

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département du Génie de l'Environnement



Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme  
d'Ingénieur d'Etat en  
Génie de l'Environnement

Thème :

Adsorption du Bore sur le charbon actif.

Préparé et présenté par :

M. KAFI Chawki

M. TARI Salim

*Soutenu le 27 Juin 2012 devant le jury composé de :*

Présidente :	M <sup>me</sup> . N. ABDI	Professeur à l'ENP
Examinatrice :	M <sup>me</sup> . O. KITOUS	Maitre assistante à l'ENP
Promoteurs :	M. H.LOUNICI	Professeur à l'ENP
	M <sup>me</sup> . B.Bali	Maitre assistante à l'ENSTP
Invitée:	M <sup>me</sup> . R.CHEMLAL	Chargée de recherche au sein du laboratoire BIGEP

Promotion : Juin 2013

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Av. Hassan Badi, El Harrach, Alger, Algérie.



# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique.*

*Nous tenons à exprimer tout d'abord notre très vive reconnaissance envers nos deux promoteurs, Madame B.BALI, Maître assistante à l'ENSTP, et Monsieur H. LOUNICI professeur à l'ENP, pour leurs conseils, aide, générosité ainsi que leurs disponibilités tout au long de ce travail.*

*Nous adressons nos respectueux remerciements à Madame N. ABDI, Professeur à l'E.N.P., pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury.*

*Nous sommes très honorés de compter parmi les membres du jury Madame O. KITOUS maître assistante à l'ENP et Madame R.CHEMLAL, chargée de recherche au sein du laboratoire BIOGEP et à qui nous adressons nos profonds remerciements.*

*Nos remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à tous nos collègues et amis ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire notamment (Samir, Amar, Said, Saber, Imene, , Mouh, Amine), qui ont fait de leurs mieux pour que tout se passe dans une agréable ambiance.*

# ***Dédicaces***

*A mes parents*

*A tous les membres de ma famille,*

*Mon frère et ma sœur et*

*A tous mes collègues et amis*

*Chawki*

# Dédicaces

« من أراد العلى، فليسهر الليالى »

Mes premières pensées vont droit a mon regretté père, lui qui ma ouvert la voie de la réussite avec ces précieux conseils, sa profonde et riche expérience de la vie, lui qui a fait de ma vie ce qu'elle est aujourd'hui. Un père qui fut, est et sera toujours une grande source d'inspiration, un père qui aurait tout donné pour être présent en ce mémorable jour.

tu me manques papa !

A ma défunte grand-mère, tu es toujours dans mon cœur.

Je remercie ma chère mère pour son dévouement et sa présence inégalables, son aide et son soutien physique et moral inconditionnel.

A Karim et Nassim, mes deux grands frères, a qui nous trois formons le trépied gagnant, ainsi qu'a Luiza et Katia deux belles sœurs en or.

A Wided, ma compagne de vie, qui a su concilier le rêve et la réalité.

A mon oncle Abderrahmane, qui ne tari jamais d'effort pour être présent a nos cotés.

A mon cher ami et binôme Chaouki, qui fut une grande source de joie et de détente tout au long du cursus universitaire mais aussi durant nos longues soirées à Bouraoui.

A tout mes amis: nassim, mouh, saber, abdou, seinghai, amar, said, amine, naila, souad, lily, rayana, saïd et walid "les brésiliens", djahid, ichrak, walid, raouf, yacine et tout ceux qui apportent leur sourires au quotidien pour rendre la vie plus agréable.

**Salim**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### Le bore : composés, propriétés physico chimiques, utilisation et toxicité

I.1. Historique du Bore.....	4
I.2. Etat naturel du Bore.....	4
I.3. Propriétés physiques et chimiques.....	6
I.4. Le bore dans l'environnement.....	7
I.4.1.Le bore dans les sols.....	7
I.4.2.Le bore dans les eaux.....	7
I.5. Acide borique.....	9
Propriétés de l'acide orthoborique.....	9
I.6. Utilisations du bore.....	10
I.6.1. Utilisation du bore dans l'industrie.....	10
I.6.2. Utilisations du bore dans l'agriculture.....	11
I.7. Effets et nuisances.....	11
I.7.1 Toxicité du bore.....	11
I.7.2.Effets sur la santé.....	12
I.7.3. Effets sur les végétaux.....	13
I.8. Législation.....	14

## CHAPITRE II

### Elimination du bore dans l'eau

II.1. L'échange d'ions.....	16
II.2. La précipitation - coagulation.....	17
II.3. Osmose inverse.....	18
II.4. L'électrodialyse.....	19
II.5. Electrocoagulation.....	21
II.5.1. Définition.....	21
II.5.2. Théorie et principe de l'électrocoagulation.....	21
II.6. L'adsorption.....	23
II.6.1. Aspects théoriques de l'adsorption.....	24
II.6.1.1. Les types d'adsorptions.....	24
II.6.1.1.1. L'adsorption physique (physisorption).....	25
II.6.1.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	25
II.6.1.2. Capacité d'adsorption.....	25
II.6.1.3. Dynamique de l'adsorption.....	26
II.6.2. Les fondements de l'adsorption à l'interface solide / liquide....	27
II.6.2.1. Isothermes d'adsorption.....	28
II.6.2.2. Relation de Langmuir.....	29
II.6.2.3. Relation de Freundlich.....	29
II.6.2.4. Relation d'Elovitch.....	30
II.6.2.5. Relation de Dubinin et Radushkevich.....	30

## CHAPITRE III

### Méthodes et matériels

III.1. L'adsorbant testé (Le charbon actif).....	32
III.1.1. Structure du charbon actif.....	32
III.1.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé .....	33

<b>III.2. Essais d'adsorption.....</b>	<b>34</b>
<b>III.2.1. Préparation des solutions.....</b>	<b>34</b>
<b>III.2.1. Mode opératoire.....</b>	<b>34</b>
<b>III.3. Techniques de Dosage du bore.....</b>	<b>34</b>
<b>III.4. Matériels.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.1. Mesure du pH.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.2. Jar Test.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.3. Spectrophotométrie U.V. Visible.....</b>	<b>36</b>
<b>III.5. Réactifs utilisés.....</b>	<b>37</b>

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussions**

<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.2. Adsorption du bore sur le charbon actif ... ..</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.1. Temps de contact... ..</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.2. Influence de la quantité d'adsorbant.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.2.3. Effet du pH.....</b>	<b>43</b>
<b>IV.2.4. Influence de la concentration initiale en bore (<math>C_0</math>).....</b>	<b>46</b>
<b>IV.2.4.1. Linéarisation des isothermes .....</b>	<b>48</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>50</b>





# Liste des figures

<b>Figure 1: Distribution des espèces H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et B (OH)<sup>-</sup> - en fonction du pH et de la salinité (concentration totale en bore 270 mgL<sup>-1</sup>).....</b>	<b>8</b>
<b>Figure 2 : Distribution des espèces de bore en fonction du pH .....</b>	<b>19</b>
<b>Figure 3 : Schéma de principe de l'électrolyse.....</b>	<b>20</b>
<b>Figure 4 : Schéma du procédé d'électrocoagulation .....</b>	<b>22</b>
<b>Figure 5 : Schéma du principe de la spectrophotométrie U.V. visible.....</b>	<b>35</b>
<b>Figure 6 : Spectrophotomètre U.V visible.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure 7 : Dosage des différents échantillons au cours du temps.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure 8 : Jar Tester (WISESTIR-JT M6).....</b>	<b>37</b>
<b>Figure 9 : Cinétique d'adsorption du bore sur charbon actif.....</b>	<b>40</b>
<b>Figure 10 : Adsorption du bore en fonction de la masse du charbon actif.....</b>	<b>42</b>
<b>Figure 11 : Adsorption du bore (5 mgL<sup>-1</sup>) sur charbon actif a pH variable....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 12 : Adsorption du bore (10 mgL<sup>-1</sup>) sur charbon actif a pH variable...45</b>	
<b>Figure 13 :Quantité de bore adsorbée sur charbon actif en fonction de sa concentration initiale (C<sub>0</sub>).....</b>	<b>47</b>
<b>Figure 14 : Linearisation de Langmuir.....</b>	<b>48</b>
<b>Figure 15 : Linearisation de Freundlich.....</b>	<b>48</b>
<b>Figure 16 : Linearisation d' Elovitch.....</b>	<b>49</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau 1 : Quelques composés du bore.....</b>	<b>5</b>
<b>Tableau 2 : Propriétés physiques et chimiques du bore .....</b>	<b>6</b>
<b>Tableau 3 : Adsorption du bore sur charbon actif</b>	
- effet du temps de contact -.....	40
<b>Tableau 4 : Adsorption du bore sur charbon actif</b>	
- effet de la quantité d'adsorbant.....	42
<b>Tableau 5 : Adsorption du bore (<math>5 \text{ mgL}^{-1}</math>) sur charbon actif a pH variable.....</b>	<b>44</b>
<b>Tableau 6 : Adsorption du bore (<math>10 \text{ mgL}^{-1}</math>) sur charbon actif a pH variable.....</b>	<b>45</b>
<b>Tableau 7 : Adsorption du bore sur charbon actif en fonction de la concentration     initiale (<math>C_0</math>).....</b>	<b>47</b>
<b>Tableau 8 : Coefficients de régression R obtenus pour les linéarisations de     langmuir, Freundlich et Elovitch.....</b>	<b>49</b>

***INTRODUCTION  
GENERALE***

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  $0.3 \text{ mgL}^{-1}$ . 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 réchauffement climatique et la rareté de l'eau dans les régions seches 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  $4 \text{ mgL}^{-1}$  à  $5 \text{ mgL}^{-1}$  de bore. Il est donc impératif de l'éliminer avant d'orienter cette eau pour la consommation humaine.

Nous nous sommes alors penché sur le sujet afin de concevoir une technique de traitement des eaux qui respecte les normes environnementales. L'objectif de cette étude est de mettre au point un système d'élimination efficace dans le traitement des eaux et cela par une méthode d'adsorption du Bore par le charbon actif.

Une étude préliminaire a été faite afin d'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 utilisé, l'influence de la concentration initiale en bore et enfin l'effet de la variation du pH ont été étudiés. Les méthodes

spectrophotométriques d'adsorption dans l'U.V. visible 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 les propriétés du charbon actif 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.

# Chapitre I

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

### ***1.1. Historique du Bore***

Le bore ( B ), ou Boron en Anglais, est un oligo-élément essentiel pour les plantes et les animaux et pour de nombreuses industries. [1]

Le Bore était déjà connue dans l'antiquité mais il a fallu attendre le début du siècle pour obtenir des échantillons de pureté supérieur à 99%. [2]

Il a été isolé en 1808 par un chimiste anglais Humphry Davy et en même temps par les chimistes français Luis-Joseph Guy-Lussac et Luis Jacques Thénard. [3]

### ***1.2. Etat naturel du Bore***

Le bore ( B ) n'existe pas dans la nature à l'état élémentaire, mais associé sous différentes formes dans les dépôts minéraux et les eaux. Il existe naturellement dans plus de cent cinquante composés minéraux différents [4,5]. C'est un élément dont la mobilité géochimique est relativement élevée. Il se trouve un peu partout dans la nature et constitue 0,001% de la croûte terrestre. C'est l'un des éléments présents dans l'eau de mer ; sa teneur ( 5 mg/l ) est relativement constante par rapport à celle d'autres constituants [6]. Il se trouve dans la nature à basses concentrations. Il a une affinité élevée pour l'oxygène, et par conséquent ne se trouve dans la nature que lié à cet élément[7,8].

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



Des dépôts moins rentables, tels que les borates de calcium et de magnésium, la colemanite,  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ; l'ulexite,  $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et la kurnakovite,  $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , sont répartis un peu partout dans le monde. Ils ont été utilisés en grande partie avant la découverte de gisements plus importants. En conséquence de sa nature chimique, le bore est trouvé associé, outre l'oxygène, avec le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le silicium, le manganèse et le fer [6].

