

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 Physique et Environnement**

ADSORPTION DU BORE PAR LES ALUMINES MODIFIEES

Option : Traitement des Eaux

Par

BELKHARCHOUCHE Djanet

JURY :

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

Soutenance 2010

A mes parents

A tous les membres de ma famille, à

mes frères et sœurs

mes nièces et mes neveux

A tous mes collègues et amis

REMERCIEMENTS

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

Je remercie particulièrement Monsieur A. MENNOUR qui a su guider ce travail par ses conseils avisés et qui a bien voulu m'aider dans la rédaction de ce mémoire. Je le remercie également pour ses encouragements et pour toutes les connaissances que j'ai acquises à ses côtés, et c'est grâce à lui que ce travail a été réalisé.

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

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

Je remercie Monsieur H.ALI-KHODJA, Professeur à l'université de Constantine qui a accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur C. MOUATS, Professeur à l'université de Constantine, qui a bien voulu participer au jugement de mon travail.

Je remercie aussi Monsieur AZZDINE TOUIL le technicien de l'infrarouge

Enfin, un grand merci à mes parents, à tous mes professeurs, à tous mes collègues et amis et sur tout BOUOUDEN zelikha pour c'est conseil.

1.2.5.5. Les isothermes d'adsorption.....	20
1.2.5.5.1. Théorie de LANGMUIR.....	21
1.2.5.5.2. Théorie de Freundlich.....	22
1.2.5.5.3. Théorie d'Elovitch.....	22
1.3. L'ALUMINE.....	23
1.3.1. Production industrielle de l'alumine.....	24
1.3.2. Extraction de l'alumine.....	24
1.3.2.1. Procédé Deville	24
1.3.2.2. Procédé Bayer	26
1.3.3. Propriétés de l'alumine.....	28
1.3.4. Statistiques de production.....	29
1.3.5. Propriétés toxicologiques.....	29
1.3.6. Structures cristallines de l'alumine.....	30
1.3.7. Propriétés acido-basiques des aluminés.....	31
1.3.8. L'alumine γ -Al ₂ O ₃	31
1.3.9. L'alumine α -Al ₂ O ₃	32
1.3.10. Modèles de surface des aluminés.....	33

CHAPITRE II.....METHODES ET MATERIEL

2. METHODES ET MATERIELS.....	50
2.1. Choix et préparation des supports.....	50
2.2. Préparation et conservation des aluminés modifiés.....	50
2.3. Préparation des solutions.....	51
2.4. Tests d'adsorption.....	51
2.4.1. Mode opératoire	51
2.5. Techniques de dosage du bore	51
2.5.1. Méthode spectrométrique à l'azométhine-H.....	53

2.5.2. Mise en application de la méthode à l'azométhine-H.....	53
2.6. Méthodes d'analyse.....	54
2.6.1. Mesure du pH.....	54
2.6.2. Spectrophotomètre UV. Visible.....	54
2.6.3. FTIR.....	55
2.7. Réactifs utilisés.....	55

CHAPITRE III	RESULTATS ET DISCUSSION
---------------------------	--------------------------------

3. RESULTATS ET DISCUSSION	57
3.1. Adsorption du bore sur l'alumine pure.....	57
3.1.1. Influence de la concentration initiale en bore (C0).....	57
3.1.2. Influence du temps de contact.....	57
3.1.3. Etude FTIR.....	59
3.2. Adsorption du bore sur l'alumine phosphatée.....	59
3.2.1. Effet de la teneur en phosphore.....	59
3.2.2. Effet du temps de contact.....	60
3.3. Adsorption du bore sur l'alumine sodée.....	61
3.3.1. Effet de la teneur en sodium.....	61
3.3.2. Effet du temps de contact.....	63
3.3.3. Etude FTIR des alumines sodées.....	63
3.4. Adsorption du bore sur l'alumine sulfatée.....	64
3.4.1. Effet de la teneur en sulfates.....	64
3.4.2. Temps de contact.....	65
3.4.3. Etude FTIR des alumines Sulfatées.....	66
3.5. Adsorption du bore sur l'alumine potassée.....	66
3.5.1. Effet de la teneur en potassium.....	66
3.5.2. Adsorption du bore sur l'alumine modifiée par le potassium (6%).....	67
3.5.2.1 Effets combinés du temps de contact et de la quantité d'adsorbant.....	67
3.5.3. Etude FTIR des alumines modifiées au potassium.....	69

3.6. Adsorption du bore sur l'alumine nitrée.....	69
3.6.1. Effet de la teneur en nitrate.....	69
3.6.2. Effet du temps de contact.....	70
3.6.3. Etude FTIR des alumines nitrées.....	71
3.7. DISCUSSION DES RESULTATS.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	76
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	78

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERAL

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

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

Le recyclage des eaux usées urbaines et industrielles, pour la consommation humaine impose une élimination croissante de micropolluants, tels que le bore, afin de minimiser les risques pour la santé humaine et les écosystèmes. Plusieurs procédés de traitements ont été développés, mais demeurent pour la plupart complexes et trop onéreux pour être appliqués à l'échelle industrielle. Les recherches actuelles sont orientées vers des technologies simples, efficaces et moins coûteuses pour le traitement des eaux. De ce point de vue, les procédés d'adsorption sont particulièrement intéressants. L'intérêt de ces techniques réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation.

D'autre part 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 l'éliminer avant d'envisager cette eau pour la consommation humaine.

Notre équipe de recherche s'est donc penchée sur le sujet afin de concevoir une stratégie de traitement des eaux qui concilie le respect des normes environnementales et une efficacité technico-économique. L'objectif de cette étude est donc de mettre au point des systèmes adsorbants efficaces dans le traitement des eaux et particulièrement pour l'élimination du bore. Pour ce faire, une alumine commerciale de grande surface spécifique a été choisie. Une étude préliminaire a consisté à évaluer la capacité d'adsorption de ce matériau, et ce, en fonction de plusieurs paramètres. L'effet du temps de contact, celui de la quantité d'adsorbant ainsi que l'influence de la concentration initiale en bore ont été étudiés. Par la suite et en vue d'améliorer les performances de cette alumine des modifications cationiques et anioniques lui ont été apportées. Ces modifications ont été réalisées dans une tentative de créer des sites plus nombreux et plus favorables à l'adsorption. Les méthodes spectroscopiques d'absorption

dans l'U.V.-visible et l'infrarouge ont été mises à contribution dans une tentative de compréhension de la complexité des phénomènes ayant lieu.

Ce travail s'inscrit donc dans l'orientation actuelle de traitement des pollutions par l'étude de moyens facilement applicables. La première partie de 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. Un état des connaissances des moyens actuels de traitement des eaux polluées par le bore est exposé. Enfin nous nous attardons sur la chimie des alumines, de façon à mieux cerner les comportements de ce matériau.

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

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Le Bore : composés, propriétés physico- chimiques, utilisation et toxicité

1.1.1. Introduction

Le bore est un élément léger qui possède deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B , dont les abondances naturelles respectives sont égales à 20 et 80%.

Le bore est un élément naturel qui se trouve sous forme de borates dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, le schiste et certaines huiles minérales. Il est très répandu dans la nature, avec des concentrations de l'ordre de 10 mg/kg dans l'écorce terrestre (elles vont de 5 mg/kg dans les basaltes à 100 mg/kg dans les schistes) et d'environ 4,5 mg/litre dans les océans. [2]

Il a une valence de trois et se comporte comme un non-métal dans les composés, cependant, pur, il conduit l'électricité. L'élément peut se présenter sous forme amorphe ou cristalline. La forme cristalline est un solide cassant, très dur. La forme amorphe est moins dense que la cristalline, c'est une poudre de couleur marron à noire.

Le bore et ses composés ont beaucoup d'applications, dans divers domaines. L'élément bore est notamment utilisé dans l'industrie métallurgique. Sa grande réactivité à haute température, en particulier en présence d'oxygène et d'azote, en font un agent métallurgique dégazant utile. On l'utilise pour raffiner l'aluminium et faciliter le traitement thermique du fer malléable. Le bore augmente de manière considérable la résistance des métaux aux hautes températures.

On utilise le bore dans les réacteurs atomiques et dans les technologies utilisant de hautes températures. Il possède des propriétés physiques qui le rendent attractif pour la construction de missiles et la technologie des fusées, il a en effet une densité faible, il est très dur, et a un point de fusion élevé. Quand les fibres de bore sont utilisées dans des matériaux porteurs ou des matrices de type époxy (ou autres plastiques), le matériau résultant est plus fort et plus rigide que l'acier et 25% plus léger que l'aluminium. Le Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, raffiné est un ingrédient important dans certaines variétés de détergents, de savons, d'adoucisseurs d'eau, de préparation pour bain et de cosmétiques. On l'utilise aussi comme retardateur de flamme et de désinfectant de fruits et légumes. Enfin on peut l'utiliser dans les cellules photovoltaïques comme semi-conducteur.

Le bore possède trois électrons de valence qui assurent les liaisons avec trois atomes voisins, mais la quatrième liaison est pendante assurant ainsi la conduction.

Le bore constitue 0.001% de la croûte terrestre. On ne le rencontre pas sous forme pur. Il est aussi présent dans l'eau de mer à une concentration de quelques parties par million. Il existe en petite quantité dans la majorité des sols et est un constituant essentiel de divers silicates comme la tourmaline et la datolite.

La présence de bore en quantité très faible semble être nécessaire pour toutes les plantes, mais en concentration plus importantes il devient toxique pour la végétation. Dans la nature il n'y a que peu d'endroits où on peut trouver des concentrations élevés de bore ; les plus importants semblent être d'origine volcanique et se localisent en Turquie, aux U.S.A. et au Canada. [3]

1.1.2. Quelques composés du bore.

➤ **Boranes:** composés hydrogénés du bore.

Le diborane : B_2H_6 est utilisé :

- Pour le dopage du silicium et du germanium destinés à l'industrie électronique.
- En catalyse de polymérisation, comme agent de vulcanisation.
- Comme réducteur puissant.

Le borohydrure de sodium : très réducteur, est utilisé ;

- Comme réducteur sélectif en chimie organique.
- Dans le traitement des effluents de diverses industries afin de limiter la pollution et récupérer des métaux lourds .
- Décoloration de la pulpe de bois dans l'industrie papetière.

➤ **Halogénures de bore** : BF_3 et BCl_3 .

Le trichlorure de bore est utilisé dans le raffinage des métaux et en catalyse.

➤ **Borures métalliques** : ils sont, en général, préparés à haute température, sous vide ou sous atmosphère inerte. Ils sont, en général, durs, réfractaires et résistants aux métaux et laitiers liquides. Exemples : TiB₂, CrB₂, ZrB₂...

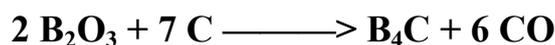
➤ **Nitrure de bore** : de formule BN, deux variétés principales : a et b.

BN a : de structure hexagonale de type graphite (surnommé pour cela : graphite blanc).

BN b : de structure cubique de type diamant.

➤ **Carbure de bore**: de formule proche de B₄C.

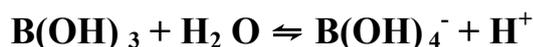
Élaboration industrielle : par réaction, dans un four électrique à arc, de l'oxyde de bore avec du carbone à 2300°C [4]



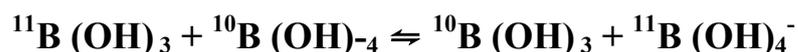
1.1. 3. Propriétés physiques et chimiques. [4]

▪ Symbole chimique	B
▪ Numéro atomique.....	5
▪ Masse atomique	10,811 g
▪ Masse volumique à 20°C.....	2,3 g.cm ⁻³
▪ Electronegativité de Pauling	2,0
▪ Configuration électronique	1s ² 2s ² 2p ¹
▪ Température de fusion	2300 °C
▪ Température d'ébullition	2550 °C
▪ Densité à 20°C	2,3 (état amorphe) 2,31 - 2,5 (état cristallin)

D'un point de vue chimique, le bore n'a qu'un seul degré d'oxydation (+3). Dans la nature il est systématiquement lié à 3 ou à 4 atomes d'oxygène. En solution aqueuse, il forme un couple acide/base entre l'acide borique B(OH)₃ et l'ion borate B(OH)₄⁻. L'équilibre entre ces deux espèces se fait selon la réaction :



A force ionique nulle, à 25°C, et à pression atmosphérique, le pKa de l'acide borique est égal à 9,23 [5]. La spéciation du bore en solution est donc simple, l'acide borique est majoritaire jusqu'à pH~9, puis l'ion borate prédomine aux pH supérieurs. Il existe également entre ces deux espèces un échange isotopique, l'ion borate étant plus riche en ^{10}B que l'acide borique, qui se fait selon la réaction :



La constante d'équilibre de cette réaction, donne le facteur de fractionnement isotopique entre les deux espèces

$$\alpha = \frac{[\text{B(OH)}_3] \times [\text{B}^{11}(\text{OH})_4^-]}{[\text{B}^{10}(\text{OH})_3] \times [\text{B}^{11}(\text{OH})_4^-]} = \frac{\left(\frac{\text{B}^{11}}{\text{B}^{10}}\right)_{\text{B(OH)}_4^-}}{\left(\frac{\text{B}^{11}}{\text{B}^{10}}\right)_{\text{B(OH)}_3}}$$

La valeur communément admise pour α est de 0,981. [6]

1.1.4. Le bore dans l'environnement

Le bore est présent naturellement dans l'environnement : air, eau et sol. On peut aussi le trouver en très petites quantités dans les eaux souterraines. La production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre et l'addition de fertilisants agricoles augmentent la présence de bore dans l'environnement. La concentration de bore introduit dans l'environnement du fait des activités humaines est plus faible que celle du bore présent naturellement.

Les plantes absorbent le bore du sol et grâce aux animaux se nourrissant de plantes, il s'introduit dans la chaîne alimentaire. On a trouvé du bore dans des tissus animaux, mais en général, il ne s'y accumule pas.

Quand les animaux absorbent de grande quantité de bore (consommation d'eau ou de nourriture contaminées) au cours d'une période relativement longue les organes reproductifs

mâles peuvent être affectés. Quand les animaux sont exposés au bore pendant la grossesse, les petits peuvent souffrir de malformations ou de développement tardifs. [7]

1.1.5. Effets du bore sur la santé

L'homme peut être exposé au bore par les fruits et légumes, l'eau, l'air et d'autres produits de consommation.

Manger du poisson ou de la viande n'augmente pas la concentration en bore de notre organisme, car le bore ne s'accumule pas dans les tissus animaux. L'exposition au bore présent dans l'air ou dans l'eau a peu de chance de se produire, mais le risque d'être exposé à des poussières de bore sur les lieux de travail existe.

Quand l'homme consomme de grandes quantités de nourriture contenant du bore, la concentration en bore de son organisme peut augmenter jusqu'à atteindre des niveaux dangereux pour la santé. Le bore peut infecter l'estomac, le foie, les reins et le cerveau et peut éventuellement entraîner la mort. Lorsqu'on est exposé à de petites quantités de bore, on peut avoir des irritations du nez, de la gorge ou des yeux. [7]

1.1.6. Utilisations du bore

Les composés du bore, en particulier l'acide borique et le borate de sodium (ou borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 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 soudage, 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. [4]

1.1.7. Utilisations du bore dans l'agriculture

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.

La concentration en bore des sols varie entre 0,002 mg/g et 0,1 mg/g de poids sec, il est fortement mobile dans ce milieu et est facilement entraîné par lixiviation.

Les facteurs qui influent sur l'adsorption du bore par le sol sont le pH du sol, la texture du sol, sa teneur en matières organiques, sa capacité d'échange cationique, son humidité et sa température. [8]

1.1.8. Le bore dans les eaux

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique. Dans l'eau de mer, la concentration de bore se situe entre 4 et 5 mg/L. Le bore (B) n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, mais sous différentes formes dans les dépôts minéraux et les eaux naturelles (borate de calcium, acide borique ou hydrures de bore).

Les apports de bore par les rejets urbains et industriels sont faibles, comparés aux apports naturels par érosion et solubilisation des roches, puisqu'ils sont estimés généralement à un quart des apports totaux. L'apport de bore par les rejets provient principalement de l'utilisation des détergents. L'industrie nucléaire, qui utilise le bore comme absorbant de neutrons, et les industries métallurgiques, rejettent également du bore, mais dans une proportion moindre par rapport aux apports dus aux détergents. [9]

1.1.9. Effets et Nuisances

La toxicité des dérivés borés est éminemment variable : les hydrures de bore sont très toxiques par voies digestive, respiratoire ou cutanée. Cependant, les formes de bore naturellement présentes dans l'eau de boisson ne sont pas considérées comme nocives pour la santé, aux concentrations naturelles (0,1 à 0,3 mg/l en moyenne mondiale). [10]

L'OMS préconise une quantité journalière admissible d'environ 0,4 mg par kg de poids corporel ; cette préconisation prend en compte les effets physiologiquement bénéfiques pour l'homme. La source la plus importante d'exposition pour l'homme est son régime alimentaire, spécialement par ingestion de fruits et de légumes.

Il est à signaler qu'en agriculture, le bore présent dans les eaux d'irrigation est responsable de l'apparition de tâches sur les fruits et légumes, ce qui altère leur qualité commerciale et gustative. Pour cette application il est recommandé une concentration maximum de 1 mg/kg. [7]

1.2. Elimination du bore dans l'eau

L'acide borique se comporte comme un acide faible selon l'équilibre suivant :



L'acide borique et sa base conjuguée sont les formes prédominantes dans les eaux naturelles. Les méthodes d'élimination de ces composés sont : [11]

- l'échange d'ions par les résines
- la précipitation – coagulation
- l'osmose inverse
- L'électrodialyse.
- l'adsorption

1.2.1. L'échange d'ions

Les atomes et molécules électriquement chargés sont des ions. Le traitement connu sous le nom d'échange d'ions emploie des résines spéciales pour éliminer les contaminants minéraux tels que l'arsenic, le chrome, le calcium, le radium, l'uranium et des anions tels que les nitrates et les fluorures excédentaires de l'eau.

Les résines échangeuses d'ions existent sous deux formes : les résines cationiques, qui échangent des cations (calcium, magnésium, radium) et les résines anioniques, qui éliminent des anions (nitrates, arsénates, arsénites ou chromates). Dans les deux cas, on les renouvelle avec une solution de chlorure de sodium. L'ion de sodium des résines cationiques déplace les cations du site d'échange ; l'ion chlorure des résines anioniques déplace les anions du site d'échange.

Dans l'ensemble, les résines à cations s'encrassent moins que les résines à anions. Les résines peuvent être conçues pour montrer une préférence pour certains ions, ce qui permet d'adapter le processus à des contaminants spécifiques.

Ce traitement fonctionne au mieux dans une eau débarrassée des particules en suspension qui peuvent s'agglutiner sur la résine et limiter son efficacité. [12]

Les résines échangeuses d'ions présentent une bonne efficacité d'élimination du bore, même en très faible concentration, mais elles sont plus ou moins sélectives en fonction de leur provenance. Rohm et Haas commercialisent une résine complexante très sélective du bore, l'Amberlite IRA 743, qui permet donc de ne pas modifier la minéralisation de l'eau.

Cette résine est agréée par la Direction Générale de la Santé pour la production d'eau destinée à la consommation humaine. La teneur résiduelle en bore obtenue est très faible, de l'ordre de 0,02 mg/L, ce qui autorise de ne traiter qu'une partie du débit, puis de la mélanger avec de l'eau non traitée. La résine est régénérée en deux étapes :

- la première à l'aide d'acide sulfurique qui libère l'acide borique.
- la deuxième à l'aide de soude pour la remettre sous forme basique. [13]

1.2.2. La précipitation – coagulation [12]

Lorsque la décantation naturelle des matières en suspension dans l'eau est trop lente pour obtenir une décantation efficace, on utilise les processus de coagulation et de floculation. Une partie importante de ces solides non décantables peut être colloïdale. La surface des particules est chargée négativement, ce qui leur permet de se repousser les unes les autres et les empêche de former des masses plus grandes, appelées floccs. Elles ne peuvent donc pas décanter. La coagulation est la déstabilisation de ces colloïdes par la neutralisation des forces qui les tiennent séparées par addition d'un réactif chimique, le coagulant. Elle s'accomplit en général par l'adjonction de coagulants chimiques et par un apport d'énergie nécessaire.

Les précipitations chimiques classiques sont très peu efficaces . En ce qui concerne l'application de ce procédé pour l'élimination du bore il est à noter que [12] :

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.

1.2.3. Osmose inverse [14]

L'électrodialyse n'est efficace que pour les formes ionisées du bore ; ainsi l'acide borique voit sa migration à travers les membranes limitée par celles des espèces ionisées. La nanofiltration n'étant pas efficace vis-à-vis du bore, l'osmose inverse reste donc la seule technique membranaire envisageable pour diminuer la concentration en sels dissous totaux et le bore.

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 :

- 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 (figure 1). Le pH optimum de l'eau d'alimentation doit se situer entre 9 et 10, ce qui nécessite donc un ajustement, le pH de l'eau de mer étant de 8 environ.
- Concentration en bore. Qui peut varier de 4,5 mg/L à plus de 5 mg/L.
- Température de l'eau de mer. Plus la température est élevée, plus la viscosité diminue, ce qui augmente le passage en sels dissous.
- Nature de la membrane. Il existe des membranes spécifiques présentant des taux de rejet du bore pouvant être supérieurs à 90 %.

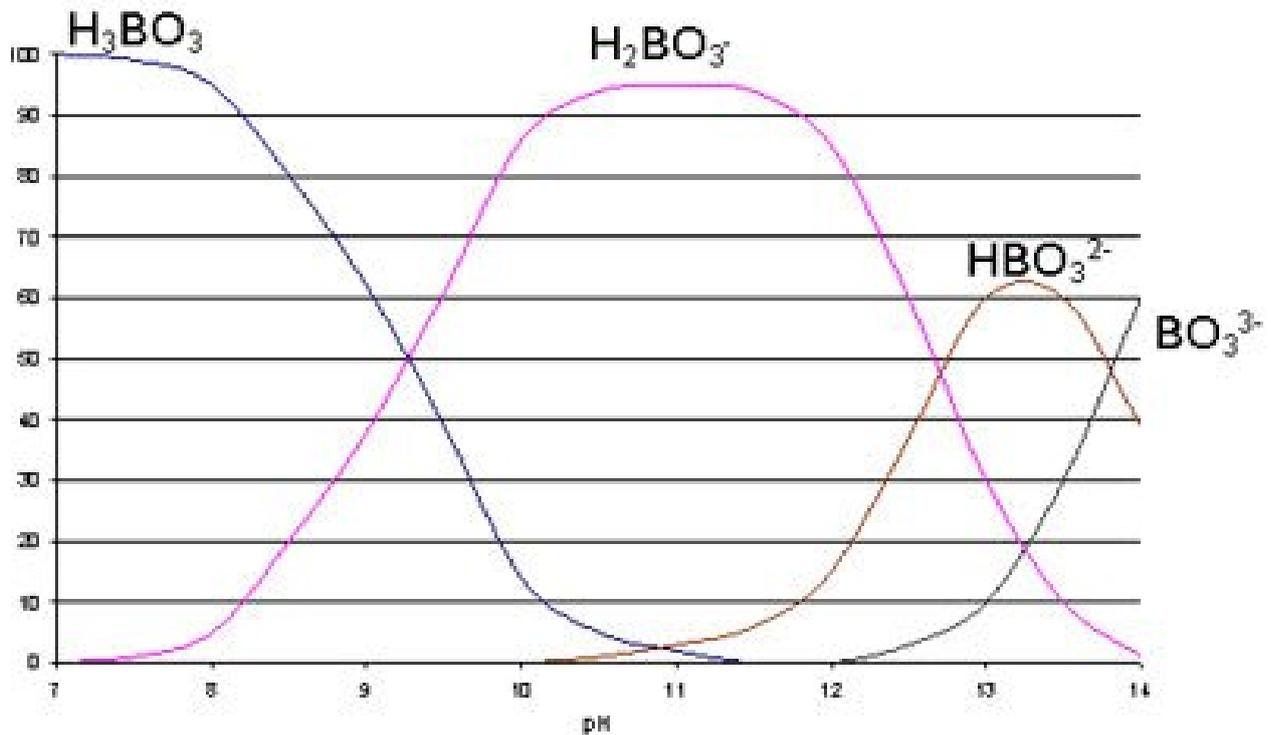


Fig. 1 : Distribution des espèces de bore en fonction du pH [15]

Pour des eaux très chaudes et très salines, présentant une teneur en bore supérieure à 5 mg/L, une seule passe sur les membranes peut ne pas suffire pour respecter la concentration de 0,5 mg/L dans le perméat.

