

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE de l'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR et de la RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE des FRERES MENTOURI
FACULTE des SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT de CHIMIE**

N° d'ordre: 46/D3C/2019

Série: 07/CH/2019

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de:

DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)
En Chimie Analytique et Environnement

Option : Traitement des Eaux

**Elimination de micropolluants en solution aqueuse
par adsorption sur des supports bruts et modifiés**

Par

BOULHOUCHE Besma

JURY :

Pr. B. KEBABI	Université des Frères Mentouri	Président
Pr. A. MENNOUR	Université des Frères Mentouri	Rapporteur
Pr. M. CHIKHI	Université Constantine III	Examineur
Pr. A. BOULKAMH	Université des Frères Mentouri	Examineur

Soutenance : 13 Juin 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Pollution et Traitement des Eaux (LPTE) de l'Université des Frères Mentouri de Constantine sous la direction de Monsieur le Professeur Ammar MENNOUR.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon encadreur qui a suivi et dirigé ce travail durant ces années. Je le remercie tout particulièrement pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet, pour la confiance qu'il m'a accordé, pour les conseils avisés qu'il a su me prodiguer tout au long de ce travail ainsi que pour sa patience et sa compréhension.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon enseignant Professeur Brahim KEBBABI pour ses encouragements et d'avoir bien voulu examiner ce travail et présider le jury.

Je suis très honorée de la présence à ce jury de Monsieur le Professeur Mustapha CHIKHI de l'Université Constantine 3. Je lui adresse mes remerciements pour avoir bien voulu accepter de juger ce mémoire et d'en être l'examineur.

Toute ma gratitude et mes remerciements au Professeur Abdelaziz BOULKAMH d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je n'oublie pas de remercier M^{me} Boukhalfa pour ses conseils, ses encouragements et tous mes enseignants le long de mes études.

Mes remerciements vont également à tous les membres du laboratoire B3 : Moufida, Souad, Loubna, Lamia, Imène, Sara, Amina, khadidja, Wissem, Mounia et Radja.

Enfin, à toutes les personnes qui nous ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui nous ont écouté, soutenu et remonté le moral,

merci...

Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents, mon
guide dans ma vie, le symbole de tendresse
ma chère mère et le généreux père*

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari Abbas

*A mes chers et adorables fils
Badreddine et Youcef*

*A mes frères et soeurs, ainsi que leurs petites
familles*

*A ma belle famille, père, mère, frères et sœurs
A toute mes amies et mes collègues le long de mes
études*

Je dédie cette modeste thèse

ABSTRACT

This research was aimed to further evaluate the potential of biosorption technique by exploiting locally available biosorbents undergoing minimum pretreatment steps. The toxic metal of interest for biosorption in this work is boron and biosorbents selected were wool and date pits powder as an agro-waste. Characteristics of the adsorbent were established using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area. Batch adsorption experiments were performed to assess performances and process mechanisms.

For DPP, with increasing pH, the adsorption efficiency progressively increases, becomes optimal in the pH zone 6 to 9 and then drastically decreases. The adsorption equilibrium was attained after 90 minutes and the experimental data were well described by Dubinin–Radushkevich and Tempkin adsorption isotherms. The boron adsorption process followed Elovich and pseudo-second order kinetic models and appeared to be controlled by both intraparticle diffusion and liquid film mass transfer. FTIR spectroscopy evidenced that hydroxyl groups are the primary active sites involved in binding of boron species. The kinetic and equilibrium studies show that DPP has considerable potential for the removal of boron from aqueous solution. This agricultural byproduct may be an eco-friendly material and cost effective alternative to more costly chemical sorbents.

For wool, batch sorption studies revealed that pseudo-second order and Langmuir isotherm models were suitable to describe the metals sorption kinetics and equilibrium, respectively. Process optimization helped to evaluate the simultaneous effects of pH, initial metal concentration, biomass dose and temperature. Characterization of metal-biomass interactions responsible for biosorption was studied employing FT-IR. The results suggested the involvement of electrostatic interactions, ion exchange and a weak surface binding in adsorption of boron by the selected biosorbent.

Research conducted in this thesis can be of value to industries searching for efficient, simple, and green alternative metal treatment methods to meet the regulatory limits for the boron discharges at a lower cost.

Keywords: Boron; Biosorption; wool; date pits; Sorption kinetics.

RÉSUMÉ

Cette recherche vise à évaluer plus avant le potentiel de la technique de biosorption en exploitant les biosorbants disponibles localement et soumis à des étapes de prétraitement minimales. Le métal toxique d'intérêt pour la biosorption dans ce travail est le bore et les biosorbants choisis sont la laine de mouton mérinos et la poudre de datte (DPP) en tant que déchet agricole. Les caractéristiques des adsorbants ont été établies à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de la surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller (BET). Des essais d'adsorption ont été réalisés pour évaluer les performances et les mécanismes du traitement.

Pour la DPP, à mesure que le pH augmente, l'efficacité d'adsorption augmente progressivement pour devenir optimale dans la zone de pH 6 à 9, puis diminue considérablement. L'équilibre d'adsorption est atteint après 90 minutes et les données expérimentales sont bien décrites par les isothermes d'adsorption de Dubinin – Radushkevich et de Tempkin. Le processus d'adsorption du bore suit les modèles cinétiques d'Elovich et de pseudo-second ordre et semble être contrôlé à la fois par la diffusion intraparticulaire et le transfert de masse par film liquide. La spectroscopie FTIR montre que les groupes hydroxyle sont les principaux sites actifs impliqués dans la liaison des espèces de bore. Les études cinétiques et à l'équilibre montrent que la DPP présente un potentiel considérable pour l'élimination du bore d'une solution aqueuse. Ce sous-produit agricole peut constituer un matériau écologique et une alternative économique aux adsorbants chimiques plus coûteux.

Pour la laine, des études de sorption ont révélé que les modèles isothermes de pseudo-second ordre et de Langmuir sont les plus appropriés pour décrire la cinétique d'adsorption du bore et leur équilibre, respectivement. L'optimisation du processus a permis d'évaluer les effets simultanés du pH, de la concentration initiale en métal, de la dose de biomasse et de la température. La caractérisation des interactions métal-biomasse responsables de la biosorption a été étudiée par FT-IR. Les résultats suggèrent l'implication d'interactions électrostatiques, d'échange d'ions et d'une faible liaison superficielle dans l'adsorption du bore par le biosorbant sélectionné.

Les recherches menées dans le cadre de cette thèse peuvent être utiles aux industries qui recherchent des méthodes de traitement des métaux alternatives efficaces, simples et écologiques pour respecter les limites réglementaires pour les rejets de bore à moindre coût.

Mots clés : Bore; Biosorption; Laine; Noyaux de dattes; Cinétique d'adsorption.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى زيادة تقييم إمكانات تقنية الإدمصاص الحيوي من خلال استغلال المواد البيولوجية المتاحة محليًا وتعريضها لخطوات المعالجة البسيطة. المعدن السام المهم للإدمصاص الحيوي في هذا العمل هو البور والمادة المازة الحيوية المختارة هي صوف الأغنام ميرينوس ومسحوق نواة التمر كنفائيات زراعية.

تم تحديد خصائص الممتزات عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) وعن طريق السطح الخاص برونور - إيميت - تايلر (Brunauer-Emmett-Teller) (BET). تم إجراء تجارب الامتزاز لتقييم فعالية وآليات المعالجة. بالنسبة إلى DPP ، كلما زاد pH تزداد كفاءة الإدمصاص تدريجياً لتصبح الأمثل في مجال pH بين 6-9 ثم تنخفض بدرجة كبيرة. تم الوصول إلى توازن الامتزاز بعد 90 دقيقة. تم وصف البيانات التجريبية بشكل جيد عن طريق نموذجي الامتزاز دوبينين رادوشكيفيتش (Dubinin - Radushkevich) و تيمبكين (Tempkin). تتبع عملية امتزاز البور النماذج الحركية لايلوفيتش (Elovich) ولشبه الدرجة الثانية (Pseudo-second ordre) ويبدو أنها خاضعة لكل من الانتشار داخل الجسيمات ونقل الكتلة بالفيلم السائل. أظهر التحليل الطيفي لـ FTIR أن مجموعات الهيدروكسيل الخاصة بـ DPP هي المواقع الرئيسية النشطة المشاركة في ربط جزيئات البور. تظهر دراسات الحركة والتوازن أن DPP لديه إمكانات كبيرة لإزالة البور من المحلول المائي. قد يكون هذا المنتج الثانوي الزراعي مادة صديقة للبيئة وبدلاً اقتصادياً للمواد الكيميائية المازة الأكثر تكلفة. بالنسبة إلى الصوف ، أظهرت دراسات الإدمصاص أن نماذج شبه الدرجة الثانية ولانجمير هي الأنسب لوصف حركية امتزاز البور وتوازنه على التوالي. التقييم الأمثل للعملية مكثنا من التعرف على التأثيرات المترابطة لـ pH ، التركيز الأولي للمعدن ، جرعة الكتلة الحيوية ، ودرجة الحرارة. تم وصف التفاعلات بين الكتلة الحيوية والمعدن المسؤولين عن عملية الإدمصاص الحيوي باستخدام تقنية FT-IR. أشارت النتائج إلى وجود تفاعلات إلكتروستاتيكية ، وتبادل الأيونات وكذلك وجود رابطة سطحية ضعيفة أثناء امتزاز البور بواسطة المادة المازة الحيوية المختارة. قد يكون البحث الذي تم إجراؤه في إطار هذه الرسالة مفيداً للمصانع التي تبحث عن معالجة المعادن بطرق فعالة وبسيطة وصديقة للبيئة من أجل احترام الحدود التنظيمية لإصدارات البور وبتكلفة منخفضة.

الكلمات المفتاحية: البور، الامتزاز، صوف، نوى التمر ، حركية الامتزاز.

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. BORE	3
1.1. Aspects généraux.....	3
1.2. Identité, état naturel et méthodes d'analyse	5
1.3. Production, usages et sources d'exposition	6
1.4. Technologies d'élimination du bore de ses solutions aqueuses.....	11
1.5. Effets sur l'Homme et les animaux de laboratoire	13
1.6. Effets sur les êtres vivants dans leur milieu naturel.....	13
1.7. Recommandations.....	15
2. L'ADSORPTION SUR DES SUPPORTS BIOLOGIQUES	17
2.1. Introduction.....	17
2.2. Les biosorbants.....	18
2.3. Biosorption du bore.....	19
2.4. Approches Expérimentales.....	20
2.4.1. Les isothermes d'adsorption	20
➤ Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
❖ Modèle de Langmuir (1915).....	20
❖ Modèle de Freundlich (1906).....	21
❖ Modèle de Tempkin (1998).....	21
2.4.2. Cinétique d'adsorption.....	22
➤ Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	22
❖ Modèle de Lagergren (pseudo 1 ^{er} ordre).....	22
❖ Modèle de Blanchard (pseudo 2 ^{ème} ordre).....	23
❖ Modèle d'Elovich (1962).....	23
✓ Validation des isothermes d'adsorption.....	23

CHAPITRE 2 : METHODES ET MATERIELS

2.1. INTRODUCTION	25
2.2. MATÉRIELS UTILISÉS	25
2.2.1. Les solutions	25
2.2.2. Réactifs utilisés	25
• La solution mère de bore 100 mgL ⁻¹	25
• La solution d'azométhine-H.....	26
• La solution tampon de pH 5,2.....	26
• Les solutions étalons de bore.....	26
2.3. MÉTHODES D'ANALYSE	27
2.3.1. Les essais d'adsorption	27
➤ Protocole opératoire.....	27
2.3.2. Techniques de dosage du bore	28
❖ Méthode spectrométrique à l'azométhine-H.....	28
2.3.3. Méthodes instrumentales d'analyse	29
2.3.3.1. Mesure du pH	29
2.3.3.2. La spectrophotométrie	30
A. La spectrophotométrie d'absorption UV- Visible.....	30
▪ Principe	31
B. L'analyse structurale par spectroscopie FTIR.....	32
▪ Principe	33

CHAPITRE 3: ADSORPTION DU BORE SUR LA POUDRE DE NOYAUX DES DATTES

3.1. INTRODUCTION	34
3.1.1. Le palmier dattier	34
3.1.2. La datte	35
3.1.3. Utilisations des dattes	36

3.1.4. Les noyaux de dattes.....	37
3.1.5. Composition physico-chimique du noyau de dattes.....	38
3.2. MÉTHODES ET MATÉRIELS.....	38
3.2.1. Noyaux de dattes.....	38
3.2.2. Essais d'adsorption et étude cinétique.....	40
3.2.3. Caractérisation de la poudre de datte.....	40
1) Infrarouge à transformée de Fourier.....	40
2) Surface spécifique.....	41
3) Point zéro de charge pHzpc.....	41
3.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	41
3.3.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bore.....	41
3.3.2. Effet de la température sur la capacité d'adsorption.....	45
3.3.3. Isothermes d'adsorption.....	46
3.3.4. Étude cinétique du processus d'élimination du bore.....	49
3.3.5. Spectroscopie FTIR.....	54

CHAPITRE 4: ADSORPTION DU BORE SUR LA LAINE DE MOUTON

4.1. GÉNÉRALITÉS.....	58
4.1.1. Structure chimique de la laine.....	59
4.1.2. Structure physique de la laine.....	62
• Cuticule.....	63
• Le cortex.....	63
• Médulla.....	63
4.1.3. Utilisation de la laine comme matériau adsorbant.....	66
4.2. MÉTHODES ET MATÉRIELS.....	66
4.2.1. La laine.....	66
4.2.1.1. Le lavage.....	66
4.2.1.2. Carbonisation et séchage.....	67
4.2.2. Méthodes.....	67
4.2.3. Caractérisation par FTIR.....	67
4.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	69
4.3.1. Effet du pH.....	69

4.3.2. Effet du temps de contact.....	70
4.3.3. Isothermes d'adsorption.....	71
4.3.3.1. Effet de la température.....	71
4.3.3.2. Isothermes d'adsorption.....	72
4.3.4. Cinétique d'adsorption.....	75
➤ Equation de pseudo-premier ordre.....	76
➤ Equation de pseudo-deuxième ordre.....	76
➤ Equation d'Elovich.....	78
4.4. CONCLUSION.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	82
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	84

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Structure icosaédrique du Bore

Figure 1.2: Spéciation du bore dans les eaux

Figure 1.3: Principales utilisations des composés de bore

Figure 2.1: Structure de l'azométhane –H

Figure 2.2: Structures des complexes possibles d'acide borique avec l'azométhane –H

Figure 2.3: Spectrophotomètre UV. Visible SHIMADZU 1650 PC

Figure 2.4: Spectrophotomètre Infrarouge TENSOR27

Figure 3.1: Culture et variétés de palmiers dattiers dans le monde

Figure 3.2: Dattes. Les fruits et les noyaux

Figure 3.3: Dattes et noyau du palmier dattier

Figure 3.4: Effet du pH sur l'élimination du bore à la température ambiante (22 ± 1 ° C)

Figure 3.5: Fixation par liaisons hydrogènes des $B(OH)_4^-$ sur la DPP à $pH_{zpc} \leq pH \leq pK_a$

Figure 3.6: Fixation de $B(OH)_3$ sur la DPP. Interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle à $pH < pH_{zpc}$

Figure 3.7: Isothermes d'adsorption du bore sur la DPP à des températures de 285, 295 et 305 K

Figure 3.8: Linéarisations des isothermes de l'adsorption du bore

Figure 3.9: Effet de la concentration initiale en bore et du temps de contact sur l'élimination du bore à l'aide de DPP

Figure 3.10: Linéarisations des équations des modèles cinétiques

Figure 3.11: Spectres FTIR combinés de la DPP avant et après l'adsorption du bore à différents niveaux de concentrations initiales C_0 de Bore

Figure 4.1: Structure générale d'un acide aminé

Figure 4.2: Formation de polypeptide par addition d'acides aminés

Figure 4.3: Liaisons dans la laine

Figure 4.4: Propriétés amphotères de la laine

Figure 4.5: Structure schématisée d'une fibre de laine

Figure 4.6: SEM d'une fibre de laine

Figure 4.7: Schéma d'une fibre de laine montrant la cuticule et le cortex

Figure 4.8: Spectre IR de la laine

FIGURE 4.9: Effet du temps de contact

FIGURE 4.10: Isothermes d'adsorption. Effet de la température

FIGURE 4.11: Linéarisation de Langmuir

FIGURE 4.12: Linéarisation de Freundlich

FIGURE 4.13: Linéarisation de Tempkin

FIGURE 4.14: Linéarisations du pseudo 1^{er} Ordre

FIGURE 4.15: Linéarisations du pseudo 2^{ème} Ordre

FIGURE 4.16: Linéarisations d'Elovich

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Production mondiale et réserves de bore B_2O_3

Tableau 1.2: Limites de tolérance au bore pour quelques produits agricoles

Tableau 1.3: Principaux avantages et inconvénients des technologies utilisés dans l'élimination des métaux

Tableau 3.1: Production de la datte dans le monde

Tableau 3.2: Composition chimique du noyau de dattes

Tableau 3.3: Paramètres des différents modèles d'isothermes obtenus à 285K, 295K et 305K

Table 3.4: Paramètres obtenus des différents modèles cinétiques: pseudo 1^{er} ordre, pseudo 2^{ème} ordre, Elovich, la diffusion intraparticulaire et la diffusion dans le film liquide

Tableau 3.5: Bandes d'absorption IR de la DPP

Tableau 4.1: Composants de la laine

Tableau 4.2: Composants de la kératine

Tableau 4.3: Attribution des bandes FTIR de la laine

Tableau 4.4: Paramètres des linéarisations

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et au devenir de l'être vivant. Certaines sources naturelles sont à l'origine de rejets de bore dans l'environnement comme les océans, la vapeur géothermique et l'action des agents climatiques sur les roches sédimentaires riche en argiles. Les activités industrielles libèrent également du bore dans l'environnement et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. La diversification des sources de contamination (secteur agricole ou industriel, pollution urbaine...) et l'augmentation des activités génératrices de pollution augmente donc la pression s'exerçant sur les milieux aquatiques et la qualité générale de l'eau (Schwarzenbach, 2006). L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé les travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. L'utilisation de biomatériaux comme adsorbants tend à se développer en raison du faible coût de leur préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables.

Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine animale ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Les matériaux utilisés peuvent être des restes de productions agricoles utilisés tels quels ; par exemple, des études récentes portent sur l'utilisation de coques de café (Oliveira, 2008), de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile (Ofomaja, 2008; Hameed, 2008), pour fixer des polluants organiques.

Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif (Aksu, 2005), mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation, ainsi que la consommation d'énergie et les rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon. En outre, ces différents matériaux se révèlent efficaces pour adsorber

les cations métalliques polluants (Bailey, 1999) pour lesquels le charbon actif non modifié ne montre pas d'affinité particulière.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective et se propose de tester des matériaux locaux issus de sous produits agricoles, particulièrement les noyaux des dattes et la laine de mouton mérinos, afin d'éliminer le bore par adsorption.

CHAPITRE 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LE BORE

1.1. Aspects généraux

Le bore a été découvert par Joseph-Louis Gay-Lussac et Louis-Jacques Thenard, et indépendamment par Humphry Davy en 1808. Ces chimistes ont isolé cet élément en combinant l'acide borique avec du potassium.

Le bore est un élément chimique de symbole B et de numéro atomique 5 son poids atomique est de 10,81. C'est le seul élément non métallique de sa colonne du tableau périodique. A ce titre, ses propriétés chimiques diffèrent de celles de l'aluminium, du gallium, de l'indium et du thallium. Ainsi, il ne présente pas de chimie ionique en solution aqueuse. Le bore existe dans la nature sous forme d'acide borique (H_3BO_3) ou de borates, principalement du borate de sodium ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), également connu sous le nom de borax. Les borates sont très répandus dans la nature et sont présents dans les océans, les roches sédimentaires, le charbon, les schistes argileux ainsi que dans certains sols. Les composés du bore (arabe بورك - *buraq*, persan *burah* « brillant »), sont connus depuis des milliers d'années. Dans l'Égypte antique, le procédé de momification dépendait du natron, un minerai contenant des borates ainsi que d'autres sels. L'acide borique et les borates de sodium sont considérés comme des composés médicalement importants et ils sont classés aux Etats-Unis dans le *Pharmacopeia-National Formulary* et en Grande Bretagne dans le *British Pharmacopeia*. Ils sont principalement utilisés comme antibactériens et antifongiques, ainsi que comme composants des ciments dentaires. Malgré le fait que le bore existe dans les engrais, où il est décrit comme un constituant essentiel pour la croissance de plantes et de la végétation, la contamination par le bore est une grave menace pour les cultures, parce qu'elles sont très sensibles aux fortes teneurs en bore dans les eaux d'irrigation. Chez les animaux et les humains, les concentrations élevées de bore affectent la fertilité. Bien que les données sur la toxicité pour l'homme soient insuffisantes, une dose tolérable (DT) de bore a été établie sur la base des données pour les animaux.

Le bore a de nombreuses applications telles que la fabrication de verre Pyrex et autres verres thermorésistant, la production de détergents, de savons, de détachants, de laine de verre, de fibre de verre, d'email, de porcelaine, d'herbicides, d'engrais, dans la métallurgie, etc. (Malavé, 2005).

Des études sur des composés à base de borates ont montré que les atomes de bore sont liés généralement à trois ou quatre atomes d'oxygène pour former des groupements $[\text{BO}_3]$ ou $[\text{BO}_4]^-$. La structure la plus simple est le réseau de bore α -rhomboédrique, dont la cellule contient 12 atomes sous forme d'un icosaèdre, qui peut être décrit comme deux pyramides pentagonales séparés par des bases liés par une rotation de 36° (Figure 1.1).

Deux prix Nobel (Lipscomb en 1976 et Brown et Wittig en 1979) ont souligné l'importance des composés du bore pour la théorie de la liaison et pour la chimie organique. La chimie du bore, à l'exception possible de celle du carbone, est la plus intéressante et la plus diverse à cause de la déficience en électrons de plusieurs de ses composés: le bore n'a que trois électrons de valence, qui, lorsqu'il est incorporé dans trois paires de liaison, laissent une orbital p vide dans la couche de valence.

La configuration électronique du bore $[\text{B}] 2s^2 2p^1$ suggère qu'il peut former des composés monovalents. Le bore utilise ses trois électrons de valence pour se combiner avec d'autres éléments et former des composés de type BR_3 avec des liaisons covalentes (dans laquelle R est un groupe hydroxyle, un groupe alcoxy, un groupe aryloxy, un groupe alkyl, un halogène, etc.) (Schubert, 2003).

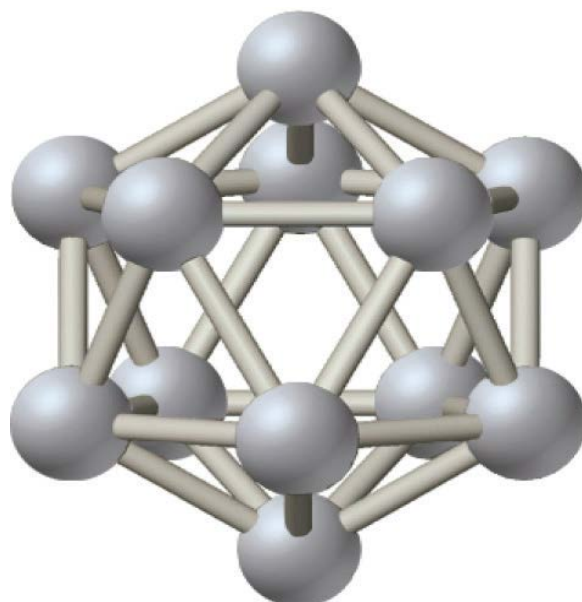


Figure 1.1: Structure icosaédrique du Bore

Selon Malavé (2005), le bore ne se trouve jamais à l'état libre dans la nature. Il est généralement lié à l'oxygène. Il existe principalement comme borates, moins fréquemment

comme acide borique, et encore plus rarement lié à un atome de fluor ionique pour former BF_4^- .

Le caractère électrophile du bore, associé à sa tendance à former facilement et de manière réversible des esters et des anhydrides par condensation des groupements hydroxyles (y compris avec les composés B-OH), justifie sa vaste utilisation dans l'industrie et explique son rôle biologique essentiel.

En solution aqueuse, il se forme un couple acide/base entre l'acide borique et l'ion borate.

Ces deux formes coexistent en équilibre dans un intervalle de pH de 7,0 à 11,5 (Fig. 1.2).

A force ionique nulle, à 25°C, et à pression atmosphérique, le pKa de l'acide borique est égal 9,25.

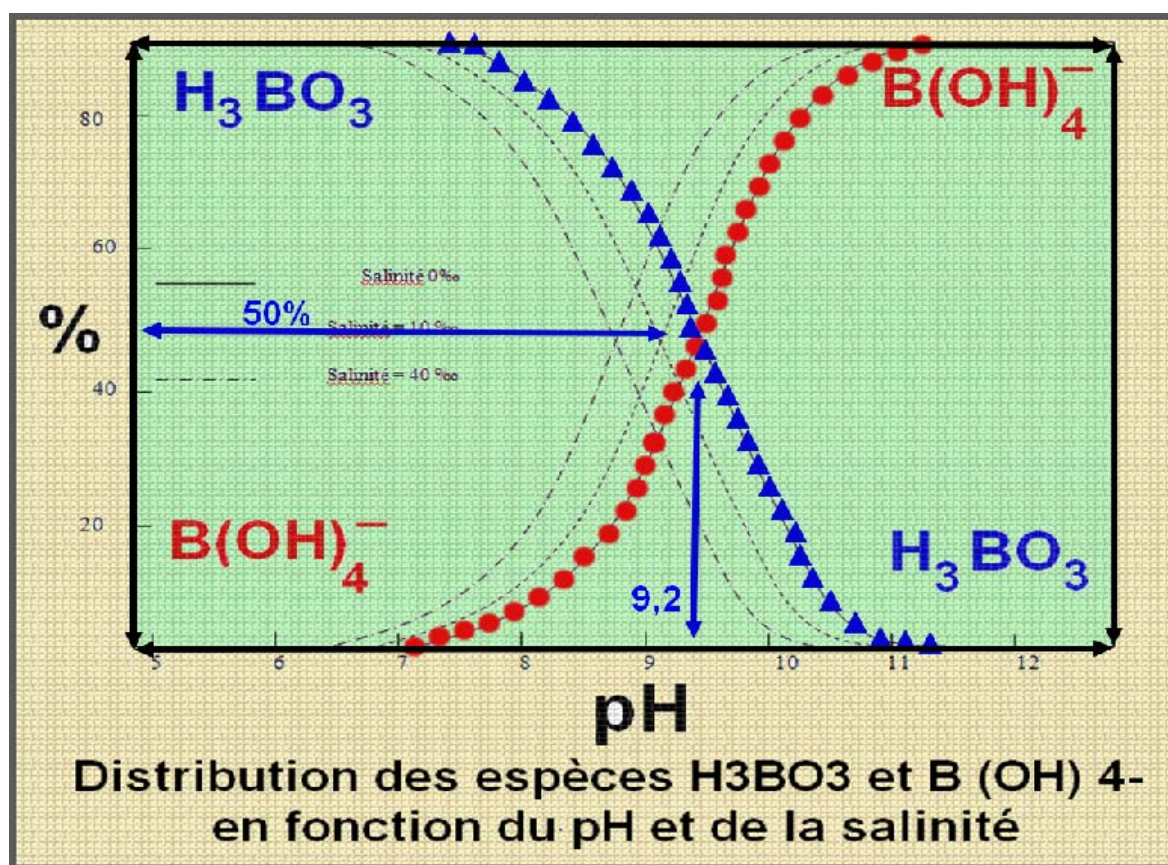


Figure 1.2: Spéciation du bore dans les eaux

1.2. Identité, état naturel et méthodes d'analyse

Le bore est un élément naturel qui se trouve sous la forme de borates dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, les schistes 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 (Argust 1998, Mellor 1980).

Les dérivés boriques les plus importants, qu'il s'agisse de minéraux ou de produits du commerce, sont le borax $\text{Na}_2 [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, le perborate de sodium, l'acide borique, la colemanite $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]$, l'ulexite $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6]$ et la kernite $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aux faibles concentrations et au pH pratiquement neutre qui caractérisent la plupart des liquides biologiques, que la source de bore soit l'acide borique ou un borate, c'est le monomère $\text{B}(\text{OH})_3$ qui est l'espèce prédominante (avec un peu de $\text{B}(\text{OH})_4^-$). Cela tient au fait que l'acide borique est un acide très faible.

L'analyse du bore dans les eaux de boisson et dans celles provenant d'installations de dessalement est d'importance cruciale pour l'évaluation de l'efficacité de l'élimination du bore. Par conséquent, il est nécessaire de disposer de techniques instrumentales et de méthodes analytiques fiables pour la surveillance qualitative et la quantification du bore. Un récent article (Farhat, 2013) passe en revue les techniques instrumentales et les différentes méthodes d'analyse du bore qui comprennent les techniques à base de plasma (inductively coupled plasma - ICP), l'ionisation thermique et la spectrométrie de masse (Positive thermal ionization mass spectrometry - PTIMS et négative thermal ionization mass spectrometry - NTIMS). Cette revue inclut une comparaison des précisions, des niveaux de détection, de la complexité de mise en œuvre, de la préparation des échantillons et des interférences. En dehors de ces méthodes instrumentales performantes mais onéreuses, existent des méthodes colorimétriques beaucoup moins coûteuses et de précision acceptable ; c'est le cas de la méthode dite à l'azométhine-H introduite par Capelle (1964) et utilisée dans cette étude.

