l'organisme humain [Jansen, J.A (1984)] ; on a rapporté un taux d'élimination de plus de 92 pour cent dans les 96 heures suivant l'ingestion de 750 mg d'acide borique dilué dans de l'eau ou l'administration d'une quantité maximale de 50 mg sous forme d'onguent émulsionné dans l'eau [Aas Jansen, J (1984)], chez des volontaires . Chez les humains, on a signalé plusieurs cas d'intoxication aiguë liée à l'utilisation d'acide borique ou de borax, après l'ingestion ou l'injection parentérale de ces produits, après le lavage des cavités séreuses ou des lavements avec ces produits, et l'application de pansements, de poudres ou d'onguents contenant ces produits sur de vastes surfaces de peau brûlée ou abrasée [Underwood, E.J (1977)]. Les symptômes d'intoxication aiguë par le bore sont en particulier des nausées, des vomissements, la diarrhée, des irritations cutanées et une desquamation de l'épiderme, et des indices d'une stimulation du système nerveux central suivie de dépression [Journal Americana (1983)]. Dans les cas graves, la mort survient habituellement en cinq jours par collapsus cardiovasculaire et choc [Harvey, S.C(1975)]. Selon les estimations, la dose létale aiguë d'acide borique varie de 15 à 20 g chez l'adulte, de 5 à 6 g chez le jeune enfant et de 1 à 3 g chez le nouveau-né [Siegel, E (1986)] [Dixon, R.L (1976)]. Les enfants, les vieillards et les personnes souffrant de problèmes rénaux sont particulièrement vulnérables aux effets toxiques aigus du bore.

I-1.5. Classification et évaluation

Étant donné qu'il n'y avait aucun indice de pouvoir cancérigène lors de deux dosages biologiques réalisés sur deux espèces (rats et souris) [Weir, R.J (1972)]. [National Toxicology Program (1987)] on a classé le bore dans le groupe IVC (substances probablement non cancérigènes pour l'homme). La valeur recommandée, uniquement basée sur des principes sanitaires, a été calculée d'après la division des DSENO ou de la PFDENO par un facteur d'incertitude. Les données disponibles, fournies par plusieurs études sur des souris, des chiens et deux souches de rats [Weir, R.J (1972)] [National Toxicology Program(1987)] indiquent que l'exposition au bore provoque une atrophie testiculaire et un arrêt de la spermatogenèse chez les mâles, se traduisant par la stérilité. La plus basse valeur enregistrée pour la dose sans effet nocif observé (DSENO) a été notée par Weir et Fisher chez des

chiens [Weir, R.J. et Fisher, R.S(1972)] qui après l'ingestion de 1170 ppm de bore pendant 38 semaines ont présenté une dégénérescence testiculaire (chez des animaux exposés pendant deux ans, la DSENO était de 8,75 mg/kg p.c. par jour). Il est toutefois possible que l'apport quotidien total ait été plus élevé, puisque la concentration de bore dans le régime de base n'était pas précisée. Dans une étude de toxicité chronique [Weir, R.J et Fisher, R.S(1972)], deux études de toxicité subchronique [Lee, I.P (1978)] et deux études de la reproduction conduites sur des rats Sprague-Dawley, la dose sans effet nocif observé (DSENO) était semblable. Dans l'étude au cours de laquelle on a administré par voie alimentaire du bore sous formes de borax et d'acide borique à l'animal de laboratoire pendant la majeure partie de son existence (c.-à-d deux ans pour le rat), la DSENO concernant les effets testiculaires était de 350 ppm (concentration considérée comme équivalente à 17,5 mg/kg p.c. par jour) [Lee, I.P (1978)]. Bien qu'il y ait eu une étude au cours de laquelle on a administré du bore à des rats Long-Evans dans un excipient plus approprié (par exemple dans de l'eau potable) la période d'exposition a été courte (70 jours) et aucune dose sans effet nocif observé (DSENO) n'a pu être déterminée. Il convient toutefois de noter que dans cette étude [Seal, B.S (1980)], la plus faible dose avec effet nocif observé (PFDENO) était légèrement plus élevée que la DSENO obtenue au cours de l'étude de deux ans menée chez le rat, ce qui indique que la courbe dose- réponse peut être en pente raide dans cet éventail de doses.

Par conséquent, les valeurs calculées d'après des études effectuées pendant deux ans chez le rat et le chien sont semblables. Cependant, pour établir la concentration maximale acceptable, on tient également compte des techniques de traitement et des méthodes d'analyse. Les techniques de traitement applicables actuellement au Canada ne permettent pas de réduire les concentrations de bore au-dessous de 5 mg/L dans le réseau de distribution d'eau potable. De ce fait, on a établi une concentration maximale acceptable provisoire (CMAP) de 5mg/L. Cette CMAP sera périodiquement réévaluée en fonction des données nouvelles.

I-2. ELIMINATION DU BORE DE L'EAU

I-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, aucune méthode ne s'est révélée tout à fait satisfaisante [Senkal, B.F (2003)][Ferreira, O. P (2006)].

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

- la précipitation-coagulation [Okay, O (1985)][Pilipenko, A. T (1990)][Hayashi, H (1991)].
- les techniques membranaires : osmose inverse [WHO(1998)] [Prats, M. F (2000)][Pastor, M.R (2001)] et électrodialyse [Melnik, L (1999)].
- les résines échangeuses d'ions [Beker, U (1996)] [Yilmaz, A.E (2005)].
- l'adsorption [Choi, W. W (1979)] [Öztürk, N (2003)].

I-2.1.1. La précipitation-coagulation

La précipitation, en général, consiste en la transformation de composés métalliques fortement dissociés (sels en solution) en produits insolubles. 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.

En ce qui concerne l'application de ce procédé pour l'élimination du bore, les précipitations chimiques classiques sont très peu efficaces. Il est à noter que :

- 1 - Un traitement à la chaux (pour des concentrations initiales de 1.75mg/l à 10mg/l 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.

I-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 sels nuit à son bon fonctionnement.

Cette méthode a permis une élimination de 60% de bore des eaux polluées sans prétraitement. [Pastor, M.R..(2001)] 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 ppm en bore pour produire de l'eau potable, la teneur en bore a diminué de 2 ppm . L'eau de mer présentant une concentration en bore de 5 mg/L 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 mg/l ;
- de la température de l'eau de mer. Plus la température est élevée, plus la viscosité diminue ce qui favorise 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 %.

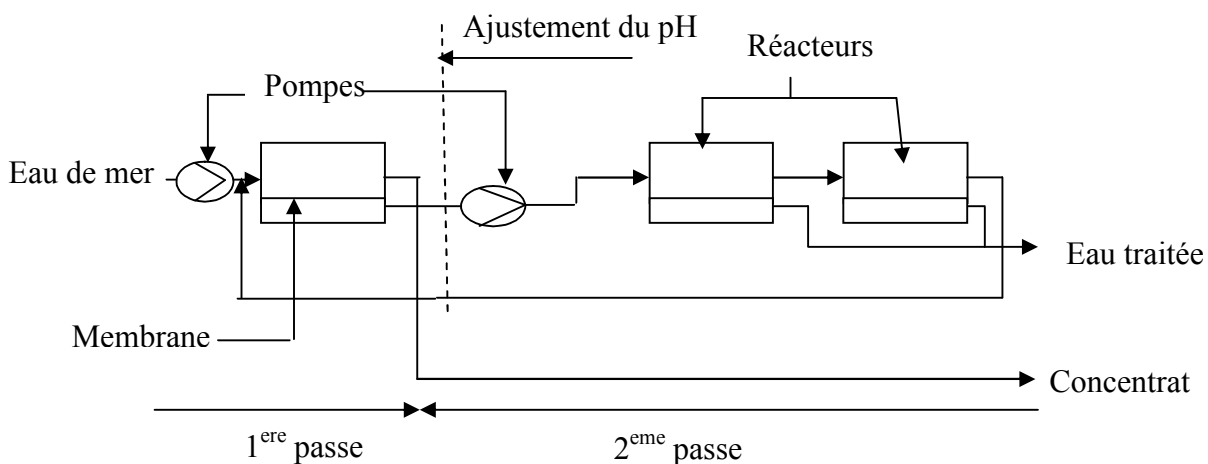


Figure 2 : Elimination du bore dans l'eau par osmose inverse.

I-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 disposée 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.

I-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 .

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. Ces résines sont efficaces pour des concentrations de bore de l'ordre du ppm.

I-2.1.5. L'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide.

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité ; les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis

que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. On va alors aussi parler d' « isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) . Son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont étendu sa théorie.

L'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration du bore dans l'eau. 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 [Choi, W. W (1979)].

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 empêchent l'utilisation : une cinétique très lente (> 6h) et le coût de la régénération de l'oxyde de magnésium [del Mar de la Fuente Garcia-Soto, M (2006)].

Pour une concentration initiale en bore $\leq 5\text{mg/L}$ le charbon actif est capable d'en retenir plus de 90% et ce à un pH optimal compris entre 8 et 9 [Choi, W. W (1979)]. 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 [Memotec 2 (2002)]. 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 laisse sa mise en œuvre très limitée.

I-2.1.5.1.Aspect théorique de l'adsorption

Le phénomène de l'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libre (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant) d'une manière plus ou moins réversible [*Simonot-Grnge, M, H (2001)*].

Les types d'adsorptions

Selon les forces d'interaction intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorption suivants :

1- L'adsorption physique (physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont du même ordre de grandeur que les forces de *Van der Waals*. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- la diminution de la capacité de l'adsorption avec l'élévation de la température.
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- l'énergie d'interaction est faible (jusqu'à 50 kJ), il n'y a pas de formation de liaison chimique.

2- L'adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals), avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des créations et des ruptures de liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- la non réversibilité.
- l'énergie d'interaction est forte (40 à 400 KJ), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques.

Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité maximale d'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée.

Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type des particules constitutives...). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = \frac{x}{m} \quad \text{où :}$$

x : masse de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant (mg).

m : masse de l'adsorbant (g). D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption.

Dynamique de l'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée suivant un mécanisme diffusionnel ou encore à partir d'un traitement cinétique. Ces deux interprétations doivent conduire bien évidemment à des vitesses égales pour le processus.

Interprétation diffusionnelle du processus d'adsorption

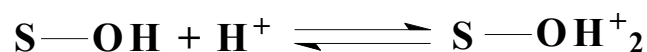
Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant s'effectue en étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans des conditions données.

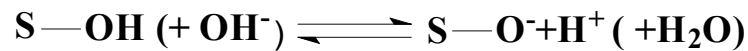
- a)** - diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- b)** - diffusion interne : cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- c)** - réaction de surface : elle correspond à la fixation des molécules du soluté sur toute la surface du solide.
- d)** - migration en surface : elle traduit une diffusion des molécules adsorbées à la surface du solide.

I -2.1.5.2. L'adsorption à l'interface solide / liquide

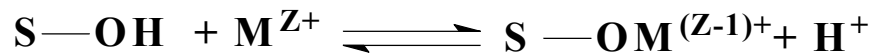
I-2.1.5.3. Fondements

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 sont amphotères. L'adsorption de H^+ et d' OH^- est donc basée sur la protonation et la déprotonation des hydroxyles superficiels.

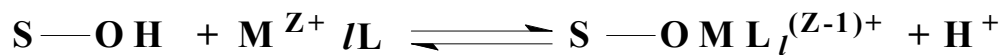




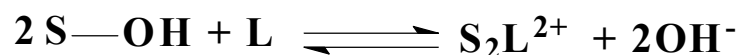
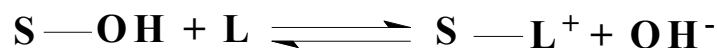
Les hydroxyles superficiels déprotonés se comportent comme des bases de lewis. L'adsorption des ions métalliques peut donc être considérée comme une formation compétitive de complexe impliquant un ou deux hydroxyles superficiels.



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 [*Werner Stumm John Wiley (1987)*].

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

I-2.1.5.4. 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 [Werner Stumm, John Wiley (1987)].

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

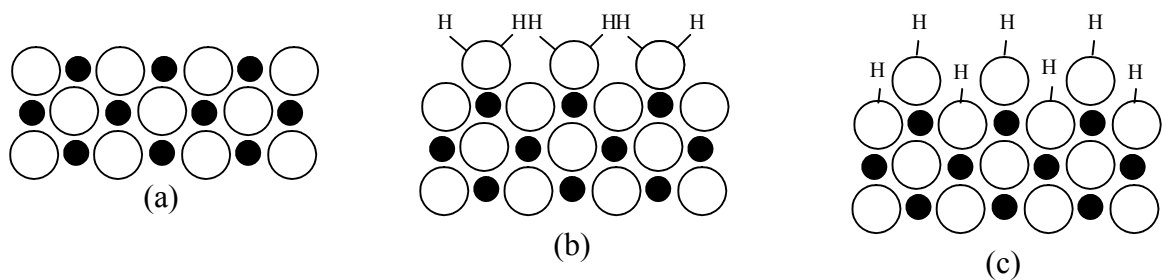


Fig.3 a : Ions de surface à faible coordinence : acide de Lewis

Fig.3 b : En présence d'eau les ions superficiels adsorbent des molécules d'eau.

Fig. 3c : La chimisorption dissociative aboutit à une surface hydroxylée
d'après *Werner Stumm - John Wiley (1987)*.

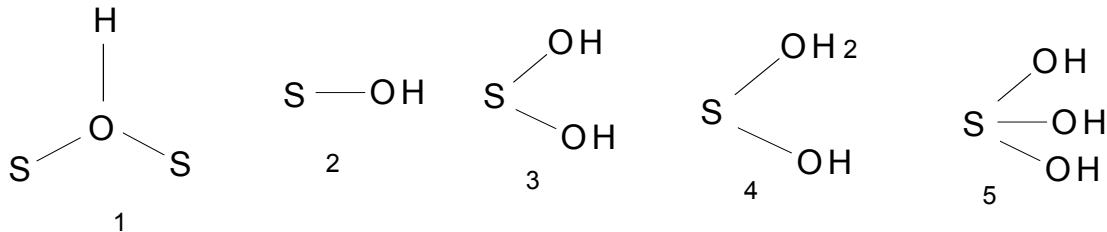
● : métal ○ : oxygène

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 [Kisely, A. V (1971)]. 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 [Peri, J. B (1965)]. 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

Brönsted de ces groupements, ont montré que les hydroxyles pontés de type 1 sont de plus forte acidité que ceux terminaux de type 2 [Kakami, H (1985)]. Il est donc admis qu'un même échantillon d'oxyde puissent supporter différents types de groupes hydroxyles montrant différentes propriétés acido-basiques.



I-2.1.5.5. 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. 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 :

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

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

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

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 .

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 :

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

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.

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

$$\text{Ln } q / Cr = \text{Ln } (K \times q_m) - q \times (1/ q_m)$$

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

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 du bore dans la solution (mole.L^{-1}).
- C_s : Concentration d'équilibre du bore dans l'adsorbant (mole. g^{-1}).
- X_m : Capacité d'adsorption (mole. g^{-1}).
- R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1} \text{K}^{-1}$).
- 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 [Mahramanlioğlu, M (2002)]. Il est admis que pour $E < 8 \text{ kJ mole}^{-1}$ l'adsorption correspond à une physisorption [Singh, T.S (2005)].

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

II-1-METHODES ET MATERIELS

II- 1.1. Les adsorbants testés

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 [*Desjardins ,R (1988)*].

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 [*Elena Fernandez Ibañez(2002)*].

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.

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 [*Waggott ,A (1969)*].

La capacité d'adsorption du 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 , 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.

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 [*Bansal, R.C (1988)*].

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)], éthers (Ph (-O-) Ph'), quinones (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 [*Leon y Leon , C.A (1992)*]. 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 [*Lopez-Ramon, M.V (1999)*].

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 [*Ljubisa R. Radovic,(2000)*].

2. L'alumine γ -Al₂O₃

Ce matériau présente de bonnes propriétés d'adsorption. 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.

On distingue :

- a-** 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).

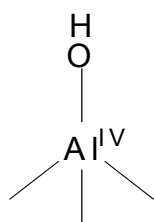
b- les alumines " neutres et acides" dont les activités sont diminuées par lavage avec des solutions d'acides tels que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique. Elles permettent la fixation des substances à caractère acide, mais le traitement par certains de ces acides leur confère parfois des propriétés d'échangeuses d'anions [Mahuzier, G (1986)].

Nature chimique de la surface

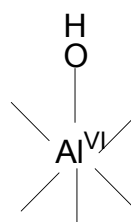
Les propriétés adsorbantes de l'alumine peuvent être reliées à la nature des hydroxyles superficiels. Il a été mis en évidence par spectroscopie infrarouge l'existence de plusieurs types de groupements hydroxyle. En générale, cinq bandes ν (OH) sont observées montrant ainsi la présence, sur une alumine activée à 300°C, d'au moins cinq types de groupements hydroxyle différents [Közinger, H (1978)]. 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 [H. Közinger (1978)]

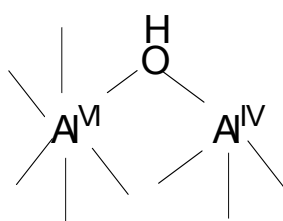
est rapportée ci- dessous, l'acidité des hydroxyles augmentant du type I au type III.



