

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Mémoire

présenté

à

l'Institut national de la recherche scientifique

INRS-Eau

comme exigence partielle

de la

Maîtrise ès sciences (eau)

par

Danielle Thomassin

B.Sc. Chimie

"Détermination de la spéciation
de l'aluminium dans les eaux
naturelles en voie d'acidification"

Mars 1985

à Michel

et

Lauréanne

Remerciements

Je voudrais ici exprimer toute ma gratitude au Dr. Pierre G.C. Campbell, mon directeur de mémoire, qui a su, par ses conseils pertinents et sa grande disponibilité, m'encourager tout au long de mes travaux.

J'aimerais aussi remercier les Dr. André Tessier et William H. Hendershot pour le soin apporté à la correction de ce mémoire et pour les remarques judicieuses dont ils m'ont fait part.

J'aimerais, de plus, dire un merci sincère à mes collègues de maîtrise, au personnel du laboratoire et de secrétariat de l'INRS-Eau pour l'atmosphère enrichissante et détendue qui a entouré mes travaux de recherche. Je voudrais remercier particulièrement mesdames Michelle G. Bordeleau et Nicole Drouin pour leur support technique ainsi que monsieur Roger Beauchemin pour sa collaboration lors des campagnes d'échantillonnage.

Enfin, je tiens aussi à remercier madame Lise Raymond, secrétaire, pour son excellent travail de mise en page ainsi que monsieur André Parent, dessinateur, pour la réalisation des figures de ce mémoire.

Résumé

Dans le cadre d'études portant sur les répercussions sur le milieu aquatique des précipitations acides, la notion de spéciation des métaux traces, en particulier de l'aluminium, est très importante. Le schéma de spéciation de l'aluminium mis au point par Campbell et al. (1983, 1982), est basé sur l'échange de l'aluminium avec la résine chélatrice Chelex-100 avant et après la destruction de la matière organique présente dans l'échantillon par photo-oxydation, semble très intéressant. Toutefois, une adsorption d'aluminium sur les parois des tubes de quartz lors de la photo-oxydation empêche l'application intégrale de ce schéma analytique.

Une nouvelle géométrie du montage de photo-oxydation a été utilisée pour l'irradiation d'échantillons aqueux dans des contenants constitués de matériaux autres que le quartz (non-transparents au rayonnement ultra-violet; HDPE, LPE, PC, PMP, Teflon FEP et Teflon TFE); celle-ci s'avère aussi efficace que la géométrie conventionnelle pour la destruction de la matière organique. De tous les matériaux étudiés, c'est le Teflon TFE qui présente le moins de contraintes d'utilisation pour la photo-oxydation d'échantillons aqueux puisqu'il n'occasionne aucune perte d'aluminium tout en ne contaminant que légèrement en fluorure ($< 0,50$ mg F⁻/L).

Afin d'évaluer si cet apport de fluorure avait un effet sur la détermination de la spéciation de l'aluminium, en particulier sur l'étape d'échange avec la résine Chelex-100, plusieurs échantillons additionnés de

teneurs modérées en fluorure ($< 1,0$ mg/L) ont été mis en contact avec cette résine. On a utilisé des eaux naturelles ainsi que différents échantillons synthétiques, soit: une solution d'aluminium inorganique monomère, une solution d'aluminium contenant de l'acide fulvique ainsi que des dispersions d'aluminium colloïdal inorganique synthétique.

Il s'avère que cette légère contamination en fluorure n'est pas une entrave majeure à l'utilisation de la photo-oxydation dans le schéma global de spéciation de l'aluminium. En fait, ce fluorure a un effet similaire à celui de la photo-oxydation sur la matière organique, soit la libération de l'aluminium qui y est lié et/ou adsorbé par formation de AlF^{2+} et AlF_2^+ échangeables avec la résine Chelex-100. De plus, l'apport de $0,25$ mg F^-/L à une dispersion pure d'aluminium colloïdal inorganique lors de sa photo-oxydation n'affecte guère son échangeabilité avec cette résine.

Ces expériences ont aussi permis d'établir que l'échange de complexes d'aluminium fluorés (AlF^{2+} et AlF_2^+) avec la résine Chelex-100 implique la libération, en solution, d'une partie des ligands F^- initialement liés à l'aluminium, cette proportion variant selon les conditions physico-chimiques de l'échantillon étudié. De plus, on a mis en évidence l'existence, dans certains milieux naturels, de complexes mixtes d'aluminium impliquant le fluorure et des ligands organiques; l'importance relative de ces complexes dépend elle aussi des conditions physico-chimiques de l'échantillon étudié.

Table des matières

	<u>Page</u>
Remerciements	i
Résumé	ii
Table des matières	iv
Liste des tableaux	viii
Liste des figures	xii
Liste et définition des symboles	xiv
1. INTRODUCTION	1
1.1 Problématique des précipitations acides	2
1.2 Toxicité de l'aluminium pour les poissons	5
1.3 Revue des différents schémas de spéciation de l'aluminium ..	7
1.4 Schéma de spéciation de l'aluminium de Campbell <u>et al.</u> (1983, 1982)	15
1.5 Objectifs	23
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	25
2.1 Matériel	26
2.1.1 Réactifs	26
2.1.2 Matériel et instrumentation	27
2.1.2.1 Mesure de pH	27
2.1.2.2 Dosage de fluorure	28
2.1.2.3 Dosage de l'aluminium	28
2.1.2.4 Dosage de carbone total et inorganique dissous	29
2.1.3 Échantillonnage	30
2.1.4 Calcul de la spéciation théorique de l'aluminium inorganique filtrable	36

	<u>Page</u>
2.2 Méthodes	39
2.2.1 Contact avec la résine Chelex	39
2.2.1.1 Généralités	39
2.2.1.2 Préparation de la résine Chelex	39
2.2.1.3 Protocole	40
2.2.2 Photo-oxydation	41
2.2.3 Dialyse	44
2.2.3.1 Généralités	44
2.2.3.2 Protocole	45
2.2.4 Chélation-extraction (oxine/MIBK)	47
2.2.4.1 Généralités	47
2.2.4.2 Protocole	48
2.2.5 Synthèse des colloïdes d'aluminium inorganiques	49
2.3 Description des expériences	52
2.3.1 Mise au point de la technique de photo-oxydation ...	52
2.3.2 Effet du fluorure sur l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100	53
3. <u>RÉSULTATS</u> : MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE DE PHOTO-OXYDATION	57
3.1 Essai de différents matériaux	58
3.1.1 Résistance à la chaleur	58
3.1.2 Bilan du carbone organique dissous (COD)	58
3.1.2.1 Contamination en carbone organique	58
3.1.2.2 Efficacité du système de photo-oxydation (nouvelle géométrie)	59
3.1.3 Conservation de l'aluminium	66
3.1.4 Comparaison des types Teflon TFE et FEP	71
3.2 Discussion	76
4. <u>RÉSULTATS</u> : EFFET DU FLUORURE SUR L'ÉCHANGEABILITÉ DE L'ALUMINIUM AVEC LA RÉSINE CHELEX-100	79
4.1 Introduction	80
4.2 Addition de fluorure à différents échantillons	83

	<u>Page</u>
4.2.1 Échantillon synthétique d'aluminium inorganique monomère	83
4.2.1.1 Échangeabilité de l'aluminium	83
4.2.2 Échantillons naturels	87
4.2.2.1 Échangeabilité de l'aluminium	87
4.2.2.2 Mécanismes d'interaction des complexes $AlF_x^{(3-x)+}$ avec la résine Chelex-100	87
4.2.3 Solution synthétique d'aluminium organique	95
4.2.3.1 Échangeabilité de l'aluminium	95
4.2.3.2 Mécanismes d'interaction du fluorure avec l'aluminium lié à la matière organique et/ou adsorbé sur celle-ci	95
4.2.4 Colloïdes d'aluminium inorganique synthétiques	102
4.2.4.1 Caractérisation physique des colloïdes d'aluminium synthétisés	102
4.2.4.2 Comportement des colloïdes d'aluminium lors de la chélation/extraction avec oxine/MIBK	104
4.2.4.3 Comportement des colloïdes d'aluminium lors du contact avec la résine Chelex-100	104
4.2.4.4 Comportement des colloïdes d'aluminium lors de la photo-oxydation	108
4.2.4.5 Colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques avec ajouts de fluorure	109
4.2.4.5.1 Échangeabilité de l'aluminium	109
4.2.4.5.2 Mécanisme d'interaction du fluorure avec les colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques .	110
4.3 Résumé	120
5. CONCLUSION	122
6. BIBLIOGRAPHIE	123

	<u>Page</u>
Annexe A: Protocole détaillé pour la synthèse de colloïdes d'aluminium inorganiques ($d < 0,1 \mu\text{m}$)	A-1
Annexe B: Tableaux de données	B-1
Annexe C: Propriétés physiques et chimiques des 2 types de Teflon	C-1

Liste des tableaux

	<u>Page</u>
1.3.1 Description des différents schémas de spéciation de l'aluminium	10
2.1.2.1 Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO ₃ 0,5%)	30
2.1.2.2 Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase organique (MIBK)	31
2.1.3.1 Comparaison des caractéristiques limnologiques des lacs Laflamme et Tantaré et du ruisseau 5	34
2.1.4.1 Constantes d'équilibre utilisées dans le modèle MINEQL pour le calcul de la spéciation de l'aluminium	38
3.1.2.1 Teneurs en carbone organique dissous (COD) à différents temps d'irradiation d'un échantillon de L-tryptophane ou d'aluminium inorganique dans des contenants en HDPE couverts de plaques de quartz	61
3.1.2.2 Teneurs en carbone organique dissous (COD) à différents temps d'irradiation d'un échantillon de glycine dans des contenants en polyméthylpentène (PMP) couverts de plaques de pyrex	62
3.1.2.3 Teneurs en carbone organique dissous (COD) avant et après une irradiation de 2 heures d'un échantillon inorganique dans des contenants en polycarbonate (PC) ou en Teflon (TFE) couverts de plaques de quartz	63

	<u>Page</u>
3.1.2.4 Teneurs en carbone organique dissous de solutions synthétiques et d'une eau naturelle avant et après une photo-oxydation de 4 heures dans des béchers de Teflon (système ouvert)	64
3.1.3.1 Teneurs en aluminium avant et après 2 heures de photo-oxydation de différents échantillons dans des béchers de Teflon (TFE) couverts de plaques de quartz	69
3.1.3.2 Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 avant et après 2 heures de photo-oxydation d'un échantillon naturel du ruisseau 5 dans des béchers de Teflon TFE ou FEP couverts de plaques de quartz	70
3.1.4.1 Contamination en fluorure due à des béchers en Teflon de 2 types, TFE et FEP, soumis à l'irradiation u.v. pendant 2 heures en présence de peroxyde d'hydrogène	73
3.1.4.2 Spéciation de l'aluminium dans l'eau du ruisseau 5 (21/10/83) calculée pour un pH de 3,33 et différentes teneurs en fluorure	74
3.2.1 Problèmes rencontrés lors de la photo-oxydation d'échantillons aqueux dans différents matériaux	77
4.1.1 Spéciation calculée pour différents ajouts de fluorure au ruisseau 5 (21/10/83)	82
4.2.1.1 Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après le contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon d'aluminium inorganique	85
4.2.2.1 Spéciation calculée pour différents ajouts de fluorure à un échantillon d'eau naturelle du ruisseau 5 (21/10/83) .	91

4.2.2.2	Spéciation calculée pour différents ajouts de fluorure à un échantillon d'eau naturelle du lac Tantaré (30/10/83).	92
4.2.2.3	Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après le contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon d'eau du ruisseau 5 (21/10/83)	93
4.2.2.4	Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon d'eau du lac Tantaré (30/10/83)	94
4.2.3.1	Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon d'eau synthétique contenant de l'acide fulvique	100
4.2.4.1	Teneurs en aluminium récupéré après la filtration de la préparation d'aluminium colloïdal du 15/10/84 avec des membranes de porosité différentes et après 2 temps de vieillissement	111
4.2.4.2	Teneurs en aluminium filtrable après des filtrations successives des colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques (15/10/84)	112
4.2.4.3	Teneurs en aluminium réactif à l'oxine et extrait par le MIBK dans des échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques	113
4.2.4.4	Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (18/07/84) avant et après une photo-oxydation de 2 heures	114

4.2.4.5	Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'une dispersion colloïdale d'aluminium inorganique synthétique (d < 0,4 µm) (27/10/84)	115
4.2.4.6	Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'une dispersion colloïdale d'aluminium inorganique synthétique (d < 0,4 µm) (09/11/84)	116

Liste des figures

	<u>Page</u>
1.4.1 Schéma de spéciation de l'aluminium développé par Campbell et al. (1983, 1982)	22
2.1.3.1 Situation géographique des lacs Laflamme et Tantaré	35
2.2.2.1 Schéma de l'appareil modifié servant à la photo-oxydation d'échantillons aqueux dans des contenants opaques au rayonnement ultra-violet	43
2.2.3.1 Montage servant à la dialyse d'échantillons aqueux	46
2.2.5.1 Schéma du protocole servant à la synthèse d'aluminium colloïdal inorganique monodispersé ($d < 0,1 \mu\text{m}$)	51
3.1.2.1 Variation de la teneur en carbone organique en fonction du temps d'irradiation d'un échantillon naturel et d'un étalon d'aluminium organique	65
3.1.4.1 Structure chimique de 2 types de Teflon (TFE et FEP)	75
4.2.1.1 Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon synthétique d'aluminium inorganique monomère additionné de fluorure	86
4.2.2.1 Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 de 2 échantillons d'eau naturelle en fonction de la teneur en fluorure ajoutée	95
4.2.3.1 Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une solution étalon d'aluminium organique en fonction de la teneur en fluorure ajoutée ..	101

4.2.4.1	Variation de la concentration d'aluminium filtrable en fonction du temps de contact avec la résine Chelex-100 de 2 dispersions d'aluminium colloïdal inorganique	117
4.2.4.2	Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique ($d < 0,4 \mu\text{m}$) en fonction de la teneur en fluorure ajoutée	118
4.2.4.3	Variation du pourcentage en aluminium réactif dans le filtrat après 2 filtrations en fonction de la teneur en fluorure ajoutée à des dispersions d'aluminium colloïdal inorganique	119

Liste et définition des symboles

- AF : acide fulvique;
- AH : acide humique;
- Al_F : aluminium filtrable;
- Al_{F2} : aluminium dans le filtrat après 2 filtrations successives;
- Al_{F^E} : aluminium filtrable échangé avec la résine échangeuse de cations Chelex-100;
- Al_{F^R} : aluminium filtrable réactif (t ~ 15 s); c'est-à-dire, complexé par l'hydroxy-8 quinoline (oxine) et extrait par le méthyl isobutyl cétone (MIBK);
- Al_{F2^R} : aluminium réactif dans le filtrat après 2 filtrations successives;
- Al_{F^{NE}} : aluminium filtrable non-échangé avec la résine échangeuse de cations Chelex-100;
- Al_{F^{NR}} : aluminium filtrable non-réactif (t ~ 15 s); c'est-à-dire, non-complexé par l'hydroxy-8 quinoline (oxine) et non-extrait par le méthyl isobutyl cétone (MIBK);
- Al_P : aluminium particulaire;
- Al_T : aluminium total;
- Al_{TF} : aluminium total filtrable;
- CID : carbone inorganique dissous;
- COD : carbone organique dissous;
- CTD : carbone total dissous;
- HDPE : polyéthylène haute densité (high density polyethylene);
- hv ≡ hν : photo-oxydation
- LPE : polyéthylène linéaire (linear polyethylene);
- MIBK : méthyl isobutyl cétone (methyl isobutyl ketone);
- PC : polycarbonate;
- PMP ou TPX: polyméthyl pentène;
- R : résine Chelex-100
- Teflon FEP: polyéthylène propylène perfluoré (fluorinated ethylene propylene);
- Teflon TFE: polytétrafluoroéthylène.

Chapitre 1

Introduction

1. Introduction

1.1 Problématique des précipitations acides

Le phénomène des précipitations acides a été abondamment décrit au cours des dernières décennies. Haines propose d'ailleurs un résumé des travaux qui traitent de l'acidification des eaux de surface sensibles aux précipitations acides, autant en Europe qu'en Amérique du nord (Haines, 1981). À la base du phénomène des précipitations acides, il y a l'émission atmosphérique de bioxyde de soufre (SO_2) et d'oxydes d'azote (NO_x) dont la combustion de carburants fossiles est une source importante. En haute atmosphère, ces gaz sont oxydés en SO_3 et NO_2 , lesquels sont transformés en H_2SO_4 et HNO_3 au contact des gouttelettes d'eau et transportés des régions industrialisées vers d'autres régions par les vents. Ainsi, à de longues distances des points de rejets, ce sont ces acides dilués qui sont déposés au sol en précipitation ou dépôt sec (Cowling, 1981). Souvent, dans ce cas, le pH des précipitations est établi par les acides forts H_2SO_4 et HNO_3 et est inférieur à 5,6 (Norton, 1977) en opposition à un pH déterminé par l'équilibre $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ de valeur 5,6. Par exemple, Talbot et al. (1984) rapportent des valeurs moyennes de pH des précipitations sur le sud du Québec de l'ordre de 4.3 à 4.5 et ce, pour les années 1982-83. De plus, d'après eux, ces pH moyens sont aussi acides que ceux cités par d'autres auteurs pour le nord-est des États-Unis.

Les effets de ces dites précipitations acides sur les propriétés physico-chimiques des eaux étudiées et sur les écosystèmes terrestre et

aquatique varient en importance selon plusieurs facteurs, soit, entre autres, le climat, la végétation, la géologie et la géomorphologie des bassins versants considérés. En effet, on sait que les régions qui présentent une grande capacité à neutraliser l'apport d'acide et une forte résistance aux variations de pH sont celles où le sol est épais, la roche mère facilement altérable et la teneur en roches calcaires élevée. Par contre, les régions comme la Scandinavie, le nord-est des États-Unis et le sud-est du Canada (Bouclier canadien), où la roche mère métamorphique et/ou ignée est peu soluble et l'épaisseur du sol mince, possèdent une capacité de neutralisation faible et sont donc très sensibles à l'acidification. Plusieurs chercheurs ont mis en évidence le mécanisme de neutralisation des apports d'acides forts dans ces régions. D'après certains auteurs, celui-ci procède en 2 étapes, soit (Johnson et al., 1981; Johnson, 1979):

- 1) neutralisation rapide et partielle des acides forts par dissolution des composés d'aluminium (hydroxydes surtout) des horizons supérieurs du sol;
- 2) neutralisation de l'acidité totale résultante (H^+ et Al^{3+}) par les cations basiques relâchés de la décomposition des silicates.

Ce phénomène de lessivage de l'aluminium est surtout important dans les podzols, puisque ceux-ci contiennent beaucoup d'aluminium (Johnson, 1979), et dans les cours d'eau d'ordre faible coulant sur de la roche métamorphique et/ou ignée (Johnson et al., 1981; Johnson, 1979). La solubilité de l'aluminium étant fonction du pH, Cronan et Schofield (1979) rapportent que, selon des études synoptiques, les lacs acides de haute élévation des

Adirondacks ont une teneur en aluminium total filtrable (Al_{TF}) 10 à 50 fois supérieure à celle des lacs "neutres" avoisinants. Ces résultats sont corroborés par un échantillonnage de 50 lacs de Suède fait par Dickson où la teneur en aluminium total a varié de 10 à 600 $\mu\text{g/L}$ pour des pH variant de 7,0 à 4,0 (Dickson, 1978). De plus, ce même chercheur a aussi modifié artificiellement le pH d'un lac acide (pH 4,5) de la côte ouest de la Suède en le chaulant. Il a alors noté une variation complémentaire de la teneur en aluminium total filtrable en fonction du pH, soit une diminution rapide lors du chaulage (350 à 100 $\mu\text{g } Al_{TF}/\text{L}$ après 2 mois) suivie d'une remise en solution de l'aluminium à mesure que le pH reprenait sa valeur initiale. Wright et Skogheim (1983) ont noté des résultats similaires en chaulant le lac Hovvatn du sud de la Norvège. Dans ce cas, la teneur en aluminium total filtrable est passée de 200 à 80 $\mu\text{g/L}$ pour une variation de pH de 4,4 à 6,5. Des résultats d'acidification de lacs non-acides sont aussi rapportés par Hall et al. (1980) et Schindler et al. (1980a, 1980b). Dans un premier cas, Schindler et al. rapportent l'acidification du lac 223 au nord-ouest de l'Ontario situé sur le Bouclier précambrien. Ils ont noté une mobilisation de l'aluminium en provenance des sédiments et ce, liée à une baisse de pH. Hall et al. (1980) ont quant à eux acidifié un cours d'eau de la forêt expérimentale Hubbard Brook au New-Hampshire, soit le Norris Brook. Ils ont fait baisser le pH de 6 à 4 et l'ont maintenu à 4, soit le pH moyen des précipitations au-dessus du nord-est des États-Unis en 1977 (Hall et al., 1980). À 120 m en aval du point d'addition de l'acide, ils ont noté une augmentation significative de la teneur en aluminium total filtrable concomitante à la baisse de pH. Tous ces résultats suggèrent donc

l'existence de 2 sources à partir desquelles l'aluminium pourrait être solubilisé, soit les sédiments du fond du lac ou du ruisseau, soit les sédiments du bassin versant lui-même.

1.2 Toxicité de l'aluminium pour les poissons

Bien que le phénomène de toxicité de l'aluminium vis-à-vis des poissons soit connu depuis fort longtemps (Erichsen-Jones, 1939), celui-ci a été peu reconnu. En fait, même si l'aluminium est un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre, on ne le retrouve généralement qu'en faible teneur ($< 100 \mu\text{g/L}$) dans les eaux de surface (Baes et Mesmer, 1976; Hem, 1968) en raison de sa faible solubilité au pH de la plupart des eaux naturelles, soit de 6,5 à 8,5 (Burrows, 1977). De plus, selon Kaiser (1980), sa toxicité inhérente¹ est également faible. Dans sa classification des éléments du tableau périodique, Wood (1974) considère lui aussi que la toxicité de l'aluminium est non-critique. Par contre, dans les régions sensibles aux précipitations acides (celles situées sur le Bouclier canadien par exemple), un des effets de ces dites précipitations est une baisse du pH des eaux de surface accompagnée d'une augmentation de la teneur en aluminium dissous, celle-ci étant liée à la plus grande solubilité de l'aluminium à ces pH. Ainsi, Muniz et Leivestad (1980a) rapportent que les eaux naturelles acidifiées sont létales pour les poissons à des pH plus élevés que les solutions diluées d'acide sulfurique et donc plus toxique en raison

¹ Toxicité inhérente d'un ion (pT_C , où $pT_C = -\log$ [concentration toxique]): toxicité calculée en fonction du numéro atomique de l'ion étudié, de la différence entre les potentiels d'ionisation de l'ion pour 2 états d'oxydation différents et de la valeur absolue du potentiel électrochimique entre l'ion et son premier état réduit stable (Kaiser, 1980). Arbitrairement faible si $pT_C < 5,0$, modéré pour $pT_C = 5,0$ à $7,0$ et élevé quand $pT_C > 7,0$ (Campbell et al., 1985).

de la présence en solution de teneurs importantes en aluminium filtrable. Selon eux, le phénomène de toxicité de l'aluminium est en partie similaire à celui de H^+ , soit au niveau du dérèglement de l'osmorégulation des sels. En plus, au pH de 5,0 à 5,5, dans des cas de sursaturation de l'eau en $Al(OH)_3$ (900 μg Al/L), certains auteurs ont noté une obstruction des branchies due à une sécrétion importante de mucus ainsi qu'une précipitation de $Al(OH)_3$ au contact des branchies causant ainsi la mort du poisson par asphyxie (Muniz et Leivestad, 1980a, 1980b; Erichsen-Jones, 1939).

À l'aide de bio-essais, Driscoll et al. (1980) ont mis en évidence le fait que l'aluminium complexé par des ligands organique (citrate) et/ou inorganique (fluorure) est moins toxique que l'ion libre et les hydroxo-complexes $(Al^{3+}, Al(OH)_x^{(3-x)+})$ pour les alevins de "meunier noir" (Catostomus commersoni, Lacepiède). Pour ce faire, ils ont développé un schéma de spéciation¹ de l'aluminium et ont démontré que c'est la fraction d'aluminium "inorganique non complexée aux fluorures" qui est fortement corrélée avec sa toxicité et non pas la teneur en aluminium total. La mesure de cette dernière teneur pour évaluer le potentiel toxique d'une eau mène donc à une surestimation de celui-ci (Driscoll et al., 1980). Plusieurs auteurs ont par la suite noté des résultats similaires pour d'autres espèces de poissons (Kramer et Hummill, communication personnelle, novembre 1984; Van Coillie et al., 1983; Baker et Schofield, 1982; Schofield et Trojnar, 1980).

¹ Spéciation d'un métal: répartition du métal sous différentes formes, soit: particulaire, colloïdales (inorganiques/organiques), dissoutes (aquo ion; complexes monomères inorganiques/organiques; -complexes polynucléaires inorganiques).

1.3 Revue des différents schémas de spéciation de l'aluminium

L'importance de la spéciation de l'aluminium en rapport avec sa toxicité étant envisagée, plusieurs chercheurs ont donc développé des schémas de spéciation de l'aluminium. Le tableau 1.3.1 résume les travaux publiés jusqu'à maintenant. Ces schémas sont conçus à partir de 4 types d'opérations, soit:

1) Séparation physique:

a) Filtration:

(Seip et al., 1984; Campbell et al., 1983, 1982; May et al., 1979a; Hydes et Liss, 1976; Turner, 1976, 1969; Barnes, 1975).

b) Dialyse (exclusion moléculaire de 1000)

(Lazerte, 1984)

Par cette dernière technique on cherche à différencier entre les fractions inorganique et organique de l'aluminium en supposant que la plupart des complexes organiques d'aluminium ont un poids moléculaire supérieur à 1000.