Après la Turquie, les Etats-Unis, avec environ 40% des réserves mondiales arrivent au deuxième rang des pays producteurs de bore [9,10].

**Tableau 1: Quelques composés du bore[6].**

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

### ***I.3. Propriétés physiques et chimiques***

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

**Tableau 2: Propriétés physiques et chimiques du bore.**

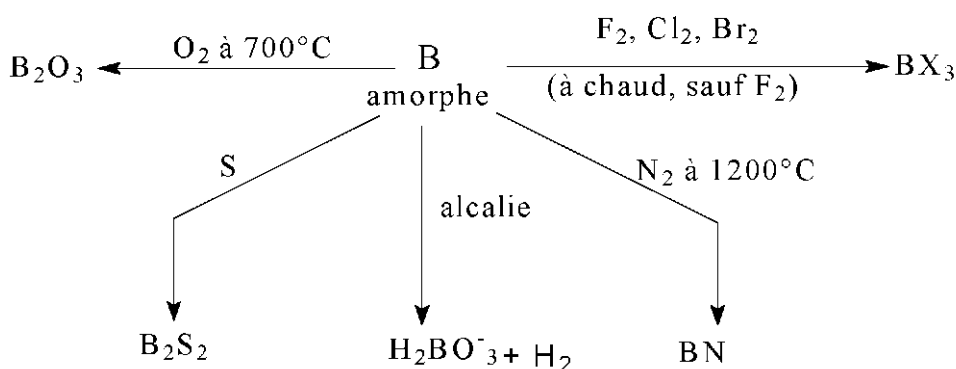
<b>Caractère et propriété</b>	<b>Valeurs</b>
Symbole chimique	B
Numéro atomique	5
Poids atomique	10,811 g/mol
Configuration électronique	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>
Point de fusion	2079° C
Température de sublimation	2550° C
Densité à 20° C	2,3 (état amorphe) 2,31 - 2,5 ( état cristallin )
Masse volumique	2,34 g/cm <sup>3</sup>

Le bore ( B ), de par sa position dans le tableau périodique présente simultanément des propriétés de métal et de métalloïde. C'est le seul élément léger possédant deux isotopes abondants, <sup>10</sup>B (18,8%) et <sup>11</sup>B (81,2%) [11,12]. Le bore élémentaire, rarement produit industriellement, se présente habituellement sous forme de poudre amorphe.

Il est relativement peu réactif aux températures usuelles, mais réagit aux températures élevées, avec l'oxygène, le soufre, beaucoup de métaux et les halogènes (sauf le fluor à température ambiante). Il réagit avec l'ammoniac à chaud pour former le nitrure de bore [6]. Le bore cristallin est moins réactif que le bore amorphe, mais subit les mêmes réactions. A température ambiante, le bore est un mauvais conducteur électrique mais devient un bon conducteur aux températures élevées.

### Réactions générales du bore [13]

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



## 1.4. Le bore dans l'environnement

### 1.4.1. Le bore dans les sols

La concentration du bore dans les sols varie de 0,002 mg/g à 0,1mg/g de poids sec [14]. Il y est fortement mobile et est facilement entraîné par lixiviation. Les caractéristiques des sols qui influent sur l'adsorption du bore sont le pH, la texture, la teneur en matières organiques, la capacité d'échange cationique, l'humidité et la température [15].

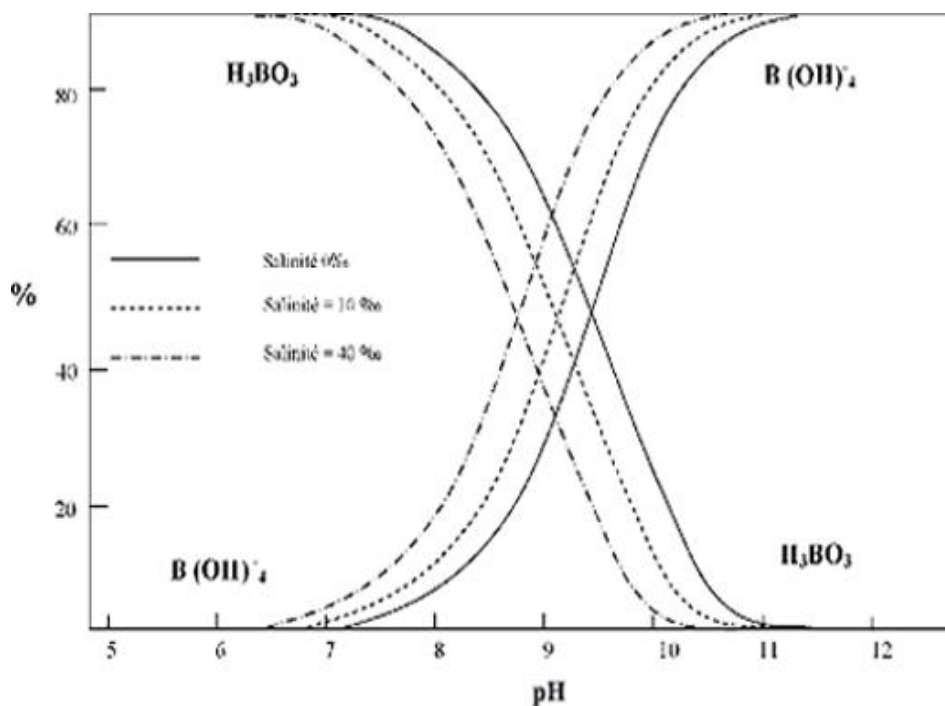
### 1.4.2. Le bore dans les eaux

La principale forme sous laquelle se présente le bore dans l'eau est l'acide borique. La concentration du bore dans les eaux potables (eau de robinet) varie de 0,007 mgL<sup>-1</sup> à 0,2 mgL<sup>-1</sup>. La moyenne mondiale dans les eaux de rivières est de 0,013 mgL<sup>-1</sup>.

Dans les mers et les océans elle atteint  $4 \text{ mgL}^{-1}$  à  $5 \text{ mgL}^{-1}$  [16,17]. Les eaux souterraines ont des teneurs similaires, hormis les eaux issues de fonds géochimiques volcaniques (granitiques ou basaltiques) qui peuvent alors en contenir beaucoup plus.

Le pH et la salinité gouvernent la spéciation du bore dans les eaux. Il est rapporté que, sous différentes conditions de pH et de salinité, les espèces  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  coexistent (Figure1) [17].

La prise en compte de la constante de dissociation de l'acide borique ( $5,10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pK}_a= 9,24$ ) laisse prévoir qu'à pH neutres ou acides c'est la forme  $\text{H}_3\text{BO}_3$  qui prédomine, tandis qu'aux pH élevés c'est la forme  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  qui est présente. Les deux formes existent en équilibre dans un intervalle de pH de 7,0 à 11,5 [17].



**Figure 1 : Distribution des espèces  $\text{H}_3\text{BO}_3$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  en fonction du pH et de la salinité (concentration totale en bore  $270 \text{ mgL}^{-1}$ ). [17]**

### ***1.5. Acide borique***

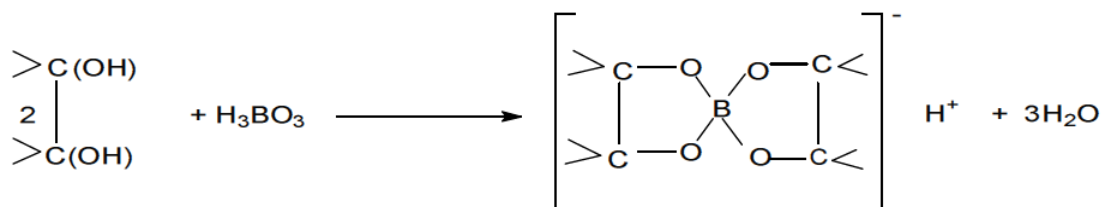
L'acide borique existe sous deux formes stables : HBO<sub>2</sub> ou acide métaborique et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ou acide orthoborique ; des sels plus nombreux et plus complexes sont connus [13].

#### ***Propriétés de l'acide orthoborique***

L'acide borique découvert en 1702 par Homberg, existe naturellement dans les *suffioni* de Toscane. Sa solution est employée comme antiseptique et pour la conservation de matières organiques altérables (matières alimentaires, colles...). L'acide orthoborique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> est un solide cristallisé en paillettes nacrées, de densité 1,5. Sa solution a les caractères d'un acide faible ; elle donne avec les alcalies les sels de l'acide HBO<sub>2</sub> (métaborates) ou de l'acide H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (comme le borax). Avec les alcools on obtient les éthers boriques.

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

L'acide borique donne des complexes avec un certain nombre de composés, tels que les polyalcools. Ces complexes sont des acides suffisamment forts pour être titrables [18]. La réaction générale de complexation de l'acide orthoborique est :



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

## ***1.6. Utilisations du bore***

### ***1.6.1. Utilisation du bore dans l'industrie***

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

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

Les borates et l'acide borique sont employés dans le traitement des textiles, du bois et d'autres matériaux combustibles. Ainsi, ils donnent des propriétés ignifuges aux charpentes et aux contre-plaqués. Ils rentrent dans la formulation de produits cosmétiques et de produits photographiques. Le bore élémentaire trouve quelques applications dans l'industrie métallurgique ; on l'ajoute à certains alliages (aciers spéciaux) pour augmenter leur trempabilité, et on l'utilise comme désoxydant [6, 12, 19, 20, 21].

On peut citer à titre d'exemples de matériaux contenant le bore dans leur formulation :

- Les verres borosilicatés : ce sont des matières largement employées comme verrerie de laboratoire thermorésistantes et en spectroscopie.
- Le trifluorure de bore et le trichlorure de bore : ils sont employés comme catalyseurs en synthèse organique.
- Les hydrures de bore : utilisés en astronautique dans la propulsion des fusées.

- Le bore élémentaire est un métalloïde très dur utilisé dans le nucléaire comme absorbant de neutrons. Ainsi l'isotope  $^{10}\text{B}$  est utilisé dans la modération des réacteurs nucléaires, comme bouclier contre les radiations et dans les détecteurs de neutrons.

### ***1.6.2. Utilisations du bore dans l'agriculture***

Le bore est l'un des éléments minéraux nécessaires à la croissance des plantes et des tissus végétaux. Il peut provenir des sols, des eaux d'irrigation et des engrais surtout sous forme de borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Le borate de soude et l'acide borique sont employés comme agents fongicides dans le traitement des produits agricoles [22].

Le bore est essentiel dans la culture des fruits et légumes. Sa spécificité est la bande particulièrement étroite de concentration dans l'eau d'irrigation, qui optimise la croissance de ces produits. Un minimum de concentration en bore dans l'eau d'irrigation est exigé pour certaines activités métaboliques telles que la multiplication cellulaire, le métabolisme des noyaux et le métabolisme des sucres qui commande le processus photosynthétique [23]. Les plantations de citrons sont particulièrement sensibles aux concentrations excessives en bore des eaux d'irrigation. La gamme optimale de concentration en bore varie de  $0,3 \text{ mgL}^{-1}$  à  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  [23].

## ***1.7. Effets et nuisances***

### ***1.7.1 Toxicité du bore***

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

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

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

### ***1.7.2.Effets sur la santé***

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

L'acide borique peut provoquer, par ingestion accidentelle par exemple, des intoxications mortelles chez l'être humain. Selon les estimations, la dose létale d'acide borique varie de 15g à 20g chez l'adulte, de 5g à 6g chez le jeune et de 1g à 3 g chez le nourrisson [24, 25].