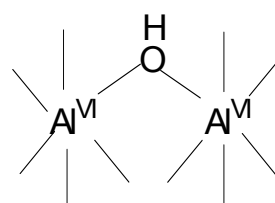
Ia (3760-3780 cm^{-1})



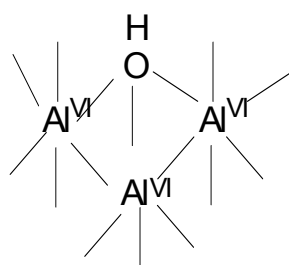
Ib (3785-3800 cm^{-1})



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



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



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

Figure 4 : les bandes OH d'alumine.

Dans cette étude nous avons testé les adsorbants suivants :

Le charbon actif (CA).

Le charbon actif à 2% de Phosphore (CA2P).

Le charbon actif à 2% de sodium (CA2Na).

Le charbon actif à 2% de phosphore et sodium (CA2PNa).

L'alumine (Al_2O_3).

L'alumine à 2% de phosphore ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{2P}$).

L'alumine à 2% de sodium ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{2Na}$).

L'alumine à 2% de phosphore et sodium ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{2PNa}$).

II-1.2. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en bain statique (méthode batch) dans des béchers en polyéthylène de 250 ml et à température ambiante. Pour fixer le pH, des solutions concentrées et diluées d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde d'ammonium ont été utilisées. Les mesures de concentrations en bore sont réalisées par spectrophotométrie U.V. –Visible.

Protocole opératoire

Préparation des supports

Les différents supports (charbon actif et 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.

Le charbon actif et l'alumine sont d'origine commerciale. Les autres supports sont obtenus par modification des matrices originelles (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 à l'étuve (90°C) pendant vers 48h.

Les solutions mères ayant servies aux imprégnations sont :

- Solution mère de phosphore : H_3PO_4 (pour préparer $Al_2O_3 \cdot 2P$ et $CA2P$).
- Solution mère de sodium : $NaOH$ (pour préparer $Al_2O_3 \cdot 2Na$ et $CA2Na$).
- Solution mère de (phosphore + sodium) : Na_2HPO_4 (pour préparer $Al_2O_3 \cdot 2PNa$ et $CA2PNa$).

Préparation des solutions de bore :

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

Mode opératoire :

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

- 1 - Préparation de la solution mère à partir de H_3BO_3 (99%).
- 2 - Mise en contact d'un volume précis de solution borée et d'une masse précise d'adsorbant (ajustage éventuel du pH).
- 3 - Laisser en contact statique pendant un temps programmé après une brève agitation manuelle.
- 4 - Séparation des phases solides et liquides par filtration.
- 5 - Dilution éventuelle du filtrat.
- 6- complexation avec une solution d'azométhine-H.
- 7 -Analyse du complexe par spectrophotométrie UV/ Visible

II-1 .3. Techniques de Dosage du bore

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 à la curcumine qui consiste en une acidification et complexation du bore permettant une mesure de son absorption optique pour des concentrations de bore situées entre 0,4 et 5 $mg.L^{-1}$.

La méthode du carmin où le bore est complexé avec du carmin ou de l'acide carminique en présence d'acide sulfurique, pour des mesures photométriques quand les concentrations en bore varient de 1 à 10 $mg.L^{-1}$ [Rodier J, (1978) ; Rand M C, (1998) ; Su C , (1997) ; Karahan S (2005)]._L'analyse

spectrophotométrique avec la 1,1'-dianthrimide (lorsque les concentrations du bore se situent entre 0.01 et 0.2 mg.L⁻¹) ou l'azométhine-H.

Plusieurs études ont montré que la méthode à l'azométhine-H est la méthode la plus sensible et la plus sélective pour la détermination du bore dans les eaux [Lopez, F.J(1993)].

MÉTHODE SPECTROMÉTRIQUE A L'AZOMÉTHINE-H

Un grand nombre d'études spectrophotométriques se sont concentrées sur l'élaboration de méthodes qui permettent de déterminer la concentration de l'acide borique dans un soluté dans des conditions modérées. La méthode à l'azométhine-H a été proposée par Capelle en 1964 [Capelle, R (1964)].

Cette méthode a été utilisée pour les dosages du bore dans les eaux naturelles et résiduaires, des sols et des plantes [Basson, W.D (1969)].

Un certain nombre d'études ont été réalisées pour l'optimisation des conditions de la détermination du bore en utilisant l'azométhine-H comme agent de coloration. Quelques structures possibles de complexes sont données dans la figure ci-dessous même si une mise en évidence directe concernant les processus de coloration et la structure du complexe de bore n'a pas été fournie jusqu'à maintenant.

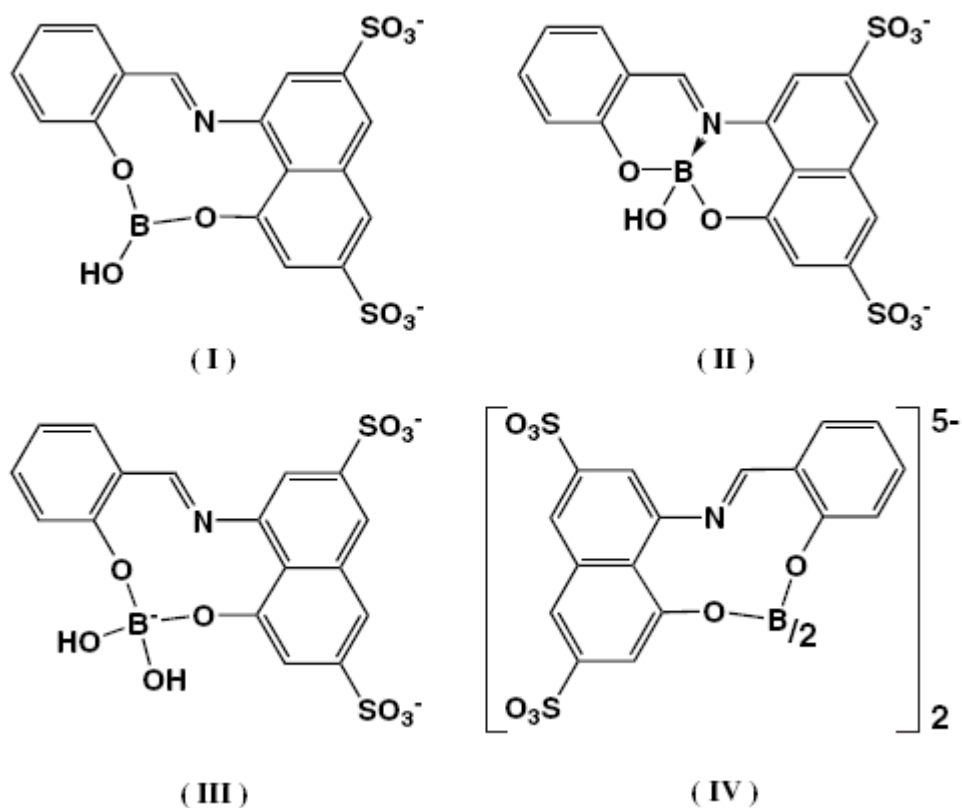


Fig5 :Structures des complexes possibles d'acide borique avec azométhine –H

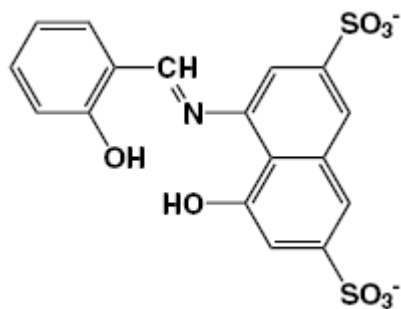


Fig6 : Structure de l'azométhine –H.

Mise en application de la méthode à l'azométhine-H :

Principe : En milieu faiblement acide, le bore donne avec l'azométhine-H une coloration jaune se prêtant à un dosage spectrophotométrie.

II-1.4. METHODES D'ANALYSE :

Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible :

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps.

Le domaine spectral UV-VIS :

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700nm).
- très proche infrarouge (700 -1100).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm .

1pm	1nm		1µm	1mm	1m
Rayons cosmiques et γ	rayons X	U.V	VISIBLE	I.R.	Ondes Hertziennes
	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	

Analyse quantitative :

Loi de l'absorption moléculaire (loi de Beer-Lambert) :

Les mesures de l'UV/visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

loi de Beer- Lambert :
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A : désigne l'absorbance (paramètre optique sans dimension).

ϵ : Coefficient d'absorption moléculaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

l : l'épaisseur de la solution traversé ou trajet optique (cm).

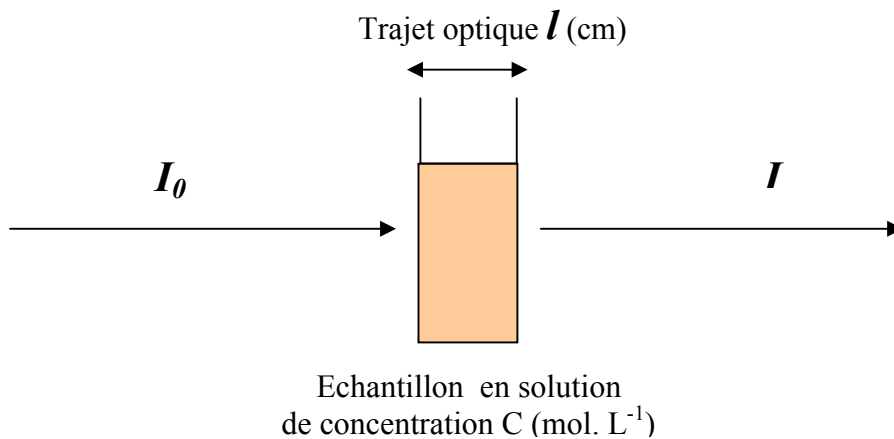
c : la concentration molaire de l'échantillon dans la solution (mol/l).

ou :
$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad \text{et} \quad T = \frac{I}{I_0}$$

d'où : **I_0** : intensité de faisceau lumineux incident (avant l'absorption).

I : intensité de faisceau lumineux sortant (après l'absorption).

T : transmittance (sans dimension).



Appareillage utilisé :

a) Spectrophotométrie UV. Visible :

L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU 1650 PC. Son principe de travail est le même que celui des spectromètres à double faisceau. Cet appareil allie une technologie avancée à un logiciel de traitement performant (UV. Probe).

b) pH-mètre :

Les mesures de pH ont été effectués 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).

II-2. RESULTATS ET DISCUSSION

ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE ET LE CHARBON ACTIF MODIFIES

II-2.1. ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE ET L'ALUMINE MODIFIEE :

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.

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

II-2.1.1. ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE PURE :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C₀) :

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

- . Concentration en adsorbant : 20g/l (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore)
- . Temps de contact : 60 mn.
- . Température ambiante du laboratoire (20°C + ou -2°C).
- . pH d'équilibre.

Les résultats se présentent comme suit :

C ₀ (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.02425	0.061	0.1325	0.2515	0.548	1.4145

Tableau 2: Adsorption du bore sur l'alumine en fonction de sa concentration initiale.

(C₀) : Concentration initiale en bore.

Q(mg/g) : Quantité de bore adsorbé

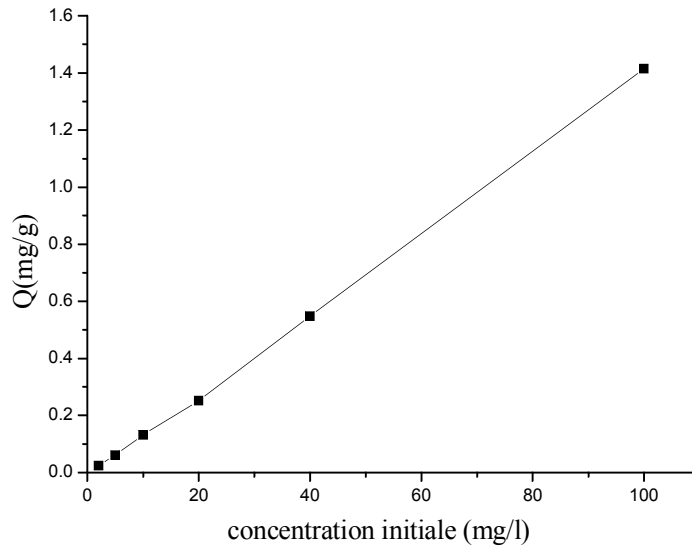


Figure7 : Quantité de bore adsorbé sur l'alumine en fonction de sa concentration initiale

b) Effet de temps de contact :

Des expériences d'adsorption ont été réalisées pour différents temps de contact (de 5 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 expériences d'adsorption ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration du bore 10 mgL^{-1} .
- . Volume de solution 50mL .
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante
- . pH d'équilibre

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Temps de contact (mn)	5	15	30	60	180	360	1440
Adsorption (%)	17	20.98	21.34	23.5	24.95	24.95	32

Tableau 3: Adsorption du bore sur l'alumine- effet du temps de contact.

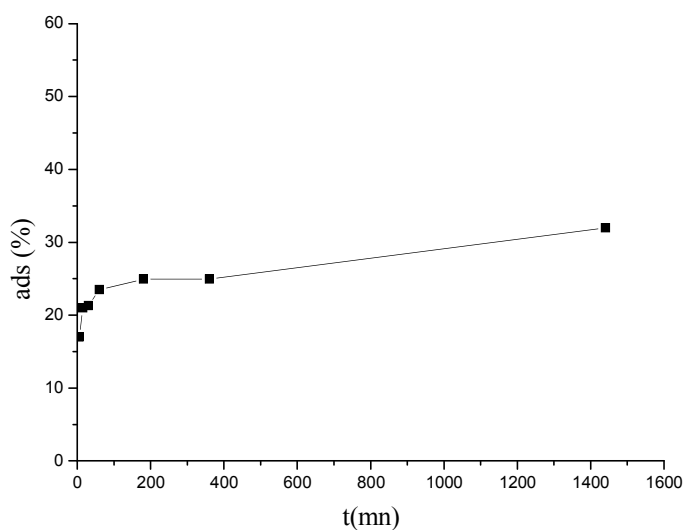


Figure 8: Cinétique d'adsorption du bore sur alumine

II-2.1.2. ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE 2%P :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

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

- . Concentration en adsorbant : 20g/l (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact 60 mn.
- . Température ambiante.
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.0095	0.035	0.075	0.16	0.28	0.85

Tableau 4: Adsorption du bore sur l'alumine 2%P en fonction de sa concentration initiale.

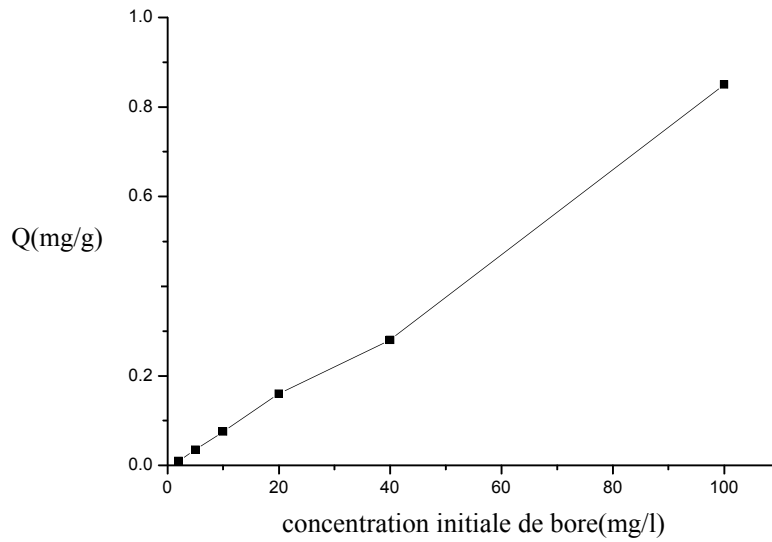


Figure9: Quantité de bore adsorbé sur l’alumine 2%P en fonction de sa concentration initiale (C_0).

b) Effet de temps de contact :

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

- . Concentration initiale du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution en bore 50mL.
- . Masse d’adsorbant 1g.
- . Température est ambiante.
- . pH non fixé (d’équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Temps de contact (mn)	2	5	15	30	60	180	360	1440
Ads (%)	13.85	14.21	14.21	14.578	14.57	18.187	19.5	22

Tableau 5 : Adsorption du bore sur alumine 2%P -effet du temps de contact.