La méthode dite à la curcumine est soumise aux interférences des nitrates, des chlorures et des fluorures, mais peut être applicable aux échantillons contenant 0,1-1 mg de bore / litre (Black, 1993).

1.3 Production, usages et sources d'exposition

Les dépôts de borates économiquement exploitables sont rares et se trouvent dans des zones arides de Turquie, des Etats-Unis, du Chili, de Russie, de Chine et du Pérou (Tableau 1.1.). La production mondiale totale de minéraux contenant du bore - principalement de la

colemanite, de l'ulexite, du tincal et de la kernite - a été d'environ 2 750 000 tonnes en 1994. Environ 800 000 tonnes (en équivalents de B_2O_3) de dérivés boriques commerciaux ont été produits à partir des minerais.

Les borates sont, entre autres, principalement utilisés pour fabriquer des produits isolants, des fibres de verre de qualité textile, des agents de blanchiment (perborate de sodium), des verres au borosilicate, des retardateurs de flamme, des engrais et des herbicides (à l'état de traces), des émaux, des vernis pour céramiques, des frites ainsi qu'une myriade d'applications diverses (Figure 1.3).

La pénétration du bore dans l'environnement se fait principalement par l'action des agents météorologiques sur les roches, la volatilisation de l'acide borique présent dans l'eau de mer et l'activité volcanique. L'apport de bore dû aux activités humaines est moindre. Parmi ces dernières sources figurent les brûlis agricoles, l'incinération des déchets, la combustion du bois de feu, la production d'énergie à partir du charbon et du pétrole, l'industrie du verre, les borates et perborates utilisés comme produits industriels et ménagers, l'exploitation des mines de borates et enfin le rejet des effluents et des boues industriels. Il est souvent difficile de chiffrer l'apport de ces sources.

L'émission de borates et d'acide borique dans l'atmosphère se fait sous la forme de particules et de vapeurs par suite de la volatilisation de l'eau de mer, de l'activité volcanique et, dans une moindre mesure, de l'exploitation des mines, de la fabrication de verre et de céramique, de l'usage agricole de certains dérivés et des rejets des centrales thermiques fonctionnant au charbon. Le bore n'est pas très abondant dans l'atmosphère, mais la quantité totale qui s'y trouve à un moment donné n'est pas négligeable du fait du volume énorme de l'atmosphère.

Tableau 1.1: Production mondiale et réserves de bore B₂O₃
(Production exprimée en milliers de tonnes d'oxyde borique)

Principaux producteurs	2007	2008	2009	2010	2011	2012	Reserves
Turquie	2130	2000	1300	2000	2500	2500	60 000
USA	M	M	M	M	M	M	40 000
Bolivie	50	56	83	97	135	140	ND
Chili	583	608	590	504	489	500	35 000
Chine	140	145	140	150	100	100	32 000
Iran	2	2	2	2	1	1	1000
Kazakhstan	30	30	30	30	30	30	ND
Pérou	10	350	187	293	293	300	4000
Russie	400	400	400	400	400	400	40 000

M : Masqué pour éviter de divulguer les données de l'entreprise propriétaire.

ND : Non disponible.

Données de l'US Geological Survey (2006-2013).

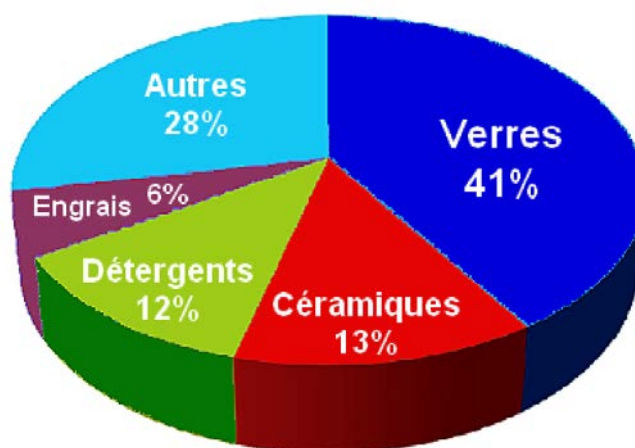


Figure 1.3: Principales utilisations des composés de bore

Compte tenu de la solubilité des borates dans l'eau, ils ne devraient pas séjourner longtemps dans l'atmosphère en concentrations importantes.

L'action des phénomènes météorologiques peut provoquer la libération de bore dans le sol et dans l'eau de même que, encore qu'en proportion bien moindre, les déversements d'origine humaine tels que les rejets d'effluents. On pense que les phénomènes d'adsorption-désorption sont les seuls mécanismes importants qui soient susceptibles d'influer sur la destinée du bore dans l'environnement. Le taux d'adsorption du bore dépend de sa concentration en solution et du pH de l'eau.

Le bore s'adsorbe sur les particules du sol, le degré d'adsorption étant fonction du type de sol, du pH, de la salinité, de la teneur en matières organiques, en oxyde et hydroxyde d'aluminium, en hydroxyde de fer et en argile. Le phénomène peut être parfaitement réversible ou au contraire complètement irréversible, selon la nature et l'état du sol (Eckel et Langley, 1988).

Les ions borate présents en solution aqueuse s'y trouvent essentiellement au degré d'oxydation maximum. Il n'y a pas de processus aérobie qui soit susceptible d'influer sur la formation des différentes espèces chimiques et on n'a pas fait état de biotransformations. Il ne devrait donc pas y avoir de différence dans les différentes espèces chimiques qui soit due à une biotransformation.

Les expériences de laboratoire effectuées sur des organismes aquatiques ont confirmé l'existence d'un faible potentiel de bioaccumulation. Les végétaux ont tendance à accumuler du bore; toutefois la fixation du bore par les plantes dépend du pH de la solution de sol, de la température, de l'intensité lumineuse et de la concentration d'autres éléments (par ex. le calcium et le potassium).

Les études relatives à l'accumulation du bore par les plantes, les insectes et les poissons montrent que cet élément s'accumule dans les végétaux mais qu'il ne s'amplifie pas de long de la chaîne alimentaire aquatique.

Le bore est présent dans les différents sols à des concentrations qui vont de 10 à 300 mg/kg (la moyenne est de 30 mg/kg) selon la nature du sol, sa teneur en matières organiques et l'importance des précipitations. Sa concentration dans les eaux superficielles dépend de plusieurs facteurs tels que la nature géochimique du bassin de drainage, la proximité de zones littorales et les apports dus aux décharges industrielles et municipales. Les valeurs sont très variables, allant de 0,001 à 360 mg/litre. Toutefois les concentrations moyennes dans les eaux de l'Europe, du Pakistan, de la Russie et de la Turquie se situent nettement en dessous de 0,6

mg/litre. Au Japon, en Afrique du Sud et en Amérique du sud elles sont généralement inférieures à 0,3 mg/kg. En Amérique du Nord, elles se caractérisent par des valeurs inférieures à 0,1 mg/litre, dont 90% inférieures ou égales à 0,4 mg/litre.

Le bore s'accumule dans les plantes aquatiques et terrestres (Hilal et al., 2011) mais il ne s'amplifie pas le long de la chaîne alimentaire. On a trouvé des concentrations de bore comprises entre 26 et 382 mg/kg dans des plantes d'eau douces immergées, entre 11,3 et 57 mg/kg dans des plantes d'eau douce semi-immersées et entre 2,3 et 94,7 mg/kg dans des plantes terrestres. En se basant sur le poids frais, on constate que les concentrations de bore trouvées dans les invertébrés marins et les poissons sont analogues à celles que l'on mesure dans les milieux correspondants, soit entre 0,5 et 4 mg/kg. Chez deux espèces de poissons, on a trouvé un facteur de bioconcentration de 0,3.

Dans l'air ambiant, la concentration du bore varie de $< 0,5$ à environ 80 ng/m^3 , avec une moyenne de 20 ng/m^3 au-dessus des continents.

Le fait que la concentration du bore dans les eaux souterraines et les eaux douces de surface soit très voisine de sa concentration dans l'eau de boisson, indique que cet élément n'est pas éliminé par les traitements auxquels sont soumises les eaux souterraines et les eaux de surface destinées à la boisson.

L'apport de bore chez l'Homme devrait être de $0,44 \text{ } \mu\text{g/jour}$ à partir de l'air ambiant, de $0,2\text{-}0,6 \text{ mg/jour}$ à partir de l'eau de boisson et de $1,2 \text{ mg/jour}$ à partir de l'alimentation. On estime que l'apport moyen de bore à partir du sol est de $0,5 \text{ } \mu\text{g/jour}$. On peut raisonnablement estimer que l'apport de bore par les produits de consommation est de $0,1 \text{ mg/jour}$. Le tableau 1.2 présente les niveaux de tolérance de certaines cultures et les concentrations maximales de bore admissibles

Tableau 1.2: Limites de tolérance au bore pour quelques produits agricoles

Tolérance	Teneur en bore (mgL⁻¹)	Plantes
Extrêmement sensible	≤ 0.5	Citrons, mûres
Très sensible	0.5 – 0.75	Oranges, abricots, cerises, pamplemousses, avocats, pêches, prunes, raisins, oignons, noix
Sensible	0.75 – 1.0	Ail, patate douce, blé, tournesol, haricots, fraises, arachides
Sensibilité modérée	1.0 – 2.0	Brocolis, poivrons rouges, carottes, radis, pommes de terre, concombres, laitue
Modérément Tolérante	2.0 – 4.0	Chou, navet, orge, avoine, maïs, artichaut, tabac, moutarde, melon, chou-fleur
Tolérante	4.0 – 6.0	Tomates, betterave, persil, luzerne
Très tolérante à insensible	≥ 6.0	Asperges, coton, céleri

1.4. Technologies d'élimination du bore de ses solutions aqueuses

Parmi les divers contaminants, le bore est particulièrement préoccupant du fait de son utilisation en tant qu'agent de réticulation dans le processus de la fracturation hydraulique. Pour cette raison, la recherche sur l'élimination de bore à partir de ses solutions a pris un nouvel essor. L'élimination du bore à partir de l'eau représente un défi important. De nombreuses technologies existent pour enlever le bore de l'eau, on peut citer : la précipitation (Itakura, 2005), l'électrodialyse (Yazicigil, 2006), la coagulation chimique et l'électrocoagulation (Yilmaz, 2007; Koparal, 2002), la complexation (Dosoretz, 2006),

l'échange d'ions (Simonnot, 2000; Kabaya, 2004), l'osmose inverse (Koseoglu, 2008) et l'adsorption sur différents matériaux (Öztürk, 2005; Kavak, 2009).

Un résumé des avantages et inconvénients de quelques technologies de traitement des eaux est présenté dans le tableau 1.3. (Fu, 2011; Volesky, 2001; Zouboulis, 2004; Kurniawan, 2006; Babel, 2003; Aklil, 2004; Mohammadi, 2005; Barakat, 2004; Kajitvichyanukula, 2005; Volesky, 2003). Il y est montré que des méthodes alternatives telles que la biosorption pourraient constituer un substitut prometteur aux méthodes physico-chimiques pour l'élimination des métaux.

Tableau 1.3: Principaux avantages et inconvénients des technologies utilisés pour l'élimination du bore

Technologies	Avantages	Inconvénients
Echange d'ions	Disponible dans le commerce, efficace sur les contaminants concomitants, Bien compris, bien accepté par l'industrie métallurgique	La régénération et le remplacement de la résine sont coûteux N'est pas efficace sur tous les métaux Produit de la saumure usée chargée en métal, Globalement coûts élevés d'exploitation / de maintenance
Osmose inverse	Méthode d'élimination efficace Technologie de référence acceptée	Couteuse, faible débit, Produit des déchets chargés de métal, Membranes chères, facilement encrassables, Pression élevée, sensibilité aux matières en suspension, matières organiques
Précipitation chimique	Efficace, simple, faible cout	Nécessite des opérations rigoureusement contrôlées, besoins de post-traitement, Génération de boues secondaires
Biosorption	Faible coût, sélective, facile, efficace, polyvalente, tolérance à contaminants, résultats bas volumes de solutions de haute concentration adaptées à récupération ultérieure des métaux	Pas très bien compris, difficulté pour le développement de technologies génériques

1.5. Effets sur l'Homme et les animaux de laboratoire

Les données relatives aux effets toxiques sur le développement et la reproduction (Becking and Chen 1998) montrent que l'effet déterminant consiste en une réduction du poids des fœtus. On a estimé à 9,6 mg de bore par jour et par kg de poids corporel, la NOAEL relative à cet effet. La dose la plus faible produisant un effet nocif observable (LOAEL) est, chez le rat, d'environ 13 mg/kg de poids corporel par jour, l'effet observé étant une légère différence dans le poids des fœtus (approx. 5%) et des anomalies costales. A mesure que l'on augmente la dose, on observe les effets suivants, selon la dose:

- b) réduction du poids des fœtus et accroissement des malformations cardiovasculaires chez le lapin
- b) stérilité chez le rat (approx. 55 mg de bore par jour et par kg de poids corporel);
- c) réduction du poids des fœtus chez la souris (approx. 80 mg de bore par jour et par kg de poids corporel).

Les études effectuées sur des rats et des souris ne révèlent aucun signe de cancérogénicité de l'acide borique. Comme les données humaines font défaut et que les données animales sont également limitées, on ne peut pas ranger le bore dans une classe précise de cancérogénicité.

Seules quelques études ont été consacrées à l'évaluation des effets résultant d'une exposition humaine aux dérivés du bore. Les données disponibles montrent que l'exposition à ces composés peut se traduire à brève échéance par une irritation des voies respiratoires supérieures, du rhinopharynx et des yeux. Ces effets sont cependant de brève durée et réversibles. La seule étude de suivi à long terme (7 ans) qui ait été consacrée à l'action toxique du bore n'a pas permis de mettre en évidence d'effets à long terme, encore que l'on ne puisse pas totalement exclure que ce résultat soit dû à la bonne santé des travailleurs étudiés, compte tenu du taux élevé d'attrition.

1.6. Effets sur les êtres vivants dans leur milieu naturel

Les bactéries ont une tolérance au bore relativement élevée. Les concentrations produisant des effets aigus ou chroniques vont de 8 à 340 mg de bore par litre, la plupart des valeurs se situant autour de 18 mg/litre. Ce sont les protozoaires qui sont les plus sensibles. Les épreuves effectuées sur des protozoaires du genre *Entosiphon* et *Paramecium* ont donné,

pour la concentration sans effet observable sur 72 h (NOEC) et pour la CE₃, des valeurs comprises entre 0,3 et 18 mg de bore par litre (Becking and Chen 1998).

Le bore est un micronutriment essentiel des cyanobactéries et des diatomées. Les épreuves habituelles pour l'évaluation de la toxicité chronique, ont donné une concentration sans effet observable comprise entre 10 et 24 mg de bore par litre pour les algues vertes dulçaquicoles.

Si l'on se base sur les valeurs de la toxicité aiguë, les invertébrés sont moins sensibles au bore que les microorganismes. Pour un certain nombre d'espèces, les valeurs de la CE₅₀ à 24 et 48 h allaient de 95 à 1376 g de B par litre, la plupart des valeurs se situant dans l'intervalle 100-200 mg/litre. Les études de toxicité chronique effectuées sur *Daphnia magna* ont donné une NOEC allant de 6 à 10 mg de B par litre. Des valeurs un peu plus faibles ont été obtenues lors d'études en laboratoire ou dans des biocénoses naturelles. Une étude de 28 jours en laboratoire comportant six stades trophiques a donné une NOEC de 2,5 mg de B par litre. Des études à long terme sur des étangs et autres études en milieu naturel (à l'exclusion des poissons) ont donné des NOEC allant jusqu'à 1,52 mg de B par litre.

Des épreuves de toxicité aiguë portant sur plusieurs espèces de poissons ont donné des valeurs comprises entre 10 et près de 300 mg de B par litre. Ce sont des espèces telles que la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) et *Brachydanio rerio* qui se sont révélées les plus sensibles, avec des valeurs d'environ 10 mg de B par litre.

La toxicité du bore pour les stades juvéniles des poissons est attestée par des études effectuées en eau reconstituée sur plusieurs espèces. C'est ainsi que l'on a exposé à du bore (acide borique ou borax) les embryons et les premiers stades larvaires de truites arc-en-ciel, de certaines perches (*Micropterus salmoides*), de poissons-chats (*Ictalurus punctatus*) et de poissons rouges (*Carassius auratus*), depuis le moment de la fécondation jusqu'à 8 jours après l'éclosion en eau douce ou dure. Ni la dureté de l'eau, ni la forme sous laquelle se trouvait le bore n'ont eu d'effets systématiques sur la survie embryo-larvaire des poissons. C'est la truite arc-en-ciel qui s'est révélée l'espèce la plus sensible. Pour ce poisson, la NOEC se situait entre 0,009 et 0,103 mg de B par litre.

L'effet de la dilution naturelle de l'eau sur la toxicité du bore a été déterminé en utilisant des eaux de surface prélevées en trois endroits, avec des concentrations de bore de 0,023, de 0,091 et de 0,75 mg/litre. Aucun effet indésirable n'a été noté jusqu'à la dose de 0,75 mg/litre.

Les valeurs de la concentration la plus faible produisant des effets observables (LOEC) allaient de 1,1 à 1,73 mg/litre. L'une des épreuves, effectuée sur de l'eau de puits prélevée à grande profondeur (600 m), utilisée systématiquement pour les essais de toxicité en milieu aquatique et fournie par un laboratoire de Wareham (USA), a donné une NOEC > 18 mg de B par litre. Il semble donc que les épreuves effectuées en eau reconstituée surestiment la toxicité des eaux naturelles, peut-être du fait que les premières sont pauvres en certains nutriments.

On sait depuis les années 20 que le bore est un micronutriment essentiel pour les végétaux supérieurs, la quantité minimale nécessaire à la croissance dépendant de l'espèce. Le bore intervient dans la division cellulaire et le métabolisme ainsi que dans la structure et la fonction de la membrane. Il existe à l'état naturel sous forme de borates dans les fruits, les noix et les légumes. Chez les plantes, l'intervalle entre carence et fixation excessive (toxicité) est étroit. Dans de nombreux pays, on a constaté que les plantes présentaient une carence en bore. Ce déficit a plus de chances de se rencontrer dans les sols acides à texture légère des régions humides, car le bore est facilement lessivé. En revanche, on trouve un excès de bore dans les solutions de sols provenant de dépôts géologiques récents, dans les sols arides, les sols issus de sédiments marins et ceux qui sont contaminés par diverses sources de pollution, comme les émissions des centrales thermiques à charbon et celles qui proviennent des exploitations minières. L'eau d'irrigation est l'une des principales causes des fortes teneurs en bore qui contaminent les terrains agricoles.

On a observé qu'à des doses dans l'alimentation de 30 et 300 mg de bore par kg, des colverts (*Anas platyrhynchos*) présentaient des troubles et qu'à la dose de 1000 mg/kg leur survie était réduite.

1.7. Recommandations

L'Organisation Mondiale de la Santé recommande une limite de concentration en bore de 2,4 mgL⁻¹ pour l'eau potable (WHO, 2011). Néanmoins, dans l'Union européenne, la limite est fixée à 1,0 mgL⁻¹. Le Japon utilise la même limite que l'UE, mais dans d'autres pays comme la Nouvelle-Zélande, la valeur admissible est de 1,4 mgL⁻¹. Aux États-Unis, il n'existe pas de réglementation fédérale et les niveaux admissibles sont déterminés par chaque État (par exemple, Floride = 0,63 mgL⁻¹, Californie = 1,0 mgL⁻¹, et Minnesota = 0,6 mgL⁻¹).

Par mesure de précautions, on devrait suivre les recommandations suivantes :

- a) Les valeurs guides pour l'eau et les aliments doivent être basées sur la dose tolérable indiquée dans le document de l'OMS.
- b) Dans l'application de la dose tolérable, il faut tenir compte du fait que le bore peut avoir un effet physiologiquement bénéfique pour l'Homme.
- c) Dans l'application des normes, on tiendra compte du fait que le bore est essentiel pour certains composants de l'environnement (par exemple, le bore est un micronutriment essentiel pour les plantes supérieures).
- d) Les suppléments alimentaires qui dépassent la dose tolérable sont à éviter.

2. L'ADSORPTION SUR DES SUPPORTS BIOLOGIQUES - LA BIOSORPTION.

2.1. Introduction

La biosorption est définie comme la propriété de certains biomatériaux de lier et de concentrer une sélection d'ions ou d'autres molécules à partir de solutions aqueuses (Volesky, 2007), et elle peut se produire aussi bien dans la biomasse vivante que dans la biomasse morte (Tobin, 1994; Zouboulis, 2004; Machado, 2009).

L'adsorption des métaux est une combinaison d'un processus indépendant du métabolisme rapide, suivi d'un processus plus lent, associé à des processus dépendant du métabolisme connus sous le nom de bioaccumulation (Wehrheim, 1994). Donc, la biosorption des métaux peut être définie comme une élimination des métaux par liaison passive dans les biomasses mortes à partir de leurs solutions aqueuses par des mécanismes qui ne sont pas contrôlés par des étapes métaboliques. Le processus de biosorption est connu pour son intérêt biotechnologique. Ce procédé utilise une biomasse naturellement abondante ou résiduelle pour éliminer la plupart des types de métaux toxiques de leurs solutions aqueuses. La biosorption est une bioremédiation émergente qui constitue un outil de traitement des eaux usées. La biosorption a retenu l'attention de la communauté scientifique au cours des trois dernières décennies.

L'analogie la plus proche pour la biosorption est représentée par les résines échangeuses d'ions. Les biosorbants peuvent être qualifiés d'échangeurs d'ions naturels (Volesky, 1994). La biosorption est un procédé qui implique un biomatériau en phase solide (sorbant ou biosorbant) et une phase liquide (solvant) contenant des espèces dissoutes telles que des ions métalliques à adsorber (sorbate). Dans la biosorption, comme dans tout processus de sorption, la liaison des espèces de sorbate au biosorbant se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse entre les espèces de sorbate dans les phases liquides et les phases solides. Les biosorbants contiennent des groupements fonctionnels ayant une affinité pour les sorbates tels que les ions métalliques. Cette technologie utilise divers types de biomasse pour éliminer les déchets métalliques provenant d'eaux contaminées.

Les incitations globales pour le développement de la biosorption dans les processus industriels sont les suivantes :

- Faible coût des biosorbants.
- Une grande sélectivité et efficacité.

- Potentiel de régénération de biosorbant et de valorisation des métaux.
- Grande vitesse de sorption et de désorption.
- Génération limitée de résidus secondaires.
- Cycle de vie du matériau plus respectueux de l'environnement (Robson et al., 2011).

Jusqu'à présent, aucune méthode totalement satisfaisante d'élimination des métaux toxiques n'a encore été mise au point (Wang, 2006; Volesky, 2007; Lesmana, 2009). Les biosorbants avec différents degrés de capacité d'adsorption des métaux, de disponibilité et de sélectivité se sont révélés prometteurs pour l'élimination des métaux de leurs solutions aqueuses en laboratoire. Leur applicabilité en mode continu fait que cette méthode de traitement est attrayante pour l'industrie. En effet, l'une des caractéristiques d'un bon biosorbant est son utilisation dans un système continu pour éliminer les ions métalliques de leurs solutions aqueuses (Lokeshwari, 2009; Amirnia, 2015). D'autre part, l'un des défis de l'application du processus de biosorption est lié au processus de séparation de la biomasse de la solution métallique après la biosorption (Tsezos, 1990).

2.2. Les biosorbants

Généralement, les biosorbants sont préparés à partir de la biomasse naturellement abondante ou résiduelle. Quelques exemples de types de biomatériaux testés dans différents laboratoires pour l'adsorption des métaux : algues brunes, coques d'amande, bagasse de canne à sucre, cosses de maïs et riz, tige de tournesol, sciure de bois, algues, écorces de pin, son de blé, beurre de karité, enveloppes de graines, moelle de banane, fibre de coco, coquilles de noix, pulpe de betterave à sucre, feuilles de thé, noyaux de dattes, grignons d'olives, boues activées, et même cheveux, etc.

La plupart de ces biosorbants sont d'origine végétale et principalement des sous-produits agricoles. Tous ces biomatériaux ont été examinés pour leurs propriétés adsorbantes et différents niveaux d'adsorption des métaux ont été obtenus. Récemment, il a été envisagé l'utilisation des microorganismes non pathogènes en tant que ressource puissante pour le nettoyage des métaux toxiques des eaux et des eaux usées. Les levures sont à ce jour les organismes les plus couramment utilisés (Wang et Chen, 2006).

On suppose qu'un biosorbant est peu coûteux s'il est abondant ou s'il constitue un sous-produit agricole ou un déchet industriel et qu'il nécessite peu de traitement. Les résultats de biosorption dans la littérature montrent que le prétraitement peut augmenter la capacité de sorption des biosorbants.

Minamisawa et al., (2004) ont comparé les capacités d'adsorption de biosorbants tels que les résidus de café et les feuilles de thé avec des adsorbants conventionnels tels que les charbons actifs et les zéolites pour Cd^{2+} et Pb^{2+} . Les quantités de métaux éliminés par les biosorbants se sont révélées comparables à celles du charbon actif et de la zéolite. Cependant, le traitement des biosorbants est moins coûteux que celui des adsorbants classiques et préférable pour le traitement économique des eaux usées. Malgré le fait que leurs surfaces spécifiques soient beaucoup moins grandes que celle du charbon actif, les biosorbants ont l'avantage d'un faible coût et de la possibilité de réutilisation par rapport au charbon actif pour la dépollution des eaux (Farooq, 2010).

2.3. Biosorption du bore

Bien que les études sur le processus d'adsorption soient devenues plus fréquentes au cours de la dernière décennie, l'utilisation de biopolymères comme adsorbant pour la récupération du bore n'a guère retenu l'attention. Des articles publiés font état de la possibilité d'utiliser de la cellulose de coton (Liu, 2007) ou du chitosane modifié avec de la N-méthyl-D-glucamine (Sabarudin, 2005), des sucres (Matsumoto, 1999) et des polyols (Dydo, 2012). Wei et al., (2011) ont obtenu une capacité de sorption de bore élevée ($3,25 \text{ mmol g}^{-1}$) avec la N-méthyl-D-glucamine greffée sur du chitosan (matériau CTSMG) et ont souligné le faible coût du support en polymère naturel pour la préparation de nouveaux sorbants pour l'élimination sélective du bore, car le chitosane est obtenu à partir de carapaces de crustacés.

Parmi les biopolymères qui suscitent le plus grand intérêt figurent les polysaccharides. Ces ressources renouvelables sont des composants structurels majeurs des parois des crustacés marins, des algues végétales et des microorganismes et fournissent une vaste gamme de structures liées par la glycosidité sur une quarantaine de monosaccharides différents. Ils peuvent également fournir des réserves de carbone et d'énergie à de nombreux types de cellules ou être excrétés sous forme d'exsudats de plantes ou d'exopolysaccharides microbiens.

Les résultats de ces recherches tendent à positionner les biosorbants en tant que substituts ou compléments aux charbons actifs commerciaux pour le traitement des eaux usées, en particulier dans le contexte des pays pauvres.

2.4. Approches Expérimentales

2.4.1. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

En générale, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante (Limousin, 2007) :

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (1)$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée (mgg^{-1})

V : volume de solution (L)

m : masse de solide adsorbant (g)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mgL^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mgL^{-1})

➤ Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Parmi les modèles les plus fréquemment utilisés, on trouve :

❖ Modèle de Langmuir (1915) :

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Il a défini l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules, arrivant à la surface et celles quittant la surface. Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation (2), est applicable à l'adsorption monomoléculaire:

$$Q_e = x/m = Q_0 \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (2)$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mgg^{-1}).

Q_0 : quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche monomoléculaire en surface (mgg^{-1}).

x : quantité d'adsorbat (mg)

m : masse du support (g)

b : constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse (mgL^{-1}).

La représentation graphique (linéarisation) de l'équation (2) donne :

$$1/Q_e = 1/Q_0 + 1/bQ_0 C_e \quad (3)$$

$1/Q_e = f(1/C_e)$ est une droite de pente $1/bQ_0$ et d'ordonné à l'origine $1/Q_0$.

❖ **Modèle de Freundlich (1906) :**

Ce modèle établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$Q = x/m = K.C_e^{1/n} \quad (4)$$

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mgL^{-1})

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du support concerné.

La linéarisation de cette équation donne :

$$\ln Q = \ln x/m = \ln(KC_e) = \ln K + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

C'est une droite de pente $1/n$ et d'ordonné à l'origine $\ln K$. Des valeurs élevées de K et $1/n$ traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, de faibles valeurs, indiquent une faible adsorption du soluté.

❖ **Modèle de Tempkin (1998) :**

L'utilisation du modèle de Tempkin, permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Tempkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer aux effets dus à l'hétérogénéité de la surface. L'équation de Tempkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique. Elle est donnée par la relation :

$$\theta = RT/\Delta Q (\ln K_0 C_e) \quad (6)$$

θ : taux de recouvrement (q_e/q_m)

R : constante des gaz parfaits ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (kJmol^{-1})

K_0 : constante d'adsorption (Lmg^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mgL^{-1})

La linéarisation de cette équation donne :

$$\theta = RT/\Delta Q (\ln K_0) + RT/\Delta Q (\ln C_e) \quad (7)$$

Si l'équation de Tempkin est vérifiée, en traçant θ en fonction de $\ln C_e$ nous devons obtenir une droite dont la pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $RT/\Delta Q (\ln K_0)$.