2) Formation de complexes d'aluminium:

a) Oxine (hydroxy-8-quinoline):

(Driscoll, 1984; Hendershot et al., 1984; Lazerte, 1984; May et al., 1979a; Turner, 1976, 1969; Barnes, 1975);

b) Ferron (acide hydroxy-8 iodo-7 quinoline sulfonique-5):

(Seip et al., 1984; Driscoll et al., 1980; Smith, 1971);

c) Pyrocatechol-violet (acide trihydroxy-3,3',4'fuch^sone sulfonique-2"):

(Seip et al., 1984);

d) Lumogallion (acide (dihydroxy-2,4 phénylazo)-3 hydroxy-2 chloro-5 benzènesulfonique):

(Hydes et Liss, 1976);

Il s'agit dans tous ces cas de la complexation de l'aluminium "réactif" par un ligand, suivie ou non d'une extraction du complexe formé et de la détection de ce dernier par colorimétrie, fluorimétrie et/ou spectrophotométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme.

3) Échange ionique (résines échangeuses de cations):

- a) Amberlite-120: (Driscoll, 1984; Seip et al., 1984; Driscoll et al., 1980);
- b) Chelex-100: (Campbell et al. 1983, 1982);

Dans ces 2 cas, il s'agit de mettre en contact l'échantillon aqueux avec une quantité déterminée de résine pour un ou plusieurs temps définis. Cette technique implique une mise en contact en condition dynamique (passage à travers une colonne de résine; Driscoll 1984; Seip et al., 1984; Driscoll et al., 1980) ou en condition statique (agitation dans une bouteille de l'échantillon d'eau et de la résine; Campbell et al., 1983, 1982) suivie du dosage de l'aluminium non-échangé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme.

4) Photo-oxydation:

Cette technique implique l'irradiation de l'échantillon aqueux par une lampe à rayonnement ultra-violet en présence de peroxyde d'hydrogène pour détruire la matière organique (Campbell et al., 1983, 1982; Hydes et Liss, 1976);

Tableau 1.3.1: Description de différents schémas de spéciation de l'aluminium.

Référence	Description de la méthode	Formes d'aluminium dosees
Turner (1976, 1969)	Complexation de l'aluminium par l'oxine et extraction par un solvant organique.	Al TR Al monomère TRF Al polynucléaire RF
	<p>a) filtration de l'échantillon (Millipore; 0,01 µm);</p> <p>b) addition de chloroforme (CHCl₃);</p> <p>c) addition d'un réactif composé d'oxine et d'un tampon pH 5,0 (NaOAc/HOAc);</p> <p>d) agitation 10 s;</p> <p>e) détermination colorimétrique du complexe Al-oxine dans la phase organique (absorbance à 395 nm);</p> <p>f) Al polynucléaire: a) + c); agitation de 30 min. + d) + e);</p> <p>g) Al total: c); agitation de 3 h + b) + d) + e).</p>	
Barnes (1975)	Modification de Turner (1969).	Al TRF Al monomère TRF
	<p>a) filtration de l'échantillon (0,1 µm);</p> <p>b) addition de rouge de phénol et d'oxine;</p> <p>c) agitation et ajustement du pH à ~ 8 par l'addition de NH₄OH;</p> <p>d) addition immédiate de tampon pH 8,3 et de méthyl isobutyl cétone (MIBK);</p> <p>e) agitation vigoureuse (10 s < t < 30 s);</p> <p>f) détermination de l'aluminium dans la phase organique par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) avec flamme;</p> <p>Cette chélation-extraction est faite sur l'échantillon avant/après une hydrolyse acide (pH = 2; 2 semaines).</p>	
May et al. (1979a)	Modification de Turner (1969).	Al monomère R
	<p>a) extraction préliminaire de métaux interférants (lors de la détermination colorimétrique de l'aluminium) par 2 extractions successives avec une solution de diéthylammonium diéthyl-dithiocarbamate (DDDC) dans le chloroforme (CHCl₃) suivies d'une centrifugation;</p>	

Tableau 1.3.1: Description de différents schémas de spéciation de l'aluminium. (suite)

<u>Référence</u>	<u>Description de la méthode</u>	<u>Formes d'aluminium doseés</u>
	<p>b) addition du réactif composé d'oxine et d'un tampon pH 5,0 (NaOAc/HOAc) à la phase aqueuse et agitation rapide;</p> <p>c) ajustement rapide du pH à 8,3 (avec NH₄OH) et addition d'un tampon pH 8,3;</p> <p>d) addition de toluène pour l'extraction du complexe Al-oxine;</p> <p>e) agitation vigoureuse de 10 s;</p> <p>f) détermination colorimétrique du complexe Al-oxine dans la phase organique (absorbance à 395 nm).</p>	
Lazerte (1984)	<p>Modification de Barnes (1975).</p> <p>a) addition d'un excès de NH₄OH au tampon de Barnes (pH 8,3 + 9,75);</p> <p>b) addition rapide et dans l'ordre du tampon, de l'oxine et du MIBK (extractant pour le complexe Al-oxine);</p> <p>c) agitation vigoureuse 7 à 10 s (temps total ~ 15 s);</p> <p>d) détermination du complexe Al-oxine (phase organique) et de l'aluminium total (échantillon aqueux non-traité) par SAA sans flamme (fournaise au graphite);</p> <p>Cette chélation-extraction est faite sur l'échantillon non-filtré avant et après une dialyse de 24 h.</p>	<p>Al T</p> <p>Al monomère TR</p> <p>Al monomère inorg. R</p>
Driscoll (1984)	<p>Modification de Barnes (1975).</p> <p>a) pas de filtration</p> <p>b à f) idem Barnes (1975);</p> <p>Cette chélation-extraction est faite sur l'échantillon avant/après une hydrolyse acide de 1 h à pH 1,0 et après le passage à travers une colonne de résine échangeuse de cations (Amberlite-120).</p>	<p>Al TR</p> <p>Al monomère TR</p> <p>Al monomère R non-échangé</p>

Tableau 1.3.1: Description de différents schémas de spéciation de l'aluminium. (suite)

<u>Référence</u>	<u>Description de la méthode</u>	<u>Formes d'aluminium dosées</u>
Hendershot et al. (1984)	<p>Modification de Turner (1969) et Lazerte (1984).</p> <p>a) addition d'une solution d'oxine et d'hydrochlorure d'hydroxylamine à l'échantillon immédiatement suivie du tampon pH 8,3 qui contient de la phénanthroline;</p> <p>b) agitation vigoureuse de 10 s;</p> <p>c) addition d'acétate du butyle et agitation de 15 s;</p> <p>d) détermination colorimétrique du complexe Al-oxine (absorbance à 395 nm et à 600 nm pour l'estimation de l'interférence due au complexe Fe-phénanthroline);</p> <p>e) répétition de a) à d) en remplaçant le tampon pH 8,3 par un tampon pH 5,0;</p> <p>f) répétition de a) et b) suivie après 60 min, de c) et d).</p>	<p>Al TR</p> <p>Al monomère TR (non-C + C)</p> <p>Al monomère R non-complexé</p>
Smith (1971)	<p><u>Complexation de l'aluminium par le Ferron.</u></p> <p>a) traitement de l'échantillon avec le tampon NaOAc/HOAc (pH 5,0);</p> <p>b) addition de ferron-phénanthroline;</p> <p>c) addition de $NH_2OH \cdot HCl$ (t < 4 min.)</p> <p>d) dosage du complexe Al-Ferron (t ~ 4 min et t = 2 h) par colorimétrie (absorbance à 370 nm et à 520 nm pour l'estimation de l'interférence due à Fe-phénanthroline).</p>	<p>Al TR</p> <p>Al monomère TR</p>
Driscoll et al. (1980)	<p>Modification de Smith (1971).</p> <p>a à d) idem Smith (1971)</p> <p>Cette chélation est faite sur l'échantillon avant/après une digestion acide et après le passage à travers une colonne de résine échangeuse de cations (Amberlite-120).</p>	<p>Al TR</p> <p>Al monomère TR</p> <p>Al monomère R non-échangé</p>

Tableau 1.3.1: Description de différents schémas de spéciation de l'aluminium.

<u>Référence</u>	<u>Description de la méthode</u>	<u>Formes d'aluminium dosées</u>
Seip et al. (1984)	Technique de Driscoll et al. (1980). a) filtration de l'échantillon (1,2 µm); b) application de la technique intégrale de Driscoll et al. (1980).	Al TRF Al monomère TRF Al monomère RF non-échangé
Seip et al. (1984)	<u>Complexation de l'aluminium par le pyrocatechol-violet.</u> a) addition d'un tampon pH 6,1; b) addition de NH ₂ OH·HCl et de phénantroline; c) addition de pyrocatechol-violet; d) détermination colorimétrique du complexe Al-pyrocatechol (absorbance à 581 nm) à t ~ 4 min; Cette chélation est faite avant/après un hydrolyse acide de 24 heures, avant/après un échange cationique (Amberlite-120).	Al TR Al monomère TR Al monomère R non-échangé
Hydes et Liss (1976)	<u>Complexation de l'aluminium par le lumogallion.</u> a) filtration de l'échantillon (0,45 µm); b) addition d'un tampon pH 5,0 (NaOAc/HOAc) et du lumogallion; c) chauffage à 80°C pendant 1.5 h; d) détermination fluorimétrique du complexe Al-lumogallion (λ _{ex.} : 465 nm; λ _{ém.} : 555 nm); Cette chélation est faite avant/après une photo-oxydation de 7,5 heures en présence de peroxyde d'hydrogène.	Al TRF Al inorganique RF
Campbell et al. (1983, 1982)	<u>Échange de l'aluminium avec une résine cationique (Chelex-100).</u> a) filtration de l'échantillon (Nuclepore; 0,4 µm); b) digestion acide de l'aluminium particulaire recueilli sur la membrane filtrante;	Al T Al particulaire Al TF Al TF non-échangé Al inorganique F non-échangé

Tableau 1.3.1: Description de différents schémas de spéciation de l'aluminium. (suite)

<u>Référence</u>	<u>Description de la méthode</u>	<u>Formes d'aluminium dosées</u>
	c) échange cationique du filtrat avec la résine Chelex-100 (condition statique; agitation de 30 minutes suivie d'une filtration (0,4 µm); d) photo-oxydation de 2 heures du filtrat en présence de peroxyde d'hydrogène suivie d'un échange cationique c); e) détermination de l'aluminium par SAA sans flamme.	
* T = total,	R = réactif,	F = filtrable, C = complexé.

1.4 Schéma de spéciation de l'aluminium de Campbell et al. (1983, 1982)

La figure 1.4.1 illustre le schéma de spéciation de l'aluminium développé par Campbell et al. en 1982. Celui-ci implique la détermination de la spéciation physique et de la spéciation chimique de l'aluminium.

1. Filtration de l'échantillon sur des membranes Nuclepore de porosité 0,4 μm . Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme (fournaise au graphite) de l'aluminium total filtrable ($\text{Al}_{\text{T F}}$) et de l'aluminium particulaire (Al_{p}) après la digestion des membranes filtrantes avec de l'acide nitrique à chaud.
- 2a. Échange avec une résine chélatrice de type Chelex-100 pendant 30 minutes suivi du dosage de l'aluminium filtrable non-échangé ($\text{Al}_{\text{F NE-1}}$) par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.
- 2b. Photo-oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène suivie d'un échange avec la résine Chelex-100 et dosage de l'aluminium filtrable non-échangé ($\text{Al}_{\text{F NE-2}}$) par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.

La soustraction de l'aluminium non-échangé après un contact avec la résine ($\text{Al}_{\text{F NE-1}}$) de l'aluminium total filtrable ($\text{Al}_{\text{T F}}$) donne la teneur en

"aluminium échangé" (labile), soit: l'aluminium monomère libre (ion hydraté), les hydroxo-complexes, les fluoro-complexes et les formes polynucléaires de faible poids moléculaire. La teneur en aluminium lié à la matière organique ou adsorbé sur celle-ci est obtenue en faisant la différence entre les teneurs en aluminium non-échangé dosées avant et après la photo-oxydation ($Al_FNE-1 - Al_FNE-2$) (Campbell et al. 1983, 1982).

Filtration

La filtration des échantillons d'eau naturelle sur des membranes filtrantes Nuclepore de porosité 0,4 μm sert à séparer les métaux liés aux particules en suspension ou adsorbés sur celles-ci des métaux filtrables. Par convention, la teneur en métal "dissous" est souvent définie comme la fraction de celui-ci qui passe à travers une membrane filtrante de 0,4 μm (Florence, 1982a).

Échange ionique

Chelex-100 est une résine chélatrice faiblement acide qui contient des groupements fonctionnels de type iminodiacétate sur une matrice de copolymère styrène-divinylbenzène. Elle présente donc une sélectivité pour les métaux similaire à celle de l'acide iminodiacétique (Bio-Rad, 1976) et complexe très fortement certains métaux par des liens O et N (Florence 1982b; Florence et Batley 1976; Leyden et Underwood 1964). L'exclusion moléculaire des pores de cette résine est d'environ 500, soit une dimension

interne de 1,5 nm, ce qui exclu les grosses molécules de dimensions colloïdales (Florence 1977). Cette résine peut être utilisée sous plusieurs formes puisque différents contre-ions (ions échangeables) peuvent être introduits sur la résine, les plus utilisés étant H^+ , Na^+ , Ca^{2+} et NH_4^+ .

L'échange ionique avec la résine chélatrice Chelex-100 était utilisée il y a quelques années pour concentrer les métaux traces (Cu, Cd, Pb, Zn) de l'eau de mer avant leur dosage par des techniques peu sensibles comme la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Pour ce faire, l'eau de mer était passée à travers une colonne de résine Chelex-100 50-100 mailles sous forme H^+ , et par la suite, les métaux concentrés étaient élués de la colonne de résine à l'aide d'acide nitrique (HNO_3 : 2M) (Florence et Batley 1976, 1975; Riley et Taylor 1968).

Par la suite, d'autres chercheurs ont employé la même résine Chelex-100 dans des schémas de spéciation de métaux traces (Cu, Cd, Zn, Pb) pour séparer les formes colloïdales (organiques et inorganiques) de ces métaux des formes monomères et polynucléaires de faible poids moléculaire (Florence 1982a, 1982b, 1977; Batley et Florence 1976).

Figura et McDuffie en 1979 ont élaboré un schéma de spéciation de métaux traces dissous (Cu, Cd, Pb, Zn) basé sur la labilité des différentes formes de ces métaux envers la résine Chelex-100 sous forme Ca^{2+} , la détermination des teneurs en métaux étant effectuée par polarographie inverse. Pour ce faire, ils ont mis les échantillons en contact avec la

résine pour différents temps en utilisant un système continu (colonne de résine) et un système statique. Cette dernière technique consistait à mettre un volume d'échantillon en contact avec une quantité déterminée de résine dans une bouteille en polyéthylène, et de l'agiter (agitateur magnétique) pendant 72 heures.

C'est cette dernière technique (statique) qui a été utilisée par Campbell et al. en 1982. La résine utilisée a été équilibrée à des teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et H^+ similaires à celles rencontrées dans les eaux naturelles étudiées, soit: 1 mg Ca^{2+}/L , 0,5 mg Mg^{2+}/L et un pH de 4,5 ou 5,0 pour les eaux du Bouclier canadien (Bobée et al. 1977) pour éviter des variations de pH dues à un échange de Ca^{2+} et Mg^{2+} avec la résine (Florence et Batley, 1975). Campbell et al. ont aussi fait l'essai de plusieurs temps de contact entre l'échantillon et la résine et ils ont montré qu'en 30 minutes de contact plus de 85% de l'aluminium inorganique monomère (ion hydraté, hydroxo-complexes et fluoro-complexes) et de l'aluminium polynucléaire de faible poids moléculaire s'échange avec la résine, alors que l'aluminium lié à la matière organique (acides humiques et fulviques) ne s'échange que très lentement (Campbell et al., 1983, 1982). Ces auteurs ont aussi postulé que l'aluminium lié aux colloïdes inorganiques ou adsorbé sur ceux-ci ne devrait pas s'échanger, les colloïdes étant trop gros pour être captés par la résine (Florence, 1977). Ce dernier a d'ailleurs fait l'essai d'un échange de colloïdes de Fe de diamètre inférieur à 0,1 μm avec la résine Chelex-100, et il a noté que ceux-ci n'étaient pas retenus par une colonne de résine Chelex-100 sous forme H^+ . De plus, il a noté que l'adsorption de ces colloïdes sur la résine était négligeable (Florence 1977).

Photo-oxydation

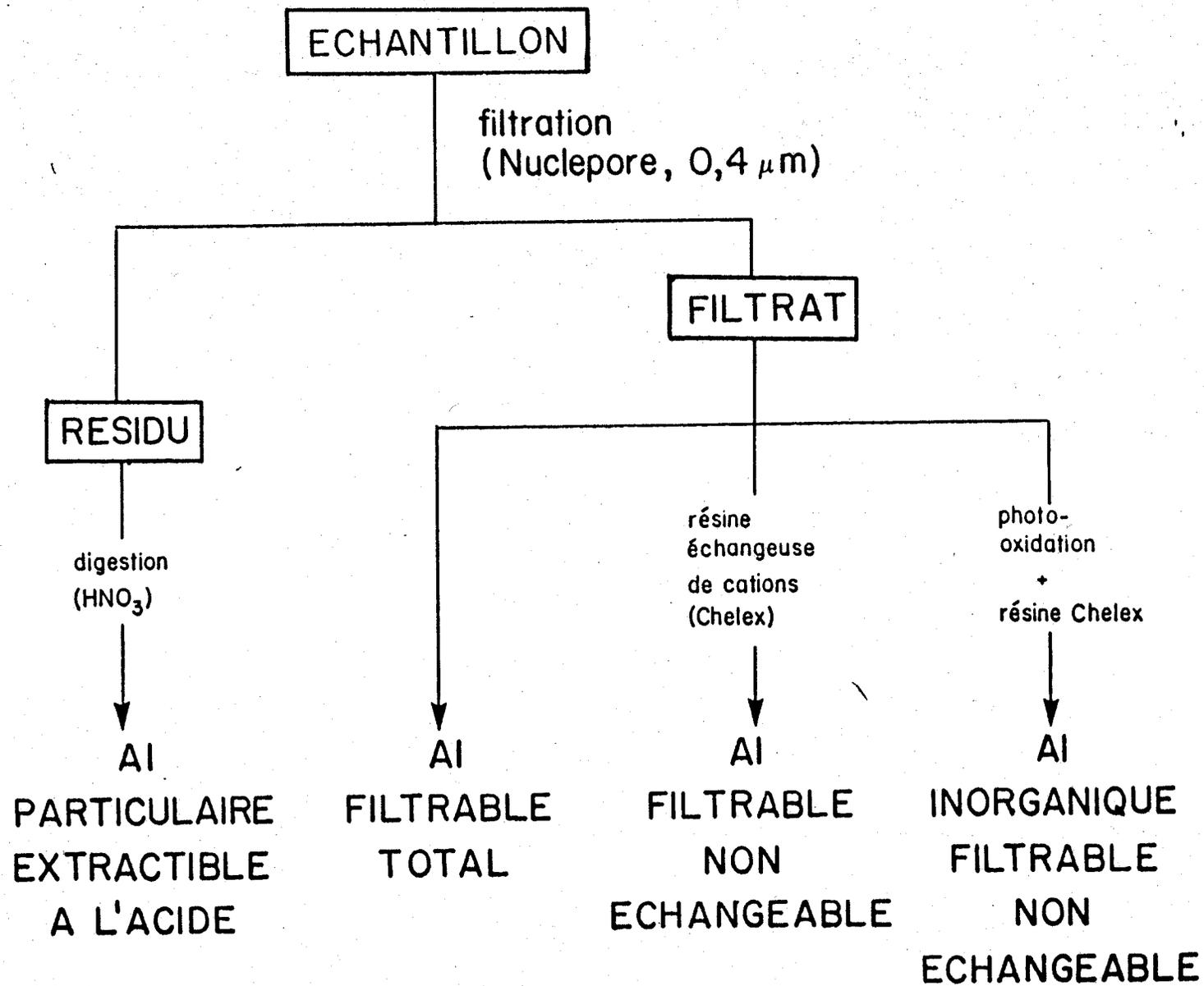
L'étape de photo-oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène a pour but de détruire la matière organique présente dans l'échantillon et de libérer ainsi l'aluminium lié à celle-ci. Il y a plusieurs années, la photo-oxydation était utilisée pour libérer les métaux traces (Cu, Cd, Pb, Zn) liés aux colloïdes organiques et inorganiques dans des échantillons d'eau de mer et/ou douce avant le dosage de la teneur totale de ces métaux par polarographie inverse. Pour ce faire, des échantillons préalablement acidifiés (HNO_3) auxquels du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 30%) avait été ajouté étaient irradiés pendant 4 heures et ceci à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de 550 watts ou de 35 watts immersible (Batley et Farrar 1978).

La technique de photo-oxydation a aussi été utilisée dans des schémas de spéciation de métaux traces (Cu, Cd, Pb, Zn) par Florence et d'autres chercheurs pour détruire le carbone organique seulement et libérer les métaux liés à la matière organique ou adsorbés sur celle-ci (Florence 1977; Batley et Florence 1976; Florence et Batley 1976). L'irradiation des échantillons était donc faite au pH naturel (sans addition de HNO_3) et ce, afin de ne pas modifier la spéciation des métaux par une variation du pH. L'addition du peroxyde d'hydrogène était toutefois nécessaire pour la formation des radicaux libres oxydants (HO^* , HO_2^*) essentiels pour l'oxydation rapide du carbone organique (Batley et Farrar 1978).

Plusieurs auteurs ont toutefois noté une perte de métaux (Cu, Pb) accompagnée d'un précipité brun d'oxyhydroxyde de Fe au fond des tubes de quartz lors de la photo-oxydation d'échantillons d'eau naturelle (eau de mer, eau d'estuaire, eau douce) (Florence 1982a; Laxen et Harrison, 1981; Florence et Batley, 1980b; Blutstein et Smith, 1978). Ils ont attribué ce phénomène à la destruction de la couche protectrice de matière organique recouvrant les colloïdes d'oxyhydroxyde de Fe hydratés, ce qui provoque la coagulation et la co-précipitation de l'oxyhydroxyde et de métaux tels que Pb et Cu (Florence, 1982a; Laxen et Harrison, 1981). Selon Florence (1982a), ce mécanisme est plus important lorsque l'échantillon contient des teneurs en Fe supérieures à 100 µg/L et dans ces cas, il ne faut pas photo-oxyder l'échantillon au pH naturel. Il est important de noter que les eaux étudiées par les auteurs ci-haut cités avaient toutes de fortes teneurs en carbonate et des pH élevés (pH > 7,0). Lors de la photo-oxydation, ils observaient donc une élévation de pH importante (1 à 2 unités) que Laxen et Harrison (1981) attribuent à une perte possible de CO₂ dissous.

Campbell et al. (1983, 1982) ont aussi utilisé cette technique pour étudier des eaux du Bouclier canadien dont les teneurs en carbonate étaient faibles et le pH moyen de l'ordre de 5,0 à 6,0. Cette méthode s'est avérée très efficace pour détruire le carbone organique, mais une perte d'aluminium importante s'est produite lors du chauffage et de l'irradiation des échantillons, celle-ci pouvant même atteindre 35% (Campbell et al. 1983, 1982). Cette perte n'étant pas accompagnée d'un précipité brun, elle a été attribuée à un phénomène d'adsorption de l'aluminium sur les parois des

tubes de quartz. Après plusieurs essais de pré-traitement des tubes de quartz (solution à fortes teneurs en Ca^{2+} , et Mg^{2+} ; Aquasil (octadécyltrialkoxysilane)), les auteurs n'ont toutefois pas pu éliminer cette adsorption de l'aluminium.



-22-

Figure 1.4.1: Schéma de spéciation de l'aluminium développé par Campbell et al. (1983, 1982).

1.5 Objectifs

Dans le cadre d'études portant sur les répercussions sur le milieu aquatique des précipitations acides, la notion de spéciation de métaux traces, en particulier de l'aluminium, est très importante. Le schéma de spéciation de l'aluminium mis au point par Campbell et al. (1983, 1982), et basé sur l'échange de l'aluminium avec la résine chélatrice Chelex-100 avant et après la destruction de la matière organique présente dans l'échantillon (hv), semble très intéressant puisque toutes les manipulations sont effectuées au pH naturel de l'échantillon et qu'aucun ligand n'est ajouté à ce dernier. Toutefois, la perte d'aluminium engendrée par la photo-oxydation empêche l'application intégrale de ce schéma de spéciation de l'aluminium. C'est pourquoi l'objectif premier de ce mémoire est d'améliorer la technique conventionnelle de photo-oxydation afin d'éliminer le problème de perte d'aluminium.

En second lieu, l'insertion de la technique modifiée dans le schéma global de spéciation de l'aluminium de Campbell et al. (1983, 1982) ainsi que son utilisation pour l'étude d'échantillons d'eau naturelle du Bouclier canadien est envisagée.

Troisièmement, il s'agit d'évaluer l'effet d'une contamination légère en fluorure ($< 0,50$ mg/L) au niveau de l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100. Finalement, il est question de vérifier les hypothèses énoncées précédemment selon lesquelles les colloïdes d'aluminium ne s'échangent pas avec la résine Chelex-100 et ne sont pas détruits par la photo-oxydation en présence de peroxyde d'hydrogène.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériel

2.1.1 Réactifs

Les réactifs utilisés dans les expériences relatives à ce travail étaient de qualité ultrapure (Aristar) ou certifié A.C.S.. L'eau ultrapure utilisée avait une conductivité $< 1 \mu\text{mho/cm}$ (Système Millipore Milli-Q3R0/Milli-Q2).

Comme échantillon représentatif de matière organique naturelle, on a utilisé de l'acide fulvique purifié obtenu de l'Institut de recherches chimiques et biologiques d'Agriculture Canada (don du Dr. Morris Schnitzer). C'était un échantillon extrait d'un podzol de l'Ile-du-Prince-Édouard, purifié, et décrit en détail par les chercheurs d'Agriculture Canada (Schnitzer, 1978); la teneur en aluminium de cet échantillon était inférieure à 0,15%.

Les étalons d'aluminium utilisés étaient de deux types, soit:

- a) étalon d'aluminium pour le dosage à l'absorption atomique
 . dilution dans HNO_3 0,5% d'un étalon de 1000 mg d'aluminium
 par litre (BDH)
- b) étalon d'aluminium pour des ajouts à des solutions
 synthétiques et/ou naturelles

- dissolution de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ dans l'eau ultrapure, chauffage à 85°C pendant une heure (Hydes et Liss, 1976), et filtration (Nuclepore, 0,4 μm).