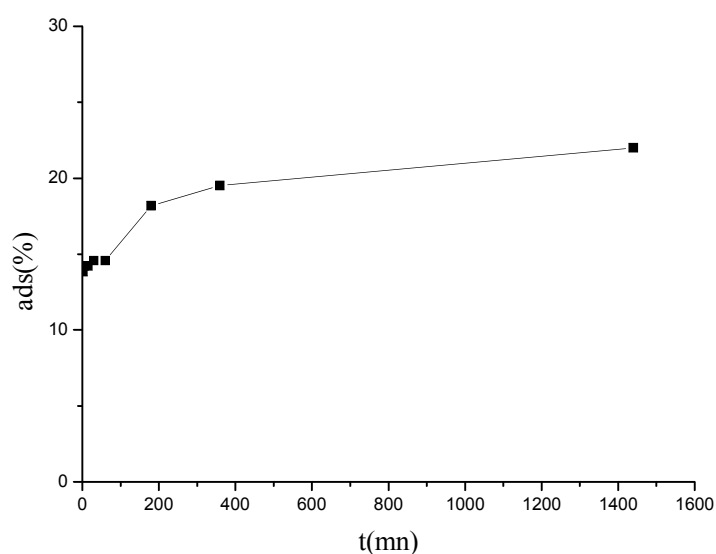


Figure10: Cinétique d'adsorption du bore sur alumine 2%P

c) Effet des teneurs en Phosphore :

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

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution 50ml.
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).
- . les différents teneurs en P sont : 0 , 0.5 , 2 , 3 , 5 et 10%

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en p (%)	0 (alumine pur)	0.5	2	3	5	10
Ads (%)	25.66	14.35	13.89	12	11.8	11.9

Tableau 6 : adsorption du bore sur alumine modifiée-Effet des teneurs en P .

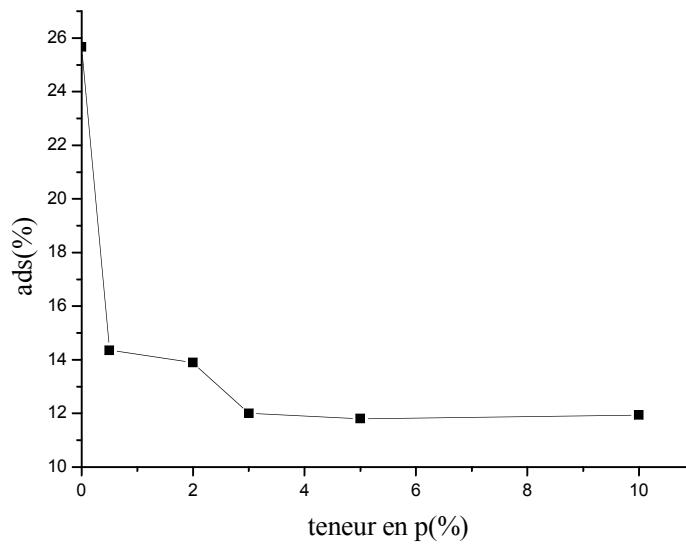


Figure 11 : Adsorption du bore sur alumine x%P

II-2.1.3. ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE 2%Na:

a) Effet de la concentration initiale en bore (C_0) :

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

- . Concentration en adsorbant : 20g/l (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact est 60mn
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.014	0.054	0.1229	0.2341	0.4321	1.042

Tableau 7: Adsorption du bore sur l'alumine 2%Na en fonction de la concentration initiale en bore C_0 .

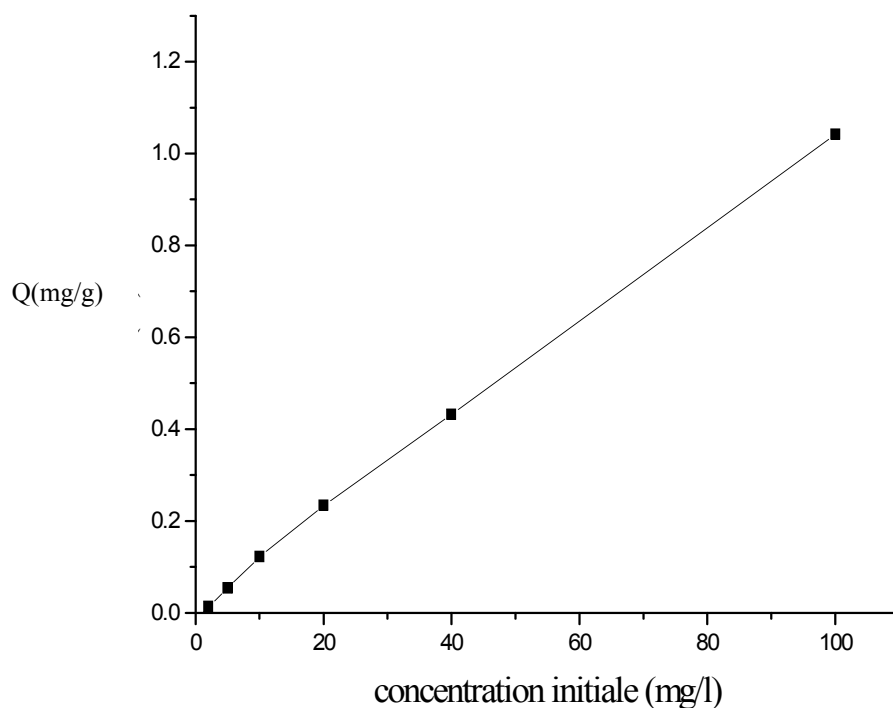


Figure 12 : Quantité de bore adsorbé sur l'alumine 2%Na en fonction de sa concentration initiale (C_0) .

b) Effet des teneurs en Na :

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

- . Concentration initiale du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution 50mL
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).
- . les différents teneurs en Na sont : 0 , 0.5 , 2 , 3 , et 5 % .

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en Na (%)	0	0.5	2	3	5
Ads (%)	24.59	23.86	20.98	19.89	19.03

Tableau 8 : adsorption du bore sur alumine sodée –Effet des teneurs en Na.

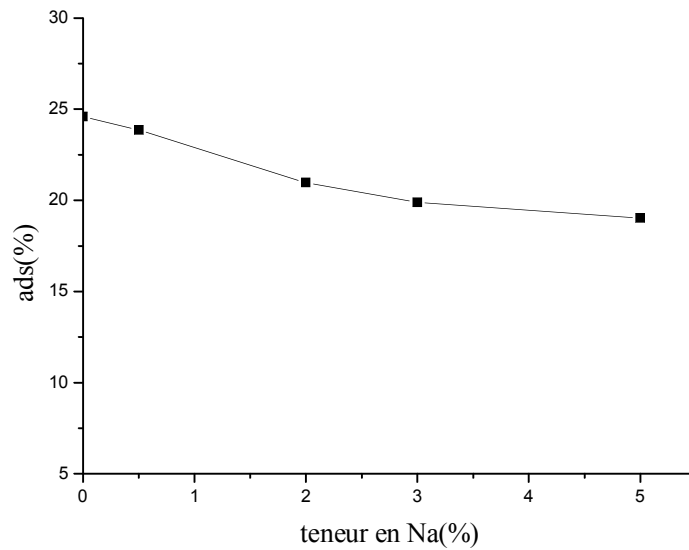


Figure 13 : Effet des différentes teneures en Na sur l'adsorption du bore.

II-2.1.4. ADSORPTION DU BORE SUR L'ALUMINE 2% P+Na:

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

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

- . Concentration en adsorbant : 20g/l (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact 60mn.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.017	0.048	0.117	0.234	0.425	0.998

Tableau 9: Adsorption du bore sur l'alumine 2%P+Na en fonction de sa concentration initiale.

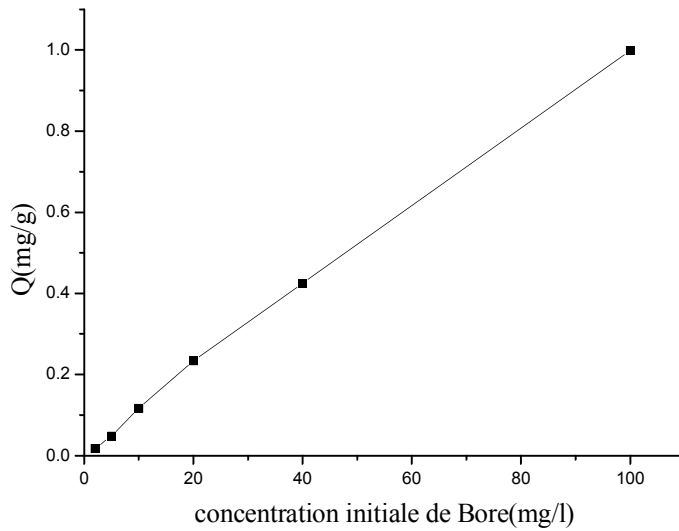


Figure14: Quantité de bore adsorbé sur l’alumine 2%P+Na en fonction de sa concentration initiale (C_0) .

b) Effet des teneurs en P+ Na :

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

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution 50ml.
- . Masse d’adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d’équilibre).
- . les différents teneurs en P + Na sont : 0 , 0.1 , 0.5 , 2 , 3 , et 5 % .

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en P+Na (%)	0	0.1	0.5	2	3	5
Ads (%)	25.5	24.41	21.88	21.7	20.8	22.97

Tableau10 : adsorption du bore sur alumine. Effet des teneurs en P+Na .

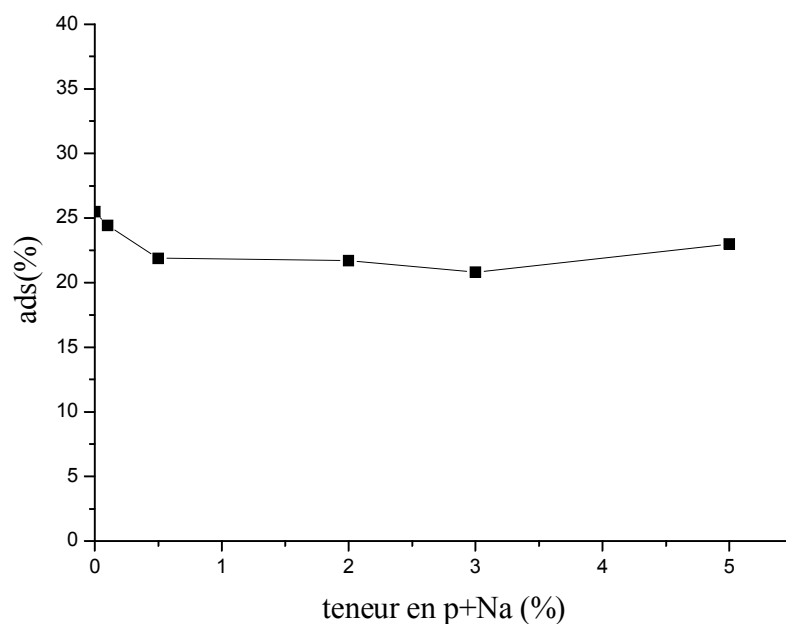


Figure15 : Effet des différents teneurs en P+Na sur l'adsorption du bore sur alumine .

c) Effet du pH :

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

- . Concentration du bore 5mg.L⁻¹.
- . Volume de solution 50mL.
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . le pH du milieu réactionnel est ajusté aux valeurs désirées par addition de HCl (concentré ,1M et 0.1M) ou NH₄OH (1M et 0.1M) selon le cas.

Les résultats se présentent comme suit :

PH	2.21	3.5	5.484	6.74	7.04	8.4	9.3	9.51	9.62
Ads(%)	18.45	19.89	20.62	19.4	17.01	16.7	13.32	12.9	12.7

Tableau 11:Adsorption de bore sur alumine 2%P+Na. Effet du pH.

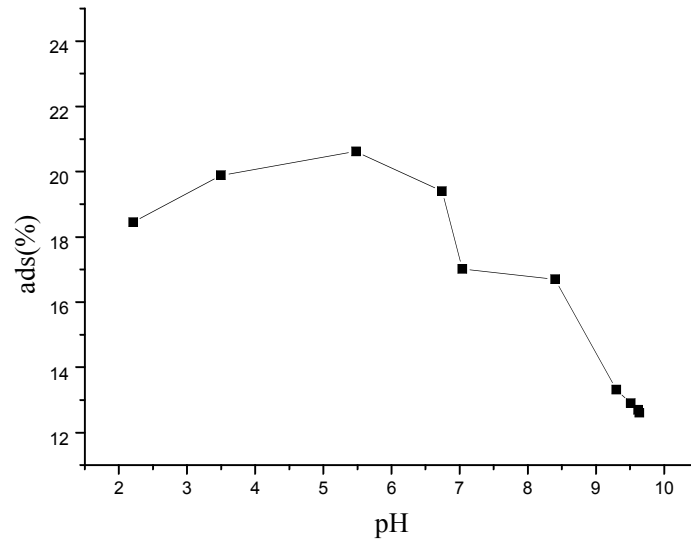


Figure 16 : Adsorption du bore sur alumine 2%P+Na. Effet du pH.

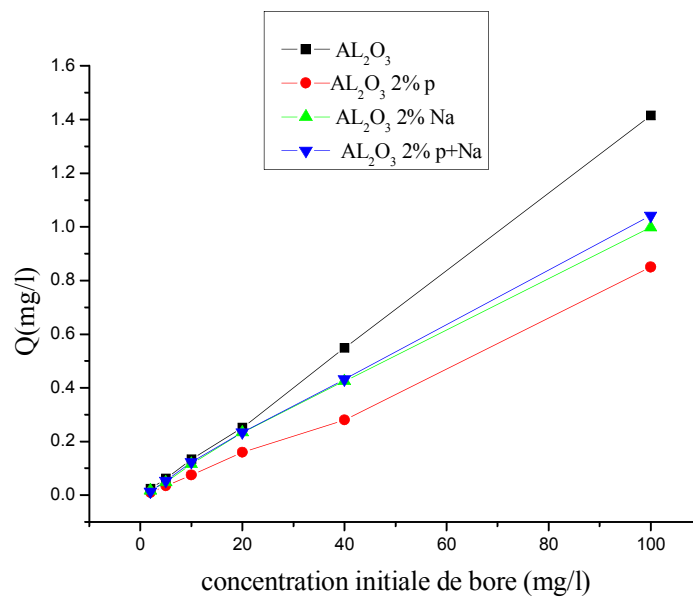


Figure récapitulative17 : Quantité de bore adsorbé sur l'alumine 2%P, 2%Na, 2%P+Na en fonction de sa concentration initiale (C₀).

II-2.2. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF ET LE CHARBON ACTIF MODIFIE :

II-2.2.1. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF PUR :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

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

- . Concentration en adsorbant 20g/L (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact 60mn.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.026	0.0587	0.1335	0.264	0.54	1.44

Tableau12: Adsorption du bore sur le charbon actif en fonction de la concentration initiale.

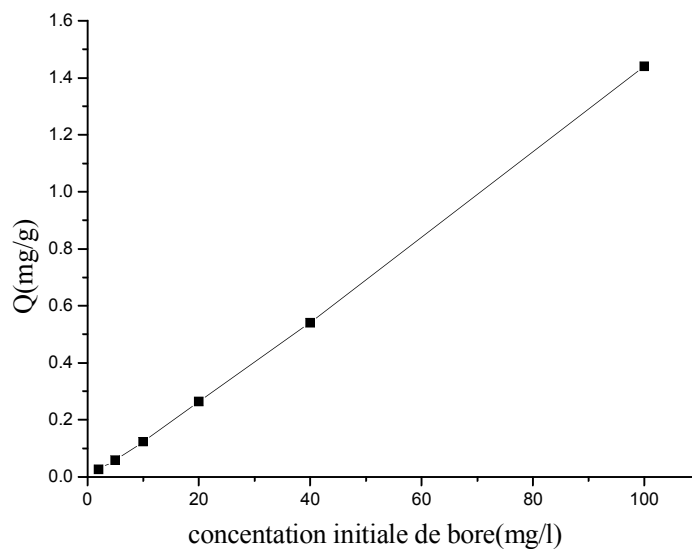


Figure18: Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif en fonction de sa concentration initiale (C_0).

b) Effet de temps de contact :

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

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution 50ml.
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Temps de contact (mn)	5	15	30	60	180	360	1440
Ads(%)	14.52	21.38	23.09	30	31.2	32.54	36.53

Tableau 13 : Adsorption du bore sur le charbon actif - effet du temps de contact.