2.4.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

➤ Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut être modélisée à travers un certain nombre de modèles rapportés par la littérature tels que le modèle de Lagergren (pseudo premier ordre), le modèle de Blanchard (pseudo deuxième ordre), le modèle d'Elovich et le modèle de la diffusion intra particulaire.

❖ Modèle de Lagergren (pseudo 1^{er} ordre) :

Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$dq/dt = K_1 (q_e - qt) \quad (8)$$

Avec k_1 la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [min^{-1}], qt et q_e les quantités adsorbées à l'instant t [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$\text{mg d'adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$], respectivement.

L'intégration de l'équation (8) pour les conditions aux limites $q = 0$ à $t = 0$ et $q = q$ à $t = t$ donne:

$$\log (q_e - qt) = \log q_e - (K_1/2.303) t \quad (9)$$

En traçant $\log [(q_e - qt)/q_e]$ en fonction du temps t , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption K_1 .

❖ **Modèle de Blanchard (pseudo 2^{ème} ordre):**

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$dq/dt = K_2 (q_e - qt)^2 \quad (10)$$

Avec K_2 la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [$g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$], qt et q_e les capacités d'adsorption à l'instant t [$mg \text{ d'adsorbat} / g \text{ d'adsorbant}$] et à l'équilibre [$mg \text{ d'adsorbat} / g \text{ d'adsorbant}$], respectivement. L'intégration de l'équation (10) donne :

$$t/qt = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (11)$$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) à l'aide de l'équation suivante :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (12)$$

❖ **Modèle d'Elovich (1962):**

L'équation définissant le modèle d'Elovich est de nature cinétique. La relation d'Elovich diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches ; à l'équilibre, nous arrivons à :

$$Q_e/Q_m = K_e C_e \exp(-Q_e/Q_m) \quad (13)$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \text{ g}^{-1}$)

Q_m : capacité maximale d'adsorption ($mg \text{ g}^{-1}$)

K_e : constante de l'équilibre d'adsorption : adsorbat-adsorbant ($L \text{ mg}^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre ($mg \text{ L}^{-1}$).

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

$$\ln Q_e/C_e = \ln K_e (Q_m - Q_e/Q_m) \quad (14)$$

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $-1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_e Q_m$.

✓ **Validation des isothermes d'adsorption:**

Le coefficient linéaire de détermination (de corrélation), noté R^2 , est largement utilisé pour sélectionner l'isotherme optimale. Cependant, il est bien connu que les transformations des équations des isothermes non linéaires en formes linéaires (linéarisations) produisent des résultats différents. Ho a montré que le test du chi-square χ^2 non linéaire donne une meilleure

détermination pour l'ensemble de données. Plus la valeur de χ^2 est petite, plus le modèle correspondant est applicable. Par conséquent, pour évaluer l'applicabilité des modèles à nos résultats expérimentaux, le coefficient de détermination (R^2) et le chi-square ont été calculés pour toutes les isothermes

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(q_{e.exp} - q_{e.calc})^2}{q_{e.calc}} \right]_i$$

Où: **qe.calc** est la concentration calculée en phase solide à l'équilibre.

qe.exp est la concentration expérimentale en phase solide mesurée à l'équilibre.

CHAPITRE 2
MÉTHODES ET MATÉRIELS

2. MÉTHODES ET MATÉRIELS

2.1. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude pour l'adsorption du bore en solution aqueuse.

Nous commençons d'abord par décrire les différentes solutions et réactifs utilisés pour l'adsorption. Nous donnerons également un aperçu sur les méthodes et les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du bore sur les différents supports utilisés.

Enfin, nous décrirons l'appareillage d'analyses utilisés.

2.2. MATÉRIELS UTILISÉS

2.2.1. Les solutions

Tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont de qualité analytique reconnue (Biochem, Chemopharma et Sigma) et exempts de bore.

La solution mère de bore (100 mgL^{-1}) a été préparée en dissolvant une quantité appropriée d'acide borique (H_3BO_3) dans de l'eau distillée. Les solutions étalons sont préparées par dilution de la solution mère.

Le pH des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl 0.1N(ou 1N) et la soude caustique NaOH 0.1N (ou 1N). Les pH sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre de type pHM210 (Standard pH-mètre, MeterLab).

2.2.2. Réactifs utilisés

- **La solution mère de bore 100 mgL^{-1} :**

Cette solution peut être préparée en dissolvant 0,571 g d'acide borique, préalablement desséché à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à poids constant, dans 500 ml d'eau distillée. On Complète au litre.

- **La solution d'azométhine-H:**

Azométhine-H: $C_{17}H_{11}NNaO_8S_2$.

(acide-4-hydroxy-5(2hydroxy benzylidene amino)-naphtalène 2,7disulfonique).

Peser 1 g d'azométhine-H et 2 g d'acide ascorbique et les diluer avec 50 ml d'eau distillée. Tiédir pour faire dissoudre puis compléter à 100 ml dans un ballon jaugé. Les solutions aqueuses de l'azométhine sont peu stables même au réfrigérateur. Après un certain temps (environ 24 heures) la solution montre des signes de décomposition, probablement dus à l'oxydation et / ou hydrolyse.

L'acide ascorbique (2 grammes par gramme d'azométhine) est ajouté en tant que stabilisant. Les solutions aqueuses d'azométhine, le réactif et l'acide ascorbique sont stables pendant 24 heures.

- **La solution tampon de pH 5,2:**

Dissoudre 3 g d'E.D.T.A. (sel disodique de l'acide éthylène diamine tétra acétique) dans 150 ml d'eau distillée. Ajouter 125 ml d'acide acétique et dissoudre 250 g d'acétate d'ammonium.

Vérifier le pH au pH-mètre et l'ajuster, si nécessaire à pH 5,2.

- **Les solutions étalons de bore :**

Ces solutions sont obtenues par dilutions convenable de la solution mère jusqu'à la concentration désirée. Elles sont conservées dans des bouteilles en polyéthylène pour minimiser la contamination possible à partir du verre borosilicaté.

Des solutions sont préparées en mélangeant d'abord l'acide borique et un tampon dans une fiole jaugée, suivie par l'addition d'azométhine et la dilution avec de l'eau distillée au volume. Si l'absorbance d'une solution dépasse les 2 UA, la solution est diluée dans un rapport de 1/4.

Principaux réactifs utilisés :

- Acide borique (H_3BO_3)..... (99%) biochem
- Azométhine-H monosodique sigma

- Acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$)..... (98%) biochem
- Ethylène diamine tetraacetic acide disodium (EDTA)..... (99 %) biochem
- Acide acétique (CH_3COOH)..... (98-100 %) biochem
- Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) (99-100%) biochem
- Acide chlorhydrique (HCl)..... (35-37%) biochem
- Acide sulfurique (H_2SO_4).....(98%)biochem
- Hydroxyde de sodium (NaOH solide).....(97%) biochem

2.3. MÉTHODES D'ANALYSE

2.3.1. Les essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont effectués en bain agités dans des béchers en polyéthylène de 50 ml et à température contrôlée. Les mesures de concentration en bore sont réalisées par spectrophotométrie UV/Visible.

➤ Protocole opératoire:

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

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

2.3.2. Techniques de dosage du bore

Plusieurs méthodes peuvent servir au dosage du bore en solution aqueuse, 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 mgL⁻¹ (Rodier, 6^{ème} Edition) tandis que la méthode du carmin est optimale pour doser le bore entre 1 et 10 mgL⁻¹. 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 mgL⁻¹).

Actuellement c'est la méthode dite à l'azométhine-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 (Lopez et al., 1993).

❖ Méthode spectrométrique à l'azométhine-H:

Un grand nombre d'études spectrophotométrique se sont concentrées sur l'élaboration de méthodes qui permettent de déterminer la concentration de l'acide borique dans un soluté dans des conditions modérées. Parmi celles-ci, la méthode dite à l'azométhine- H qui a été proposée par Capelle (1964).

Cette méthode a été utilisée pour les dosages du bore dans les eaux naturelles et résiduaires, dans les sols et dans les plantes.

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

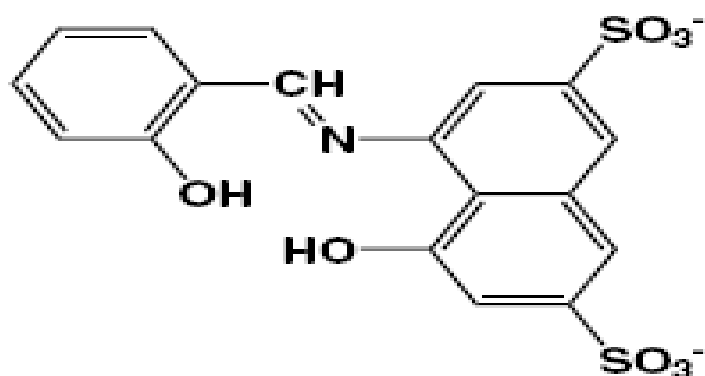


Figure 2.1: Structure de l'azométhine -H

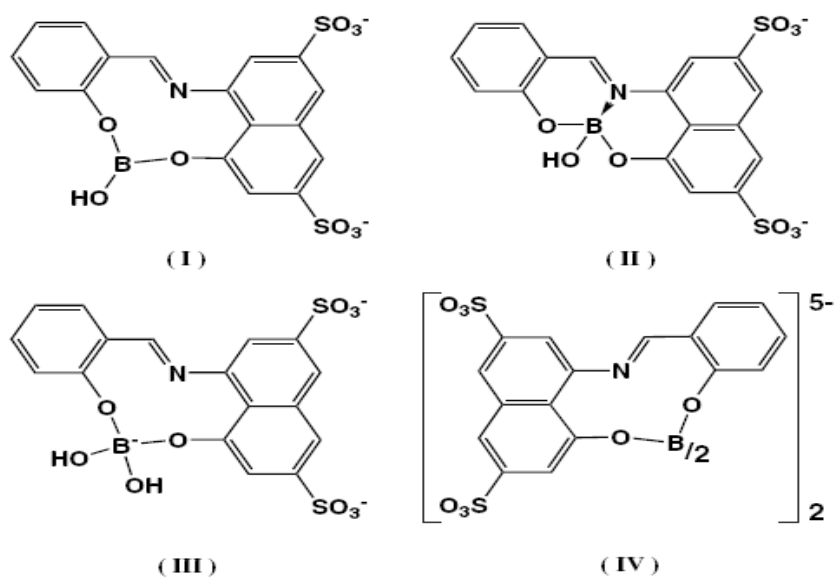


Figure 2.2: Structures des complexes possibles d'acide borique avec l'azométhine-H

2.3.3. Méthodes instrumentales d'analyse

2.3.3.1. Mesure du pH

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH- mètre « PHM 210- meterlab » muni d'une électrode en verre. Le pH mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH : 4, 7 et 10).

2.3.3.2. La spectrophotométrie

A. La spectrophotométrie d'absorption UV- Visible

L'analyse est réalisée par un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1650PC.

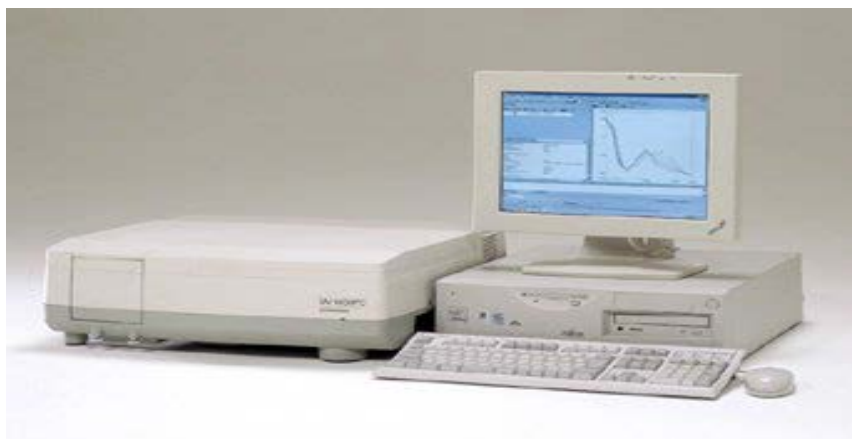


Figure 2.3: Spectrophotomètre UV. Visible SHIMADZU 1650 PC

A.1. L'appareillage

Les différentes parties essentielles d'un spectrophotomètre sont :

A.1.1. Source lumineuse:

La source lumineuse doit émettre des radiations sur toute l'étendue du spectre étudié. Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette, la source lumineuse est une lampe d'hydrogène ou de deutérium qui émet des radiations continues entre 180 – 380 nm. La lampe couvre donc la région analytique de l'ultraviolet entre 200 – 350 nm.

Pour les spectrophotomètres d'absorption visible, la source lumineuse est une lampe au tungstène, dont le spectre d'émission est continu entre 250 – 350 nm. La région du spectre visible entre 350 – 800 nm est donc couverte (Salghi, 2015).

A.1.2. Fentes:

Les fentes ont pour rôle de diriger un faisceau de rayons lumineux parallèles vers la cellule contenant l'échantillon. La fente placée entre le sélecteur de longueur d'onde et la cellule a

également pour rôle de réduire la largeur de la raie (λ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

A.1.3. Sélecteur de longueur d'onde:

Pour les spectrophotomètres d'absorption ultraviolette ou visible, le sélecteur de longueur d'onde est un réseau qui est une plaque de verre munie de stries parallèles, ayant la propriété de disperser la lumière en ses diverses composantes.

A.1.4. Cuvettes:

Les cuvettes contenant les échantillons en solution doivent laisser passer la lumière dans la région étudiée. Dans la région ultraviolette, des cuvettes de quartz sont utilisées, alors que dans la région du spectre visible, des cuvettes en pyrex ou en plastiques polystyrène, peuvent être utilisées. Elles peuvent avoir différentes formes: carrées, rectangulaires ou cylindriques et leur largeur qui correspond à l'épaisseur du milieu traversé par la lumière, est variable, quoique la largeur standard soit de 1cm (Salghi, 2015).

A.2. Principe de fonctionnement

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge.

L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule (Norman, 1900).

Lorsqu'un faisceau de rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 traverse une substance colorée, une absorption d'énergie a lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident

émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique suit la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon l C \dots \dots \dots (15) \text{ Avec:}$$

A : absorbance.

I : intensité du faisceau émergent (A).

I₀ : intensité du faisceau incident (A).

ε: coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée (L cm⁻¹g⁻¹).

C : concentration massique du composé dosé (gL⁻¹).

l : épaisseur de la cuve (cm).

B. L'analyse structurale par spectroscopie FTIR

La spectroscopie IR permet l'identification des groupements fonctionnels. L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) en y incorporant une masse de matériau finement broyé en respectant des proportions déterminées.

Les analyses de spectroscopie IR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier de marque "TENSOR 27 de BRUCKER OPTICS "permettant le tracé des spectres entre 4000 cm⁻¹ et 370 cm⁻¹ avec une résolution meilleure que 1 cm⁻¹.



Figure 2.4: Spectrophotomètre Infrarouge TENSOR27

▪ **Principe de fonctionnement** (Brügel, 1962)

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'onde d'absorption. L'analyse de ces caractéristiques indique des détails de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique fonctionne quasiment exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes. Des spectres simples sont obtenus à partir d'échantillons avec peu de liaisons actives dans l'infrarouge et avec de hauts degrés de pureté. Les structures moléculaires plus complexes conduisent à plus de bandes d'absorption et donc à des spectres plus complexes. Cette technique a cependant été utilisée pour la caractérisation de mélanges très complexes.

CHAPITRE 3

ADSORPTION DU BORE SUR LA POUDRE DE NOYAUX DE DATTES

3. LES NOYAUX DES DATTES

3.1. INTRODUCTION

3.1.1. Le palmier dattier

Le dattier (*Phoenix dactylifera* L.) est exploité puis cultivé depuis plusieurs millénaires au Moyen-Orient et dans le nord de l'Afrique (Figure 3.1) (Zohary et al., 2012). Il s'agit d'une plante pérenne dioïque, dont les pieds femelles sont pollinisées à la main en culture. C'est « l'arbre » emblématique des régions arides et semi-arides de l'Ancien Monde. Espèce à usages multiples, elle fournit les dattes, très nutritives, consommées fraîches, sèches ou sous forme de produits dérivés (sirop, pâte, farine...); celles peu intéressantes d'un point de vue gustatif servent à l'alimentation du bétail.

Phoenix dactylifera est une espèce largement répandue, présente dans diverses zones géographiques, pédologiques et climatiques. Les palmiers dattiers poussent dans les régions chaudes et arides du monde et dans les régions presque sans pluie situées entre 9 et 39 ° de latitude nord, qui sont représentées par le Sahara et la frange méridionale du Proche-Orient. Le fruit des palmiers dattiers sont commercialisés dans le monde entier en tant que culture fruitière sucrée de grande valeur. Il est considéré comme une culture de subsistance importante dans la plupart des zones désertiques du monde. Le palmier dattier a remarquablement bien voyagé et a atteint des pays tels que l'Espagne et les États-Unis, avec le Coachella Valley (Californie) devenant la principale région commerciale de la datte produite aux États-Unis.

La majorité des zones de culture du palmier dattier est située dans des pays en développement ou sous-développés où le fruit de la datte est considéré comme la principale culture vivrière, jouant ainsi un rôle majeur dans l'état nutritionnel de ces communautés.

L'exigence commune à toutes les zones de culture du palmier dattier est la température (35 ° C) nécessaire pour un développement optimal du pollen et une faible humidité relative pour la nouaison et la maturation des fruits. Cet arbre adapté au désert nécessite de grandes quantités d'eau prélevées dans les profondeurs du sol à travers des racines bien établies. Les dattes sont largement cultivées dans les régions arides.

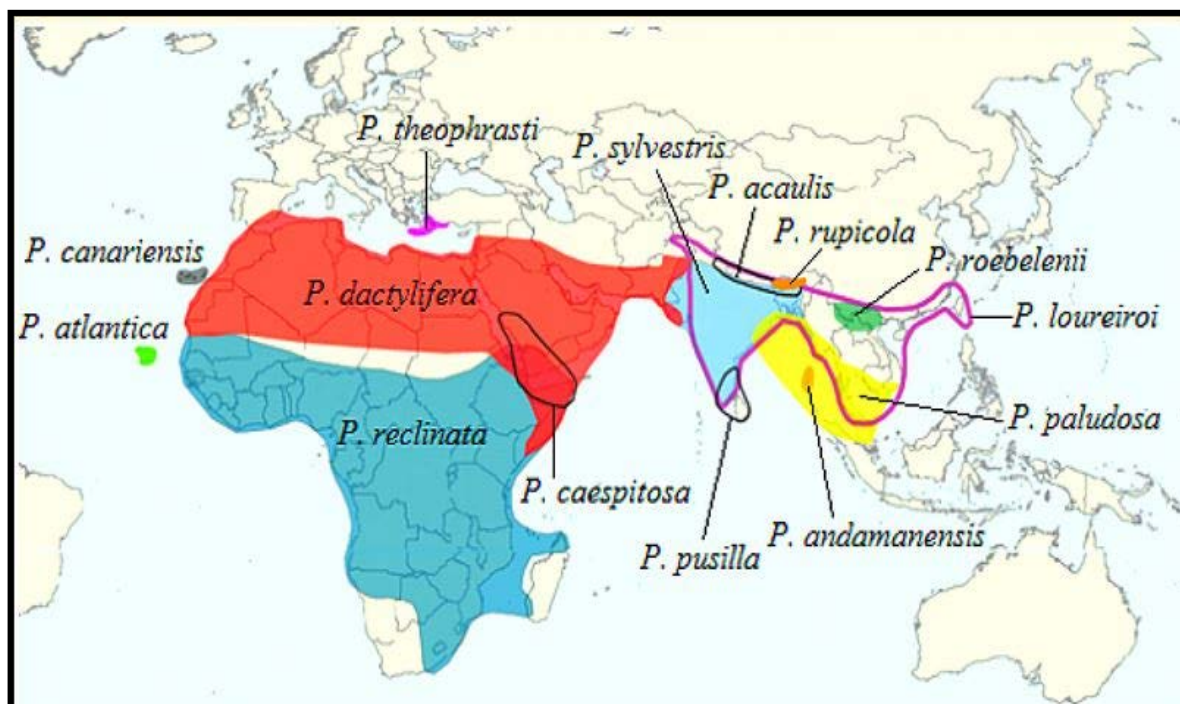


Figure 3.1: Culture et variétés de palmiers dattiers dans le monde

3.1.2. La datte

La datte est le fruit du palmier dattier. Seuls les arbres femelles produisent des fruits et pour que les fruits soient pleinement développés et comestibles, la pollinisation doit avoir lieu. Les baies pollinisées sont oblongues, orange foncé ou brun-noir à maturité, et ont une graine ligneuse. Les dattes non pollinisées ne développent pas des graines viables et de sucres ; leur mauvais goût est un peu comme le carton moelleux. Les arbres produisent entre cinq et dix grappes de fruits chaque année. Un arbre mature produit jusqu'à 200 kg par an (El-Hadrami et Al-Khayri, 2012).

Selon les données de la FAO pour 2011, les dattes sont produites dans 37 pays (FAO, 2012), cependant, il est à noter que les pays énumérés dans le tableau ne représentent que 95,4% de la production totale, les 25 pays restants représente moins de 5%.

Tableau 3.1: Production de la datte dans le monde (Siddiq & Greiby, 2013)

PAYS	Surface (hectares)	Production (tonnes)	% de la production mondiale
Egypt	41,652	1,373,570	18.30
Saudi Arabia	172,297	1,122,820	14.96
Iran	154,274	1,016,610	13.55
UAE	200,000	900,000	11.99
Algeria	17,2500	690,000	9.19
Pakistan	93,088	557,279	7.43
Oman	31,148	268,011	3.57
Tunisia	51,000	180,000	2.40
Libya	30,056	165,948	2.21
China	10,500	150,000	2.00

3.1.3. Utilisations des dattes

Les palmiers dattiers produisent de nombreux produits utiles aux humains. Le produit principal en est le fruit, qui peut être mangé frais, séché et sous diverses formes. Les dattes peuvent être utilisées dans les céréales, le pain, les gâteaux pressés, les biscuits, les barres chocolatées, les crèmes glacées. Les dattes peuvent aussi être transformées en jus, vinaigre, sucre, sirop, miel, pâte, et aromates pour nourriture (El-Hadrami et Al-Khayri, 2012; Al-Khalifah et Shanavaskhan, 2012).

Les dattes sont une source de nourriture riche en énergie avec une teneur en sucre de 72% à 88% à maturité. Au stade Khalal, presque tout le sucre (80% à 85%) est du saccharose (Chao et Krueger, 2007). Au fur et à mesure que la maturation progresse, le saccharose est hydrolysé en sucres tels que le glucose et le fructose (Zabar et Borowy, 2012).

Les dattes sont de bonnes sources spécialement en fer et en potassium; elles représentent aussi une bonne source de calcium, de chlore, de cuivre, de magnésium de soufre et de phosphore (El-Hadrami et Al-Khayri, 2012). De plus, les dattes sont une source de 16 acides aminés et de vitamines A, B1 et B2. Les dattes ont également de nombreuses utilisations médicinales. Elles peuvent être utilisés comme un astringent pour le traitement des problèmes intestinaux; pour le traitement du mal de gorge et le rhume; le soulagement de la fièvre, de cystite, d'œdèmes, de problèmes hépatiques et abdominaux et de nombreuses autres utilisations (Al-Gboori et Krepl, 2010).

3.1.4. Les noyaux de dattes

Les noyaux de dattes sont le sous-produit de la lapidation des dattes, soit pour la production de dattes dénoyautées, soit pour la fabrication de la pâte de datte. Le noyau de datte est une graine à enveloppe dure, généralement oblongue, à cannelure ventrale, avec un petit embryon. Les noyaux de dattes pèsent entre 0,5 g et 4 g et représentent 6 à 20% du poids du fruit en fonction de la maturité, de la variété et de la qualité (Ecocrop, 2011; Barreveld, 1993).

Les noyaux de dattes sont traditionnellement utilisés pour l'alimentation animale. Ils peuvent également être utilisés comme source d'huile (qui possède des propriétés antioxydantes utiles dans les cosmétiques), comme substitut au café, comme matière première pour le charbon actif ou comme adsorbant pour les eaux contenant des colorants (Lecheb, 2010; Barreveld, 1993). Les sous-produits de dattes sont généralement donnés comme aliment aux animaux en hiver, bien qu'ils puissent être utilisés à tout moment de l'année. Les noyaux de dattes ont un tégument dur qui rend les composants de la graine difficiles à digérer. Il est nécessaire de traiter les graines avant de les fournir au bétail.

Les sous-produits de dattes sont disponibles dans les pays de production, près des endroits où les dates sont emballées ou transformées. L'industrie de la datte est la principale source de noyaux de dattes.



Figure 3.2: Dattes. Les fruits et les noyaux

3.1.5. Composition physico-chimique du noyau de dattes

La datte est constituée de la pulpe en chair et d'un noyau. La proportion du noyau par rapport à la datte entière constitue une caractéristique qui dépend non seulement de la variété mais aussi des facteurs climatiques et des conditions de culture. Une datte *Deglet-Nour* de qualité, pesant environ 10 g, comporte 10 % de noyau et 90% de pulpe (Arnaud, 1970). Le noyau de datte est riche en sucre, en minéraux, en particulier le fer et en lipides. Le noyau est constitué d'un albumen corné de consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique. Les noyaux de dattes peuvent être utilisés en alimentation animale dans les zones productrices, surtout chez les ruminants qui ont tendance à valoriser les aliments celluloseux mais à des taux limités.

3.2. MÉTHODES ET MATÉRIELS

3.2.1. Noyaux de dattes

Les dattes (*Phoenix dactylifera* L., variété deglet-nour-Tolga) ont été achetées sur le marché algérien et les noyaux ont été retirés mécaniquement du fruit. Ils ont d'abord subi un lavage soigneux avec de l'eau distillée tiède (45°C) pour éliminer l'excès de chair qui y adhère, puis séchée au four pendant une nuit à 75°C. Les noyaux secs ont ensuite été grossièrement broyés manuellement puis réduits en poudre fine dans un broyeur à marteaux (IKA MF 10, USA). La poudre obtenue est tamisée pour obtenir différentes tailles de particules. Les études ont porté sur une fraction granulométrique de 0,224-0,90 mm.

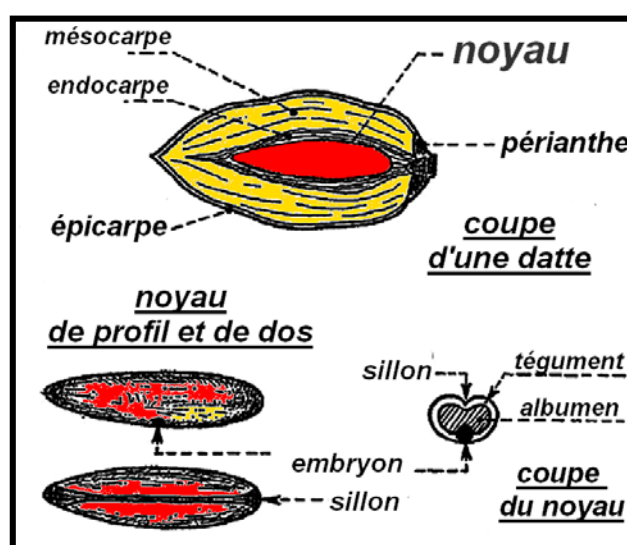


Figure 3.3: Datte et noyau du palmier dattier

Tableau 3.2: Composition chimique du noyau de dattes

COMPOSITION	Teneurs %	References
Teneur en eau en %	7 à 19	Boudechiche <i>et al.</i> , 2009
Matière protéique (Shahal)	2.29	AlFarsi <i>et al.</i> , 2007 (Variété Shahal)
Matière grasse	13,2	Amellal, 2008 ; Djouab, 2007
Sucres	4,4 à 4,6	Lecheb, 2010
Fibres	70	Almana <i>et al.</i> , 1994
Polyphénols	0.0215 à 0.0526	Besbes (2004b)
Minéraux		
• K	25,4- 28,9	Devshony <i>et al.</i> (1992)
• Ca	1,35- 1,87	
• Mg	-	
• P	6,74 – 9,36	
• Na	0,38- 1,48	
• Fe	0,22- 1,68	
• Zn	-	
• Cu	0,07 – 0,2	

Avant utilisation, la poudre de noyaux de dattes (DPP) est d'abord lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée (45°C) jusqu'à obtention d'une eau filtrée incolore, puis séché à 75°C pendant 48 heures. La DPP sèche est rebroyée dans un mortier et retamisée pour obtenir les fractions de granulométrie nominale désirées. La DPP est stockée sans aucun traitement chimique dans des conteneurs en polyéthylène jusqu'à son utilisation.

De l'acide borique H_3BO_3 (99,5% - Fisher Scientific – UK) de qualité analytique et de l'eau distillée ont été utilisées pour préparer des solutions mères de bore (1000 mgL⁻¹). Les solutions de travail d'acide borique ont été préparées en diluant la solution mère préparée aux concentrations désirées. Tous les autres produits chimiques utilisés, tels que l'azométhine-H (Sigma-Aldrich), HCl, NaOH, Na₂EDTA, etc., sont de qualité analytique. Afin d'éviter toute réaction entre les parois de verre et le bore dans la solution et de minimiser la contamination ou l'augmentation du contenu en bore, seuls des récipients en polyéthylène ont été utilisés.