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

Le bore ne s'accumule pas dans les tissus sains, mais peut se concentrer dans les tumeurs malignes du cerveau [26]. On a signalé les concentrations moyennes suivantes de bore dans les tissus humains (en mg/g de poids humide) : reins : 1,6 ; poumons : 0,6 ; ganglions lymphatiques : 0,6 ; sang : 0,4 ; foie : 0,2 ; tissus musculaires : 0,1 ; testicules : 0,09 ; et cerveau : 0,06 [27].



Le bore s'accumule dans les végétaux [28], et ce contrairement aux tissus animaux. Des concentrations particulièrement élevées peuvent se rencontrer dans les légumes (de 0,025 mg/g à 0.05 mg/g de poids sec). Certains fruits peuvent en contenir de 0,005mg/g à 0.02 mg/g, de même les céréales et les grains peuvent montrer des concentrations de 0,001 mg/g à 0,005mg/g [29].

### ***1.7.3. Effets sur les végétaux***

La présence de composés du bore dans les sols engendre son accumulation dans les végétaux. Les caractéristiques physico-chimiques du sol jouent un rôle important car elles affectent la disponibilité du bore et donc son transfert dans la plante. Le bore est accumulé principalement dans les racines et dans les feuilles, suivant un mécanisme de résistance mis en place par le végétal. La présence de bore en faibles quantités semble être nécessaire pour toutes les plantes, mais à des concentrations importantes il devient nocif [11, 23]. De grandes quantités de borate agissent en tant qu'herbicides non sélectifs. Mais l'insuffisance en bore provoque un mauvais bourgeonnement qui donne lieu par conséquent à des branches grêles et de mauvaise qualité [23].

Il est à signaler qu'en agriculture, le bore présent dans l'eau d'irrigation en trop grande quantité, est responsable de l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes, ce qui altère leurs qualités gustatives et commerciales.

### ***1.7.4. Effets sur l'environnement***

Le bore est présent naturellement dans l'environnement : l'air, l'eau et le sol en contiennent. On peut en trouver aussi dans les eaux souterraines. La réactivité des halogénures de bore naturels avec l'humidité de l'air libre produit des brumes toxiques de HBr.

La production de verre, la combustion du charbon, la fonte du cuivre et l'utilisation intensive des engrais agricoles augmentent la présence de bore dans l'environnement. Malgré tout la concentration de bore introduit dans l'environnement du fait des activités humaines reste, pour le moment, plus faible que celle du bore d'origine naturelle.

### ***1.8. Législation***

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 fixe à  $1\text{mgL}^{-1}$  la concentration maximale en bore admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine [30]. La transposition en droit français, à travers le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001, fixe le même taux. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande dans son guide de l'eau potable, la valeur maximale de  $0,3\text{mgL}^{-1}$  [31].

# Chapitre II

*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 : [32]

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

### *II.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 [33].

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. [34]

## ***II.2. La précipitation - coagulation***

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 floes. 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 [33].

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 [33] :

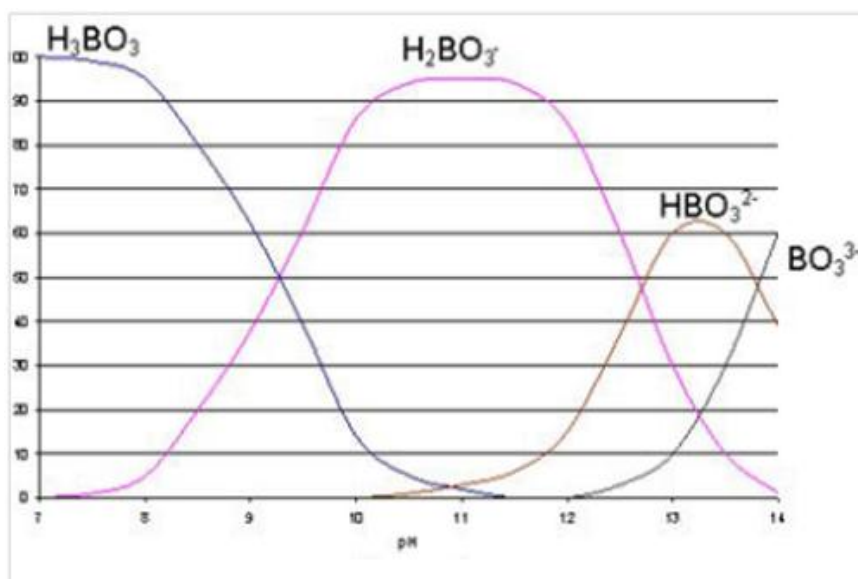
- 1 - Un traitement à la chaux (pour des concentrations initiales de 1.75mg/L à 10mg/L d'acide borique) permet d'atteindre des taux d'élimination de 15 à 25%.
- 2 - Les coagulants classiques, tels les sels de fer ou d'aluminium employés seuls, sont totalement inefficaces.

### ***II.3. Osmose inverse***

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 [35].

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 2). 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 %.



**Figure 2: Distribution des espèces de bore en fonction du pH [36]**

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 concentra, et donc la production de la première passe.
- Fixer le bore du perméat sur un échangeur d'ions spécifique

#### ***II.4. L'électrodialyse***

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 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 [36].

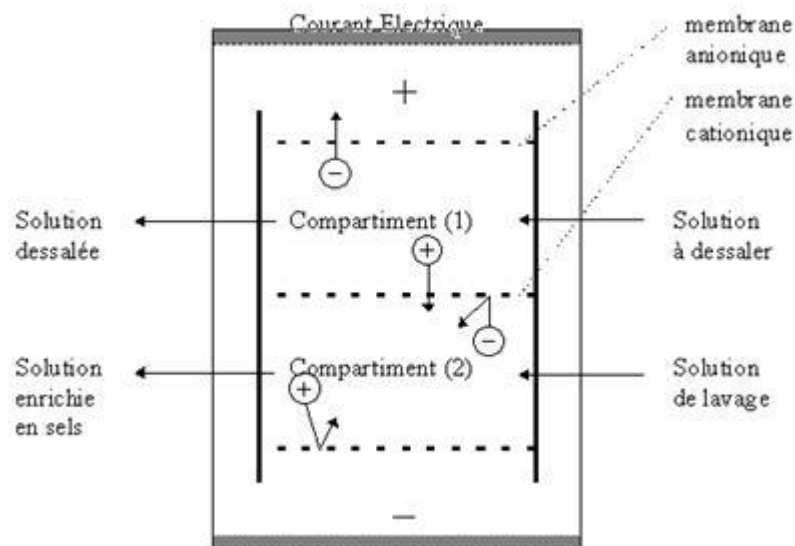


Figure 3: Schéma de principe de l'électrodialyse



## ***II.5. Electrocoagulation***

### ***II.5.1. Définition***

L'électrocoagulation est un procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires, il réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

- Création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présentes dans l'effluent
- Libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des floes [37].

Le réacteur d'électrocoagulation est défini comme une cellule électrochimique composée d'électrodes. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, l'anode subit une oxydation et génère *in situ* un coagulant. Celui-ci permet la neutralisation des agents polluants présents dans les effluents [38], [39].

### ***II.5.2. Théorie et principe de l'électrocoagulation***

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, *in situ*, des ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [40].

L'électrocoagulation est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'électrocoagulation [37] ; [41]:

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle ;
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions ;
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les floes.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- **Compression** de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle ;
- **Neutralisation** de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet d'eau à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de *Van der Waals* prédominent, causant ainsi la coagulation ;
- **Formation du floe** suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [41].

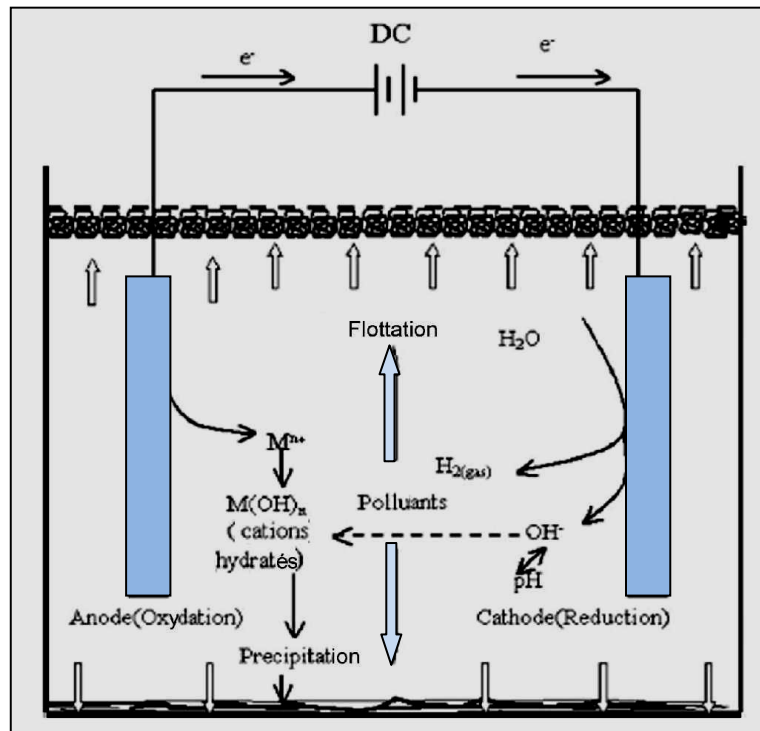


Figure 4 : Schéma du procédé d'électrocoagulation [42].

## ***II.6. L'adsorption***

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

L'adsorption a été utilisée dès l'Antiquité ; les propriétés adsorbantes des argiles et du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou le dessalement d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881. On va alors aussi parler d' « isotherme d'adsorption » pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il faut attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) . Son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont étendu sa théorie.

L'adsorption est une méthode efficace pour la réduction de la concentration du bore dans l'eau. Le rendement de ce procédé reste particulièrement lié au pH, à la concentration initiale en bore, au type et au nombre de sites actifs, aux propriétés de la surface de l'adsorbant et à la composition de la solution [43].

Il est à signaler que des abattements de 90% ont été réalisés avec l'oxyde de magnésium (rapport optimal de MgO/B de 20), mais deux inconvénients majeurs en

empêchent l'utilisation : une cinétique très lente ( $> 6h$ ) et le coût de la régénération de l'oxyde de magnésium [32].

Pour une concentration initiale en bore  $< 5mg/L$  le charbon actif est capable d'en retenir plus de 90% et ce à un pH optimal compris entre 8 et 9 [43]. Cependant, ce rendement dépend de la présence d'ions concomitants tels que les sulfates, les silicates ou les nitrates. De même l'adsorption est inhibée par la présence de calcium ou de magnésium.

La cellulose a montré des capacités de rétention allant de 0,34 à 0,54 mg de bore/g de cellulose [36]. Bien que la régénération du matériau soit aisée, ce procédé n'est pas utilisable dans la mesure où il est apparu une mauvaise stabilité de la cellulose (avec tendance à la dissolution), ainsi qu'une mauvaise sélectivité par rapport au bore (compétition avec d'autres ions tels  $Mg^{+2}$  ou  $Ba^{2+}$  notamment).

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

### ***II.6.1. Aspects théoriques de l'adsorption***

Le phénomène de l'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libre (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant) d'une manière plus ou moins réversible [44].