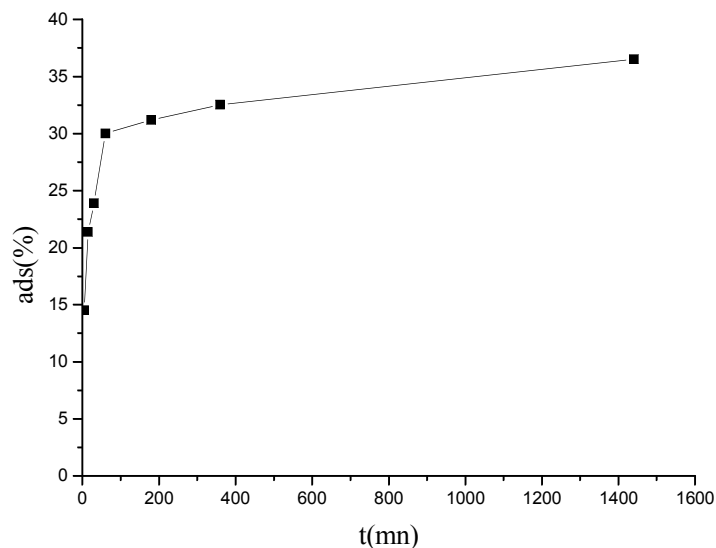


Figure19: Cinétique d'adsorption du bore sur le charbon actif.

II-2.2.2. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF 2%P :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration en adsorbant 20g/l (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact 60 mn.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.0205	0.0525	0.0851	0.21525	0.343	0.89

Tableau14: Adsorption du bore sur le charbon actif 2%P

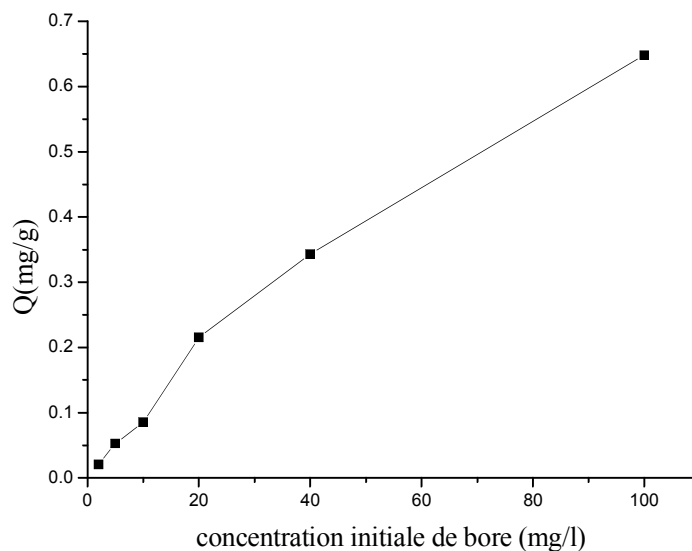


Figure20: Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif 2%P en fonction de sa concentration initiale (C_0).

b) Effet de temps de contact :

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

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution en bore 50ml.
- . Masse d'adsorbant est 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Temps de contact(mn)	5	15	30	60	180	360	1440
Ads(%)	17.61	19.3	20	20.32	20.74	21	21

Tableau 15 : Adsorption du bore sur le charbon actif 2%P. Effet du temps de contact.

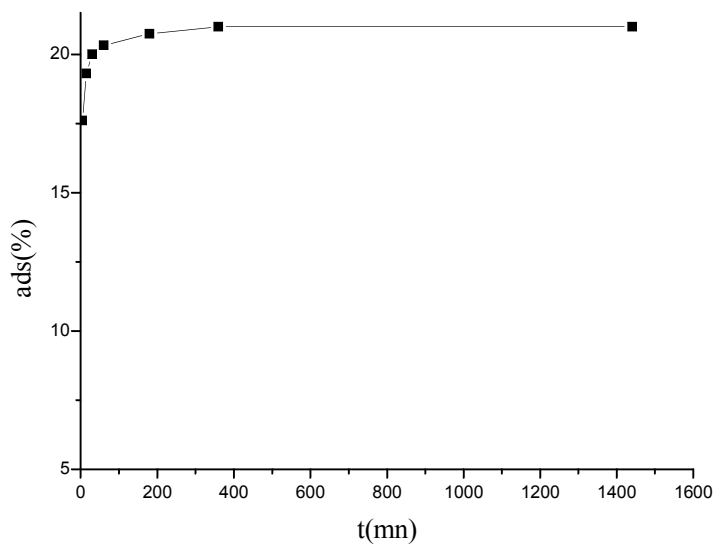


Figure21: Cinétique d'adsorption du bore sur le charbon actif 2%P.

c) Effet des teneurs en P:

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution 50ml.
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).
- . les différentes teneurs en P sont : 0 , 0.1 , 0.5 , 2 , 3 , et 5 % .

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en p(%)	0	0.5	2	3	5	10
Ads(%)	30.98	30.98	26.29	30.67	28.45	27.4

Tableau 16 : adsorption du bore sur le charbon actif modifié-Effet des teneurs en P.

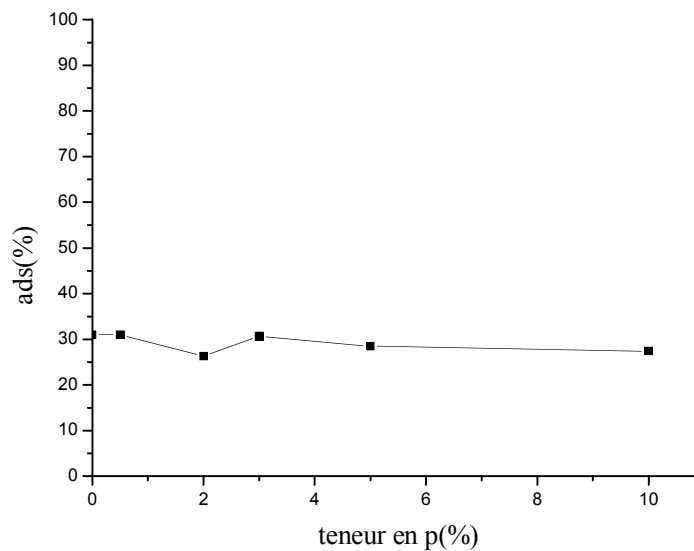


Figure22 : Effet des différentes teneurs en P sur l'adsorption du bore sur le charbon actif modifié.

II-2.2.3. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF 2%Na :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration en adsorbant 20g/L (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore)
- . Temps de contact 60mn.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.0129	0.047	0.08506	0.20169	0.33	0.873

Tableau17: Adsorption du bore sur le charbon actif 2%Na en fonction de sa concentration initiale.

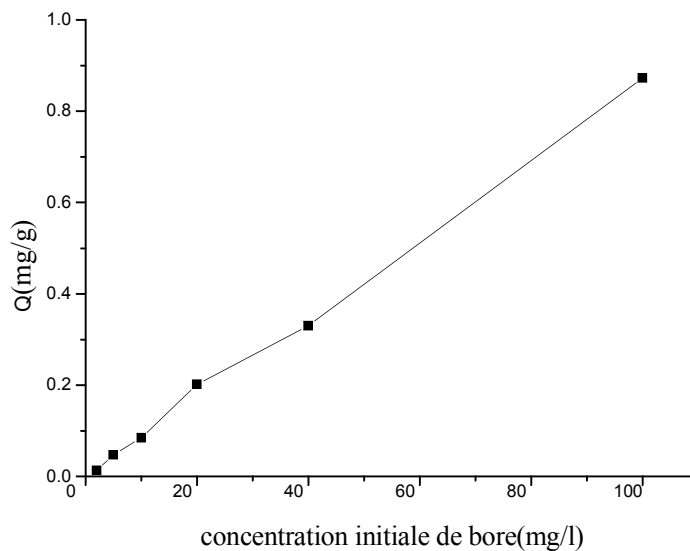


Figure23: Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif 2%Na en fonction de sa concentration initiale (C_0).

b) Effet des teneurs en Na :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution en bore 50ml.
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).
- . les différentes teneurs en Na sont : 0 , 0.5,2,3, et 5 % .

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en Na (%)	0	0.5	2	3	5
Ads(%)	30.02	27.8	23.69	21	12.7

Tableau 18 : adsorption du bore sur le charbon actif . Effet des teneurs en Na.

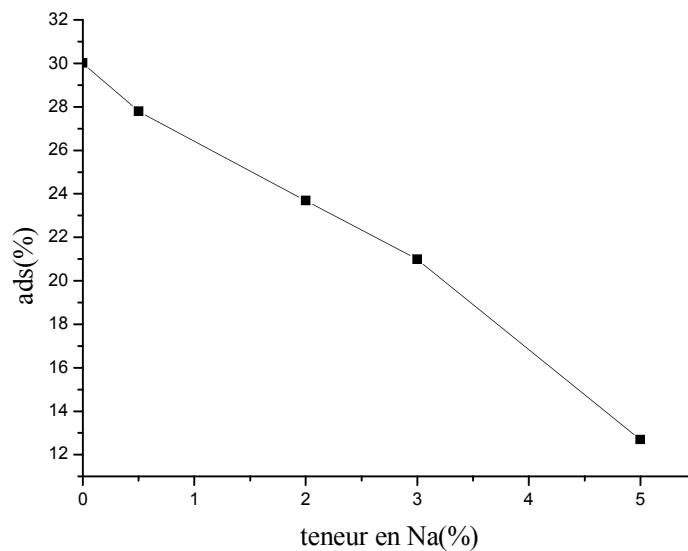


Figure24 : Effet des différentes teneurs en Na sur l'adsorption du bore sur le charbon actif .

II-2.2.4. ADSORPTION DU BORE SUR LE CHARBON ACTIF 2% P+Na :

a) Effet de la concentration initiale de bore (C_0) :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration en adsorbant 20g/L (1g d'adsorbant dans 50ml solution de bore).
- . Temps de contact est 60mn.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	40	100
Q(mg/g)	0.039	0.0786	0.137	0.28	0.51	1.34

Tableau20: Adsorption du bore sur le charbon actif 2% P+Na en fonction de sa concentration initiale.

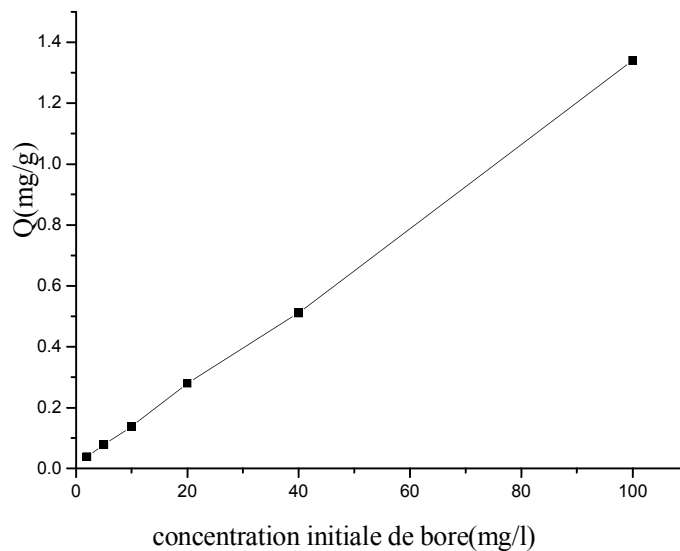


Figure 26: Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif 2% P+Na en fonction de sa concentration initiale (C_0).

b) Effet des teneurs en P+Na:

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

- . Concentration du bore 10mg.L^{-1} .
- . Volume de solution en bore 50ml .
- . Masse d'adsorbant 1g.
- . Température ambiante (de laboratoire).
- . pH non fixé (d'équilibre).
- . les différentes teneurs en **P+Na** sont : 0 , 0.1 , 0.5 , 2 , 3 , et 5 % .

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Teneur en P+Na(%)	0	0.1	0.5	2	3	5
Ads(%)	30	30	29.64	35.05	30	28.558

Tableau 21: adsorption du bore sur le charbon actif. Effet des teneurs en P+ Na.

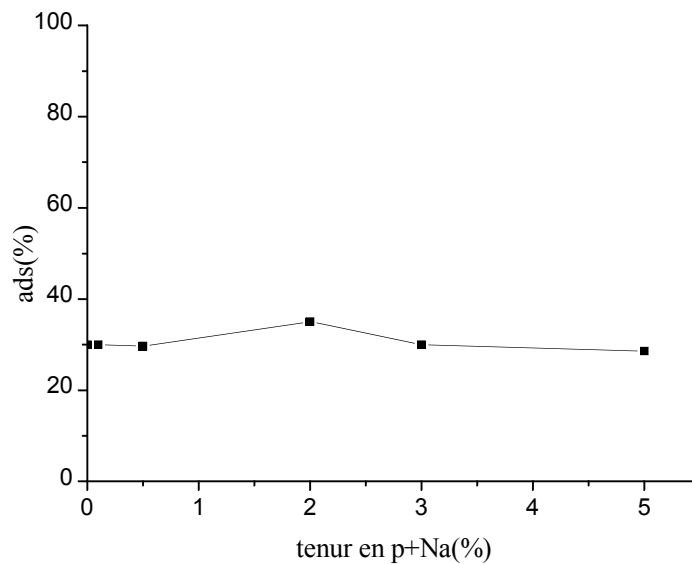


Figure27 : Effet des différents teneurs en P+ Na sur l'adsorption du bore sur le charbon actif .

c) Effet du pH :

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

. Concentration du bore 5mg.L^{-1} .

. Volume de solution en bore 50mL.

. Masse d'adsorbant 1g.

. Température ambiante (de laboratoire).

. Le pH du milieu réactionnel est ajusté aux valeurs désirées par addition de HCl (concentré ,1M et 0.1M) ou NH_4OH (1M et 0.1M) selon le cas.

Les résultats se présentent comme suit :

PH	2.95	4.85	6.2	7.05	7.13	7.97(pHd'équilibre)	9.02	9.6
Ads(%)	33.74	32.3	33	29	30	32	32.3	31.21

Tableau22 : Adsorption de bore sur charbon actif 2%P+Na. Effet du pH

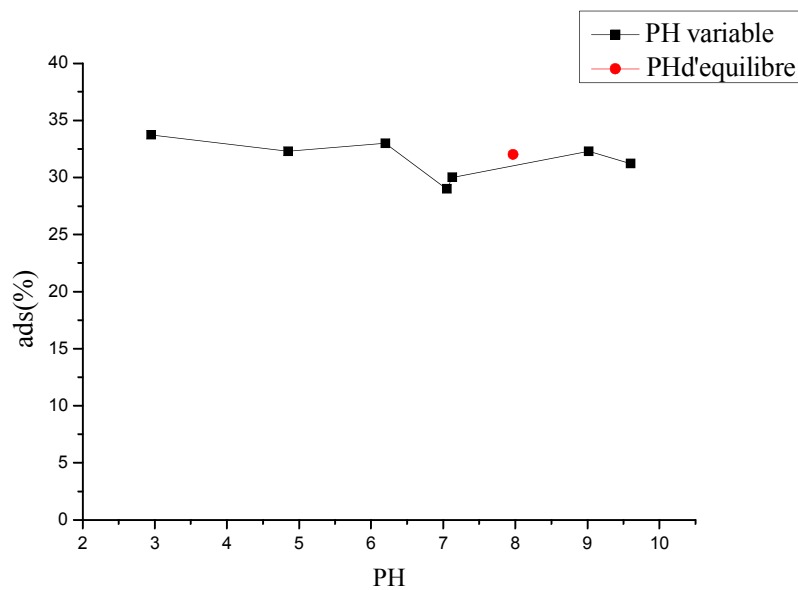
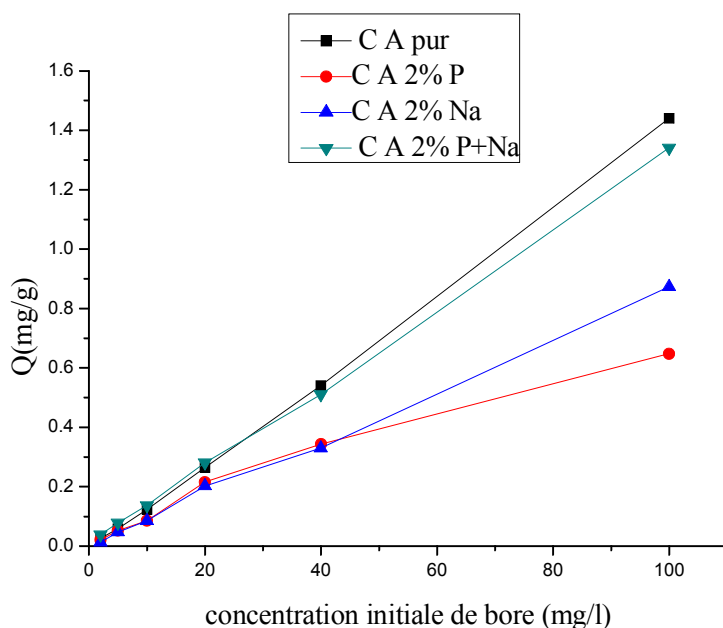


Figure 28 : Adsorption du bore sur le charbon actif 2%P+Na. Effet du pH.

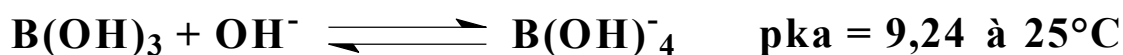


RECAPUTILATIF -29- : Quantité de bore adsorbé sur le charbon actif 2%P , 2%Na , 2%P+Na en fonction de sa concentration initiale (C₀) .