3.2.2. Essais d'adsorption et étude cinétique

Les expériences d'adsorption ont été effectuées par une méthode discontinue. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en plaçant dans un récipient fermé, maintenu dans un environnement thermostaté, une quantité connue de DPP (généralement 0,3 g) dans un volume connu d'une solution d'acide borique (généralement 100 ml). Le pH est ajusté au niveau souhaité en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) ou d'hydroxyde de sodium (0,1 M). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre portatif. Après avoir été maintenue dans un récipient fermé pendant 180 min, sous agitation (vitesse d'agitation de 200 tr / min sur une table à agitation) la suspension est centrifugée à 5000 tr / min pendant 30 min et le surnageant est ensuite pipeté et analysé pour déterminer la concentration finale en bore. La méthode d'analyse utilisée a été la spectroscopie d'absorption moléculaire UV / visible (Shimadzu-1650 PC, Japon) utilisant l'azométhine-H dans une solution tampon en tant que réactif colorimétrique. L'absorbance de la solution est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale de 420 nm. La quantité de bore adsorbée sur la DPP est estimée à partir de la différence entre les deux concentrations, avant et après adsorption, en utilisant l'équation suivante:

$$Q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (16)$$

Q_t (mg g⁻¹) : quantité de bore adsorbée par unité de masse du DPP au temps t.

C_0 (mgL⁻¹) : concentration initiale du polluant.

C_t (mgL⁻¹) : concentration d'adsorbat dans la solution aqueuse à temps t (min).

V (L) : volume de la solution de bore et m (g) : masse de l'adsorbant.

Les expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées en agitant 3 g de l'adsorbant avec 1000 ml de solution de bore (30, 60 et 90 mgL⁻¹). A intervalles programmés, 5 ml d'aliquotes de suspension ont été prélevés et filtrés. Les concentrations résiduelles de bore ont été mesurées de manière similaire. Toutes les expériences ont été effectuées en double et les valeurs moyennes ont été rapportées.

3.2.3. Caractérisation de la poudre de datte

1) Infrarouge à transformée de Fourier

La FTIR a été utilisée pour déterminer la composition chimique de la surface de la DPP. Les spectres FTIR ont été enregistrés en utilisant un spectrophotomètre Bruker Tensor 27 (Bruker

Optics, Allemagne). La résolution spectrale est de 2 cm^{-1} et 64 balayages ont été additionnés pour chaque spectre. Les adsorbants contenant du bore ont été rincés avec un excès d'eau déminéralisée (5 x 100 ml) pour éliminer les polluants non liés, avant filtration et séchés à $75 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 h. Des pastilles d'environ 50 mg ont été préparés en mélangeant et broyant tout d'abord 1 mg d'échantillon de DPP sec à 200 mg de KBr (Merck) dans un mortier en agate, puis en pressant une quantité connue et adéquate du mélange obtenu à 8 tonnes / cm^2 .

2) Surface spécifique :

La surface spécifique basée sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote a été mesurée à 77 K à l'aide du système TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, USA). Le poids de l'échantillon est d'environ 0,35 g. L'échantillon a été dégazé sous vide à l'azote à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h avant de passer à la mesure de sorption. La surface spécifique (m^2g^{-1}) a été calculée en utilisant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). On observe que la surface de DPP est de $0,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

3) Point zéro de charge pHzpc:

Le pH auquel la charge d'une surface solide est nulle est appelé point de charge zéro (pHzpc). Lorsque la solution a un pH inférieur à pHzpc, les sites actifs du sorbant sont protonés et présentent des charges positives. Cependant, aux valeurs de pH supérieures au pHzpc, la charge de surface de l'adsorbant est négative. Le point zéro de charge (pHzpc) de la DPP s'est révélé être $\text{pH} = 6,25$.

3.3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.3.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bore

Une étude expérimentale visant à déterminer le pH optimal pour l'élimination du bore par adsorption sur la DPP a été réalisée. Des essais préliminaires ont montré que l'équilibre d'adsorption est atteint en 90 minutes. Un temps de contact de 180 minutes, qui permet de s'assurer que l'équilibre a été pleinement atteint, sera utilisé pour la suite de ce travail. En outre, des concentrations initiales en bore, C_0 , de 30 mgL^{-1} , 60 mgL^{-1} et 90 mgL^{-1} , une

concentration en DPP de 3 gL^{-1} et la température ambiante ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) ont constitués nos conditions expérimentales.

De la figure 3.4, il ressort que la capacité d'adsorption de la DPP est fortement dépendante du pH de la solution. En effet, Il semble que la sorption du bore sur la DPP présente une enveloppe parabolique typique d'adsorption. Ce comportement est une tendance générale observée pour l'adsorption de bore en fonction du pH sur la plupart des adsorbants (Isaacs-Paez et al., 2014; Bin Darwish et al., 2015).

La quantité totale de bore adsorbé augmente continuellement de pH 2 et atteint un maximum à pH 6, puis aucun changement significatif n'est observé jusqu'à pH 9. Au-dessus de pH 9, l'élimination du bore diminue considérablement. Il convient de noter que la différence entre les capacités d'adsorption entre les pH 6 et pH 9 est insignifiante.

La capacité d'adsorption du bore par la DPP dépend du pH de la solution, qui contrôle la spéciation des espèces de bore dissous et la charge de surface de l'adsorbant. Cette dépendance au pH de la sorption du bore sur la DPP peut être discutée en termes de pH_{zpc} de l'adsorbant d'une part et du pK_a de l'acide borique d'autre part. Dans les solutions aqueuses, le bore est principalement présent sous forme d'acide borique $\text{B}(\text{OH})_3$ et sous forme d'anion borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$, avec une constante de dissociation $\text{pK}_a = 9,2$. Pour des pH au-dessus de cette valeur ($\text{pH} > 9,2$) l'anion borate tétraédrique $\text{B}(\text{OH})_4^-$ est l'espèce dominante, alors qu'à des niveaux de pH inférieurs, l'espèce non chargée $\text{B}(\text{OH})_3$ est prédominante (Morisada et al., 2011).

La charge de surface de la DPP provient de la déprotonation et de la protonation de ses groupes fonctionnels superficiels ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,25$). De plus, une modification du pH entraîne une modification de l'état de protonation des sites actifs d'adsorption. Une augmentation de pH entraîne une déprotonation progressive des groupements fonctionnels superficiels de la DPP. En raison de la multiplicité de ces groupements et la variation de leur pK_a , la nature exacte des charges de surface devient difficile à prévoir. Ainsi, dans la plage de pH intermédiaire, la plupart des groupes carbonyle seront probablement déprotonés, alors que la plupart des groupes amino seront protonés.

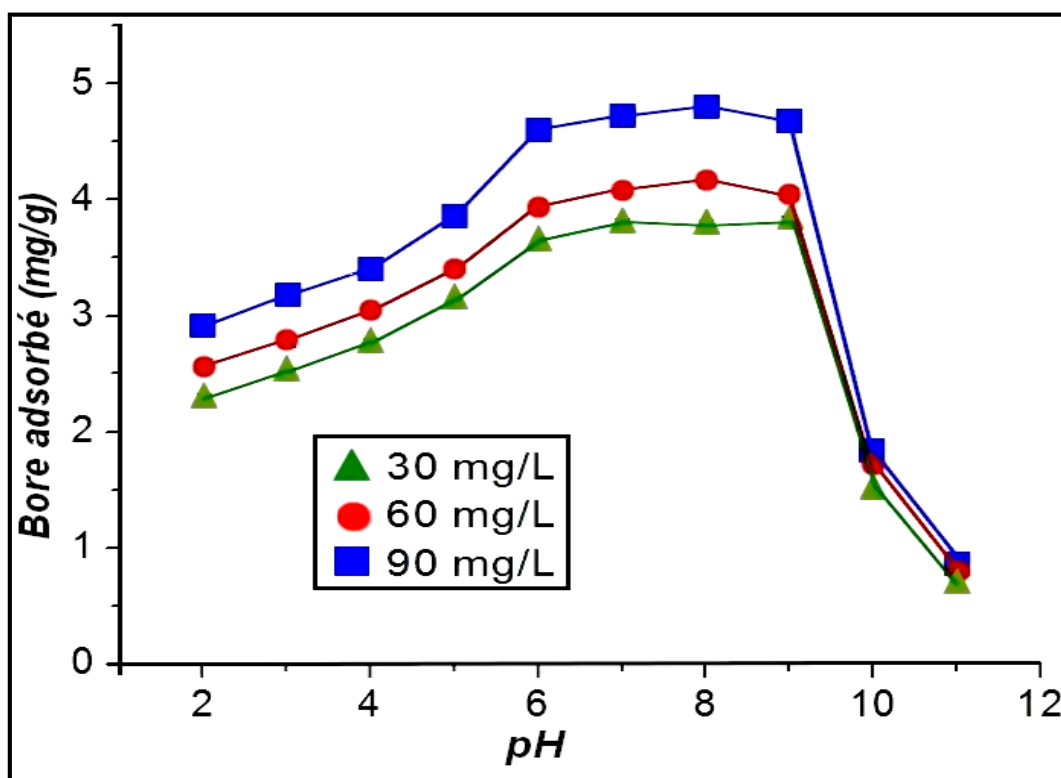
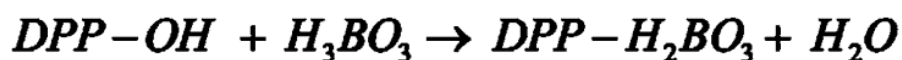


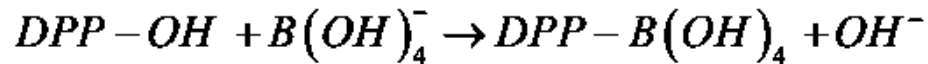
Figure 3.4: Effet du pH sur l'élimination du bore à la température ambiante ($22 \pm 1^\circ \text{C}$). C_0 : 30, 60 et 90 mgL^{-1} , $V = 0,1 \text{ L}$, $m = 0,3 \text{ g}$, $t = 180 \text{ min}$

L'identité précise et le nombre de sites de sorption varient selon le pH de l'environnement. De plus, les différents états de protonation des sites d'adsorption superficiels donneront des mécanismes différents de fixation du bore. Il semble qu'une adsorption maximale se produise autour de 0 à 3 unités de pH en dessous de pK_a et au-dessus de pH_{zpc} . Un résultat très similaire a déjà été rapporté (Demey et al., 2014).

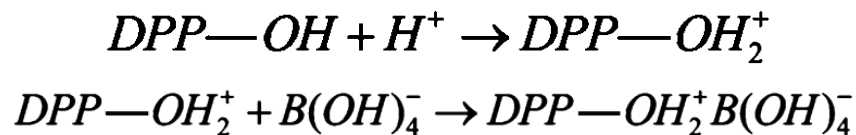
- À $pH < pH_{zpc}$, la liaison de l'acide borique peut s'expliquer par une interaction possible entre l'oxygène d'un groupe hydroxyle et le bore trigonal. Les unités $-OH$ sont polaires et puisque $B(OH)_3$ est aussi polaire, elles sont attirés l'un vers l'autre. L'acide borique peut également être adsorbé sur la DPP par une interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle formant ainsi un complexe de surface de sphère interne (Isaacs-Paez et al., 2014)



- À $pH_{zpc} \leq pH \leq pK_a$, l'efficacité d'élimination du bore la plus élevée. Elle est probablement due à la somme des mécanismes y compris la fixation par liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques avec $B(OH)_3$ et les anions $B(OH)_4^-$ et les échanges ioniques. Les espèces chargées négativement, $B(OH)_4^-$, de la solution s'échangent avec les hydroxyles superficiels de la DPP (Isaacs-Paez et al., 2014).



Les groupes fonctionnels anioniques, tels que $-COO^-$, résultant de la déprotonation des groupes acides, tels que $-COOH$, présent dans le DPP, devient disponible pour une interaction avec l'acide borique. C'est une réaction acide-base entre $B(OH)_3$ et $DPP-COO^-$ qui sont un acide une base de Lewis respectivement (Ruiz et al., 2013). L'interaction électrostatique entre la forme anionique $B(OH)_4^-$ et la DPP chargée positivement augmente et permet donc une adsorption supplémentaire en construisant un complexe de sphère externe (Ahmad et al., 2012).



L'importance et la contribution de chaque type d'interaction sont difficiles à évaluer.

- $pH > pK_a$: dans ces conditions, plus alcalines, l'élimination du bore commence à diminuer. Ceci est compréhensible puisque la charge nette en surface est négative et le bore est principalement sous forme d'anion tétrahydroxyborate négatif. L'adsorption est en compétition avec la répulsion coulombienne. En outre, les ions hydroxyde peuvent concurrencer les anions borate pour l'occupation des sites d'adsorption à la surface du substrat.

Une modélisation plus détaillée est compliquée en raison de la complexité de la surface du biomatériau.

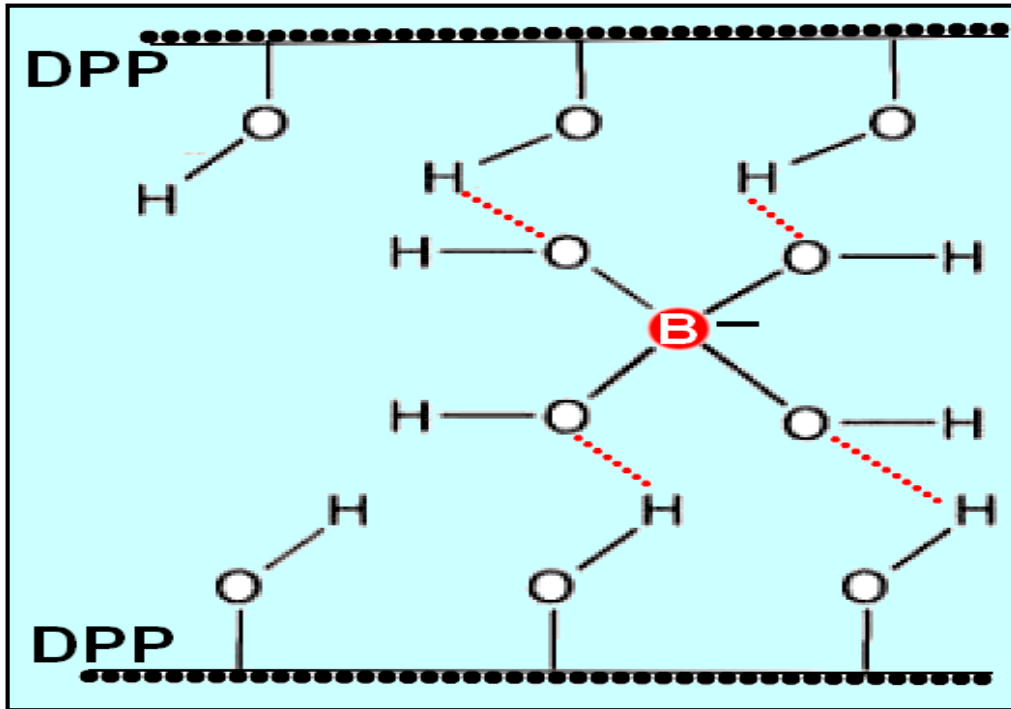


Figure 3.5: Fixation par liaisons hydrogènes des $B(OH)_4^-$ sur la DPP à $pH_{zpc} \leq pH \leq pK_a$

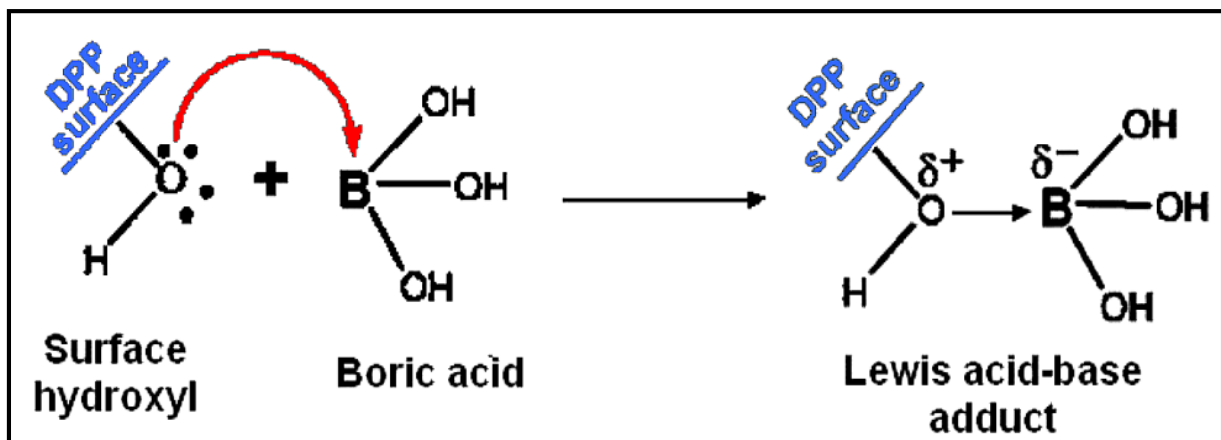


Figure 3.6: Fixation de $B(OH)_3$ sur la DPP. Interaction de type acide-base avec les groupements hydroxyle à $pH < pH_{zpc}$

3.3.2. Effet de la température sur la capacité d'adsorption

Comme l'illustre la figure 3.7, l'effet de la température sur la capacité d'adsorption a été étudié en comparant les isothermes d'adsorption à 285 K, 295 K et 305 K. On peut constater que, avec l'augmentation de la température l'adsorption du bore diminue. Il est constaté que la

capacité maximum d'adsorption du bore est de 5.55, 5.11 et 4.43 mgg^{-1} à des températures de 285 K, 295 K et 305 K respectivement. La diminution de la capacité d'adsorption du bore avec l'augmentation de la température est due à l'activité de surface réduite et à la tendance croissante du bore adsorbé à se désorber de l'interface vers la solution. Ce comportement indique que la biosorption du bore sur la DPP était un processus exothermique.

3.3.3. Isothermes d'adsorption

Le graphique montrant la variation de la quantité de bore adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du bore dans la solution est représenté sur la figure 3.7. Les résultats expérimentaux montrent une forme asymptotique typique de l'isotherme de Langmuir. La sorption de bore à l'équilibre s'approche progressivement d'un plateau représentant la capacité d'absorption maximale.

Une concentration initiale élevée de bore signifie une forte concentration de bore à la recherche d'un site d'adsorption. Des capacités d'adsorption plus élevées ont été obtenues à concentrations initiales en bore plus élevées.

Les données des isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir (figure 3.8 a) et de Freundlich (figure 3.8 b), qui sont parmi les plus fréquemment appliqués. Sur le tableau 3.3 sont reportés les paramètres des isothermes utilisées comme modèles pour l'adsorption du bore sur la DPP. La comparaison du coefficient de détermination (R^2) semble suggérer que le processus d'adsorption est conforme aux modèles de Langmuir et de Freundlich, en même temps. Le même phénomène a été observé par ailleurs : adsorption du bore sur le gel de tanin modifié par une amine (Morisada et al., 2011) et sur le charbon actif préparé à partir de feuilles de bananiers (Foo et al., 2013). La validité aux deux modèles d'adsorption suggère que l'adsorption du bore par la DPP suit un processus d'adsorption multi-mécaniste. Ceci est dû au caractère hétérogène de la surface DPP avec différents types de sites d'adsorption. Ce résultat renforce l'affirmation selon laquelle l'adsorption du bore sur la DPP peut probablement se produire à la fois par chimisorption et par physisorption, avec, notamment, différents types de liaison. Mais il reste utile de, encore, comparer avec d'autres modèles. En conséquence, les modèles d'isothermes de Tempkin (figure 3.8 c) et Dubinin-Radushkevich (figure 3.8 d) ont également été appliqués aux données expérimentales.

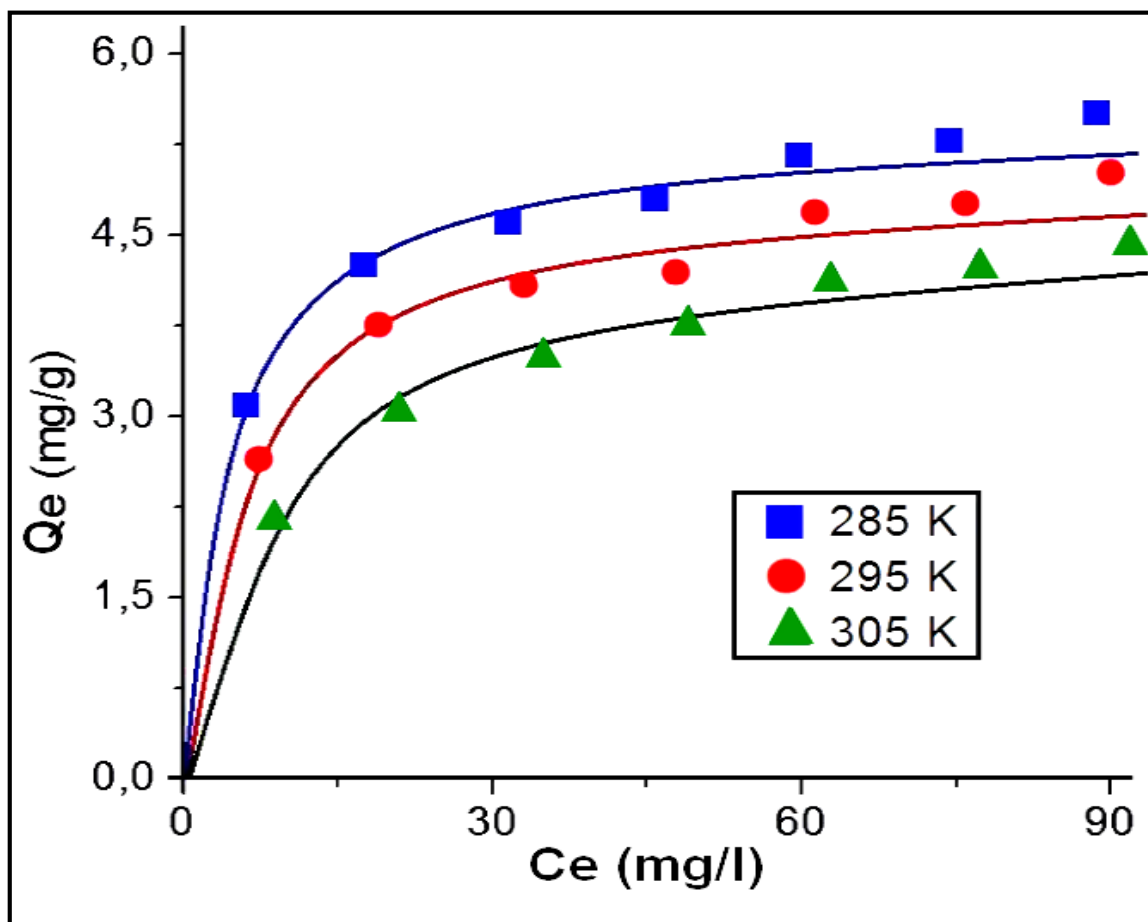


Figure 3.7: Isothermes d'adsorption du bore sur la DPP à des températures de 285, 295 et 305 K. $m = 0,3$ g, $V = 0,1$ L, $\text{pH} = 7$, $t = 180$ min

L'isotherme de Tempkin prend en compte les interactions entre l'adsorbant et espèces à adsorber. Le modèle de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est largement utilisé pour déterminer la nature du processus d'adsorption. Cette approche est généralement appliquée pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique en déterminant l'énergie libre moyenne (E) qui peut être calculée en utilisant la relation suivante (Hasany et Chaudhary, 1996) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$$

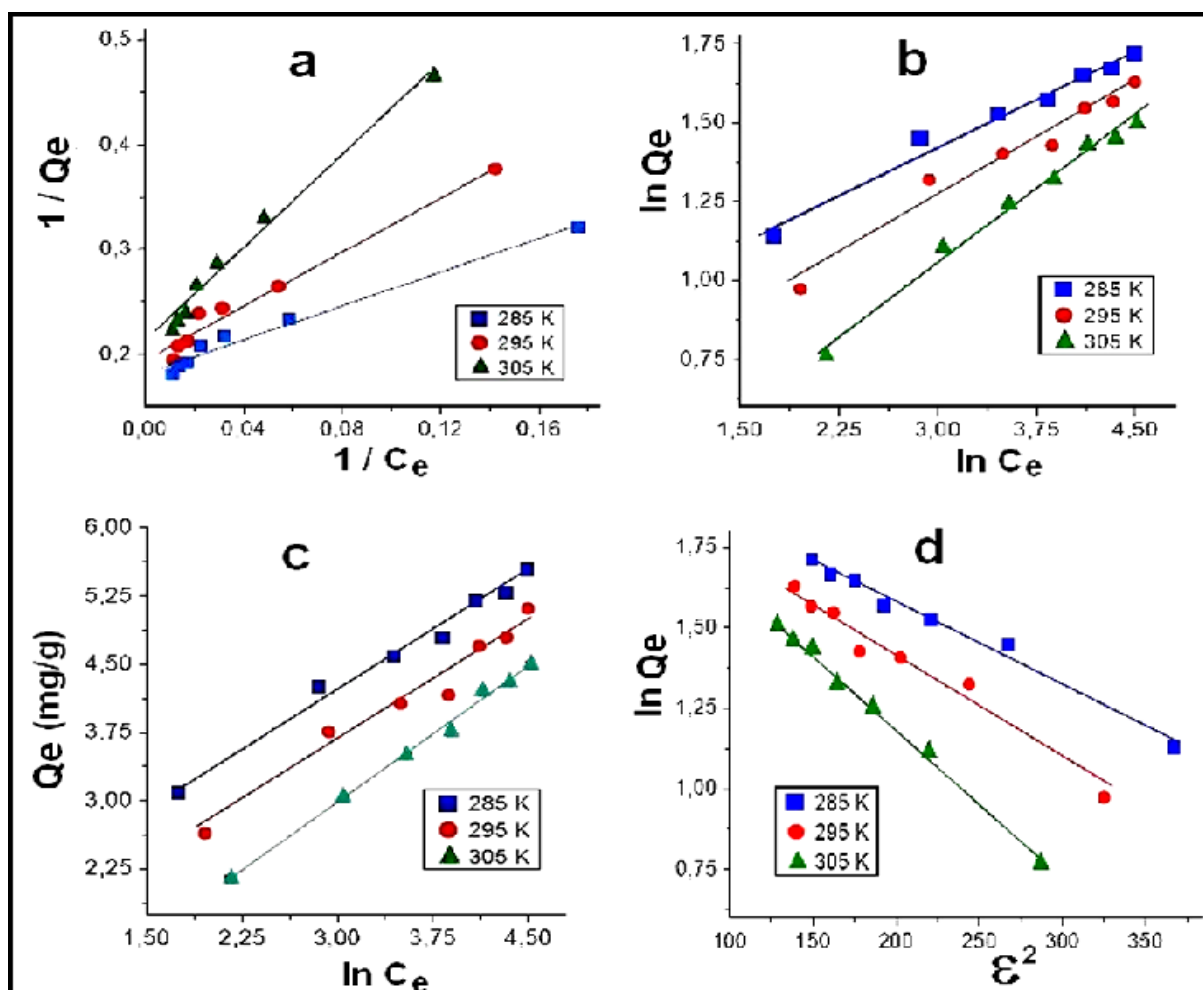


Figure 3.8: Linéarisations des isothermes de l'adsorption du bore. $V = 0,1$ L, $m = 0,3$ g, $t = 180$ min, $\text{pH} = 7$. a) Langmuir b) Freundlich c) Tempkin d) Dubinin- Radushkevich

L'analyse des valeurs du coefficient de détermination (R^2) et de la chi-square statistique (χ^2) obtenues pour les modèles de Tempkin et de Dubinin Radushkevich (Tableau 3.3), permet de conclure que les modèles Langmuir et Freundlich ne décrivent pas idéalement les données expérimentales. D'autre part, le modèle de Dubinin-Radushkevich semble être le mieux applicable parmi les modèles prédictifs des isothermes de sorption étudiés. La valeur calculée de l'énergie apparente d'adsorption E , à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich, est utile pour la détermination du type de liaison existant entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, il est admis que, si la valeur de E est située dans la plage de 8 à 16 KJ / mol, le processus de sorption est de type échange chimique ou ionique, alors que, si les valeurs de E sont inférieures à 8 KJ / mol cela voudrait dire que l'adsorption est physique (Ho et al., 2002; Kausar et al., 2013).

Les valeurs de E , calculées à l'aide de l'équation (17) sont $E = 13,98, 12,27$ et $10,39$ KJ / mol à $T = 285, 295$ et 305 K respectivement. Ces valeurs indiquent que l'adsorption chimique joue un rôle prépondérant dans le processus d'adsorption du bore sur la DPP. Ceci nous permet de prévoir la formation des liaisons covalentes entre le bore et la DPP.

3.3.4. Étude cinétique du processus d'élimination du bore

Le moyen le plus courant pour l'interprétation des résultats expérimentaux consiste à définir l'étape déterminante régissant le taux d'élimination global du processus d'adsorption. La cinétique de ces phénomènes est d'une grande importance pour une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents.