Deux solutions sont alors envisageables :

- traiter le perméat par un passage sur des membranes basse-pression, après avoir ajusté le pH. Les membranes de la deuxième passe sont arrangées en deux étages afin de limiter le débit de concentrat, et donc la production de la première passe.

- fixer le bore du perméat sur un échangeur d'ions spécifique

1.2.4. L'électrodialyse [16] .

L'électrodialyse est un procédé de nature électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées. Un électrodialyseur fonctionne de la manière suivante (voir schéma ci-dessous): deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne sont franchies que par des anions, les secondes, que par des cations.

Les cations migrent dans le sens du courant électrique. Ils peuvent sortir du compartiment (1) en traversant la membrane cationique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2), car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique.

Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique. ils peuvent eux aussi sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche.

En conséquence, le compartiment (1) s'appauvrit en sel dissous: on l'appelle compartiment de dilution. Le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous: on l'appelle compartiment de concentration. La concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée.

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.

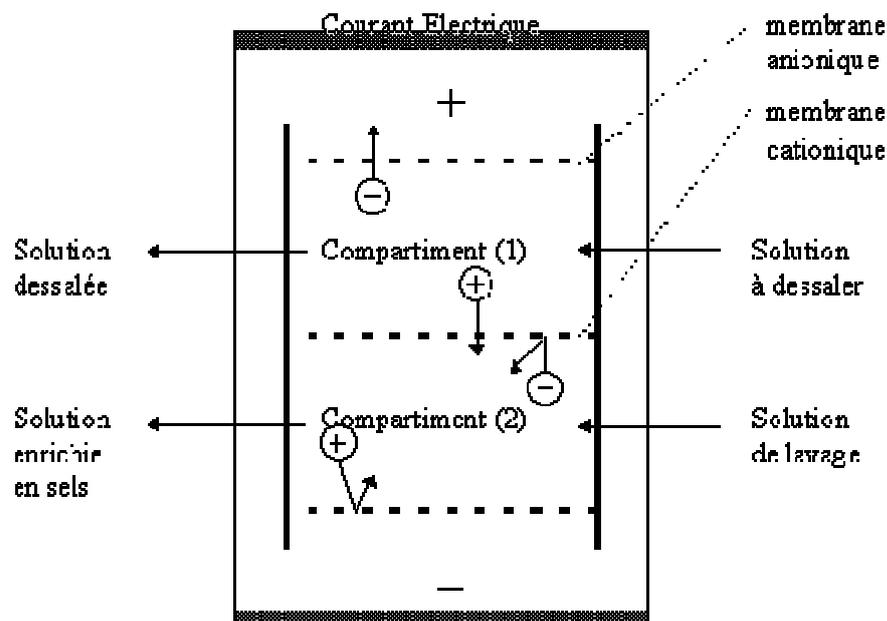


Fig. 2 : Schéma de principe de l'électrodialyse

1.2.5. L'adsorption [17].

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 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. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule.

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou 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 mono moléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont étendu sa théorie.

Outre le fait que l'adsorption est un phénomène naturel, elle peut être exploitée à dessein. L'adsorption peut être le principe de base de procédés de séparation. On utilisera donc ici l'adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) de différents constituants d'un mélange gazeux ou liquide par des adsorbants sous l'effet d'interactions spécifiques entre adsorbat et adsorbant.

Deux objectifs principaux peuvent être poursuivis : le fractionnement d'un mélange comportant des fractions importantes de constituants adsorbables ou la purification d'un mélange contenant quelques constituants adsorbables en faible quantité (quelques pourcents).

L'adsorption peut être utilisée aussi pour le piégeage de molécules de liquides ou de gaz. Le phénomène utilisé ici est alors simplement la capacité de l'adsorbant à retenir des adsorbats.

La conséquence de tout ceci est que les propriétés importantes pour un adsorbant sont la surface qu'il développe, généralement appelée surface spécifique, et le caractère polaire de cette surface, déterminant les interactions spécifiques avec l'adsorbat. La surface développée par un solide est souvent (intentionnellement ou non) augmentée par la présence de pores à l'intérieur de ce solide. Ainsi, qui dit adsorption dit aussi bien souvent solides poreux. L'adsorption peut également être utilisée à des fins de caractérisation de la surface de l'adsorbant en termes de :

- surface développée : c'est alors la détermination de la surface spécifique.
- la distribution des tailles pour les pores.
- d'affinité pour un adsorbat donné.
- de chaleur d'adsorption ou de désorption d'un adsorbat pour un adsorbant.
- de détermination de la composante polaire et non polaire et de la tension interfaciale adsorbat/adsorbant (technique de Chromatographie Gazeuse Inverse).

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. [18]

1.2.5.1. Adsorption et précipitation par des composés minéraux

L'adsorption est relativement difficile à mettre en œuvre dans la mesure où la complexation est dépendante du pH, de la température, de la concentration en bore et du minéral adsorbant (hydroxydes métalliques, argiles...). De plus, cette technique n'est utilisable que dans les cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en bore, ceci afin d'éviter la compétition entre les différents minéraux adsorbables. Il est à signaler que des abattements de 90 % ont été réalisés avec de l'oxyde de magnésium (rapport optimal de $MgO/B = 20$), mais deux inconvénients majeurs en empêchent son utilisation : une cinétique de réaction beaucoup trop lente, et le coût de la régénération de l'oxyde de magnésium. [19]

1.2.5.2. Adsorption et complexation par des composés organiques

Se comportant comme un acide, le bore est susceptible d'être complexé par tous les composés comportant une fonction basique, qu'ils soient synthétiques (résines), ou d'origine naturelle (cellulose ou charbon actif).

L'efficacité d'adsorption du charbon actif reste étroitement liée au pH (optimal entre 8 et 9), et des taux d'abattement de l'ordre de 60 % ont été atteints pour une concentration initiale de 5 mg/L [20]. Cependant, ce taux dépend de la présence d'ions concomitants tels que les sulfates, le calcium, le magnésium ou les silicates ; l'utilisation de ce procédé reste fortement influencée par les concentrations de ces ions dans l'eau à traiter.

La cellulose a montré des capacités de rétention allant de 0,34 à 0,54 mg de bore par g de cellulose [21]. 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 divalents, tels Mg^{2+} ou Ba^{2+} notamment).

1.2.5.3. Surface spécifique et granulométrie

Dans le cas d'une poudre, la surface réelle est la somme des surfaces des grains. De manière générale : pour une masse ou un volume donné, plus les grains sont fins, plus la surface spécifique est importante.

Supposons que les grains soient sphériques et aient tous le même rayon r ; ils ont tous la même masse volumique ρ .

- Le volume d'un grain est

$$v = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

- la masse d'un grain est

$$m = \rho \cdot v = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3.$$

- Sa surface est

$$s = 4 \cdot \pi \cdot r^2.$$

- Donc, si l'on considère n grains, ils représentent une masse

$$M = n \cdot m = n \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

- La surface réelle est

$$S_{réelle} = n \cdot s = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$$

- On peut donc relier la surface réelle à la masse totale et au rayon

$$S_{réelle} = 3 \cdot M / (\rho \cdot r)$$

- On a donc pour la surface spécifique :

$$S_{spé} = 3 / (\rho \cdot r)$$

On voit que pour une quantité de matière donnée, la surface spécifique est inversement proportionnelle au rayon des grains de poudre.

Ce modèle est simpliste puisque les grains sont en général ni sphériques, ni de même taille, et que de plus ils peuvent être agglomérés (ce qui diminue la surface libre).

Le tableau ci-dessous donne des valeurs de surface spécifique pour quelques matériaux utilisés pour leurs propriétés de surface (catalyseur hétérogène, adsorbant...) en appliquant la formule ci-dessus. Cela permet de fixer un ordre de grandeur. [22]

Le lien avec le volume total est plus complexe. En effet, celui-ci dépend de l'organisation de la poudre. La poudre a une densité apparente ρ_{app} qui est le rapport entre la masse et le volume extérieur V occupé par la poudre (le volume du contenant que l'on a rempli de poudre)

$$\rho_{app} = M/V \quad \text{et} \quad V = M/\rho_{app}$$

On a donc

$$S_{réel} = 3 \cdot (V/r) \cdot (\rho_{app}/\rho)$$

Le rapport de la densité apparente sur la densité théorique est en fait la densité volumique d , c'est-à-dire la fraction de l'espace occupée par les grains.

$$S_{réelle} = 3 \cdot d \cdot V/r$$

Soit, si l'on exprime la surface spécifique en aire par unité de volume :

$$S_{spé} = 3 \cdot d/r$$

Tableau 1 : Exemple de calculs de surface spécifique

Matériau (masse volumique théorique)	Rayon des particules						
	1 mm	100 µm	10 µm	1 µm	100 nm	10 nm	1 nm
platine (21 450 kg·m ⁻³)	0,14 m ² ·kg ⁻¹	1,4 m ² ·kg ⁻¹	14 m ² ·kg ⁻¹ ¹	140 m ² ·kg ⁻¹ 0,14 m ² ·g ⁻¹	1 400 m ² ·kg ⁻¹ 1,4 m ² ·g ⁻¹ ¹	14 m ² ·g ⁻¹	140 m ² ·g ⁻¹ ¹
nickel (8 908 kg·m ⁻³)	0,34 m ² ·kg ⁻¹	3,4 m ² ·kg ⁻¹	34 m ² ·kg ⁻¹ ¹	330 m ² ·kg ⁻¹ 0,34 m ² ·g ⁻¹	3 400 m ² ·kg ⁻¹ 3,4 m ² ·g ⁻¹ ¹	34 m ² ·g ⁻¹	340 m ² ·g ⁻¹ ¹
graphite (2 250 kg·m ⁻³)	1,3 m ² ·kg ⁻¹	13 m ² ·kg ⁻¹ ¹	130 m ² ·kg ⁻¹ 0,13 m ² ·g ⁻¹	1 300 m ² ·kg ⁻¹ 1,3 m ² ·g ⁻¹ ¹	13 m ² ·g ⁻¹	130 m ² ·g ⁻¹ ¹	1 300 m ² ·g ⁻¹

1.2.5.4. Principaux Adsorbants

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations
- une sélectivité élevée
- une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau
- une grande inertie chimique
- un prix peu élevé

Les adsorbants les plus utilisés sont : [23]

- les charbons actifs, à base de carbone, préparés à haute température sont utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO₂ et des gaz industriels et le fractionnement des hydrocarbures.
- les alumines, Al₂O₃·n(H₂O), fabriquées à partir de bauxite par traitement thermique. Ce sont des corps extrêmement poreux et partiellement hydratés. Elles sont couramment employées pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides.
- les silices, (SiO₂, n H₂O) fabriquées à partir de solutions colloïdales d'acide silicique et employées pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures.
- les zéolithes, (tamis moléculaires) ce sont des alumino-silicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Elles diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Elles sont utilisées pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques.
- Les argiles .

Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne χ
- fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac ϵ
- masse volumique apparente de la couche en vrac (ρ_b)

- masse volumique de la particule : $\rho_p = \frac{\rho_b}{1 - \epsilon}$

- masse volumique vraie : $\rho_c = \frac{\rho_p}{1 - \chi}$

- surface spécifique des pores : σ

- rayon moyen des pores : r

Une loi empirique qui permet de relier approximativement le rayon moyen des pores et la

$$\sigma \cong \frac{3\chi}{\rho_p r}$$

surface spécifique est donnée par la relation :

- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbé dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

Quelques propriétés physiques de certains adsorbants sont regroupées dans le tableau 2 ci-dessous.

1.2.5.5. Les isothermes d'adsorption

Un paramètre primordial pour la compréhension et la modélisation de l'adsorption du bore à la surface d'un solide est la quantité maximale de bore susceptible d'être adsorbé à la surface du solide. Nous avons réalisé des isothermes d'adsorption du bore sur chaque solide, afin de déterminer les valeurs de ce paramètre.

Dans la suite de notre étude on présentera brièvement quelques unes.

Tableau 2: propriétés physiques de certains adsorbants.

Nature	porosité interne (%)	degré de vide externe (%)	masse volumique apparente (g/cm ³)	surface spécifique (m ² /g)

alumine	30-40	40-50	0,72-0,88	200-300
Zéolithes	45-55	35	0,65-0,70	60-700
charbon actif	55-75	35-40	0,16-0,48	600-1400
magnésie	75	45	0,4	200
silice	70	40	0,4	320

1.2.5.5.1. Théorie de Langmuir [24]

Elle se base sur les hypothèses suivantes ;

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant .
- tous les sites sont identiques.
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant

une couche mono moléculaire.

- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface.

En appelant **q_m** la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et **K** la constante de l'équilibre d'adsorption, Langmuir a établi une équation de la forme :

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

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

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

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

1.2.5.5.2. Théorie de Freundlich [25]

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par Freundlich:

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

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.

1.2.5.5.3. Théorie d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Sa 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 $(-1/q \text{ m})$ et d'ordonnée à l'origine $\ln (K \times q \text{ m})$.

1. 3. L'alumine

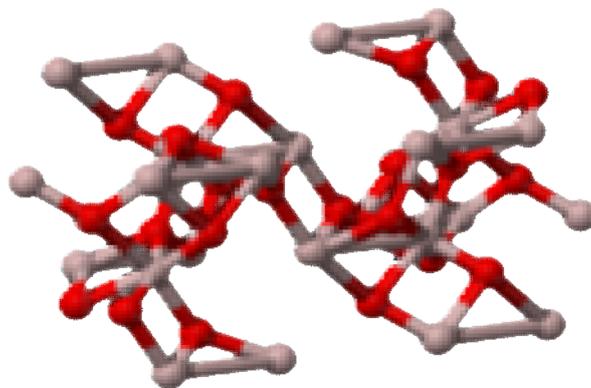
L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al_2O_3 , est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

L'alumine a été isolée en 1754 par le chimiste allemand Marggraf à partir de l'alun. C'est Louis Guyton de Morveau (1737-1816), collaborateur de Lavoisier, qui baptisa *alumine* l'un des sulfates contenu dans l'alun.

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. La première usine à exploiter ce procédé est l'usine de Gardanne (anciennement Pechiney) en 1894. Cette usine produit toujours à ce jour des alumines hydratées et calcinées suivant ce procédé.

L'alumine est exploitée industriellement pour obtenir de l'aluminium par le procédé électrolytique Héroult-Hall. Elle est aussi utilisée comme matériau réfractaire (résistant aux très fortes températures) et comme céramique, et peut être également utilisée sous forme de corindon pour fabriquer des abrasifs.

Plusieurs pierres précieuses sont à base d'alumine anhydre, colorée ou non par des oxydes métalliques : rubis, topaze, saphir.



Structure cristalline du corindon (Alumine)

1.3.1. Production industrielle de l'alumine

Pour produire de l'alumine, il faut essentiellement :

- De la bauxite de qualité correcte à un cout acceptable.
- De la soude caustique (dans le cas d'ACG en Guinée, 60 à 80 kg par tonne d'alumine produite) ; de la chaux ; de l'eau.
- De l'énergie.
- La capacité technique et une main d'œuvre compétente.
- Et surtout, une capacité financière très importante pour construire la raffinerie et éventuellement les infrastructures de transport liées (pour, selon les cas amener la bauxite, la soude, ou pour évacuer l'alumine). Les investissements nécessaires sont de l'ordre de 1 à 2 milliards de dollars selon la dimension envisagée.

1.3.2. Extraction de l'alumine

L'extraction de l'alumine est un procédé chimique qui permet d'extraire l'oxyde d'aluminium appelé alumine contenu dans la bauxite. L'alumine est la principale matière première qui permettra la fabrication de l'aluminium métal par un procédé d'électrolyse, la mise au point du procédé a été faite au cours de la deuxième moitié du XIX^e siècle.

Plusieurs procédés ont été élaborés : le procédé Deville, le procédé Peniakoff Sapeck, le procédé Petersen Haglund. C'est finalement le procédé inventé par Karl Josef Bayer qui sera universellement utilisé.

1.3.2.1. Procédé Deville

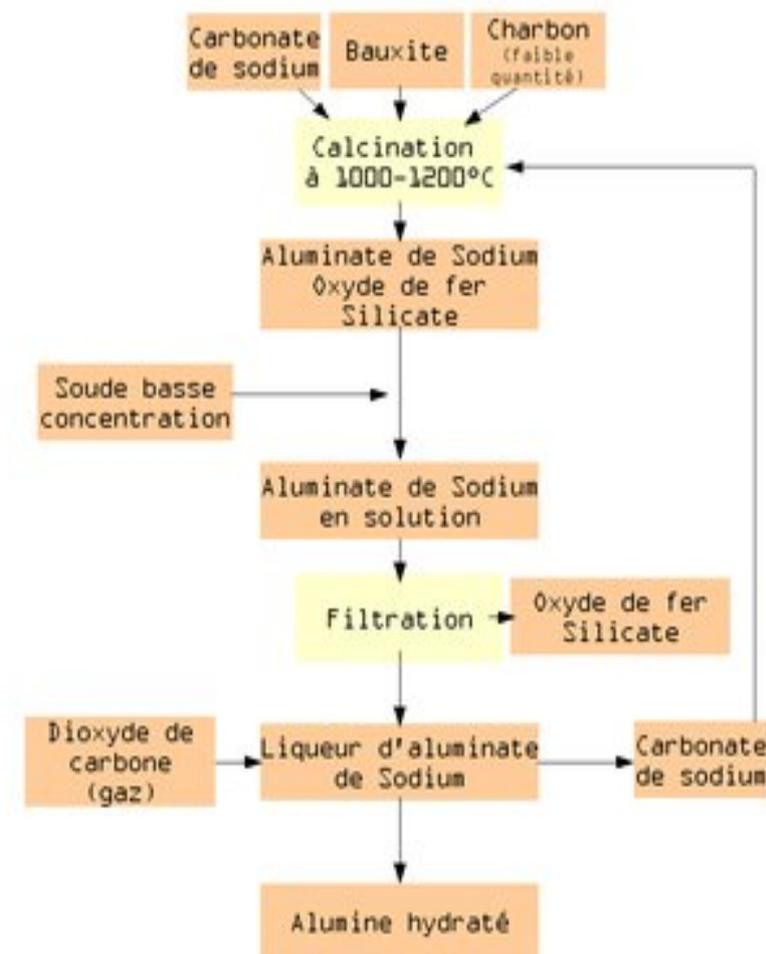
Ce procédé a été inventé en 1858 par Henri Sainte-Claire Deville. Il a été breveté sous le nom de Louis Le Chatelier (brevet français n° 37682, 11 août 1858). Il est souvent appelé « procédé Deville Pechiney ». Il est basé sur l'extraction de l'alumine contenu dans la bauxite par du carbonate de sodium [26].

La première opération consiste à calciner à 1 200°C un mélange de bauxite broyée avec du carbonate de sodium et un peu de charbon. L'alumine se transforme en aluminat de sodium. L'oxyde de fer reste inchangé et la silice forme un silicate double. Par addition de soude (NaOH), il y a dissolution de l'aluminat de sodium alors que les autres composés restent sous forme solide. La quantité de soude utilisée dépend de la quantité de silice contenue dans le minéral.

Par filtration, on sépare la liqueur d'aluminat de sodium des autres corps. On fait barboter du dioxyde de carbone gazeux dans la liqueur afin de précipiter de l'alumine hydratée et de reconstituer du carbonate de sodium. Ce dernier peut être réutilisé.

L'alumine hydratée est ensuite calcinée pour donner de l'alumine.

Ce procédé a été largement utilisé en France dans l'usine de Salindres jusqu'en 1923. En Grande-Bretagne et en Allemagne ce procédé a été utilisé jusqu'à la seconde guerre mondiale. [27]



LE PROCÉDE DEVILLE

1.3.2.2. Procédé Bayer.

Il a été mis au point par Karl Josef Bayer en 1887.

Il est basé sur la dissolution de l'alumine provenant de la bauxite par de la soude.

Dans la bauxite, l'alumine est présente sous forme d'hydrate :

- gibbsite : trihydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$;
- boehmite ou diaspore : monohydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

La soude est une base forte qui fournit des ions hydroxyde :



A chaud, la soude dissout l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes divers), restent insolubles.

Les réactions de dissolution sont les suivantes :

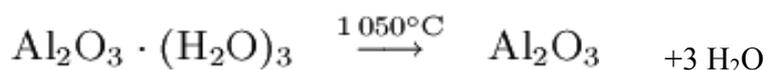


Pour être efficace, la décomposition demande la présence d'hydrate d'aluminium fraîchement extrait. Une partie de l'hydrate d'alumine produit est réutilisée dans le processus de production.

Les impuretés sont séparées de la liqueur d'alumine par décantation et filtration.

En refroidissant et en diluant la liqueur, la réaction est inversée. Il y a précipitation d'un hydrate d'alumine.