#### ***II.6.1.1. Les types d'adsorptions***

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

### ***II.6.1.1.1. L'adsorption physique (physisorption)***

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

Ce type d'adsorption se caractérise par :

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

### ***II.6.1.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption)***

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

La chimisorption se caractérise par :

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

### ***II.6.1.2. Capacité d'adsorption***

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

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

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = x/m$$

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

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

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

### ***II.6.1.3. Dynamique de l'adsorption***

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

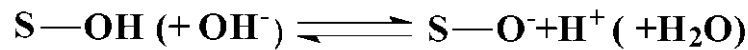
#### **Interprétation diffusionnelle du processus d'adsorption**

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

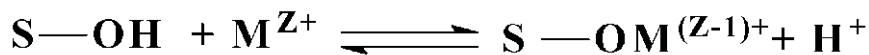
- **diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté de la phase fluide (liquide) jusqu'au voisinage de la surface externe de la particule.
- **diffusion interne** : cette étape se développe dans la phase fluide contenue à l'intérieur des pores.
- **réaction de surface** : elle correspond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

### II.6.2. Les fondements de l'adsorption à l'interface solide / liquide

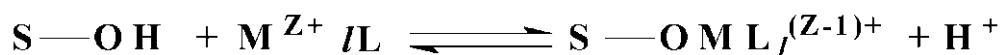
En général, dans un milieu humide, la surface des oxydes est recouverte par des groupements hydroxyle,  $S-OH$ . La présence de paires électroniques libres et d'un hydrogène dissociable fait que ces groupes sont amphotères. L'adsorption de  $H^+$  et d' $OH^-$  est donc basée sur la protonation et la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



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

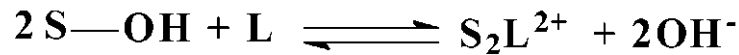
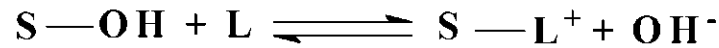


La sphère de coordination des ions métalliques adsorbés n'est donc que partiellement occupée par les ligands de surface.

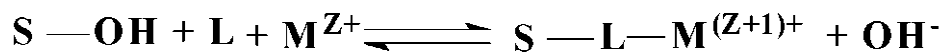


Les espèces formées lors de cette réaction sont dites "complexe de surface ternaire de type A" (métal entre la surface et le ligand). Cette réaction illustre aussi

l'adsorption des anions, même si le mécanisme essentiel dans l'adsorption des anions est l'échange de ligand impliquant un ou deux hydroxyles de surface:



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



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

### ***II.6.2.1. Isothermes d'adsorption***

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

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

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



### ***II.6.2.2. Relation de Langmuir***

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

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

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

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

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

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

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

### ***II.6.2.3. Relation de Freundlich***

L'équation correspondant à cette relation s'écrit:

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

Où :  $K_f$  caractérise le pouvoir adsorbant du support  
 $1/n$  l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation conduit à l'équation suivante :

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

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.

#### ***II.6.2.4. Relation d'Elovitch***

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption.

La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation.

$$\mathbf{K\ x\ Cr\ x\ e^{(q/q_m)} = q / q_m}$$

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

$$\mathbf{Ln\ q / Cr = Ln\ (K\ x\ q_m) - q\ x\ (1 / q\ m)}$$

Ce qui correspond à une droite de pente  $(-1/q\ m)$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln\ (Kx\ q\ m)$ .

#### ***II.6.2.5. Relation de Dubinin et Radushkevich***

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

$$\mathbf{\ln C_s = \ln X_m - ks}$$

- Où:
- $s$  (potentiel de Polanyi) :  $RT \ln(1 + 1/C_e)$ .
  - $C_e$  : Concentration d'équilibre du bore dans la solution ( $\text{mole.L}^{-1}$ ).
  - $C_s$  : Concentration d'équilibre du bore dans l'adsorbant ( $\text{mole. g}^{-1}$ ).
  - $X_m$  : Capacité d'adsorption ( $\text{mole. g}^{-1}$ ).
  - $R$  : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).
  - $T$  : Température (K).

L'équation  $\ln C_s = f(s^2)$  est celle d'une droite de pente  $k$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln X_m$ . La constante  $k$  est utilisée dans le calcul de l'énergie d'adsorption :  $E = -2k^{0,5}$

La valeur de  $E$  sert à déterminer le type d'adsorption : entre  $8 \text{ kJ mole}^{-1}$  et  $16 \text{ kJ mole}^{-1}$  l'adsorption est expliquée par l'échange d'ion [45]. Il est admis que pour  $E < 8 \text{ kJ mole}^{-1}$  l'adsorption correspond à une physisorption [46].

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

# Chapitre III

*METHODES ET MATERIELS*

Notre travail qui avait pour objectif l'élimination du bore dans l'eau par la technique de l'adsorption a été réalisé au sein du laboratoire BIOGEP à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

### ***III.1. L'adsorbant testé (Le charbon actif)***

Dans le traitement des eaux, on utilise le charbon actif comme adsorbant principal. Le charbon actif élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface. Une grande surface spécifique ainsi qu'un grand volume poreux constituent les caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant [47].

Brièvement, le charbon actif est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par son volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à sa surface [48]. Après traitement, le charbon actif dispose d'une surface spécifique de l'ordre de 400 m<sup>2</sup>/g à 1500 m<sup>2</sup>/g, avec des pores d'un diamètre 10 Å à 60 Å.

#### ***III.1.1. Structure du charbon actif***

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

La montée en température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En poursuivant le chauffage, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une pression sur les parois des différents pores et par conséquent une diminution de leur volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de carbone ». La structure d'un charbon actif comprend des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels [49].

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

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

### ***III.1.2. Nature chimique de la surface d'un charbon activé :***

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

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [50].

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides [Ph-(C=O-O-O=C)], éthers (Ph (-O-) Ph'), quinones (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [51]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons  $\pi$  situés aux plans basaux.

Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité de surface [52].

La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse par des charbons activés [53].

Le charbon actif utilisé dans cette étude se présente sous forme d'une poudre d'une granulométrie inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$  et d'une surface spécifique de 1050 - 1200 ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Le support a été utilisé après un passage de 12 heures dans une étuve à 105°C pour éliminer toute l'humidité de l'air adsorbée.

### ***III.2. Essais d'adsorption***

Les essais d'adsorption sont effectués dans un Jar Test à l'aide de béchers en verre de 1L et à température ambiante. Pour fixer le pH, des solutions concentrées d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de potassium ont été utilisées. Les mesures de concentration en bore sont réalisées par spectrophotométrie U.V. -Visible.

Voici en détail le **Protocole opératoire** :

#### ***III.2.1. Préparation des solutions***

Les solutions mères de bore sont préparées par dissolution d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99,5%) dans de l'eau distillée et conservées dans le réfrigérateur.

#### ***III.2.1. Mode opératoire***

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

- Préparation de la solution mère à partir de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (99%).
- Mise en contact d'un volume précis de solution borée et d'une masse précise d'adsorbant (ajustage éventuel du pH).
- Laisser en contact pendant un temps programmé après une agitation continue (Jar Test).
- Séparation des phases solides et liquides par filtration lors de chaque prélèvement.
- Dilution du filtrat.
- Complexation avec une solution de carmin.
- Dosage du filtrat par spectrophotométrie UV/ Visible.

### ***III.3. Techniques de Dosage du bore***

Le choix de la méthode est fonction de la teneur de l'eau en bore ; les méthodes colorimétriques sont les plus utilisées pour le dosage du bore surtout aux faibles teneurs. La méthode à la curcumine qui consiste en une acidification et complexation du bore

permettant une mesure de son absorption optique pour des concentrations de bore situées entre  $0,4$  et  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , alors que les autres méthodes tel que l'analyse spectrophotométrique avec la 1,1- dianthrimide ou avec l'azométhine-H pour des concentrations en bore variant de  $0,01 \text{ mgL}^{-1}$  à  $0,2 \text{ mgL}^{-1}$ .

Dans cette étude on a opté pour la méthode du Carmin où le bore est complexé avec du carmin ou de l'acide carminique en présence d'acide sulfurique, pour des mesures photométriques quand les concentrations en bore varient de  $1$  à  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **III.4. Matériels**

#### **III.4.1. Mesure du pH**

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre « pH211/ HANNA INSTRUMENTS » muni d'une électrode en verre.

#### **III.4.2. Jar Test**

L'agitation est réalisée par un Jar Tester ( WISESTIR - JT M6 ) sur un rythme continu et une vitesse contrôlée.



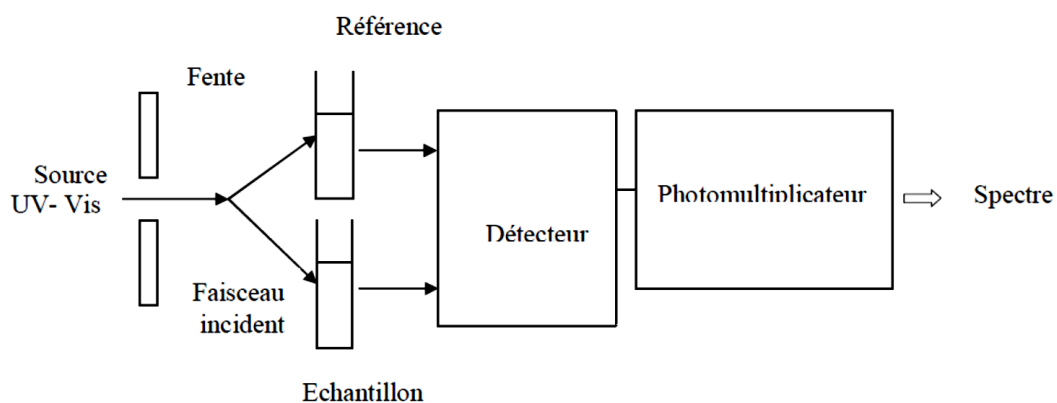
**Figure 8: Jar Tester ( WISESTIR - JT M6 ).**



### III.4.3. Spectrophotométrie UV. Visible

L'appareil utilisé est un spectromètre SHIMADZU mini 1240 (SHIMADZU) PC.

Cet appareil allie une technologie avancée à un logiciel de traitement performant (UV. Probe).



**Figure 5: Schéma du principe de la spectrophotométrie U.V. visible.**



**Figure 6: Spectrophotomètre U.V. visible.**

UV mini 1240 (SHIMADZU) PC.

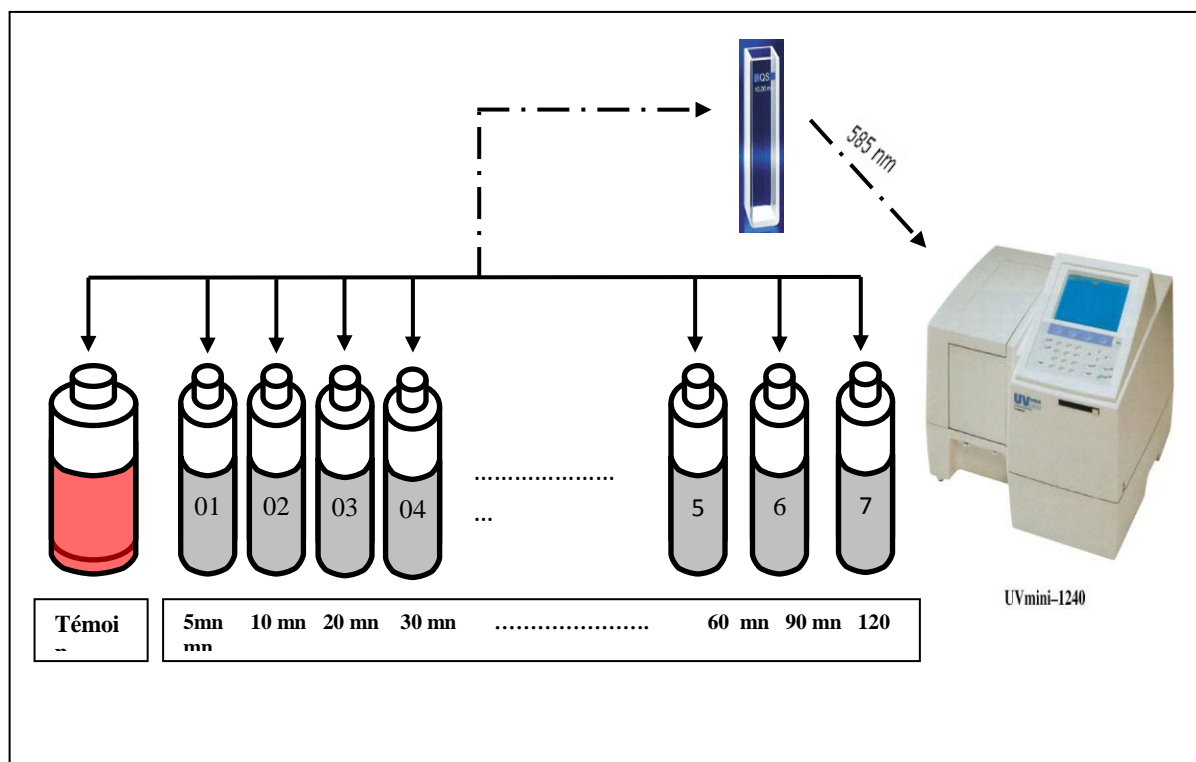


Figure 7: Dosage des différents échantillons au cours du temps.