Dans cette étude, la cinétique d'adsorption du bore a été étudiée à pH7 et à trois concentrations initiales différentes de bore ($C_0 = 30, 60$ et 90 mgL⁻¹). Le profil temporel de l'adsorption, présenté à la figure 3.9, montre que l'adsorption augmente progressivement les 90 premières minutes, puis se stabilise. Par conséquent, le temps d'équilibre requis est indépendant de la valeur de la concentration initiale en bore. Les courbes obtenues pour les différentes concentrations initiales en bore révèlent trois sections distinctes du profil d'adsorption. Au début ($t \leq 30$ minutes), l'élimination du bore est rapide en raison de la disponibilité d'un grand nombre de sites d'adsorption. Après un temps de contact de 30 minutes, le nombre de sites d'adsorption vacants diminue et, par conséquent, la vitesse d'élimination est considérablement ralentie. Enfin, après environ 90 minutes, l'adsorption cesse, ce qui signifie que l'état d'équilibre est atteint et que les sites d'adsorption sur la surface de la DPP sont saturés. Il est également à noter que l'augmentation de la concentration initiale en bore, C_0 , provoque une augmentation de la vitesse de sorption ainsi que la capacité maximale d'adsorption. Cinq modèles ont été appliqués à nos mesures des cinétiques d'adsorption du bore. Les résultats expérimentaux sont reportés sur la fig . 3.10 et le tab. 3.4.

On notera d'abord que, dans les conditions utilisées dans cette étude, les valeurs du chi-square statistique (χ^2) du modèle de pseudo-second ordre sont inférieures aux valeurs correspondantes au modèle de premier ordre. Par conséquent, on peut suggérer que les données expérimentales s'intègrent plus dans le modèle de pseudo-second ordre que dans le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, et ce, sur la plage de concentration étudiée. La comparaison des valeurs du chi-square statistique (χ^2) pour les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich montre que ce dernier décrit mieux la cinétique de sorption du bore. Cela confirmerait que le processus d'élimination du bore est contrôlé par un processus d'adsorption

chimique. Les modèles d'Elovich et de pseudo-second ordre ne sont pas suffisants pour l'identification du mécanisme de diffusion. Par conséquent, il est nécessaire de poursuivre les recherches sur la diffusion intraparticulaire et la diffusion dans le film liquide pour mieux comprendre le mécanisme de sorption.

Tableau 3.3: Paramètres des différents modèles d'isothermes obtenus à 285K, 295K et 305K

Modèles	Températures			
	Paramètres	285 K	295K	305 K
Langmuir	K_L (L mg ⁻¹)	0.094	0.151	0.223
	Q_m (mg g ⁻¹)	5.49	5.11	4.76
	R^2	0.971	0.967	0.982
	χ^2	3.415	0.059	2.185
Freundlich	K_f (mg g ⁻¹)	2.260	1.730	1.148
	N	4.946	4.161	3.247
	R^2	0.971	0.955	0.986
	χ^2	0.024	0.040	0.016
Tempkin	A (L/g)	7.160	2.847	1.017
	B (J mol ⁻¹)	0.852	0.902	0.989
	R^2	0.985	0.964	0.994
	χ^2	0.012	0.029	0.005
Dubinin Radushkevich	k_{DR} (mol ² /kJ ²)	26 10 ⁻⁵	33 10 ⁻⁵	46 10 ⁻⁵
	q_m (mg g ⁻¹)	8.08	7.96	8.22
	R^2	0.983	0.966	0.995
	E (kJ mol ⁻¹)	13.98	12.27	10.39
	χ^2	1,3 10 ⁻⁶	3 10 ⁻⁶	0.6 10 ⁻⁶

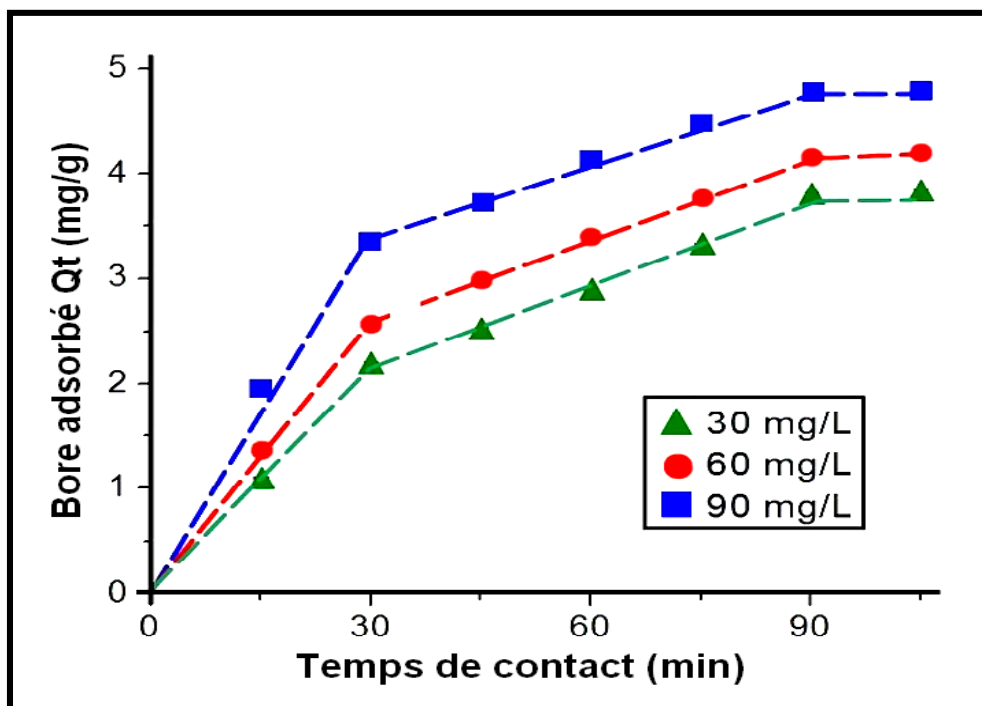


Figure 3.9: Effet de la concentration initiale en bore et du temps de contact sur l'élimination du bore à l'aide de DPP. $V = 0,1$ L, $m = 0,3$ g, $\text{pH} = 7$, $T = 293$ K

Le tableau 3.4 montre les paramètres de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du bore. Comme on peut le constater, les valeurs du χ^2 sont de petits nombres inférieurs ou égaux à 0,086. Cela peut impliquer que le mécanisme de diffusion intraparticulaire joue un rôle important dans l'adsorption du bore sur la DPP (Ruiz et al., 2013). Cependant, les tracés des droites correspondantes ne passent pas par l'origine (Figure 3.10 d et tableau 3.4). L'ordonnée à l'origine 'C' représente une constante décrivant la résistance au transfert de masse.

Si les valeurs de 'C' sont significativement différentes de zéro, la diffusion intraparticulaire, ainsi que d'autres mécanismes, sont impliqués dans l'étape déterminante qui contrôle les taux d'adsorption (Mall et al., 2006; Li et al., 2010). Le taux d'élimination de l'adsorbant d'un liquide est généralement régi soit par la diffusion intraparticulaire, soit par la diffusion dans le film liquide, ou, dans les cas intermédiaires, par une combinaison des deux (Letterman et al., 1974). Par conséquent, le modèle de diffusion dans le film liquide a également été utilisé pour analyser les données expérimentales. Une droite représentant le tracé de $-\log(1-F)$ en fonction du "temps de contact" passant par l'origine indique que la vitesse du processus de sorption est régie par la diffusion dans le film liquide (Tofighy et Mohammadi, 2011).

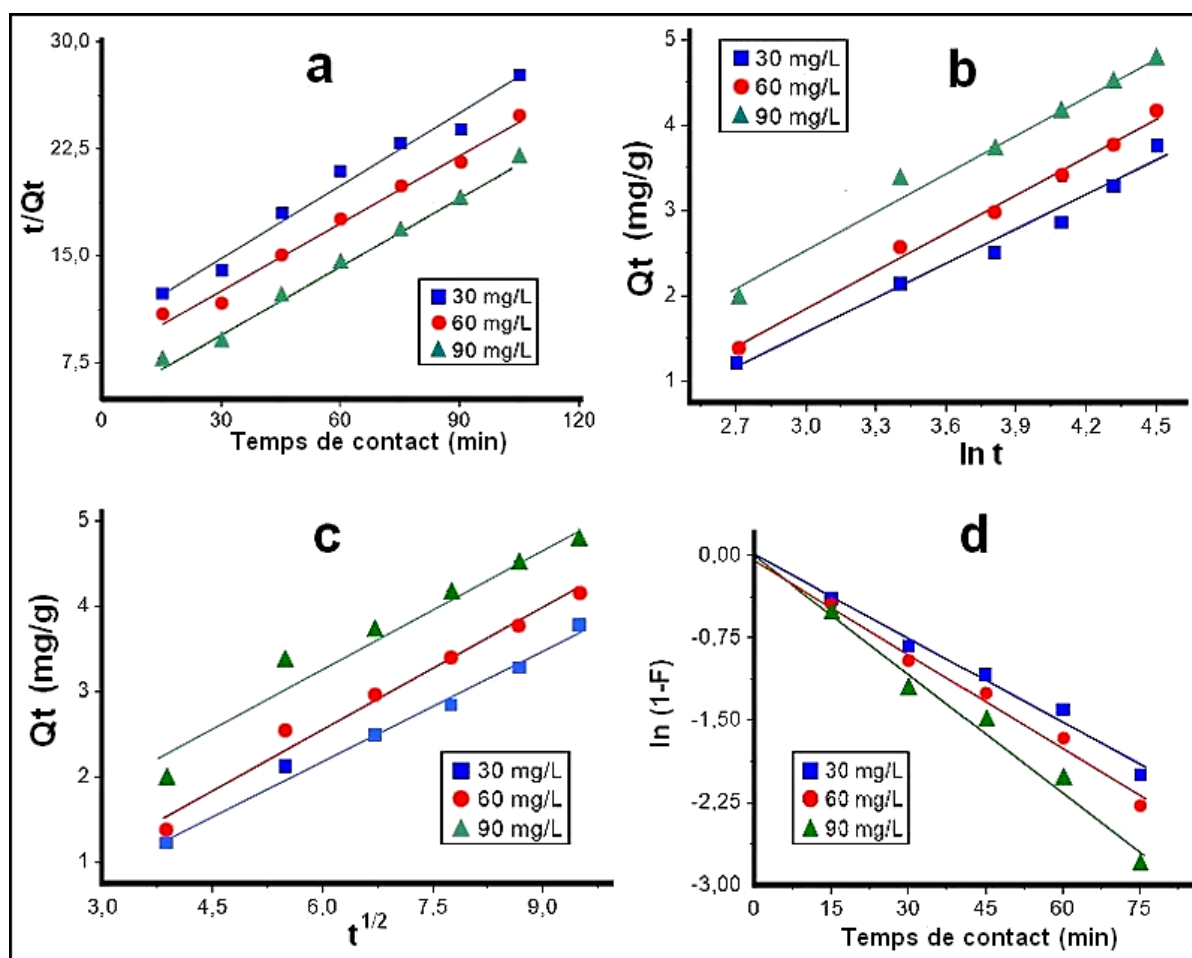


Figure 3.10: Linéarisations des équations des modèles cinétiques. $V = 0,1$ L, $m = 0,3$ g, $\text{pH} = 7$, $T = 295\text{K}$. a) Modèle de pseudo-second ordre b) Modèle d'Elovich c) Modèle de diffusion intra-particulaire d) Modèle de diffusion liquide-film

La figure 3.10 d, montre le tracé de “ $-\log(1-F)$ ” en fonction du temps. Il semble que les données expérimentales correspondent bien à la diffusion dans le film liquide. En effet les valeurs correspondantes de χ^2 sont inférieures ou égales à 0,081, et les droites correspondantes passent par l’origine (Fig. 3.10 d ; $C \leq 0,036$). Cela indique que la diffusion dans le film liquide contrôle de manière significative le processus d'adsorption (Li et al., 2010). Il faut souligner que, pour les deux derniers modèles cinétiques testés, diffusion intraparticulaire et dans le liquide-film, les valeurs de chi-square (χ^2) calculées sont également petites. Par conséquent, il serait difficile de déterminer, définitivement, quel mécanisme décrit le mieux ce qu’il se produit à la surface du substrat. Il est probable que le taux d’adsorption soit contrôlé à la fois par la diffusion dans le film liquide et la diffusion

intraparticulaire. Des observations similaires concernant les cinétiques d'adsorption sur différents substrats, ont déjà été rapportés par divers auteurs (Senthil Kumar et al., 2014; Santos et al., 2015).

Tableau 3.4: Paramètres obtenus des différents modèles cinétiques: pseudo 1^{er} ordre, pseudo 2^{ème} ordre, Elovich, la diffusion intraparticulaire et la diffusion dans le film liquide

Modèles	Concentrations initiales en Bore			
	Paramètres	30 mgL ⁻¹	60 mgL ⁻¹	90 mgL ⁻¹
Pseudo-1^{er} ordre	K ₁ (min ⁻¹)	-0.053	-0.051	-0.053
	Q _e (mg/g)	9.9	9.3	8.9
	R ²	0.666	0.758	0.824
	χ ²	7.73	9.25	13.5
Pseudo-2^{ème} ordre	K ₂ (g/mg min)	53 10 ⁻⁴	32 10 ⁻⁴	28 10 ⁻⁴
	Q _e (mg/g)	6.258	6.313	5.977
	R ²	0.994	0.985	0.974
	χ ²	2.25	0.026	3.34
Elovich	α (mg/g min)	0.211	0.255	0.399
	β (g/mg)	0.745	0.668	0.662
	R ²	0.969	0.991	0.982
	χ ²	0.035	0.22	0.034
Diffusion Intraparticulaire	K _p (mg/g min ^{1/2})	0.430	0.472	0.473
	C	-0.376	-0.262	0.433
	r ²	0.983	0.972	0.941
	χ ²	0.038	0.083	0.086
Diffusion dans le film liquide	C	-3 10 ⁻⁴	0.036	-2 10 ⁻⁴
	K _{fd}	0.025	0.030	0.036
	R ²	0.967	0.983	0.970
	χ ²	0.081	0.051	0.028

3.3.5. Spectroscopie FTIR

Afin de définir plus précisément les caractéristiques du processus d'adsorption du bore et de son mécanisme, une analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour obtenir des informations sur la surface de la DPP, avant et après adsorption de bore.

La cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont les principaux composants de la DPP en plus d'autres constituants mineurs tels que l'huile et la protéine (Aldhaferi et al., 2004). Les spectres d'absorption infrarouge de la DPP révèlent plusieurs bandes d'absorption spécifiant la nature complexe de ce matériau. Les fréquences des absorptions IR caractéristiques observées sont en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature (Al-Ghouti et al., 2010). Dans la région de l'empreinte digitale, entre 900 et 1800 cm^{-1} , il n'y a pas de différences significatives entre les spectres avant et après adsorption du bore (figure non représentée). Le spectre de la DPP contenant du bore a montré une légère diminution de l'intensité des bandes à 1456 cm^{-1} et 1058 cm^{-1} et seulement un très petit décalage dans les nombres d'onde.

Les spectres FTIR de la DPP, dans la région de 2800 à 3800 cm^{-1} , avant et après l'adsorption du bore, sont montrés dans la figure 3.11. Comme on peut le constater, la position de toutes les bandes d'absorption observées est restée pratiquement inchangée après la biosorption du bore. Des variations d'intensité ont toutefois été observées. Les interactions chimiques entre la surface et les espèces de bore peuvent être responsables des changements observés. Les constituants de la DPP portent des groupes hydroxyle abondants, principalement cellulosiques et phénoliques. Ils sont reflétés par le fort et large pic d'absorption observé à 3414 cm^{-1} . Comme le montre la figure 3.11, une augmentation progressive de l'intensité de la bande d'absorption O – H est observée dans les échantillons de DPP à teneur croissante en bore. Karahan et al. (2006) en étudiant l'adsorption de bore sur la bentonite, ont observé un phénomène similaire. Cela pourrait signifier que le procédé d'adsorption du bore augmente le nombre de groupements hydroxyle et, donc, que le bore réagit avec les sites actifs à la surface de l'adsorbant en formant de nouveaux groupements hydroxyle superficiels.

Les modifications spectrales des groupes hydroxyle de la DPP après la biosorption du bore sont illustrées à la Fig.6. De petites variations ont été observées dans la région d'étirement OH. Une bande d'absorption forte a été observée autour de 3416 cm^{-1} . Il est affecté aux groupes d'étirement O – H et à l'eau chimisorbée dans l'adsorbant. Ce pic est large en raison des modes vibratoires complexes dus à la participation du groupe -OH à la liaison hydrogène.

Ce pic est plus prononcé dans l'échantillon DPPB, ce qui impliquerait la présence d'un plus grand nombre de groupes -OH que dans le DPP. Cet événement n'a été observé que lorsque l'on travaillait avec une concentration élevée en bore (100 mgL^{-1}) et cette intensité de bande n'était pas modifiée pour la concentration la plus faible (20 mgL^{-1}). Ce fait est probablement dû à la création d'un nouveau type de groupes hydroxyle superficiels (B-OH) et confirme la liaison des espèces de bore à la surface de la DPP. Dans la région $900\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$, les spectres DPPB ont montré une diminution des bandes d'intensité, en particulier à 1746 , 1644 et 1034 cm^{-1} par rapport à celles observées dans le spectre DPP. Ces différences reflètent le fait que la biosorption du bore se produit au niveau des groupes fonctionnels hydroxyle, carboxyle et carbonyle présents à la surface de la DPP. On peut donc logiquement en conclure que tous ces groupes fonctionnels ont une affinité pour le bore et sont utilisés pour complexer ce polluant.

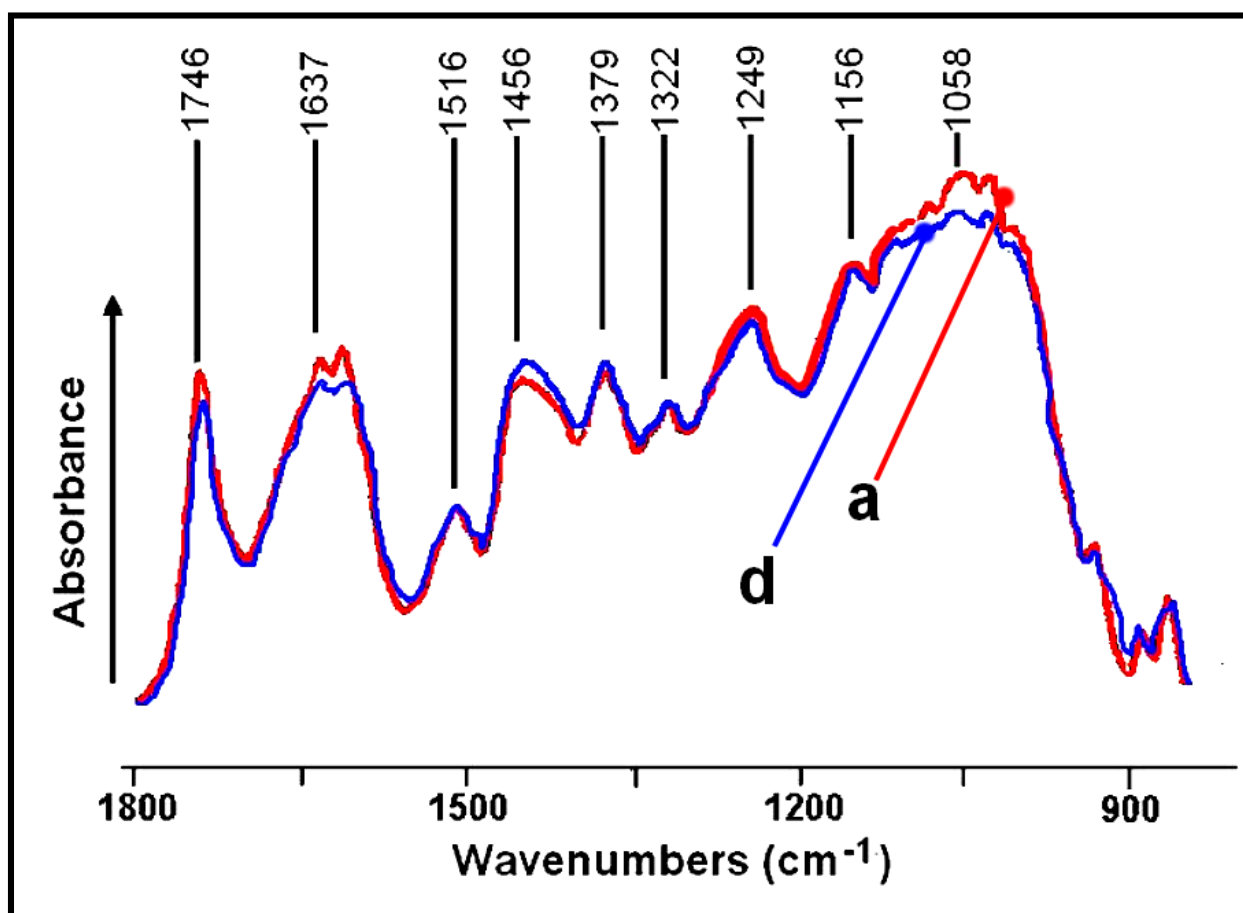


Figure 3.11 (1) : Spectres FTIR (région $900\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$) combinés de la DPP avant et après l'adsorption du bore à différents niveaux de concentrations initiales C_0 de Bore
a) 0 mgL^{-1} b) 30 mgL^{-1} c) 60 mgL^{-1} d) 90 mgL^{-1}

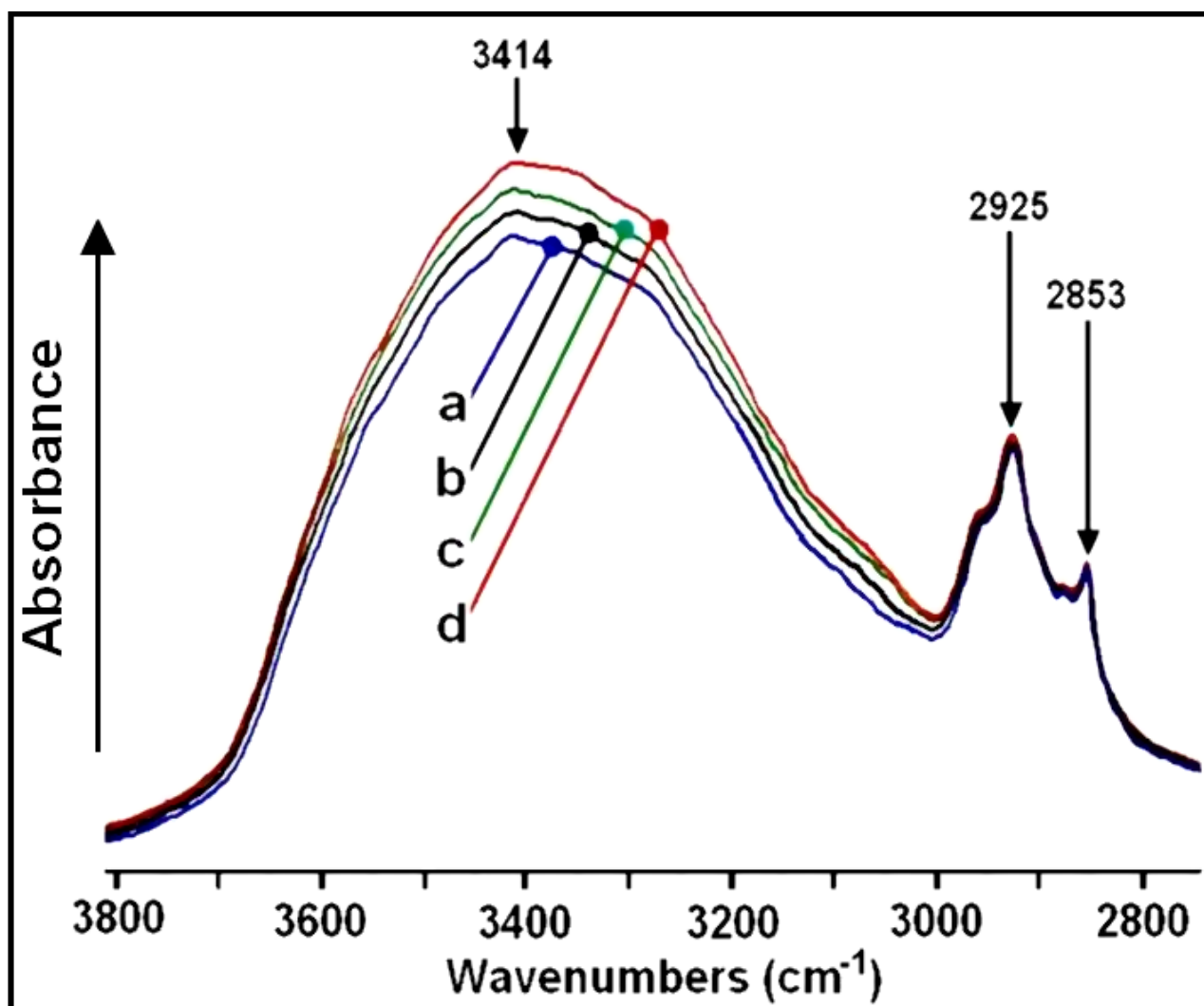


Figure 3.11(2) : Spectres FTIR (région de 2800 à 3800 cm⁻¹) combinés de la DPP avant et après l'adsorption du bore à différents niveaux de concentrations initiales C₀ de Bore
a) 0 mgL⁻¹ b) 30 mgL⁻¹ c) 60 mgL⁻¹ d) 90 mgL⁻¹

Tableau 3.5: Bandes d'absorption IR de la DPP

Position (cm⁻¹)	Attribution
3416	O-H stretching
3300	-NH ₂ groups of proteins and -OH groups of glucose.
2925-2854	Asymmetric and symmetric C-H stretching
1746	C=O stretching +in esters and acetyl derivatives.
1625	C=O stretching mode conjugated with the NH ₂ (amide 1 band)
1605	C=C or C=N vibrations in aromatic region.
1520	C=C aromatic skeletal stretching bands Olefinic n CC and n CN vibrations in aromatic region.
1458	C-H deformation in lignin and carbohydrates and the aromatic skeletal stretching
1379	C-H deformation in cellulose and hemicelluloses and n CO vibrations
1322	C-H vibration in cellulose
1249	Syringyl ring and C-O stretch in lignin and xylan
1156	C-O-C vibration in cellulose and hemicellulose,
1034	C-O stretch in cellulose and hemicelluloses
871	C-H deformation in cellulose

CHAPITRE 4

ADSORPTION DU BORE SUR LA

LAINÉ DE MOUTON

MERINOS

4. LA LAINE

4.1. GÉNÉRALITÉS

La laine est une fibre protéique naturelle obtenue à partir de moutons et de certains autres animaux, y compris le cachemire de chèvres, le mohair de chèvres, l'angora de lapins et d'autres types de laine de chameaux. C'est une fibre discontinue multicellulaire. La densité de fibres est de 1,31 g / cc, ce qui tend à faire de la laine une fibre de poids moyen.

❖ Effets des alcalis:

La laine est facilement et extrêmement vulnérable. Elle est attaquée par les alcalis et même par les bases faibles diluée. Les solutions alcalines peuvent ouvrir les liaisons réticulées de la laine, les bases chaudes peuvent même la dissoudre. La laine se dissout lorsqu'elle est bouillie dans une solution à 5% d'hydroxyde de sodium. La soude caustique (NaOH) endommagera complètement la laine si elle est utilisée à chaud ou pendant une longue période. Des solutions faibles de carbonates de sodium peuvent endommager la laine si elles sont utilisées à chaud ou pendant une longue période.

❖ Effets des acides:

La laine est plus résistante aux acides parce qu'ils hydrolysent les groupes peptidiques tout en laissant intactes les liaisons disulfure, qui réticulent les polymères. Bien que cela affaiblisse le système polymère, il ne dissout pas la fibre.

1. La laine n'est endommagée que par l'acide sulfurique et l'acide nitrique chaud. Les acides sont utilisés pour activer les liaisons de sel dans la fibre de laine, la rendant disponible pour le colorant.

2. Les acides minéraux concentrés détruiront la laine si le tissu y est trempé pendant plus de quelques minutes.

La laine est principalement une fibre de protéine (kératine), mais elle contient également d'autres composants, qui sont donnés ci-dessous (tableau 4.1). La protéine (kératine) de la fibre de laine se compose des éléments de base suivants (tableau 4.2).

Tableau 4.1: Composants de la laine

Kératine	33%
Suint	28%
Graisse	12%
Matière minérale	1%
Différentes impuretés	26%

Tableau 4.2: Composants de la kératine

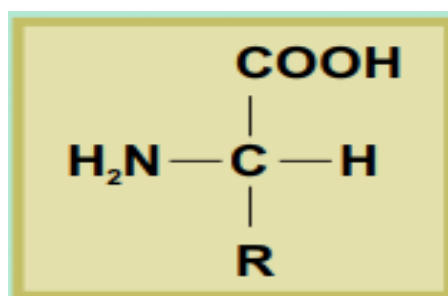
Carbone	50%
Hydrogène	12%
Oxygène	10%
Azote	25%
Soufre	3%

À l'état naturel, la laine brute de mouton contient donc un certain nombre de composants autres que la fibre. Les principaux sont la graisse de laine, les matières solubles dans l'eau issues de la transpiration (appelée suint) et les contaminants tels que les poussières et les matières végétales ramassées dans les pâturages. Ces contaminants sont éliminés pendant le lavage.

La laine pure, comme d'autres fibres animales, appartient au groupe de protéines appelées kératines. Contrairement au coton et à la majorité des fibres synthétiques, la laine n'a pas une structure homogène. Les fibres de laine ont des compositions physiques et chimiques extrêmement complexes.

4.1.1. Structure chimique de la laine (Rippon, 1992)

On a estimé que la laine contenait plus de 170 protéines différentes. Celles-ci ne sont pas uniformément réparties dans la fibre; les protéines de différentes structures sont situées dans des régions spécifiques. Cette composition hétérogène est responsable des différentes propriétés physiques et chimiques des différentes parties de la laine. Les protéines de la laine sont composées d'acides aminés; ainsi appelés parce qu'ils contiennent des groupes amino basiques (-NH) et carboxyliques acides (-COOH). La structure générale d'un acide aminé est illustrée dans la figure 4.1.