II-2-2-5. Discussion des résultats :

La chimie de l'adsorption du bore est en même temps variée et complexe. 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 9.2 [Shriver ,D.F (1994)].



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 6). 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 Co.

Les déplacements ou « shifts » du pH optimal ont également été observés par Sims et Bingham [Sims, J. R (1968)]. 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 [Yilmaz, A. E (2005):][Beker, U(1996)]. De même la rétention maximale du bore par la cellulose (coton) a lieu à des pH proches de 7 [Liu Ru]. et à des pH compris entre 9.5 et 10.5 pour le MgO (CF). Concernant les argiles les pH optimaux d'adsorption du bore sont de [Sabine Goldberg Journal of Colloid and Interface Science, (2005)]. pH 7.5–8.5 pour la goethite, pH 6–8 pour la gibbsite, pH 8–8.5 pour la kaolinite et pH 9–10 pour la montmorillonite. Hingston et al. [Hingston, F.J. Posner, Quirk A. M. (1972)]. 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 [Sims, J. R(1968)],[Bingham, F.T. (1971)]. Notre étude permet de conclure au même phénomène. Par exemple, on voit clairement que l'alumine adsorbe le bore à un pH optimal de 7,3 (Co=5 mg/L) 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 ($C_0=5$ mg/L) ; à 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.

Concernant les performances des supports modifiés, il est remarquable qu'aucune amélioration n'ait été constatée. Ce fait était prévu dans le cas de l'alumine. En effet les ajouts cationiques et anioniques réalisés bloquent les sites à coordinance insaturée (CUS) et les sites d'adsorption tétraédriques de ce matériau ; ce qui a pour résultat une diminution de sa capacité d'adsorption. Pour le charbon actif le problème est tout autre et les résultats plus complexes. Ainsi la capacité d'adsorption de ce support modifié au couple Na-P reste sensiblement la même que celle du matériau pur. De plus, résultat original et important, cette capacité d'adsorption n'est plus dépendante du pH. Des investigations complémentaires, dans la suite de ce travail, nous permettront certainement d'expliquer ce phénomène [Boueden 2007].

III-1. CAS DE LA SILICE ET L'ALUMINE PREPAREES AU LABORATOIRE

III-1.1. La silice

La silice pure se présente sous la forme d'un minéral dur de formule chimique SiO_2 . La silice existe sous des formes variées dans la nature. Elle se présente sous forme de cristaux non-moléculaires formés de motifs tétraédriques SiO_4 liés entre eux par des atomes d'oxygène de façon régulière.

Préparation de la silice

Il y a plusieurs méthodes de préparation de la silice telles que la sonohydrolyse des alcoxydes de silicium (tels que le tétraéthoxysilane ou TEOS) à pH fortement acide (entre 0 et 2). Le mélange est soumis à l'action des ultrasons pour accélérer l'hydrolyse [Donatti, D.A (1996)]

[Donatti, D.A et Vollet, D.R(2000)].

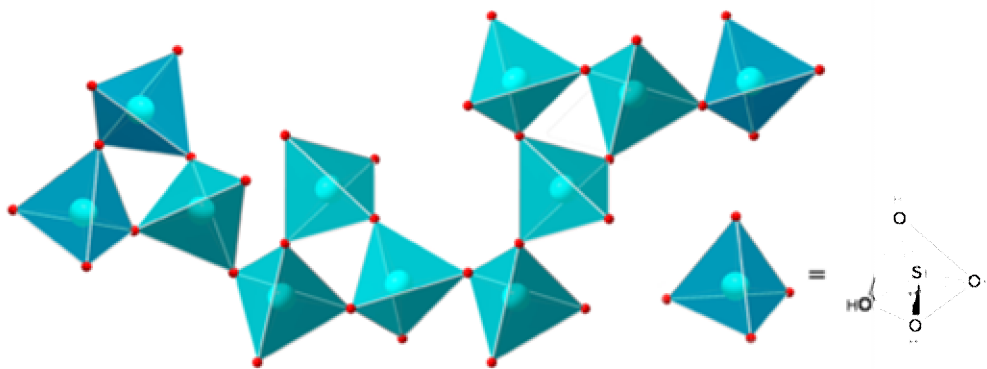
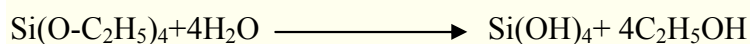


Figure 30 : structure cristalline de la silice

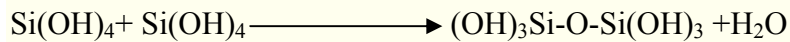
Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ou TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux sol-gel.

a) - L'hydrolyse



b) - La gélification (la condensation)



Cette réaction forme un pont siloxane (Si-O-Si) à partir de la condensation de deux groupements silanols et libère une molécule d'eau [Brincker, J (1990)]. Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol.

Ce gel est séché et calciné à haute température pour l'obtention de SiO₂. L'interaction entre les particules de silice empêche la formation des nano particules [Suslick, KS (1990)].

Nous allons essayer d'ajouter du SDS (dodécylsulfate de sodium) pour diminuer les agglomérations.

III-1.2. Les nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes, conduisant à un objet dont au moins l'une de ses dimensions est de taille nanométrique. D'un point de vue dimensionnel, les nanoparticules se situent entre la matière dite macroscopique et l'échelle atomique ou moléculaire [Couchman R. R(1979)].

Propriétés des nanoparticules

Les propriétés de la matière changent lorsque la taille de ses particules se rapproche du nanomètre. Ceci est dû en partie au fait que la surface d'un matériau joue un rôle de plus en plus grand dans ses propriétés physiques lorsque sa taille décroît ; alors que le nombre d'atomes appartenant à la surface est négligeable dans le cas d'un matériau macroscopique, pour un objet nanométrique, la fraction des atomes appartenant à la surface est loin d'être négligeable.

Entre autres, on peut noter que :

- 1- la température de fusion d'un corps pur de taille macroscopique est identique à sa température de solidification (0°C pour l'eau par exemple). Pour une nanoparticule, cela n'est plus vrai et le matériau présente une hystérésis centrée autour de la température de transition de phase du corps pur macroscopique, cette hystérésis dépend de la taille de la nanoparticule [Miao, L (2005)].
- 2- la dureté d'un matériau macroscopique n'est pas la même que celle du matériau nanométrique.
- 3- la dynamique de l'interaction entre les électrons d'une nanoparticule et les modes de vibration de son réseau cristallin (phonons) dépend drastiquement de la taille de la nanoparticule [Arbouet, C (2003)].

Synthèse des nanoparticules

Les nouvelles nanoparticules sont principalement synthétisées selon quatre grandes approches :

- En phase gazeuse
- Par déposition de vapeurs
- Par sonochimie des solutions
- Par broyage spécifique (puisque le broyage manuel ne donne pas les nanoparticules).

III-1.3. Sonochimie

Depuis quelques années, il a été développé une activité de recherche dans le domaine de la sonochimie. La sonochimie peut être définie comme étant l'utilisation d'ultrasons dans le domaine de la chimie pour promouvoir des processus chimiques, physiques et mécaniques.

L'introduction d'ultrasons dans un milieu liquide peut faire apparaître les phénomènes de cavitation acoustique avec création, croissance

et implosion de bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique.

Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées, au stade final de leur implosion, c'est pour ça qu'il faut mettre en place un système de refroidissement dans les réacteurs à ultrasons.

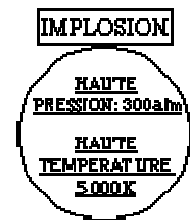


Fig31 :
 .création de radicaux libres.
 .destruction de micro organismes.
 .pyrolyse des molécules vaporisées.

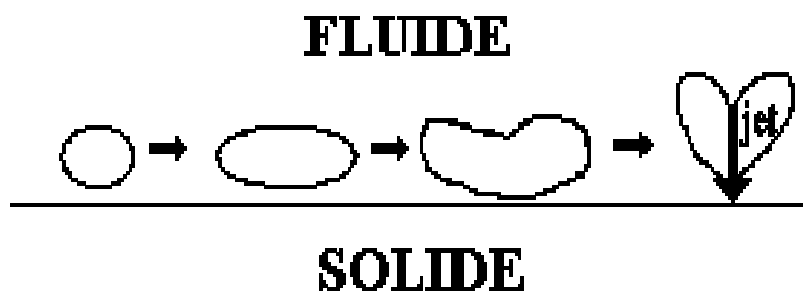


Figure: 32 Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide

Si durant leur évolution, les bulles de cavitation rencontrent une surface solide, elles implosent sur cette surface en formant des microjets de liquide très violents (100 m/s) qui décapent la surface solide.

Les ultrasons produisent les effets suivants :

- création de radicaux libres.
- destruction de micro organismes.
- pyrolyse des molécules vaporisées.

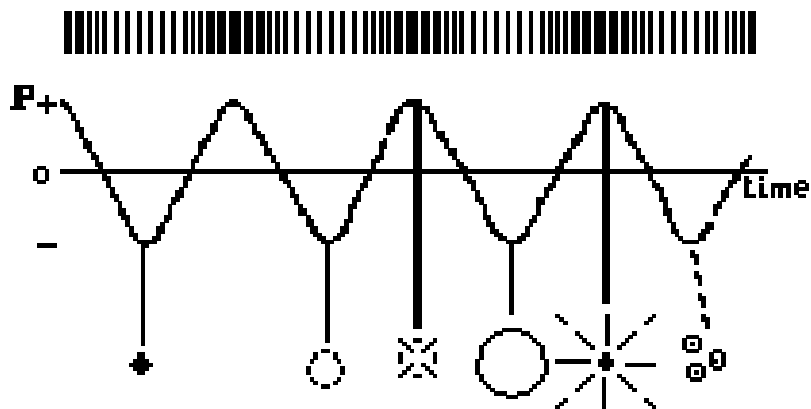


Fig. 33 : Pression acoustique en fonction du temps

III-2. Partie expérimentale

III-2.1. La fragmentation

L'alumine et la silice sont soumises à l'action des ultrasons à l'aide d'une sonde et d'un « peak ultrasond » à 20 et 500KHz pendant différents temps, nous avons réalisé des essais dans une solution aqueuse avec et sans SDS. Le rapport masse/volume est 2.5g/150ml. Les produits sont mis à l'étuve à 80°C jusqu'au séchage. L'alumine et la silice sont ensuite récupérées.

a)- Alumine

Support	Solution	rapport mass/volume	Ultrasons (fréquence)	Temps	pH	Réacteur
Alumine	H ₂ O	2.5g/150ml	20 kHz	1h	équilibre	Sonde
Alumine	H ₂ O+SDS1%	2.5g/150ml	20 kHz	1h	équilibre	Sonde
Alumine	H ₂ O	2.5g/150ml	20 kHz	3h	équilibre	Peak ultrasond
Alumine	H ₂ O	2.5g/150ml	20 kHz	5h	équilibre	Peak ultrasond
Alumine	H ₂ O	2.5g/150ml	20 kHz	10h	équilibre	Peak ultrasond
Alumine	H ₂ O	2.5g/150ml	500 kHz	1h	équilibre	Sonde

Tableau 23 : Récapitulatif des différents traitements

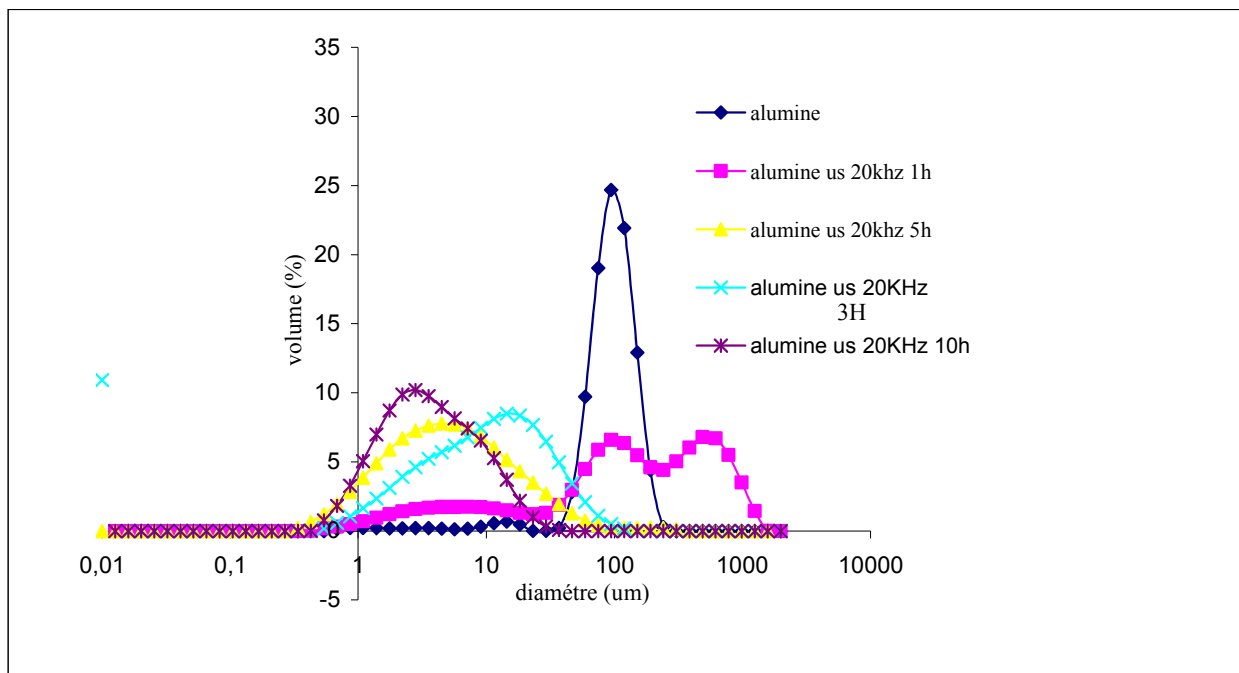


Figure 34 : Courbes granulométriques des différents échantillons d'alumine traités aux ultrasons.

b) - Silice

Support	Solution	rapport masse/volume	Ultrasons (fréquence)	Temps	pH	Réacteur
Silice	H ₂ O	2.5g/150ml	20KHZ	1h	equilibre	Sonde
Silice	H ₂ O+SDS1%	2.5g/150ml	20KHZ	1h	equilibre	Sonde
Silice	H ₂ O	2.5g/150ml	20KHZ	3h	equilibre	Peak ultrasond
Silice	H ₂ O	2.5g/150ml	20KHZ	5h	equilibre	Peak ultrasond
Silice	H ₂ O	2.5g/150ml	20KHZ	10h	equilibre	Peak ultrasond
Silice	H ₂ O	2.5g/150ml	500KHZ	1h	equilibre	Sonde

Tableau 24 : Récapitulatif des différents traitements

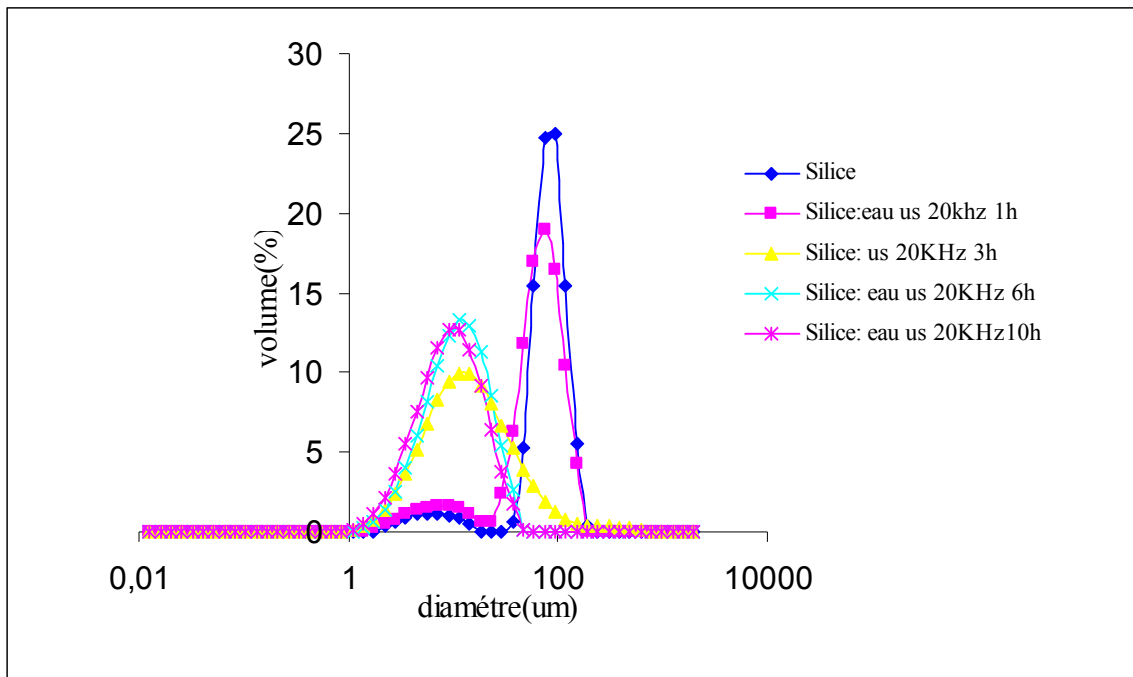


Figure35 : Courbes granulométriques des différents échantillons de silice traités aux ultrasons.