### III.5. Réactifs utilisés:

- ✓ Acide borique ( $H_3BO_3$ ) : (99,5%) analytique de marque BIOCHEM.
- ✓ Acide carminique ( $C_{22}H_{20}O_{13}$ ) : (90%)
- ✓ Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) : (95,5%)
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl) (36%)
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH) : (99,9%)

# Chapitre IV

*RESULTATS ET DISCUSSIONS*

### ***IV.1. Introduction***

Ces dernières années, un effort considérable a été réalisé pour développer des méthodes permettant d'atteindre une faible concentration en bore dans les eaux destinées à la consommation humaine. Pour de petites unités de traitement, l'adsorption semble la technique la plus prometteuse.

Dans le but d'intégrer le procédé d'adsorption dans une filière de traitement, le choix de supports performants est un paramètre déterminant.

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

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

### ***IV.2. Adsorption du bore sur le charbon actif***

#### ***IV.2.1. Temps de contact***

Les expériences d'adsorption ont été réalisées pour des différents temps de contacts (de 5 mn à 4 h) et cela pour déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre de fixation du bore.

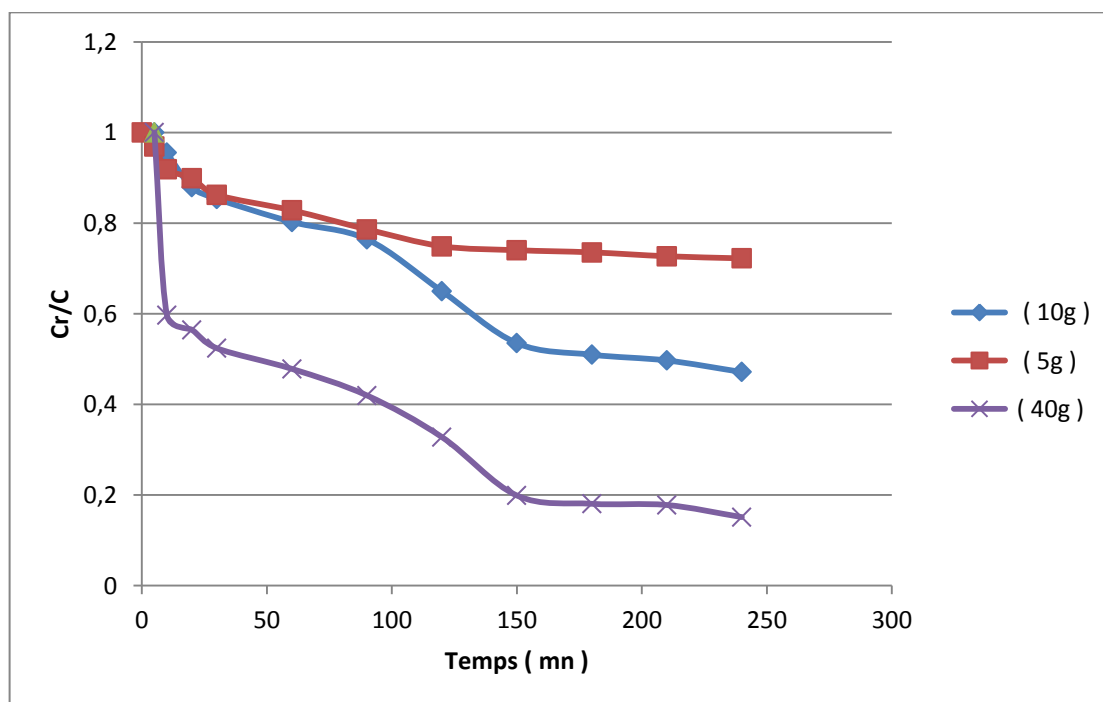
Les conditions opératoires sont fixées comme suit :

- concentration en bore : 5 mgL<sup>-1</sup>.
- volume de solution : 500mL.
- température ambiante.
- pH non fixé (d'équilibre).
- Vitesse d'agitation fixée à : 100 Tr/mn.

Les quantités de bore adsorbé en fonction du temps de contact sont rapportées dans le tableau 3 et la figure 9 pour des différentes quantités de charbon actif (5 ,10 et 40 g).

Temps (mn)	% Adsorption		
	5 g	10g	40g
5	3,11	4,46	40,33
10	8,11	12,10	43,55
20	10,12	14,65	47,62
30	13,77	19,75	52,17
60	17,18	23,57	58,03
90	21,37	35,03	67,22
120	25,11	46,50	80,12
150	25,98	49,04	81,94
180	26,46	50,32	82,21
210	27,32	52,87	84,88
240	27,78	55,41	85,43

**Tableau 3 : Adsorption du bore sur charbon actif - effet du temps de contact.**



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

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté qu'au bout de 2 heures le rapport  $C_r/C_0$  devient relativement stable ( figure 9 ) avec légère variation qui se traduit comme suit :

- Plus de 2 % pour une quantité de 5g de charbon actif.
- Quasiment 9 % pour 10 g alors qu'au bout des premières 2 heures on constate une adsorption d'environ 46 %.
- Moins de 5 % pour 40 g.

En conséquence, nous avons choisi d'adopter un temps de contact de 2 heures pour le reste de l'étude vu le début d'émergence du palier d'adsorption.

Dans les conditions opératoires adoptées, les différents tests expérimentaux réalisés ont montré que :

- Les cinétiques d'adsorption s'étalent sur 2 phases : une phase rapide puis une phase lente.
- Une masse de 40 g en charbon actif arrive à adsorber une quantité considérable de bore en solution (2,125 mg) et qui correspond à une capacité d'adsorption de 0,053 mg/g sans pour autant fixer la totalité du bore. ce qui est envisageable avec plus de quantité de charbon actif et qui sera prouvé dans la partie sur l'effet de la quantité d'adsorbant.

#### ***IV.2.2. Influence de la quantité d'adsorbant***

Le nombre de sites actifs ou ce qui se traduit par la quantité d'adsorbant utilisé est un des facteurs majeurs dont l'adsorption est fonction, l'influence de ce paramètre a été étudié dans les conditions opératoires suivantes :

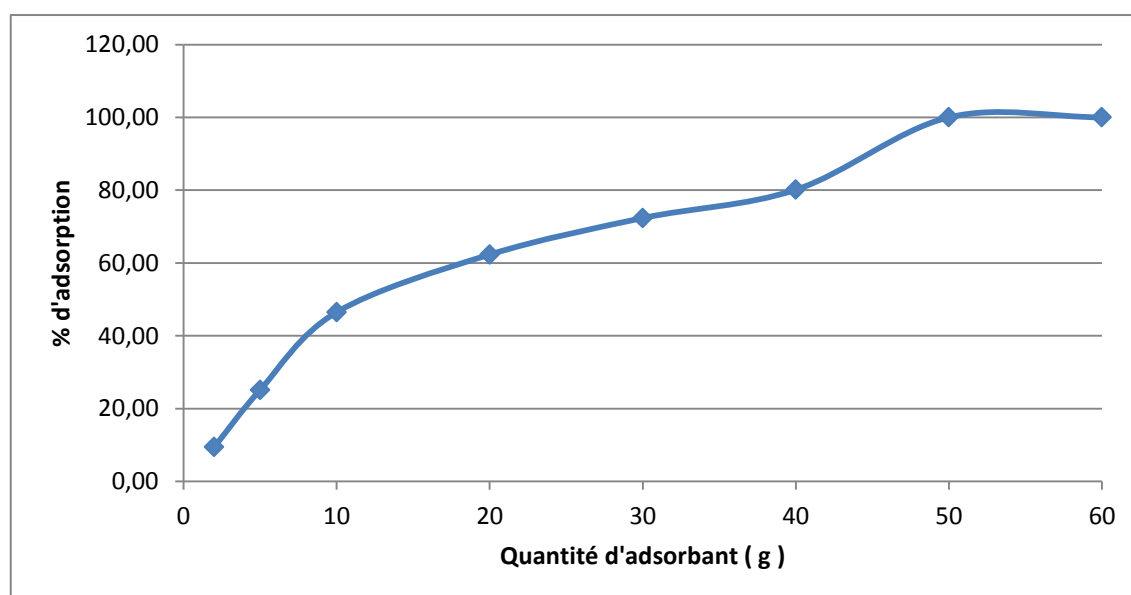
- Temps de contact : 120 mn.
- Concentration en bore 5 mgL<sup>-1</sup>.
- Volume de solution 500mL.
- Température ambiante.
- pH non fixé (d'équilibre).
- Vitesse d'agitation fixée à 100 Tr/min.

Les résultats se présentent comme suit :

**Tableau 4 : Adsorption du bore sur charbon actif  
( Effet de la quantité d'adsorbant )**

Quantité d'adsorbant ( g )	% d'adsorption
2	9,45
5	25,11
10	46,49
20	62,31
30	72,34
40	80,12
50	100
60	100

Des résultats obtenus, on trace le graphe du pourcentage d'adsorption en fonction de la quantité d'adsorbant.



**Figure 10 : Adsorption du bore en fonction de la masse du charbon actif.**

L'analyse des résultats relatifs à l'adsorption du bore par des quantités croissantes de charbon actif tels que reportés au tableau 4 et par la figure 10 permet d'aboutir aux remarques suivantes :

- L'épuisement de la solution (soit 2,5 mg de bore) est atteint en 120 mn par une quantité de charbon actif de 50 g avec une capacité d'adsorption égale à 0,05 mg/g.
- Le taux de bore adsorbé augmente régulièrement avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant et ce jusqu'à épuisement du bore en solution ce qui montre que l'accroissement du nombre de sites actifs permet plus de fixation à la surface.

### ***IV.2.3. Effet du pH***

Nous avons étudié l'influence du pH sur le pourcentage d'adsorption du bore. Cette étude a été réalisée avec deux solutions de différentes concentrations de bore ( 5 mg.L<sup>-1</sup> et 10 mg.L<sup>-1</sup> )

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- Temps de contact : 120 mn.
- Concentration en bore 5 mg.L<sup>-1</sup> et 10 mg.L<sup>-1</sup>.
- Volume de solution 500mL.
- Température ambiante.
- Vitesse d'agitation fixée à 100 Tr/min.
- La quantité d'adsorbant : 20 g.L<sup>-1</sup>.