**Figure 4.1:** Structure générale d'un acide aminé

Les acides aminés individuels diffèrent les uns des autres par la nature du groupe latéral, représenté par R sur la figure 4.1. Parmi les 22 acides aminés d'origine naturelle, la laine en contient 18. Les groupes latéraux des acides aminés varient en taille et peuvent être regroupés selon leurs propriétés chimiques: hydrocarbures hydrophobes, hydrocarbures hydrophiles, acides, bases et acides aminés contenant du soufre.

Dans les protéines, y compris la laine, les acides aminés sont reliés entre eux pour former de longues chaînes polymères, comme le montre la figure 4.2.

Ces composés peuvent être considérés comme des polyamides car chaque unité structurelle est liée à un groupe amide. Cependant, lorsque la chaîne polymère est une protéine, l'unité répétée amide (-NHCHRCO-) est appelée « groupe peptidique ». La figure 4.2 montre la formation d'un polypeptide simple produit à partir de trois acides aminés.

Dans la laine, des chaînes polypeptidiques individuelles sont jointes pour former des protéines par diverses interactions covalentes (liaisons chimiques), appelées réticulations, et interactions physiques non covalentes (figure 4.3).

Les liaisons les plus importantes sont les liaisons disulfures contenant du soufre, qui se forment lors de la croissance des fibres par un processus appelé «kératinisation». Celles-ci rendent les fibres kératiniques insolubles dans l'eau et plus stables aux attaques chimiques et physiques que les autres types de protéines. Les liaisons disulfures interviennent dans les réactions chimiques qui se produisent lors de la «prise» des tissus lors de la finition. Dans ce processus, les liaisons croisées disulfure sont réarrangées pour conférer aux tissus de laine des propriétés de séchage en douceur, de sorte que le repassage n'est plus nécessaire après le blanchissage.

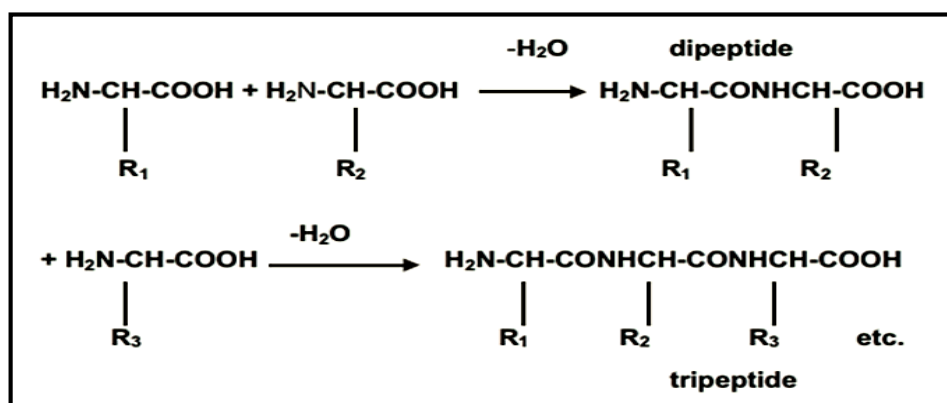


Figure 4.2: Formation de polypeptide par addition d'acides aminés. (R1, R2 et R3 peuvent être les mêmes ou différents).

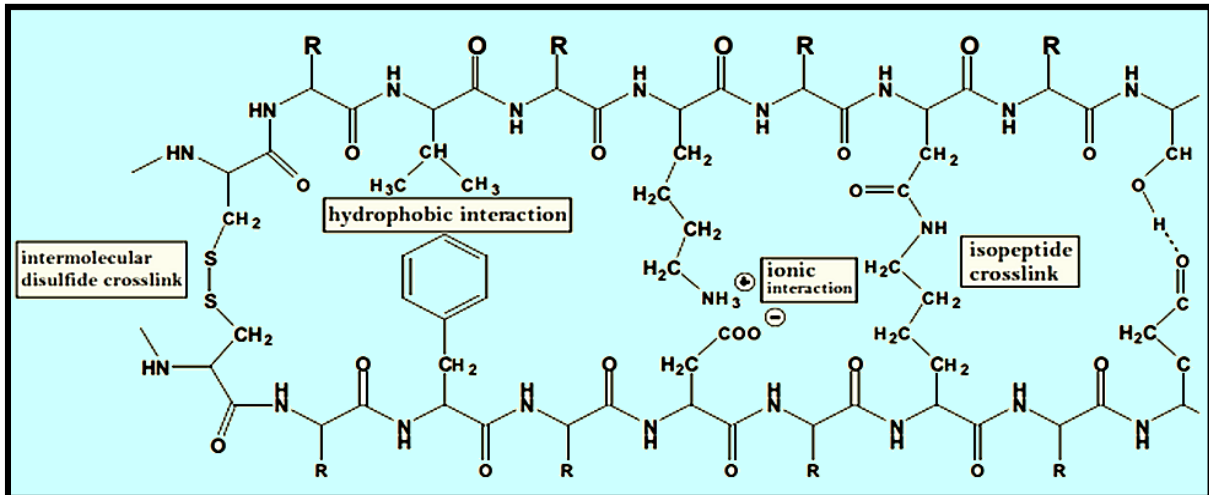


Figure 4.3: Liaisons dans la laine

Un autre type de réticulation est la liaison isopeptidique, formée entre des acides aminés contenant des groupes acides ou basiques. Outre les liaisons chimiques, certains autres types d'interactions aident également à stabiliser la fibre dans des conditions sèches et humides. Celles-ci résultent des interactions entre les groupes latéraux des acides aminés qui constituent les protéines de la laine. Ainsi, des interactions hydrophobes se produisent entre les groupes latéraux hydrocarbonés; et les interactions ioniques se produisent entre les groupes qui peuvent échanger des protons. Ces interactions ioniques ou «liaisons de sels» entre les chaînes latérales acides (carboxyle) et basiques (amino) sont les plus importantes des interactions non covalentes. Les plus importantes des interactions non covalentes sont les liaisons ioniques, ou «liaisons de sel», entre les groupes latéraux acides (carboxyle) et basiques (amino). Les groupes carboxyle et amino de la laine sont également importants car ils confèrent à la laine ses propriétés amphotères ou tampons du pH. Ceci est son aptitude à absorber et à désorber les acides et les alcalis, comme le montre la figure 4.4.

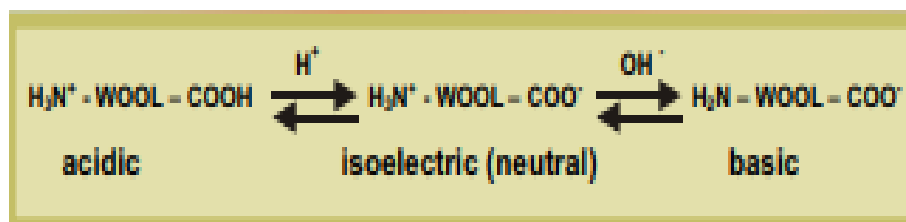


Figure 4.4: Propriétés amphotère de la laine

Les groupes ioniques contrôlent également le comportement de teinture de la fibre, du fait de leurs interactions avec des molécules de colorant chargées négativement.

4.1.2. Structure physique de la laine (Leeder, 1984)

Outre sa complexité chimique, la laine présente également une structure physique très complexe, comme le montre schématiquement la figure 4.5. Une fibre de laine peut être considérée comme un composite biologique composé de régions chimiquement et physiquement différentes. Les fibres de laine mérinos ont un diamètre compris généralement entre 17 et 25 μm . Elles sont composées de deux types de cellules: les cellules internes du cortex et les cuticules externes qui forment une gaine autour de la fibre.

Des études ont permis de construire le modèle décrit ci-après, qui soulève encore un certain nombre de controverses. L'ensemble des publications traitant de la morphologie d'une fibre de laine s'accorde toutefois à représenter ce matériau biologique composite tel que l'illustre la figure 4.5. Cette figure, résumant les schémas des différentes publications consultées et mentionnées dans ce chapitre, sert de base à l'ensemble des études réalisées sur les fibres de laines (Rippon 1992, Höcker 2002).

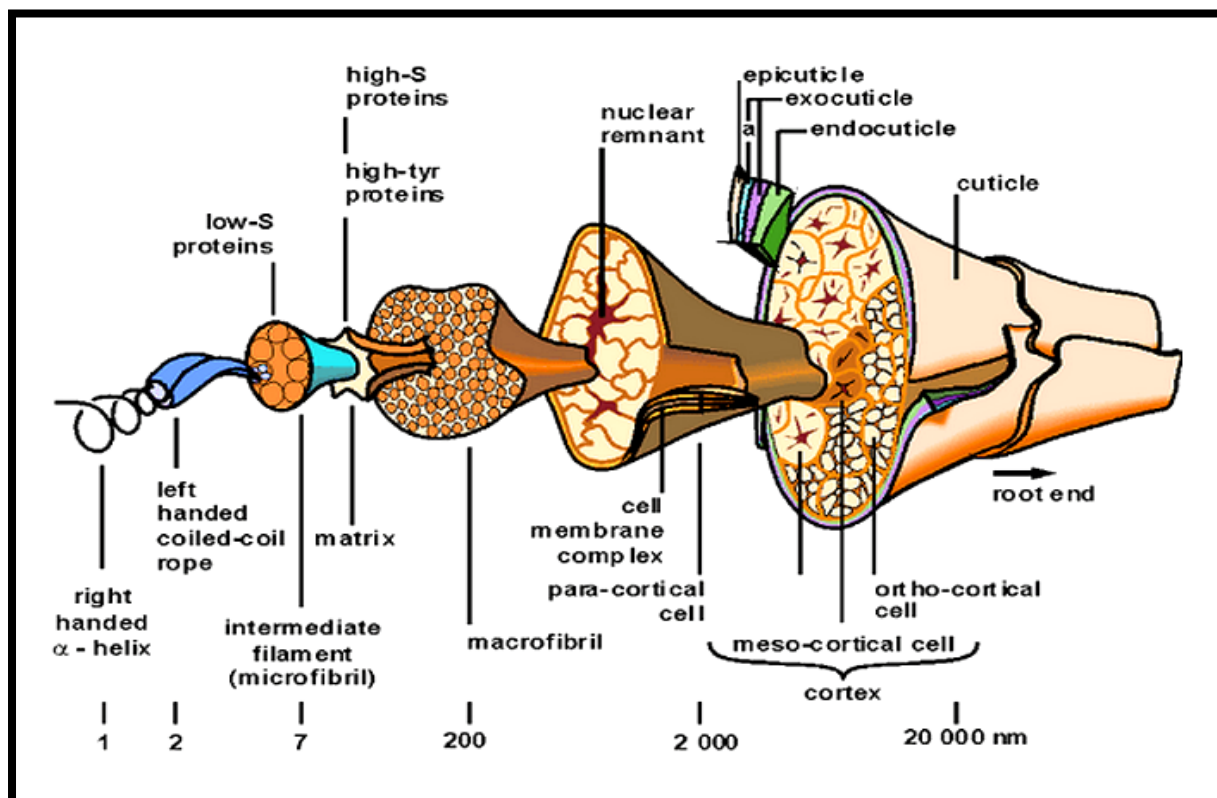


Figure 4.5: Structure schématique d'une fibre de laine (Rippon, 2003)

La microstructure de la laine (Rippon, 2003) est composée de trois composants principaux: la cuticule, le cortex et la médulla.

- **Cuticule:** la cuticule est la couche de cellules épithéliales superposées entourant la fibre de laine. Il y a trois cuticules:

- Épicuticule: l'épicuticule est la couche la plus externe recouvrant la fibre de laine.

- Exocuticule: La cellule épithéliale qui se chevauche constitue l'exocuticule.

- Endocuticule: l'endocuticule est la couche de liaison intermédiaire reliant la cellule épithéliale du cortex de la fibre de laine.

- **Le cortex:** le cortex ou le noyau de la fibre forme environ 90% du volume de la fibre. Il se compose d'innombrables, longues cellules en forme de fuseau ou de cellules corticales. Il est composé de deux régions appelées ortho et para cortex. L'ortho cortex absorbe plus de colorant que le para cortex. Les ortho et para cortex spiralent l'un autour de l'autre. Les fibres de laine fine ont environ 20 cellules de ce type, tandis que les fibres de laine grossière ont environ 50 cellules corticales sur le diamètre de leur section transversale.

- **Médulla:** les fibres les plus grossières ont un espace creux qui traverse le centre dans le sens de la longueur. Ceci est la médulla.

Les cellules des cuticules (ou écailles), qui se chevauchent comme des tuiles sur un toit, rendent la laine unique parmi les fibres textiles. La figure 4.6 montre la structure physique complexe des cellules de la cuticule.

L'intérieur de la fibre de laine, appelé cortex, est constitué de longues cellules effilées qui se chevauchent et sont entourées par le complexe de membrane cellulaire (CMC). La CMC traverse toute la fibre et est composée de protéines et de lipides cireux. Les molécules dans cette partie de la fibre ont des liaisons intermoléculaires assez faibles, ainsi avec l'usure et l'abrasion prolongées, elles ont tendance à se décomposer. Les liaisons faibles rendent également cette zone sensible aux attaques chimiques, telles que les fortes conditions alcalines. C'est pourquoi il est recommandé de laver avec un détergent au pH neutre.

Une fonction importante des cellules de la cuticule consiste à ancrer les fibres de laine dans la peau du mouton. Le bord exposé de chaque cellule de la cuticule pointe de la racine de la fibre vers la pointe. Cela donne une valeur de frottement de surface plus grande lorsqu'une fibre est étirée dans la direction opposée. La différence de friction aide à expulser la saleté et autres contaminants de la toison, mais elle est également responsable de la propriété de la laine de feutrer lorsqu'elle est agitée dans de l'eau. Cette caractéristique, qui n'est partagée par aucune autre fibre textile, permet de produire des tissus à structure très dense, tels que des

couvertures, des feutres et des matériaux de surcouche. Lorsque le feutrage est considéré comme indésirable (par exemple dans les vêtements tricotés qui seront lavés à la machine), des processus sont disponibles pour éliminer la différence de frottement et rendre la laine résistante au rétrécissement.

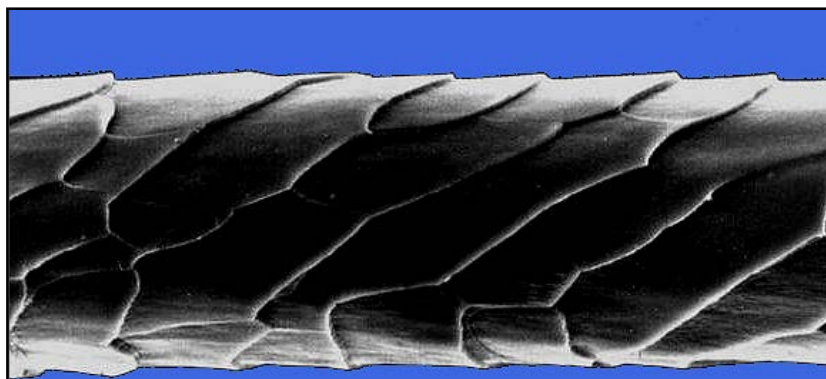


Figure 4.6: SEM d'une fibre de laine

(<https://www.sciencelearn.org.nz/resources/875-wool-fibre-properties-> Janvier 2019)

La surface de la fibre est également largement responsable de la douceur naturelle de la laine et de sa propriété en tant que fibre textile parmi les plus lisses. Même après avoir nettoyé la graisse de laine naturelle en la nettoyant avec un détergent, les fibres de laine sont relativement difficiles à mouiller par rapport à d'autres matières textiles. Cette imperméabilité naturelle rend les tissus de laine «résistants à la douche» et capables de résister aux taches à base d'eau. Cette propriété est le résultat d'un revêtement cireux d'hydrocarbures lié chimiquement à la surface de chaque écaille. Le revêtement survit à des processus tels que la teinture et ne peut être enlevé que par un traitement chimique sévère.

Le cortex de laine comprend environ 90% de la fibre. Elle se compose de cellules corticales en forme de fuseau qui se chevauchent, illustrées schématiquement à la figure 4.7.

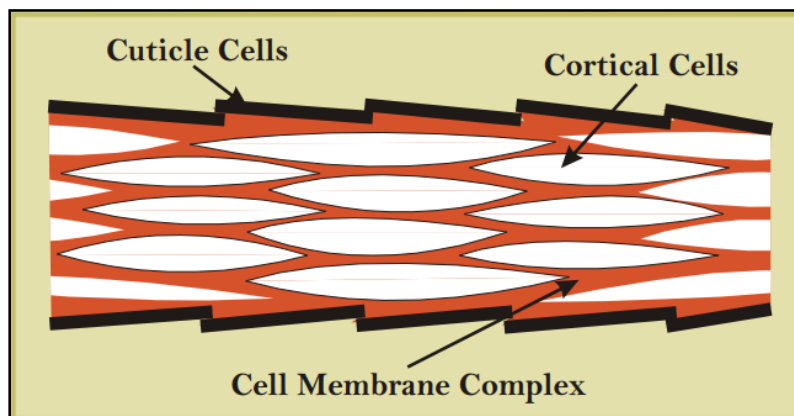


Figure 4.7: Schéma d'une fibre de laine montrant la cuticule et le cortex

Les cellules de la cuticule et de la corticale possèdent des sous-structures extrêmement complexes, comme illustré à la figure 4.5. Les cellules corticales sont maintenues ensemble par le complexe de membrane cellulaire (CMC). Le CMC est une région continue, contenant des protéines et des lipides cireux relativement réticulés, qui s'étendent dans toute la fibre. Bien qu'elle ne représente qu'environ 5% de la masse totale des fibres, elle joue un rôle important dans les propriétés globales de la laine. C'est une région de résistance mécanique relativement faible dans le composite de fibres. Lorsque des tissus peignés en laine sont abrasés au cours d'une usure prolongée, la rupture a tendance à se produire principalement par fracture le long des limites entre les cellules corticales, entraînant une fibrillation. Comme la CMC n'est que légèrement réticulée, elle est également plus exposée aux attaques chimiques que d'autres régions de la fibre. Etant la seule phase continue dans la fibre, elle fournit également un canal par lequel les colorants et les produits chimiques peuvent diffuser dans et hors de la laine. Les fibres de laine fine contiennent deux types principaux de cellules corticales (ortho- et para). Dans le cas de la laine mérinos, celles-ci sont disposées bilatéralement. Les types de laine les plus grossiers (diamètre > 25 nm) ont tendance à présenter une segmentation moins nette des deux types de cellules corticales. La segmentation bilatérale de la laine mérinos est associée au frisage naturel hautement souhaitable des fibres. Une caractéristique intéressante est que l'orthocortex est toujours orienté vers le rayon extérieur du sertissage. Cela se produit à la suite de la rotation des deux segments autour de la fibre en phase avec le sertissage, comme illustré à la figure 4.4. La structure des protéines de la laine diffère entre les différentes régions de la fibre. Certaines des protéines contenues dans les microfibrilles sont hélicoïdales, comme un ressort, ce qui confère à la laine sa souplesse, son élasticité, sa résilience et de bonnes propriétés de récupération des rides. D'autres

protéines, en particulier dans la matrice qui entoure les microfibrilles, ont une structure plus amorphe et sont à l'origine de l'avantage de la laine sur les autres fibres: elles absorbent une quantité relativement importante d'eau sans qu'on la sente humide (jusqu'à environ 30% de la masse de la fibre sèche). Les protéines de la matrice sont également responsables de la propriété de la laine d'absorber et de retenir de grandes quantités de colorants (Leeder, 1984). La laine, une fibre qui a évolué pendant des milliers d'années pour isoler et protéger les moutons, est la plus complexe et la plus polyvalente de toutes les fibres textiles. Elle peut être utilisée pour fabriquer des produits divers et les meilleurs tissus tissés et tricotés. Les propriétés isolantes et d'absorption d'humidité de sa fibre rendent les produits en laine fine extrêmement agréables à porter. La composition chimique de la laine lui permet d'être facilement teintée dans des tons allant du pastel au complet, aux couleurs riches.

4.1.3. Utilisation de la laine comme matériau adsorbant

La présence de groupements fonctionnels tels que NH_2 , CONH_2 , COOH et OH dans la laine [Hassabo et al., 2015; Atef El-Sayed et al., 2015] en fait un adsorbant prometteur. Ces groupements donnent à la laine une forte capacité de liaison vis-à-vis des ions métalliques [Richardson et Johnston, 2007; Sheffield et Doyle, 2005] et des colorants [Khan et al., 2005; Saleem et al., 2005].

4.2. MÉTHODES ET MATÉRIELS

4.2.1. La laine

Les tests d'adsorption ont été réalisés sur des échantillons de laine commerciale provenant de moutons mérinos. Avant utilisation dans les tests d'adsorption la laine est manuellement dépoussiérée et lavée.

4.2.1.1. Le lavage

La laine est d'abord "ouverte" et dépoussiérée avant qu'elle ne soit lavée. Cette opération manuelle sert à éliminer les impuretés telles que le sable et les fragments de fibres et des substances végétales. L'opération de lavage a pour but l'élimination du suint de laine

par dissolution, celle de la graisse par émulsification et celle des impuretés par dispersion. Le premier lavage se fait à l'eau distillée et a pour but l'élimination du suint soluble : c'est le "dessuintage". L'émulsification de la graisse est réalisée à l'aide d'un détergent commercial, un tensio-actif non-ionique synthétique, et du carbonate de sodium qui agit en tant qu'adjuvant. L'opération est répétée trois fois.

4.2.1.2. Carbonisation et séchage

Le lavage n'étant pas suffisant pour débarrasser la laine de tous les micros déchets végétaux, on lui fait subir une opération de carbonisation. Cette opération consiste à tremper la laine dans un bain contenant de l'acide sulfurique (2%) pendant 24 heures. L'étape finale consiste à rincer la laine avec de l'eau distillée et à l'essorer. La laine lavée est d'abord séchée à l'air libre (48 heures) ensuite dans l'étuve (60°C) jusqu'au poids constant.

4.2.2. Méthodes

Les essais d'adsorption ont été réalisés par un procédé discontinu. Généralement, 1 g de laine et la solution d'acide borique sont mises en contact dans un becher en polypropylène de 250 ml. Le pH est ajusté à la valeur désirée avec des solutions de NaOH (0,1M) ou HCl (0,1M). L'ensemble est maintenu sous agitation (250 tours par minute) à température constante (20°C) pendant un temps programmé. Après adsorption, les suspensions de laine sont filtrées (papier filtre 0.45 micron -Millipore) et la quantité de bore dans le surnatant dosée par spectrophotométrie UV-vis (spectrophotomètre Shimadzu UV-Vis 1650 PC) selon le mode opératoire à l'azométhine-H (López et al., 1993) .

4.2.3. Caractérisation par FTIR de la laine

Les spectres FTIR de la laine (Fig.4.8) montrent un certain nombre de bandes d'absorption suggérant une structure complexe. Le massif compris entre 3200 et 3500 cm^{-1} , qui est lié aux vibrations d'étirement des liaisons N-H et O-H englobe la bande Amide A à 3280 cm^{-1} . Les pics observés à 2918 et 2864 cm^{-1} sont assignés aux vibrations asymétriques et symétriques C – H, respectivement, présentes dans les groupes alkyles.

Le spectre d'absorption infrarouge de la laine (Fig.4.8) montre des bandes d'absorption caractéristiques attribuées principalement à la liaison peptidique (-CONH-) qui représente l'unité structurelle fondamentale de la chaîne polypeptidique. Les vibrations dans les liaisons peptidiques provoquent l'apparition de bandes appelées amide A, amide I, II, III. La bande

amide A, qui apparait à 3282 cm^{-1} , est liée à la vibration d'étirement des liaisons N-H. Le groupe amide I est principalement connecté avec la vibration d'étirement C=O et il donne lieu à une bande à 1647 cm^{-1} , tandis que la bande due à l'amide II, qui tombe à 1536 cm^{-1} , est liée à la flexion de la liaison N-H et à la vibration d'étirement C-H. La bande caractérisant l'amide III se situe à 1237 cm^{-1} et elle est le résultat de la combinaison des vibrations d'étirement C-N et de flexion plane N-H, avec une certaine contribution de l'étirement C-C et de la vibration de flexion C=O (Wojciechowska, 1999). Enfin, les pics intenses à 1195 cm^{-1} et 1021 cm^{-1} sont liés, respectivement, aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques du S=O des résidus de sels (Erra, 1997).

Les spectres comparés de la laine avec différents teneurs en bore ne laissent pas apparaître (ou disparaître) de nouvelles bandes.

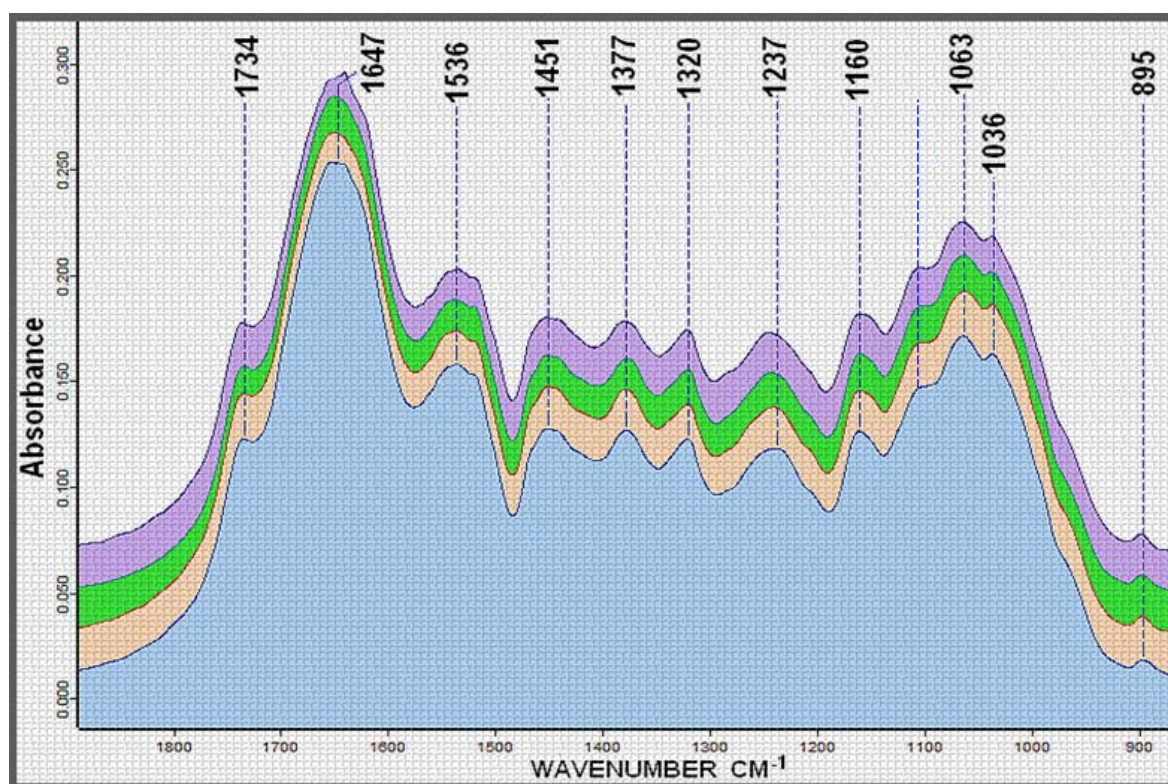


Figure 4.8: Spectre IR de la laine

Tableau 4.3: Attribution des bandes FTIR de la laine (Surewicz, 1993; Taddeia, 2003)

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1	1734	Ester carbonyle
2	1647	Amide I
3	1536	Amide II
4	1451	CH ₂ scissoring
5	1377	CH ₃ symétrique bending
6	1237	Amide III
7	1110	S=O assymétrique stretching
8	1063	S=O symétrique stretching
9	1036	C-C stretching

4.3. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.3.1. Effet du pH

L'adsorption du bore à la surface de la laine peut s'expliquer essentiellement par deux types d'interactions :

- La physisorption basée sur l'interaction de Van der Waals due à la liaison hydrogène.
- L'interaction électrostatique due à des groupes fonctionnels polarisés à la surface de l'adsorbant.

Pour que l'interaction électrostatique se produise, la charge à la surface de l'adsorbant est le facteur le plus important et il dépend de la nature du solvant. De la littérature, on peut noter que la surface de la laine est de nature amphotère, ce qui induit qu'une variation du pH provoque une polarisation des groupements superficiels à des degrés divers. Par conséquent, pour que la chimisorption se produise, la surface de la laine doit porter une charge électrique de signe opposé aux espèces de bore en solution.

Une étude préliminaire a été effectuée afin de déterminer le pH optimal pour l'adsorption du bore par la laine. Des concentrations initiales des solutions en bore de 15, 30 et 50 mgL⁻¹ ont été utilisées. Les essais d'adsorption ont été réalisés à des pH s'échelonnant entre 1 et 12, une

température de 20°C, un temps de contact de 3 heures et une quantité d'adsorbant de un gramme. Le volume de solution d'acide borique utilisé est de 100 ml. Les résultats ont montré que les quantités de bore adsorbées sont indépendantes du pH quelque soit la concentration initiale de la solution. Pour la suite du travail, les essais seront donc réalisés au pH d'équilibre.

Des résultats expérimentaux reportés ci-dessus, on peut constater qu'un environnement basique ou acide n'influe pas sur l'adsorption. Par conséquent, l'élimination du polluant peut être due aux liaisons hydrogène et aux forces de Van der Waals. Les observations ci-dessus devront être soumises à plus d'expérimentations.