Le trihydrate d'alumine est calciné afin de produire de l'alumine :

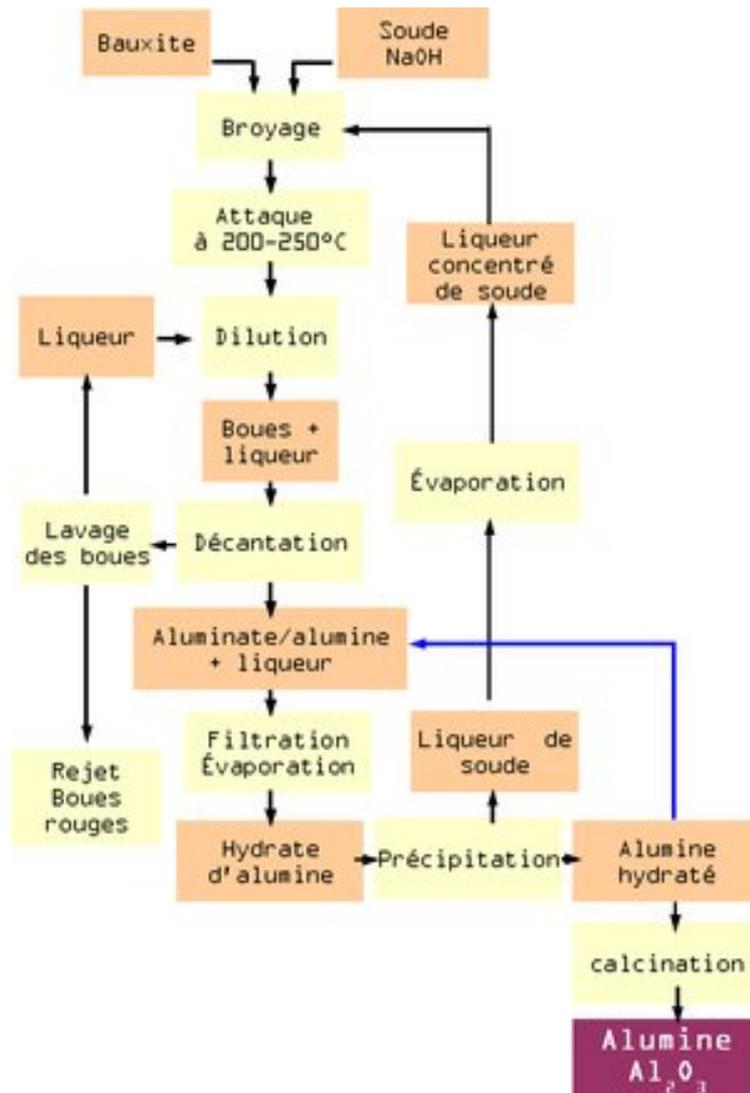


La calcination permet donc au trihydrate d'alumine de perdre ses 3 molécules d'eau pour devenir de l'alumine (un procédé toujours utilisé).

Le démarrage est difficile. Il ne deviendra réellement viable qu'en 1907. Le passage des travaux de laboratoire à la réalisation industrielle pose pas mal de problèmes.

En France, l'usine qui utilisera la première ce procédé est l'usine de Gardanne à partir de 1894. Karl Bayer viendra aider au démarrage de l'usine. Malgré sa présence, la production n'atteint pas les espérances ^[10]. Il faudra de nombreux perfectionnements avant d'obtenir les rendements espérés.

Le procédé Bayer détrônera les autres méthodes de production de l'alumine à partir de la bauxite. Il est toujours utilisé aujourd'hui. [27,28]



PROCEDE BAYER

1.3.3.. Propriétés de l'alumine [29]

De par ses propriétés physiques, l'alumine qui se forme naturellement à la surface de l'aluminium par exposition à l'oxygène de l'air, forme, contrairement à la rouille dans le cas du fer, une couche hermétique protectrice qui empêche le reste de l'aluminium d'être oxydé.

Tableau 3 : Propriétés de l'alumine.

Propriété	Valeur
Point de fusion	2 054 ± 6 °C
Point d'ébullition	3 000 °C
Coefficient de dilatation à 25 °C	7,1 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductivité thermique à 25 °C	0,46 J.cm ⁻¹ .s ⁻¹ K ⁻¹
Chaleur spécifique à 25 °C	0,753 J.g ⁻¹ .K ⁻¹
résistivité à 14 °C	10 ¹⁹ Ω.cm

Tableau 4: Différentes formes d'alumine

Variété	Réseau cristallin	Désignation chimique	Formule chimique	Domaine de température de formation (°C)	Densité
Alumine amorphe	–	Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	< 50-60	3,40
Bayerite	Monoclinique	Trihydroxyde d'aluminium	(alpha) α- Al(OH) ₃	60-90	2,53
Boehmite	Orthorhombique	Trihydroxyde d'aluminium	(gamma) γ- AlOOH	>90	3,01
Corindon	hexagonal	Oxyde d'aluminium	(alpha) α- Al ₂ O ₃	>350	3,96

1.3.4. Statistiques de production

Les valeurs incluent l'alumine destinée à la production d'aluminium (la proportion la plus importante) ainsi que l'alumine destinée à d'autres utilisations. [30]

Tableau 5 : la production mondiale d'alumine.

Unité : 1000 tonnes	Afrique	Amérique du Nord	Amérique latine	Asie	Europe (avec Russie)	Océanie	Total
1974	655	8174	4226	2409	3961	4918	24343
1979	656	7344	4003	1877	4768	7386	26034
1984	550	5750	4604	2116	5232	8800	27052
1989	626	5942	6647	2493	5006	10823	31537
1994	648	5533	8177	2338	5975	12840	35511
1999	569	5915	10865	4050	10008	14378	45785
2003	731	6084	12477	5178	11319	16792	52581

1.3.5. Propriétés toxicologiques

- Absorption

Ce produit est absorbé par les voies respiratoires.

- Effets aigus

Exposition aux poussières: irritation possible des yeux, des muqueuses et des voies respiratoires supérieures. Si inhalé en fortes concentrations: toux et difficultés respiratoires.

- Effets chroniques

Fibrose pulmonaire possible.

- Effets sur le développement

Aucune donnée concernant le développement prénatal n'a été trouvée dans les sources documentaires consultées.

1.3.6. Structures cristallines de l'alumine [34].

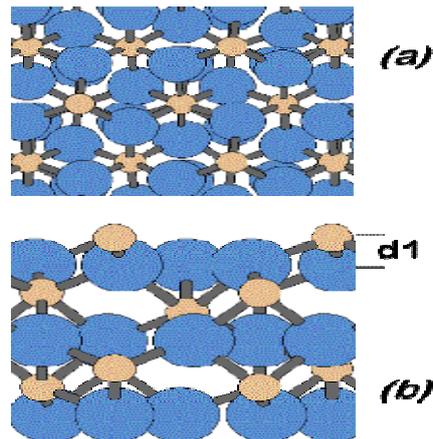


Fig. 3 : Surface d'alumine Al_2O_3 idéale, obtenue en coupant le volume selon un plan cristallographique (0001). *a) vue de dessus, b) vue de côté.*

L'alumine cristallise dans un certain nombre de modifications différentes.

Les trois plus importants sont alpha , kappa et gamma.

- **Alumine Kappa (κ - Al_2O_3)**

L'alumine Kappa a une structure cristalline orthorhombique avec des plans serrés de l'oxygène dans un empilement ABAC le long de la c-axis.

1 / 4 des ions Al tétraédrique occupent des positions interstitielles et 3 / 4 occupent des positions octaédriques.

La coordinence tétraédrique des ions Al est sous forme de lignes en zigzag le long de l'axe [100] dans la structure schématisée sur la figure 4(A) ci-dessous . Il existe également des lignes de vacance de poste dans la structure le long de [100] Comme on peut le voir sur la figure 4(B).

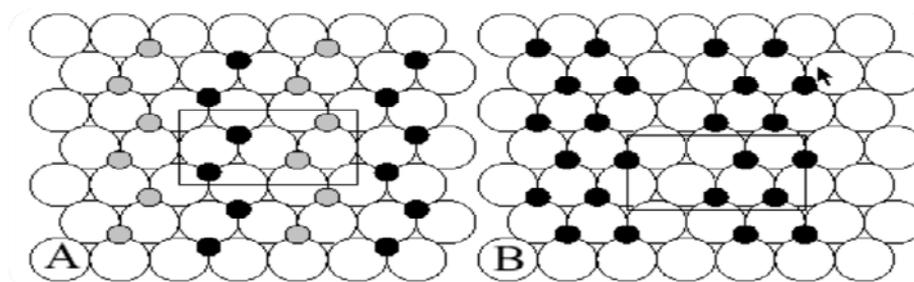


Fig. 4 : Schéma des deux premières couches de la structure de l'alumine kappa.

(Les ions Al octaédriques sont en noirs, tétraédriques sont en gris.)

1.3.7. Propriétés acido-basiques des alumines.

La déshydratation de l'alumine laisse un ion oxygène sur la couche de surface et un ion aluminium sur la couche inférieure incomplètement coordonné. Ce cation se trouve dans un « trou » de la surface qui est alors déficient en électrons, et se comporte donc comme un site acide de Lewis, alors que l'ion oxygène possède des propriétés basiques.

On trouve alors trois types de sites à la surface des alumines : des ions oxygène, des hydroxyles et des ions aluminium tricoordinés. Les ions oxygène et certains hydroxyles possèdent des propriétés basiques alors que les ions aluminium et d'autres hydroxyles se comportent comme des acides. La force, le nombre de ces sites et donc l'activité des alumines dépendent du degré d'hydratation de la surface.

L'acidité des alumines a fait l'objet de nombreuses études, et la présence de sites acides de Lewis forts a été démontrée par diverses méthodes physicochimiques. Certains auteurs pensent que cette seule acidité de Lewis permet d'expliquer les propriétés catalytiques de l'alumine. Cependant, la présence de sites de Brønsted sur alumine n'a jamais été démontrée par adsorption de pyridine suivie par infrarouge.

Toutefois, elle a été démontrée par une étude d'adsorption de pyridine deutériée, et par une étude d'adsorption de pyridine substituée ou d'ammoniac.

De même l'adsorption de 2,6 diméthylpyridine suivi par infrarouge a mis en évidence la présence de ces sites sur une alumine γ . En outre, l'alumine catalyse plusieurs réactions qui nécessitent la participation de ces sites de Brønsted. [31]

La basicité α , quant à elle, fait l'objet de peu d'études. Mise en évidence par Schwab et Kral, elle a été notamment confirmée par Peri [32], mais n'est jamais proposée comme seule responsable des réactions de catalyse sur alumine. En effet, les sites basiques sont formés en même temps que certains sites acides par un mécanisme concerté.

L'activité des alumines pour l'isomérisation des alcènes est attribuée à l'existence des sites acido-basiques, et la déshydratation des alcools ou leur sulfhydrolyse sont expliquées par un mécanisme bifonctionnel acido-basique. [33]

1.3.8. L'alumine gamma γ - Al_2O_3

La structure de L'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est souvent décrite comme un défaut de la structure spinelle

Chaque cellule contient 32 ions d'oxygène et 64 / 3 en aluminium pour un remplissage stoechiométrique. Les ions aluminium occupent les deux positions octaédrique et tétraédrique .

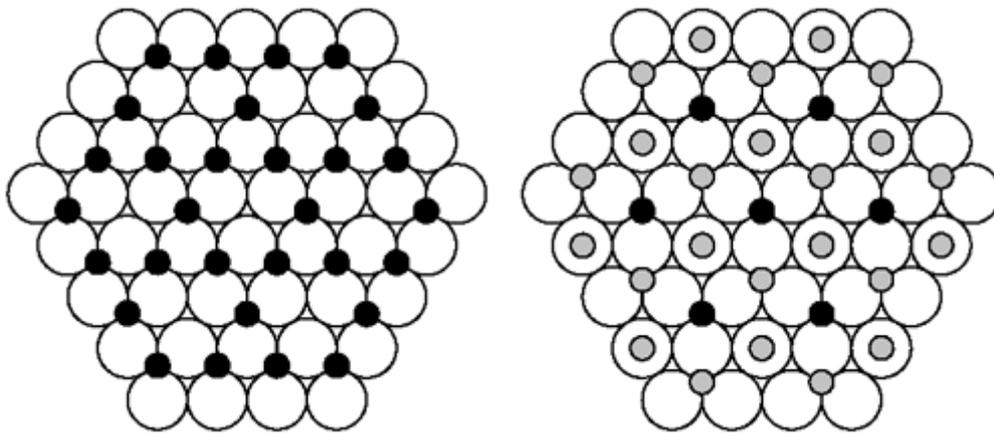


Figure 5 : Schéma des deux premières couches de la structure de l'alumine gamma. [34]

1.3.9. L'alumine alpha $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est la seule phase d'alumine stable à toutes les températures. Il a été proposé une structure trigonale généralement décrite comme un empilement ABAB des plans d'oxygène le long de la direction-c avec des ions Al dans 2 / 3 des postes interstitiels octaédriques.

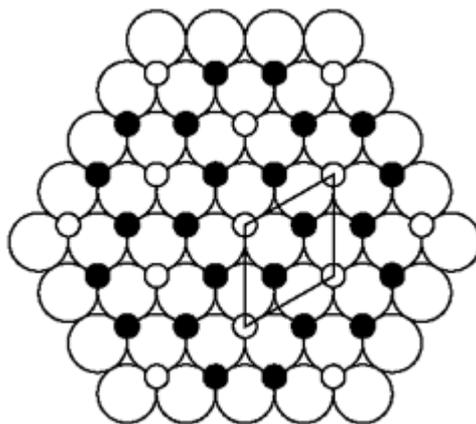


Fig. 6 : Schéma de la première couche dans la structure de l'alumine alpha [34]

1.3.10. Modèles de surface des alumines

La surface des alumines de transition peut être assimilée à une monocouche de groupements hydroxyles. La déshydratation de deux hydroxyles voisins conduit à la formation d'un pont oxygène entre deux atomes d'aluminium voisins et à l'élimination d'une molécule d'eau (Figure 7).



Fig. 7 : Formation d'un pont oxygène entre 2 atomes d'aluminium

En fonction de cette déshydratation, les propriétés acido-basiques de surface vont donc être fortement impactées. De nombreux modèles sont proposés pour la description de la surface des alumines et la nature des sites actifs à leur surface. Ces modèles traitent dans la majeure partie des cas de l'alumine γ ; ils proposent une identification des hydroxyles et de leur vibration associée en spectroscopie Infrarouge.

L'article de Morterra et Magnacca [35] rassemble ces modèles et propose une analyse de ces différents modèles.

Peri est un des pionniers à avoir étudié la surface de l'alumine et particulièrement les différents hydroxyles isolés qui constituent la surface. Le modèle de Peri [36] ne considère que

la face (100) de l'alumine qui est constituée d'atomes d'oxygène sur la couche supérieure et d'atomes d'aluminium en position octaédrique (Al VI) sur la couche inférieure.

La déshydratation thermique d'une surface complètement hydroxylée s'opère par condensation de deux hydroxyles voisins, créant des défauts, et ne laissant qu'environ 10 % d'OH isolés à la surface. Parmi ces OH isolés, Peri distingue alors cinq types d'hydroxyles en fonction du nombre d'oxygènes voisins de l'hydroxyle, qui peut varier de 0 à 4 (Figure 8).

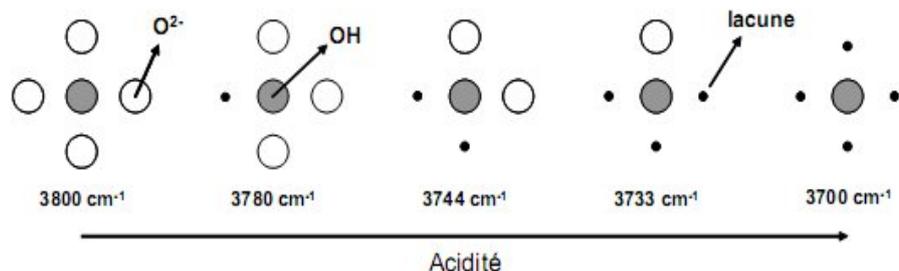


Fig. 8 : Représentation des 5 types d'hydroxyles selon Peri [36]

La densité de la charge électronique entourant un hydroxyle augmente avec le nombre d'oxygène voisin à l'atome d'aluminium. Ce modèle a longtemps été utilisé car le nombre de bandes observées en infrarouge correspondait bien aux nombres de bandes théoriques. Mais il possède cependant ses limites : il ne considère qu'une seule face exposée à la surface qui ne comporte que des Al VI.

De plus le modèle proposé est un modèle parfait, c'est-à-dire qu'il ne tient pas compte des défauts stœchiométriques de l'alumine.

En comparant avec de nombreux oxydes métalliques, incluant l'alumine, Tsyganenko et Filimonov [37] concluent que la coordination de l'hydroxyle joue un rôle plus important que le nombre d'oxygène voisin. Ils distinguent alors trois types d'hydroxyles, selon que l'oxygène est mono-, bi- ou tri- coordonné à la surface dont la fréquence de vibration diminue quand la coordination augmente .

Ce modèle permet de distinguer trois types d'hydroxyles. En réalité plus de bandes Infrarouge sont observées (bandes dédoublées), la coordination de l'aluminium doit donc être prise en compte. En effet l'aluminium peut être soit en position octaédrique (coordination 6 Al VI) , soit en position tétraédrique (coordination 4, Al IV). Morterra et al. [38] ont différencié les bandes des Al IV – OH et celles des Al VI-OH par comparaison avec AlPO_4 et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivement.

Le modèle de Knözinger et Ratnasamy [39] est construit d'après les modèles précédents. Ce modèle conclut à la présence de cinq types d'hydroxyles exposés à la surface

de l'alumine, en fonction de leur charge électrostatique et de la coordination de l'aluminium.

(Nous traiterons de ce modèle ce modèle plus bas .) Le calcul de la charge électrostatique des différents hydroxyles donne une indication de leur caractère acide, basique ou neutre.

L'hydroxyle le plus basique serait l'hydroxyle de type Ib vers 3800 cm^{-1} et le plus acide l'hydroxyle de type III situé vers 3700 cm^{-1} .

Cependant ce modèle ne tient pas compte des déformations liées à la déshydratation et des défauts de la structure spinelle . Busca et al. [40] ont ajouté aux modèles précédents la possible influence des lacunes dans les vibrations des OH de surface (Figure 14)

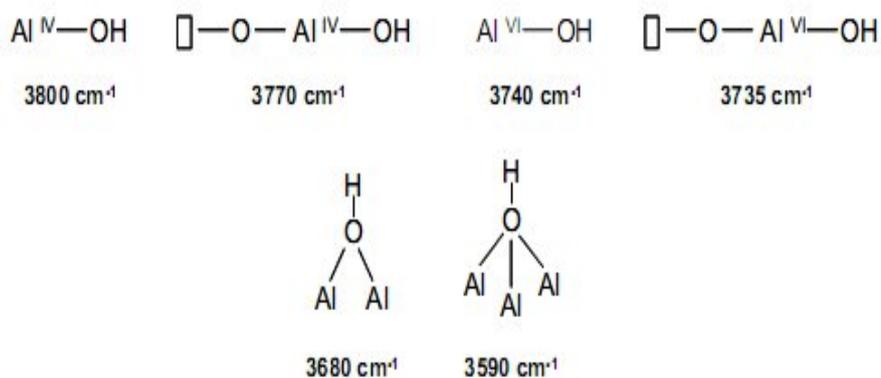


Fig. 9 : Représentation des différents hydroxyles selon Busca [40]

1.4. Caractérisation des alumines par spectroscopie infrarouge

1.4.1. Introduction

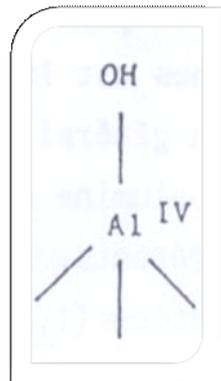
La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

L'un des apports principaux de la spectroscopie infrarouge à la caractérisation des alumines est la mise en évidence de plusieurs types de groupements hydroxyle. En général, cinq bandes ν (OH) sont observées montrant ainsi la présence sur une alumine activée à 500°C d'au moins cinq types de groupements hydroxyle différents. Leur différence résulterait selon Knozinger [39] du nombre de coordinations (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 Knozinger et Ratnasamy est rapportée ci-dessous (figure 10), l'acidité des hydroxyles augmentant du type I au type III.

Suivant la nature de l'ajout introduit, certains hydroxyles sont préférentiellement affectés, donnant ainsi des renseignements sur la localisation de l'ion étranger. Certains de ces ions (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) donneront en outre naissance à des bandes IR directement observables car de nombre d'onde supérieurs à 1000 cm^{-1} . L'étude de ces bandes et de leur sensibilité aux échanges isotopiques ($^{16}O \rightarrow ^{18}O$; $H_2O \rightarrow D_2O$) aidera à la détermination de la structure des espèces qu'elles caractérisent. Cette structure dépend souvent du support. Des travaux ont par exemple montré que la structure des sulfates sur alumine était différente de celle des sulfates sur silice [41]. Des résultats voisins ont par ailleurs été obtenus sur des espèces niobates supportées [42].

La spectroscopie infrarouge, par l'utilisation de sondes basiques telles que le monoxyde de carbone, les nitriles ou la pyridine, a souvent été utilisée pour étudier les modifications des propriétés acides des alumines à la suite de l'introduction des ions Na^+ . Il apparaît clairement que l'introduction de ces ions :

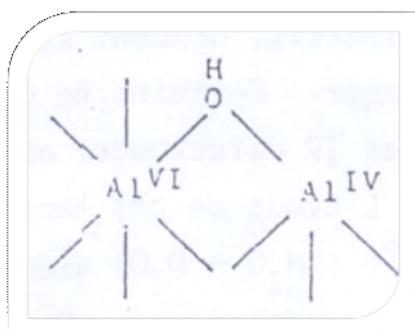
- a) diminue le pouvoir donneur de proton des groupements hydroxyle ; ainsi, la bande ν_{8a} de la pyridine, caractéristique des espèces liées par liaison pontale hydrogène, glisse de 1596 à moins de 1590 cm^{-1} du fait de l'addition des ions alcalins.
- b) diminue l'acidité de Lewis des sites légèrement acides ; en effet, l'adsorption de la pyridine donne lieu à une bande à 1605 cm^{-1} au lieu de 1615 cm^{-1} sur alumine pure.
- c) diminue et tend à annuler la forte acidité de Lewis de l'alumine : on observe l'absence de coordination de bases faibles comme le pyrrole ou le nitrile [43]. En fait, cette diminution concerne à la fois la force et le nombre des sites acides de Lewis [39].



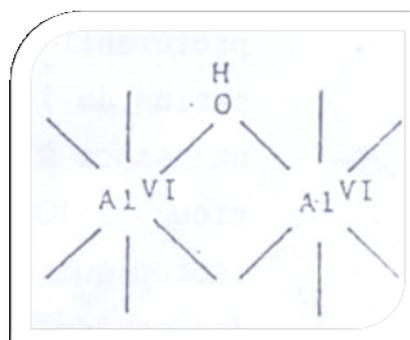
I a. (3760-3780 cm^{-1})



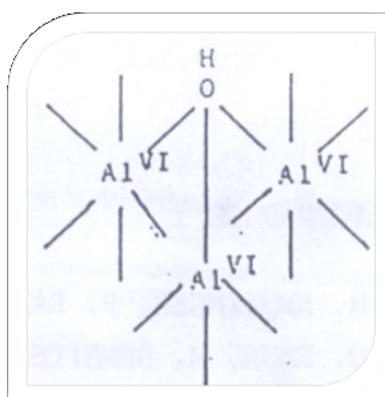
I b. (3785-3800 cm^{-1})



II a. (3730-3735 cm^{-1})



II b. (3740-3745 cm^{-1})



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

Fig.10 : Différents types de groupements OH dans le modèle de KNOZINGER [39].

1.4.2. Caractérisation des alumines modifiées par spectroscopie infrarouge

L'alumine peut être préparée industriellement à partir de l'aluminate de sodium, lui-même provenant de la bauxite, ou d'un certain nombre de sels d'aluminium (sulfate, nitrate, chlorure ...). Un exemple de préparation breveté par Grace est cité dans un article-revue d'Oberlander [32] ; il consiste en une réaction entre le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium, tous deux en solution. Les lavages ultérieurs éliminent la majorité des ions étrangers (Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- ...) mais les quantités résiduelles sont souvent non négligeables ; elles peuvent modifier de façon importante les propriétés superficielles de l'alumine obtenue.