Les étalons pour le dosage de fluorure étaient préparés par dilution dans l'eau ultrapure d'un étalon de NaF 100,0 mg F/L (Orion).

2.1.2 Matériel et instrumentation

Les teneurs en aluminium dans les solutions étudiées étant généralement inférieures à 0,5 mg/L, il est à noter que, pour éviter toute contamination ou perte d'aluminium par adsorption, la vaisselle utilisée était en polyéthylène, polypropylène, Teflon ou polycarbonate. Elle était trempée dans l'acide nitrique (HNO_3 15%: 24 h), rincée plusieurs fois à l'eau déionisée, trempée dans celle-ci pendant 24 heures et rincée à l'eau ultrapure avant son utilisation.

2.1.2.1 Mesure de pH

Les valeurs de pH étaient déterminées à l'aide d'un potentiomètre (Radiometer modèle PHM26) et d'une électrode combinée; la calibration était faite avec une solution tampon de pH 7,0 (Fisher Scientifique Ltée) et une solution d'acide nitrique dilué (HNO_3 0,001N, conductivité 416,7 $\mu mho/cm$ diluée 10 fois: pH 4,0) de façon à tenir compte de la faible force ionique des eaux naturelles étudiées en minimisant le potentiel de jonction résiduel (Bisson, M., Environnement Québec, communication personnelle, 1984; Galloway et Cosby, 1979). Ces mesures étaient effectuées sous agitation magnétique.

2.1.2.2 Dosage de fluorure

Les dosages de fluorure étaient effectués à l'aide d'un potentiomètre (ACCUMET modèle 805 MP) et d'une électrode sélective combinée (Orion # 960900). Pour doser le fluorure libre (F^-), on ajoutait une goutte de KCL saturé à 100 ml d'étalon (Barnard et Nordstrom, 1982). Pour ce qui est du dosage du fluorure total (F_T), on ajoutait aux étalons et échantillons une égale partie d'un tampon d'ajustement pour la concentration ionique totale (TISAB: Total Ionic Strength Activity Buffer) contenant de l'acide diamino-1,2 cyclohexane tétraacétique N,N,N',N' (Orion, 1977). Ce dernier étant un ligand plus fort que F^- , il servait donc à complexer certains ions, notamment Al^{3+} et Fe^{3+} , pour ainsi libérer les ions F^- qui y étaient liés (Barnard et Nordstrom, 1982). Les mesures de fluorure étaient réalisées sous agitation magnétique dans des contenants en polyéthylène de 20 mL.

2.1.2.3 Dosage de l'aluminium

Le dosage de l'aluminium était fait à l'aide d'une fournaise au graphite (Varian Techtron GTA-95) couplée à un spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 1275 du même fabricant. Les conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO_3 0,5%) et en phase organique (méthyl isobutyl cétone, MIBK) sont présentées aux tableaux 2.1.2.1 et 2.1.2.2.

2.1.2.4 Dosage du carbone total et inorganique dissous

Les dosages de carbone total dissous (CTD) et de carbone inorganique dissous (CID) étaient faits à l'aide d'un analyseur de carbone (Beckman Total Organic Carbon Analyser, modèle 915A), alors que les teneurs en carbone organique dissous étaient obtenues par différence entre ces 2 mesures (CTD-CID).

Tableau 2.1.2.1: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase aqueuse (HNO₃ 0,5%).

Lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)
 Courant : 9 mA
 Fente : 0,5 nm
 K : 309 nm
 Injection : variable (2 à 10 µl, échantillonneur automatique)
 Correction (interférences non-atomiques) : lampe au deutérium

<u>Cycle</u>	<u>Étape</u>	<u>T</u> °C	<u>Durée</u> s	<u>Débit gaz</u> L/min	<u>Gaz</u>
Séchage	1	75	5	3,0	N ₂
	2	120	40	3,0	N ₂
Carbonisation	3	1300	0,6	3,0	N ₂
	4	1300	5	3,0	N ₂
	5	1300	2	0	Ar
Atomisation	6	2800	0,8	0	Ar
	7	2800	2	0	Ar
	8	2800	0,3	3,0	N ₂

Linéarité (injection de 10 µL) : 0-80 µg Al/L
 (si seulement N₂) : 0-140 µg Al/L

Tableau 2.1.2.2: Conditions optimales d'opération de la fournaise au graphite GTA-95 pour le dosage de l'aluminium en phase organique (MIBK).

Lampe : Al (cathode creuse, Varian Techtron)

Courant : 9 mA

Fente : 0,5 nm

K : 309 nm

Température d'injection : 50°C

Injection : variable (2 à 10 µl, échantillonneur automatique)

Correction (interférences non-atomiques) : lampe au deutérium

Calibration : extraction individuelle de chaque étalon de la courbe de calibration

<u>Cycle</u>	<u>Étape</u>	<u>T</u> °C	<u>Durée</u> s	<u>Débit gaz</u> L/min	<u>Gaz</u>
	1	80	5	3,0	N ₂
	2	105	15	3,0	N ₂
Séchage	3	120	6	3,0	N ₂
	4	130	1	3,0	N ₂

	5	1300	0,6	3,0	Ar
Carbonisation	6	1300	5	3,0	Ar
	7	1300	2	0	Ar

	8	2800	0,8	0	Ar
Atomisation	9	2800	1	0	Ar
	10	2800	1	3,0	N ₂

2.1.3 Échantillonnage

Afin de vérifier si les techniques mises au point dans ce mémoire s'appliquaient bien aux eaux naturelles du Bouclier Canadien, on a échantillonné 2 lacs, soit les lacs Tantaré et Laflamme. On a aussi échantillonné le principal tributaire du lac Tantaré, le ruisseau 5. La figure 2.1.3.1 montre la situation géographique de ces lacs et du ruisseau et le tableau 2.1.3.1 présente leurs caractéristiques limnologiques. Le lac Tantaré est un lac de tête peu perturbé par l'activité humaine et situé dans la réserve écologique de Tantaré à 40 km au nord de Québec. Le sol mince, la roche mère de gneiss et de granite et le faible pouvoir de neutralisation de son bassin versant font qu'il est très sensible aux pluies acides. Il présente d'ailleurs des signes apparents d'un lac en voie d'acidification; on y rapporte, dans les dernières décennies, des changements dans la structure des communautés (colonisation par des macrophytes), une augmentation de sa transparence et un changement dans la structure de la population naturelle de truite qui le colonise (Frenette et Dodson, 1984; Jones et al., 1983). Son pH varie entre 4,9 et 5,2. Il est alimenté par 3 ruisseaux à débits intermittents qui coulent sur de la roche cristalline et présentent des pH variant de 4,2 à 4,7 (Ouellet et Jones, 1983). Le ruisseau principal, R5, est caractérisé par un pH moyen et une teneur moyenne en aluminium total filtrable plus élevés que ceux observés dans le lac (lac Tantaré: $\overline{\text{pH}}=5.1$, $[\overline{\text{AT}}_{\text{TF}}] = 0,22$ mg/L; ruisseau 5: $\overline{\text{pH}}=4,6$, $[\overline{\text{AT}}_{\text{TF}}] = 0,35$ mg/L; tableau 2.1.3.1).

Le lac Laflamme est aussi un lac de tête peu perturbé par l'activité humaine. Il est situé dans le parc des Laurentides à 50 km au nord-est du lac Tantaré. Son pH moyen est de 6,1; il est alimenté en bonne partie par des sources d'eau souterraines et 4 ruisseaux à débits intermittents dont le pH varie de 5,1 à 6,5 sauf pendant la fonte de la neige au printemps. Toutefois, au début de cette fonte de neige, l'alimentation en eau du lac vient principalement de l'écoulement de surface de l'eau de fonte acide (pH 4,1 à 4,3); ceci provoque une baisse du pH de la couche de surface du lac ($< 0,5$ m) près du rivage jusqu'à 4,2 alors qu'au centre du lac celui-ci est de 6,0 et qu'au fond du lac (4 m) il demeure inchangé pendant toute la période de la fonte de neige. Après quelques semaines, comme le débit de l'écoulement de surface diminue et que l'influence des sources souterraines est plus marquée, le pH dans la couche de surface augmente jusqu'à 5,5 même si celui de l'eau de fonte est encore de l'ordre de 4,7 à 5,0 (Charette et al., 1984).

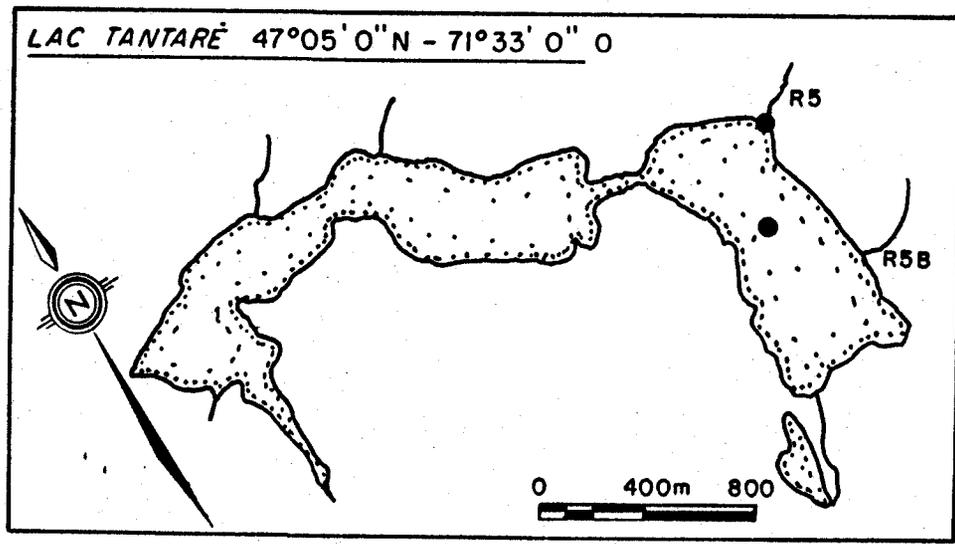
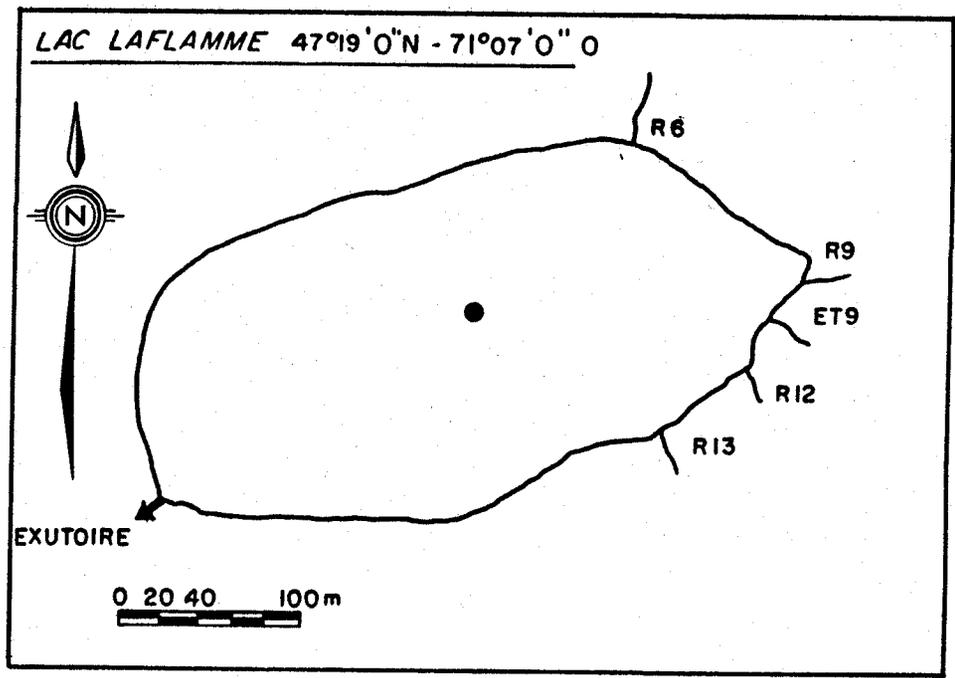
Les prélèvements d'eau ont été effectués à différentes dates, soit: les 21/10/83, 30/10/83 et 13/03/84 pour le lac Tantaré et le ruisseau 5, et le 31/01/84 pour le lac Laflamme. Pour échantillonner les lacs Tantaré et Laflamme, on a utilisé un échantillonneur en plastique de type Van Dorn de 14 litres. On a pris un échantillon intégré de 50 litres de la colonne d'eau en effectuant 5 prélèvements (14 litres) à différentes profondeurs (0, 1, 2, 3 et 4 m.). Pour ce qui est du ruisseau 5, on a échantillonné à un déversoir à l'aide d'une bouteille en polyéthylène de 1 litre, et on a préparé un échantillon composite de 20 litres. Les échantillons étaient ramenés au laboratoire dans des glacières et gardés à 4°C et à l'obscurité jusqu'à l'utilisation. Cette eau était filtrée à travers des membranes Nuclepore de porosité 0,4 μ m avant son utilisation.

Tableau 2.1.3.1: Comparaison des caractéristiques limnologiques des lacs Laflamme et Tantaré et du ruisseau 5.

Caractéristiques	Laflamme ^a	Tantaré ^a	Ruisseau 5 ^b
Latitude	47°19'	47°04'	
Longitude	70°07'	71°33'	
Élévation (m)	766	500	
Précipitation (cm)	155	145	
Profondeur d'eau maximum (m)	5,3	21,0	
Surface du lac (km ²)	0,06	1,33	
Surface du bassin versant (km ²)	0,69	12,1	
Disque de Secchi (m)	3,5	11,0	
Couleur (unités Hazen)	25,0	5,0	
pH (eau de surface)	6,1	5,1	4,6
pH (pluie)	4,2	4,2	4,2
Conductivité (µmho/cm)	34,0	18,0	26,4
Ca (mg/L)	3,6	1,5	1,0
K (mg/L)	0,3	0,3	0,4
Mg (mg/L)	0,7	0,2	0,2
Na (mg/L)	1,7	0,5	0,6
Fe (mg/L)	0,15	0,04	0,10
Mn (mg/L)	0,05	0,04	0,02
Al (mg/L)	0,05	0,22	0,35
Cl (mg/L)	0,3	0,3	0,3
SO ₄ (mg/L)	4,7	5,7	4,4
NO ₂ + NO ₃ (mg/L)	0,52	0,53	0,37
Taux de sédimentation (mm/an)	2,8	3,3	

^a Ouellet et Jones, 1983: valeurs moyennes des années 1979-80.

^b Ouellet et al., 1983: valeurs moyennes (H.G. Jones, communication personnelle).



● = SITE D'ÉCHANTILLONNAGE

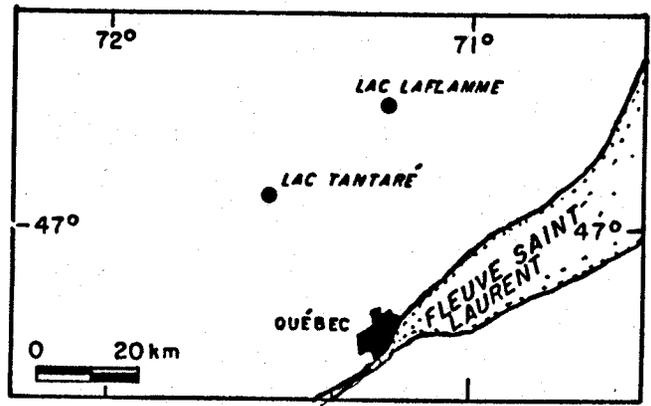


Figure 2.1.3.1: Situation géographique des lacs Laflamme et Tantaré.

2.1.4 Calcul de la spéciation théorique de l'aluminium inorganique filtrable

Afin de calculer la spéciation théorique de l'aluminium inorganique filtrable d'échantillons d'eau synthétiques et/ou naturels, on utilise le modèle mathématique MINEQL mis au point par Westall et al. (1976). Ainsi, à partir des concentrations totales en ions majeurs ($[Ca_T]$, $[Mg_T]$, $[K_T]$, $[Na_T]$, $[Al_T]$, $[SO_{4T}]$, $[NO_{3T}]$, $[Cl_T]$, $[F_T]$) et du pH, on peut évaluer la répartition de l'aluminium parmi différentes formes inorganiques, soit:

aquo ion	Al^{3+}
hydroxo-complexes	$Al(OH)^{2+}$; $Al(OH)_2^+$; $Al(OH)_4^-$
fluoro-complexes	AlF^{2+} ; AlF_2^+ ; AlF_3^0 ; AlF_4^- ; AlF_5^{2-} ; AlF_6^{3-}
sulfato-complexes	$Al(SO_4)^+$; $Al(SO_4)_2^-$
complexes polynucléaires	$Al_2(OH)_2^{4+}$; $Al_3(OH)_4^{5+}$; $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$
précipité d'hydroxyde d'aluminium	$Al(OH)_3(s)$

Le tableau 2.1.4.1 résume les réactions mises en jeu lors de la formation des différents complexes d'aluminium ainsi que les constantes d'équilibre qui s'y rattachent. Toutefois, bien qu'il existe dans le milieu naturel des interactions entre l'aluminium et les acides humiques et/ou fulviques résultant en la formation de complexes organo-métalliques, celles-ci ne sont pas considérées dans ces calculs parce que les valeurs des constantes d'équilibre impliquées dans les réactions suivantes:

Al^{3+} + acide humique \rightleftharpoons Al-acide humique

Al^{3+} + acide fulvique \rightleftharpoons Al-acide fulvique

ne sont pas connues. Dans le cas des eaux naturelles, on utilise donc la teneur en aluminium filtrable échangé avec la résine Chelex-100 après 30 minutes de contact (Al_{FE}) comme donnée d'entrée pour le calcul de la spéciation et non pas celle de l'aluminium total filtrable (Al_{TF}). En fait, selon Campbell et al. (1983, 1982), cette teneur (Al_{FE}) ne comprend majoritairement que des formes monomères et polynucléaires de l'aluminium, les complexes avec les acides humiques et/ou fulviques ne s'échangeant à peu près pas avec la résine Chelex-100 dans ces conditions (< 5%).

Il est aussi important de noter qu'une importante imprécision est souvent liée aux résultats des calculs de spéciation; en fait, ceci est dû à l'incertitude des données thermodynamiques de base.

Tableau 2.1.4.1: Constantes d'équilibre¹ utilisées dans le modèle MINEQL pour le calcul de la spéciation de l'aluminium.

<u>Réaction</u>	<u>log K</u> (I → 0 ; T = 25°C)
<u>Complexes mononucléaires</u>	
$Al^{3+} + OH^- \rightleftharpoons AlOH^{2+}$	9,01 ²
$Al^{3+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_2^+$	17,81
$Al^{3+} + 4 OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	33,80
$Al^{3+} + F^- \rightleftharpoons AlF^{2+}$	7,02 ³
$Al^{3+} + 2 F^- \rightleftharpoons AlF_2^+$	12,89
$Al^{3+} + 3 F^- \rightleftharpoons AlF_3^0$	16,77
$Al^{3+} + 4 F^- \rightleftharpoons AlF_4^-$	19,37
$Al^{3+} + 5 F^- \rightleftharpoons AlF_5^{2-}$	20,69
$Al^{3+} + 6 F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-}$	20,44
$Al^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons AlSO_4^+$	3,07
$Al^{3+} + 2 SO_4^{2-} \rightleftharpoons Al(SO_4)_2^-$	4,63
<u>Complexes polynucléaires⁴</u>	
$2Al^{3+} + 2 OH^- \rightleftharpoons Al_2(OH)_2^{4+}$	20,30 ⁵
$3Al^{3+} + 4 OH^- \rightleftharpoons Al_3(OH)_4^{5+}$	42,08 ⁵
$13Al^{3+} + 28 OH^- \rightleftharpoons Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 4 H^+$	293,6 ⁵
<u>Forme solide</u>	
gibbsite microcristalline	
$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$	-32,59 ⁶

¹ Ces constantes sont tirées de la banque de données de MINEQL sauf indication contraire.

² May et al., 1979b.

³ Smith et Martell, 1977.

⁴ Réactions ajoutées à celles de la banque de MINEQL.

⁵ Baes et Mesmer, 1976.

⁶ Hem, 1968.

2.2 Méthodes

2.2.1 Contact avec la résine Chelex

2.2.1.1 Généralités

La procédure utilisée dans ce travail est celle qui a été développée par Campbell et al. (1983, 1982). La résine Chelex est obtenue commercialement sous forme sodique (Bio Rad Laboratories, no. 142-2832, 100-200 mailles). On l'utilise toutefois sous forme majoritairement hydrogène et pré-équilibrée à des teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et H^+ semblables à celles rencontrées dans les eaux naturelles du Bouclier canadien, soit: 1,0 mg Ca/L, 0,5 mg Mg/L et un pH de 4,5 ou 5,0 (Bobée et al., 1977).

2.2.1.2 Préparation de la résine Chelex

Une conversion de la résine de sa forme sodique à sa forme hydrogène était d'abord effectuée selon les recommandations du manufacturier (Bio-Rad, 1985). La résine (150 ml) était suspendue dans de l'eau déionisée (150 ml), placée dans une colonne chromatographique et convertie à sa forme hydrogène par passage d'une solution d'acide nitrique (2 M: 500 ml à un taux de 0,2 ml/min/cm²) suivi de l'eau déionisée (1000 ml).

On équilibrait ensuite cette résine à des teneurs de 1,0 mg Ca/L, 0,5 mg Mg/L et un pH de 4,5 ou 5,0. Pour ce faire, on introduisait la résine (75 g; poids humide) dans une bouteille en polyéthylène de 1000 ml et

on y ajoutait une solution concentrée de Ca^{2+} et Mg^{2+} (663 ml de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et MgSO_4 : 500 mg Ca/L et 250 mg Mg/L). On ajustait le pH à la valeur désirée (4,5 ou 5,0) à l'aide d'une solution de NaOH 4 M. Après 24 heures d'équilibration, on dosait le calcium par spectrophotométrie d'absorption atomique. On rajustait la teneur en calcium par l'addition d'une solution 1,0 mg Ca/L, 0,5 mg Mg/L, pH 4,5 (ou 5,0) ou une solution de 500 mg Ca/L et 250 mg Mg/L suivant que la teneur en calcium dosée était supérieure ou inférieure à 1,0 mg/L et ce, jusqu'à l'obtention d'une teneur de $1,0 \pm 0,1$ mg Ca/L. La résine ainsi équilibrée était ensuite entreposée sous forme humide à 4°C et à l'obscurité jusqu'à son utilisation.

Le rapport échantillon/résine utilisé par Campbell et al. (1983, 1982) était de 400 ml d'échantillon pour 1 g de résine (poids humide). Comme pour plusieurs expériences de ce travail on ne possédait pas ce volume d'échantillon, on a donc préféré travailler avec de plus petits volumes en gardant toutefois le même rapport échantillon/résine. Des expériences préliminaires ayant démontrées qu'il n'y avait pas de problème à utiliser des volumes d'échantillon aussi faibles que 20 ml, on a donc opté pour les rapports suivants, soit: 50 ml/0,125 g, 30 ml/0,075 g ou 20 ml/0,050 g.

2.2.1.3 Protocole

À 50 ml d'échantillon on ajoute 0,125 g de résine Chelex-100 prééquilibrée en calcium, magnésium et hydrogène. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 29 minutes et on laisse reposer 1 minute de façon à ce que la résine sédimente. On prélève 2 aliquotes de 10 mL à

l'aide d'une seringue en polyéthylène et on les filtre (Nuclepore: 25 mm: 1,0 μm). On mesure le pH du premier sous-échantillon filtré et on acidifie le second (HNO_3 0,5%; pH 1,5) que l'on garde à 4°C jusqu'à l'analyse de l'aluminium non-échangé par absorption atomique sans flamme.

2.2.2 Photo-oxydation

Dans la procédure conventionnelle de photo-oxydation utilisée par Campbell et al. (1983, 1982), les échantillons aqueux étaient contenus dans des tubes de quartz et disposés autour d'une lampe à vapeur de mercure de 450 watts. La nouvelle géométrie utilisée dans ce travail pour le montage de photo-oxydation est illustrée à la figure 2.2.2.1. Comme dans ce cas on doit utiliser des contenants non-transparents au rayonnement ultra-violet, la lampe à vapeur de mercure est située au-dessus des contenants et ceux-ci sont recouverts de plaques de quartz¹ afin de minimiser l'évaporation des échantillons au cours de l'irradiation.

Le protocole de photo-oxydation, inspiré de celui de Manny et al. (1971), implique l'addition d'un oxydant, fournisseur de radicaux libres (200 μl H_2O_2 30%), aux échantillons (70 ml) contenus dans des contenants opaques. Ceux-ci sont par la suite pré-chauffés jusqu'à 75°C dans un bain d'eau, placés dans l'irradiateur et irradiés pendant 2 heures. Les contenants sont ensuite retirés et refroidis à la température de la pièce afin d'en prélever des aliquotes de 10 ml pour la mesure du pH, le dosage du

¹ Certains résultats préliminaires ont été obtenus avec un système ouvert (sans plaque de quartz).

carbone organique (après une conservation à 4°C) et le dosage de l'aluminium total après photo-oxydation (acidification HNO_3 0,5%, pH 1,5 et conservation à 4°C jusqu'à l'analyse). Dans le cadre du schéma global de spéciation de l'aluminium, un sous-échantillon est aussi mis en contact avec la résine Chelex-100 selon la procédure habituelle (section 2.1.1).