4.3.2. Effet du temps de contact

Les concentrations en bore des solutions utilisées sont de 15, 30 et 50 mgL⁻¹. 100ml de solution de bore sont mis en contact avec 1g de laine et agités pendant des temps programmés à une température de 20°C. L'effet du temps de contact sur l'adsorption de bore est présenté sur la figure 4.9.

Comme on peut le voir sur la figure 4.9, l'adsorption augmente plus rapidement au début du processus que vers la fin. Le taux d'adsorption diminue à mesure que nous nous approchons de la limite de saturation. L'équilibre peut être supposé atteint au bout de 150 minutes. La concentration finale en bore ne semble pas augmenter de façon significative après cette limite. La raison pourrait être la saturation des sites actifs, ce qui empêche toute adsorption supplémentaire.

La figure 4.9 montre donc une augmentation continue de l'adsorption du bore avec l'augmentation du temps de contact. Un palier d'adsorption est atteint pour un temps de 150 min. Afin de nous assurer que l'équilibre est atteint, ce temps sera systématiquement utilisé dans les expériences à venir.

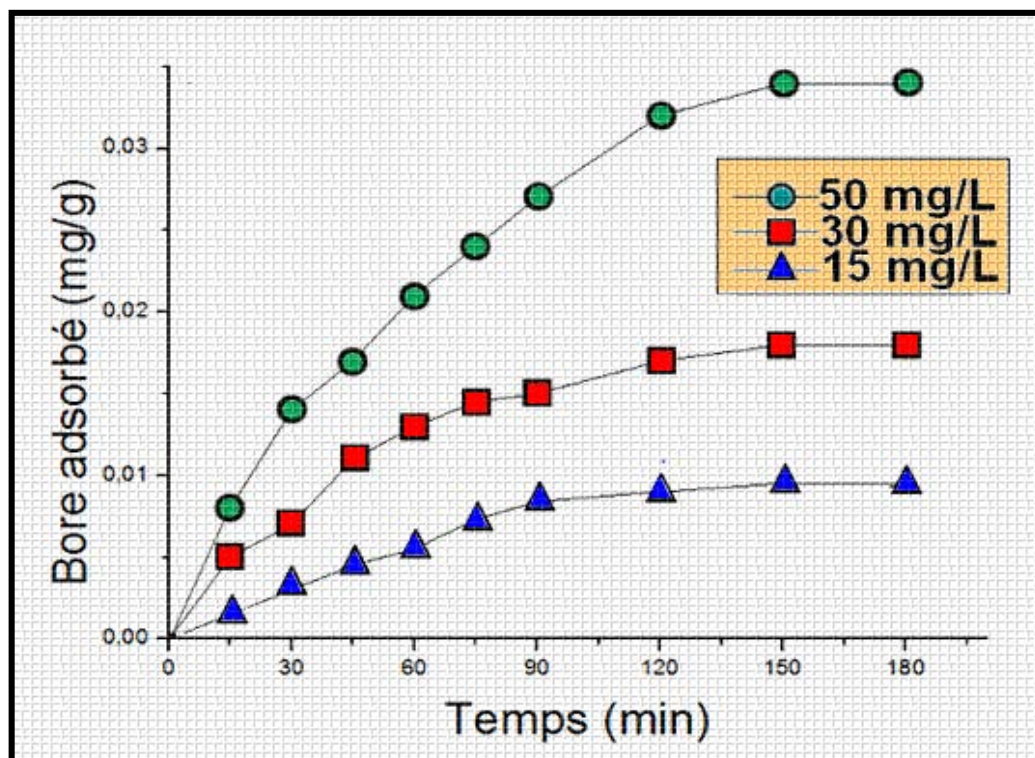


FIGURE 4.9: Effet du temps de contact

4.3.3. Isothermes d'adsorption

4.3.3.1. Effet de la température

Puisque la température joue un rôle important dans l'adsorption, l'équilibre en dépend grandement. La chaleur d'adsorption étant généralement négative, tous les processus d'adsorption sont exothermiques. Une augmentation de la température réduira la quantité de produit de réaction, ce qui signifie que les forces de réaction sont faibles et l'adsorption est physique. Aux températures élevées, la chaleur d'adsorption est positive et la quantité de produit de réaction doit augmenter; le terme chimisorption est alors appliqué. Les résultats de la présente étude montrent une diminution de l'adsorption du bore avec l'augmentation de la température, ce qui est probablement dû à une diminution de l'adsorption de Van der Waals.

Les isothermes d'adsorption du bore par la laine sont représentées sur la Figure 4.10. Cette figure montre que, avec l'augmentation de la température la quantité de bore adsorbé diminue. L'augmentation de la température de 285K à 305K provoque une diminution de la capacité d'adsorption de 0,039 à 0,021 mgg⁻¹. Cette diminution de la capacité d'adsorption avec

l'augmentation de la température est due à la tendance croissante du bore à se désorber à partir de l'interface vers la solution. Cette propriété peut être une indication que le processus d'adsorption de bore sur la laine est de nature exothermique.

4.3.3.2. Isothermes d'adsorption

Les expériences de biosorption du bore ont été effectuées en mode discontinu. A l'équilibre la relation entre la quantité de bore adsorbée par unité de masse du sorbant et la concentration de bore résiduelle en solution est exprimée par des isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption du bore en solution aqueuse sur la laine à différents températures sont représentées sur la figure 4.10. Comme le montrent les courbes, on peut conclure que la quantité de bore adsorbé augmente au fur et à mesure que sa concentration à l'équilibre en solution augmente. En effet, la figure 4.10 montre que, quelque soit la température, dans un premier temps, la quantité de bore adsorbée augmente comme sa concentration en solution à l'équilibre. Cette augmentation est régulière jusqu'à atteindre un palier. Les paliers observés correspondent à la capacité maximale d'adsorption du bore par la laine aux températures opératoires.

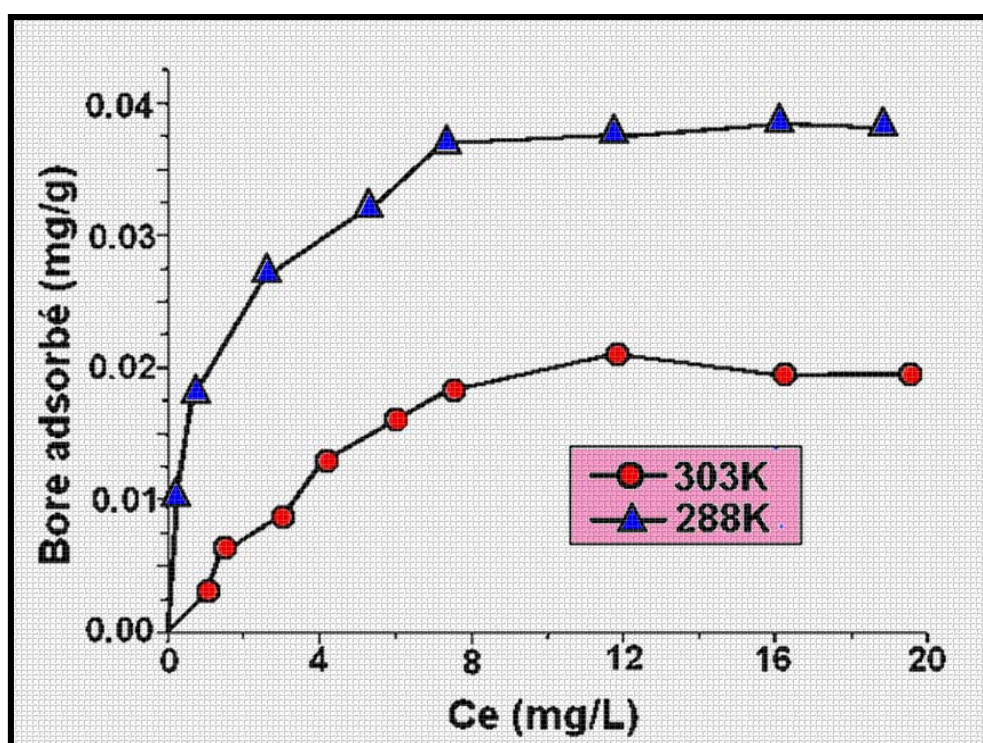


FIGURE 4.10: Isothermes d'adsorption. Effet de la température

Les isothermes obtenues peuvent être classés en isotherme de type I. Dans le cas du type I, la quantité de composant adsorbé augmente régulièrement avec la concentration jusqu'à atteindre un plateau où la surface de l'adsorbant est pratiquement saturée, aucune autre adsorption ne se produit à ce stade. Cette isotherme décrit la chimisorption «idéale», où les molécules d'adsorbant sont fixées jusqu'à ce que la surface devienne saturée d'adsorbant, après quoi l'adsorption cesse. Le comportement de type I est généralement expliqué avec l'isotherme de Langmuir.

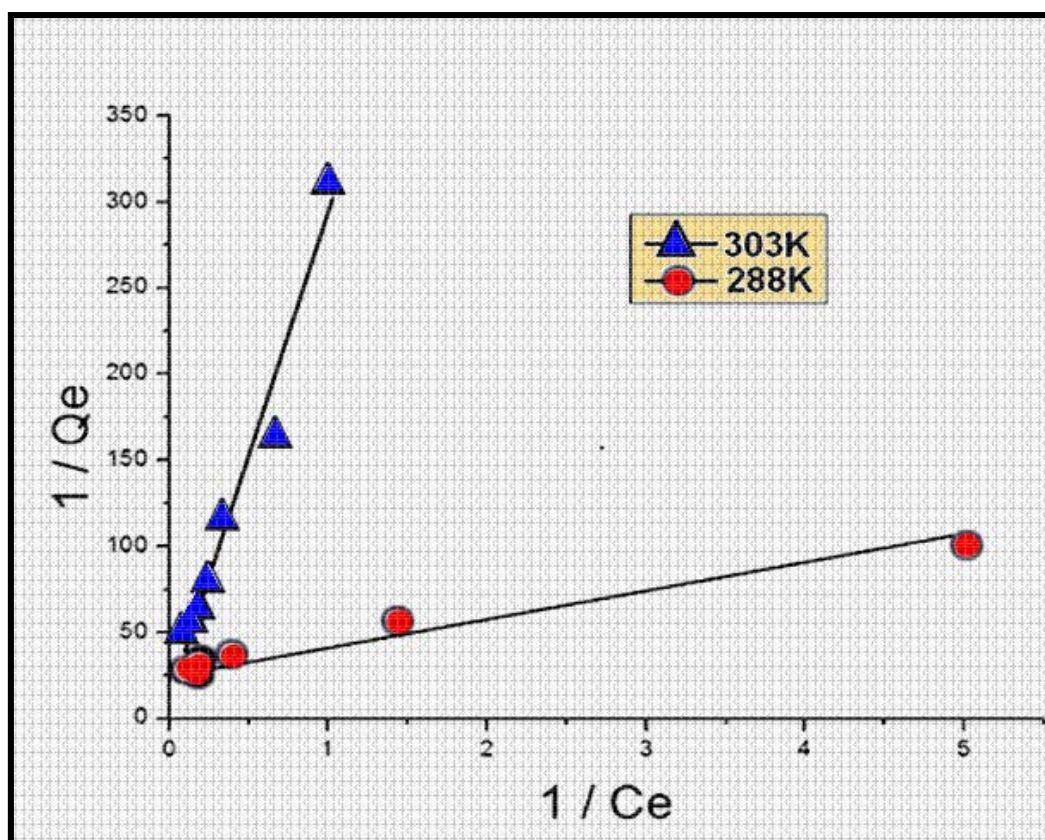


FIGURE 4.11: Linéarisation de Langmuir

Pour quantifier les équilibres d'adsorption les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temptkin ont été utilisés. Les coefficients de détermination (R^2) obtenus pour les trois modèles sont regroupés dans le tableau 4.4. Les isothermes d'adsorption linéarisées sont représentées sur les Figures 4.11, 4.12, et 4.13. Aux températures étudiées, les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) des linéarisations des modèles de Langmuir et de Freundlich sont pratiquement égales et sont proches de l'unité. Sachant que, souvent, un modèle unique ne peut décrire tous les comportements sur toutes les gammes de couverture de la surface et

de la concentration de l'adsorbat, nos résultats peuvent être considérés comme significatifs. Les modèles de Langmuir et de Freundlich devraient donc donner une bonne description des phénomènes superficiels mis en jeu. Par contre les valeurs du coefficient R^2 correspondant au modèle de Tempkin sont loin de l'unité. Par conséquent ce dernier modèle est invalidé.

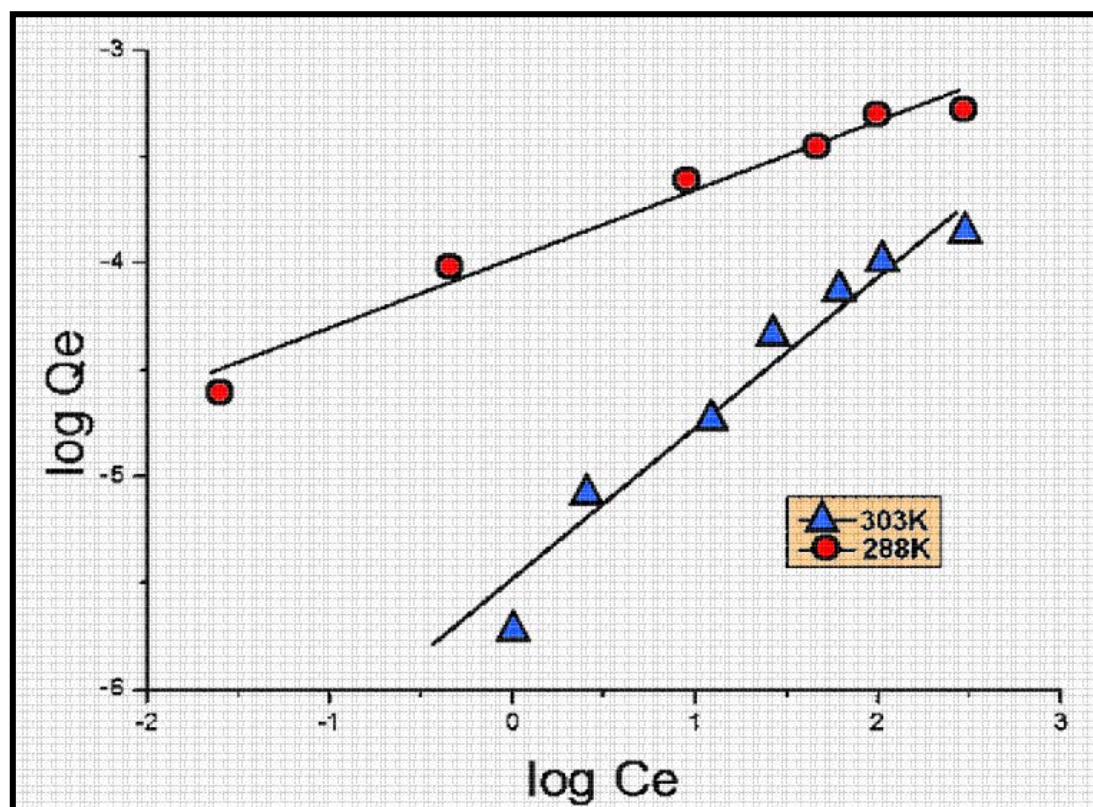


FIGURE 4.12: Linéarisation de Freundlich

Les résultats montrent que l'adsorption du bore sur la laine est décrite de manière satisfaisante à la fois par les modèles de Langmuir et de Freundlich. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption du bore sur les noyaux de dattes (ce travail) et sur un gel de tanin modifié par une amine (Morisada et al., 2011).

La validité du modèle de Langmuir suggère que l'adsorption du bore sur la laine a lieu en monocouche, chaque molécule possédant des enthalpies et une énergie d'activation égales.

Un coefficient de corrélation R^2 relativement élevé du modèle isotherme de Freundlich, supporte l'affirmation selon laquelle l'adsorption du bore sur la laine ne se fait pas uniquement par un agencement monocouche, mais également par des interactions d'échange d'ions et de complexation via un mécanisme d'échange de surface.

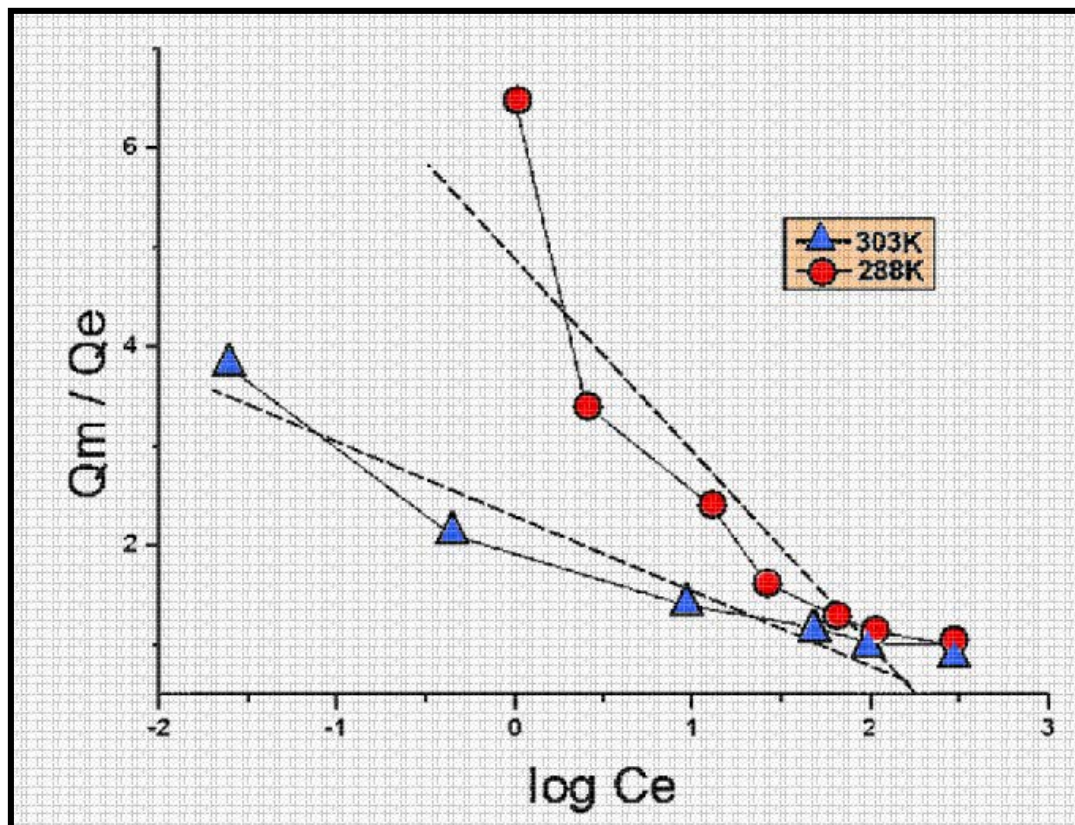


FIGURE 4.13: Linéarisation de Tempkin

4.3.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbés en fonction du temps. Elle peut fournir des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide vers la phase solide. Dans cette étude, la cinétique d'adsorption a été modélisée par les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et d'Elovich.

La relation entre le temps de contact et la quantité de bore adsorbé par la laine a été étudiée à travers des expériences en mode « batch »

Pour l'étude de la cinétique d'adsorption, 1g de laine et 100 ml de solution de bore de différentes concentrations sont mis en contact. Les temps de contact sont : 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150 et 180 minutes. Les concentrations des solutions de bore utilisées pour les

expériences sont de 15, 30 et 50 mg.L⁻¹. La suspension est agitée à une vitesse de 250 tours par minute

➤ Equation de pseudo-premier ordre

Tout d'abord, l'adsorption du bore sur la laine a été soumise au modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre). L'équation de pseudo-premier ordre est généralement donnée par :

$$(dq_e/dt) = k_1(q_e - q_t)$$

Après intégration pour $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, il vient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (k_1 t / 2.303)$$

q_e et q_t sont les quantités de bore adsorbé à l'équilibre et au temps t respectivement et k_1 est la constante de vitesse de la réaction de pseudo-premier ordre (l/min).

Le tracé de $\log(q_e - q_t)$ par rapport au temps (t) a donné des lignes droites comme indiqué sur la (Fig. 4.14). Les valeurs de K_1 et q_e calculées de la pente et de l'ordonnée à l'origine, en plus de la valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour les différentes concentrations initiales en bore sont reportées dans le Tableau 4.4. La valeur de R^2 est comprise entre 0,92 et 0,96. Ce qui semble être bon et montre l'applicabilité du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du bore à l'aide de la laine. D'autre part, les vraies valeurs de q_e obtenues à partir des expériences pour toutes les concentrations initiales des espèces de bore ne sont pas en accord avec celles théoriquement calculés en utilisant le modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, l'adsorption du bore sur la laine n'est pas adaptée au modèle de pseudo-premier ordre. La non applicabilité du modèle de pseudo-premier ordre indique que la sorption ne se produit pas exclusivement sur un site par ion.

➤ Equation de pseudo-deuxième ordre

En raison de la non-applicabilité du modèle de pseudo-premier ordre, la rétention du bore par la laine a été soumise au modèle cinétique de pseudo-second ordre exprimé par l'équation:

$$(t/q_t) = (1/K_2 q_e^2) + (t/q_e)$$

K_2 est la constant de l'adsorption de pseudo-deuxième ordre.

Dans nos conditions expérimentales, le tracé de (t / q_t) en fonction du temps de contact (t) a donné des relations linéaires (Fig. 4.15). Comme indiqué dans le tableau 4.4, les valeurs de q_e

calculés par ce modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues, alors que les valeurs de corrélation sont supérieures à 0,985 pour les fortes concentrations en bore, et inférieure à 0,8 pour la faible concentration en bore (10 mg/L). Ceci suggère que, aux fortes concentrations du bore, le modèle cinétique de pseudo-second ordre est plus approprié pour décrire l'adsorption du bore sur la laine comparée au modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, l'étape limitative de l'adsorption peut être l'adsorption chimique impliquant des liaisons de valence par partage ou échange d'électrons entre la laine et le bore (Ho et McKay, 1999). Des résultats similaires ont été observés dans le cas de l'adsorption de Au (III) sur une enveloppe de *durio zibethinus* (Abidin et al., 2011), et l'extraction de certains pesticides par les noyaux de dates (Bakouri et al., 2009).

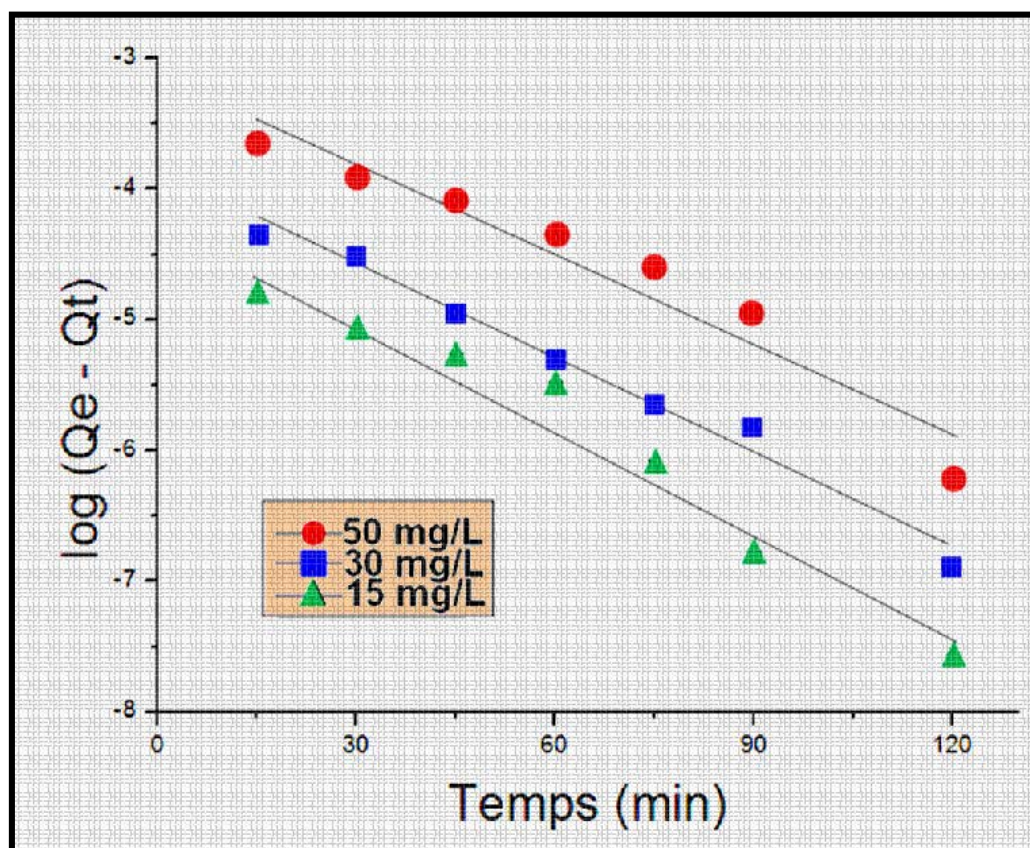


FIGURE 4.14: Linéarisations du pseudo 1^{er} Ordre

Les valeurs de régression obtenues indiquent également que le modèle de pseudo-second ordre indique une meilleure adéquation aux phénomènes mis en jeu. Ce modèle considère le taux d'occupation des sites d'adsorption comme proportionnelle au nombre de sites inoccupés. Conformément au mécanisme des réactions de pseudo-second ordre, le taux global

de bore adsorbé semblent être contrôlée par des processus chimiques mettant en jeu un partage et une mise en commun d'électrons entre le biosorbant et l'adsorbat.

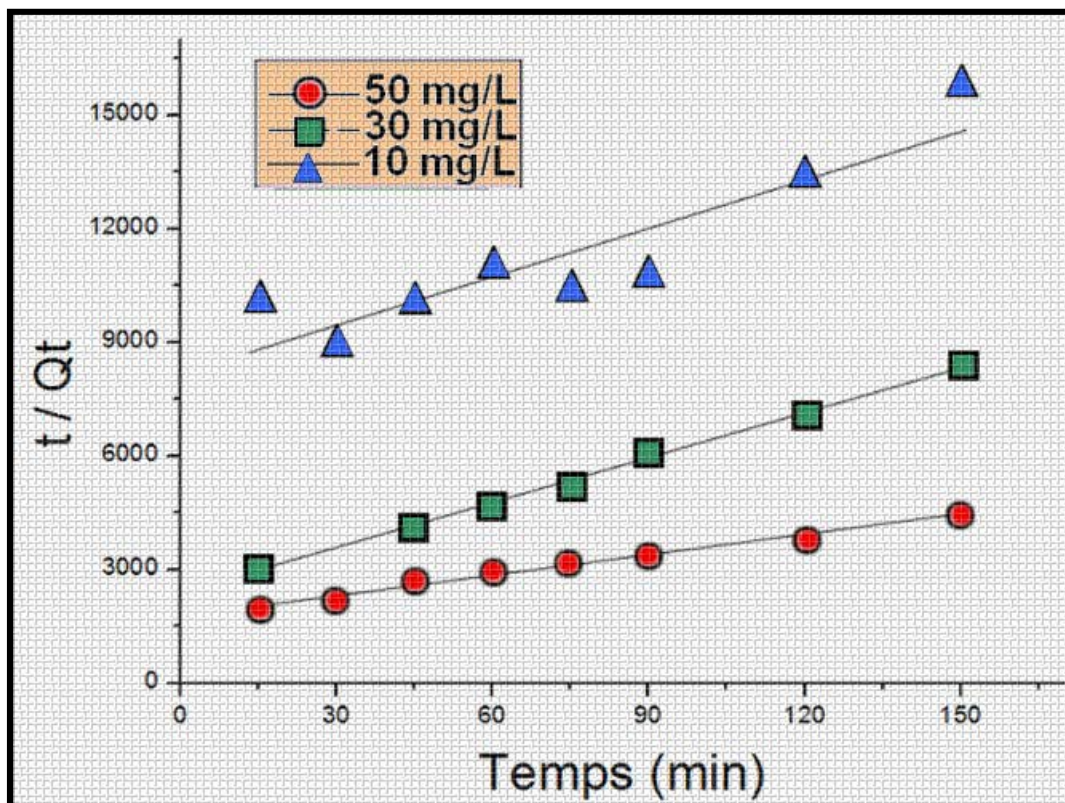


FIGURE 4.15: Linéarisations du pseudo 2^{ème} Ordre

➤ Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich, présentée à l'origine en 1939, est utilisée avec succès pour décrire la cinétique du second ordre, en supposant que la surface solide réelle est hétérogène sur le plan énergétique (Rudzinski et Panezyk, 2002).

Cette équation est donnée par :

$$qt = \alpha + \beta \ln t \quad \text{où } \alpha \text{ et } \beta \text{ sont les constantes d'Elovich.}$$

La figure 4.16 montre l'évolution de Q_t par rapport à $\log t$ pour la cinétique d'adsorption du bore par la laine. Les essais ont été réalisés sur des solutions dont les concentrations initiales sont de 15, 30 et 50 mg.L⁻¹ à une température de 20°C.

Les valeurs du coefficient de corrélation R^2 , supérieures dans tous les cas à 0,964 montrent que l'adsorption du bore par la laine est bien modélisée par l'équation d'Elovich. Cela confirme la nature chimique du processus d'adsorption.