L'étude des spectres infrarouge par transmission ($1000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) et proche-infrarouge par réflexion diffuse ($4000\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$) peut permettre la caractérisation de ces modifications superficielles, les vibrateurs OH étant en particulier sensibles à ces modifications [44]. Nous présentons dans ce mémoire les résultats concernant les modifications apportées par les ions Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4 , K , NO_3 aux propriétés adsorbantes d'une alumine de référence.

1.4. 2. 1. Effet des ions Na^+

1.4. 2.1.1. Vibrateurs ν (OH)

L'échantillon de référence choisi est une alumine commerciale, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de surface spécifique $238\text{ m}^2/\text{g}$. La teneur en impuretés est faible :

- $\text{Na}_2\text{O} < 50\text{ ppm}$
- $\text{CaO} < 100\text{ ppm}$
- $\text{MgO} < 50\text{ ppm}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 150\text{ ppm}$
- $\text{SiO}_2 < 300\text{ ppm}$

Le spectre de cette alumine activée à 500°C est représenté dans les régions $3500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (fig. 11a), $4000\text{-}4800\text{ cm}^{-1}$ (fig.1b) et $6800\text{-}7800\text{ cm}^{-1}$ (fig. 11c). [31]

Les résultats de la littérature concernant l'influence des ions Na^+ sur les propriétés de l'alumine ont été rassemblés par ailleurs [31].

En ce qui concerne les vibreurs OH, les résultats sont assez contradictoires. Paukshtis et coll. [45] montrent que l'intensité des bandes ν (OH) de alumine diminue au fur et à mesure de l'introduction des ions Na^+ (sous forme de NaOH). Ces bandes tendent à disparaître, mise à part celle présente à 3756 cm^{-1} qui, au contraire, devient plus importante.

Partant d'une alumine Alon dont le spectre infrarouge ne présente que trois bandes ν (OH) à 3785 , 3720 et 3680 cm^{-1} , Chuang et Dalla Lana [43] rapportent que l'introduction d'ions Na^+ fait tout d'abord disparaître la bande ν (OH) de plus haut nombre d'onde, puis celle de plus bas nombre d'onde, tandis que celle à 3720 cm^{-1} conserve une intensité pratiquement constante ; remarquons que son nombre d'onde glisse vers 3732 cm^{-1} .

Scokart et rouxhet [46] ont utilisé une alumine $-\gamma$ commerciale Houdry qui ne présente que deux bandes ν (OH) à $3740-3745$ et 3680 cm^{-1} .

L'introduction d'ions Na^+ fait disparaître ces deux bandes tandis qu'une nouvelle bande apparaît, située à 3720 cm^{-1} quel que soit le mode d'introduction des ions Na^+ utilisé. Les auteurs considèrent que les groupements hydroxyle présents après la sodation, interagissent avec les ions Na^+ puisque leur nombre d'onde dépend de la nature de l'ion alcalin introduit (bande à 3730 cm^{-1} pour $\text{Na}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ et à 3715 cm^{-1} pour $\text{K}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Ainsi, il apparaît qu'après sodation - 2 % ou 3% d'ions Na^+ en masse suffisent [31] - les échantillons d'alumine ne présentent plus qu'une seule bande ν (OH) située vers 3730 cm^{-1} , c'est-à-dire à une valeur proche de la moyenne des ν (OH) observés.

Dans la région des fondamentales ν (OH), le spectre présente les bandes "classiques" attribuées par Knozinger à des groupements hydroxyle différant de par le nombre de liaisons aux atomes d'aluminium et de par la nature de ces atomes, Al^{IV} ou Al^{VI} . Il a été affecté en conséquence les bandes 3787 cm^{-1} (épaule), 3772 , 3728 et vers 3680 cm^{-1} (il s'agit en fait d'un massif formé d'au moins deux bandes à 3685 et 3675 cm^{-1}) aux vibreurs I_b, I_a, II et III respectivement. Le dédoublement de la bande correspondant au vibreur II ainsi que les deux faibles bandes à 3630 et 3605 cm^{-1} pourraient provenir la présence, en faible quantité, de groupements OH liés. On remarque également une très faible bande à 3755 cm^{-1} qui est due à la présence d'impuretés Na^+ , même en très faible quantité. [31]

Dans la région $7200 - 7400 \text{ cm}^{-1}$, les trois bandes à 7370 , 7320 et 7220 cm^{-1} correspondent aux premiers harmoniques 2ν (OH) des hydroxydes de type I, II et III respectivement. Il est noté également dans la région $4000-4600 \text{ cm}^{-1}$ la présence de trois bandes à 4120 , 4400 et 4580 cm^{-1} . Une étude [47] les a affectées à des bandes combinaison

ν (OH) + X des hydroxyles de type II, I et III respectivement permettant de situer le nombre d'onde du vibrateur X à environ 400(II), 630 (I) et 900 cm^{-1} (III).

Dans la région 7200-7400 cm^{-1} , on note de plus une très faible épaulement vers 7100 cm^{-1} pouvant correspondre au premier harmonique de la bande due aux hydroxyles liés (3630 cm^{-1}). En général, l'intensité des bandes 2ν (OH) d'hydroxyles liés par liaison pontale hydrogène, observées par réflexion diffuse, est très faible, contrairement à l'intensité des fondamentales ν (OH) correspondantes, observées par transmission.

Les spectres sont représentés figure 1a, b, c. le spectre de l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Na}$ ne présente plus que deux bandes ν (OH) à 3750 et 3680 cm^{-1} auxquelles correspondent des premiers harmoniques à 7340 et 7210 cm^{-1} et une seule bande de combinaison ν (OH) + X à 4465 cm^{-1} .

On remarque que la bande à 3750 cm^{-1} est légèrement dissymétrique vers les bas nombres d'onde et que celle à 3680 cm^{-1} est particulièrement fine.

Le spectre de l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0,5Na}$ est peu différent mais présente toutefois quelques bandes de faible intensité observées dans le spectre de l'alumine de départ : bandes à 3735, 3735 et 3680 cm^{-1} correspondant à la présence, en faible nombre, des groupements hydroxyle de type I_b, II et III respectivement, Il leur correspond dans la région des combinaisons des bandes également de faible intensité à 4120 cm^{-1} (II) et 4580 cm^{-1} (III)

Ces résultats montrent que les bandes dues aux groupements OH de type I et II de l'alumine disparaissent par ajout de Na^+ alors qu'il apparaît une nouvelle bande ν (OH) à 3750 cm^{-1} . Il lui correspond la combinaison ν OH+ x à 4465 cm^{-1} (x=715 cm^{-1}) et l'harmonique à 7340 cm^{-1} . Son intensité augmente avec la teneur en Na^+ , il n'en est pas de même apparemment en ce qui concerne son premier harmonique, mais ce fait peut être expliqué par l'importance relative des bandes 2ν OH de type I et II dans le cas de l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{O,5 Na}$: elles se superposeraient, du fait de la moins bonne résolution dans cette région

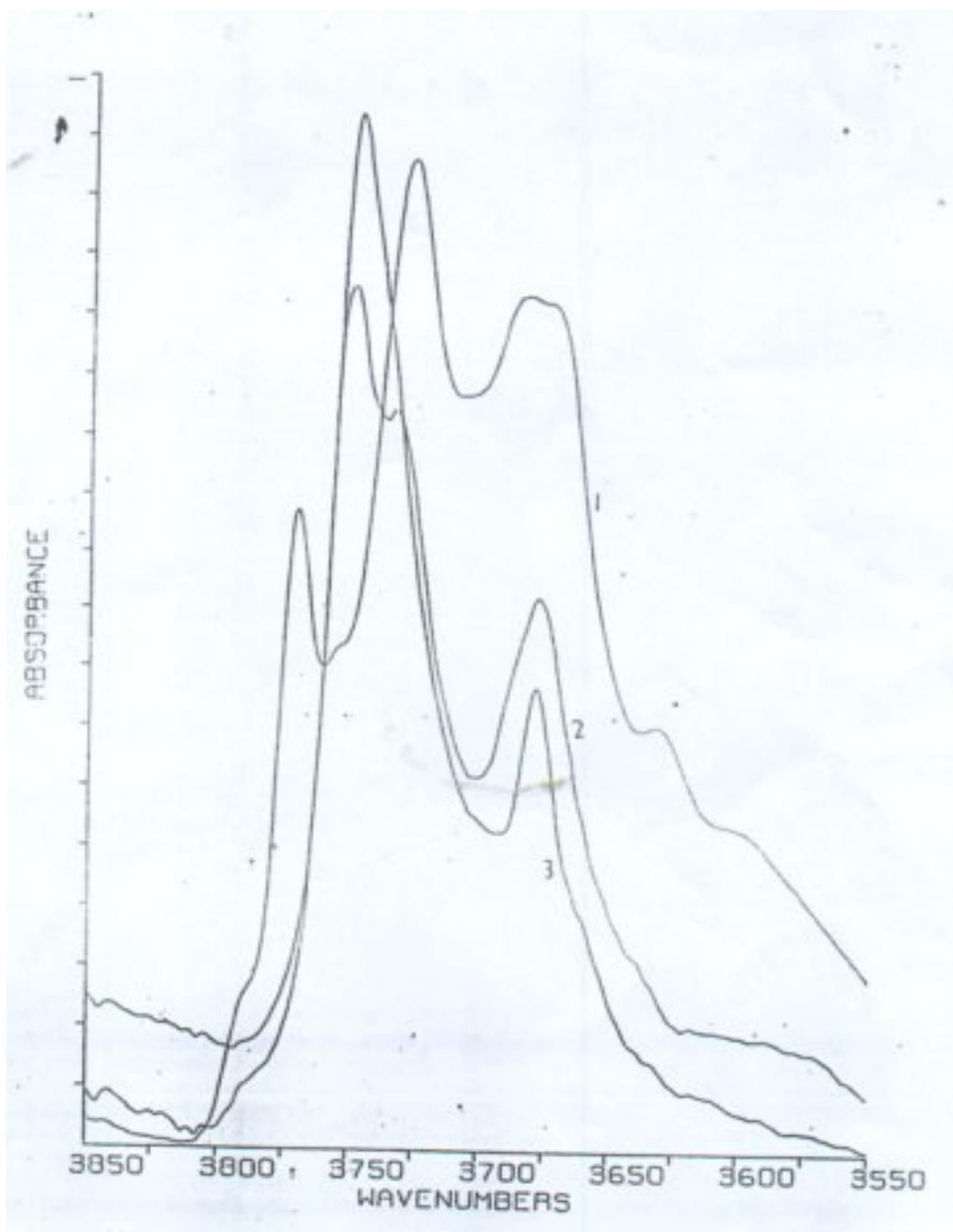


Fig.11a : Spectre FTIR de l'alumine de référence et des aluminés sodées
(Région des fondamentales)

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 \text{ Na}$
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{ Na}$
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}$
- 4.

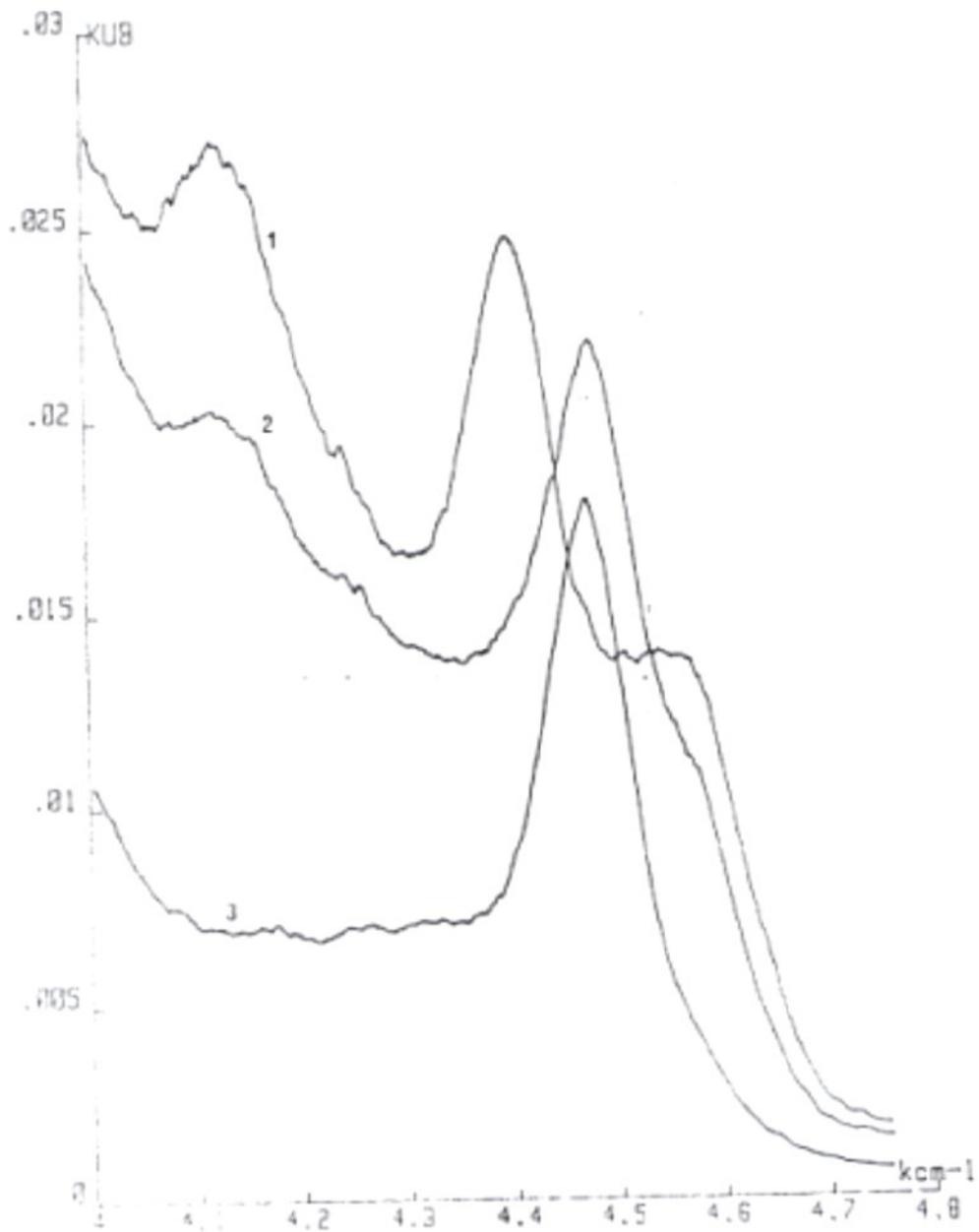


Fig .11b : spectres PIR de l'alumine de reference et des aluminés sodées
 (Région des combinaisons)

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 \text{ Na}$ (référence)
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{ Na}$
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}$

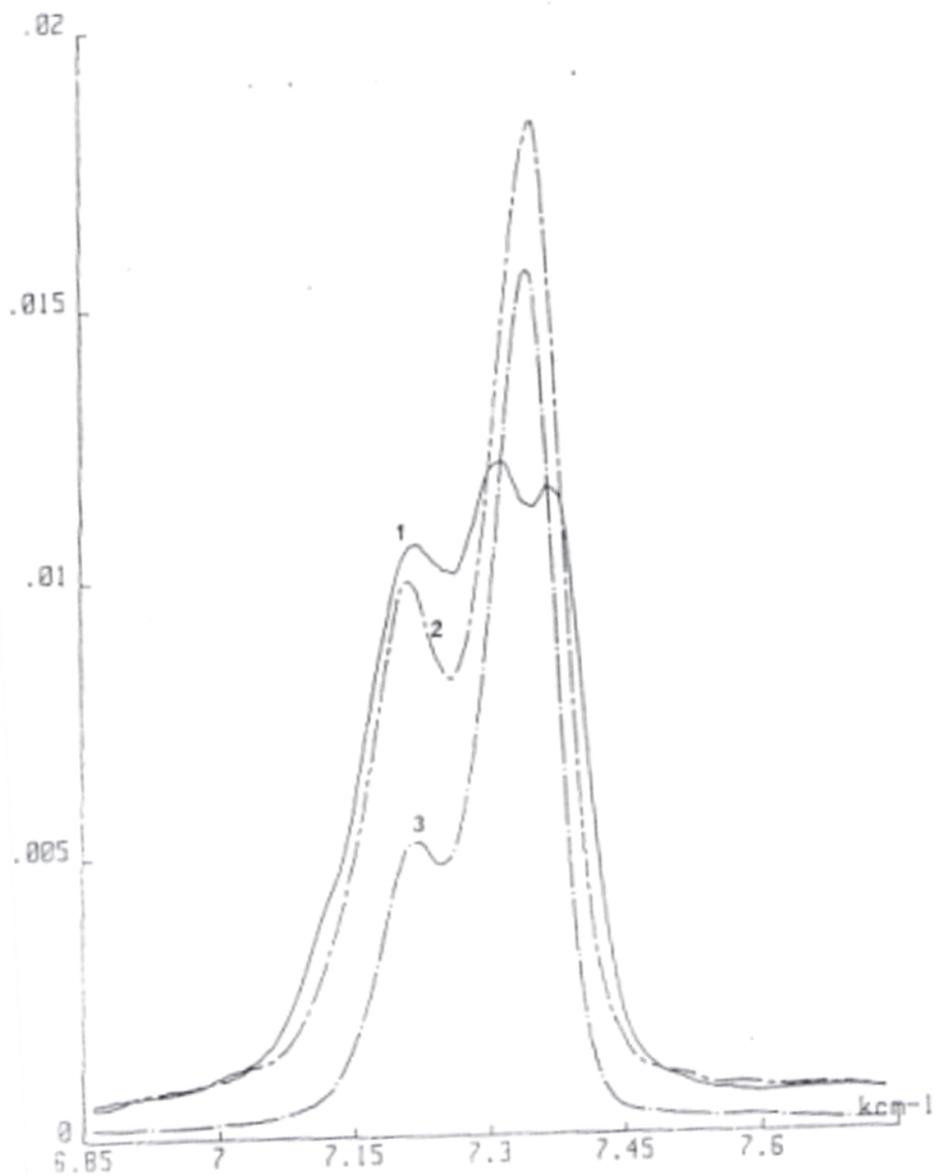


Fig. 11c : Spectre PIR de l'alumine de référence et des aluminés sodés.
 (Région des harmoniques)

1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0 \text{ Na}$ - référence-
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{ Na}$
3. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Na}$

spectrale, à la bande 2ν OH résultant de l'ajout de Na^+

L'origine de la bande à 3680 cm^{-1} , présente dans le spectre des alumines sodées, est moins claire. Elle pourrait être due à des hydroxyles de type III résiduels puisque son intensité et celle de son premier harmonique tendent à diminuer avec la teneur en Na^+ . Cependant la finesse de cette bande comparativement à la largeur du massif dû aux hydroxyles de type III est difficilement explicable, à moins de considérer que la bande résiduelle est l'une des composantes du massif III et qu'elle serait seule peu affectée par l'ajout de sodium. Une autre possibilité est de l'attribuer à un nouvel OH créé par l'ajout de sodium.

1.4.2.2. Effet des ions sulfates

Rappelons avant tout que la présence d'ions sulfate sur l'alumine est caractérisée par une bande IR située vers $1350\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$. Il a été montré que l'intensité de cette bande rendait compte de la quantité de sulfate introduite [48]. La figure 13 montre que son nombre d'onde augmente avec la teneur en soufre, passant de 1376 cm^{-1} (0,5%S) à 1382 cm^{-1} (1%S) et à 1399 cm^{-1} (2%S). Cette bande est caractéristique d'espèces du type ci dessous [49]

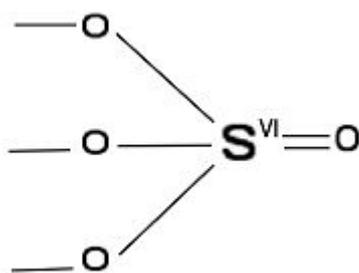


Fig. 12 : espèce sulfate.

La figure 14a, relative aux vibrations ν (OH) montre que la bande due aux hydroxyles I_A , située à 3771 cm^{-1} dans le spectre de l'alumine pure est sensible à l'introduction des sulfates: son intensité diminue, sa largeur à mi-hauteur augmente et son nombre d'onde croît avec la teneur en sulfate.

Ce nombre d'onde est de 3775 cm^{-1} pour une teneur de 0.5% en soufre, de 3777 cm^{-1} pour 1 % S et 3786 cm^{-1} pour 2 % S. Ces résultats sont confirmés par l'étude de la bande

2νOH, qui se trouve à 7365 cm⁻¹ (0% S) à 7380 cm⁻¹ (0,5 % S), à 7390 cm⁻¹ (1 % S) et à 7420 cm⁻¹ (2 %S). L'évolution de la bande ν (OH) + X, initialement à 4400 cm⁻¹ semble moins claire : pratiquement inchangée à la première addition (0,5 % S), son intensité ainsi que son nombre d'onde tendent à diminuer avec l'augmentation de la teneur en sulfate, ce dernier étant de 4380 cm⁻¹ (1 % S) et 4360 cm⁻¹ (S 2%).

Concernant les hydroxyles de type II, il semble que leurs caractéristiques ne soient pas affectées par la première addition (0,5 % S). L'intensité des bandes qui leur correspondent tend ensuite à diminuer avec La teneur en sulfate sans qu'il y ait évolution de leur nombre d'onde (Figure. 14a).

Il est remarquable que l'intensité de la bande ν (OH) à 3680 cm⁻¹ caractéristique des hydroxyles de type III, tende d'abord à augmenter (0,5 % S) puis diminue avec la teneur en sulfates. On remarque que l'échantillon le plus chargé (2 % S) présente une bande supplémentaire vers 3700 cm⁻¹ qui provoque dans la région des harmoniques un manque très net de résolution vers 7270 cm⁻¹.

A cette bande supplémentaire, il pourrait correspondre une bande ν (OH) + X à 4580 cm⁻¹, ce qui expliquerait que l'intensité du massif dans la région 4500-4600 cm⁻¹ ne soit pas du tout celle attendue en ne considérant que les hydroxyles de type III.