III-2.2. Traitement des précurseurs

a) - Nitrate d'aluminium (pour l'obtention de l'alumine)

Le nitrate d'aluminium est soumis à l'action des ultrasons à l'aide d'une sonde et d'un « peak ultrasond » à 20KHz ,500KHz et 1.6 MHz, pendant 1h et 2h. Nous avons effectué des essais dans une solution aqueuse avec et sans SDS. Le rapport masse/volume est 9.375g/150ml . Le gel obtenu est lavé plusieurs fois et mis à l'étuve à 80°C jusqu'au séchage puis est calciné pendant 10 heures à 500°C.

Précurseur	Solution	Rapport masse/volume	Ultrasons (fréquence)	Temps	PH _i	PH _f	T.calcin °C	Aspect	Temps de cal
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O	9.375/150ml	20KHz(sonde)	1h	9	8.8	500 °C	gel	10h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O	9.375/150ml	20KHz (sonde)	1h	6	5.8	500°C	gel	10h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O	9.375/150ml	500KHz (sonde)	1h	9	8.90	500°C	gel	10h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O	9.375/150ml	1.6MHz (sonde)	15mn	9	8.89	500°C	gel	10h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O	9.375/150ml	20KHz (peak)	2h	9	8.8	500°C	gel	10h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O+ SDS1%	9.375/150ml	20KHz (sonde)	1h	9	8.85	500°C	gel	20h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O+ SDS1%	9.375/150ml	500KHz (sonde)	1h	9	8.78	500°C	gel	20h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O+ SDS1%	9.375/150ml	1.6MHz (sonde)	15mn	9	8.80	500°C	gel	20h
Al(NO ₃) ₃ ,9H ₂ O	H ₂ O+ SDS1%	9.375/150ml	20KHz (peak)	2h	9	8.8	500°C	gel	20h

Tableau 25 : Récapitulatif des différents traitements

Remarque :

- le pH_i est ajusté par adition NH₄OH (10%) avant exposition aux ultrasons.
- le temps de calcination est de 10h pour tous les échantillons sauf les quatre derniers pour lesquels il est de 20h (afin d'éliminer les matières organiques issues du SDS).

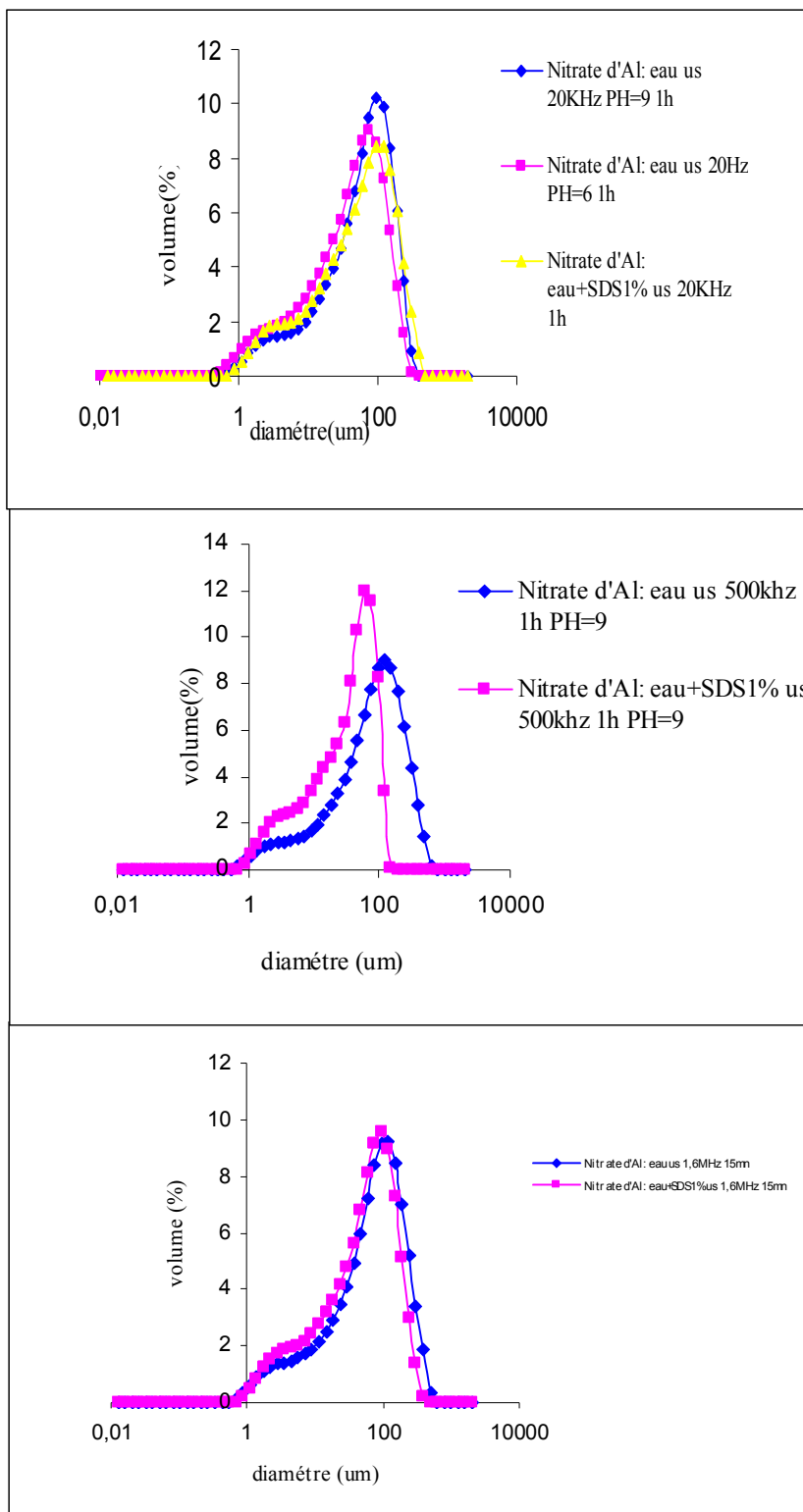


Figure 36 , 37 et 38

Les figures 36 , 37 et 38 représentent les courbes granulométriques des différents échantillons de précurseur d'alumine traités aux ultrasons.

D'après ces courbes on constate que :

- le traitement aux ultrasons (eau, US, 20KHz, pH=6,1h) est plus efficace que le traitement (eau,US , 20KHz, pH=9,1h), car il aboutit à des particules d'alumine de moindre taille (figure36).
- le traitement aux ultrasons (eau +SDS1%, US, 500KHz, pH=9,1h) est plus efficace que le traitement (eau,US , 500KHz, pH=9,1h), car il aboutit à des particules d'alumine de moindre taille (figure37).
- Le traitement aux US à 1.6 MHz pendant 15mn ne semble pas modifier de façon sensible la taille des particules d'alumine obtenue (figure 38).

b) - Le TEOS (pour l'obtention de la silice)

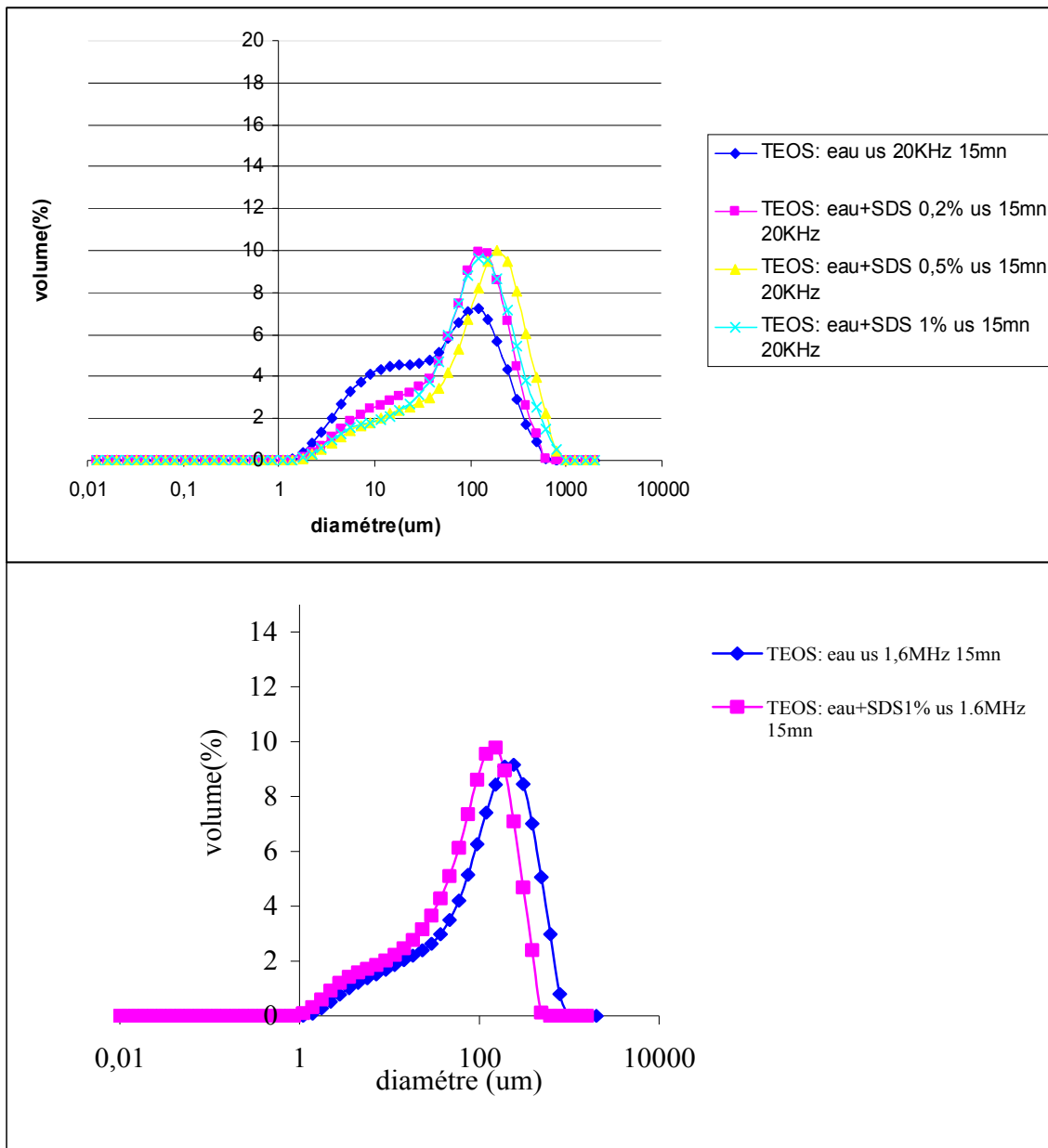
Le TEOS est soumis à l'action des ultrasons à l'aide d'une sonde à 20KHz ,500KHz et 1.6MHz, pendant 30 et 15 mn, nous avons essayé l'hydrolyse avec et sans SDS. Le rapport molaire $[H_2O] / [TEOS]$ est de quatre (4). Le gel obtenu est lavé plusieurs fois avant d'être mis à l'étuve à 80°C jusqu'au séchage puis est calciné à 500 °C pendant 10h.

Précurseur	Solution	Rapport $[H_2O]/[TEOS]$	Ultrasons (fréquence)	Temps	pH _i	pH _f	T.calcin °C	aspect	Temps de cal
TEOS	H ₂ O	4	20KHZ	15mn+15mn	2.5	7	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O	4	20KHZ	15mn+5mn	1.5	5.2	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O	4	500KHZ	30mn	1.5	9.8	500°C		
TEOS	H ₂ O	4	1.6 MHZ	15mn	1.5	5.2	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O+SDS 0.2%	4	20KHZ	15mn+15mn	1.5	5.8	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O+SDS 0.5%	4	20KHZ	15mn+15mn	1.5	5.8	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O+SDS1%	4	20KHZ	15mn+15mn	1.5	5.8	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O+SDS1%	4	500KHZ	15mn	1.5	4.6	500°C	gel	10h
TEOS	H ₂ O+SDS1%	4	1.6MHZ	15mn	1.5	5.2	500°C	gel	10h

Tableau 26 : Récapitulatif des différents traitements

Remarque : Le pH_i est ajusté par adition de HCl 33% avant exposition aux ultrasons ;

Le pH_f est ajusté après exposition aux ultrasons par addition de NH₄OH (10%).



**Figures 39,40 : Courbes granulométriques des différents échantillons de silice
Obtenu à partir du TEOS (avec et sans SDS) traité aux ultrasons.**

Le traitement du précurseur aux ultrasons avec et sans SDS a pour objectif l'obtention d'une silice dont les particules sont de moindre taille.

Il s'avère, au vu des figures (39 et 40), que l'addition du SDS n'a aucun effet positif sensible par rapport à l'objectif fixé.

c) - Les alkoxydes d'aluminium (pour l'obtention de l'alumine)

Al(*i*prO)₃ et Al(EtO)₃ sont soumis à l'action des ultrasons à 20KHz à l'aide d'une sonde et ce pendant 20 mn. Les essais ont été réalisés dans des solutions aqueuses d'acide oxalique ou de SDS. Le rapport molaire [alchoxyde] / [H₂O] est de 220. Le gel obtenu est lavé plusieurs fois avant d'être mis à l'étuve à 80°C jusqu'au séchage puis est calciné à 700 °C pendant 16h.

Précurseur	Solution	Rapport [alchoxyde] / [H ₂ O]	Ultrasons (fréquence)	Temps	pH _i	pH _f	T.calcin (°C)	aspect	Temps de cal
Al(<i>i</i> prO) ₃	H ₂ O+acide oxalique	220	20KHz	20mn	6.8	10	700 °C		16h
Al(<i>i</i> prO) ₃	H ₂ O+SDS1%	220	20KHz	20mn	8.7	10	700 °C		16h
Al(EtO) ₃	H ₂ O+acide oxalique	220	20KHz	20mn	6.6	9.5	700 °C		16h
Al(EtO) ₃	H ₂ O+SDS1%	220	20KHz	20mn	9.3	10.1	700 °C		16h

Tableau 27 : Récapitulatif des différents traitements

Remarque : pH_i est ajusté sous les ultrasons par adition NH₄OH(10%).

pH_f est ajusté après les ultrasons.

Comme nous pouvons le constater sur les figures suivantes (courbes granulométriques) les traitements aux ultrasons des précurseurs de synthèse de l'alumine ne nous ont pas permis d'aboutir à des produits dont les particules sont de moindre taille. Il semble tout de même que le traitement de Al(EtO)₃ en solution aqueuse de SDS ait un début d'efficacité (particules d'alumine obtenue légèrement plus petites-fig.42)

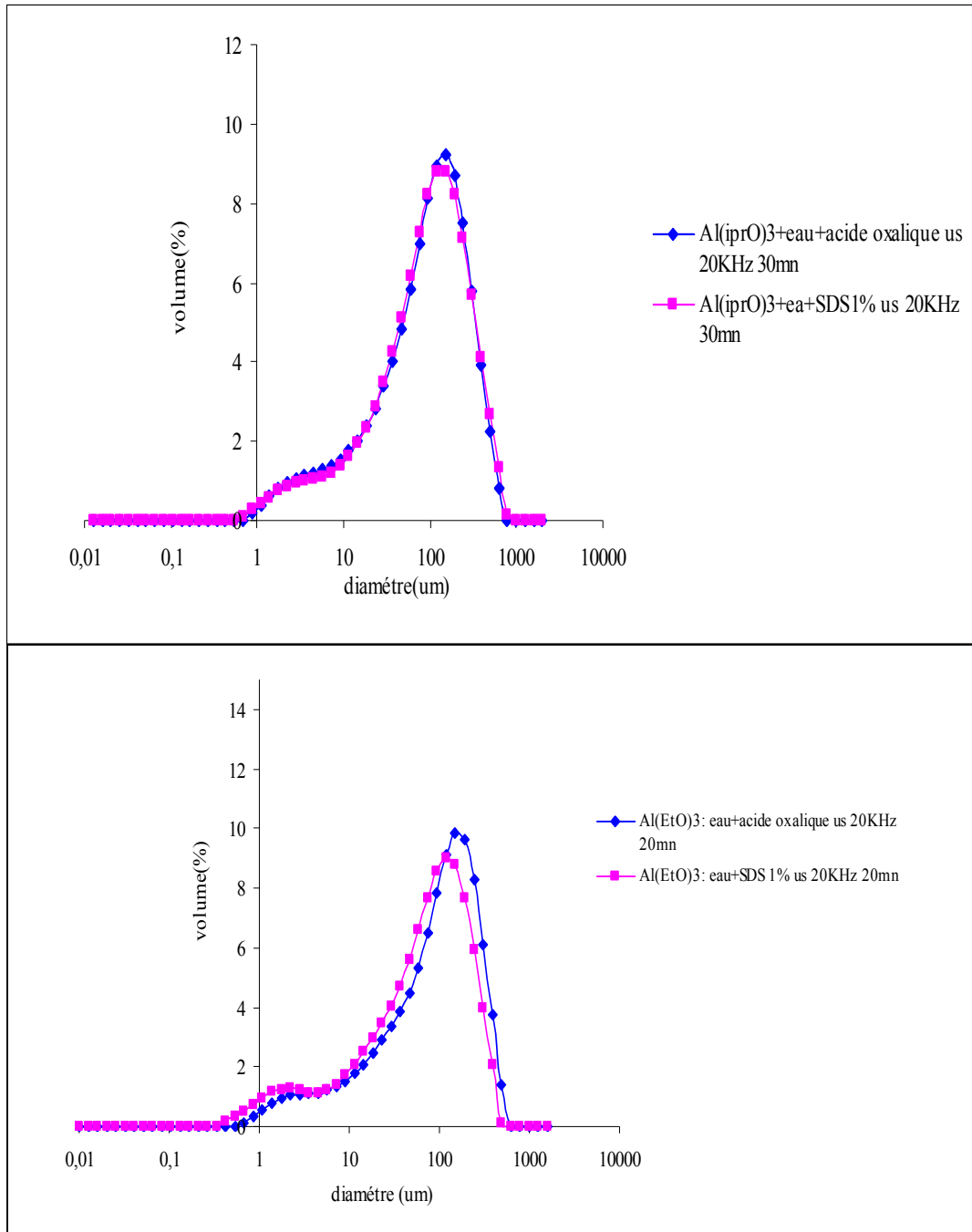


Figure 41 et 42 : Courbes granulométriques des alumines obtenues.