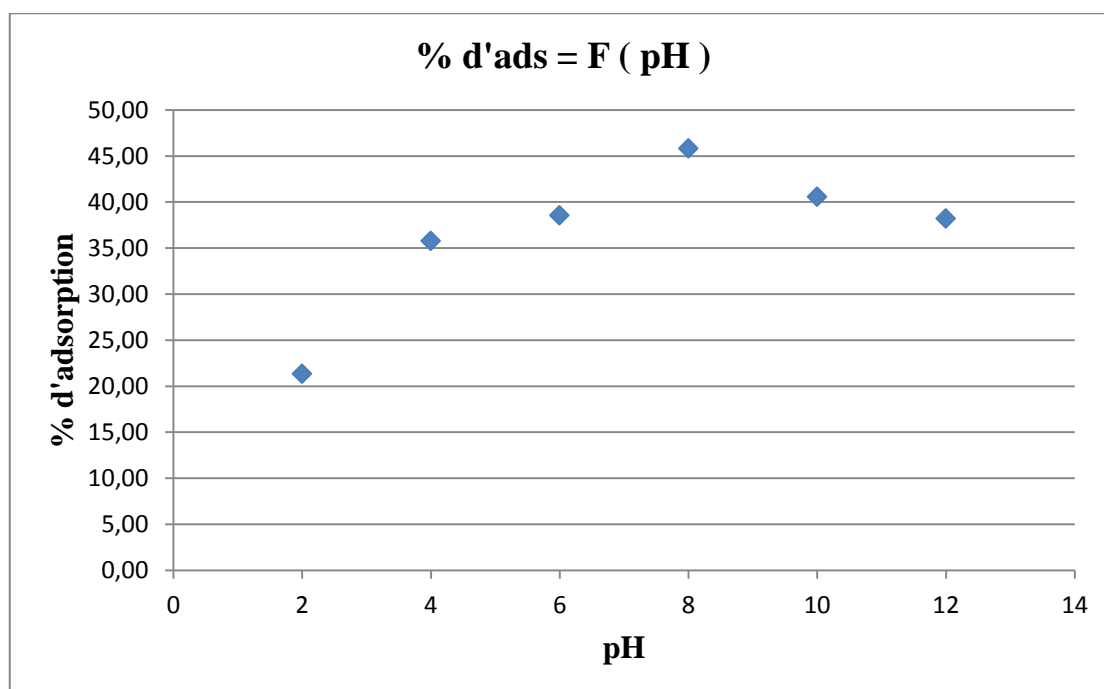
Le pH de la solution de bore est ajusté avec de l'acide chlorhydrique et de la potasse en le faisant varier entre 2 et 12.



**A – Concentration en Bore de 5 mg.L<sup>-1</sup>****Tableau 5 : Adsorption du bore (5 mg.L-1) sur charbon actif à pH variable.**

<b>pH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>% d'adsorption</b>	21,32	35,76	38,52	45,81	40,54	38,18

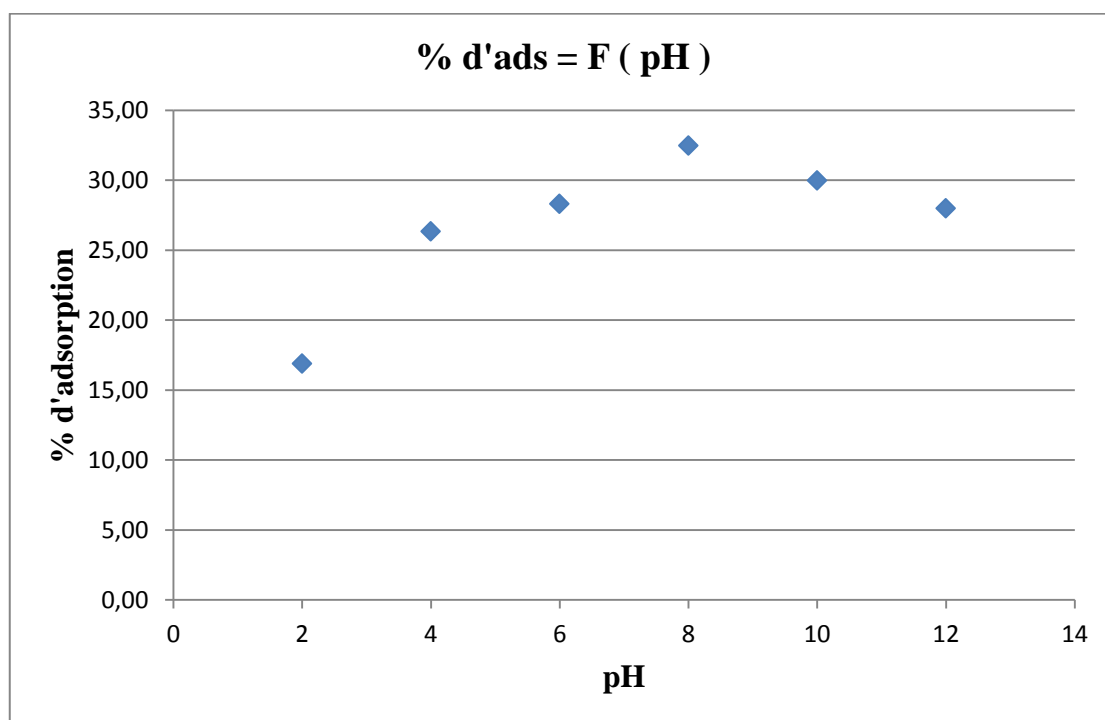
Des résultats obtenus, on trace le graphe du pourcentage d'adsorption en fonction de la variation du pH.

**Figure 11 : adsorption du bore (5mgL-1) sur le charbon actif en fonction du pH.**

**B – Concentration en Bore de 10mg/l****Tableau 6 : Adsorption du bore (10mgL-1) sur charbon actif à pH variable.**

<b>pH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>% d'adsorption</b>	16,88	26,33	28,29	32,47	29,98	27,99

Des résultats obtenus, on trace le graphe du pourcentage d'adsorption en fonction de la variation du pH.

**Figure 12 : adsorption du bore (10mgL-1) sur le charbon actif en fonction du pH.**

### ***Discussion des résultats concernant l'effet de la variation du pH***

Le pH de la solution est un paramètre primordial intervenant sur la qualité de l'adsorption. Comme le montre la figure 23 et 24, la quantité de bore adsorbé est d'autant plus importante que le pH est élevé. Toutefois, au-delà d'un pH = 8, le pourcentage d'adsorption diminue quelque soit la concentration initiale en bore.

En conséquence, nous avons pu montrer que l'efficacité d'adsorption du charbon actif est effectivement liée au pH du milieu et que le pH optimal qui permet d'obtenir un pourcentage d'adsorption élevé est entre 8 et 9.

#### ***IV.2.4. Influence de la concentration initiale en bore ( $C_0$ )***

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

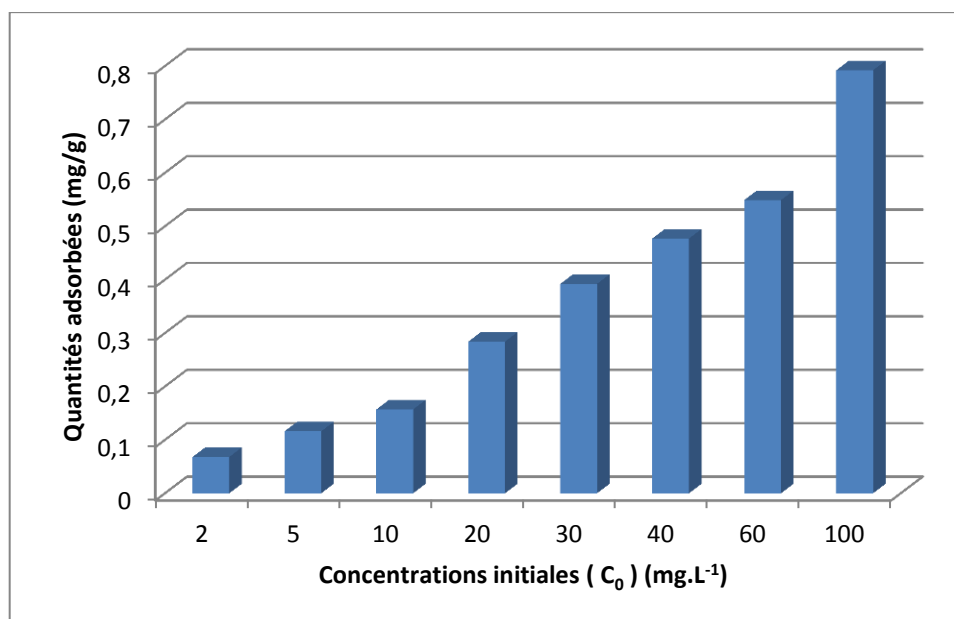
- Temps de contact : 120 mn.
- Masse du support dans la solution : 10g.
- pH non fixé (d'équilibre).
- Température ambiante.
- volume de la solution 500 mL.
- Vitesse d'agitation : 100 Tr /mn

Il en ressort les résultats reportés dans le tableau 7 :

**Tableau 7 : Adsorption du bore sur le charbon actif en fonction de la concentration initial (  $C_0$  )**

CONCENTRATION INITIALE EN BORE ( $\text{mgL}^{-1}$ )	QUANTITE ADSORBEE ( $\text{mg/g}$ )
2	0,068
5	0,116
10	0,157
20	0,284
30	0,392
40	0,477
60	0,549
100	0,792

La quantité adsorbée est proportionnelle à l'augmentation de la concentration initiale en bore



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

#### IV.2.4.1. Linéarisation des isothermes

Nous avons procédé la linéarisation des isothermes

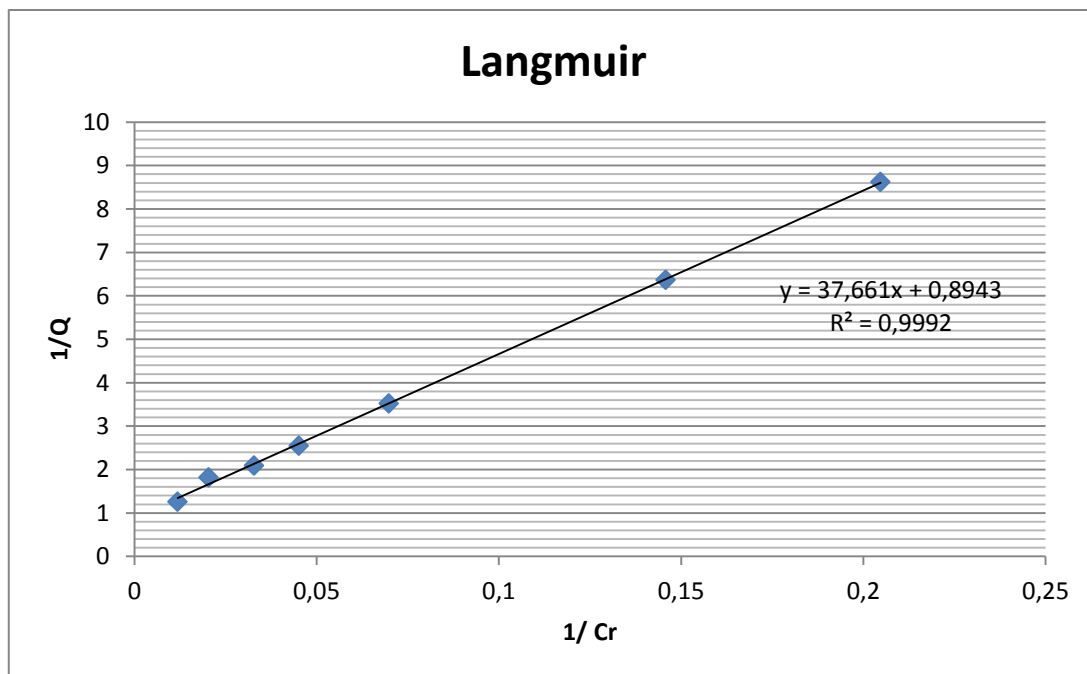


Figure 14 : Linéarisation de LANGMUIR.