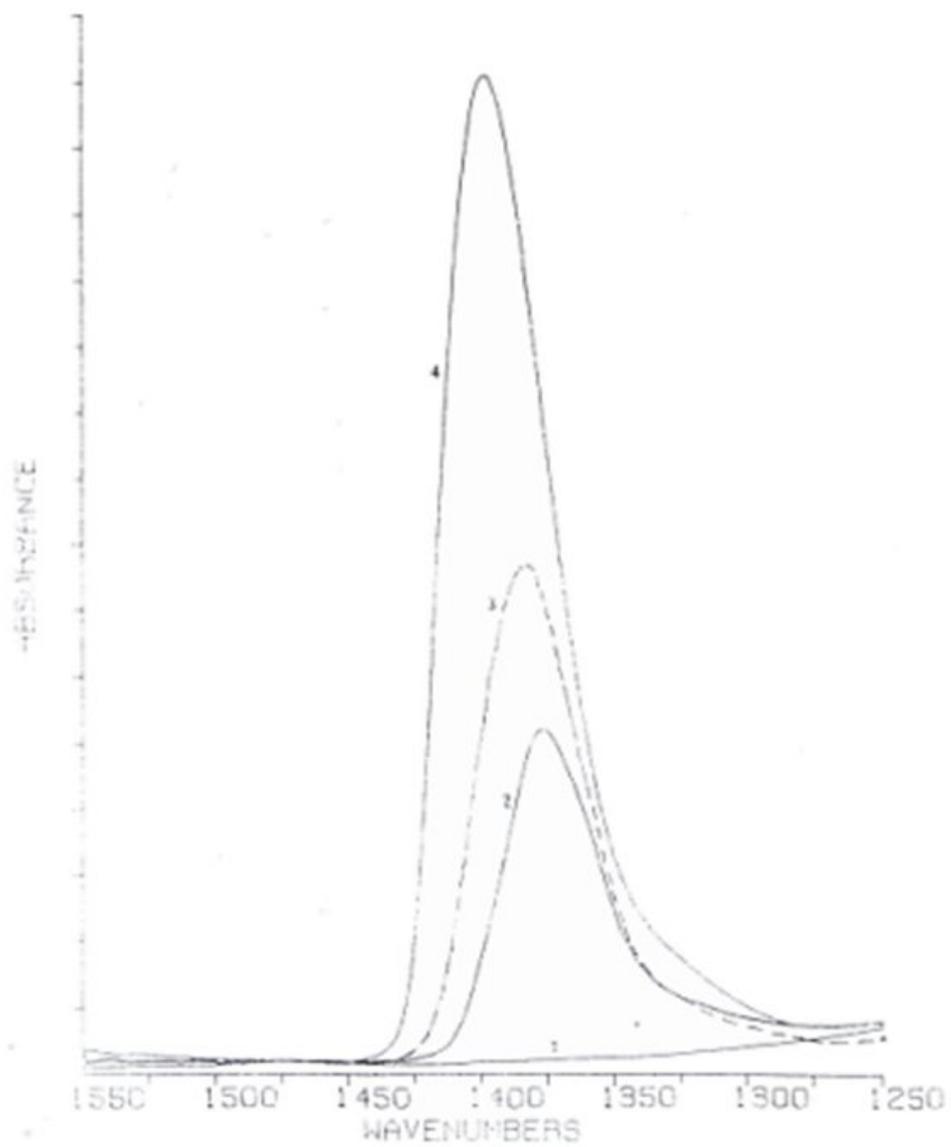


Fig. 13 : bande caractéristique des espèces sulfates sur l'alumine

1. $Al_2O_3.0 S$
2. $Al_2O_3.0.5 S$
3. $Al_2O_3.1 S$
4. $Al_2O_3.2 S$

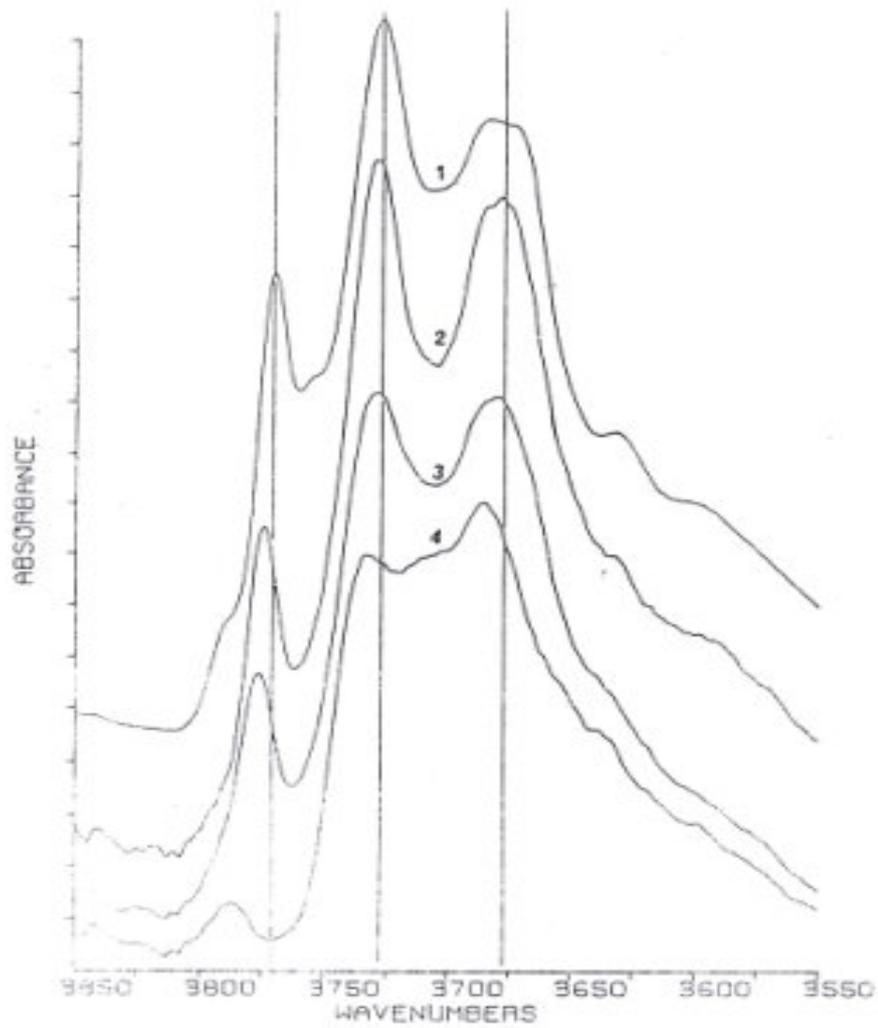


Fig. 14a : Spectres IR de l'alumine de référence et des aluminés sulfatées
(Région des fondamentales)

1. $Al_2O_3.0 S$
2. $Al_2O_3.0.5 S$
3. $Al_2O_3.1 S$
4. $Al_2O_3.2 S$

1.4.2.3. Effet des ions PO_4^{3-} [44]

L'introduction de phosphates sur alumine laisse apparaître en spectroscopie IR une bande vers 1100 cm^{-1} . L'attribution de cette bande est délicate.

Il est difficile de l'attribuer à un groupement (P=O). Une ν (P=O) se situerait en effet à des nombres d'onde plus haute que 1200 cm^{-1} (28). Bellamy (29) rapporte que dans les phosphates organiques de type $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$, la vibration ν (P=O) donne lieu à des bandes de nombres d'onde supérieurs à 1200 cm^{-1} et pouvant même atteindre 1300 cm^{-1} .

Il est donc raisonnable d'exclure la présence d'un tel groupement (P=O).

D'autre part, on pourrait s'attendre après le traitement thermique des aluminés phosphatés, à la formation de pyrophosphates de type :

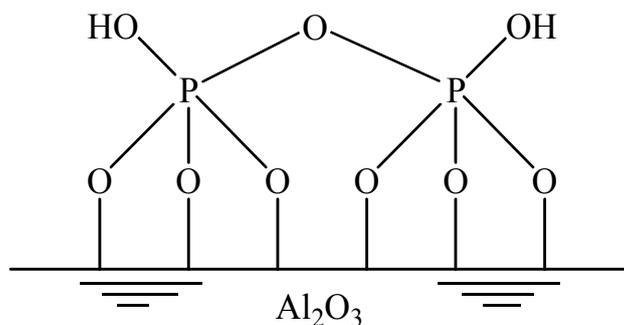
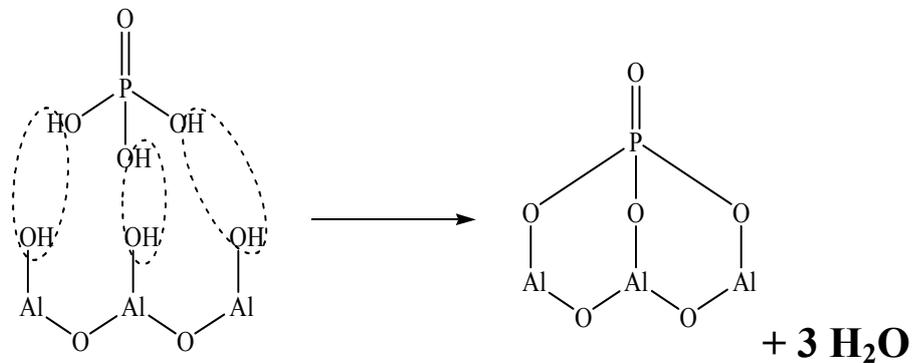


Fig. 15 : pyrophosphates superficiels

Dans une étude consacrée aux pyrophosphates d'éléments tétravalents, Trate et Hugin signalent sur le spectre IR du ZrPO_7 plusieurs bandes dont une très proche (1116 cm^{-1}) de celle observée par nous-mêmes. Ils l'attribuent à la vibration antisymétrique (ν_{as}) du groupement PO_3 . Malgré cette similitude de nombre d'onde, nous avons rejeté la formation de composé de ce type, et ce, pour deux raisons :

- Dans cette hypothèse, le couplage des vibrations des deux pyramides PO_3 de chaque groupement P_2O_7 pourrait occasionner un dédoublement de la bande observée. On devrait alors constater après le traitement thermique, un élargissement sinon un dédoublement de la bande vers 1100 cm^{-1} . Les expériences montrent, au contraire, un affinement de cette bande à haute température.

- b) L'analyse des spectres dans la région $3850\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ de l'alumine « nue » et des alumines phosphatées, montre une « consommation » des hydroxyles aluminiques superficiels. Toutefois, l'hypothèse de la disparition de trois OH par atome de phosphore introduit, selon le mécanisme suivant ne peut être retenue.



La baisse d'intensité relative des bandes caractérisant les hydroxyles de l'alumine est trop faible pour justifier un tel processus. En effet, même aux fortes teneurs en phosphore il subsiste des hydroxyles aluminiques.

Il est donc nécessaire d'envisager la présence d'entités phosphates sans liaisons directes avec la surface du support. Deux possibilités sont à considérer :

- a) Une incorporation du phosphore dans le réseau de l'alumine avec formation de AlPO_4 par exemple.
- b) La formation de phosphates superficiels multicouche

1.4.3. Conclusion

Il apparaît que la présence d'impuretés telles que les ions Na^+ , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-} modifie profondément les caractéristiques spectrales des groupements hydroxyle de l'alumine. Ceux de type Ia semblent les plus sensibles. Une étude [44] a montré que l'effet des impuretés sur le spectre dans la région $3850\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ est plus important que celui dû à la cristallinité de l'alumine. Une analyse précise de la teneur en impuretés des alumines est donc nécessaire avant toute conclusion issue de l'étude des bandes dues aux vibreurs ($\nu\text{ OH}$)

METHODES ET MATERIELS

2. METHODES ET MATERIELS

2.1. Choix et préparation des supports

L'échantillon de référence choisi est une alumine commerciale d'aire spécifique 238 m²/g. La teneur en impuretés est faible :

- Na₂O < 50 ppm
- CaO < 100 ppm
- MgO < 50 ppm
- Fe₂O₃ < 150 ppm
- SiO₂ < 300 ppm
-

2.2. Préparation et conservation des aluminés modifiés

Les différents supports d'aluminés modifiés sont conservés dans un dessiccateur, contenant une solution saturée de KHSO₄, 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.

L'alumine de référence est d'origine commerciale. Les autres supports sont obtenus par modification de la matrice originelle par imprégnation statique. 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 une filtration et un séchage à l'étuve (110°C) pendant vers 24h.

Les solutions mère ayant servies aux imprégnations sont :

- Solution mère de phosphore : H₃PO₄ (pour préparer Al₂O₃ 1%, 2%, 3%, 6%, 9%, 13% P)
- Solution mère de sodium : NaOH (pour préparer Al₂O₃ 1%, 2%, 3%, 6%, 9%, 13% Na)
- Solution mère de potassium : KOH (pour préparer Al₂O₃ 1%, 2%, 3%, 6%, 9%, 13% K)

- Solution mère de nitrate : HNO₃ (pour préparer Al₂O₃ 1%, 2%, 3%, 6%, 9%, 13% N)
- Solution mère de sulfate : H₂SO₄ (pour préparer Al₂O₃ 1%, 2%, 3%, 6%, 9%, 13% S)

2.3. Préparation des solutions

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 ($4^{\circ}C$). Les solutions ayant servi aux imprégnations sont d'origine commerciale.

2.4. Tests d'adsorption

Les essais d'adsorption sont effectués en bain agités dans des béchers en polyéthylène de 50 ml et à température contrôlée ($18^{\circ}C$ à $22^{\circ}C$). Les légères variations de température sont sans incidences sur les adsorptions. Les mesures de concentration en bore sont réalisées par spectrophotométrie U.V.-Visible.

2.4.1. Mode opératoire

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

- Préparation de la solution mère à partir de H_3BO_3 (99 %).
- Mise en contact d'un volume précis de solution borée et d'une masse précise d'adsorbant
- Laisser en contact et sous agitation pendant un temps programmé .
- Séparation des phases solides et liquides par filtration et / ou centrifugation.
- Dilution éventuelle du filtrat.
- Complexation avec une solution d'azomethine –H.
- Analyse du complexe par spectrophotométrie UV/ Visible

2.5. Techniques de dosage du bore

Plusieurs méthodes peuvent servir au dosage du bore en solution dans l'eau, notamment la méthode à la curcumine qui consiste en un processus d'acidification et d'évaporation en présence de curcumine de façon à produire de la rosocyanine qui est dissoute dans l'éthanol puis comparée à des étalons par photométrie . Une autre méthode dite au carmin , consiste à combiner le bore avec du carmin ou de l'acide carminique en présence d'acide sulfurique, puis à procéder à des mesures photométriques. Dans le cas de l'eau, il est recommandé d'utiliser la méthode de la curcumine lorsque les concentrations de bore se situent entre 0,1 et 1 mg/L [50] tandis que la méthode du carmin est optimale pour doser le bore entre 1 et 10 mg/L. Les autres méthodes d'analyse sont en particulier l'analyse spectrophotométrique avec la 1,1-dianthrimide (lorsque les concentrations de bore se situent entre 0,01 et 0,2 mg/L) .

Actuellement c'est la méthode dite à l'azomethine-H qui a les faveurs des chercheurs. En effet plusieurs études ont montré que cette méthode est la plus sensible et la plus sélective pour la détermination du bore dans les eaux [51].

2.5.1. Méthode à l'Azomethine-H.

Un grand nombre d'études spectrophotométriques se sont concentrées sur l'élaboration d'une méthode qui permet de déterminer la concentration de l'acide borique dans des conditions modérées.

Un certain nombre d'étude ont été réalisées pour l'optimisation des conditions de la détermination du bore en utilisant l'azomethine-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.

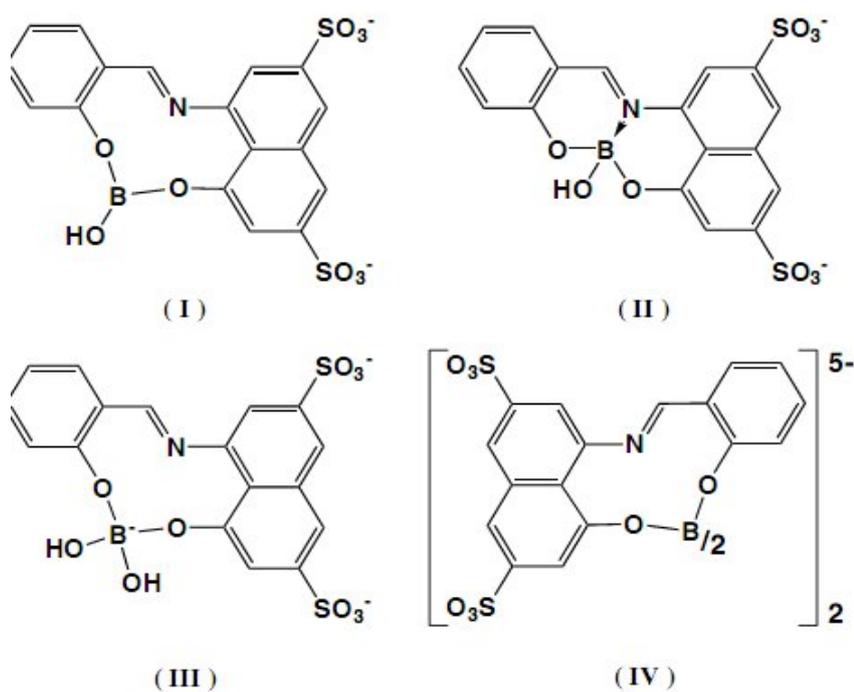


Fig16 : structure des complexes possibles d'acide borique avec l'azomethine-H

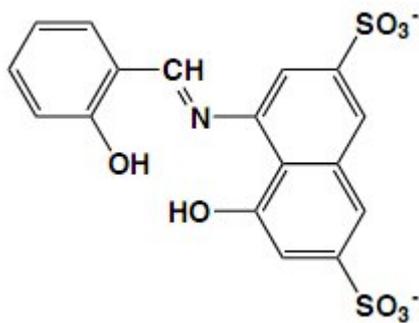


Fig.17 : structure de l'azométhine-H

2.5.2. 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.

Réactifs :

Conserver tous les réactifs en flacons de polyéthylène.

-Solution d'azométhine-H à 10g/L

azométhine-H.....0,095g.
 acide ascorbique.....0,2g.
 eau distillée.....q. s. p 100mL.

Cette solution n'est pas stable ; il faut préparer cette solution chaque jour.

Solution tampon :

Acétate d'ammonium.....250g.
 Eau distillée.....500mL
 Acide acétique (99%).....125mL
 Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique (Na₂-EDTA).....7g

Dissoudre l'acétate d'ammonium dans l'eau.

Ajouter l'acide acétique.

Solution étalon de bore à 100mg/L.

Acide borique anhydre.....0.5719 mg.

Eau distille q. s. p 100mL.

Mettre l'acide borique dans un dessiccateur pendant 24h avant de le peser

2.6. Méthodes instrumentales d'analyse.

2.6.1. Mesure du pH

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

2.6.2. Spectrophotomètre UV. Visible:

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

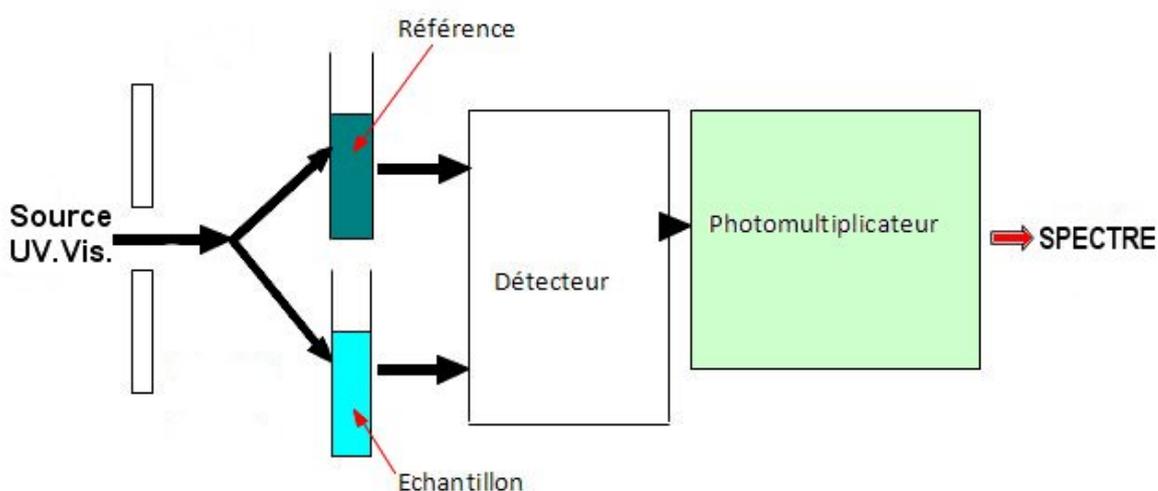


Fig. 18 : Schéma de principe

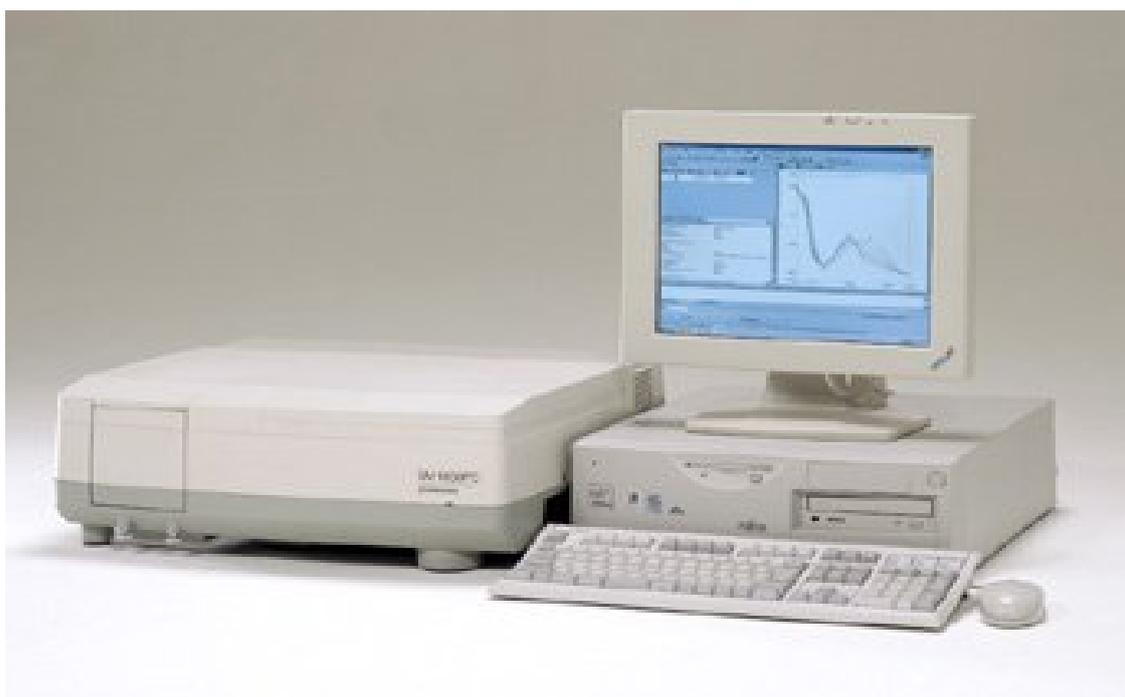


Fig. 19 Spectrophotomètre UV. Visible SHIMADZU 1650 PC

2.6.3. Spectroscopie infrarouge

Tous les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre SHIMADZU 8100 PC

2.7. Réactifs utilisés.

Les réactifs utilisés sont de pureté analytique reconnue :

- Acide borique (H_3BO_3) (99%) BIOCHEM
- Azomethine-H monosodium salt hydrate $C_{17}H_{12}NNaO_8S$ FLUKA
- Acide acétique CH_3COOH (99-100 %) « BIOCHEM »
- Acétate d'ammonium cristallisé pur ($CH_3CO_2NH_4$)..... (98%) BIOCHEM
- Acide sulfurique H_2SO_4 (96-98%) BIOCHEM
- Hydroxyde de sodium (NaOH) (98%) BIOCHEM

- Acide phosphorique (H_3PO_4) (85%) BIOCHEM
- L'acide nitrique HNO_3 (68-70%) BIOCHEM
- Hydroxyde de potassium KOH (85%) RECTAPUR
- EDTA disodium (Ethylène diaminetetraacétique)..... (99%) BIOCHEM
- Acide ascorbique $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{O}_6$ BIOCHEM
- Nitrate de potassium KNO_3(85%)BIOCHEM
- Chlorure de potassium KCL.....(85%)BIOCHEM
- Sulfate de potassium $\text{K}_2 \text{SO}_4$(85%) BIOCHEM

RESULTATS ET DISCUSSION

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Adsorption du bore sur l'alumine pure

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

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

- masse du support dans la solution 0,5g.
- temps de contact 60mn.
- température (18 à 20°C).
- volume de la solution 25 ml.
- pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats se présentent comme suit :

Tableau 6 : Adsorption sur alumine pure ; effet de la concentration initiale en bore.