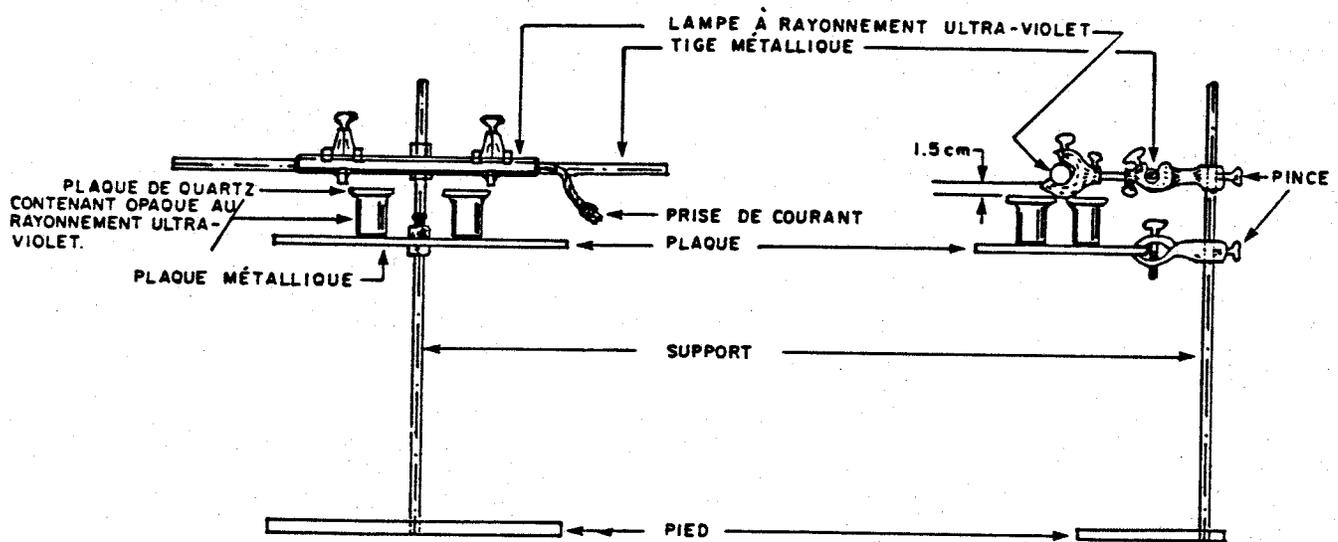


Figure 2.2.2.1: Schéma de l'appareil modifié servant à la photo-oxydation d'échantillons aqueux dans des contenants opaques au rayonnement ultra-violet.

2.2.3 Dialyse

2.2.3.1 Généralités

La procédure utilisée ici est celle décrite par Lazerte (1984). Les membranes à dialyse employées sont de type Spectrapor 6, 1000 mwco¹, il s'agit de tubes de 11,5 mm de diamètre (rapport surface/volume de 3,5). Comme une longueur de 1 cm de tube équivaut à un volume interne de 1 ml, ces tubes sont coupés en longueur de façon à respecter un rapport volume intérieur/volume d'échantillon extérieur de 2-4%, soit 20-40 ml par litre d'échantillon.

Avant leur utilisation, les membranes doivent être conditionnées selon un protocole établi par Lazerte. Les membranes cylindriques ainsi que les pinces en polypropylène qui servent à en fermer les extrémités sont trempées dans l'acide nitrique (HNO₃ 1%) pendant 24 heures. L'intérieur et l'extérieur des membranes sont rincés avec de l'eau ultrapure et elles sont laissées à tremper dans l'eau pendant 12 heures, cette dernière étape étant répétée une seconde fois. Comme un soin particulier doit être apporté à ces membranes à dialyse, l'utilisation de gants en polyéthylène jetable est recommandée lors de leur manipulation. Il est à noter que, entre les expériences, les membranes sont conservées dans l'acide nitrique (HNO₃ 1%) et qu'elles ne sont utilisées que pour 3 dialyses tout au plus.

¹ mwco: molecular weight cut off: Exclusion de molécules de poids moléculaire supérieur à la valeur spécifiée.

2.2.3.2 Protocole

L'échantillon (1000 ml, préfiltré avec des membranes Nuclepore 0,4 μm) est placé dans un cylindre gradué en polypropylène de 1000 ml préalablement lavé à l'acide nitrique (HNO_3 15%) et à l'eau ultrapure (section 2.1.2). De l'eau ultrapure (40 ml) est placée dans une membrane cylindrique à dialyse de 50 cm de longueur fermée à une extrémité à l'aide d'une pince en polypropylène. L'autre extrémité est fermée avec une autre pince et le tout est introduit dans l'échantillon (figure 2.2.3.1). Après 24 heures d'équilibration, les membranes cylindriques sont retirées de l'échantillon, nettoyées avec un jet d'eau ultrapure, et leur contenu est recueilli dans une bouteille en polypropylène. Trois sous-échantillons sont prélevés: l'un pour mesurer le pH, un second est conservé à 4°C jusqu'à l'analyse du carbone organique dissous, et la troisième aliquote est acidifiée (HNO_3 0,5%; pH 1,5) et conservée à 4°C jusqu'au dosage de l'aluminium dialysé (< 1000) par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.

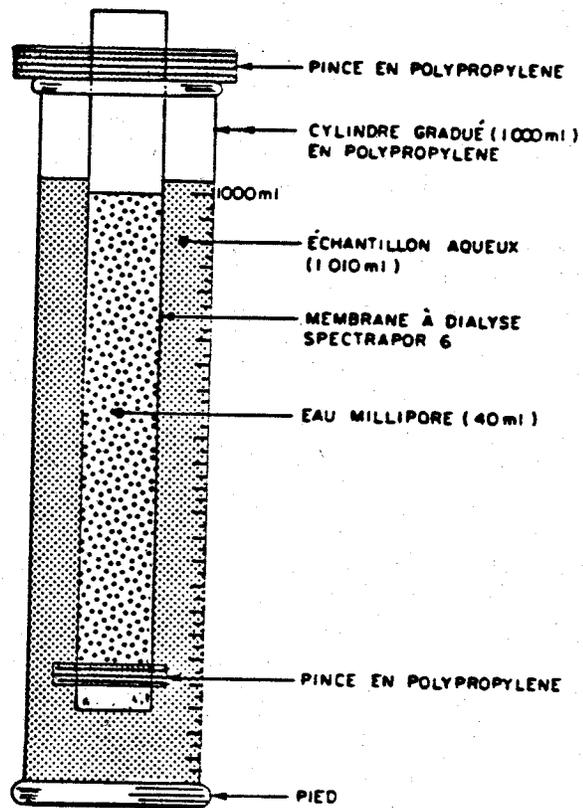


Figure 2.2.3.1: Montage servant à la dialyse d'échantillons aqueux.

2.2.4 Chélation-Extraction (Oxine/MIBK)

2.2.4.1 Généralités

La procédure utilisée est celle décrite par Lazerte (1984) et Loescher (1984). Les réactifs utilisés sont les suivants:

- a) SOLUTION TAMPON DE pH 9,75: on mélange 150 ml de NH_4OH concentré avec 115 ml d'acide acétique anhydre dans un ballon volumétrique en polypropylène de 500 ml et on dilue cette solution à 400 ml avec de l'eau ultrapure. On ajoute ensuite du NH_4OH concentré (5 à 10 ml à la fois) en brassant continuellement dans un bain d'eau froide jusqu'à l'obtention d'un pH de 9,75 (~ 75 ml). Finalement, on complète la solution à 500 ml avec de l'eau ultrapure.
- b) SOLUTION DE HYDROXY-8 QUINOLINE 5% (Oxine): on dissout 5 g d'oxine dans 10 ml d'acide acétique anhydre et on complète à 100 ml avec de l'eau ultrapure.
- c) MÉTHYL ISOBUTYL CÉTONE (MIBK): saturé avec de l'eau ultrapure.

Pour l'extraction, on utilise des tubes à centrifuger en polypropylène préalablement lavés à l'acide nitrique (HNO_3 15%) et à l'eau ultrapure (section 2.1.2). Après l'extraction, on recycle ces tubes en les rinçant vigoureusement avec de l'éthanol 95% à trois reprises avant de les

laver à l'acide et à l'eau ultrapure. Ce rinçage est nécessaire pour éliminer les traces de MIBK.

2.2.4.2 Protocole

On place 20 ml d'échantillon dans un tube à centrifuger en Nalgène. On y ajoute, dans l'ordre, 400 µl de tampon, 400 µl d'oxine et 6 ml de MIBK. On ferme le tube et on agite vigoureusement pendant 7 à 10 s (temps de réaction total inférieur à 15 s). Après un repos, on retire 1,5 ml de la phase organique que l'on place dans un microtube à centrifuger en polypropylène. On conserve cet échantillon au congélateur jusqu'à l'analyse de l'aluminium. Un sous-échantillon de 10 ml de la phase aqueuse est aussi retiré, acidifié (HNO_3 0,5%; pH 1,5) et conservé à 4°C jusqu'à l'analyse de l'aluminium par absorption atomique sans flamme.

2.2.5 Synthèse de colloïdes d'aluminium inorganiques

Le protocole utilisé¹ pour la synthèse d'aluminium colloïdal inorganique monodispersé de diamètre inférieur à 0,1 µm est illustré à la figure 2.2.5.1. Il est basé sur la méthode publiée en 1973 par Brace et Matijevic. Cette technique consiste à faire vieillir une solution fraîchement préparée de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($4,36 \times 10^{-4}$ M) et Na_2SO_4 ($6,6 \times 10^{-4}$ M) dans une étuve préchauffée à $98 \pm 2^\circ\text{C}$ et ce, pendant 40 heures. Selon

¹ Voir le protocole détaillé à l'annexe A.

ces auteurs, une baisse de température lente provoque la dissolution des colloïdes alors qu'une perte d'aluminium par adsorption sur les parois des contenants est possible si les colloïdes sont conservés trop longtemps à température élevée. Cette adsorption étant due à des charges positives générées sur les colloïdes à faible pH, la technique de stabilisation des colloïdes consiste à verser la préparation chaude dans du NaOH 0,001 M froid à pH 9,7, pH auquel les charges deviennent négatives, et de maintenir ce pH en ajoutant du NaOH 0,1 M (Brace et Matijevic, 1973).

Une séparation subséquente des colloïdes est réalisée à l'aide d'une centrifugation de 2 heures à 8000 t/min afin d'enlever l'excès d'électrolyte et de ne conserver que les colloïdes. Ceux-ci sont ensuite redispersés dans de l'eau distillée et le pH est ajusté à la valeur désirée (acide ou basique) sauf le pH 9,3 qui représente le point de charge zéro (Brace et Matijevic, 1973). Pour les expériences effectuées dans le cadre de ce mémoire, ces colloïdes étaient dispersés dans de l'eau ultrapure à pH 5,3 (volume: 1,5 à 2,0 litres; $[Al_T]$: ~ 3 mg/L). Après 16 heures d'équilibration, les colloïdes étaient filtrés (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μ m). Afin de s'assurer de la présence dans le filtrat d'une proportion majoritaire de colloïdes d'aluminium par rapport à l'aluminium dissous, le filtrat était centrifugé à nouveau et le culot était redispersé dans l'eau ultrapure une deuxième fois (pH 5,3, 1 mg Ca/L et 0,5 mg Mg/L) et refiltré (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μ m). Pour ce qui est des expériences nécessitant l'addition de fluorure, ces ajouts étaient effectués après la seconde filtration et les expériences réalisées après une équilibration de 16 heures.

Comme le soulignent les auteurs ci-haut cités, les conditions de synthèse de ces colloïdes d'aluminium sont très critiques, surtout la température, la pureté des réactifs ainsi que le rapport $[Al]/[SO_4]$ dans la solution. Ils rapportent que la température finale doit être maintenue à $98 \pm 2^\circ C$ et même que pour des valeurs inférieures à $90^\circ C$ il n'y a pas formation de ces dits colloïdes (Brace et Matijevic, 1973).

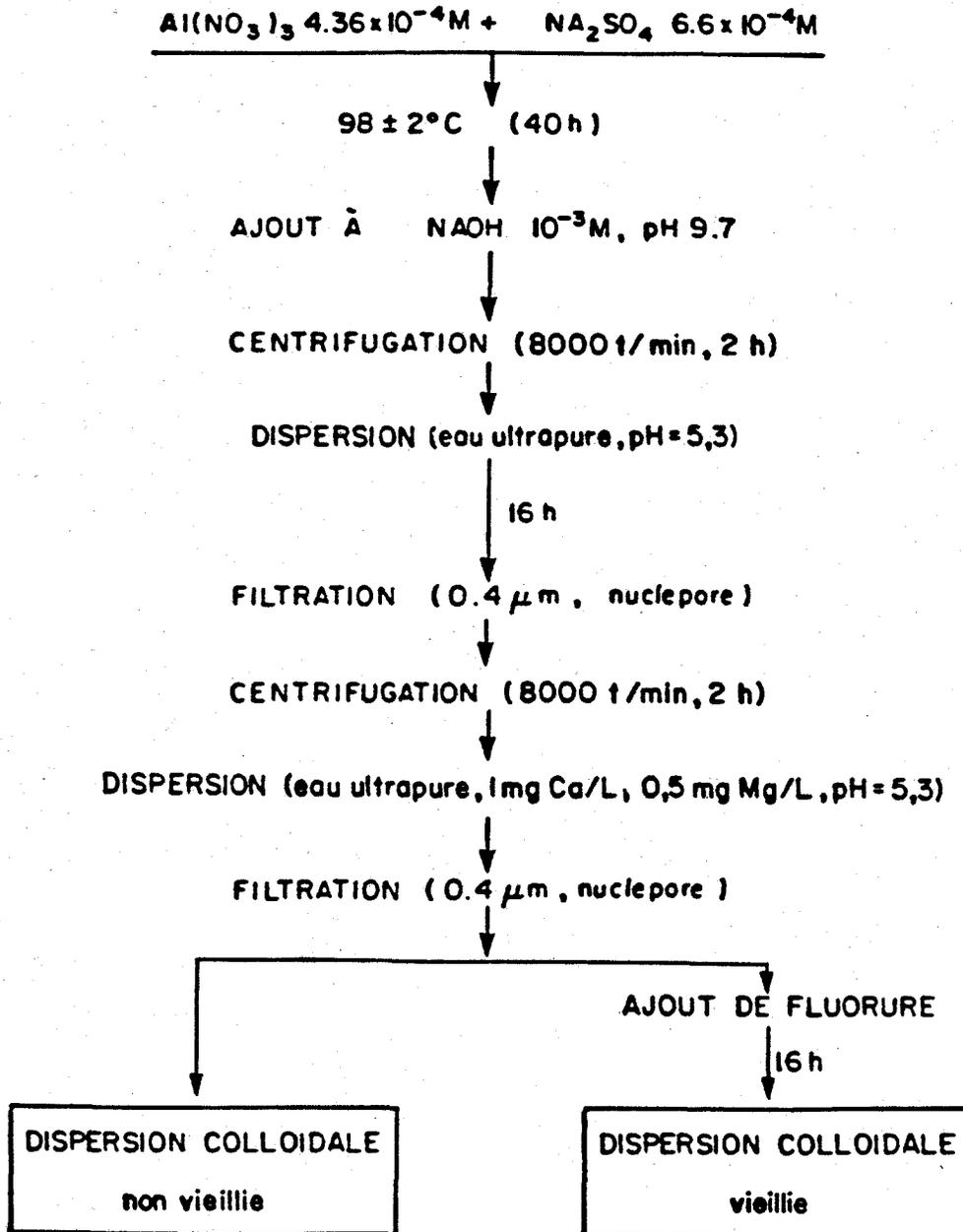


Figure 2.2.5.1: Schéma du protocole servant à la synthèse d'aluminium colloïdal inorganique monodispersé ($d < 0,1 \mu\text{m}$).

2.3 Description des expériences

2.3.1 Mise au point de la technique de photo-oxydation

Des expériences de photo-oxydation ont été effectuées à l'aide de contenants constitués des matériaux suivants:

- a) Polyéthylène linéaire (LPE)
- b) Polyméthylpentène (PMP ou TPX)
- c) Polyéthylène haute densité (HDPE)
- d) Polycarbonate (PC)
- e) Polytétrafluoroéthylène (Teflon TFE)

La résistance de ces matériaux à la chaleur dégagée par la lampe à vapeur de mercure, leur contamination en carbone organique et/ou en fluorure, la conservation de l'aluminium ainsi que l'efficacité du système de photo-oxydation à détruire la matière organique synthétique et/ou naturelle sont les paramètres qui ont été évalués. Pour ce faire, les échantillons suivants ont été utilisés, soit:

- a) une solution d'aluminium inorganique ($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) dans de l'eau ultrapure (voir la section 2.1.1 pour la préparation de la solution);
- b) une solution étalon de glycine ($H_2NCH_2CO_2H$; $1.78 \times 10^{-4}M$)
- c) une solution étalon de L-tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$; $3.07 \times 10^{-4}M$)

- d) des solutions synthétiques contenant de l'aluminium (100 et 350 µg/L) et 20 mg/L d'acide fulvique naturel, composante organique importante des eaux naturelles du Bouclier canadien (voir la description de l'échantillon, section 2.1.1);
- e) des échantillons d'eau naturelle du lac Tantaré, de son principal tributaire, le ruisseau 5, et du lac Laflamme (voir la section 2.1.3 pour la description des échantillons).

2.3.2 Effet du fluorure sur l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100

L'effet d'une contamination en fluorure de 0,10 à 0,50 mg/L au niveau de l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100 a été observé en mettant en contact avec cette résine les échantillons suivants auxquels on a ajouté du fluorure (sous forme de NaF et/ou par photooxydation dans des béciers de Teflon TFE):

- a) échantillons synthétiques d'aluminium inorganique monomère;
- b) échantillons d'eau naturelle du lac Tantaré et du ruisseau 5;
- c) échantillons d'eau synthétique de composition similaire à celle d'une eau naturelle du Bouclier canadien (1 mg Ca/L; 0,5 mg Mg/L, 150 µg Al/L, 8,4 mg COD/L et un pH de 5);
- d) échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques de diamètre (d) inférieur à 0,4 µm.

Dans un premier temps, on a ajouté 1,0 et 10 mg F-/L sous forme de NaF à un échantillon d'aluminium inorganique monomère (solution de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ filtrée (Nuclepore: 0,4 μm); $\sim 150 \mu g Al/L$). Après 16 h d'équilibration, on a mis ces sous-échantillons (400 ml) en contact avec la résine Chelex-100 pendant 69 h. Les teneurs en aluminium filtrable (Al_F), fluorure libre (F^-) et total (F_T) ont été déterminées avant l'expérience ainsi qu'après $t = 0,3, 0,5, 2,0, 3,0$ et 69 h de contact; le pH a aussi été mesuré à ces mêmes temps.

En second lieu, on a ajouté 0, 0,10, 0,25, 0,50 et/ou 1,0 mg F-/L sous forme de NaF aux échantillons naturels et synthétiques préalablement filtrés (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μm). Après 16 heures d'équilibration, on a procédé à des contacts de 30 minutes entre ces sous-échantillons et la résine Chelex-100 (section 2.2.1.3). Les teneurs en aluminium total filtrable (Al_{TF}), Al filtrable non-échangé (Al_{FNE}), fluorure libre (F^-) et total (F_T) ont été déterminées et le pH a été mesuré avant et après le contact avec la résine. Les teneurs en aluminium filtrable réactif à l'oxine (Al_{FR}), Al dans le filtrat après 2 filtrations successives (Al_{F2}) et Al réactif dans le filtrat après 2 filtrations successives (Al_{F2R}) ont aussi été déterminées dans le cas des échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques (voir section 4.2.4.1). Des échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques (250 ml) ont de plus été soumis à des contacts de 0, 10, 20, 30, 60 et 120 (ou 140) minutes avec la résine Chelex-100 (0,625 g), des prélèvements d'aliqotes étant effectués à ces différents temps pour le dosage de Al_{F2} (à $t=0$) ou Al_{FNE} ainsi que la mesure du pH.

Cette dernière expérience a été réalisée à 2 reprises, soit immédiatement après la seconde filtration d'une dispersion colloïdale (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μm ; colloïdes du 19/07/84), soit à $t=16$ h après la seconde filtration d'une autre préparation de colloïdes (08/11/84).

Finalement, afin d'évaluer l'effet réel de la photo-oxydation sur la stabilité des colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques, on a procédé à une irradiation de 2 heures, dans des béciers de Teflon TFE, d'une dispersion colloïdale d'aluminium inorganique non vieillie (18/07/84) suivie d'un contact de 30 minutes avec la résine Chelex-100 tel que décrit ci-haut pour les ajouts de NaF. La contamination en fluorure observée lors de cette expérience variait de 0,115 à 0,250 mg F⁻/L pour les 4 béciers de Teflon TFE utilisés.

Chapitre 3

RÉSULTATS:

Mise au point de la technique de photo-oxydation

3. Mise au point de la technique de photo-oxydation

3.1 Essai de différents matériaux

3.1.1 Résistance à la chaleur

Les expériences réalisées avec les deux premiers matériaux, LPE et TPX, ont montré que ceux-ci ne résistaient pas à la chaleur dégagée par la lampe à vapeur de mercure car ils fondaient après seulement une heure d'irradiation. Les trois autres matériaux résistants à la chaleur ont donc été étudiés en ce qui a trait à leur contamination en carbone organique et à la conservation de l'aluminium lors de l'irradiation.

3.1.2 Bilan du carbone organique dissous (COD)

3.1.2.1 Contamination en carbone organique

Les résultats obtenus avec les contenants en polyéthylène haute densité (HDPE) montrent que, même après une irradiation de 6,5 heures d'un échantillon de L-Tryptophane, il restait encore 7 mg COD/L (tableau 3.1.2.1). Il y avait donc 2 explications à ce résultat, soit: a) le système de photo-oxydation n'était pas efficace pour détruire la matière organique, ou b) le HDPE contaminait en carbone organique. Cette dernière hypothèse a été vérifiée en photo-oxydant une solution inorganique dans les mêmes conditions pendant 3 heures. Les résultats obtenus (tableau 3.1.2.1) démontrent qu'il s'agissait bien d'une contamination en carbone organique,

occasionnée par une dégradation des contenants utilisés, puisqu'après 3 heures d'irradiation on a dosé de 3 à 7 mg COD/L, dépendant du contenant. Des résultats similaires ont été obtenus avec les contenants en polyméthylpentène (PMP ou TPX) et en polycarbonate, soit une augmentation de la teneur en COD avec le temps allant jusqu'à 19 mg COD/L après 4 heures d'irradiation dans le premier cas (tableau 3.1.2.2) et une teneur de 5 mg COD/L après 2 heures de photo-oxydation d'un échantillon inorganique dans le second cas (tableau 3.1.2.3).

En ce qui a trait au dernier matériau, le Teflon TFE, celui-ci ne contaminait pas en carbone organique comme il a été démontré avec un échantillon inorganique (tableau 3.1.2.3). Il restait alors à vérifier, l'efficacité du système de photo-oxydation (nouvelle géométrie) à détruire la matière organique (section 3.1.2.2), et la conservation de l'aluminium lors de l'irradiation (section 3.1.3).

3.1.2.2 Efficacité du système de photo-oxydation (nouvelle géométrie)

Des essais préliminaires de photo-oxydation dans des béciers de Teflon (TFE) ouverts (sans plaque de quartz) ont démontré que le carbone organique sous forme de L-tryptophane, d'acide fulvique ou encore de matière organique naturelle était détruit après 4 heures d'irradiation (tableau 3.1.2.4).

Le temps d'irradiation minimal requis pour détruire toute la matière organique a été déterminé en effectuant d'autres essais avec les mêmes béciers de Teflon couverts de plaques de quartz. Des aliquotes

prélevées après différents temps d'irradiation montrent une diminution importante du carbone organique dissous à la teneur de bruit de fond après seulement une heure d'irradiation et ce, tant pour l'eau naturelle que synthétique (figure 3.1.2.1). L'efficacité à détruire la matière organique de l'appareil à photo-oxydation sous cette nouvelle géométrie est donc aussi bonne que pour la géométrie conventionnelle. Pour les expériences qui ont suivi dans ce travail, le temps d'irradiation utilisé a été de 2 heures afin de s'assurer que tout le carbone organique était détruit.

Tableau 3.1.2.1: Teneurs en carbone organique dissous (COD) à différents temps d'irradiation d'un échantillon de L-tryptophane ou d'aluminium inorganique dans des contenants en HDPE couverts de plaques de quartz.

Temps	pH	[COD]
h		mg/L
<u>1- échantillon L-tryptophane</u>		
0	5,27 ± 0,07 (3)	33 ± 2 (6)
1		17 ± 1 (3)
2		12 ± 1 (3)
6,5	6,70 ± 0,07 (4)	7 ± 1 (4)
<u>2- échantillon inorganique</u>		
0	5,36 ± 0,01 (3)	< 0,5
3	4,50 ± 0,08 (4)	5 ± 2 (4)

Résultats exprimés comme moyenne ± écart-type (n= valeur entre parenthèses).

Tableau 3.1.2.2: Teneurs en carbone organique dissous (COD) à différents temps d'irradiation d'un échantillon de glycine dans des contenants en polyméthylpentène (PMP) couverts de plaques de Pyrex.

Temps	[COD]
h	mg/L $\pm \sigma$ (n=3)
0	1,1 \pm 0,6
0,5	4 \pm 1
1,0	8 \pm 4
1,5	12 \pm 1
2,0	14 \pm 4
3,0	16 \pm 1
4,0	19 \pm 4

Tableau 3.1.2.3: Teneurs en carbone organique dissous (COD) avant et après une irradiation de 2 heures d'un échantillon inorganique dans des contenants en polycarbonate (PC) ou en Teflon (TFE) couverts de plaques de quartz.

pH		[COD]	
$\pm \sigma$ (n=4)		mg/L $\pm \sigma$ (n=4)	
avant hv ¹	après hv	avant hv	après hv
1- <u>polycarbonate</u>			
5,00 \pm 0,02	4,06 \pm 0,08	< 0,5	5 \pm 2
2- <u>Teflon (TFE)</u>			
4,93 \pm 0,01	4,53 \pm 0,06	< 0,5	0,6 \pm 0,1

¹ Noter que dans ce tableau et ailleurs dans le présent travail, le terme "hv" \equiv "hv"; "avant hv" implique donc "avant la photo-oxydation".

Tableau 3.1.2.4: Teneurs en carbone organique dissous de solutions synthétiques et d'une eau naturelle avant et après une photo-oxydation de 4 heures dans des bécchers de Teflon TFE (système ouvert).

<u>Échantillon</u>	[COD]	
	mg/L $\pm \sigma$ (n=4) ¹	
	avant hv	après hv
L-tryptophane	19 \pm 1	< 0,5
Eau naturelle R5 (Tantaré)	4,0	< 0,5
Eau synthétique ²	7,6	< 0,5

¹ Sauf eau naturelle et synthétique avant hv, où n=1.