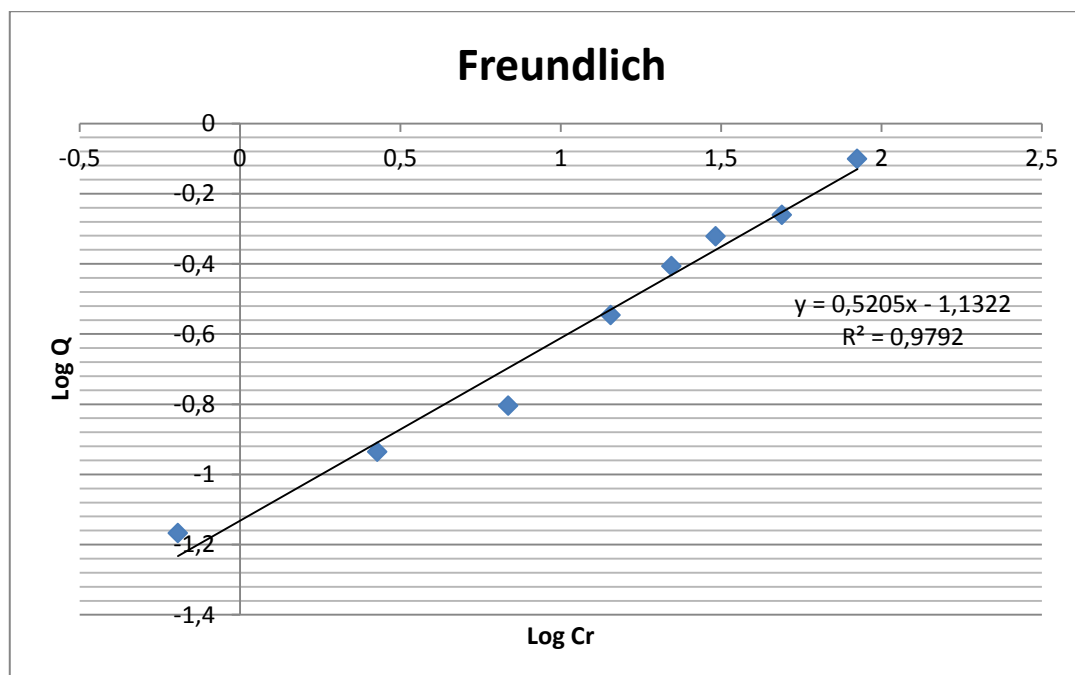
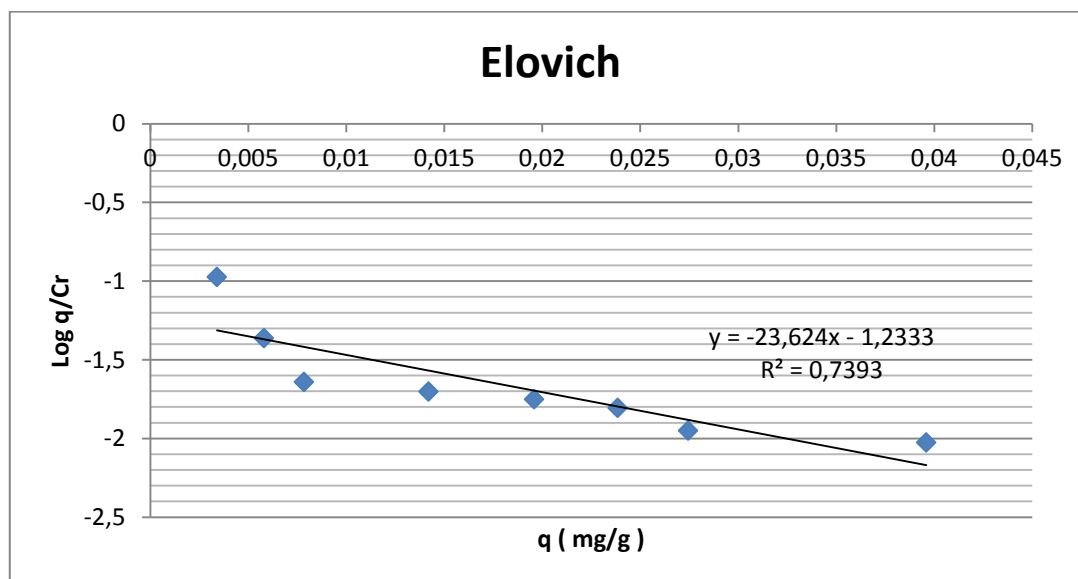


Figure 15 : Linéarisation de FREUNDLICH.



**Figure 16 : Linéarisation d'ELOVICH.**

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

**Tableau 8 : Coefficients de régression R obtenus pour les linéarisations de Langmuir, Freundlich et Elovich**

Isothermes	Langmuir	Freundlich	Elovich
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9992	0,9792	0,7393

La meilleure régression pour le charbon actif est obtenu avec la linéarisation de Freundlich. Nous avons donc affaire à une adsorption de type multicouche. En effet, fréquemment, l'adsorption sur une surface est suivie par des interactions additionnelles. Par exemple, une association bidimensionnelle liée à une première adsorption monocouche, ou une répulsion au sein de la couche adsorbée provoquée par la charge des espèces adsorbées qui ne sont pas pris en compte dans le modèle.

# **Conclusion**

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

La toxicité du bore, même aux faibles doses a entraîné dans de nombreux pays la mise en place de réglementations strictes en ce qui concerne l'eau de boisson et même les eaux d'irrigation.

Due à ces mesures, de nouveaux moyens de traitements, facilement applicables et transposables sur le terrain doivent être développés. Ces méthodes d'élimination doivent tenir compte de la spéciation du bore et de la composition en ions majeurs des systèmes étudiés.

L'objet de la présente étude est relatif à l'adsorption du bore sur le charbon actif. Les performances de ce support ont été étudiées. L'influence de différents paramètres opératoires a permis de conclure quant au comportement de ce matériau :

- La cinétique d'adsorption est relativement rapide, puisque le temps d'équilibre de fixation a été fixé à 120 mn.
- La quantité de bore adsorbé est proportionnelle à l'augmentation de la quantité de charbon actif, due à l'augmentation du nombre de sites actifs.
- Le pH optimal de fixation du bore sur charbon actif a été déterminé, il s'agit du pH égalant à 8 ce qui est en accord avec la littérature.
- L'isotherme d'adsorption du bore sur le charbon actif est du type de Freundlich; cela laisse préjuger à une adsorption multicouche. La formation de complexes de sphère externe est privilégiée.

En outre, notre travail a permis de consolider des résultats déjà existants et de mettre en place une base solide pour d'éventuelles nouvelles recherches.

Enfin, cette étude ouvre la voie à des perspectives tels que :

- Des essais d'adsorption sur des effluents réels contenant du bore.
- Suivre cette étude par des analyses spectrométrie infrarouge des supports utilisés.



# Références

[1] : **HYUNG H., KIM J.H., (2006).** Une étude sur le mécanisme de rejet de bore par l'eau de mer inverse membranes d'osmose, *Journal of Membrane Science*, p. 269-278.

[2] : **LENNTECH (2010).** Site web : <http://www.lenntech.fr/index.htm> consulté le 07 mai 2010.

[3] : **V.MORGAN (1980).** De la chimie du bore, in: Mellor W. (Ed.) Supplément au complet Mellor *Traité de chimie inorganique et théorique*, Longman, New York.

[4] : **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.

[5] : **M. S. Celik, M. Hancer, J. D. Miller,** *Journal of colloid and interface science*, (2002), 256, 121.

[6] : **I. M. Kolthoff, P. J. Elving,** "*Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds*", Part II, John Willey & Sons, New York, (1978), vol.10.

[7] : **C. Neal, K. K. Fox, M. L. Harrow, M. Neal,** *The science of the total environment*, (1998), 210,41.

[8] : **A. J. Wyness, R. H. Parkman, C. Neal,** *The science of the total environment*, (2003), 314,255.

[9] : "*Boron Mineral Commodity Summaries 1994*", Bureau of Mines, U. S. Department of interior, Washington, DC, (1994).

[10] : **P.W. Harben,** "*Borates: the industrial Minerals Handybook*", 2nd ed., Metal Bulletin PLC,London, (1995).

[11] : **M. Col, C. Col,** *Food and chemical toxicology*, (2003), 41, 1417.

[12] : **W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville,** "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Fifth ed., (1985), Vol. A4.

[13] : **H. Wahl,** "*Eléments de Chimie Minérale*", Masson et Cie éditeurs. Paris, (1973).

[14] : **G. R. Bradford;** *Boron: "Diagnostic criteria for plants and soils"*. H. D. Chapman (dir, depubl.). "*Division of Agricultural Science*", University of California, (1966), 20. 33.

- [15] : U. C. Gupta, Y. W. Jame, C. A. Campbell, A. J. Leyshon and W. Nicholaichuk, *J. Soil Sci.*,(1985), 65, 381.
- [16] : A. Waggott, *Water Res.*, (1969), 3 , 749.
- [17] : W. W. Choi and K.Y. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, (1979), 13, 189.
- [18] : VOGEL'S, "*Textbook of Quantitative Chemical Analysis*", Edition, John Wiley & Sons, Inc.,New York, Fifth ed., (1991).
- [19] : C. S. Scofield and L.V. Wilcox, "*boron in irrigation water* ", Tech. Bull. No. 264, US Department of Agriculture, (1931).
- [20] : D. Adriano, A. page, *J. Enviro. Qual.*, (1980), 9, 333.
- [21] : R. Hebblethwaite, P. Emberson, *Landscape Des.*, (1993), 10, 31.
- [22] : Anonyme, *J. Am. Coll. Toxicol.*, (1983), 2, 87.
- [23] : N. Nadav, *Desalination*, (1999), 124, 131.
- [24] : E. Siegel, S. Wason, *Pediatr. Clin. North. Am.*, (1986), 33, 363.
- [25] : R. L. Dixon., I. P. Lee and R. J. Sherins, *Environ. Health Perspect*, (1976), 13, 59.
- [26] : W. H. Benson, W. J. Berge , H. W. Dorough, *Environ. Toxicol. Chem.*, (1984), 3, 209.
- [27] : E. I. Hamitlon, M. J. Minski, J. J. Cleary, *The science of the total environment*,(1972), 1, 341.
- [28] : "*Weed Science Society of America*". Herbicide handbook, 5e edition. Champaign, (1983).
- [29] : E. J. Underwood, "*Trace elements in human and animal nutrition*". Academic Press, New York, (1977).
- [30] : 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.
- [31] : WHO, *Guidelines for drinking water quality*, 3rd ed, vol. 2, Geneva, (1998).
- [32] : M. del Mar de la Fuente Garcia-Soto, Eugenio Muñoz Camacho, *Separation and Purification Technology*, (2006), 48, 36–44.
- [33] : <http://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich2.htm> (2010) .

- [34] : **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.
- [35] : **Sabine Goldberg**, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2005), 285, 509–517.
- [36] : Memotec N°2 l'élimination du bore dans l'eau destinée à la consommation humaine **2004**.
- [37] : **DEGREMONT, (2001)**. Mémento technique de l'eau. Spy-CD Version 3.43, 2 August 2001. Paris, 1459 p.
- [38] : **HOLT P.K., BARTON G.W., MITCHELL C.A., (2005)**. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere*, vol. 59, p. 355–367.
- [39] : **LABANOWSKI J., (2004)**. Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat Université de Limoge.
- [40] : **FARSHID P.S., BABAK B., MOHAMMAD R.M., (2005)**. Hydrodynamics and oxygen transfer behavior of water in diesel microemulsions in a draft tube airlift bioreactor, *Chem. Eng. Proc*, vol. 46, p. 334- 342.
- [41] : **MOLLAH M.Y.A., MORKOVSKY P., GOMS J. A.G., KESMEZ M., PARGA J., DAVID L., (2004)**. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 114, p. 199-210.
- [42] : **DANESHVAR N., KHATAEE A.R., DJAFARZADEH N., (2006)**. The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, p. 1788-1795.
- [43] : **W. W. Choi and K.Y. Chen, Environ. Sci. Technol., (1979)**, 13, 189.
- [44] : **Simonot-Grnge M ,H.,et Carrot,Langmur, B 17 (2001)** 8188.
- [45] : **Mahramanlioğlu, M. Kızılcıklı I .and Biçer, I.O (2002)**, *J. Flour. Chem.*, (2002), 115 (1), 41– 47.
- [46] : **Singh ,T.S and Pant, K.K (2004): 82 Sep. Purif. Technol. (2004)**, 36, 139–147
- [47] : **Desjardins, R (1988)**, "*Le traitement des eaux*", 2eme édition , Edition de l'école polytechnique de montréal, (1988).
- [48] : **Elena Fernandez Ibañez(2002)**, Thèse de doctorat, Granada, (2002).
- [49] : **Waggott, A(1969)**, An investigation of the potential problem of increasing boron concentration in rivers and water courses. *Water Res.*, 3: 749 (1969).