Concentration initiale en bore (mgL^{-1})	Quantité adsorbée (mg/g)
2	0.012
5	0.024
10	0.052
30	0.130
50	0.290
80	0.454
100	0.604

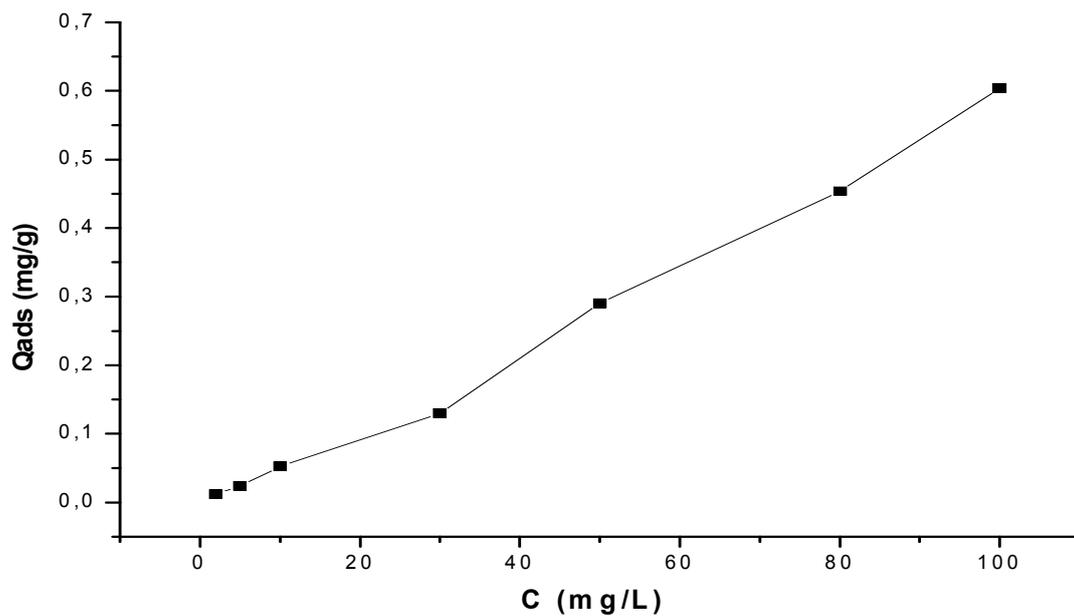


Fig 1 : effet de la concentration initiale en bore sur l'alumine pure

3.1.2. Influence du temps de contact

Des essais d'adsorption ont été réalisés 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 conditions opératoires sont fixées comme suit :

- concentration du bore 5mg.L^{-1} .
- volume de solution en bore 25mL
- température (18°C à 20°C)
- pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous

Tableau 7 : Adsorption sur alumine pure ; effet du temps de contact.

TEMPS (mn)	ADSORPTION (%)			
	0.5 g	1 g	3 g	5 g
5	10.06	15.06	19.70	30.93
30	20.7	25.45	35.09	45.09
60	21.9	27.9	36.7	48.9
180	24.5	30.6	39.01	57.6
1440	25.03	32.8	41.04	60.01

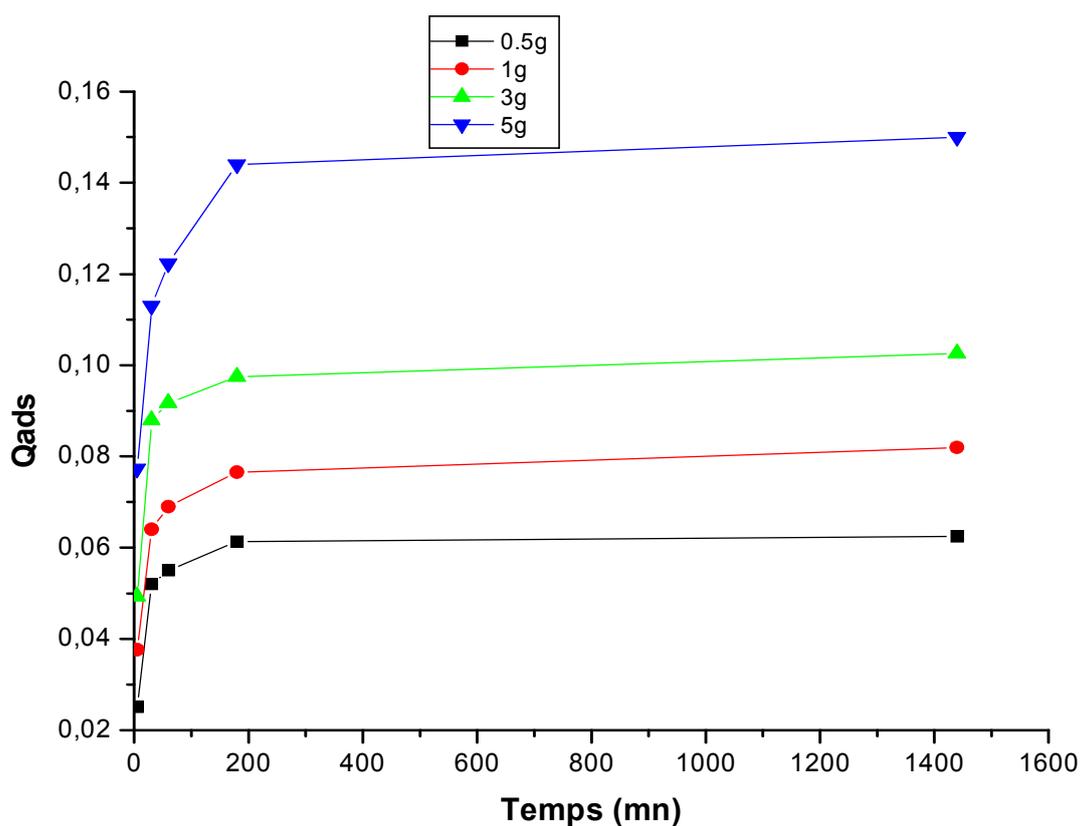


Figure 20: Cinétique d'adsorption du bore sur alumine pure.

3.1.3. Etude FTIR

L'étude par spectroscopie IR de l'alumine et de l'adsorption du bore sur alumine a été précédemment réalisée dans notre laboratoire [52].

3.2. Adsorption du bore sur l'alumine phosphatée

3.2.1. Effet de la teneur en phosphore.

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

- Concentration du bore 5 mg/l.
- Volume de solution 25ml.
- Masse d'adsorbant 0,5g.
- Température (18°C à 20°C).
- pH non fixé (d'équilibre).
- Les différentes teneurs en PO_4 sont : 0, 1, 2, 3, 6, 9 et 13 %

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 8 : adsorption du bore sur alumine phosphatée - Effet des teneurs en PO_4^{3-}

% PO_4^{3-}	%0	%1	%2	%3	%6	%9	%13
Absorbance	0.366	0.291	0.256	0.445	0.256	0.236	0.246
Quantité Ads (mg)	1.628	1.295	1.14	1.051	1.14	1.05	1.095
% adsorbé	32.56	25.9	22.8	21.03	22.8	21	21.9
PH	8.5	8.02	7.9	7.6	7.2	6.6	5.2

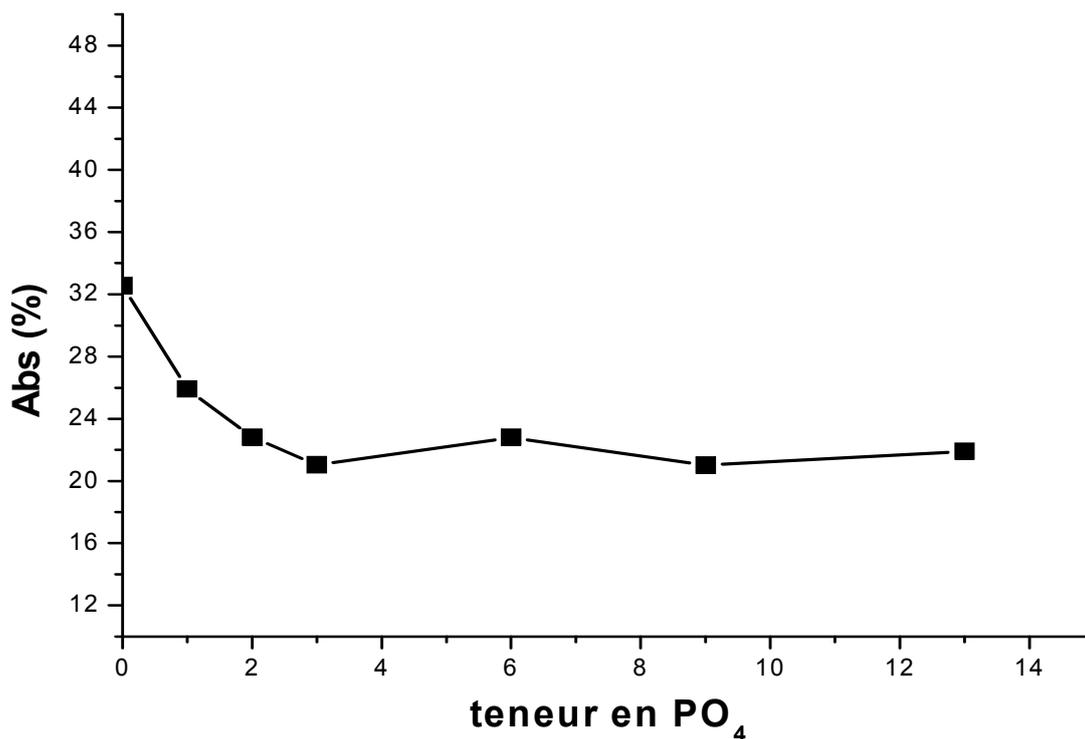


Figure 21 : Effet des différentes teneures en PO₄³⁻ sur l'adsorption du bore

3.2.2. Effet du temps de contact

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

- . concentration initiale du bore 5 mg.L⁻¹.
- . volume de solution en bore 25 mL.
- . masse d'adsorbant est 0,5g.
- . température (18°C à 20°C).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 9 : Adsorption du bore sur alumine 2% PO₄³⁻ effet du temps de contact.

Temp de contact (mn)	2	5	15	30	60	180	360	1440
Ads (%)	19,85	21,71	21,93	22,68	22,82	26,55	28,08	30,91

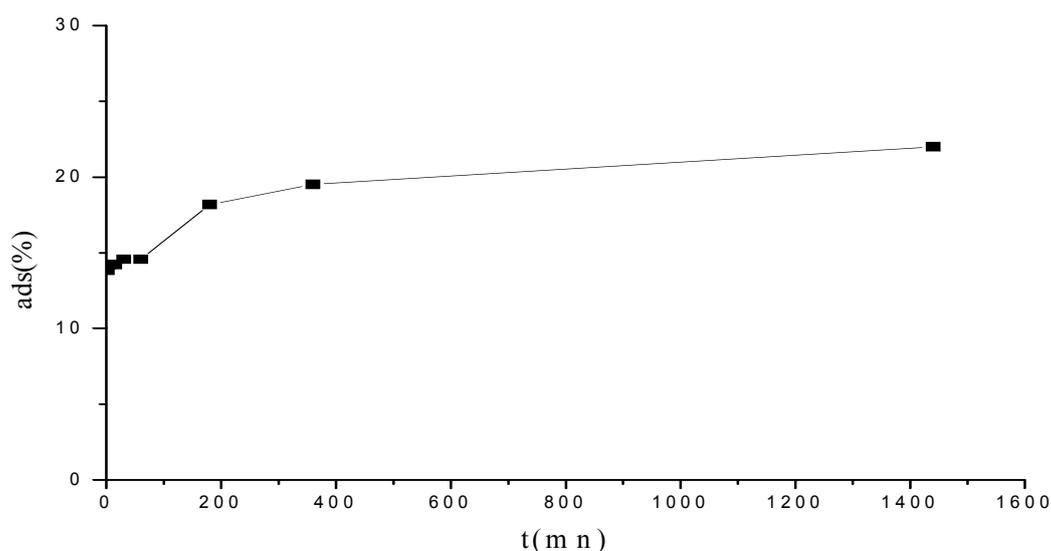


Fig. 22: Cinétique d'adsorption du bore sur alumine 2% PO_4^{3-}

3. 2. 3. Etude FTIR des alumines phosphatées

L'introduction de phosphore sur les alumines se manifeste dans les spectres IR par l'apparition d'une bande intense ν PO vers 1150 cm^{-1} .

D'autre part les phosphates semblent inhiber la formation de carbonates superficiels. Ce fait est déduit de la diminution de l'intensité des bandes vers 1500 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} .

L'adsorption du bore par les alumines phosphatées ne laisse pas apparaître de nouvelles bandes visibles sur les spectres IR.

Nous n'avons pas trouvé de corrélation entre les quantités adsorbées et les absorptions IR.

3. 3. Adsorption du bore sur l'alumine sodée

3. 3.1. Effet de la teneur en sodium.

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

- Concentration du bore 5 mg/L.
- Volume de solution 25mL.
- Masse d'adsorbant 0,5g.
- Temps de contact : 60 mn

- Température (18°C à 20°C).
- pH non fixé (d'équilibre).
- Les différentes teneurs en Na sont : 0, 1, 2, 3, 6, 9 et 13 %

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous.

Tableau 10 : adsorption du bore sur alumine modifiée-Effet des teneurs en Na.

% Na	0%	1%	2%	3%	6%	9%	13%
Absorbance	0.366	0.473	0.226	0.281	0.397	0.357	0.343
Quantité Ads (mg)	1.628	2.103	1.007	1.25	1.477	1.832	1.525
% adsorbé	32.56	21	20	25	29.55	30.5	36.65
pH	8.5	8.44	8.97	9.4	9.65	9.80	10

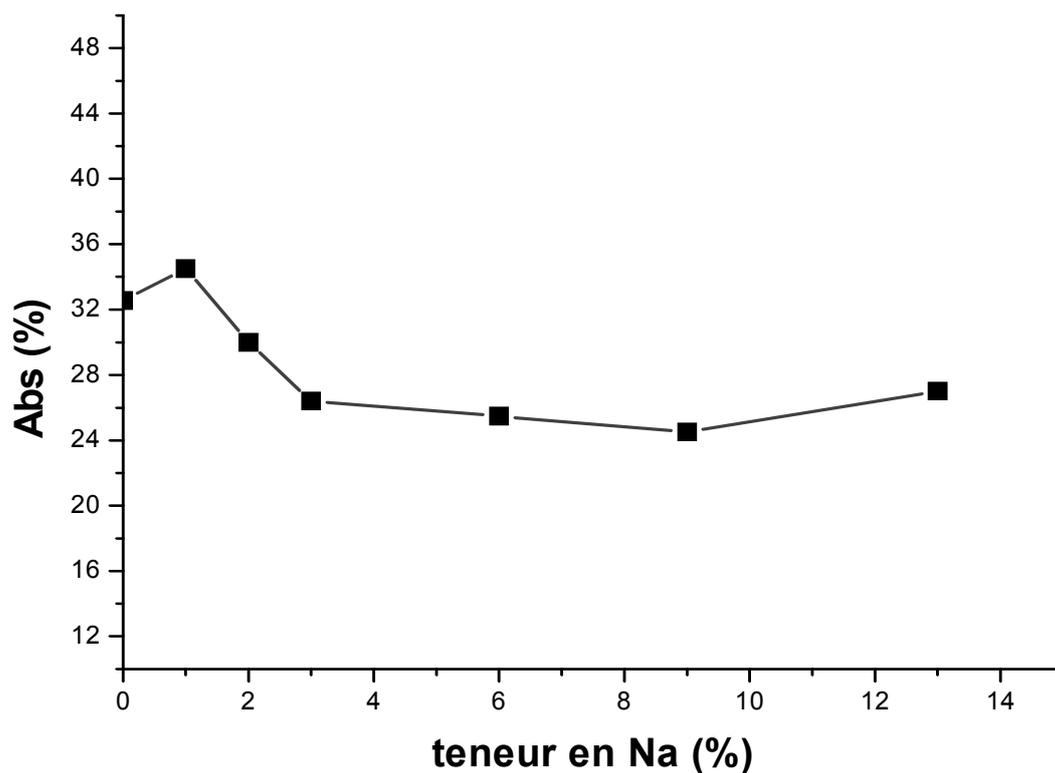


Fig. 23 : Adsorption du bore sur alumine x% Na

3. 3.2. Effet du temps de contact

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

- . concentration initiale du bore 5 mg.L⁻¹.
- . volume de solution en bore 25mL.
- . masse d'adsorbant est 0,5g.
- . température (18°C à 20°C).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 11 : Adsorption du bore alumine 2%Na effet du temps de contact.

Temps de contact (mn)	2	5	15	30	60	180	360	1440
Ads (%)	17,98	19,02	19,03	19,94	20	26, 31	27,90	29,72

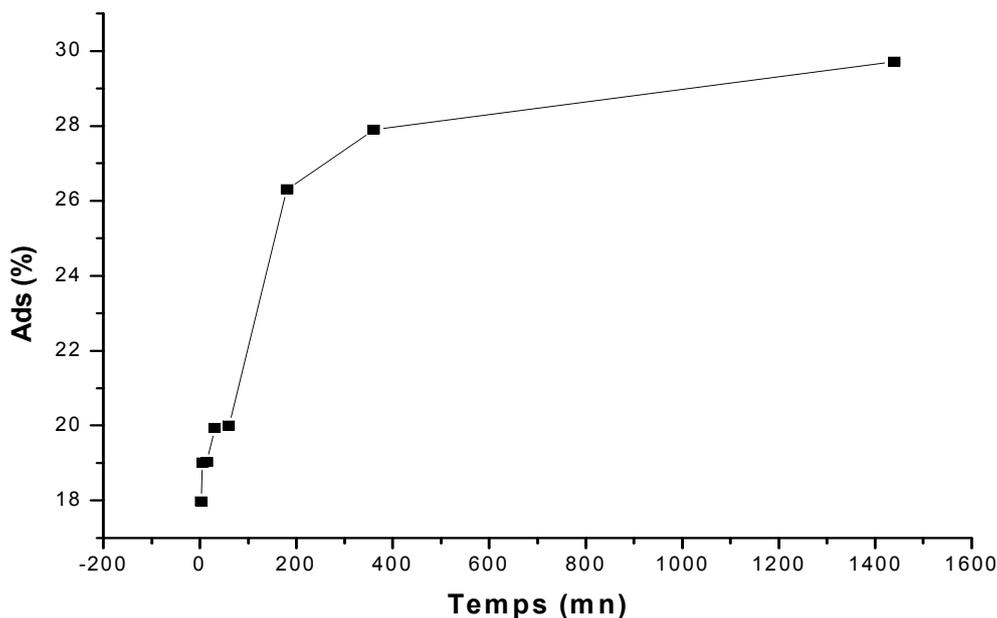


Fig 2 : Cinétique d'adsorption du bore sur alumine 2% Na⁺

3. 3. 3. Etude FTIR des aluminés sodées

Quatre échantillons d'alumine modifiée à teneurs en sodium variable (1% , 3% , 6% et 13% en pourcentages massiques de sodium) ont été comparés à l'alumine de référence.

Dans la région 1000 cm^{-1} - 1800 cm^{-1} tous les spectres montrent les mêmes absorptions :

- vers 1640 cm^{-1}
- vers 1500 cm^{-1}
- vers 1400 cm^{-1}
- vers 1150 cm^{-1}

Si la bande vers 1640 cm^{-1} est d'attribution aisée (H_2O physisorbée) les trois dernières sont moins certaines et nécessitent une étude à part. Toutefois, nous pensons que les deux premières (1500 cm^{-1} et 1400 cm^{-1}) pourraient être caractéristiques d'espèces carbonates superficielles.

La bande vers 1150 cm^{-1} caractérise quant à elle une δ (OH).

L'adsorption du bore par ces échantillons ne génère pas de nouvelles absorptions visibles.

Néanmoins, il semble que :

- Le rapport des intensités des bandes ($1500\text{ cm}^{-1}/1400\text{ cm}^{-1}$) est sensible à l'adsorption du bore. Cela voudrait dire que l'adsorption du bore sur des aluminés sodés influencerait la distribution des espèces carbonates superficielles.

- L'intensité de la bande δ (OH) (1150 cm^{-1}) est sensible à l'adsorption du bore. Par conséquent les hydroxyles superficiels seraient perturbés.

Mais il est notable qu'aucune corrélation quantitative n'ait été trouvée dans cette étude.

3.4. adsorption du bore sur l'alumine sulfatée

3.4.1. Effet de la teneur en sulfates.

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

- Concentration du bore 5 mg/L.
- Volume de solution 25mL.
- Masse d'adsorbant 0,5g.
- Température (18°C à 20°C).
- pH non fixé (d'équilibre).
- Les différentes teneurs en SO_4 sont : 0, 1, 2, 3, 6, 9 et 13 %

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous

Tableau 12 : adsorption du bore sur alumine modifiée-Effet des teneurs en SO_4^{2-} .

Alumine modifiée par SO_4^{2-}	%0	%1	%2	%3	%6	%9	%13
Absorbance	0.366	0.336	0.285	0.264	0.506	0.343	0.354
Quantité Ads (mg)	1.628	1.495	1.266	1.1755	2.25	1.525	1.575
% adsorbé	32.56	29.9	25.32	23.51	45	30.5	31.5
PH	8.5	6.85	6.80	6.50	4.76	4.70	4.6

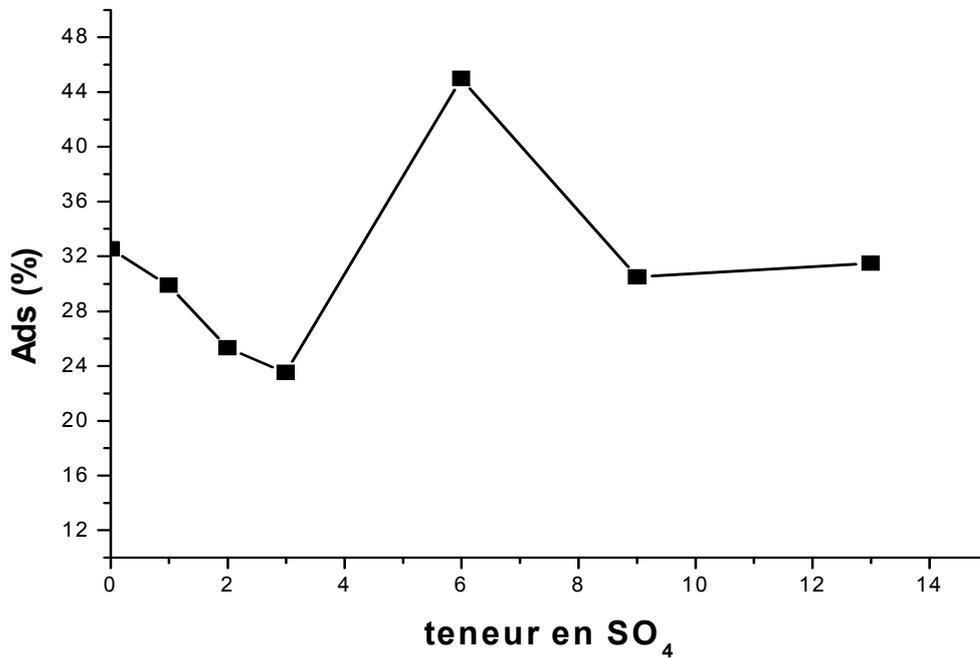


Figure 24 : Effet des différents teneures en SO₄²⁻ sur l'adsorption du bore

3. 4.2. Temps de contact

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

- . concentration initiale du bore 5 mgL⁻¹.
- . volume de solution en bore 25 mL.
- . masse d'adsorbant est 0,5 g.
- . température (18°C à 20°C).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 13 : Adsorption du bore alumine 2% SO₄²⁻ effet du temps de contact.