² Eau synthétique: 100 μ g Al/L
 20 mg AF/L (AF: acide fulvique)
 1 mg Ca/L
 0,5 mg Mg/L

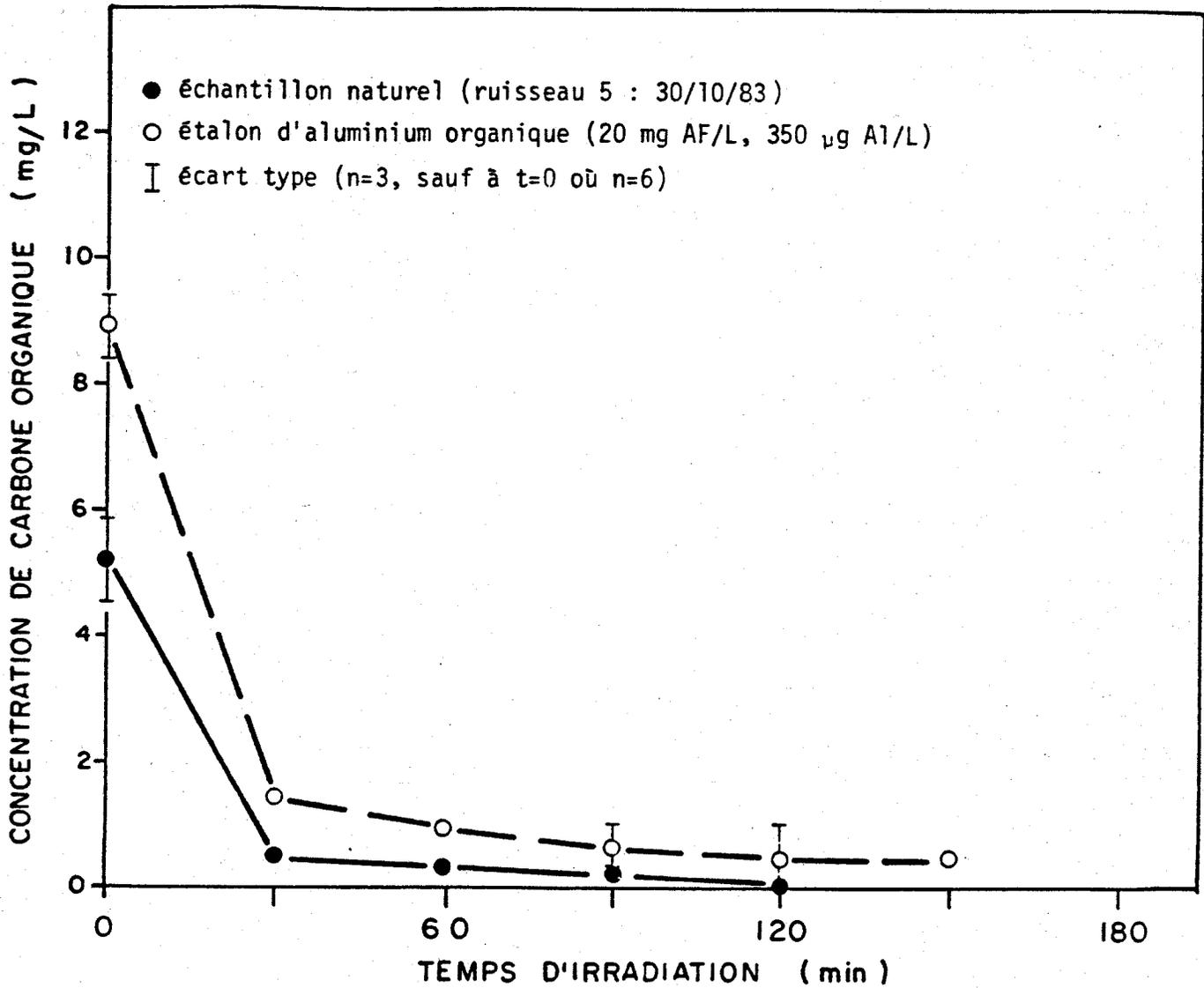


Figure 3.1.2.1: Variation de la teneur en carbone organique en fonction du temps d'irradiation d'un échantillon naturel et d'un étalon d'aluminium organique.

3.1.3 Conservation de l'aluminium

Le premier cas étudié a été celui d'un étalon d'aluminium inorganique photo-oxydé dans des béchers de Teflon (TFE) de 100 ml. Aucune perte d'aluminium n'a été observée après 2 heures d'irradiation (tableau 3.1.3.1). Des échantillons d'eau naturelle ou synthétique couvrant une gamme représentative de teneurs en aluminium (40 à 450 $\mu\text{g Al/L}$) et de pH (4,43 à 7,06) ont par la suite été étudiés. Aucune perte ni gain significatif ($\alpha = 0,05$) d'aluminium n'a été noté lors de l'irradiation de la plupart de ces échantillons. En fait, seul l'échantillon naturel du lac Tantaré (21/10/83) présente une augmentation de sa teneur en aluminium après 2 heures de photo-oxydation.

Il est aussi important de noter qu'à l'encontre de ce qui est rapporté par d'autres auteurs (Florence, 1982a; Laxen et Harrison, 1981; Forence et Batley, 1980b; Blutstein et Smith, 1978), aucun précipité brun n'a été observé et ce, même si la photo-oxydation était faite au pH naturel des eaux étudiées qui contenaient quelquefois des teneurs en Fe supérieures à 100 $\mu\text{g/L}$ (lac Laflamme: 150 $\mu\text{g/L}$; ruisseau 5: 100 $\mu\text{g/L}$). Il faut toutefois tenir compte du fait que les eaux étudiées par les auteurs ci-haut cités, avaient toutes de forts contenus en carbonate et des pH élevés (pH > 7,0). Lors de la photo-oxydation, ils observaient une élévation de pH importante (1 à 2 unités) due à un dégagement de CO_2 (Laxen et Harrison, 1981). Par contre, les expériences qui nous intéressent dans ce travail étaient faites avec des eaux peu carbonatées et dont les valeurs initiales de pH variaient de 4,4 à 7,0.

D'après les résultats des cinq (5) matériaux étudiés, seul le Teflon (TFE) peut être utilisé pour la photo-oxydation d'échantillons aqueux en présence de peroxyde d'hydrogène. Dans les différentes expériences décrites précédemment, des béciers de Teflon (TFE) de 100 ml et de 6,5 cm de hauteur ont été utilisés. Certains essais de spéciation devant être faits avec des petits volumes d'échantillon (20 ml), on a préféré utiliser des plus petits béciers de 30 ml. Ceux-ci étaient aussi en Teflon, mais du type FEP (polyéthylène propylène perfluoré). On ne prévoyait pas de problème à utiliser ce type de Teflon plutôt que le TFE car ils sont tous deux considérés, par les fabricants de matériaux, de la même façon "inertes" aux oxydants forts (Nalge Company, 1983).

Comme il a été mentionné plus tôt, l'effet de la photo-oxydation est de détruire la matière organique dans l'échantillon et de libérer du même coup l'aluminium lié à cette même matière organique. Il s'en suit donc, en principe, une augmentation de la proportion de l'aluminium qui peut s'échanger avec la résine Chelex-100. C'est bien ce qui a été observé lors des premiers essais de spéciation de l'aluminium (tableau 3.1.3.2). Par contre, lorsque l'on a fait les mêmes essais avec les contenants en FEP, on a observé, après la photo-oxydation, une diminution drastique du pH (2 unités de pH) et une diminution de la proportion de l'aluminium échangé; en effet, l'aluminium ne s'échangeait pratiquement plus avec la résine Chelex-100 (tableau 3.1.3.2).

Batley (1984) rapporte une contamination très importante en fluorure (jusqu'à 20 mg/L) simultanée à une baisse drastique de pH (7,0 à

3.5) lors de photo-oxydations similaires à la nôtre d'échantillons d'eau de mer et d'eau douce. Les contenants qu'il utilisait étaient en Teflon FEP. Ces résultats nous ont amenés à vérifier la contamination possible en fluorure lors de nos expériences de photo-oxydation.

Tableau 3.1.3.1: Teneurs en aluminium avant et après 2 heures de photo-
oxydation de différents échantillons dans des béciers de
Teflon (TFE) couverts de plaques de quartz.

Échantillon	pH		[Al] µg/L	
	avant hv	après hv	avant hv	après hv
Échantillon d'aluminium inorganique	4,93 ± 0,01 (4)	4,53 ± 0,01 (4)	48 ± 3 (3)	51 ± 2 (3)
Ruisseau 5 30/10/83	4,43 ± 0,01 (3)	3,8 ± 0,2 (4)	438 ± 9 (6)	448 ± 6 (4)
Lac Tantaré 21/10/83	5,49 ± 0,01 (3)	4,2 ± 0,1 (4)	43 ± 4 (6)	51 ± 5 (4)
Lac Laflamme 31/01/84	7,06 ± 0,02 (3)	6,5 ± 0,1 (3)	51 ± 2 (5)	54 ± 5 (4)
Solution d'acide fulvique + ~ 100 µg Al/L	5,45 ± 0,03 (3)	4,9 ± 0,8 (4)	97 ± 2 (6)	96 ± 5 (4)
Solution d'acide fulvique + ~ 350 µg Al/L	4,85 ± 0,01 (3)	5,8 ± 0,1 (3)	370 ± 10 (6)	360 ± 20 (4)

Résultats exprimés comme moyenne ± écart type (n= valeur entre parenthèses).

Tableau 3.1.3.2: Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 avant et après 2 heures de photo-oxydation d'un échantillon naturel du ruisseau 5¹ dans des béciers de Teflon TFE ou FEP couverts de plaques de quartz.

Échantillon	pH	% Al non-échangé ²
	$\pm \sigma$ (n=3)	$\pm \sigma$ (n=3)
1- TFE: échantillon non-dialysé		
avant hv	4.46 \pm 0,02	63 \pm 5
après hv ³	4.1 \pm 0,1	25 \pm 3
2- FEP: échantillon non-dialysé		
avant hv	5,02 \pm 0,01	74 \pm 6
après hv ³	3,33 \pm 0,03	106 \pm 9
3- FEP: échantillon dialysé (24 h)		
avant hv	5,15 \pm 0,01	61 \pm 6
après hv ³	3,64 \pm 0,08	90 \pm 10

1 Échantillon du 30/10/83.

2 Après un contact de 30 minutes avec la résine Chelex-100.

3 n = 2

3.1.4 Comparaison des types de Teflon TFE et FEP

De façon à vérifier si, tout comme Batley (1984), on avait une contamination importante en fluorure lors de la photo-oxydation, on a fait le bilan du fluorure avant et après le chauffage des échantillons et l'irradiation de 2 heures. D'après les résultats présentés au tableau 3.1.4.1, on peut noter une grande différence dans le comportement des 2 types de Teflon vis-à-vis de l'irradiation en présence de peroxyde d'hydrogène puisque la teneur en fluorure dégagé par le Teflon TFE lors de l'irradiation est de 20 à 100 fois moins importante que dans le cas du Teflon FEP (TFE: 0,10 à 0,50 mg/L, FEP: 10 mg/L).

Le Teflon FEP ayant une structure chimique où l'on retrouve des chaînes latérales fluorées (figure 3.1.4.1; voir la description des 2 types de Teflon en annexe C), il est possible que ces chaînes soient oxydées et scindées, libérant ainsi du fluorure en solution. Ce mode d'interaction est d'ailleurs proposé pour d'autres polymères par les fabricants de ces matériaux (Nalge Company, 1983).

Les résultats obtenus antérieurement pour des échantillons irradiés dans des béchers de Teflon FEP et traités avec la résine Chelex-100 (tableau 3.1.3.2) sont maintenant en partie explicables à la lumière des teneurs en fluorure déterminées dans ces contenants. En effet, au pH de la solution après photo-oxydation ($3,33 \pm 0,03$) et en présence d'un excès aussi important de fluorure (10 mg/L), ce n'était non pas la forme Al^{3+} qui dominait en solution, mais bien la forme AlF_3° (calculs de spéciation;

tableau 3.1.4.2). La résine Chelex-100 étant une résine échangeuse de cations, il est normal qu'une forme neutre comme AlF_3° , présente en grande quantité, diminue la vitesse d'échange de l'aluminium. Le % Al_{FNE} devrait par contre être inférieur à 75% puisque 25% de l'aluminium est sous forme de AlF_2^+ échangeable (calculs de spéciation; tableau 3.1.4.2) et que les complexes AlF_3° et/ou AlF_4^- peuvent se dissocier pour donner AlF_2^+ . Mentionnons toutefois que Figura et McDuffie (1977) rapportent un effet du pH au niveau de l'efficacité de la résine Chelex-100 (forme Ca^{2+}) à capter certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Ni et Zn). En fait, selon eux, cette efficacité diminue dans certains cas de façon importante, soit de 65% (Co), et 50% (Ni, Zn) pour une eau naturelle tamponnée à pH 3,3. On peut donc estimer qu'un phénomène similaire peut se produire lors de l'échange de l'aluminium avec la résine Chelex-100 sous forme H^+ à ce même pH.

Ainsi, la baisse importante de pH et la teneur élevée en fluorure concomitantes à l'irradiation de l'échantillon naturel du ruisseau 5 dans des béciers de Teflon FEP pourraient être les causes pour lesquelles aucun échange d'aluminium avec la résine Chelex-100 n'est observé (tableau 3.1.3.2).

Tableau 3.1.4.1: Contamination en fluorure due à des béciers en Teflon de 2 types, TFE et FEP, soumis à l'irradiation u.v. pendant 2 heures en présence de peroxyde d'hydrogène.

Contenant	pH		$\frac{[F_T]}{\text{mg/L}}$	
	avant hv	après hv	avant hv	après hv
Teflon TFE	4,46 ± 0,01	4,1 ± 0,2	< 0,01	0,1 à 0,5
Teflon FEP	5,02 ± 0,01	3,3 ± 0,1	0,021	> 10

Résultats exprimés comme moyenne ± écart type (n=3 avant hv, n=4 après hv).

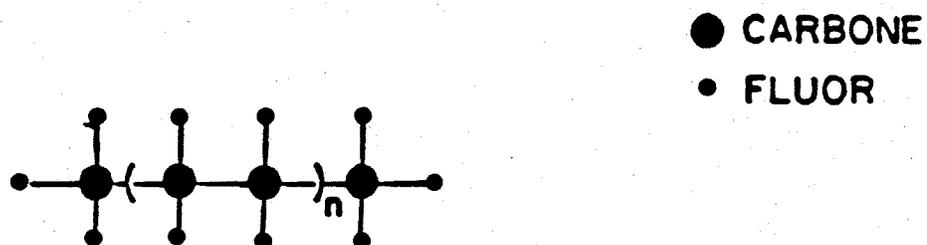
TFE: polytétrafluoroéthylène

FEP: polyéthylène propylène perfluoré

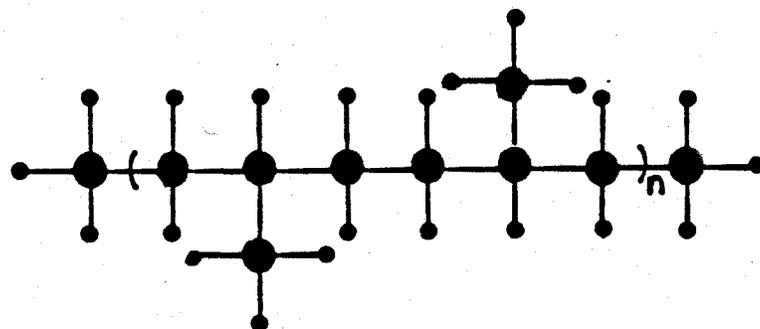
Tableau 3.1.4.2: Spéciation de l'aluminium dans l'eau du ruisseau 5 (21/10/83) calculée¹ pour un pH de 3,33 et différentes teneurs en fluorure.

[F ⁻] mg/L	Pourcentage des différents complexes d'aluminium (%)						
	Al ³⁺	AlSO ₄ ⁺	AlOH ²⁺	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺	AlF ₃ [°]	AlF ₄ ⁻
0,020	83	5	2	10			
0,100	51	3		40	6		
0,500				14	83	3	
10					25	66	9

¹ Modèle utilisé: MINEQL (voir la section 2.1.4 pour de plus amples détails).



a) TEFLON TFE (POLYTETRAFLUOROETHYLENE)



b) TEFLON FEP
(POLYETHYLENE PROPYLENE PERFLUORE)

Figure 3.1.4.1: Structure chimique de 2 types de Teflon (TFE. et FEP).

3.2 Discussion

Le tableau 3.2.1 présente un résumé des problèmes rencontrés lors de la photo-oxydation dans différents contenants. De tous les matériaux étudiés, c'est le Teflon TFE qui présente le moins de contraintes d'utilisation pour une irradiation d'échantillons aqueux en présence de peroxyde d'hydrogène puisqu'il ne contamine que légèrement en fluorure (0,10 à 0,50 mg/L). Il est aussi très important de noter que le Teflon FEP réagit différemment du Teflon TFE à la photo-oxydation (très forte contamination en fluorure) et qu'il ne faudrait donc jamais l'utiliser en remplacement du Teflon TFE.

Tableau 3.2.1: Problèmes rencontrés lors de la photo-oxydation d'échantillons aqueux dans différents matériaux.

<u>Matériaux</u>	<u>Problèmes</u>
Tubes de quartz	. perte d'aluminium
Polyéthylène linéaire (LPE)	. fonte après 1 heure de hv
Polyméthylpentène (TPX) ou (PMP)	. fonte après 1 heure de hv . contamination en COD
Polyéthylène haute densité (HDPE)	. contamination en COD
Polycarbonate (PC)	. contamination en COD . perte d'aluminium
Teflon	
. polyéthylène propylène perfluoré Teflon (FEP)	. baisse de 2 unités de pH . contamination importante en F ⁻ (~ 10 mg/L)
. polytétrafluoroéthylène Teflon (TFE)	. contamination légère en F ⁻ (0,1 à 0,5 mg/L)

Chapitre 4

RÉSULTATS:

Effet du fluorure sur l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine

Chelex-100

4. Effet du fluorure sur l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100

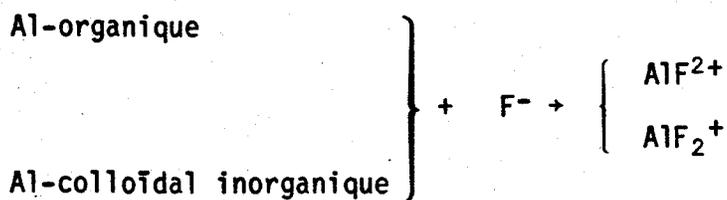
4.1 Introduction

Comme il a été mentionné au chapitre précédent, le teflon TFE contamine légèrement en fluorure (0,10 à 0,50 mg/L) lorsqu'il est soumis à une photo-oxydation de 2 heures en présence de peroxyde d'hydrogène. Il était donc important d'évaluer si cet apport de fluorure dans un échantillon avait un effet sur la détermination de la spéciation de l'aluminium à l'aide du schéma global proposé à la figure 1.3.1 (section 1.3). L'étape qui nous intéressait tout particulièrement était le contact avec la résine échangeuse de cations Chelex-100. En effet, comme une partie de l'aluminium présent dans l'échantillon pouvait être complexé par le fluorure dégagé lors de la photo-oxydation, il était nécessaire de déterminer si les complexes ainsi formés pouvaient diminuer ou augmenter la vitesse d'échange de l'aluminium avec la résine.

Dans un premier temps, si le fluorure dégagé par la photo-oxydation formait des complexes d'aluminium neutres et/ou anioniques (AlF_3^0 ; AlF_4^-) en proportion appréciable, la vitesse d'échange de l'aluminium avec la résine Chelex-100 pourrait être ralentie en raison de la présence de tels complexes. Le tableau 4.1.1 montre les résultats de la spéciation calculée pour l'échantillon du ruisseau 5 à son pH original pour des ajouts modérés de fluorure (0 à 1,0 mg/L). D'après les calculs, pour des teneurs en fluorure de 0,25 à 0,50 mg/L, très peu de l'aluminium (respectivement 0 et

3%) existerait sous forme de AlF_3^0 . Une telle contribution de ce complexe neutre ne devrait pas influencer l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100. Des expériences pour vérifier ce point sont décrites à la section 4.2.1.

Par ailleurs, l'apport de ce fluorure pouvait aussi faire déplacer l'équilibre chimique vers la formation de complexes fluorés cationiques échangeables et ce, au dépend de formes d'aluminium normalement non-échangeables avec la résine Chelex-100, augmentant ainsi l'échangeabilité de l'aluminium contenu dans l'échantillon.



NON-ÉCHANGEABLES

ÉCHANGEABLES

Dans le cadre de ce travail, on préconisait l'emploi de la photo-oxydation pour détruire le carbone organique et rendre échangeable l'aluminium lié à la matière organique et/ou adsorbé sur celle-ci. On peut donc dire que le fait que des complexes d'aluminium fluorés soient formés au détriment de formes d'aluminium organiques ne causerait aucun problème puisque le but de la photo-oxydation était la "libération" de cet aluminium. Que ce soit fait par photo-oxydation ou par la formation de complexes fluorés, cela résulterait en l'augmentation de la teneur en aluminium échangeable escomptée.

Tableau 4.1.1: Spéciation calculée¹ pour différents ajouts de fluorure au ruisseau 5 (21/10/83).

[F ⁻] ajouté	pH	POURCENTAGE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES D'ALUMINIUM (%)							
		mg/L	± σ (n=3)	Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂	AlSO ₄ ⁺	AlF ²⁺	AlF ₂ ⁺
0	4,63 ± 0,02		52	21	7	4	16		
0,10	4,66 ± 0,01		33	14	5	2	39	7	
0,25	4,71 ± 0,01		13	7	2		48	30	
0,50	4,77 ± 0,01						17	80	3
1,0	4,75 ± 0,01						3	82	15

¹ Modèle MINEQL (voir la section 2.1.4).

4.2 Addition de fluorure à différents échantillons

4.2.1 Échantillon synthétique d'aluminium inorganique monomère

4.2.1.1 Échangeabilité de l'aluminium

Campbell et al. (1983, 1982) rapportent que, pour des eaux synthétiques inorganiques ($[Al] = 100 \mu\text{g/L}$, $[F_T] < 0,1 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5$), 85% et plus d'aluminium inorganique monomère s'échange avec la résine Chelex-100 après 30 min (0,5 h) de contact. De plus, ils mentionnent qu'après 1 h presque tout l'aluminium est échangé avec la résine. Des résultats semblables ont été observés dans le cas présent pour l'échantillon d'aluminium inorganique contenant 10 fois plus de fluorure ($1,0 \text{ mg } F_T/\text{L}$); les proportions d'aluminium filtrable non-échangé (Al_{FNE}) étaient de 10% et 1% après des temps de contact respectifs de 0,5 et 2 h (figure 4.2.1.1 et tableau B.1). Dans le cas de l'échantillon additionné de $10 \text{ mg } F^-/\text{L}$, on note 37% et 13% d'Al filtrable non-échangé avec la résine après ces mêmes temps de contact. Ainsi, on observe qu'après l'addition de $10 \text{ mg } F^-/\text{L}$ et la formation de complexes fluorés neutres et/ou anioniques (spéciation calculée: $[AlF_2^+] = 18\%$; $[AlF_3^0] = 68\%$; $[AlF_4^-] = 14\%$) l'échange avec la résine Chelex-100 est plus lent dû à la grande proportion de AlF_3^0 et AlF_4^- qui doivent être dissociés en AlF_2^+ avant l'échange. De plus, bien que l'équilibre entre l'échantillon et la résine semble atteint assez rapidement (2 h), il reste toujours 13% d'Al filtrable non-échangé dans l'échantillon additionné de $10 \text{ mg } F^-/\text{L}$ après 69 h de contact. Cet aluminium pourrait

vraisemblablement représenter la quantité tenue en solution par le fluorure (c'est-à-dire: $Al^{+2} + AlF^{+2} + AlF_2^{\circ} + AlF_3^{\circ} + AlF_4^{-1} + \dots$), en équilibre avec la résine:

$$[Al^{+3}] = \frac{[AlF]}{K_1[F^-]} = \frac{[AlF_2]}{K_2[F^-]^2} = \frac{[AlF_3]}{K_3[F^-]^3} = \frac{[AlF_4]}{K_4[F^-]^4} = \dots = \frac{[Al(-COO)_2-Chel ex]}{K [Chel ex-(COO^-)_2]}$$

Notons, toutefois, que la teneur en fluorure lié après 0,5 h de contact avec la résine est de $- 0,2 \pm 0,5$ mg F/L. L'incertitude reliée à la détermination de teneurs élevées (~ 10 mg/L) en fluorure libre (F^-) et total (F_T) étant importante ($> 0,1$ mg/L), cette technique ne nous permet donc pas, pour des solutions concentrées, d'évaluer avec confiance des teneurs en fluorure lié ($F_{lié} = F_T - F^-$) inférieures à 0,2 mg/L. Comme pour former des complexes AlF_3° avec 55 μg Al/L (2 μM) il ne faudrait que 0,11 mg F^- /L (6 μM), il est donc possible que la présence de complexe AlF_3° ne soit pas détectée.

Tableau 4.2.1.1: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après le contact avec la résine Chelex-100 d'échantillons d'aluminium inorganique¹.

[F ⁻] ajoutée mg/L	[F _T]		[F ⁻]		[F _{lié}]	
	initial	après R ²	initial	après R ²	initial	après R ²
1,0	1,05 ± 0,05	0,87 ± 0,01	0,70 ± 0,04	0,93 ± 0,02	0,4 ± 0,1	-0,06 ± 0,03
10,0	9,9 ± 0,1	8,9 ± 0,3	8,7 ± 0,1	9,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2	-0,2 ± 0,5

¹ [Al_F] = 150 µg/L
 [Ca] = 1 mg/L
 [Mg] = 0,5 mg/L
 pH = 5,6 (1,0 mg F⁻/L); 5,3 (10,0 mg F⁻/L)

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100.