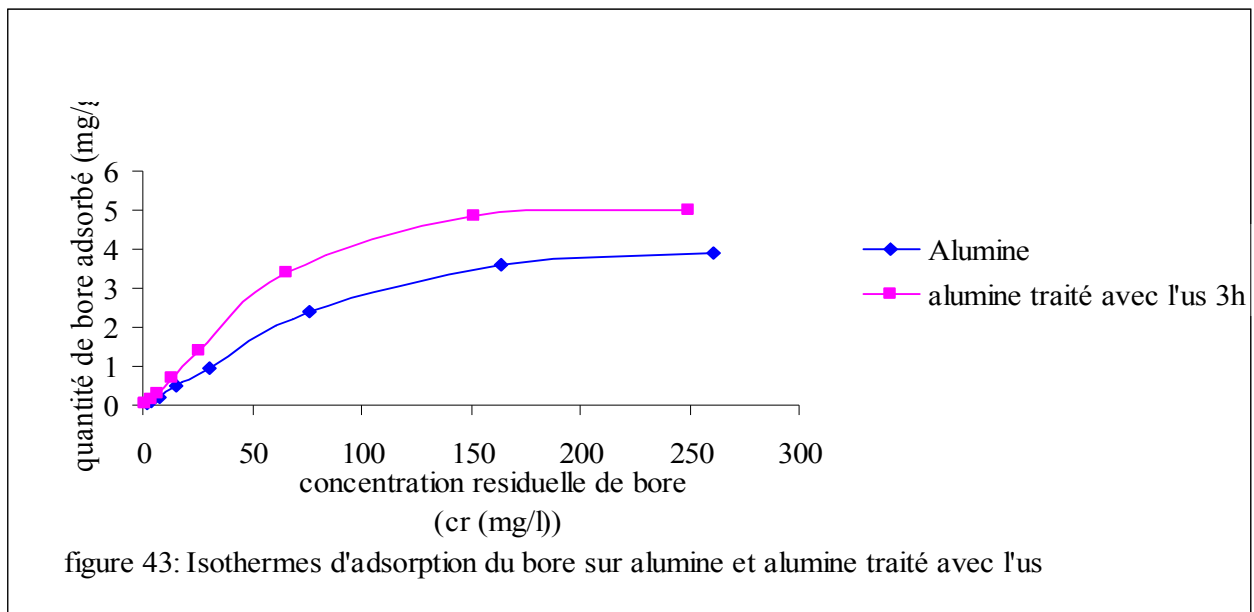
III-2.3. Isothermes d'adsorption du bore sur l'alumine et la silice traitée aux ultrasons

Après un temps de contact spécifique, entre le support et la solution, l'adsorption atteint l'équilibre et la concentration résiduelle de bore reste constante ; la relation entre cette dernière et la quantité du bore adsorbée par unité de masse d'adsorbant est traduite par les isothermes d'adsorption.

a) - Isothermes d'adsorption du bore sur l'alumine et l'alumine traitée aux ultrasons

Essais d'adsorption : les essais d'adsorption du bore sur l'alumine et l'alumine traitée aux ultrasons (pendant 3h) sont effectués sous les conditions suivantes :

- la concentration du support dans la solution est de 10 g/L (0.2 g de support dans 20 ml de solution) .
- les concentrations initiales de bore varient de 2 à 300mg/L.
- le temps de contact est de 20 heures.
- le pH est de 9.
- la température est de 20°C (+ ou - 2°C)

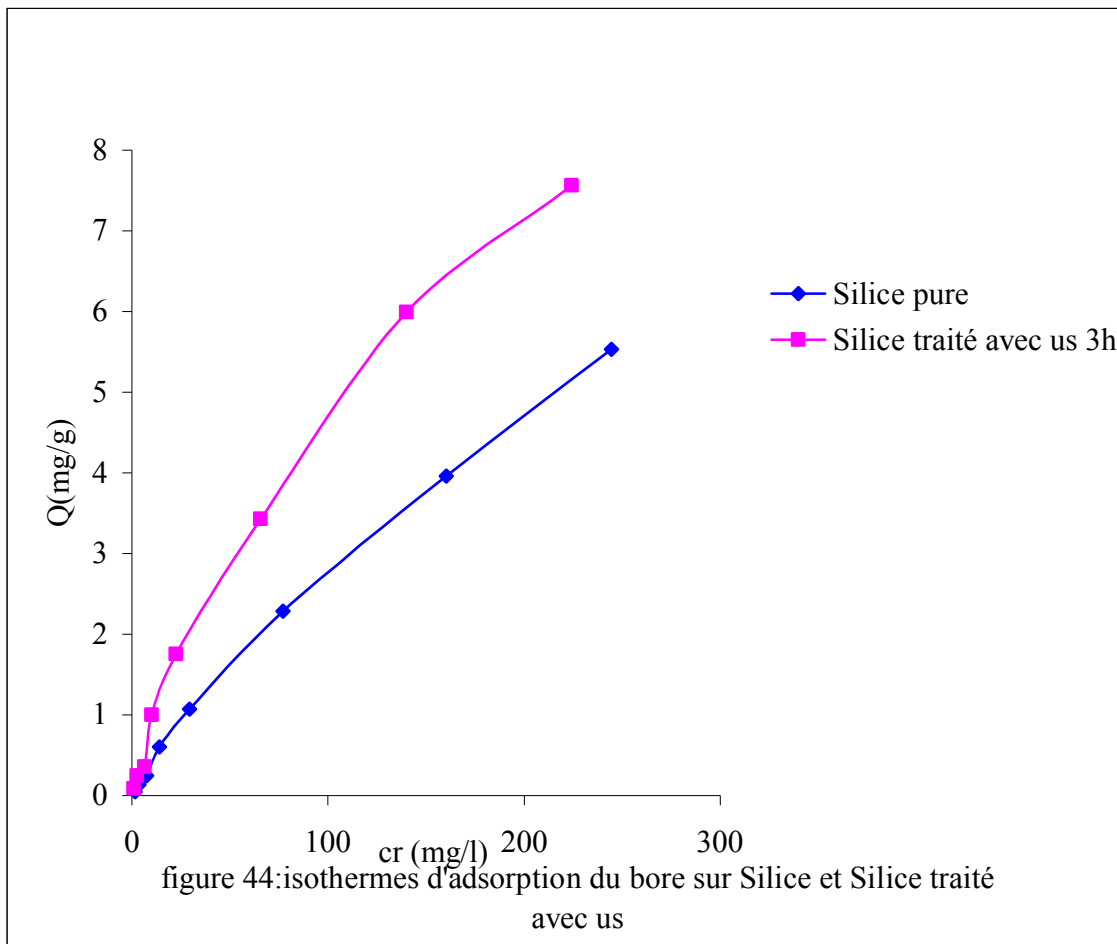


Les isothermes d'adsorption montrent que la quantité de bore adsorbée par l'alumine traitée aux ultrasons est plus grande (+30% environ) que celle adsorbée par l'alumine brute et ce, quelque soit la concentration initiale en bore.

b)-Isothermes d'adsorption du bore sur la silice et la silice traitée aux ultrasons

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions que ceux pour l'alumine

- la concentration du support dans la solution est de 10 g/L (0.2 g de support dans 20 ml de solution) .
- les concentrations initiales de bore varient de 2 à 300mg/L.
- le temps de contact est de 20 heures.
- le pH est de 9.
- la température est de 20°C (+ ou - 2°C)



Les isothermes d'adsorption montrent que la quantité de bore adsorbée par la silice traitée aux ultrasons est supérieure (+ 40% environ) à celle adsorbée par la silice brute.

Linéarisations des isothermes :

Les coefficients de régression pour les différents supports s'avèrent tous proches de l'unité.

Il est néanmoins remarquable que dans tous les cas le modèle de Langmuir est le mieux approprié.

Supports	Langmuir	Freundlich
Alumine	0.9980	0.9830
Alumine traitée aux US	0.9980	0.9810
Silice	0.9983	0.9919
Silice traité aux US	0.9982	0.9920

Tableau 28 : Valeurs de R^2 pour les différents supports.

Conclusions

Dans cette deuxième partie de notre travail nous avons essayé d'améliorer les capacités d'adsorption de matériaux commerciaux réputés efficaces dans l'adsorption du bore :

- une alumine (Prolabo)
- une silice (Degussa)

Pour atteindre cet objectif nous avons essayé de fragmenter ces matériaux par traitement aux ultrasons. Ce traitement s'est révélé, jusqu'à un certain point efficace, comme l'attestent les courbes de l'analyse granulométrique. Il est notoire que les capacités d'adsorption sont fonction du nombre de sites actifs. Ce para

mètre est lui-même relié à la surface spécifique pour un support donné ; or la surface spécifique augmente quand le diamètre des particules constitutives du matériau diminue.

Dans cette optique nous avons réalisé des tests d'adsorption pour ces matériaux traités et non traités aux ultrasons.

Les résultats montrent une amélioration appréciable des quantités adsorbées sans pour autant qu'il y ait modification des mécanismes. Ce fait plaide en faveur d'une multiplication des sites d'adsorption sans que leur nature ou leur force soient modifiées.

CONCLUSION GENERALE :

Les eaux de surface sont souvent contaminées par le bore 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 réglementations, 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 notre travail a été dans un premier temps relatif à l'adsorption du bore sur le charbon actif et l'alumine modifiés. Les performances des deux supports ont été comparées. L'influence de différents paramètres opératoires a permis de conclure quant au comportement de ces matériaux :

1- nous avons constaté une cinétique relativement rapide de la fixation du bore par tous les supports, purs et modifiés (équilibre au bout de 60mn).

2 - Les modifications cationiques et anioniques de l'alumine (par Na^+ et PO_4^{3-}) n'ont pas permis d'améliorer ses performances quant à l'adsorption du bore.

3- Les modifications par le phosphore et le sodium (et leur association) du charbon actif entraînent deux conséquences originales et importantes sur le comportement de ce matériau :

a – La capacité d'adsorption du charbon actif se révèle pratiquement insensible aux modifications, en particulier à celle associant le phosphore et le sodium et ce contrairement à l'alumine.

b – Le charbon actif modifié au phosphore-sodium a une capacité d'adsorption insensible au pH, et ce contrairement au charbon actif pur et à l'alumine (pure ou modifiée).

Dans l'avenir, nous nous proposons d'approfondir et d'affiner cette étude pour essayer de comprendre ce phénomène.

Dans un deuxième temps nous nous sommes consacrés à la préparation de nanoparticules d'alumine et de silice :

-par traitement aux ultrasons de matériaux d'origine commerciale

-par traitement aux ultrasons des précurseurs de synthèse

Cette étape est conclue par des tests de piégeage du bore en solution aqueuse.

L'effet du temps de sonication sur la taille des particules obtenues à été étudié et les courbes granulométriques établies par granulométrie laser. L'étude de l'adsorption du bore sur les différents supports a montré une dépendance de la capacité d'adsorption par rapport à la taille des particules. Les mécanismes d'adsorption semblent, comme le montrent les isothermes, rester inchangés.

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.
- Complément d'étude sur le charbon actif modifié à (Na – P).

Références bibliographiques

Aas Jansen, J., Schou, J.S. et Aggerbeck, B(1984):

Gastrointestinal absorption and *in vitro* release of boric acid from water-emulsifying ointments. Food Chem. Toxicol., 22: 49 (1984).

Afghan, B.K., Goulden, P.D. et Ryan, J.F(1972):

Automated fluorometric method for determination of boron in waters, detergents and sewage effluents. Water Res., 6: 1475 (1972).

Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. Del Fatti, and F. Vallée(2003) :

Phys. Rev. Lett. 90, 177401 (2003).

Bansal, R .C.Donnet, JB,et stoecki, F (1988):

"Activecharbon ", Marcel Dekker, New York, chapitre I, 1988.

Bansal, R .C.Donnet, JB,et stoecki, F (1988):

"Activecharbon ", Marcel Dekker, New York, chapitre III, 1988

Base de données nationale sur la qualité des eaux (NAQUADAT) (1986) :

Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada (1986).

Basson, W.D . B€ohmer, R.G .et Stanton, D.A (1969):

Analyst 94 (1969) 1135.

Beker, U. Cergel, A. Recepoglu, O(1996) :

Energy Source, (1996), 18, 645–654 .

Benson, W.H., Berge, W.J. et Dorough, H.W(1984):

Absence of mutagenic activity of sodium borate (borax) and boric acid in the *Salmonella* preincubation test. Environ. Toxicol. Chem., 3: 209 (1984).

Bingham, F.T(1973):

Boron in cultivated soils and irrigation waters. *Adv. Chem.*, 123: 130 (1973), cité au renvoi 5.

Bingham, F.T. (1971):

*Page, A.L. Soil Sci.Soc.Am.Proc.*35 (6), 892-3, (1971)

Boueden 2007.

Boylard, E., Roe, F.J.C. et Mitchley, B.C.V(1966):

Test for certain constituents of spermicides for carcinogenicity in genital tract of female mice. *Br. J. Cancer*, 20: 184 (1966).

Bradford, G.R(1966):

Boron. Dans : Diagnostic criteria for plants and soils. H.D. Chapman (dir. de publ.). Division of Agricultural Science, University of California. p. 33 (1966).

Brincker , J. Scherer, G.W (1990):

Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, AcademicPress, 1990.

Capelle ,R (1964):

Anal. Chim. Acta 24 (1964) 555

Choi, W. W.and Chen, K.Y (1979) :

Environ. Sci. Technol., (1979), 13, 189.

Clarke, W.B., Webber, C.E., Koekebakker, M. et Barr, R.D(1987):

Lithium and boron in human blood. *J. Lab. Clin. Med.*, 109(2) : 155 (1987).

Couchman R. R(1979) :

Philosophical Magazine A 40, 637 (1979)

Department of Environment. and Lands(1989):

Government of Newfoundland and Labrador. Données non publiées (1989).

Desjardins, R (1988):

"*Le traitement des eaux*", 2eme édition , Edition de l'école polytechnique de montréal, (1988).

Dixon, R.L., Lee, I.P. et Sherins, R.J(1976):

Methods to assess reproductive effects of environmental chemicals: Studies of cadmium and boron administered orally. *Environ. Health Perspect.*, 13: 59 (1976).

Donatti, D.A. et Vollet D.R (1996) :

J. Non-Cryst. Solids 208 (1996) 99.

Donatti, D.A. Vollet, D.R .et Ibañez Ruiz ,A (2000) :

*J. Sol–Gel Sci. Technol.*18 (2000) 5

Durfor, C.N. et Becker, E (1964):

Public water supplies of the 100 largest cities in the United States, 1962. Geological Survey Water Supply Paper 1812, U.S. Government Printing Office, Washington, DC(1964).

Durocher, N.L(1969):

Preliminary air pollution survey of boron and its compounds. A literature review prepared under Contract No. PH 22-68-25, Public Health Service, National Air Pollution Control Administration, U.S. Department of Health, Education and Welfare, Raleigh, NC, octobre (1969).