Temps de contact (mn)	2	5	15	30	60	180	360	1440
Ads (%)	23,19	23,98	24,21	24,78	25, 32	29,14	31,04	34,88

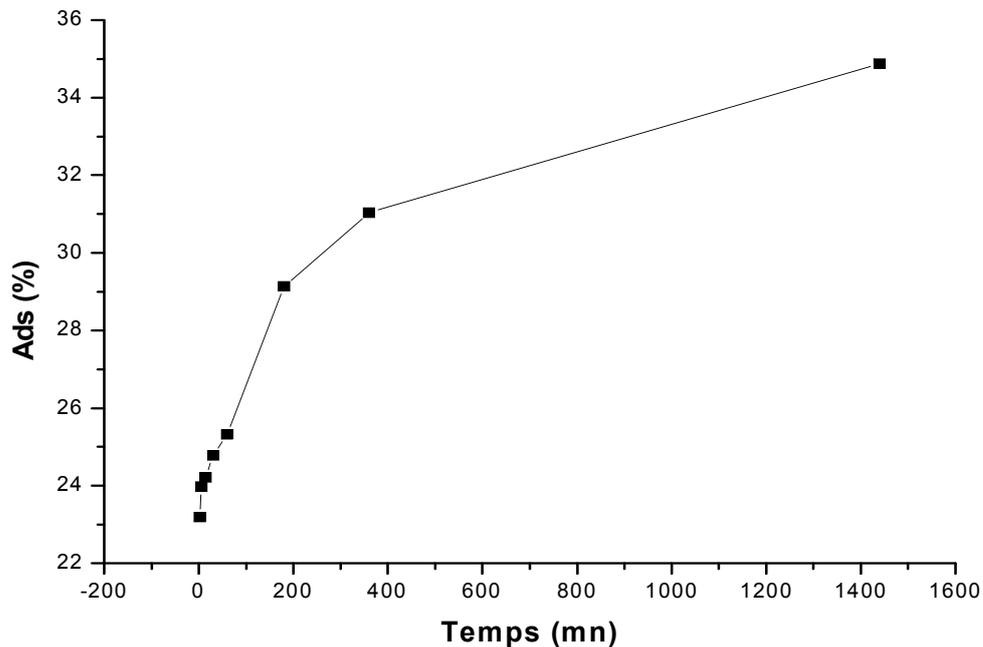


Fig. 3 : Cinétique d'adsorption du bore sur alumine 2% SO_4^{2-}

3. 4. 3. Etude FTIR des aluminés Sulfatés

L'introduction des sulfates sur les aluminés se manifeste dans les spectres IR par l'apparition d'une bande intense vers 1145 cm^{-1}

L'étude comparative des spectres IR de l'alumine de référence d'une part et des aluminés sulfatés avec et sans bore nous montre une inhibition de la formation d'espèces hydrogencarbonates superficielles. L'adsorption du bore n'apporte pas de modifications visibles des spectres.

3.5. Adsorption du bore sur l'alumine potassée

3.5.1. Effet de la teneur en potassium.

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

- Concentration du bore 5 mg/L.
- Volume de solution 25mL.
- Masse d'adsorbant 0,5g.

- Température ambiante (18°C à 20°C).
- pH non fixé (d'équilibre).
- Les différentes teneurs en K sont : 0, 1, 2, 3, 6, 9 et 13 %

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous

Tableau 14 : adsorption du bore sur alumine - Effet des teneurs en K.

teneurs en K	0%	1%	2%	3%	6%	9%	13%
Absorbance	0.366	0.347	0.353	0.350	0.486	0.433	0.506
Quantité Ads (mg)	1.628	1.92	1.8631	1.894	2.160	2.19	2.25
% adsorbé	32.56	38.4	37.35	37.88	43.21	43.86	45
pH	8.5	9.09	9.30	9.33	9.28	9.55	9.92

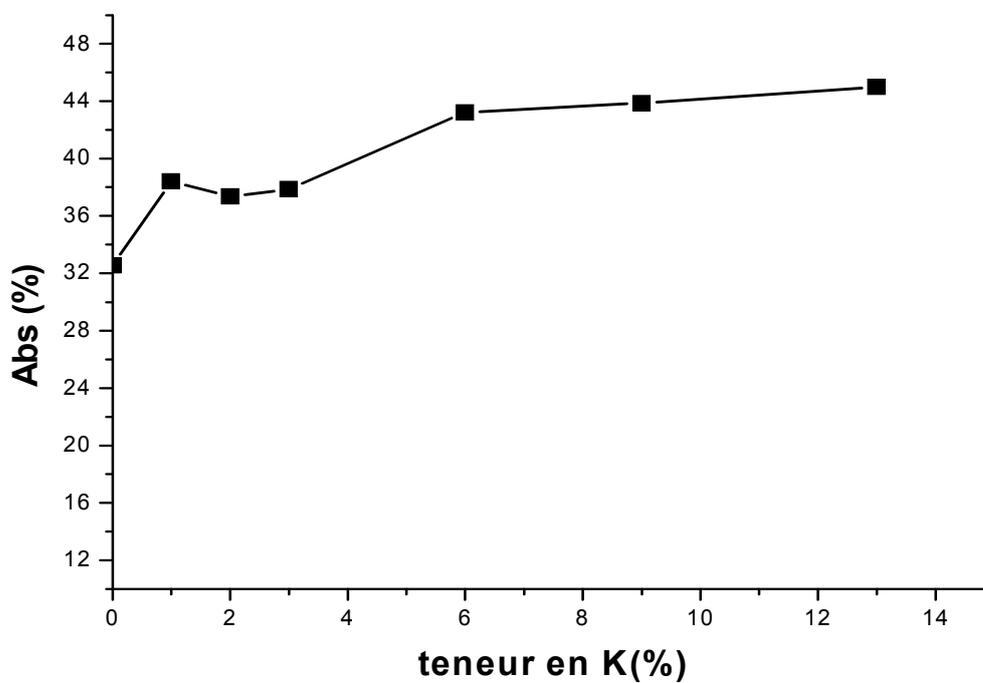


Fig. 25 : Effet des différents teneurs en K sur l'adsorption du bore

3.5.2. Adsorption du bore sur l'alumine modifiée par le potassium (6%).

Effets combinés du temps de contact et de la quantité d'adsorbant

Des essais d'adsorption ont été réalisés 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 conditions opératoires sont fixées comme suit :

- concentration du bore 5mg.L^{-1} .
- volume de solution en bore 25mL
- température (18°C à 20°C)
- pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous

Le tableau 15 et la figure 26, rapportent les proportions de bore adsorbé en fonction du temps de contact pour différentes quantités d'adsorbant (de 0,5 g à 5 g).

Tableau 15 : Adsorption du bore sur alumine potassée
Effets combinés du temps de contact et de la quantité d'adsorbant.

Q.ADSORBANT TEMPS (MN)	ADSORPTION (%)			
	0.5 g	1 g	3 g	5 g
5	15,47	22,22	34,13	52,44
30	21	22	36	55,82
60 (1h)	34,12	38,74	60,96	68,96
180 (3h)	43,89	52,42	77,49	88,34
1440 (24h)	46,74	56,52	80	100

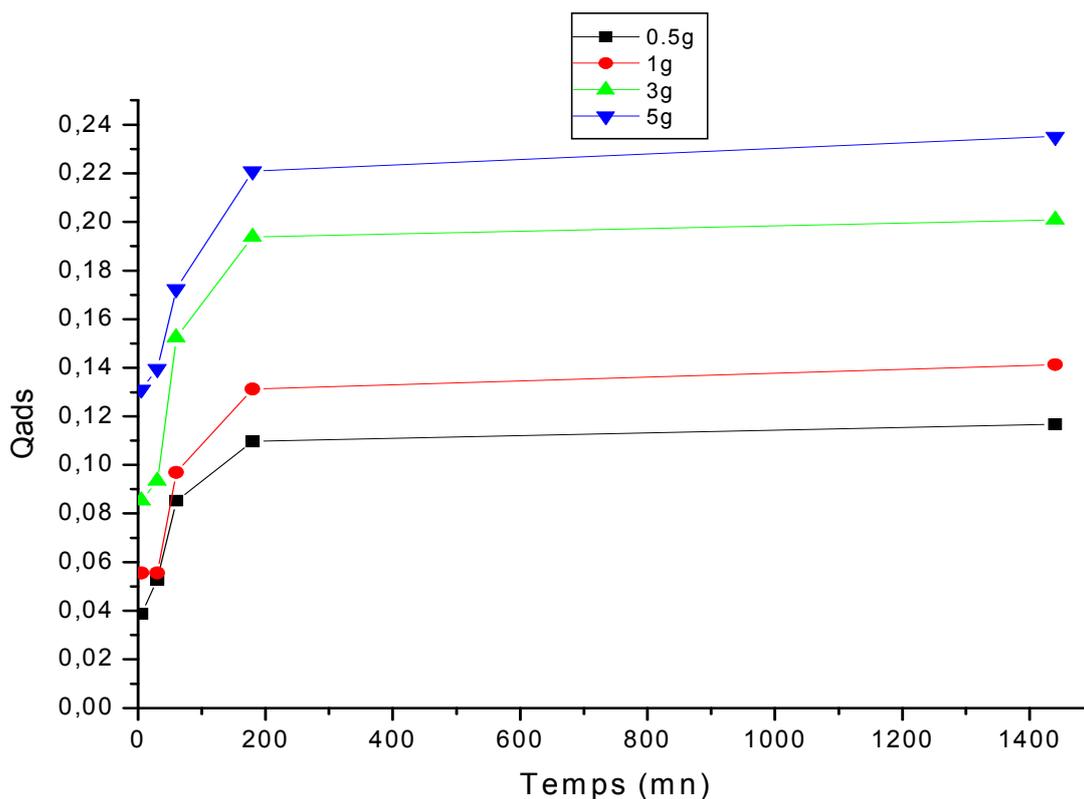


Fig. 26 : Cinétique d'adsorption du bore sur alumine modifiée a 6% K

3.5..3. Etude FTIR des aluminés modifiées au potassium

Le cas de l'alumine modifiée au potassium est le plus complexe et le plus prometteur. Il est remarquable que les faibles teneurs de potassium ne semblent apporter aucun changement notable sur les spectres IR.

Pour les fortes teneurs, par contre, on remarque :

- l'inhibition de la formation de carbonates
- l'apparition d'une bande vers 1150 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la teneur en potassium
- l'apparition d'une bande vers 1020 cm^{-1} qui pourrait correspondre à une δ (OH)

Ces phénomènes sont à corrélés avec l'augmentation de la capacité d'adsorption constatée précédemment.

3.6. Adsorption du bore sur l'alumine nitrée

3.6.1. Effet de la teneur en nitrate.

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

- Concentration du bore 5 mg/L.
- Volume de solution 25ml.
- Masse d'adsorbant 0,5g.
- Température (18°C à 20°C).
- pH non fixé (d'équilibre).
- Les différentes teneurs en NO₃ sont : 0, 1, 2, 3, 6, 9 et 13 %

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 16 : adsorption du bore sur alumine nitrée - Effet des teneurs en NO₃.

Teneurs en NO ₃	%0	%1	%2	%3	%6	%9	%13
Absorbance	0.366	0.388	0.337	0.297	0.286	0.276	0.304
Quantité Ads (mg)	1.628	1.725	1.5	1.32	1.273	1.225	1.35
% adsorbé	32.56	34.5	30	26.4	25.47	24.5	27
PH	8.5	5.30	4.95	4.74	4.60	4.33	4.14

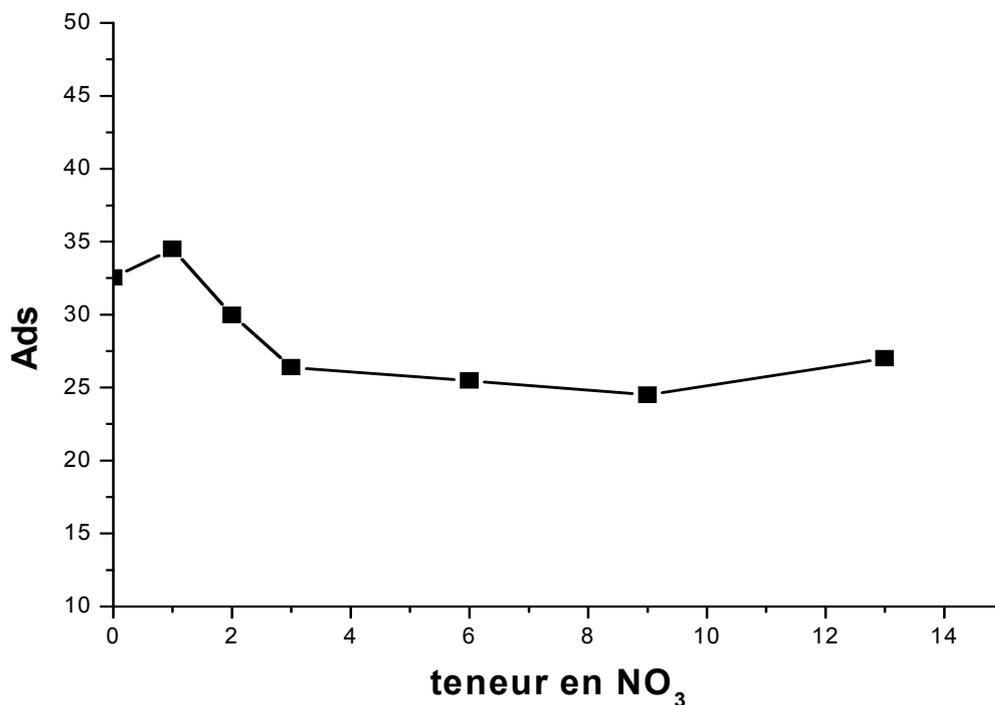


Figure 27 : Effet des différentes teneurs en NO₃ sur l'adsorption du bore.

3.6.2. Effet du temps de contact

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

- . Concentration initiale du bore 5 mg.L⁻¹.
- . Volume de solution en bore 25 mL.
- . Masse d'adsorbant est 0,5g.
- . Température ambiante (18°C à 20°C).
- . pH non fixé (d'équilibre).

Les résultats obtenus sont reportés ci-dessous :

Tableau 17 : Adsorption du bore sur alumine2% NO₃ . Effet du temps de contact.

Temps de contact (mn)	2	5	15	30	60	180	360	1440
Ads (%)	8,8	15,32	26,50	29,12	30	30,9	31 ,26	31,22

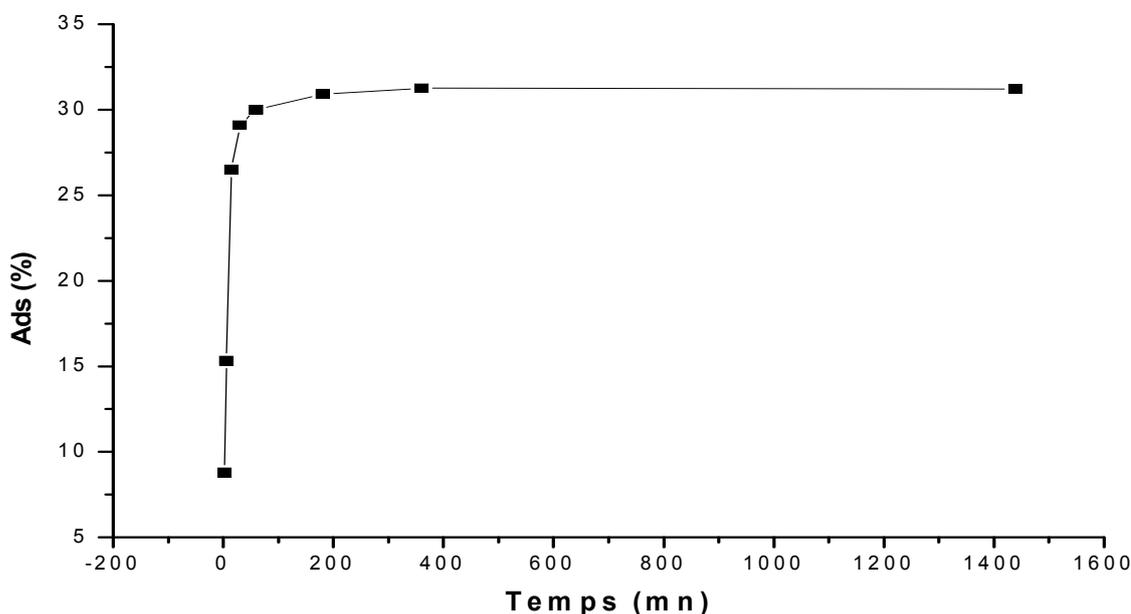


Fig. 4 : Cinétique d'adsorption du bore sur alumine 2% NO₃⁻

3.6.3. Etude FTIR des alumines nitrées

Par rapport au spectre IR de l'alumine de référence les modifications par les nitrates apportent les changements suivants :

- Augmentation de l'intensité de la bande vers 1410 cm⁻¹
- Diminution de l'intensité de la bande vers 1500cm jusqu'à sa disparition
- Apparition d'une bande vers 1100 cm⁻¹

Ces phénomènes caractériseraient une redistribution qualitative des espèces carbonates superficielles ainsi que la perturbation des hydroxyles aluminiques.

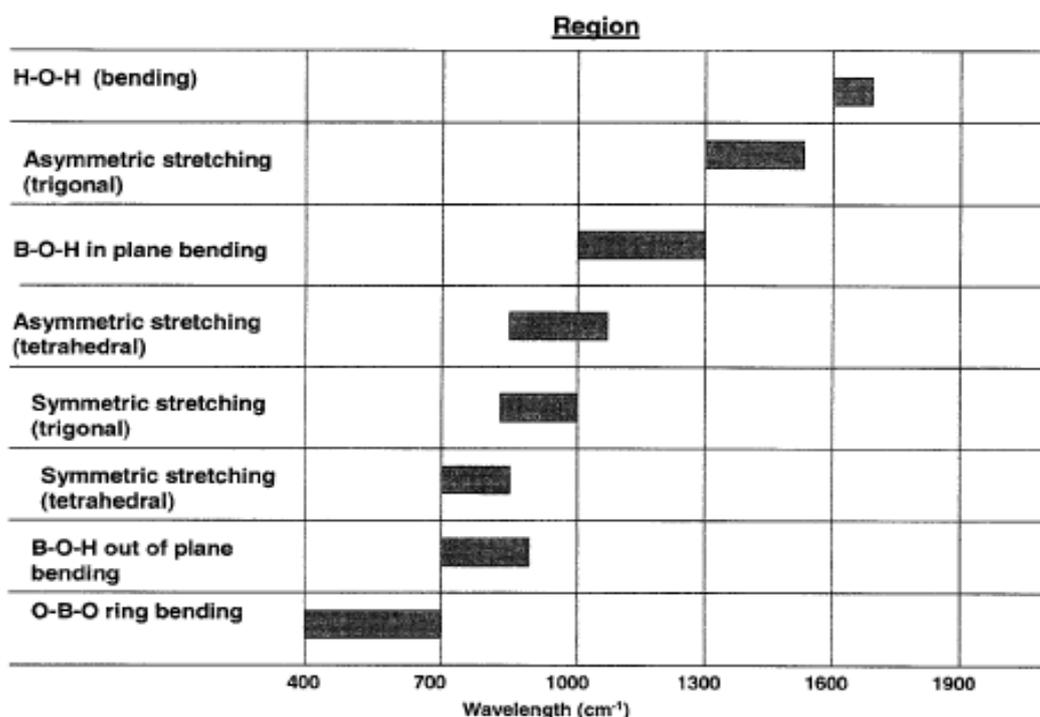
L'adsorption du bore par les alumines modifiées aux nitrates ne semble pas altérer les spectres IR correspondant.

3.7. DISCUSSION DES RESULTATS

Dans cette étude nous nous sommes proposés d'examiner les différentes absorptions ayant lieu sur des alumines avant et après modification et adsorption du bore.

Dans tous les échantillons étudiés apparaissent un massif vers 3500 cm^{-1} et une bande vers 1640 cm^{-1} attestant de la présence d'eau physisorbée (liaison hydrogène) à la surface de nos matériaux. Il apparaît en plus, sur les échantillons ne contenant pas de bore, deux bandes que nous attribuons à des espèces hydrogénocarbonates. Ces espèces seraient dues à l'adsorption du gaz carbonique (CO_2) atmosphérique lors du séchage. En fait elles résulteraient de la réaction du gaz carbonique avec les hydroxyles superficiels basiques de l'alumine. La disparition des bandes incriminées des spectres des échantillons contenant du bore suggère que la formation d'espèces borates adsorbées, désorbe totalement ou partiellement les hydrogénocarbonates et empêchent leur formation ultérieure. Ces observations sont en bon accord avec celles de Duarte de Farias et al. [56].

Tableau 18 . Bore adsorbé : Attribution des différentes absorptions apparaissant dans la région $400\text{-}1900\text{cm}^{-1}$ D'après S. D. Ross [53].



Quand aux espèces borates superficielles, on devrait au moins mettre en évidence celles de type trigonal (bande vers 1400 cm^{-1}) [53] ; L'absorption caractérisant le type tétraédrique (vers 1000 cm^{-1}) [53] nous est inaccessible du fait des fortes absorptions $\nu\text{ Al-OH}$ ou $\nu\text{ P-OH}$ dans cette région du spectre.

Les modifications de l'alumine par ajouts cationiques ou anioniques donnent lieu à des phénomènes complexes qu'il n'est pas aisé d'interpréter. Néanmoins il apparaît que l'adsorption du bore par les alumines modifiées n'est pas perturbée de façon radicale. Le cas du potassium semble être à part. En effet nous avons vu que les spectres IR des alumines au potassium différaient sensiblement de ceux de l'alumine brute. Parallèlement l'adsorption du bore augmentait de façon significative quand les teneurs en potassium augmentent. De même l'intensité de la bande à 1150 cm^{-1} évolue dans le même sens. Cette bande, peut être une $\delta(\text{OH})$ caractéristique d'un nouveau type d'hydroxyle perturbé par le bore adsorbé, mériterait une étude complète (échange isotopique H_2O^{18} et D_2O) en vue d'une meilleure compréhension du phénomène.