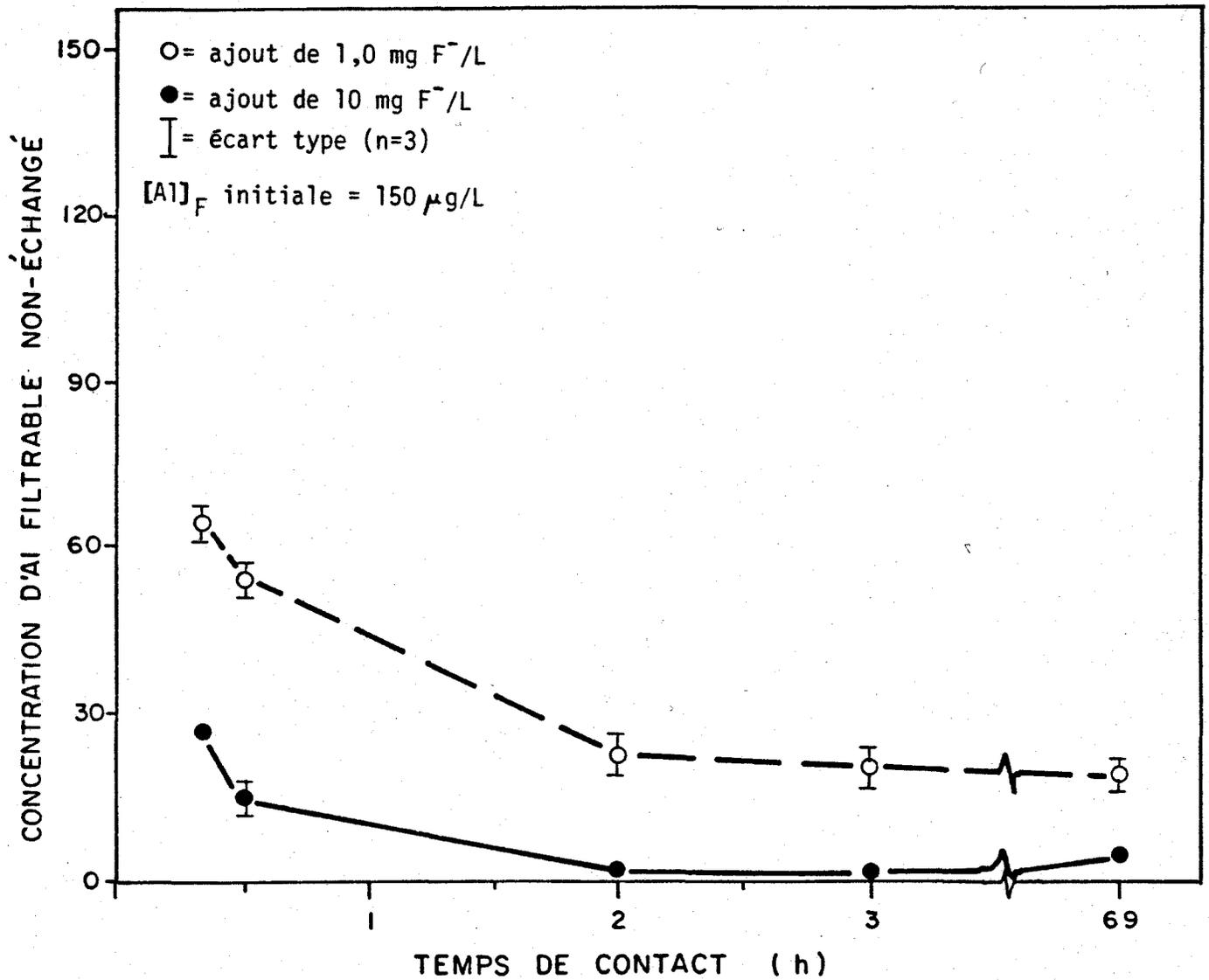


Figure 4.2.1.1: Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact avec la résine Chelex-100 d'un échantillon synthétique d'aluminium inorganique monomère additionné de fluorure.

4.2.2 Échantillons naturels

4.2.2.1 Échangeabilité de l'aluminium

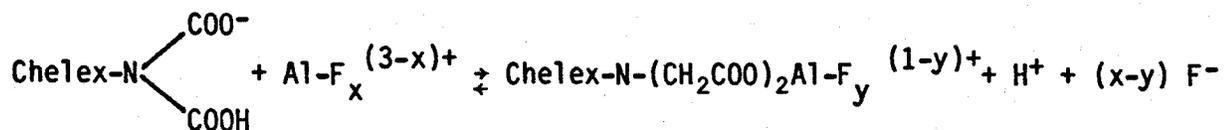
Les résultats de ces expériences sont présentés à la figure 4.2.2.1 ainsi qu'aux tableaux B.3 et B.4 (annexe B), alors que les tableaux 4.2.2.1 et 4.2.2.2 présentent la spéciation de l'aluminium calculée à l'aide du modèle MINEQL (section 2.1.4). L'examen des résultats concernant la teneur en "aluminium filtrable non-échangé" avec la résine Chelex-100 met en évidence une diminution significative ($\alpha = 0.05$) de cette teneur en fonction de l'augmentation de la contamination en fluorure (figure 4.2.2.1) et ce, pour des teneurs supérieures ou égales à 0,25 mg F⁻/L. L'action du fluorure semble être d'augmenter la vitesse d'échange de l'aluminium avec la résine en déplaçant l'équilibre dans la solution vers la formation de complexes fluorés échangeables (AlF²⁺, AlF₂⁺) à partir de complexes d'aluminium organiques et/ou inorganiques initialement non-échangeables (spéciation calculée; tableaux 4.2.2.1 et 4.2.2.2).

4.2.2.2 Mécanismes d'interaction des complexes AlF_x^{(3-x)+} avec la résine Chelex-100

À l'examen des résultats présentés au tableau 4.2.2.3 on note que la teneur en fluorure total (F_T) de l'échantillon du ruisseau 5 additionné de fluorure diminue considérablement après le contact de 30 minutes avec la résine Chelex-100, soit de 60% pour des ajouts variant de 0 à 0,25 mg F⁻/L ainsi que de 40% et 20% pour des additions respectives de 0,50 et

1,0 mg F⁻/L. Ceci suggère que le fluorure est retenu par la résine Chelex-100, vraisemblablement par la formation de complexes mixtes "Résine-Al-F_y". D'autre part, pour des ajouts de 0,25 mg F⁻/L et plus, on observe aussi une augmentation importante de la teneur en fluorure libre (F⁻) après ce même contact avec la résine Chelex-100. Il semble donc que, dans ce cas, il soit question d'une décomplexation de $AlF_x^{(3-x)+}$ et d'une libération concomitante de fluorure libre. Ce dernier type d'échange est d'ailleurs rapporté par Driscoll (1984) dans le cas de solutions synthétiques d'aluminium fluoré ([Al] = 18 µM; [F] = 1 à 10 µM; pH = 5) mises en contact avec une colonne de résine échangeuse Amberlite 120.

Dans le cas de l'échantillon du lac Tantaré (tableau 4.2.2.4), ces 2 comportements des complexes fluorés d'aluminium vis-à-vis de la résine Chelex-100 sont aussi observés bien qu'ils soient moins évidents dû à la faible proportion de fluorure lié présente initialement dans cet échantillon (~ 10%; tableau 4.2.2.4). Le fait que, dans l'échantillon du ruisseau 5, ces fluorures initialement liés représentent ~ 100% de la teneur en fluorure total ajoutée ($[F_T] < 0,50$ mg/L; tableau 4.2.2.3) semble explicable en raison de la teneur en aluminium filtrable dix fois plus importante contenue dans cet échantillon (ruisseau 5 (21/10/84): 520 ± 20 µg/L; lac Tantaré (30/10/84): 53 ± 2 µg/L) ainsi que de son pH beaucoup plus faible (ruisseau 5 (21/10/84): $4,63 \pm 0,02$; lac Tantaré (30/10/84): $5,79 \pm 0,05$). Ces résultats suggèrent donc que l'échange des complexes fluorés d'aluminium avec la résine Chelex-100 procède selon la réaction suivante:



la décomplexation de $\text{AlF}_x^{(3-x)+}$ n'étant remarquée que lorsque les teneurs initiales en fluorure sont supérieures à $> 0,25 \text{ mg F}^-/\text{L}$.

L'examen des teneurs en fluorure lié après le contact avec la résine pour l'échantillon du ruisseau 5 (tableau 4.2.2.3) laisse entrevoir la présence, en solution, de complexes fluorés non-échangeables avec la résine Chelex-100 et ce, autant dans le milieu naturel original (ajout de $0 \text{ mg F}^-/\text{L}$) que dans les échantillons additionnés de fluorure. En effet, bien que ces teneurs diminuent considérablement après le contact, elles demeurent toutefois importantes. De plus, dans l'échantillon original, ces complexes fluorés non-échangeables représentent une fraction importante de la teneur en fluorure total initial: $(40 \pm 5)\%$.

L'analyse des résultats de la spéciation de l'aluminium calculée pour le ruisseau 5 (tableau 4.2.2.1) suggère toutefois l'absence, en solution, des formes AlF_3^0 et AlF_4^- pour l'échantillon original (ajout de $0 \text{ mg F}^-/\text{L}$). Ceci suggère donc l'existence, dans le milieu naturel, de complexes mixtes impliquant l'aluminium, le fluorure et des ligands organiques; ces complexes seraient non-échangeables avec la résine Chelex-100 en raison de la présence de la composante organique (acides humiques et/ou fulviques entre autres; AH-Al-F , AF-Al-F) dans le complexe. .-

On remarque aussi qu'avec l'addition croissante de fluorure à cet échantillon on observe une augmentation de la teneur en fluorure lié non-échangé et ce, de 10 fois la teneur déterminée dans l'échantillon original, pour l'addition de 1,0 mg F⁻/L par exemple (tableau 4.2.2.3). Ceci suggère donc que les complexes organiques d'aluminium de cet échantillon naturel présentent un "pouvoir complexant" pour le fluorure.

Comme on a mentionné précédemment que l'ajout de fluorure augmentait l'échange de l'aluminium d'une eau naturelle avec la résine Chelex-100, il ne restait alors qu'à vérifier si cet aluminium était rendu disponible au détriment de l'aluminium dit organique et/ou colloïdal inorganique non-échangeable. La section 4.2.3 traite des résultats obtenus avec l'aluminium organique alors que la section 4.2.4 présente les résultats de l'essai avec l'aluminium colloïdal inorganique.

Tableau 4.2.2.1 Spéciation calculée¹ pour différents ajouts de fluorure à un échantillon d'eau naturelle du ruisseau 5 (21/10/83).

[F ⁻] ajoutée mg/L	pH ± σ (n=3)	POURCENTAGE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES D'ALUMINIUM (%)						
		Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃	Al(OH) ₄ ⁻	AlF ₂ ⁺	AlF ₃ ⁰
0	4,63 ± 0,02	52	21	7	4	16		
0,10	4,66 ± 0,01	33	14	5	2	39	7	
0,25	4,71 ± 0,01	13	7	2		48	30	
0,50	4,77 ± 0,01 ²					17	80	3
1,0	4,75 ± 0,01					3	82	15

1 MODÈLE MINEQL: voir section 2.1.4.

2 écart à la moyenne (n=2)

Tableau 4.2.2.2: Spéciation calculée¹ pour différents ajouts de fluorure à un échantillon d'eau naturelle du lac Tantaré (30/10/83).

[F ⁻] ajoutée mg/L	pH ± σ (n=3)	POURCENTAGE DES DIFFÉRENTS COMPLEXES D'ALUMINIUM (%)						
		Al ³⁺	AlOH ²⁺	Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₃ ⁰	AlF ₂ ⁺	AlF ₂ ⁺	AlF ₃ ⁰
0,2	5,79 ± 0,05	2	10	41	16	13	18	
0,10	5,84 ± 0,01		3	14	6	13	62	2
0,25	5,71 ± 0,01 ³			2		7	84	7
0,50	5,48 ± 0,01					3	83	14
1,0	5,37 ± 0,01					2	71	27

1 MODÈLE MINEQL (voir section 2.1.4)

2 Limite de solubilité de Al(OH)₃(s) dépassée

3 écart à la moyenne (n=2)

Tableau 4.2.2.3: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après le contact avec la résine Chelex-100 d'échantillons d'eau du ruisseau 5¹ (21/10/83).

[F ⁻] ajoutée mg/L	[F _T]		[F ⁻]		[F _{lié}]	
	initial	après R ²	initial	après R ²	initial	après R ²
0	0,035 ± 0,002	0,014 ± 0,001	< 0,01	< 0,01	0,035 ± 0,002	0,014 ± 0,001
0,10	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,01	< 0,01	< 0,01	0,12 ± 0,01	0,04 ± 0,01
0,25	0,25 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,04 ± 0,02
0,50	0,49 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,40 ± 0,02	0,08 ± 0,03
1,0	1,0 ± 0,1	0,79 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,6 ± 0,1	0,14 ± 0,03

¹ [COP]: 5,2 ± 0,7 mg/L

² après R: après 30 minutes de contact avec R, la résine Chelex-100.

Tableau 4.2.2.4: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'échantillons d'eau du lac Tantaré¹ (30/10/83).

[F ⁻] _{ajoutée} mg/L	[F _T] mg/L ± σ (n=3)		[F ⁻] mg/L ± σ (n=3)		[F _{lié}] mg/L ± σ (n=3)	
	initial	après R ²	initial	après R ²	initial	après R ²
0	0,027 ± 0,003	0,026 ± 0,002	0,027 ± 0,003	0,026 ± 0,002	< 0,01	< 0,01
0,10	0,11 ± 0,01	0,093 ± 0,004	0,11 ± 0,01	0,093 ± 0,004	< 0,01	-
0,25	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,02 ± 0,02	-
0,50	0,50 ± 0,01	0,47 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,47 ± 0,01	0,06 ± 0,02	-
1,0	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,97 ± 0,01	1,0 ± 0,1	0,1 ± 0,12	-

¹ [COD]: 3,0 ± 0,3 mg/L

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100.

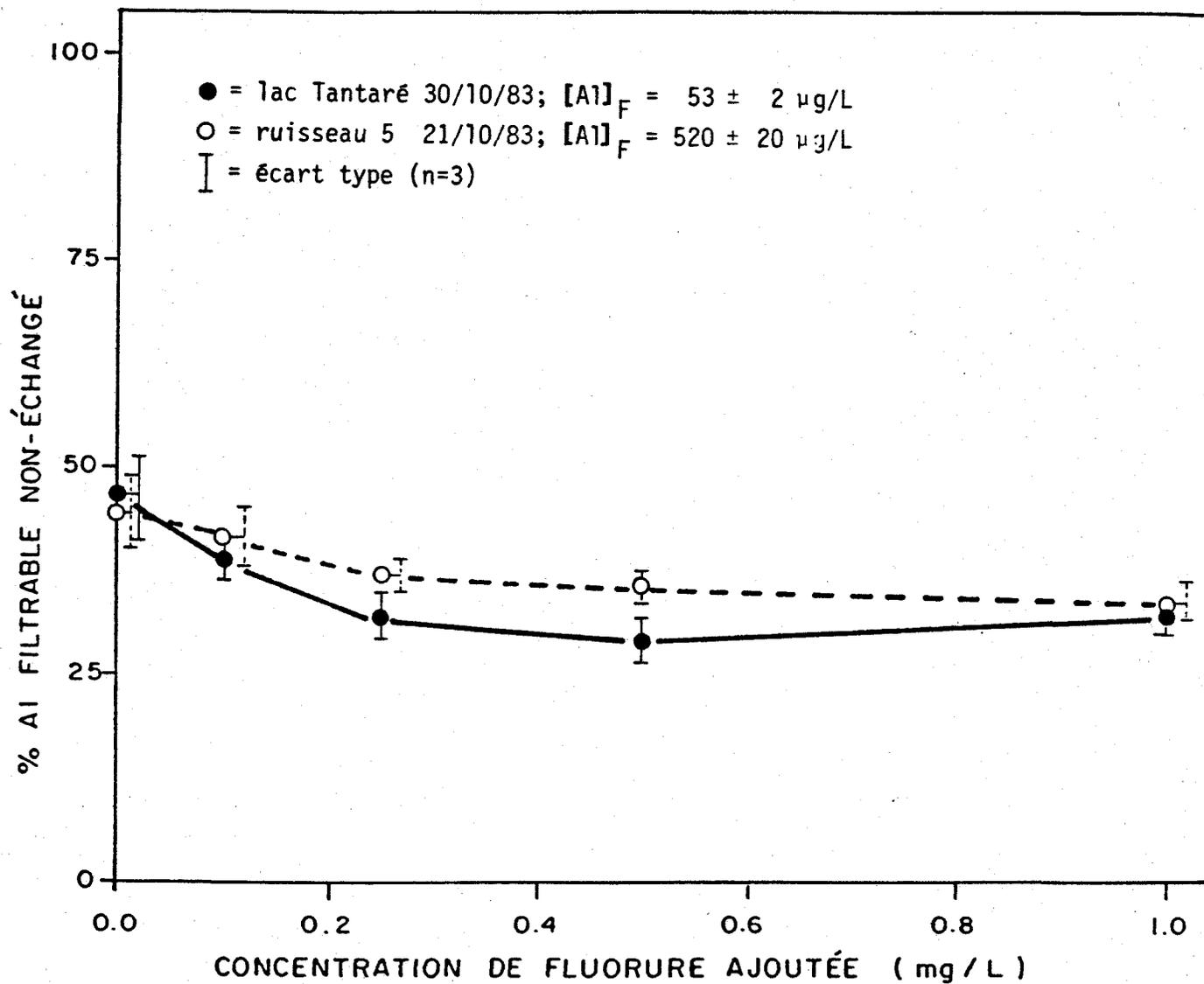


Figure 4.2.2.1: Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 de 2 échantillons d'eau naturelle en fonction de la teneur en fluorure ajoutée.

4.2.3 Solution synthétique d'aluminium organique

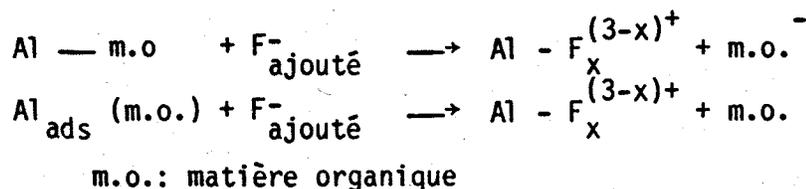
4.2.3.1 Échangeabilité de l'aluminium

On observe (figure 4.2.3.1 et tableau B.5 (annexe B)) que le pourcentage d'aluminium non-échangé ($\% \text{Al}_{\text{FNE}}$) ne diminue pas significativement ($\alpha=0,05$), de $92 \pm 7\%$ à $80 \pm 10\%$, pour des ajouts allant jusqu'à 0,50 mg F-/L. Par contre, dans le cas d'un ajout de l'ordre de 1,0 mg F-/L, la proportion de Al_{FNE} diminue fortement ($58 \pm 8\%$; $\alpha=0,05$). Ceci suggère donc une augmentation très marquée de l'échangeabilité de l'aluminium pour des teneurs en fluorure supérieures à 0,50 mg/L en présence de 8,4 mg COD/L sous forme d'acide fulvique. Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la photo-oxydation dans des contenants en Teflon (TFE) où les concentrations en fluorure déterminées sont inférieures à 0,50 mg/L, cette augmentation n'est pas observée.

4.2.3.2 Mécanismes d'interaction du fluorure avec l'aluminium lié à la matière organique et/ou adsorbé sur celle-ci

Les résultats présentés ci-haut suggèrent qu'il y a une compétition entre les ligands organiques et inorganiques (F-) pour la formation de complexes avec l'aluminium, cette compétition étant beaucoup plus importante pour des concentrations en fluorure supérieures à 0,50 mg/L ($[\text{COD}] = 8,4 \text{ mg/L}$). Ce déplacement de l'équilibre vers la formation de complexes fluorés s'expliquerait par la dissociation de "complexes" organiques ou par la désorption d'aluminium adsorbé sur cette dite matière

organique. On obtiendrait donc la formation des complexes fluorés selon les réactions suivantes:



Le "mécanisme" d'échange avec la résine Chelex-100 des complexes $\text{AlF}_x^{(3-x)+}$ ainsi formés n'est toutefois pas évident en raison des très faibles différences des teneurs en fluorure total et libre obtenues avant et après le contact avec la résine (tableau 4.2.3.1).

En contre partie, l'examen des teneurs en fluorure lié présentes après le contact avec la résine Chelex-100 (tableau 4.2.3.1) appuie l'hypothèse énoncée en 4.2.2.2 selon laquelle il existerait des complexes mixtes d'aluminium non-échangeables (AF-Al-F_y). Dans ce cas-ci, la majorité des complexes fluorés présents avant le contact avec la résine Chelex-100 semble être de type mixte (50 à 80%; tableau 4.2.3.1) alors que pour le ruisseau 5 cette fraction ne représentait que 20% (tableau 4.2.2.4). Ceci s'expliquerait par le fait que l'échantillon organique est composé presque uniquement d'aluminium lié et/ou adsorbé à l'acide fulvique alors que le ruisseau 5 contient une proportion importante d'aluminium monomère. Il est à noter que, dans les 2 cas, la teneur en carbone organique dissous, le rapport $[\text{COD}]/[\text{Al}]$ ainsi que le pH diffèrent (étalon organique: 8,4 mg COD/L, $[\text{COD}]/[\text{Al}] = 58$, pH 5,07; ruisseau 5: 5,2 mg COD/L,

$[COD]/[Al] = 10$, pH 4,63). De plus, bien que la solution d'aluminium organique soit constituée d'un étalon représentatif de la matière organique naturelle (acide fulvique naturel extrait d'un podzol; Schnitzer (1978)), ce dernier ne possède pas nécessairement un pouvoir complexant pour l'aluminium identique à celui de la matière organique présente dans l'eau du ruisseau 5. La combinaison de ces facteurs suggère donc que, dans la solution organique étalon étudiée, l'ajout de fluorure ($[F^-] < 0,50$ mg/L) provoque la formation des complexes mixtes, $AF-Al-F_y$, plutôt que la dissociation des complexes organiques initialement présents au profit de la formation de $AlF_x^{(3-x)+}$. D'ailleurs, les résultats obtenus avec l'échantillon du lac Tantaré appuient l'hypothèse selon laquelle la nature de la matière organique ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu ($[Al]$ initiale, $[COD]$ et pH) sont importantes en ce qui a trait à l'interaction entre le fluorure ajouté et les complexes organiques. En effet, bien que le rapport $[COD]/[Al]$ de cet échantillon naturel soit similaire à celui de l'étalon organique (étalon organique: 58; lac Tantaré: 60), la présence de complexes mixtes d'aluminium fluorés et organiques n'est pas observée (tableau 4.2.2.4).

Le fait que l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100 de l'étalon organique étudié n'augmente pas significativement ($\alpha=0,05$), pour des ajouts de fluorure inférieurs à 0,50 mg/L ($Al_{FNE} = 92 \pm 7\%$ et $80 \pm 10\%$ pour des ajouts respectifs de 0 et 0,50 mg F-/L), pourrait être attribuée à ce que la capacité de complexation (nombre de sites chélateurs et constante d'équilibre) de l'aluminium de la matière organique présente dans cette solution est très grande. On peut toutefois suggérer que la

dissociation des complexes organiques d'aluminium par le fluorure pour former $AlF_x^{(3-x)+}$ peut expliquer les augmentations d'échangeabilité de l'aluminium observées lors de l'addition de fluorure aux échantillons naturels du ruisseau 5 et du lac Tantaré (tableaux 4.2.2.3 et 4.2.2.4).

Tableau 4.2.3.1: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'échantillons d'eau synthétique¹ contenant de l'acide fulvique.

[F ⁻] _{ajoutée} mg/L	[F _T]		[F ⁻]		[F _{lié}]	
	initial	après R ²	initial	après R ²	initial	après R ²
0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
0,25	0,22 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,20 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,02
0,50	0,48 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,44 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,04 ± 0,02
1,0	1,0 ± 0,1	0,98 ± 0,01	0,88 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,1 ± 0,1	0,08 ± 0,02

¹ Acide fulvique : ~ 20 mg/L; [COD]: 8,4 mg/L
 [Ca²⁺] : 1 mg/L
 [Mg²⁺] : 0,5 mg/L

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100.

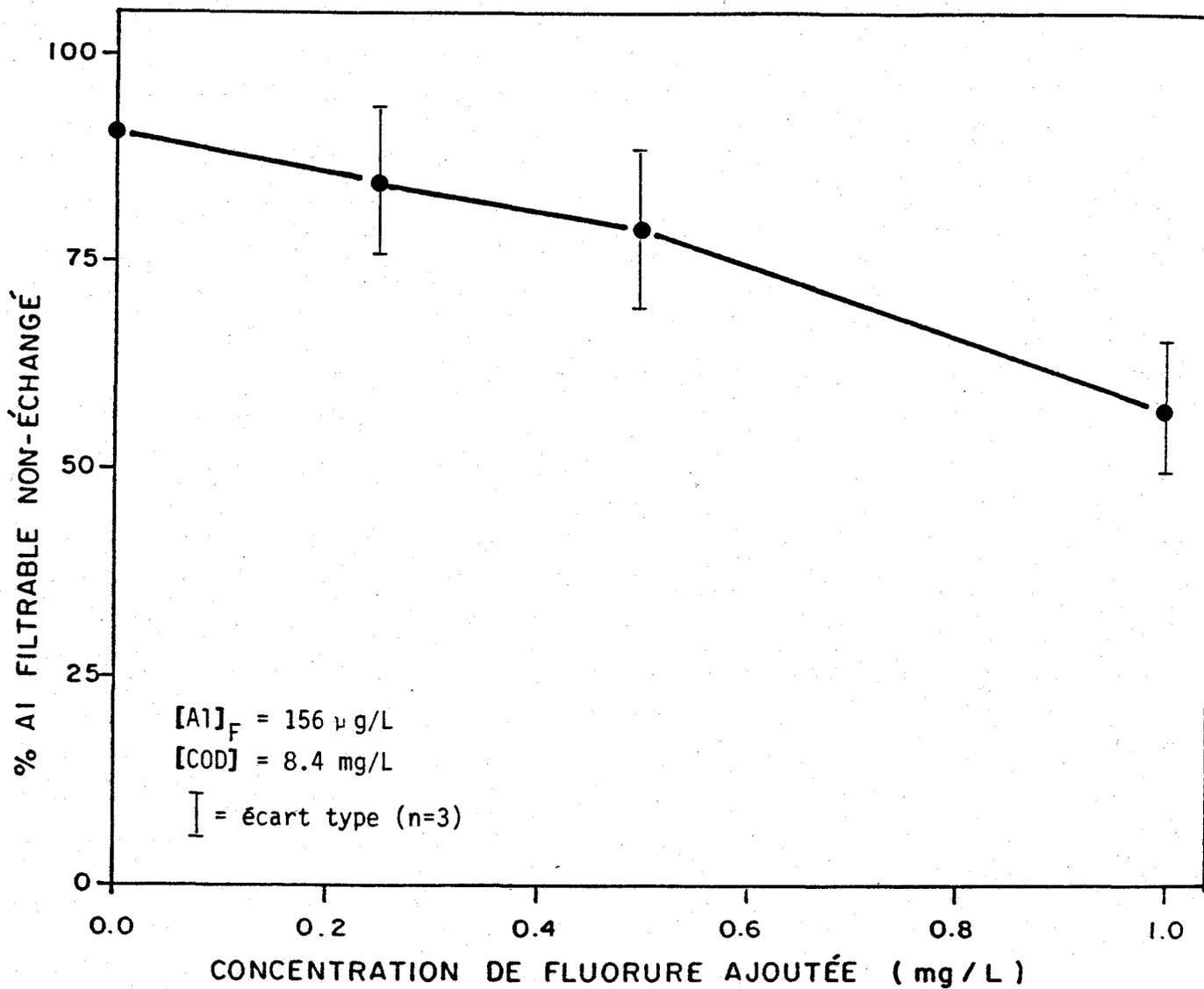


Figure 4.2.3.1: Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une solution étalon d'aluminium organique en fonction de la teneur en fluorure ajoutée.