Elena Fernandez Ibañez(2002) :

Thèse de doctorat, Granada, (2002).

Ferreira, O. P. Moraes, S. G. Durán, N. Cornejo, L. et Alves ,O. L (2006) :

Chemosphere, (2006), 62, 80-88.

Francis Rouessac ,Annick Rouessac, avec la collaboration de Daniel Cruché(1992) :

*Analyse chimique :Méthodes et techniques instrumentales modernes.*Guy Ourisson(membre de l'académie des sciences),23 avril 1992.

Fresenius, W., Quentin, K.E. et Schneider, W(1988) :

(dir. de publ.). *Water analysis: A practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance.* Springer-Verlag, Berlin (1988).

Gassaway, J.D(1967):

New method for boron determination in sea water and some preliminary results. Int. J. Oceanol. Limnol., 1: 85 (1967).

Gast, J.A. and Thompson, (1959):

T.G. Evaporation of boric acid from sea water. Tellus, 11: 344 (1959).

Gormican, A(1970):

Inorganic elements in foods used in hospital menus. J. Am. Diet. Assoc., 56: 397 (1970).

Green, G.H. et Weeth, H.J(1977):

Responses of heifers ingesting boron in water. J. Anim. Sci., 46: 812 (1977).

Greenberg, A.F., Trussell, R.R. et Clesceri, L.S(1985) :

(dir. de publ.). Standard methods for the examination of water and wastewater. 16e édition. American Public Health Association, Washington, DC (1985).

Gupta, U.C., Jame, Y.W., Campbell, C.A., Leyshon, A.J. et Nicholaichuk, W(1985) :

Boron toxicity and deficiency: A review. Can. J. Soil Sci., 65: 381 (1985).

Hamilton, E.I. et Minski, M.J (1972/1973) :

Abundance of the chemical elements in man's diet and possible relations with environmental factors. Sci. Total Environ., 1: 375 (1972/1973).

Hamilton, E.I., Minski, M.J. et Cleary, J.J(1972/1973):

The concentration and distribution of some stable elements in healthy human tissues from the United Kingdom. Sci. Total Environ., 1: 341 (1972/1973).

Harp, D.L (1997):

Anal. Chim. Acta 346 (1997) 373

Harvey, S.C(1975) :

Antiseptics and disinfectants; fungicides, ectoparasiticides. Dans : Pharmacological basis of therapeutics. L.S. Goodman, A. Gilman, A.G. Gilman et G.B. Koelle (dir. de publ.). Macmillan, Toronto. p. 994 (1975).

Hayashi, H. Iwasaki, T. Onodera Y. and Torii, K (1991):

Proceeding of the International Conference on Ion Exchange, ICIE 91, Tokyo, Japan, October 2-4, 1991, eds M. Abe, T. Kataboka and T. Suzuki , pp. 553-558. Elsevier.

Hingston, F.J. Posner, Quirk A. M. (1972):

Soil Sc., J.P (1972) 23 (20), 177-92

Hunt, C.D. et Nielsen, F.H(1982) :

Interaction between boron and cholecalciferol in the chick. Dans : Proceedings of the 4th International Symposium on Trace Element Metabolism in Man and Animals. Vol. 4. J.M. Gawthorne, J.M. Howell et C.L. White (dir. de publ.). Springer-Verlag, Berlin. p. 597 (1982).

Jansen, J.A., Andersen, J. et Schou, J.S(1984):

Boric acid single dose pharmacokinetics after intravenous administration to man. Arch Toxicol., 55: 64 (1984).

journal Americana (1983):

“Final report on the safety assessment of sodium borate and boric acid”. J. Am. Coll. Toxicol., 2: 87 (1983).

Kakami, H. and yoshida, S (1985):

J. Chem. Soc. Faradady Trans., (1985), 81, 1117-1127.

kay, O. O. Guclu, H. Soner, E. et Balkas ,T (1985):

Water Res., (1985), 19, 857–862.

Kent, N.L. et McCance, R.A(1941):

The absorption and excretion of ‘minor’ elements by man. I. Silver, gold, lithium, boron and vanadium. Biochem. J., 35: 837 (1941), cité au renvoi 20.

Kiselv ,A. V (1971):

Discuss. Faradady Soc., (1971), 52, 14-32.

Közinger, H .et Ratnasamy, P (1978):

Catal. Rev. Sci. Eng., (1978), 17, 31.

Krasovskii, G.N., Varshavskaya, S.P. et Borisov, A.I. (1976):

Toxic and gonadotropic effects of cadmium and boron relative to standards for these substances in drinking water. *Environ. Health Perspect.*, 13: 69 (1976). Le bore (09/90) 7

Lee, I.P., Sherins, R.J. et Dixon, R.L(1978):

Evidence of germinal aplasia in male rats by environmental exposure to boron. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 45: 577 (1978).

Leon y Leon , C.A. Solar, J.M . Calemma, V. et Radovic, L.R (1992):

Carbon 30, (1992), 5, 797- 811.

Liss, P.S. et Pointon, M.J(1973):

Removal of dissolved boron and silicon during estuarine mixing of sea and river waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 1493 (1973).

Liu Ru, MaWei ,Jia Cui-ying, Wang Lu ,Li Hai-Yan:

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

Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla(2000):

Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances; Marcel Dekker, Inc.; New York, (2000), 27(4), 227-405.

Lopez F.J., Gimenez E., Hernandez F(1993) :

Analytical study on the determination of boron in environmental water samples . *Journal of Anatical Chemistry*, 1993, 962-963

Lopez-Ramon, M.V. Stoeckli, F. Moreno-Castilla, C et Carrasco-Marin, F (1999):
Carbon 37 (1999), 1215-1221.

Magour, S., Schramel, P., Ovcari, J. et Maser, H (1982):

Uptake and distribution of boron in rats: interaction with ethanol and hexobarbitol in the brain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 11: 521(1982).

Mahramanlioğlu, M. Kızılcıklı I. and Biçer, I.O (2002):

J. Flour. Chem., (2002), 115 (1), 41– 47.

Mahuzier, G. Hamon, M(1986) :

" *Abrégé de chimie analytique*" Tome 2, Méthodes de séparation, 2^e édition, New York, (1986).

Maya, (1976):

L. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 15: 2179 (1976).

Memotec 2 (2002) :

L'élimination du bore de l'eau potable, GLS, 69446 Lyon cedex 03.

Miao L., Bhethanabotla V. R. & Joseph B(2005):

Physical Review B 72, 134109 (2005).

Ministère de la Santé nationale et Bien-être social (1976) :

Rapport sur les habitudes alimentaires. Un rapport de Nutrition Canada présenté par le Bureau des sciences de la nutrition. Direction générale de la protection de la santé (1976).

Ministère de l'Environnement de l'Ontario (1987–1989) :

Données non publiées du Ontario's Drinking Water Surveillance Program for 1987–1989 (1989).

Ministère de l'Environnement, Gouvernement du Québec(1989) :

Données non publiées (1989).

National Toxicology Program(1987):

Toxicology and carcinogenesis studies of boric acid (CAS No. 10043-35-3) in B6C3F1 mice (feed studies). NTP Technical Report Series No. 324, Research Triangle Park, NC (1987).

Nielsen, F.H (1986):

Other elements. Dans : Trace elements in human and animal nutrition. Vol. 2, 5e edition. W. Mertz (dir. de publ.).Academic Press, Orlando, FL. p. 415 (1986).

Nielsen, F.H(1985):

Effects in rats of boron deprivation and of interactions between boron and fluoride, aluminum, magnesium, or calcium. Dans : Proceedings of the 5th International Symposium on Trace Elements in Man and Animals. Vol. 5. C.F. Mills, I. Bremner et J.K. Chesters (dir. de publ.) Commonwealth Agricultural Bureaux, Farnham Royal, Slough, U.K. p. 271 (1985).

Nielsen, F.H., Hunt, C.D., Mullen, L.M. et Hunt, J.R (1987):

Effect of dietary boron on minerals, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women. FASEB J., 1: 394 (1987).

Nishimura, M. et Tanaka, K (1972) :

Sea water may not be a source of boron in the atmosphere. J. Geophys. Res., 77: 5239 (1972).

Okay, O., Güçlü, H., Soner, E. et Balka, T(1985) :

Boron pollution in the Simav River, Turkey and various methods of boron removal. Water Res., 19: 857 (1985).

Pastor, M.R. Ruiz, A. F. Chillón, M.F. Rico, D. P(2001):

Desalination, (2001), 140, 145-152.

Peri, J. B (1965) :

J. Phys. Chem., (1965), 69, 220-230.

Pilipenko, A. T. Grebenyuk V. D. and Mel'nick, L. A (1990):

Khimiya Tekhnologiya Vody (1990), 12 (3), 195-210.

Rodier J, 1978 ; Rand M C, 197556.Son Le T et al, 1998 ; Su C et al, 1997 ; Karahan S et al, 2005 .

Sabine Goldberg *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005): 285, 509–517.

Schroeder, H.A. et Mitchener, M(1975):

Life-term effects of mercury, methyl mercury and nine other trace metals on mice. *J. Nutr.*, 105:452 (1975).

Seal, B.S. et Weeth, H.J(1980):

Effect of boron in drinking water in the male laboratory rat. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 25: 782 (1980).

Seki, Y. et Yurdakoc, K (2005):

J. Colloid Interface Sci., (2005), 287 (1), 1–5.

Senkal, B.F .et Bicak, N (2003):

Reactive & Functional Polymers, (2003), 55, 27-33.

Severson, R.G. et Gouch, L.P (1983):

Boron in mine soils and rehabilitation plant species at selected surface coal mines in western United States. *J. Environ. Qual.*, 12: 142 (1983).

Siegel, E. et Wason, S(1986):

Boric acid toxicity. *Pediatr. Clin. North Am.*, 33: 363 (1986).

Simonot-Grnge M ,H.,et Carrot,Langmur, B 17(2001) 8188.

Sims, J. R. Bingham, F.T. (1968):

Soil Sci.Soc. Am.Proc., , 32(3), 369-373(1968)

Singh ,T.S and Pant, K.K (2004):

Sep. Purif. Technol. (2004), 36, 139–147

Shriver, D.F (1994) :

Atkins, P. and Langford, C. H *Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman(1994).

Suslick, K.S. Doktycz S.J. et Flint E.B (1990):

Ultrasonics 28 (1990) 280.

Uhrich, K.E., Hunt, C.D. et Nielsen, F.H(1984):

Boron deprivation in rats. *Proc. N.D. Acad. Sci.*, 38: 108 (1984).

Underwood, E.J (1977):

Trace elements in human and animal nutrition. Academic Press, New York, NY. p. 436 (1977).

U.S. Environmental Protection Agency(1987):

Health effects assessment for boron and compounds. Environmental Criteria and Assessment Office (1987).

Waggott, A(1969):

An investigation of the potential problem of increasing boron concentration in rivers and water courses. *Water Res.*, 3: 749 (1969).

Waggott, A (1969) :

Water Res., (1969), 3(10), 749.

Weir, R.J., Jr. et Fisher, R.S (1972):

Toxicologic studies on borax and boric acid. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 23: 251 (1972).

Weed Science Society of America (1983):

Herbicide handbook 5e édition. Champaign, IL. p. 59 (1983).

Werner Stumm John Wiley(1987):

"*Aquatic surface Chemistry*", Chemical Processes at the Particle-water interface, & Sons, Inc., New York, (1987). et références incluses.

WHO(1998):

Guidelines for drinking water quality, 3rd edn, vol. 2, WHO, Geneva, 1998.

Yilmaz, A. E. Boncukcuoglu, R. Yilmaz, M.T. Kocakerim, M. M. Hazard J. Mater. B (2005):
117, 221–226

Zook, E.G. et Lehmann, J(1965) :

Total diet study. Content of ten minerals—aluminum, calcium, phosphorus, sodium, potassium, boron, copper, iron, manganese and magnesium. *J. Assoc. Off Agric. Chem.*, 48: 850 (1965).

RESUME

Le bore est un micronutriment pour les plantes, les animaux et les êtres humains mais à doses élevées, il devient toxique. Plusieurs méthodes de traitement des eaux contaminées par le bore ont été proposées, mais toutes sont souvent de rendement insuffisant et/ou de coût élevé.

Dans la première partie de ce travail, une alumine et un charbon actif, à l'état pur et modifiés par des anions (PO_4^{3-}) et des cations (Na^+) ont été testés comme matériaux d'adsorption du bore en solution aqueuse. Différents paramètres tels que la concentration initiale en bore de la solution, le temps de contact et le pH ont été considérés. L'ensemble des essais a montré une cinétique relativement rapide de fixation du bore par tous les supports. Les modifications anioniques et cationiques de l'alumine n'ont pas amélioré sa capacité d'adsorption, au contraire.

Le charbon actif s'est révélé moins sensible aux modifications particulièrement aux effets combinés du sodium et du phosphore. Il est montré que dans ce cas l'adsorption du bore par ce matériau devient indépendante du pH. Ce phénomène, encore inexpliqué, est à relier à la présence d'entités superficielles de type [P-Na] – Carbone créées par les modifications.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à la préparation de nanoparticules d'alumine et de silice. Les fragmentations ont été réalisées à l'aide d'ultrasons. Les fréquences utilisées sont 20 KHz, 500 KHz et 1,6 MHz. Ce traitement s'est révélé efficace. L'effet du temps de sonication sur la taille des particules obtenues a été étudié par granulométrie laser. Les supports fragmentés ont été utilisés pour le piégeage du bore en solution aqueuse. Il est montré une augmentation de la capacité d'adsorption des matériaux fragmentés.

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

SUMMARY

Boron is a micronutrient for plants, animals and humans but at high doses, it becomes toxic. Several treatment methods of boron contaminated sewages have been applied throughout the world. These methods are often of insufficient output or high cost.

In the first part of this study, γ -alumina and activated charcoal, in pure state and modified by anions (PO_4^{3-}) and cations (Na^+) were tested as adsorption materials for boron in aqueous solutions. Different parameters such as boron's initial concentration in the solution, contact time and pH have been considered. All tests showed a relatively rapid kinetics of boron fixation by all supports. The anionic and cationic alumina modifications did not improve its adsorption capacity, on the contrary.

Activated carbon is less sensitive to changes particularly to the combined effects of sodium and phosphorus. It is shown that in this case boron adsorption by this material becomes pH independent. This unexplained phenomenon is linked to the [P-Na] - Carbon superficial entities type, created by the changes, presence.

The second part of this work is devoted to the alumina and silica nanoparticles preparation. The fragments were made using ultrasound. The frequencies used are 20 KHz, 500 KHz and 1.6 MHz. This treatment has proved effective. The effect of sonication time on particles size obtained was studied by laser granulometry. Fragmented medias were used for boron in aqueous solution trapping. It is shown an materials fragmented adsorption capacity increase.

Keywords: Boron, γ -alumina, activated carbon, silica, Adsorption.

الملخص

يعتبر البور من المواد التي تدخل في تغذية النباتات, الحيوانات وحتى الإنسان ولكن تواجهه بكميات مرتفعة يجعله سام, هناك عدة طرق تستعمل لإزالة البور من المياه الملوثة به, لكن غالبا ما تكون ذات مردود ضعيف أو باهظة الثمن .

في الجزء الأول من البحث قمنا باختبار الإمتزاز على الفحم المنشط والألومين الحرين والمغير سطحهما بولسطة أنيونات الفوسفات وكاتيونات الصوديوم , عدة عوامل قمنا بدراستها مثل : التركيز الابتدائي للبور , زمن التلامس و pH المحلول

مجموعة هذه التجارب بينت حركية سريعة نسبيا لإمتزاز البور من طرف جميع الدعامات , التغييرات المدخلة على الألومين لم تحسن من مردودية الإمتزاز.

لكن الفحم المنشط أقل تأثرا بالتغييرات المدخلة وخاصة فيما يتعلق بالتأثير المزدوج فوسفور- صوديوم, بينت التجارب أن الإمتزاز في هذه الحالة غير متعلق بال-Ph وهذا دلالة على وجود وظيفة كيميائية من نوع فوسفور-صوديوم-كربون نتجت عن جراء التغييرات المدخلة .

الجزء الثاني من هذا العمل يتضمن تحضير نانو جزيئات الألومين والسيليس .

التكسير ثم بواسطة أمواج ما فوق صوتية . التواترات المستعملة هي 20 KHz, 500 KHz, 1.6

MHz هذه المعالجة فعالة. تأثير زمن المعالجة على حجم الجزيئات الناتجة تم دراستها بواسطة

(granumétrie laser) هذه الجزيئات استعملت من أجل لإزالة البور في محلوله المائي .

هذه التجارب بينت تحسن مردود الإمتزاز من طرف الدعامات المعالجة.

الكلمات المفتاحية: البور, الألومين, الفحم المنشط, السيليس, الإمتزاز