L'ensemble de ces résultats plaide en faveur de la formation de complexe de sphère externe pour le bore adsorbé. Notons qu'un résultat similaire a été obtenu par ailleurs [52]. D'autre part il est constaté une inhibition de la formation d'espèces hydrogénocarbonates ; la formation de ces entités étant due à l'interaction avec le CO_2 de l'air.

Le dioxyde de carbone est une molécule à caractère faiblement acide, souvent utilisée comme sonde pour la mise en évidence des sites basiques de la surface des oxydes métalliques. Ainsi cette sonde peut interagir avec les groupements hydroxyles superficiels basiques pour former des espèces hydrogénocarbonates. Ces espèces sont caractérisées en spectroscopie infrarouge par des bandes d'absorption dont quelques-unes sont répertoriées dans le tableau 19 ;

L'attribution des ces bandes est à ce jour quelque peu controversée. Ainsi, le large massif apparaissant dans la région $1900\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ caractériserait, selon Parkyns [54] des espèces dites carbonates organiques dont le mécanisme de formation suggéré serait :

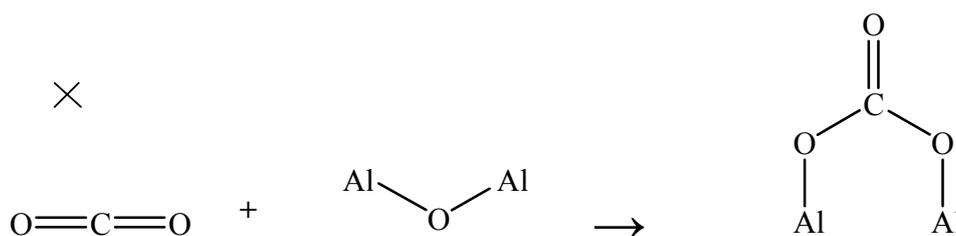


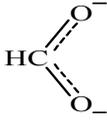
Fig.28 Formation de carbonates organiques

Busca et Lorenzelli [55] réfutent cette interprétation et estiment que ce massif est dû à des molécules CO₂ fortement perturbées. Ce schéma impliquerait, par exemple, une adsorption sur des sites donneurs d'électrons, c'est à dire basiques au sens de Lewis.

Morterra et coll. [35] classent les espèces hydrogénocarbonates en deux types qu'ils notent B₁ et B₂. Les espèces de type B₁ seraient caractérisées par les bandes à 3618 cm⁻¹ (YOH), 1650 cm⁻¹ (ν_a(COO)⁻), 1440 cm⁻¹ (ν_s(COO)⁻) et 1230 cm⁻¹ δ(OH); les espèces B₂, par les bandes à 3618 cm⁻¹, 1650 cm⁻¹, 1480 cm⁻¹ [ν_s(COO)⁻] et 1230 cm⁻¹. Les premières (B₁) apparaîtraient sur les alumines activées à T ≤ 400°C les secondes (B₂) à des température d'activation T ≥ 200°C.

La formation d'hydrogénocarbonates permet d'accéder au changement des propriétés basiques des supports du fait de l'ajout des ions modificateurs. L'interaction avec le CO₂ se fait au détriment du nombre des groupements OH basiques capables de former des espèces hydrogénocarbonates. Ce résultat était attendu puisque la formation de ces espèces superficielles se fait au détriment des hydroxyles aluminiques. Des résultats (51) ont suggéré que les hydrogénocarbonates se forment par un mécanisme donneur-accepteur d'électrons mettant en jeu le doublet électronique libre de l'atome d'oxygène de certains OH (monodentés) selon le schéma de la fig. 29.

Tableau 19. Bandes IR résultant de l'adsorption de CO₂ sur l'alumine

cm ⁻¹	Attribution
3610	δ(OH) hydrogénocarbonates
2400-2370	Y _a CO ₂ espèces linéaires
1900-1700	Carbonates organique -CO ₂ perturbé
1650	Y _a
1480-1440	 hydrogénocarbonates
1230	δ(OH) hydrogénocarbonates
1250-1150	Carbonates organique -CO ₂ perturbé

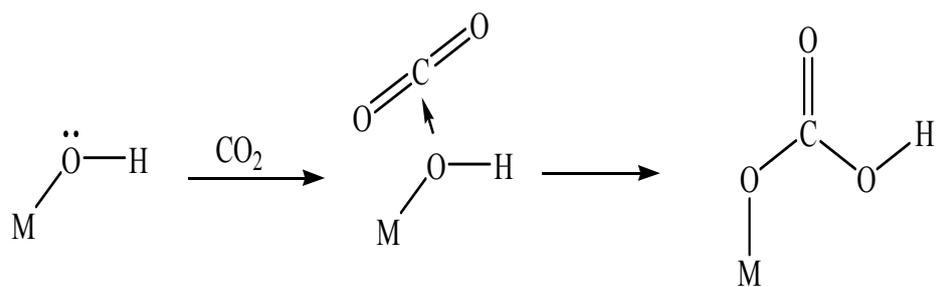


Fig.29 Formation d'hydrogencarbonates

Dans le cas où $M = (P \text{ ou } K \text{ par exemple})$ un tel mécanisme ne semble pas possible montrant que l'oxygène de l'hydroxyle est peu basique au sens de Lewis (faible donneur d'électrons).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était, d'une part, d'étudier les mécanismes d'interaction entre les différents ajouts et la surface de l'alumine, et d'autre part, d'améliorer les différents comportements d'adsorbant de l'alumine de référence vis-à-vis du bore. La finalité de cette démarche est d'essayer de corrélérer le comportement des particules d'alumine modifiée de différentes façons à sa capacité d'adsorber le bore. Pour ce faire, plusieurs types de cations et d'anions, généralement présents dans les sols (apports par les engrais) ou dans les alumines (impuretés de fabrication) ont été utilisés.

Les alumines modifiées par des taux progressifs d'ajouts cationiques ou anioniques présentent une amélioration globale de leur champ de propriétés. La principale étant l'inhibition de la formation d'hydrogénocarbonates. Ceci est dû à la consommation potentielle d'un grand nombre d'hydroxyles aluminiques superficiels. Cette consommation est difficile à quantifier car les caractéristiques finales des alumines modifiées (degré d'hydroxylation, acido-basicité des OH créés et même les surfaces spécifiques finales) n'ont pas encore été étudiés et font partie de nos perspectives.

L'adsorption, suivie d'une étude par spectrométrie infrarouge des supports a révélé deux types de phénomènes.

- Création de nouveaux types d'hydroxyle caractérisés en FTIR par leur δ (OH)
- Inhibition de la formation d'espèces hydrogénocarbonates

D'un point de vue fondamental, ce travail a mis en exergue le rôle des hydroxyles aluminiques superficiels dans les phénomènes d'adsorption du bore par les alumines modifiées. Toutefois, des zones d'ombre concernant le comportement de la surface alumineuse dopée au potassium existent et mériteraient des éclaircissements dans une étude ultérieure. Un mélange des deux additifs ou plus dans des proportions qui restent à définir serait une voie à explorer pour empêcher la formation de carbonates et favoriser le piégeage des espèces chimiques $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ à la fois.

En conclusion, ce travail a ouvert des perspectives intéressantes en termes de compréhension des mécanismes d'interaction entre les ions en solution et les alumines, du fait de leur présence dans les engrais ou comme impuretés dans l'alumine.

Enfin, cette étude se voulait une source d'informations sur les alumines modifiées. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

- Des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents résiduaux industriels variés s'avèrent nécessaires.
- Les essais d'adsorption ont été mis en œuvre sur bain discontinu dans ce travail, mais la granulation de ces matériaux permet d'envisager aussi des tests d'adsorption en dynamique sur colonne.
- L'étude de la modification d'autres adsorbants tels que les argiles pourrait également être entamée dans la mesure où ces matériaux sont très peu utilisés dans ce domaine.
- Caractérisation des alumines par d'autres méthodes notamment la thermogravimétrie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. WHO, *Guidelines for drinking water quality*, 3rd edn, vol. 2, WHO, Geneva, 1998.
- [2]. E. Lemarchand .Thèse de doctorat. Paris 2006
- [3]. A. J. Wyness, R. H. Parkman, C. Neal,
The science of the total environment, (2003), 314 -316, 255-269.
- [4]. P.W. Harben, in "*Borates: the industrial Minerals Handybook*", 2nd ed., Metal Bulletin PLC, London, (1995)
- [6]. L. I. Katzin and E. Gulyas, Optical rotatory dispersion studies on the borotartrate complexes and remarks on the aqueous chemistry of boric acid, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5209-5212.
- [5]. D.F.Shriver, P.Atkins, C.H.Langford, *Inorganic Chemistry*.W.H.Freeman (1994).
- [7]. M. Col, C. Col, *Food and chemical toxicology*, (2003), 41, 1417-1420.
- [8]."*Boron Mineral Commodity Summaries 1994*", Bureau of Mines, U.S. Department of interior, Washington, DC, (1994), p.36.
- [9]. Memotec 2 (2002), *L'élimination du bore de l'eau potable*, GLS, 69446 Lyon cedex 03.
- [10]. Directiva 98/83/CE del consejo de 3 de noviembre de 1998 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, Diario oficial de las comunidades europeas.
- [11]. M. del Mar de la Fuente Garcia-Soto, Eugenio Muñoz Camacho, *Separation and Purification Technology*, (2006), 48, 36–44.
- [12].<http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich2.htm> (2010)
- [13]. H. Hayashi, T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Torii, 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.
- [14]. Sabine Goldberg *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), 285, 509–517.
- [15].Memotec N°2 l'élimination du bore dans l'eau destinée à la consommation humaine 2004
- [16]. W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ", Fifth ed., (1985), Vol. A4
- [17]. L. Robert, " *adsorption*", Techniques de l'ingénieur, vol. J 2-1, (1996).
- [18]. W. W. Choi and K.Y. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, (1979), 13, 189.
- [19] : M. Duarte de Farias, A. M. Lavogade Esteves, F.Ziarelli, S. Caldarelli, M.A. Fraga,

- L. G. Appel, *Applied Surface Science*, (2004), 227, 132–138.
- [20]. A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M.T. Yilmaz, M. M. Kocakerim, *J. Hazard. Mater. B* (2005), 117, 221–226.
- [21]. Ru Liu, Wei Ma, Cui-ying Jia, Lu Wang, Hai-Yan Li. Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose, *Desalination* 207 (2007) 257-267
- [22]. G. Perot, M. Guisnet and R. Maurel, *J. Catal.* 41 (1976) 14.
- [23] Sonia CARRE .These de Doctorate (Soutenue le 18 November 2008)
- [24] Langmuir I., *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221-95 (1916), 1.
- [25] Freundlich H.M.F., *Journal of Physics and Chemistry* 57, (1906), 385-470
- [26]. Philippe Voisin in « Métallurgie extractive de l'aluminium », Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M2 340.
- [27]. G. A. Baudart in « Histoire française de l'alumin », *Revue de l'aluminium*, no 217, janvier 1955, page 35.
- [28]. Olivier Raveux in « Les débuts de l'alumine à Gardanne (1892 - 1899) », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, no 13, 1994, page 7.
- [29]. R. C. Erd: "*Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*", Longman, New York, (1980), vol.5, Part A, section A1, p.7.
- [30]. Règlement sur la santé et la sécurité du travail [S-2.1, r.19.01]. Québec : Éditeur officiel du Québec. (2007). [RJ-510071]
- [31]. A. Mennour, Thèse de doctorat, université de Caen, (1987).
- [32]. J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, (1965), 69, 220-230
- [33]. L. Mariette, J.F. Hemidy, D. Cornet *Studies in Surface Science and Catalysis*. M. Che and et G.C. Bond Editors 1985.21.263
- [34]. X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5121.
- [35]. C. Morterra and G. Magnacca, *Catal. Today*. 27 (1996) 497
- [36]. J.B. Peri, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 211-219 .
- [37]. A.A. Tsyganenko and V.N. Filimonov, *Spectros Lett.* 5 (1972) 477.
- [38]. C. Morterra, G. Ghiotti, E. Garonne and F. Boccuzzi, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*
- [39]. H. Közinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1978), 17, 31.

- [40]. G. Busca, J.C. Lavalley, M. Benaissa, V. Lorenelli *Appl. Catal.* 1986, 20, 249
- [41]. O. Saur, M. Bensitel, A.B. Mohammed Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, *J. Catal.* 1986, 99, 104.
- [42]. M. Nishimura, K. Asukura, Y. Iwasawa. *J. Chem. Soc., chem. Comm.* 1660 (1986).
- [43]. (10) T.T. Chuang, I.G. Dallalana *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.* 1972, 68, 773
- [44]. A. Mennour, C. Ecolivet, D. Cornet, J. F. Hemidy, J. C. Lavalley, L. Mariette and P. Engelhard, *Materials Chemistry and Physics*, (1988), 19 (4), 301-313.
- [45]. E.A. Paukshtis, P.I. Soltarv, E.N. Yurchenko, K. Jiratova *Coll. Czech. Chem. Com.* 1982, 47, 2044
- [46]. P.O. Scokart, A. Amin, C. Defosse, P.G. Rouxhet *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 1406
- [47]. L. Mariette, J.F. Hemidy, D. Cornet *Studies in Surface Science and Catalysis*. M. Che and G.C. Bond Editors 1985. 21. 263
- [48]. O. Saur, M. Bensitel, A.B. Mohammed Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, *J. Catal.* 1986, 99, 104.
- [49]. M. Nishimura, K. Asukura, Y. Iwasawa. *J. Chem. Soc., chem. Comm.* 1660 (1986).
- [50]. J. Rodier, "*l'analyse de l'eau*" 6^{ème} édition, BORDAS, Paris
- [51]. Lopez F.J., Gimenez E., Hernandez F. *Analytical study on the determination of boron in environmental water samples*. *Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 962-963.
- [52]. Z. Bououden. *Mémoire de magistère*. Constantine 2008
- [53]. S. D. Ross, *Mineralogical Society*, London. (1974), 205–226.
- [54]. Parkyn
- [55]. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis and R. Willey, *Langmuir* 9 (1993) 1492.
- [56]. : M. Duarte de Farias, A. M. Lavogade Esteves, F. Ziarelli, S. Caldarelli, M.A. Fraga, L. G. Appel, *Applied Surface Science*, (2004), 227, 132–138.

RESUME

L'objectif de ce travail était, d'une part, d'étudier les mécanismes d'interaction entre les différents ajouts et la surface de l'alumine, et d'autre part, d'améliorer les différents comportements d'adsorbant de l'alumine de référence vis-à-vis du bore. La finalité de cette démarche est d'essayer de corrélérer le comportement des particules d'alumine modifiée de différentes façons à sa capacité d'adsorber le bore. Pour ce faire, plusieurs types de cations et d'anions, généralement présents dans les sols (apports par les engrais) ou dans les alumines (impuretés de fabrication) ont été utilisés.

Les alumines modifiées par des taux progressifs d'ajouts cationiques ou anioniques présentent une amélioration globale de leur champ de propriétés. La principale étant l'inhibition de la formation d'hydrogénocarbonates. Ceci est dû à la consommation potentielle d'un grand nombre d'hydroxyles aluminiques superficiels.

Les effets des différentes modifications apportées à l'alumine de référence par ajouts de Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ , et NO_3^- ont été étudiés par des tests d'adsorption du bore et par spectroscopie infrarouge. Les résultats concernant l'alumine modifiée au potassium sont particulièrement intéressants et offrent des perspectives d'amélioration des capacités d'adsorption de l'alumine.

Cette étude a révélé deux types de phénomènes dus aux modifications.

- Création de nouveaux types d'hydroxyle caractérisés en FTIR par leur δ (OH)
- Inhibition de la formation d'espèces hydrogénocarbonates

D'un point de vue fondamental, ce travail a mis en exergue le rôle des hydroxyles aluminiques superficiels dans les phénomènes d'adsorption du bore par les alumines modifiées.

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

Abstract

The objective of this study was, firstly, to study the mechanisms of interaction between the various additions and the surface of alumina, and secondly, to improve the different behaviors of adsorbent alumina reference vis-à-vis the boron. The purpose of this approach is to try to correlate the behavior of alumina particles modified in various ways to its ability to adsorb boron. To this end, several types of cations and anions usually present in soils (from fertilizer inputs) or aluminas (manufacturing impurities) were used.

Aluminas modified by progressive rates of additions cationic or anionic show an overall improvement of their property field. The main one being the inhibition of the formation of bicarbonates. This is due to the potential consumption of a large number of superficial hydroxyl Aluminium.

The effects of various changes to the reference alumina by additions of Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ and NO_3^- were studied by tests of boron adsorption and infrared spectroscopy.

The results for the alumina modified with potassium are particularly interesting and offer prospects for improving adsorption capacity of alumina.

This study revealed two types of phenomena due to the changes.

- Creation of new types of hydroxyl characterized by their FTIR δ (OH)
- Inhibition of formation of species hydrogencarbonates

From a fundamental standpoint, this work has highlighted the role of surface hydroxyl Aluminium in the phenomena of boron adsorption by modified aluminas.

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

المخلص

الهدف من هذه الدراسة هو أولا دراسة آليات التفاعل بين سطح الألومين و مختلف الإضافات، ثانيا تحسين قدرة الامتزاز الألومين للبور، الغاية من هذه الدراسة هي محاولة الربط بين سلوكات جزيئات الألومين المعدلة بطرق مختلفة و تحسين قدرتها على امتزاز البور . لهذا الغرض استخدمت عدة أنواع من الكاتيونات والأنيونات ، عادة متواجدة في التربة (الأسمدة) ، أو في الألومين (الشوائب الصناعية).

الألومين المعدل بإضافة كميات من الأنيونات والكاتيونات يظهر تحسن في خصائصها، أهمها تثبيط تشكل البيكربونات، هذا راجع إلى استهلاك عدد كبير من أقطاب الهيدروكسيل السطحي للألومين.

اثار التعديلات المختلفة للألومين التجاري بإضافة، Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ و NO_3^- تمت دراستها اختبارات امتزاز البور بواسطة spectroscopie infrarouge .

النتائج المتحصل عليها من الألومين المعدل بالبوتاسيوم أعطت نتائج ايجابية و أظهرت تحسن في قدرة امتزاز الألومين للبور.

كشفت هذه الدراسة نوعين من الظواهر راجعة للتعديل.

- خلق أنواع جديدة من الهيدروكسيل يميزها FTIR بى δ (OH)
- تثبيط تشكل أنواع الهيدروجينوكربونات

من وجهة نظر أساسية هذا العمل أبرز دور الهيدروكسيل السطحي للألومين في ظواهر امتزاز البور على الألومين المعدل.

الكلمات المفتاحية: البور، الامتزاز، أكسيد الألمنيوم γ -Al₂O₃, FTIR, γ .

RESUME

L'objectif de ce travail était, d'une part, d'étudier les mécanismes d'interaction entre les différents ajouts et la surface de l'alumine, et d'autre part, d'améliorer les différents comportements d'adsorbant de l'alumine de référence vis-à-vis du bore. La finalité de cette démarche est d'essayer de corréler le comportement des particules d'alumine modifiée de différentes façons à sa capacité d'adsorber le bore. Pour ce faire, plusieurs types de cations et d'anions, généralement présents dans les sols (apports par les engrais) ou dans les alumines (impuretés de fabrication) ont été utilisés.

Les alumines modifiées par des taux progressifs d'ajouts cationiques ou anioniques présentent une amélioration globale de leur champ de propriétés. La principale étant l'inhibition de la formation d'hydrogénocarbonates. Ceci est dû à la consommation potentielle d'un grand nombre d'hydroxyles aluminiques superficiels.

Les effets des différentes modifications apportées à l'alumine de référence par ajouts de Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ , et NO_3^- ont été étudiés par des tests d'adsorption du bore et par spectroscopie infrarouge. Les résultats concernant l'alumine modifiée au potassium sont particulièrement intéressants et offrent des perspectives d'amélioration des capacités d'adsorption de l'alumine.

Cette étude a révélé deux types de phénomènes dus aux modifications.

- Création de nouveaux types d'hydroxyle caractérisés en FTIR par leur δ (OH)
- Inhibition de la formation d'espèces hydrogénocarbonates

D'un point de vue fondamental, ce travail a mis en exergue le rôle des hydroxyles aluminiques superficiels dans les phénomènes d'adsorption du bore par les alumines modifiées.

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

Abstract

The objective of this study was, firstly, to study the mechanisms of interaction between the various additions and the surface of alumina, and secondly, to improve the different behaviors of adsorbent alumina reference vis-à-vis the boron. The purpose of this approach is to try to correlate the behavior of alumina particles modified in various ways to its ability to adsorb boron. To this end, several types of cations and anions usually present in soils (from fertilizer inputs) or aluminas (manufacturing impurities) were used.

Aluminas modified by progressive rates of additions cationic or anionic show an overall improvement of their property field. The main one being the inhibition of the formation of bicarbonates. This is due to the potential consumption of a large number of superficial hydroxyl Aluminium.

The effects of various changes to the reference alumina by additions of Na^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K^+ and NO_3^- were studied by tests of boron adsorption and infrared spectroscopy.

The results for the alumina modified with potassium are particularly interesting and offer prospects for improving adsorption capacity of alumina.

This study revealed two types of phenomena due to the changes.

- Creation of new types of hydroxyl characterized by their FTIR δ (OH)
- Inhibition of formation of species hydrogencarbonates

From a fundamental standpoint, this work has highlighted the role of surface hydroxyl Aluminium in the phenomena of boron adsorption by modified aluminas.

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

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو أولا دراسة آليات التفاعل بين سطح الألومين و مختلف الإضافات، ثانيا تحسين قدرة الامتزاز الألومين للبور، الغاية من هذه الدراسة هي محاولة الربط بين سلوكات جزيئات الألومين المعدلة بطرق مختلفة و تحسين قدرتها على امتزاز البور . لهذا الغرض استخدمت عدة أنواع من الكاتيونات والأنيونات ، عادة متواجدة في التربة (الأسمدة) ، أو في الألومين (الشوائب الصناعية).

الألومين المعدل بإضافة كميات من الأنيونات والكاتيونات يظهر تحسن في خصائصها، أهمها تثبيط تشكل البيكربونات، هذا راجع إلى استهلاك عدد كبير من أقطاب الهيدروكسيل السطحي للألومين.

اثر التعديلات المختلفة للألومين التجاري بإضافة، K^+ ، PO_4^{3-} ، SO_4^{2-} ، Na^+ و NO_3^- تمت دراستها اختبارات امتزاز البور بواسطة spectroscopie infrarouge .

النتائج المتحصل عليها من الألومين المعدل بالبوتاسيوم أعطت نتائج ايجابية و أظهرت تحسن في قدرة امتزاز الألومين للبور.

كشفت هذه الدراسة نوعين من الظواهر راجعة للتعديل.

- خلق أنواع جديدة من الهيدروكسيل يميزها FTIR بى δ (OH)

- تثبيط تشكل أنواع الهيدروجينوكربونات

من وجهة نظر أساسية هذا العمل أبرز دور الهيدروكسيل السطحي للألومين في ظواهر امتزاز البور على الألومين المعدل.

الكلمات المفتاحية: البور، الامتزاز، أكسيد الألمنيوم γ - Al_2O_3 ، FTIR .