[50] : **Bansal,R .C.Donnet, JB,et stoecki, F (1988)**, "*Activecarbon* ",Marcel Dekker,NewYork,chapitreI,**1988**.

[51] : **Leon y Leon , C.A. Solar, J.M . Calemma, V. et Radovic, L.R (1992)**, *Carbon 30*, (1992), 5, 797- 811.

[52] : **Lopez F.J., Gimenez E., Hernandez F(1993)**, *Analytical study on the determination of boron in environmental water samples*. Journal of Anatical Chemistry, 1993, 962-963

[53] : **Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla(2000)**, *Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances*; Marcel Dekker, Inc.; New Yok, (2000), 27(4), 227-405.

[37] : HOLT P.K., BARTON G.W., MITCHELL C.A., (2005). The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology, *Chemosphere*, vol. 59, p. 355–367.

[38] : LABANOWSKI J., (2004). Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse de Doctorat Université de Limoge.

[39] : FARSHID P.S., BABAK B., MOHAMMAD R.M., (2005). Hydrodynamics and oxygen transfer behavior of water in diesel microemulsions in a draft tube airlift bioreactor, *Chem. Eng. Proc*, vol. 46, p. 334- 342.

[40] : MOLLAH M.Y.A., MORKOVSKY P., GOMS J. A.G., KESMEZ M., PARGA J., DAVID L., (2004). Fundamentals, present and future perspectives of électrocoagulation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 114, p. 199-210.

[41] : MOLLAH M.Y.A., SCHENNACH R., PARGA J.R., COCKE D.L., 2001. Electrocoagulation (EC)—science and applications, *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, p. 29–41.

[42] : DANESHVAR N., KHATAEE A.R., DJAFARZADEH N., (2006). The use of artificial neural networks (ANN) for modelling of decolourization of textile dye solution containing C.I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, p. 1788-1795.

[39]. W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, J. F. Rounsaville.

"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry ", Fifth ed., (1985), Vol. A4=16

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

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



# **ANNEXE**

***PROTOCOLE DE DOSAGE DE BORE UV.Vis***

## Principe

En milieu acide, le bore forme avec l'acide carminique un complexe permettant une mesure par spectrophotométrie.

## Réactifs

- Acide sulfurique (d = 1,83).
- Solution d'acide carminique.  
acide carminique ..... 50 mg  
acide sulfurique (d = 1,83) ..... q.s.p. 1000 mL
- Hydroxyde de sodium N
- Solution étalon de bore à 100 mg/L  
acide borique recristallisé anhydre .....571,9 mg  
eau permutée ..... q.s.p. 1000 mL

Stockée en flacon de verre, cette solution se conserve un mois.

### *Etablissement de la courbe d'étalonnage*

Dans une série de jaugées de préférence en verre, effectuer les dilutions suivantes :

Numéro de fioles	T	I	II	III	IV	V
Solution étalon de bore à 100 mg/L	0	1	2	3	4	5
Eau permutée (mL)	100	99	98	97	96	95
Correspondance en milligrammes de bore par litre	0	1	2	3	4	5

Dans six fioles jaugées de 25 mL à bouchon rodé, refroidies dans un bain glacé introduire 2 mL d'eau permuté et 2 mL des dilutions ci-dessus puis faire écouler lentement dans chacune d'elles 10 mL d'acide sulfurique (d=1,83), en refroidissant. Agiter jusqu'à la fin du dégagement gazeux et revenir à la température ambiante.



Ajouter 10 mL d'acide carminique. Agiter. Attendre 45 minutes. Effectuer les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 585 nm. Tracer la courbe d'étalonnage.

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

**Tableau : Valeurs utilisées pour l'établissement de la courbe d'étalonnage**

<b>Nombre d'étalon</b>	<b>Concentration</b>	<b>Absorbance</b>
1	0	0
2	1	0,01
3	2	0,029
4	3	0,042
5	4	0,059
6	5	0,078

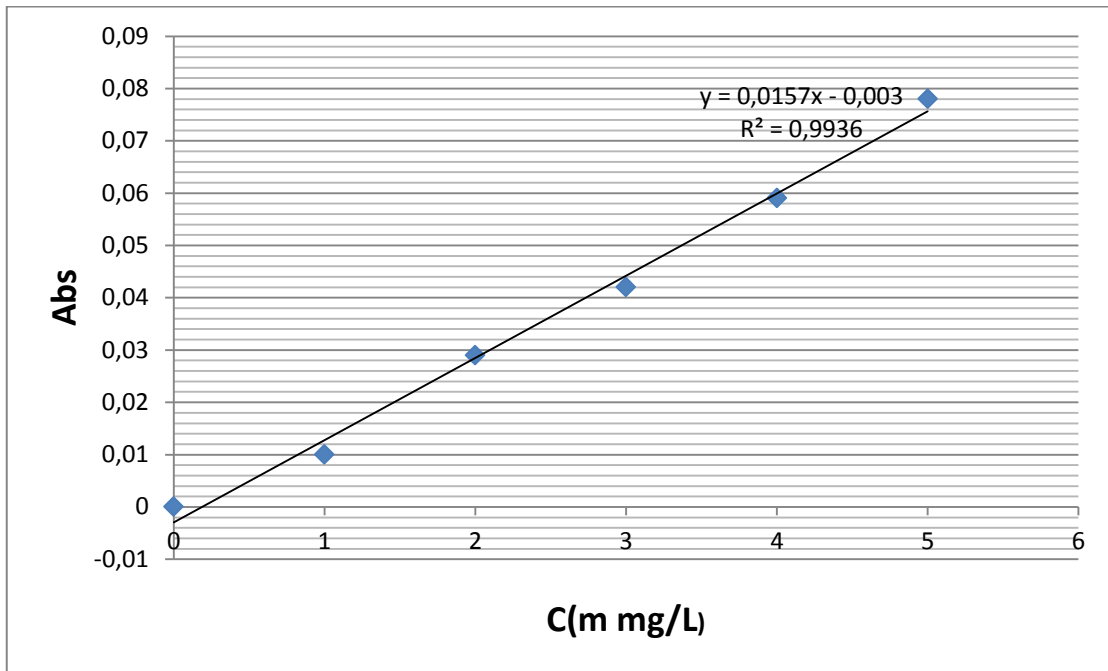
### ***Analyse par spectroscopie UV.Visible***

#### ***Mode opératoire***

Introduire 2 mL d'eau à analyser dans une fiole jaugée de 25 mL et procéder de la même manière que pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

#### ***Expression des résultats***

Pour une prise d'essai de 2 mL, la courbe donne directement la teneur en bore exprimée en mg/L.



**Figure : Courbe d'étalonnage**

## الملخص

يعتبر البور من المواد التي تدخل في تغذية النبات، الحيوان و الإنسان لكن تواجده بكميات معتبرة يجعله سام. و نظرا لتواجده في المياه، الكثير من الدول وضعت قوانين خاصة فيما يتعلق بالمياه الصالحة للشرب أو المستعملة في المجال الزراعي " الري ". استعملت عدة طرق لمعالجة المياه الملوثة بالبور في العديد من مناطق العالم، غير أن هذه الطرق غالبا ما تكون ذات مردود غير كاف أو باهضة الثمن. قمنا باختبار امتزاز البور في محلول مائي على الفحم المنشط، التجارب بينت أن بعد 120 دقيقة من زمن التلامس نصل إلى حالة التوازن حيث تتحكم في كمية البور المتمتزة عدة عوامل هي زمن التلامس، كمية المد مص ، pH الوسط و التركيز الابتدائي للبور في المحلول . امتزاز البور يعطي مردودية أحسن عند  $pH = 8$  بالنسبة للمحلولين 5مغ/ل و 10 مغ/ل حيث تصل نسبة الامتزاز بعد 120 دقيقة من زمن التلامس إلى 45 % و 32 % على الترتيب. بتطبيق متساوي الحرارة للامتزاز ما بين التراكيز الابتدائية 2مغ/ل و 100 مغ/ل تبين أن امتزاز البور على الفحم المنشط يتبع قانون فراندليش. بما ان قدرة الامتزاز للفحم المنشط تقدر بكميات معتبرة ، هذا العمل يبين انه يمكن اعتبار الفحم المنشط من المدمصات التي تستعمل في معالجة المياه الطبيعية التي تكون فيها نسبة البور مرتفعة. **الكلمات المفتاحية** : البور، الامتزاز، الفحم المنشط.

## RESUME

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

Dans cette étude, un charbon actif a été testé comme matériau d'adsorption du bore en solution aqueuse [ $H_3BO_3$  ou /et  $B(OH)_4$ ]. Les résultats montrent que, dans les essais d'adsorption, en une 2 heures de temps l'état d'équilibre est quasiment atteint. Le taux de rétention de bore a été trouvé dépendant de la quantité d'adsorbant, du pH, du temps du contact et de la concentration initiale en bore de la solution mère. Au regard de nos conditions opératoires, le pH optimal d'adsorption du bore est  $pH=8$  pour les deux solutions ( $5\text{ mgL}^{-1}$ ) et ( $10\text{ mgL}^{-1}$ ). A ces conditions expérimentales et pour un temps de contact de 120 mn les pourcentages d'adsorption du bore sont de 45% et de 32% respectivement.

Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales en bore variant de  $2\text{ mgL}^{-1}$  à  $100\text{ mgL}^{-1}$ . La linéarisation de l'isotherme de Freundlich atteste de la formation de complexes de sphère externe pour le support. La capacité d'adsorption du charbon actif étant importante, ce travail montre que ce matériau pourrait être utilisé comme adsorbant dans le traitement des eaux naturelles chargées en bore ou participer à une des étapes du processus de traitement.

**Mots clés** : Bore, Adsorption, Charbon actif.

## Abstract

Boron is a micronutrient for plants, animals and human beings but à doses high, it becomes toxic. Many countries have implemented strict regulations regarding drinking water and even for irrigation water. Several methods of treating water contaminated with boron have been applied around the world. These methods are often unsatisfactory performance and / or cost. In this study, an activated carbon was tested as adsorption material boron in aqueous solution [ $H_3BO_3$  and / or  $B(OH)_4$ ]. The results show that

in the adsorption tests, into a 2-hour time the equilibrium is almost reached. The retention rate of boron has been found depending on the amount of adsorbent, pH, contact time and the initial concentration of boron in the forming solution. Under our operating conditions, the optimum pH of boron adsorption is  $pH = 8$  for both solutions ( $5\text{ mg l}^{-1}$ ) and ( $10\text{ mgL}^{-1}$ ). In these experimental conditions and for a contact time of 120 min the percentage of boron adsorption are 45% and 32% respectively.

The adsorption isotherms were determined for initial boron concentrations ranging from  $2\text{ mg l}^{-1}$  and  $100\text{ mgL}^{-1}$ . The linearization of the Freundlich isotherm confirms the formation of outer-sphere complexes for support. The activated carbon adsorption capacity is important, this work shows that this material could be used as adsorbent in the treatment of natural water containing boron or participate in the steps of the process.

**Keywords**: Boron adsorption, activated carbon.