4.2.4 Colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques

4.2.4.1 Caractérisation physique des colloïdes d'aluminium synthétisés

Selon Brace et Matijevic (1973), les colloïdes d'aluminium synthétisés selon la procédure décrite à la section 2.2.5 devaient avoir un diamètre (d) inférieur ou égal à 0,1 μm . Toutefois, après la filtration de ceux-ci à l'aide de membranes de polycarbonate de porosité 0,4 μm (Nuclepore: 47 mm), la teneur en aluminium retrouvée dans le filtrat était inférieure de 50%, dans certains cas, par rapport à celle dosée dans l'échantillon original, laissant supposer qu'une partie de ces dits colloïdes avait un diamètre supérieur à 0,4 μm et non inférieur à 0,1 μm . Pour vérifier si la perte d'aluminium après la filtration (Nuclepore: 0,4 μm) était due à une agglomération des colloïdes synthétisés ($d < 0,1 \mu\text{m}$), on a filtré une même dispersion de colloïdes d'aluminium (dans une solution de 1 mg Ca/L, 0,5 mg Mg/L, pH = 5,3) sur des membranes de porosité différente, soit 0,4 μm et 8,0 μm (Nuclepore: 47 mm) et ce, à $t = 0$ après l'addition de Ca^{2+} , Mg^{2+} et l'ajustement du pH, et après 16 heures de vieillissement de la dispersion.

Les résultats obtenus (tableau 4.2.4.1) indiquent que le temps de vieillissement de 16 heures n'était pas le facteur important, puisque les % Al récupérés étaient les mêmes à 15 min et 16 heures, soit: $80 \pm 10\%$ pour les membranes de 8,0 μm et de $70 \pm 10\%$ pour celles de 0,4 μm . Ces résultats démontrent aussi que, même avec des membranes de porosité 8,0 μm à $t = 15 \text{ min}$, il y avait une perte d'aluminium, laissant supposer un phénomène

non pas d'agglomération des colloïdes d'aluminium, mais bien d'adsorption de ceux-ci sur les filtres ou le système de filtration. Pour clarifier ce point, une expérience de filtrations successives (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μ m) des colloïdes d'aluminium a été effectuée. Les résultats sont présentés au tableau 4.2.4.2. En comparant les pourcentages d'Al récupéré ($[\overline{AT}]$ après n filtrations / $[\overline{AT}]$ après (n-1) filtrations) on peut estimer qu'il s'agissait véritablement d'un problème d'adsorption des colloïdes d'aluminium sur les membranes filtrantes Nuclepore ou le système de filtration et non pas d'une agglomération de ces colloïdes. Par ailleurs, signalons que Campbell et al. (1983, 1982) n'ont noté aucune perte d'aluminium lors d'essais similaires de filtrations d'échantillons d'aluminium inorganique monomère.

Dans le cas d'expériences d'échange avec la résine Chelex-100, il y a une étape de filtration après 30 minutes de contact afin d'éliminer les particules de résine. Il était donc important de savoir si la différence entre les teneurs en aluminium dosées avant et après ces contacts était bien due à un échange de l'aluminium avec la résine et non à un artéfact comme une agglomération ou une adsorption des colloïdes d'aluminium sur les filtres. Afin d'éviter toute ambiguïté, les expériences décrites dans les sections suivantes comportent, en plus des valeurs de l'aluminium filtrable (Al_F) et de l'aluminium filtrable non-échangeable (Al_{FNE}), celle de l'aluminium dans le filtrat après 2 filtrations successives (Al_{F2}). Cette dernière valeur était obtenue en filtrant un sous-échantillon de la solution destinée à l'essai d'échange avec la résine Chelex-100. Cette correction était basée sur l'hypothèse que les colloïdes d'aluminium provenant d'une même préparation s'adsorbent également sur toutes les membranes filtrantes d'un même type.

4.2.4.2 Comportement des colloïdes d'aluminium lors de la chélation/ extraction avec oxine/MIBK

Afin de caractériser les colloïdes d'aluminium synthétisés, on a utilisé la technique de chélation/extraction à l'aide d'oxine/MIBK à pH 8,3 ($t \sim 15$ s). Ceci était nécessaire pour déterminer la proportion d'aluminium monomère dans l'échantillon.

Les résultats obtenus pour différents échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques (tableau 4.2.4.3) témoignent du fait que ces échantillons contenaient effectivement très peu d'aluminium monomère, la proportion d'aluminium complexé par l'oxine et extraite par le MIBK étant très faible (27/10/84: $(1,3 \pm 0,4)\%$; 09/11/84: $(6 \pm 1)\%$).

4.2.4.3 Comportement des colloïdes d'aluminium lors du contact avec la résine Chelex-100

À priori, on s'attendait à un échange très faible de l'aluminium avec la résine Chelex-100. La figure 4.2.4.1 ainsi que les tableaux B.6 et B.7 (annexe B) illustrent par contre les comportements différents des 2 dispersions colloïdales étudiées en fonction du temps de contact avec la résine Chelex-100. On observe que, dans le cas de l'expérience effectuée sans vieillissement de la dispersion, les colloïdes ne semblaient pas s'échanger significativement ($\alpha=0,05$) avec la résine jusqu'à un temps de contact de 60 minutes, $Al_{FNE} = 93 \pm 8\%$ après 30 minutes et $80 \pm 10\%$ après 60 minutes, ce qui ressemblait aux résultats rapportés par Florence (1977).

Toutefois, une tendance différente a été notée dans le cas où la dispersion avait été vieillie pendant 16 heures avant l'expérience (figure 4.2.4.1). Dans ce second cas, on observe un échange important de l'aluminium ($\alpha=0,05$) avec la résine après seulement 10 minutes de contact ($Al_{FNE}=70 \pm 10\%$) et ce jusqu'à 30 minutes, suivi d'une seconde diminution du % Al_{FNE} après 1 heure de contact avec la résine ($Al_{FNE} = 45 \pm 6\%$).

On remarque aussi (figure 4.2.4.1) que les pentes des courbes reliant les valeurs du pourcentage d'aluminium filtrable de 30 à 60 minutes et de 60 à 120 (ou 140) minutes de contact semblent similaires pour les 2 échantillons étudiés, laissant supposer que le comportement des 2 dispersions vis-à-vis de la résine Chelex-100 était le même sauf pendant le contact initial ($t = 0$ à 10 min). Les hypothèses suivantes semblent s'offrir pour expliquer les résultats observés, soit:

- 1) dissolution des colloïdes et/ou contamination de la dispersion colloïdale par des formes monomères et/ou organiques et/ou polynucléaires d'aluminium (lesquelles s'échangeraient rapidement avec la résine (Campbell et al., 1983, 1982), ce qui expliquerait la chute importante de la concentration en Al_{FNE} au début de l'expérience du 09/11/84);
- 2) rétention des colloïdes d'aluminium sur les particules de résine Chelex-100.

À la section précédente (4.2.4.2), on a précisé que, dans le cas des colloïdes vieilliss (09/11/84), l'expérience de chélation/extraction avec le couple oxine/ MIBK à pH 8,3 ($t \sim 15$ s) avait démontré que les formes monomères et/ou organiques n'étaient présentes qu'à $6 \pm 1\%$. Par ailleurs, la chute d'aluminium filtrable non-échangé pendant les 10 premières minutes était de 30%. Il faut donc rejeter l'hypothèse de dissolution des colloïdes et/ou de contamination de la solution par ces formes d'aluminium. Pour ce qui est des formes polynucléaires, l'extraction avec oxine/MIBK ne renseignait pas sur leur présence ou absence. Cependant, comme on utilisait les colloïdes recueillis après une centrifugation de 2 heures à 8000 rpm, on peut alors rejeter l'hypothèse d'une contamination due à de l'aluminium polynucléaire puisque cette fraction serait demeurée, en principe, en solution après la centrifugation.

Il reste donc la possibilité d'une rétention des colloïdes d'aluminium sur les particules de résine Chelex-100. À la section 4.2.3.1 on a fait état de la tendance marquée d'adsorption des colloïdes d'aluminium synthétiques sur les membranes filtrantes en polycarbonate. L'hypothèse proposée pour expliquer les résultats obtenus lors du contact des colloïdes vieilliss avec la résine Chelex-100 est donc que ces mêmes colloïdes étaient retenus à la surface des particules de résine très rapidement au début du contact.

Il demeure toutefois les résultats de l'expérience où la dispersion n'était pas vieillie (19/07/84) et où il n'y a pas eu de changements significatifs dans la concentration d'aluminium en solution

jusqu'à 30 minutes de contact. La quantité de colloïdes initialement en contact avec la résine Chelex-100 ($[Al_F]$) semble être le facteur pouvant expliquer la différence de comportement illustrée à la figure 4.2.4.1. En fait, la dispersion colloïdale non vieillie présente une teneur en aluminium filtrable 3.5 fois supérieure à la préparation vieillie, soit: $168 \pm 8 \mu\text{g/L}$ comparé à $48 \pm 4 \mu\text{g/L}$. Comme dans ce dernier cas la concentration en aluminium était très faible comparée à la quantité de résine en présence, on peut supposer qu'il y ait eu un plus fort pourcentage d'adsorption des colloïdes sur les particules de résine. Comme autre appui à cette explication, mentionnons que pendant une autre expérience on avait effectué un contact de 30 minutes entre une troisième dispersion colloïdale vieillie (27/10/84) et la résine Chelex-100. La teneur initiale en aluminium filtrable de cet échantillon ($[Al_F] = 56 \pm 5 \mu\text{g/L}$) est comparable à celle de la préparation vieillie dont il était question précédemment (09/11/84: $48 \pm 4 \mu\text{g/L}$), et on a observé un pourcentage d'aluminium non-échangé similaire après 30 minutes de contact, soit $61 \pm 6\%$ (figure 4.2.4.1).

Pour des expériences subséquentes, on aurait donc intérêt à utiliser des préparations colloïdales contenant de plus fortes concentrations en colloïdes d'aluminium afin de minimiser l'effet de la rétention de ces colloïdes sur la résine. Cependant, dans les eaux naturelles les teneurs en aluminium colloïdal risquent d'être faibles et ce problème de rétention sur la résine demeurera non résolu. Toutefois, dans les milieux naturels on ne retrouve probablement pas de colloïdes d'aluminium inorganiques "libres", tels que synthétisés ici, mais plutôt des colloïdes ayant un recouvrement de matière organique (Snodgrass et al.,

1984; Davis, 1982). L'ajout de matière organique (acide fulvique) à ces colloïdes inorganiques serait alors un domaine intéressant à étudier. Davis (1982) rapporte d'ailleurs des résultats selon lesquels la matière organique s'adsorbe rapidement sur les particules d'oxyde d'aluminium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $d < 0,03 \mu\text{m}$) aux pH rencontrés dans les eaux naturelles. Selon cet auteur, cette adsorption est due à la formation de complexes entre les groupements hydroxyle protonés à la surface des particules et les groupements fonctionnels acides de la matière organique; ce revêtement organique a d'ailleurs tendance à masquer les propriétés originales des particules recouvertes (Davis, 1982). On peut alors suggérer que l'addition de matière organique aux colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques aurait pour effet de provoquer une réaction entre ces derniers et la matière organique de façon à diminuer la rétention des colloïdes sur les particules de résine Chelex-100.

4.2.4.4 Comportement des colloïdes d'aluminium lors de la photo-oxydation

Les résultats obtenus lors de la photo-oxydation (tableau 4.2.4.4) suggèrent que celle-ci n'a pas d'effet significatif ($\alpha=0,05$) sur l'échangeabilité de l'aluminium de ces colloïdes avec la résine Chelex-100 puisque les teneurs en Al_FNE avant et après l'irradiation étaient similaires, soit respectivement $94 \pm 8\%$ et $90 \pm 10\%$. Bien que la gamme des teneurs en fluorure contaminant était assez large (0,115 à 0,250 mg/L), on a noté que l'écart type entre les teneurs en aluminium non-échangé déterminées n'était que de 10%, ce qui est comparable à ceux obtenus dans d'autres expériences où la teneur en fluorure ne variait pas. On peut donc estimer

que la photo-oxydation accompagnée d'une contamination modérée en fluorure ($< 0,250$ mg F⁻/L) n'affecte pas la spéciation de l'aluminium colloïdal mesurée dans un échantillon aqueux.

4.2.4.5 Colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques avec ajouts de fluorure

4.2.4.5.1 Échangeabilité de l'aluminium

L'effet d'une contamination en fluorure sur l'échangeabilité des colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques est illustré à la figure 4.2.4.2 ainsi qu'aux tableaux B.8 et B.9 (annexe B). Bien que l'on note une diminution légère du % Al_FNE des 2 dispersions colloïdales vieilles (27/10/84 et 09/11/84) additionnées de 0,10 à 0,50 mg F⁻/L, celle-ci n'est significative ($\alpha=0,05$) que dans le cas de l'ajout de 0,50 mg F⁻/l à une des dispersions (27/10/84). On peut donc estimer qu'une contamination en fluorure inférieure à 0,50 mg/L (telle qu'obtenue lors de la photo-oxydation dans des contenants de Teflon TFE) n'affecte pas de façon importante l'échangeabilité de l'Al colloïdal. De plus, il faut préciser que ces résultats ont été obtenus avec des dispersions colloïdales pures synthétiques. Dans le cas de solutions naturelles et/ou synthétiques contenant à la fois des formes monomères, organiques, polynucléaires et/ou colloïdales d'aluminium, l'effet noté pour l'addition de 0,50 mg F⁻/L pourrait être atténué. En effet, le fluorure ajouté pouvant aussi former des complexes fluorés avec de l'aluminium monomère présent dans l'échantillon et/ou de l'aluminium libéré de complexes organiques (section 4.2.3), il est possible que la fraction colloïdale ne soit que très peu ou pas affectée.

4.2.4.5.2 Mécanisme d'interaction du fluorure avec les colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques

L'augmentation légère de l'échangeabilité des colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques ($d < 0,4 \mu\text{m}$) suggérée par les résultats de la section précédente (addition de $0,50 \text{ mg F-/L}$) était accompagnée d'un accroissement de l'aluminium réactif dans le filtrat après 2 filtrations successives ($\% \text{Al}_{\text{F}_2\text{R}}$; figure 4.2.4.3 ainsi que le tableau B.10 en annexe), celui-ci passant de $3,9 \pm 0,5\%$ à $30 \pm 15\%$ (27/10/84) et $7 \pm 2\%$ à $18 \pm 4\%$ (09/11/84) après l'ajout de $0,50 \text{ mg F-/L}$. Cela suggère que ce n'était pas les colloïdes eux-mêmes qui devenaient échangeables avec la résine, mais bien qu'ils étaient transformés suite à l'action du fluorure.

Tableau 4.2.4.1: Teneurs en aluminium récupéré après la filtration de la préparation d'aluminium colloïdal du 15/10/84 avec des membranes de porosité différentes et après 2 temps de vieillissement.

<u>temps de vieillissement</u> h	<u>porosité</u> µm	<u>[Al]</u> µg/L ± σ(n=3)	<u>% Al récupéré</u> ¹ ± σ (n=3)
0,25	0,4	47 ± 4	70 ± 10
	8,0	52 ± 2	80 ± 10
	NF ²	64 ± 8	
16	0,4	46 ± 3	70 ± 10
	8,0	52 ± 5	80 ± 10
	NF	64 ± 5	

¹ % Al récupéré: ($[Al]_{\text{porosité}} / [Al]_{\text{NF}}$) x 100.

² NF = non refiltré, échantillon filtré initialement seulement avant le début de l'expérience (0,4 µm).

Tableau 4.2.4.2: Teneurs en aluminium filtrable après des filtrations successives¹ des colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques (15/10/84).

# filtration	[Al]	% Al filtrable ²	% Al récupéré ³
	µg/L ± σ (n=3)	± σ (n=3)	± σ (n=3)
0	112 ± 4		
1	90 ± 4	80 ± 6	80 ± 6
2	77 ± 4	69 ± 6	86 ± 8
3	65 ± 4	58 ± 6	84 ± 9

¹ Nuclepore: 47 mm : 0,4 µm.

$$^2 \text{ \% Al filtrable} = \frac{[\text{Al}] \text{ filtration } n}{[\text{Al}] \text{ initial}}$$

$$^3 \text{ \% Al récupéré} = \frac{[\text{Al}] \text{ filtration } n}{[\text{Al}] \text{ filtration } (n-1)}$$

Tableau 4.2.4.3: Teneurs en aluminium réactif à l'oxine et extrait par le MIBK dans des échantillons de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques.

Date de synthèse ¹	[Al _F]	[Al _F R] ²	% Al _F R
	μg/L ± σ(n=3)	μg/L ± σ(n=3)	±σ (n=3)
27/10/84	56 ± 5	0,7 ± 0,2	1,3 ± 0,5
09/11/84	48 ± 4	3,0 ± 0,2	6 ± 1

¹ Dispersion vieillie 16 h avant le début des manipulations.

² [Al_FR] = concentration d'aluminium filtrable et réactif à l'oxine; chélation/extraction effectuée juste avant les expériences de contact avec la résine Chelex-100 et/ou de photo-oxydation.

Tableau 4.2.4.4: Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (18/07/84) avant et après une photo-oxydation de 2 heures.

échantillon	pH $\pm \sigma$ (n=4)	[Al _{F2}] $\mu\text{g/L.} \pm \sigma$ (n=4)		% Al _F NE ³ $\pm \sigma$ (n=4)
		initial	après R ⁴	
	avant hv	5,1 \pm 0,1	87 \pm 4	82 \pm 8
après hv	4,9 \pm 0,1	-	76 \pm 8	90 \pm 10

¹ [Al_F] = 168 \pm 8 $\mu\text{g/L}$ avant hv; 160 \pm 6 $\mu\text{g/L}$ après hv

² [Al_{F2}] = concentration en aluminium dans le filtrat après 2 filtrations

³ %Al_FNE = ([Al_{F2}] après hv + R / [Al_{F2}] avant hv, initial) x 100

⁴ après R = après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

Tableau 4.2.4.5: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'une dispersion colloïdale d'aluminium inorganique synthétique ($d < 0,4 \mu\text{m}$) (27/10/84)

[F ⁻] ajoutée mg/L	[F _T] mg/L = ± σ (n=3)	[F ⁻] mg/L ± σ (n=3)	[F _{lib}] mg/L = ± σ (n=3)
	initial F ₂ ¹	après R ²	initial F ₂ ¹
	après R ²	initial F ₂ ¹	après R ²
0	0,012 ± 0,002	0,024 ± 0,001	< 0,01
0,10	0,071 ± 0,005	0,100 ± 0,005	0,082 ± 0,001
0,25	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,22 ± 0,01
0,50	0,46 ± 0,02	0,44 ± 0,02	0,40 ± 0,01
			< 0,012
			< 0,024
			-0,01 ± 0,01
			0,014 ± 0,006
			0,03 ± 0,02
			0,04 ± 0,02
			0,06 ± 0,03
			0,04 ± 0,03

¹ initial F₂¹ : échantillon doublement filtré

² après R : après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

Tableau 4.2.4.6: Teneurs en fluorure total, libre et lié avant et après un contact avec la résine Chelex-100 d'une dispersion colloïdale d'aluminium inorganique synthétique ($d < 0,4 \mu\text{m}$) (09/11/84)

[F ⁻] ajoutée mg/L	[F _T] mg/L = ± σ (n=3)		[F ⁻] mg/L ± σ (n=3)		[F _{lié}] mg/L = ± σ (n=3)	
	initial F ₂ ¹	après R ²	initial F ₂ ¹	après R ²	initial F ₂ ¹	après R ²
0	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
0,10	0,09 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,087 ± 0,002	0,09 ± 0,01	-	- 0,01 ± 0,02
0,25	0,23 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,24 ± 0,01	-	- 0,02 ± 0,02
0,50	0,47 ± 0,02	0,46 ± 0,01	0,43 ± 0,02	0,44 ± 0,01	0,04 ± 0,04	0,02 ± 0,02

¹ avant F₂ : échantillon doublement filtré

² après R : après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

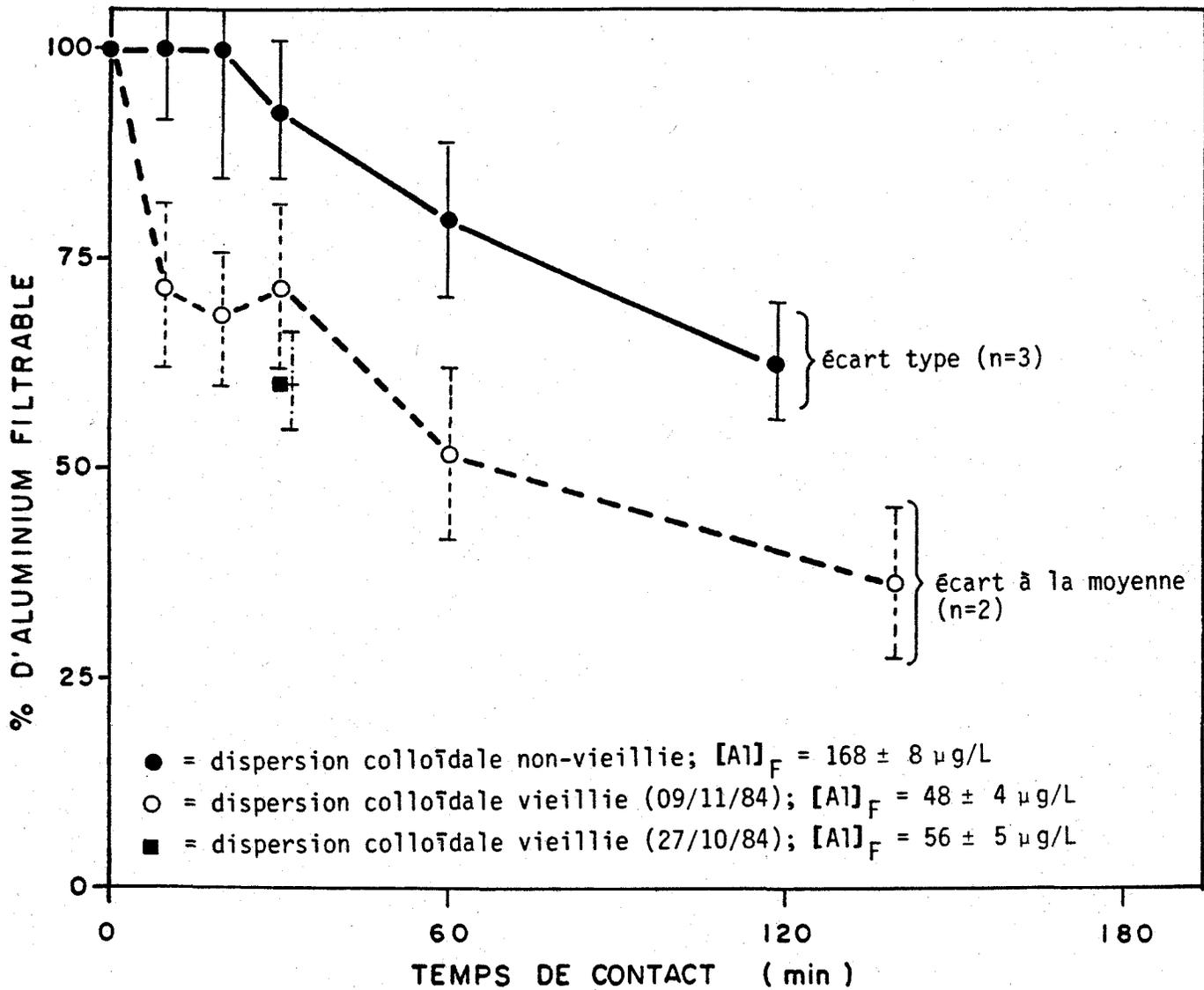


Figure 4.2.4.1: Variation de la concentration d'aluminium filtrable en fonction du temps de contact avec la résine Chelex-100 de 2 dispersions d'aluminium colloïdal inorganique.