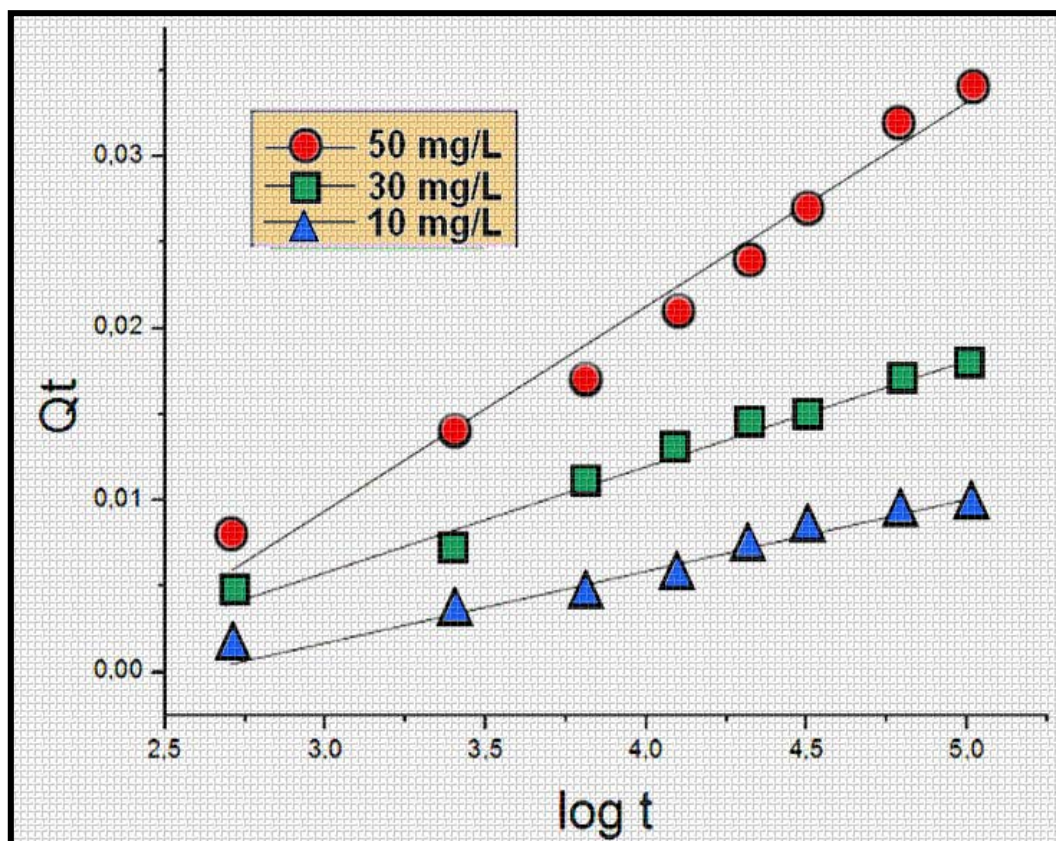


FIGURE 4.16: Linéarisations d'Elovich

Bien qu'une certaine cohérence soit attendue lorsqu'un seul mécanisme est envisagé pour le processus de fixation, des variations se produisent pour les biosorbants naturels et sont généralement attribués à la nature hétérogène de leur surface. Les ions métalliques peuvent être adsorbés à des taux variables par différents groupements fonctionnels superficiels (Ho et McKay, 2000; Dundar et al., 2008).

Tableau 4.4: Paramètres des linéarisations

Concentration initiale en bore	Pseudo 1 ^{er} Ordre		Pseudo 2 ^{ème} Ordre		Modèle Elovich		Isothermes		
	R ²	Q	R ²	Q	R ²	α	Modèle de	T=	R ²
[B] ₀ = 50 mgL ⁻¹		0.9198		0.9852		0.9719	Modèle de Langmuir	303K	0.957
	Q	0.044 mg/g	Q	0.056 mg/g	α	-0.0254		288K	0.978
	K ₁	0.053 min ⁻¹	K ₂	0.20mgg ⁻¹ mi ⁻¹	β	0.0116			
[B] ₀ = 30 mgL ⁻¹	R ²	0.9758	R ²	0.9972	R ²	0.9757	Modèle de Freundlich	T=	R ²
	Q	0.021 mg/g	Q	0.025 mg/g	α	-0.0121		303K	0.951
	K ₁	0.055 min ⁻¹	K ₂	0.69mgg ⁻¹ mi ⁻¹	β	0.0050		288K	0.971
[B] ₀ = 10 mgL ⁻¹	R ²	0.9550	R ²	0.7975	R ²	0.9648	Modèle de Temkin	T=	R ²
	Q	0.015 mg/g	Q	0.022 mg/g	α	-0.0093		303K	0.880
	K ₁	0.063 min ⁻¹	K ₂	0.26mgg ⁻¹ mi ⁻¹	β	0.0037		288K	0.786

4.4. CONCLUSION

Ce travail, qui s'inscrit dans une démarche de développement de méthodes alternatives de dépollution des eaux, s'est fixé pour objectif la détermination du potentiel d'adsorption en bore d'un adsorbant abondant, bon marché et respectueux de l'environnement : la laine de mouton mérinos. Cette étude a démontré que la laine de mouton mérinos pouvait constituer un adsorbant efficace pour l'élimination du bore de ses solutions aqueuses. La capacité d'adsorption de ce matériau ne dépend pas du pH mais reste contrôlée par les autres conditions de fonctionnement telles que la température, la concentration initiale de la solution et le temps de contact. Les études cinétiques ont montré que le procédé de sorption atteint l'équilibre au bout de 150 minutes. L'analyse des résultats obtenus révèle que l'adsorption du bore peut être expliquée par le modèle d'isotherme de Langmuir ainsi que par le modèle de Freundlich. Par ailleurs, le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire ce phénomène, confirmant ainsi un mécanisme d'adsorption combinant chimisorption et physisorption. La capacité maximale d'adsorption en bore de 0,04 mg/g. Cette capacité est comparable à celle d'autres matériaux plus chers telles que la vermiculite et certains carbons actifs. L'adsorption du bore par la laine est processus complexe impliquant plusieurs mécanismes.

Malgré le fait que les structures des biosorbants naturels aient attiré l'attention de recherches menées dans le monde entier en raison de leur efficacité, de leur grande

adaptabilité et de leurs applications, des problèmes subsistent quant à l'utilisation de ces types de structures pour le traitement des eaux polluées. Nos observations n'envisagent pas la laine ou les noyaux de dattes comme une solution efficace, à cause de leur exposition prolongée en milieu aqueux. D'autre part, le charbon actif commercial a montré de meilleurs résultats dans l'adsorption du bore.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'est fixé pour objectif la détermination du potentiel d'adsorption en bore de deux adsorbants abondants: les noyaux des dattes et la laine de mouton mérinos. Ces deux biosorbants naturels bruts se sont avérés comme des solides ayant une bonne affinité d'adsorption, par rapport au charbon actif et aux argiles, dans l'élimination du bore. L'abondance naturelle de ces matériaux peut faire la différence et offrir des nouveaux supports d'adsorption qui peuvent contribuer à la dépollution des eaux usées.

La capacité d'adsorption de la laine est de 0.04 mgg^{-1} . Elle ne dépend pas du pH mais reste contrôlée par les autres conditions de fonctionnement telles que la température, la concentration initiale de la solution et le temps de contact. Les études cinétiques ont montré que le procédé de sorption atteint l'équilibre au bout de 150 minutes. Cependant, la capacité de sorption maximale des noyaux des dattes est de 5 mgg^{-1} . Elle a été atteinte à 285 K et à un pH de 6 à 9 avec un temps de séjour relativement court de 90 minutes.

L'analyse des résultats obtenus pour la laine révèle que l'adsorption du bore peut être expliquée par le modèle d'isotherme de Langmuir ainsi que par le modèle de Freundlich. Par ailleurs, le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire ce phénomène, confirmant ainsi un mécanisme d'adsorption combinant chimisorption et physisorption.

Pour l'adsorption sur les noyaux des dattes, les valeurs du chi-square pour les isothermes de Dubinin-Radushkevich et de Tempkin indiquent un bon ajustement avec les deux modèles. Les valeurs moyennes de l'énergie libre E, calculées à l'aide du modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich, ont confirmé la nature chimique du processus de sorption. Les analyses cinétiques ont révélé que les données expérimentales cadraient bien avec les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich et que la diffusion par film et intraparticulaire était l'étape déterminante de la cinétique d'adsorption.

En outre, l'étude infrarouge démontre que l'adsorption du bore sur le DPP implique les groupes hydroxyles superficiels comme sites de liaison.

On peut en conclure que, bien que la capacité d'élimination du bore par la laine et par les ND soit inférieure à celle d'adsorbants chimiques plus coûteux, son utilisation peut constituer une alternative écologique et rentable. La procédure développée dans ce travail peut être appliquée pour éliminer efficacement le bore des effluents industriels. Cependant, des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer le meilleur moyen d'utiliser et de recycler le matériau.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et/ ou même à la potabilisation des eaux, qui porte sur la nécessité de :

- Tester d'autres modèles de matériaux ;
- Etudier la devenir des biosorbants chargés en polluants ;
- Etudier la mise en forme pratique des matériaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abidin M.A.Z., Jalil A.A., Triwahyono S., Adam S.H., Kamarudin N.H.N., Recovery of gold (III) from an aqueous solution onto a durio zibethinus husk, *Biochem. Eng. J.*, **54**, 124–131 (2011)
- Ahmad T., Danish M., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Hashim R. and Ibrahim M.N., The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **19**, 1464–1484 (2012)
- Aklil A., Mouflih M. and Sebti S., Removal of Heavy Metal Ions from Water by Using Calcined Phosphate as a New Adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, **A112**, 183-190 (2004)
- Aksu Z., Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review, *Process Biochemistry*, **40(3-4)**, 997-1026 (2005)
- Aldhaheri A., Alhadrami G., Aboalnaga N., Wasfi I. and Elridi M., Chemical composition of date pits and reproductive hormonal status of rats fed date pits, *Food Chem.*, **86**, 93–97 (2004)
- Al-Farsi M., Alasalvar C., Al-Abid C.M., Al-Shoaily K., Mansorah A., Al-Rawahy F., Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by-products, *Food Chemistry*, **104**, 943–947 (2007)
- Al-Gboori B. and Krepl V., Importance of date palms as a source of nutrition, *Agricultura Tropica Subtropica*, **43**, 341-347(2010)
- Al-Ghouti M. A., Li J., Salamh Y., Al-Laqtah N., Walker G. and Ahmad M.N., Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **176**, 510–520 (2010)
- Al-Khalifah N.S., Shanavaskhan A.E., Micropropagation of date palms, Asia-Pacific Consortium on Agricultural Biotechnology (APCoAB) and Association of Agricultural Research Institutions in the Near East and North Africa (AARINENA), **54**, (2012)
- Almana H.A., Mahmoud R.M., Palme date seeds as an alternative source of dietary fibre in saudi bread, *Ecology of food and nutrition*, vol. **32**, pp. 261-270 (1994)
- Amellal H., Aptitudes technologiques de quelques variétés communes de dattes: formulation d'un yaourt naturellement sucré et aromatisé. Thèse de Doctorat Génie Alimentaire. Université de Boumerdès (2008)
- Amirnia S., Madhumita B. R., Argyrios M., Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor–biosorption system , *The Chemical Engineering Journal*, **264**, 863-872 (2015)
- Argust P., Distribution of boron in the environment, *Biol. Tr. Elem. Res.*, **66**, 131–143 (1998)

- Arnaud J., Récolte et conditionnement de la datte, Programme de l'enseignement professionnel, **267**, p 2011 (**1970**)
- Atef El-Sayed A., Salama M., Kantouch A. A. M., Wool micro powder as a metal ion exchange for the removal of copper and zinc, *Desalination and Water Treatment*, **56**, 1010-1019 (**2015**)
- Babel S. and Kurniawan T.A, Low Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review, *Journal of Hazardous Materials*, **B97**, 219-243 (**2003**)
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M. et Adrian D. D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Water Research*, **33(11)**, 2469-2479 (**1999**)
- Bakouri HE, Marillo J, Usero J, Ouassini A., Natural Attenuation of Pesticide Water Contamination by using Ecological Adsorbents: Application for Chlorinated Pesticides included in European Water Framework Directive, *J. Hydrol.*, **364**,175-181 (**2009**)
- Barakat M.A., Chen Y.T., Huang C.P., Removal of toxic cyanide and Cu (II) ions from water by illuminated TiO₂ catalyst, *J. Appl. Catal. B: Environ.*, **53**, 13–20 (**2004**)
- Barreveld W. H. (**1993**), Date palm products. FAO Agricultural Services Bulletin No. 101. <http://www.fao.org/docrep/t0681e/t0681e00.htm> Accessed June 2017
- Becking, G.C. and Chen, B.H., International programme on chemical safety (IPCS) environmental health criteria on boron human health risk assessment, *Biol Trace Elem Res* 66: 439 (**1998**)
- Besbes S., Christophe Blecker, Claude Deroanne, Neila bahloul, Georges Lognay, Nour-eddine Drira et Hamadi Attia., Date seed oil phenolic, tocopherol and Sterol profiles', *Journal of Food Lipids*, vol. **11**, pp. 251–265(**2004**)
- Bin Darwish N., Kochkodan V. and Hilal N., Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin, *Desalination*, **370**, 1–6 (**2015**)
- Black J.A., Barnum J.B. and Birge W.J. An integrated assessment of the biological effects of boron to the rainbow trout. *Chemosphere*, 26:1383-1413 (**1993**)
- Boudechiche L., Arab A., Tahar A., Ouzrout R., Study of chemical composition of date stones for use in animal feed, *Livest. Res. Rural Dev.*, **21 (5)**, (**2009**)
- Brown H., Wittig G., The nobel Prize in chemistry [on-line] (**1979**). http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1979/index.html. [Accessed: 28th June, 2016].
- Brügel W., An Introduction to Infrared Spectroscopy, Methuen & Co. Ltd. (**1962**)
- Capelle R., *Anal. Chim. Acta*, **24**, p 555 (**1964**)

- Chao C.T. and Krueger R.R., The Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.): Overview of Biology, Uses, and Cultivation, *Hort Science*, **42**, 1077-1082 (2007)
- Demey H., Vincent T., Ruiz M., Sastre A.M. and Guibal E., Development of a new chitosan/Ni (OH)₂- based sorbent for boron removal, *Chem. Eng. J.*, **244**, 576–586 (2014)
- Devshony S., Eteshola E., Shani A., Characteristics and Some Potential applications of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds and Seed Oil, *J.A.O.C.S.*, **69** (6), 595-597 (1992)
- Djouab, A., Contribution à l'identification des constituants mineurs de la datte Mech-Degla. Essai de valorisation par incorporation dans une recette de margarine allégée. Memoire de Magister. Option génie alimentaire, Université de Boumerdès. p 24 (2007)
- Dosoretz C., Geffen N., Semiat R., Eisen M., Balazs Y., Katz I., Boron removal from water by complexation to polyol compounds, *J. Membrane Sci.*, **286**, 45-51 (2006)
- Dundar A, Acay H, Yildiz A., Yield performances and nutritional contents of three oyster mushroom species cultivated on wheat stalk, *Afr. J. Biotechnol.*, **7**(19), 3497-3501 (2008)
- Dydo P., Nems I., Turek M., Boron removal and its concentration by reverse osmosis in the presence of polyols compounds, *Sep. Purif. Technol.*, **89**, 171-180 (2012)
- Eckel W.P. and Langley W.D., A background-based ranking technique for assessment of elemental enrichment in soils at hazardous waste sites. Superfund '88: Proceedings of the 9th national conference. Washington, DC, US Hazardous Materials Control Research Institute, pp 282-286 (1988)
- Ecoprop. (2011). FAO Ecoprop database. <http://ecoprop.fao.org/ecoprop/srv/en/home> Accessed October 2017
- El Hadrami A., Al-Khayri J.M., Socioeconomic and traditional importance of date palm, *Emirates Journal of food and Agriculture*, **24** (5), 371-385 (2012)
- Erra P., Gomez N., Dolcet L.M., Julia M.R., Lewis D.M., Willoughby J.H., *Textile Res. J.*, **67** (6), 397–401 (1997)
- FAOSTAT (2012) Available at: <http://faostat3.fao.org/browse/Q/QC/E> Accessed 6 October 2017
- Farhat A., Farrukh Ahmad, Hassan Arafat, Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review, *Desalination*, **310**, 9–17 (2013)
- Farooq U., Kozinski J.A., Khan M.A., Athar M., Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bioresour. Technol.*, **101**, 5043–5053 (2010)

- Foo K. Y., Lee L.K. and Hameed B.H., Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate, *Chem. Eng. J.*, **232**, 604– 610 (2013)
- Fu F., Wang Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407–18 (2011)
- Hameed B. H. et El-Khaiary M. I., Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, **154(1-3)**, 237-244 (2008)
- Hasany S. M. and Chaudhary M.H., Sorption Potential of Haro River Sand for the Removal of Antimony from Acidic Aqueous Solution, *Applied Radiation and Isotopes*, **47**, 467-471 (1996)
- Hassabo A.G., Salama M., Mohamed A.L., Popescu C., Ultrafine wool and cotton powder and their characteristics, *Journal of Natural Fibers*, **12**, 141- 153 (2015)
- Hilal N., Kim G.J., Somerfield C., Boron removal from saline water: a comprehensive review, *Desalination*, **273**, 23–35 (2011)
- Ho Y. S. and McKay G., Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, **34**, 451-465 (1999)
- Ho Y. S. and McKay G., The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Moss Flat, *Water Research*, **34**, 735-742 (2000)
- Ho Y. S., Porter J.F. and McKay G., Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water, Air, and Soil Pollution*, **141**, 1–33 (2002)
- Ho Y.S., Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*, **42**, 2115–2116 (2004)
- Isaacs-Paez E. D., Leyva-Ramos R., Jacobo-Azuara A., Martinez-Rosales J.M. and Flores-Cano J.V., Adsorption of boron on calcined Al-Mg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions, *Chem. Eng. J.*, **245**, 248–257 (2014)
- Itakura T., Sasai R., Itoh H., Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermal mineralization, *Wat. Res.*, **39**, 2543-2548 (2005)
- Kabaya N., Yilmaza I., Yamacb S., Samatyab S., Yuksela M., Yukselb U., Ardab M., Saglama M., Iwanagac T., Hirowatarid K., Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests, *React. Funct. Polym.*, **60**, 163–170 (2004)
- Kajitvichyanukula P., Ananpattarachaia J., Pongpom S., Sol– gel preparation and properties study of TiO₂ thin film for photocatalytic reduction of chromium (VI) ,in photocatalysis process. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **6**, 352–358 (2005)

- Karahan S., Yurdakoç M., Seki Y. and Yurdakoç K., Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, **293**, 36–42 (2006)
- Kausar A., Bhatti H.N. and MacKinnon G., Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of U(VI) by low cost agricultural waste, *Colloids and Surfaces B.*, **111**, 124–133 (2013)
- Kavak D., Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 308–314 (2009)
- Khan A.R., Tahir H., Waqar S., Adsorption of méthylène blue and malachite green from aqueous solution on the surface of wool carbonizing waste, *Journal of Saudi Chemical Society*, **9**, 427-436 (2005)
- Koparal A.S., The removal of salinity from produced formation by conventional and electrochemical methods, *Fresen. Environ. Bull.*, **12A (11)**, 1071–1077 (2002)
- Koseoglu H., Kabay N., Yuksel M., Sarp S., Arar O., Kitis M., Boron removal from seawater using high rejection SWRO membranes-impact of pH, feed concentration, pressure, and cross-flow velocity, *Desalination*, **227**, 253–263 (2008)
- Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical engineering journal*, **118 (1-2)**, 83-98 (2006)
- Lecheb F., (2010). Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin. Mémoire de magister, Spécialité Génie alimentaire, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université, M'Hamed Bougara, Boumerdès. <http://dlibrary.univboumerdes.dz :8080/bitstream/123456789/809/1/Lecheb%20Fatma.pdf>
- Leeder J. D., Wool - nature's wonder fibre, Ocean Grove, Vic.: Australasian Textiles Publishers, Morton, W.E. and Hearle, J.W.S., [1993] *Physical Properties of Textile Fibres*, 3rd Ed., Manchester, UK: The Textile Institute (1984)
- Lesmana S.O., Febriana N., Soetaredjo F.E., Sunarso J., Ismadji S., Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochem. Eng. J.*, **44**, 19–41 (2009)
- Letterman R.D., Quon J.E. and Gemmel R.S., Film Transport Coefficient in Agitated Suspensions of Activated Carbon, *J. Water Pollution Control Fed.*, **46(11)**, 2536- 2546 (1974)
- Li K., Li Y. and Zheng Z., Kinetics and mechanism studies of p-nitroaniline adsorption on activated carbon fibers prepared from cotton stalk by $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ activation and subsequent gasification with steam, *J. Hazard. Mater.*, **178**, 553–559 (2010)

- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., “Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement”, *Applied Geochemistry*, **22**, 249-275 (2007).
- Lipscomb W.N., Nobel Lecture: The Boranes and their relatives [on-line] (1976).<http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1976/lipscomb-lecture.html>. [Accessed: 28th June, 2018].
- Liu R., Ma W., Jia C., Wang L., Li H.Y., Effect of pH on biosorption of boron onto cotton cellulose, *Desalination*, **207**, 257-267 (2007)
- Lokeshwari N. and Joshi K., Biosorption of Heavy Metal (Chromium) Using Biomass, *Global J. Environ. Res.*, **3 (1)**, 29-35 (2009)
- López F.J., Gimenez E., Hernández F., Analytical study on the determination of boron in environmental water samples, *J. Anal. Chem.*, **346**, 984–987 (1993)
- Machado M.D., Janssens S., Soares H.M., Soares E.V., Removal of heavy metals using a brewer’s yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: advantages of using dead biomass, *J. Appl. Microbiol.*, **106 (6)**, 1792-804 (2009)
- Malavé A., Los suelos como fuente de boro para las plantas, *Rev. Cientif. UDO-Agrícola*, **5(1)**, 10-26 (2005)
- Mall I. D., Srivastava V.C., Kumar G.V.A. and Mishra I.M., Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloid Surf. A.*, **278**, 175-187 (2006)
- Matsumoto M., Matsui T., Kondo K., Adsorption mechanism of boric acid on chitosan resin modified by Saccharides, *J. Chem. Eng. JPN.*, **32(2)**, 190-196 (1999)
- Mellor J.W., Mellor’s comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, New York: longman (1980)
- Minamisawa M., Minamisawa H., Yoshioda S., Taki N., Adsorption Behavior of Heavy Metals , *Biomaterials J. Agric. Food Chem.*, **52**, 5606–5611 (2004)
- Mohammadi T., Moheb A., Sadrzadeh M. and Razmi A., Modeling of Metal Ion Removal from Wastewater by Electrodialysis, *Separation and Purification Technology*, **41**, 73-82 (2005)
- Morisada S., Rin T., Ogata T., Kim Y.H. and Nakano Y., Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel, *Water Res.*, **45**, 4028-4034 (2011)
- Norman L., Alligner, « Chimie organique », Edi. science International (1900)
- Ofomaja E., *Biochemical Engineering Journal*, **40(1)**, 8-18 (2008)
- Oliveira L. S., Franca A. S., Alves T. M. et Rocha S. D. F., *Journal of Hazardous Materials*, **155(3)**, 507-512 (2008)

- Öztürk N., Kavak D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies, *J. Hazard. Mater.*, **127**, 81–88 (2005)
- Richardson M.J., Johnston J.H., Sorption and binding of nanocrystalline gold by Merino wool fibres- an XPS study, *Journal Of Colloid And Interface Science*, **310**, 425-430 (2007)
- Rippon J. A., The Structure of Wool; Chapter 1, In: *Wool Dyeing*, Lewis, D.M. (Ed.), Bradford (UK): Society of Dyers and Colorists (1992)
- Rippon J. A., et al., Wool, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience Publishers (2003)
- Robson C. O., Mauricio C. P. and Oswaldo G. Jr., “Biosorption of Metals: State of the Art, General Features and Potential Applications for Environmental and Technological Processes”, in: Syed Shahid Shaukat, *Progress in Biomass and Bioenergy Production*, InTech., 151-176 (2011)
- Rodier J., « L'analyse de l'eau », 6^{ème} édition, BORDAS, Paris.
- Rudzinski W., Panezyk T., The Langmuirian adsorption kinetics revised: a farewell to the XXth century theories, *Adsorption* **8:23**, (2002)
- Ruiz M., Tobalina C., Demey-Cedeno H., Barron-Zambrano J.A. and Sastre A.M., Sorption of boron on calcium alginate gel beads, *React. Funct. Polym.*, **73**, 653–657 (2013)
- Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S., Synthesis of cross-linked chitosan possessing N-methyl-D-glucamine moiety (CCTS-NMDG) for adsorption /concentration of boron in water samples and its accurate measurement by ICP-MS and ICP-AES, *Talanta*, **66**, 136-144 (2005)
- Saleem M., Pirzada T., Qadeer R., Sorption of some azo-dyes on wool fiber from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **260**, 183-188 (2005)
- Salghi R., « Cours d'analyse physico-chimique des denrées alimentaires », GPEE, ENSA, Agadir, Maroc (2015)
- Santos M. B., Leal K.Z., Oliveira F.J., Sella S.M., Vieira M.D., Marques E.M. and Gomes V.A., Efficient removal of mercury from aqueous solutions and industrial effluent, *J. Environ. Sci. Health A.*, **50**, 1230-40 (2015)
- Schubert D.M., Borates in industrial use, *Struct. Bond.*, **105**, 1–40 (2003)
- Schwarzenbach R. P., Escher B. I., Fenner K., Hofstetter T. B., Johnson C. A., Von Gunten U. et Wehrli B., *Science*, **313(5790)**, 1072-1077 (2006)
- Senthil Kumar P., Senthamarai C. and Durgadevi A., Adsorption kinetics, mechanism, isotherm, and thermodynamic analysis of copper ions onto the surface modified agricultural waste, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **33**, 28-37 (2014)

- Sheffield A., Doyle M.J., Uptake of copper (II) by wool, *Textile Research Journal*, **75**, 203-207 (2005)
- Siddiq M., Greiby I., Overview of Date Fruit Production, Postharvest handling, Processing, and Nutrition In book: *Dates: Postharvest Science, Processing Technology and Health Benefits*, Chapter: 1, Publisher: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118292375.html>, pp.1-28(2013)
- Simonnot M.O, Castel C., Nicolai M., Rosin C., Sardin M., Jauffret H., Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective?, *Water Res.*, **34**, 109-116 (2000)
- Surewicz W.K., Mantsch H.H., Chapman D., Determination of protein secondary structure by Fourier transform infrared spectroscopy: a critical assessment, *Biochemistry*, **32**, 389–394 (1993)
- Taddeia Paola, Patrizia Montia, Giuliano Freddib, Takayuki Araic, Masuhiro Tsukadac, Binding of Co(II) and Cu(II) cations to chemically modified wool fibres: an IR investigation, *Journal of Molecular Structure*, **650**, 105–113(2003)
- Tobin J.M., White C., Gadd G.M., Metal accumulation by fungi: applications in environmental biotechnology, *J. Ind. Microbiol.*, **13**, 126-130 (1994)
- Tofighy M. A. and Mohammadi T., Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, *J. Hazard. Mater.*, **185**, 140-147 (2011)
- Tsezos M., Engineering aspects of metal binding by biomass, H.L. Ehrlich, C.L. Briery (Eds.), *Microbial Mineral Recovery*, McGraw-Hill, USA, 325–339 (Chapter 14) (1990)
- U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Mineral commodity Summaries [on-line]. Virginia (2006). Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2006/mcs2006.pdf>. [Accessed: 6th August, 2018].
- Volesky B., “Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types”, *FEMS Microbiology Reviews*, **14**, 291-302 (1994)
- Volesky B., Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the Next Century, *Hydrometallurgy*, **59**, 203-216 (2001)
- Volesky B., Sorption and Biosorption, BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec (2003)
- Volesky B., Biosorption and me, *Water Res.*, **41**, 4017–29 (2007)
- Volesky B., Naja G., Biosorption technology: starting up an enterprise, *Int. J. Technol. Transf. Commer.*, **6**, 196–211 (2007)
- Wang J., Chen C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.*, **24**, 427–451 (2006)

- Wehrheim B., Wettern M., Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **41**, 725-728 (1994)
- Wei Y., Zheng Y. M., Chen J.P., Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal, *water research*, **45**, 2297-2305 (2011)
- WHO (2011) World Health Organization, Guidelines for drinking-Water quality, 4th Edition, WHO, Geneva, Switzerland
- Wojciechowska E., Wlochowicz A., Weselucha-Birczynska A., *J. Mol. Struct.*, **511–512**, 307–318 (1999)
- Yazicigil Z., Oztekin Y., Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes, *Desalination*, **190**, 71–78 (2006)
- Yilmaz A.E., Boncukcuoglu R., Kocakerim M.M., A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution, *J. Hazard. Mater.*, **149**, 475-481 (2007)
- Zabar A. F. and Borowy A., Cultivation of date palm in Iraq, *Ann. Univ. Mariae Curie Sklodowska, Lublin* **32(1)**, 39- 54 (2012)
- Zohary D., Hopf M., Weiss E., Domestication of plants in the Old World. The origin and spread of cultivated plants in West Asia, Europe and the Nile valley, 4th ed., Oxford University Press, Oxford (2012)
- Zouboulis A., Loukido M., Matis K., Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils, *Process Biochem.*, **39**, 909–916 (2004)