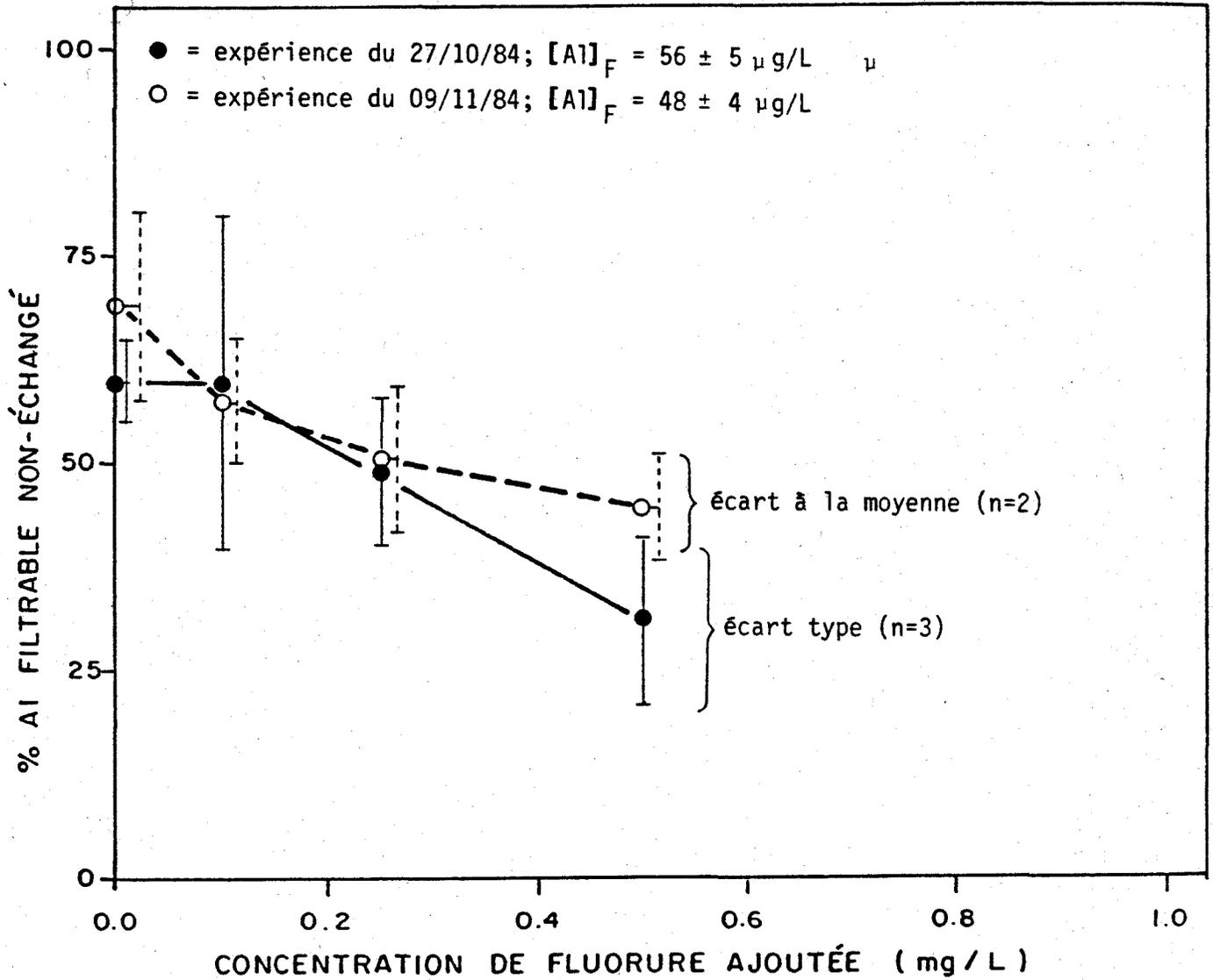


Figure 4.2.4.2: Variation du pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique ($d < 0,4 \mu\text{m}$) en fonction de la teneur en en fluorure ajoutée.

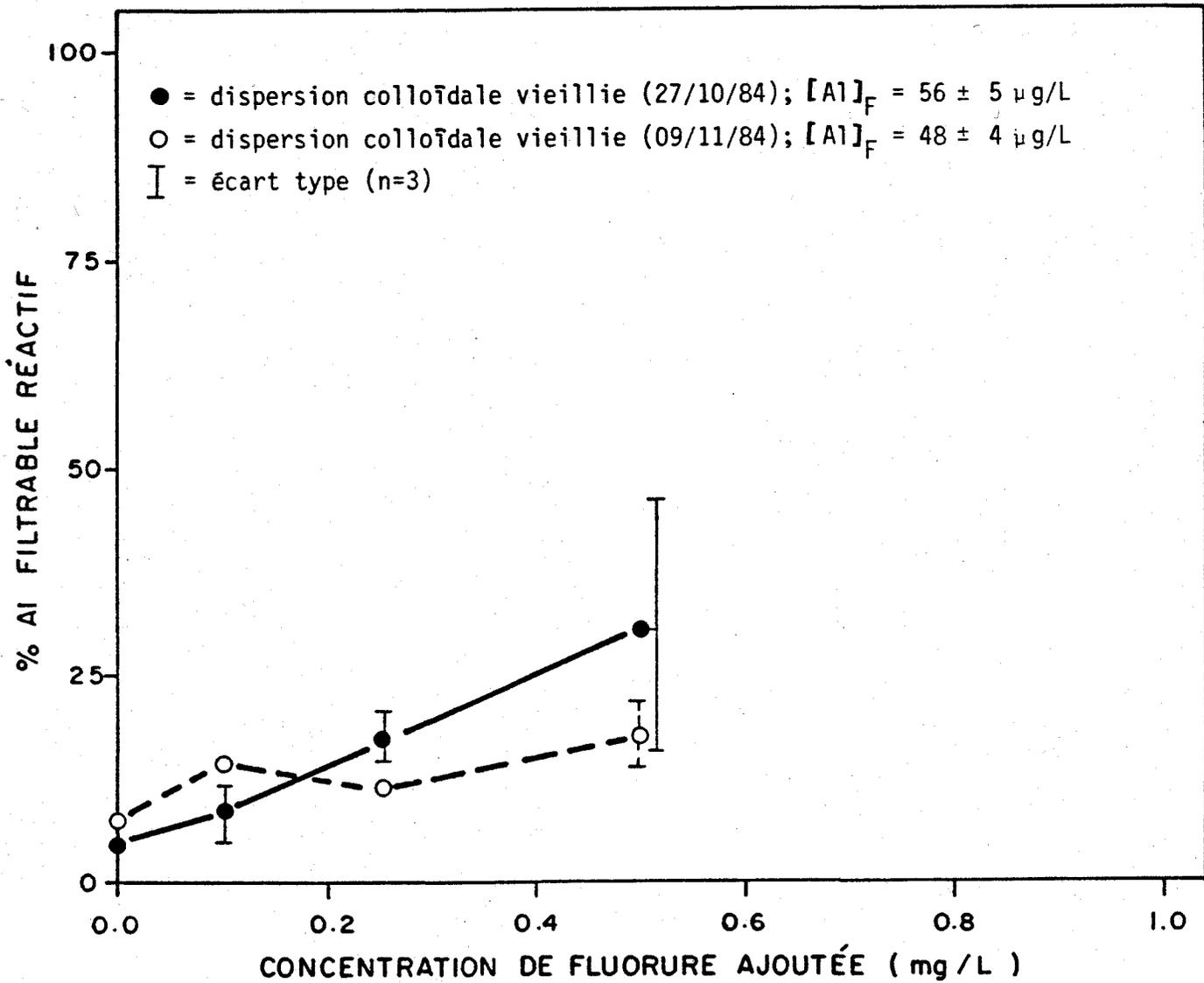


Figure 4.2.4.3: Variation du pourcentage en aluminium réactif dans le filtrat après 2 filtrations en fonction de la teneur en fluorure ajoutée à des dispersions d'aluminium colloïdal inorganique.

4.3 Résumé

L'addition de teneurs modérées en fluorure ($< 0,50$ mg/L) à des eaux naturelles du Bouclier canadien a pour effet d'augmenter légèrement l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine échangeuse de cations Chelex-100 et ce, en partie, au détriment de l'aluminium lié et/ou adsorbé à la matière organique par formation de complexes fluorés échangeables. Dans le cas de la fraction colloïdale inorganique de l'aluminium, les colloïdes d'aluminium synthétiques utilisés ne montraient qu'un faible échange avec la résine Chelex-100 après la photo-oxydation, tel que proposé par Florence (1977). Comme on ne notait pas de différence significative ($\alpha=0,05$) dans l'échangeabilité de l'aluminium avec la résine Chelex-100 avant et après la photo-oxydation ($[F^-] < 0,25$ mg/L) et que des ajouts de NaF inférieurs à 0,50 mg/L ne modifiaient pas non plus cet échangeabilité, on peut suggérer que la technique de photo-oxydation peut être utilisée pour des échantillons d'eau naturelle en autant que la contamination maximum des contenants de Teflon (TFE) employés est inférieure à 0,50 mg F⁻/L.

Chapitre 5

Conclusion

5. Conclusion

Pour répondre au premier objectif de ce mémoire, la technique conventionnelle de photo-oxydation d'échantillons aqueux dans des tubes de quartz a été modifiée de façon à utiliser des contenants non-transparents au rayonnement ultra-violet. Ainsi, des essais ont démontré que:

- 1- La destruction de la matière organique est efficace lors de l'irradiation d'échantillons aqueux naturels dans des contenants de Teflon (TFE).
- 2- Aucune perte d'aluminium n'est observée.
- 3- Une contamination légère en fluorure (0,10 à 0,50 mg/L) est produite.
- 4- L'utilisation du Teflon FEP est à éviter lors de la photo-oxydation à cause d'une contamination en fluorure très importante (~ 10 mg/L).

L'application du schéma global de spéciation de l'aluminium à des dispersions colloïdales d'aluminium inorganique ($d < 0,4 \mu\text{m}$) a été effectuée. Les conclusions suivantes ont été retenues:

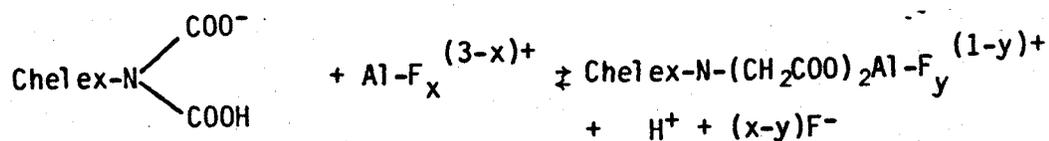
- 1- Les colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques s'adsorbent en partie sur les membranes filtrantes Nuclepore en polycarbonate et ce, en proportion différente selon la préparation.

2- Ces mêmes colloïdes montrent également une tendance à s'"adsorber" sur la résine Chelex-100. En effet, vis-à-vis de la résine, ces colloïdes montrent un comportement double: une "adsorption" partielle très rapide suivie d'un "échange" beaucoup plus lent. L'importance relative de ces deux phénomènes semble varier en fonction de la teneur totale en aluminium, l'"adsorption" étant davantage évidente lorsque les teneurs totales en aluminium sont faibles.

3- L'échangeabilité de l'aluminium colloïdal synthétique n'est guère influencée par la photo-oxydation (2 h d'irradiation; contamination en fluorure variant de 0,12 à 0,25 mg F⁻/L).

La simulation d'une contamination légère en fluorure (< 0,5 mg/L) par l'addition de NaF à des échantillons naturels et synthétiques avant le contact avec la résine Chelex-100 a permis d'obtenir les conclusions suivantes:

1- Lors de l'échange de complexes fluorés d'aluminium avec la résine Chelex-100, le destin des ligands F⁻ initialement liés à l'aluminium varie selon les conditions physico-chimiques de l'échantillon étudié (pH, [COD], [F_T]). L'équation suivante illustre cet échange:



À l'équilibre, une partie de fluorure se trouve libérée en solution, alors que le reste demeure lié à l'aluminium et donc retenu par la résine.

- 2- Avec un échantillon d'eau naturelle, l'addition de fluorure provoque une augmentation du pourcentage d'aluminium échangeable (% Al_F-E). Cette augmentation s'expliquerait par la formation de $AlF_x^{(3-x)+}$ au détriment de complexes organiques d'aluminium non-échangeables (dissociation de ces derniers).
- 3- Il existe dans certains milieux naturels des complexes mixtes d'aluminium impliquant à la fois le fluorure et des ligands organiques; l'importance de ces complexes mixtes dépendant des conditions physico-chimiques de l'échantillon étudié ($[Al_F]$; $[COD]/[Al]$; $[F_T]$; pH).
- 4- L'échangeabilité des dispersions pures de colloïdes d'aluminium inorganiques synthétiques n'augmente significativement ($\alpha=0,05$) que suite à l'addition de 0,50 mg F⁻/L dû à la dissolution des colloïdes pour former $Al-F_x^{(3-x)+}$.

On peut donc suggérer que l'apport modéré de fluorure (< 0,50 mg/L) concomitant à l'irradiation d'échantillons aqueux dans des contenants de Teflon (TFE) n'est pas une entrave majeure à l'utilisation de

cette technique dans le schéma global de spéciation de l'aluminium illustré à la figure 1.4.1 (section 1.4). En effet, les fluorures ajoutés à des eaux naturelles et/ou synthétiques ont un effet similaire à celui de la photo-oxydation sur la matière organique, soit la libération de l'aluminium qui y est lié et/ou adsorbé. De plus, l'apport de 0,25 mg F-/L à une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique lors de sa photo-oxydation n'a modifié en rien son échangeabilité avec la résine Chelex-100.

Toutefois, dans le milieu naturel on est en présence de plusieurs formes d'aluminium (monomères, polynucléaires, organiques, colloïdales organique et inorganique). Pour des expériences ultérieures, il serait donc intéressant d'approfondir l'étude de dispersions colloïdales d'aluminium additionnées de matière organique et/ou d'aluminium monomère dans le cadre du schéma global de spéciation de l'aluminium. Ceci constitue la principale recommandation pour des recherches futures dans ce domaine.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BAES, C.F. et R.E. MESMER. (1976).

"The hydrolysis of cations". John Wiley & Sons, New-York, p. 112-123.

BAKER, J.P. et C.L. SCHOFIELD. (1982).

"Aluminium toxicity to fish in acidic waters". Water Air and Soil Pollut., 18: 289-309.

BARNARD, W.R. et D.K. NORDSTROM. (1982).

"Fluoride in precipitation - I. Methodology with the fluoride-selective electrode". Atmos. Environ., 16: 99-103.

BARNES, R.B. (1975).

"The determination of specific forms of aluminium in natural water". Chem. Geol., 15: 177-191.

BATLEY, G.E. (1984).

"Use of Teflon components in photo-chemical reactors". Anal. Chem., 56: 2261-2262.

BATLEY, G.E. et Y.J. FARRAR. (1978).

"Irradiation techniques for the release of bound heavy metals in natural waters and blood". Anal. Chim. Acta, 99: 283-292.

BATLEY, G.E. et T.M. FLORENCE. (1976).

"Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater". Mar. Chem., 4: 347-363.

BIO-RAD. (1985).

"Chelex-100 chelating resin". Dans: Chromatography, electrophoresis and membrane technology. Catalogue and Technical Information, Bio Rad Laboratories, Mississauga, p. 14.

BIO-RAD. (1976).

"Separating metals using Chelex-100 chelating resin". Product information bulletin No. 2020, Bio-Rad Laboratories, Mississauga, 6 p.

BLUTSTEIN, H. et J.D. SMITH. (1978).

"Distribution of species of Cu, Pb, Zn and Cd in a water profile of the Yarra River estuary". Water Res., 12: 119-125.

BOBÉE, B., CLUIS, D., GOULET, M., LACHANCE, M., POTVIN, L. et A. TESSIER. (1977).

"Évaluation du réseau de la qualité des eaux (MRN): analyse et interprétation des données de la période 1967-1975". INRS-Eau, rapport scientifique no 78, 129 p.

BRACE, R. et E. MATIJEVIC. (1973).

"Aluminium hydrous oxide sols-I: spherical particles of narrow size distribution". J. Inorg. Nucl. Chem., 35: 3691-3705.

BURROWS, W.D. (1977).

"Aquatic aluminium: chemistry, toxicology and environmental prevalence". Chemical Rubber Co., Crit. Rev. Environ. Control, 7: 167-216.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOISVERT, J., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1982).

"Méthodologie analytique pour déterminer la spéciation de l'aluminium dans les eaux lacustres en voie d'acidification". INRS-Eau, rapport scientifique no 145, 113 p.

CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M., BOUGIE, R., TESSIER, A. et J.P. VILLENEUVE. (1983).

"Speciation of aluminium in acidic freshwaters". Anal. Chem., 55: 2246-2252.

CAMPBELL, P.G.C., STOKES, P.M. et J.N. GALLOWAY. (1985).

"Acid deposition: effects on geochemical cycling and biological availability of trace elements". U.S. National Academy Press, Washington D.C., 83 p.

CHARETTE, J.Y., JONES, H.G., SOCHANSKA, W. et J.M. GAUTHIER. (1984).

"Changes in lake water quality during spring runoff in a northern boreal forest subjected to acidic precipitation". Compte rendu du symposium canadien d'hydrologie, Université Laval, Québec, à paraître.

CRONAN, C.S. et C.L. SCHOFIELD. (1979).

"Aluminium leaching response to acid precipitation: effects on high-elevation watersheds in the northeast". Science, 204: 304-306.

COWLING, E.B. (1981).

"Acid rain: an emerging ecological issue". Dans: The National Research Council/1980, Washington, D.C., 79-87.

DAVIS, J.A. (1982).

"Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface". Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 2381-2393.

DICKSON, W. (1978).

"Some effects of the acidification of Swedish lakes". Verh. Internat. Verein. Limnol., 20: 851-856.

DRISCOLL, C.T. (1984).

"A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters". Intern. J. Environ. Anal. Chem., 16: 267-283.

DRISCOLL, C.T., BAKER, J.P., BISOGNI, J.J. et C.L. SCHOFIELD. (1980).

"Effect of aluminium speciation on fish in dilute acidified waters". Nature, 284: 161-164.

ERICHSEN-JONES, J.R. (1939).

"The relation between the electrolytic solution pressures of the metals and their toxicity to the stickle-back. J. Exp. Biol., 16: 425-437.

FIGURA, P. et B. McDUFFIE. (1977).

"Characterization of the calcium form of Chelex-100 for trace metal studies". Anal. Chem., 49: 1950-1963.

FIGURA, P. et B. McDUFFIE. (1979).

"Use of Chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparison of the method with anodic stripping voltammetry". Anal. Chem., 51: 120-125.

FIGURA, P. et B. McDUFFIE. (1980).

"Determination of labilities of soluble trace metal species in aqueous environmental samples by anodic stripping voltammetry and Chelex column and batch methods". Anal. Chem., 52: 1433-1439.

FLORENCE, T.M. (1977).

"Trace metal species in fresh waters". Water Res., 11: 681-687.

FLORENCE, T.M. (1982a).

"Development of physico-chemical speciation procedures to investigate the toxicity of copper, cadmium and zinc towards aquatic biota". Anal. Chim. Acta, 141: 73-94.

FLORENCE, T.M. (1982b).

"The speciation of trace elements in waters". Talanta, 29: 345-364.

FLORENCE, T.M. et G.E. BATLEY. (1975).

"Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin". Talanta, 22: 201-204.

FLORENCE, T.M. et G.E. BATLEY. (1976).

"Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin". *Talanta*,
23: 179-186.

FLORENCE, T.M. et G.E. BATLEY. (1980a).

"Chemical speciation in natural waters". Chemical Rubber Co., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 9: 219-296.

FLORENCE, T.M. et G.E. BATLEY. (1980b).

"Exchange of comments on scheme for classification of heavy metal species in natural waters". *Anal. Chem.*, 52: 1962-1963.

FRENETTE, J.J. et J.J. DODSON. (1984).

"Brook trout (*Salvelinus fontinalis*) population structure in acidified Lac Tantaré, Québec". *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 41: 865-877.

GALLOWAY, J.N. et B.J. COSBY Jr., (1979).

"Acid precipitation: measurement of pH and acidity". *Limnol. Oceanogr.*,
24: 1161-1165.

HAINES, T.A. (1981).

"Acidic precipitation and its consequences for aquatic ecosystems: a review". *Trans. of the Am. Fish. Soc.*, 110: 669-707.

HALL, R.J., LIKENS, G.E., FRANCE, S.B. et G.R. HENDRY. (1980).

"Experimental acidification of a stream in the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire". *Ecology*, 61: 976-989.

HEM, J.D. (1968).

"Aluminium Species in Water". Dans: "Trace inorganics in water". R.A. Baker (éd.), ACS Advances in Chemistry Series No. 73. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Chap. 4: 98-114.

HENDERSHOT, W.H., LALANDE, H. et A. DUFRESNE. (1984).

"Aluminium speciation and movement in three small watersheds in the southern Laurentians". Water Pollut. Res. J. Can., 19: 11-25.

HYDES, D.J. et P.S. LISS. (1976).

"Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters". Analyst, 101: 922-931.

JOHNSON, N.M. (1979).

"Acid rain: neutralization within the Hubbard Brook ecosystem and regional implications". Science, 204: 497-499.

JOHNSON, N.M., DRISCOLL, C.T., EATON, J.S., LIKENS, G.E. et W.H. McDOWELL. (1981).

"Acid rain, dissolved aluminium and chemical weathering at the Hubbard Brook experimental forest, New Hampshire". Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 1421-1437.

JONES, H.G., AUCLAIR, J.C., CLUIS, D. et M. OUELLET. (1983).

"Chemical characteristics of sequential acid-rain episodes, canopy throughfall and streamwater quality in a yellow birch stand, Laurentian Park, Canada". Proceedings of the Acid Rain and Forest Resources Conference, Quebec City, Canada, 17 p.

KAISER, K.L.E. (1980).

"Correlation and predictions of metal toxicity to aquatic biota". Can. J. Fish. Aquat. Sci., 37: 211-218.

LAXEN, D.P.H. et R.M. HARRISON. (1981).

"A scheme for the physico-chemical speciation of trace metals in freshwater samples". Sci. Total Environ., 19: 59-82.

LAZERTE, B.D. (1984).

"Forms of aqueous aluminum in acidified catchments of central Ontario: a methodological analysis". Can. J. Fish. Aquat. Sci., 41: 766-776.

LEYDEN, D.E. et A.L. UNDERWOOD. (1964).

"Equilibrium studies with the chelating ion-exchange resin Dowex A-1". J. Phys. Chem., 68: 2093-2097.

LOESCHER, B. (1984).

"Aluminium speciation: procedure pinpoints causes of acid rain in lakes". Canadian Research, mars 1984: p. 43-44.

MANNY, B.A., MILLER, M.C. et R.G. WETZEL. (1971).

"Ultraviolet combustion of dissolved organic nitrogen compounds in lake waters". Limnol. Oceanogr., 16: 71-85.

MAY, H.M., HELMKE, P.A. et M.L. JACKSON. (1979a).

"Determination of mononuclear dissolved aluminium in near-neutral waters". Chem. Geol., 24: 259-269.

MAY, H.M., HELMKE, P.A. et M.L. JACKSON. (1979b).

"Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxo-aluminium ions in aqueous solution at 25°C". Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 861-868.

MUNIZ, I.P. et H. LEIVESTAD. (1980a).

"Acidification - effects on freshwater fish". Dans: "Ecological impact of acidic precipitation", Proc. Int. Conference, Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos et A. Tollan (éds), SNSF Project, p. 84-92.

MUNIZ, I.P. et H. LEIVESTAD. (1980b).

"Toxic effects of aluminium on the brown trout, Salmo trutta L.". Dans:
"Ecological impact of acidic precipitation, Proc. Int. Conference,
Sandefjord, Norway, mars 1980, D. Drablos et A. Tollan (éds), SNSF
Project, p. 320-321.

NALGE COMPANY (1983).

"Nalgene Labware", Sybron Corporation, Rochester, New-York, 81 p.

NORTON, S.A. (1977).

"Changes in chemical processes in soils caused by acid precipitation".
Water Air Soil Pollut., 7: 389-400.

ORION. (1977).

Manuel d'instruction pour l'électrode sélective pour les ions fluorure,
Orion Research Incorporated, États-Unis, 35 p.

QUELLET, M. et H.G. JONES. (1983).

"Paleolimnological evidence for the long-range atmospheric transport of
acidic pollutants and heavy metals into the Province of Quebec, eastern
Canada". Can. J. Earth Sci., 20: 23-36.

QUELLET, M., JONES, H.G. et J.C. AUCLAIR. (1983).

"Chemical characteristics of precipitation, stream flow, lake water and
sediments quality in northern temperate forest watersheds threatened by
acidic atmospheric inputs". Proceedings of the Acid Rain and Forest
Resources Conference, Quebec City, Canada, 36 p.

RILEY, J.P. et D. TAYLOR. (1968).

"Chelating resins for the concentration of trace elements from sea
water and their analytical use in conjunction with atomic absorption
spectrophotometry". Anal. Chim. Acta, 40: 479-485.

SCHINDLER, D.W., HESSLEIN, R.H., WAGEMANN, R. et W.S. BROECKER. (1980a).

"Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radio-nucleides from the sediments of a freshwater lake". Can. J. Fish. Aquat. Sci., 37: 373-377.

SCHINDLER, D.W., WAGEMANN, R., COOK, R.B., RUSZAZYNSKI, T. et J. PROKOPOWICH. (1980b).

"Experimental acidification of lake 223, Experimental Lakes Area: background data and the first three years of acidification". Can. J. Fish. Aquat. Sci., 37: 342-354.

SCHNITZER, M. (1978).

"Humic substances: chemistry and reactions". Dans: "Soil organic matter", M. Schnitzer et S.V. Khan (éds), Developments in Soil Science No 8, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Chap. 1, pp. 1-64.

SCHOFIELD, C.L. et J.R. TROJNAR. (1980).

"Aluminium toxicity to Brook Trout (Salvelinus fontinalis) in acidified waters". Dans: "Polluted Rain", T.Y. Toribara, M.W. Miller et P.E. Morrow (éds), Plenum Press, New-York, pp. 341-366.

SEIP, H.M., MULLER, L. et A. NAAS. (1984).

"Aluminium speciation: comparaison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic systems in Southern Norway". Water Air Soil Pollut., 23: 81-95.

SMITH, R.W. (1971).

"Relations among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminium hydroxy complexes". Dans: "Nonequilibrium systems in natural water chemistry". J.D. Hem (éd.), ACS Advances in Chemistry Series No 106, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Chap. 10, pp. 250-279.

SMITH, R.M. et A.E. MARTELL. (1977).

"Critical Stability Constants. Volume 4. Inorganic Complexes". Plenum Press, New-York, 257 p.

SNODGRASS, W.J., CLARK, M.M. et C.R. OMELIA. (1984).

"Particle formation and growth in dilute aluminium(III) solutions". Water Res., 18: 479- 488.

TALBOT, L., DUPONT, J., GRIMARD, Y., JACQUES, G. et Y. RICHARD. (1984).

"Acid precipitation in Québec and its effects on the aquatic environment". Ministère de l'Environnement du Québec, rapport interne, 29 pages.

TURNER, R.C. (1969).

"Three forms of aluminium in aqueous systems determined by 8-quinolate extraction methods". Can. J. Chem., 47: 2521- 2527.

TURNER, R.C. (1976).

"Effect of aging on properties of polynuclear hydroxyaluminium cations". Can. J. Chem., 54: 1528-1534.

VAN COILLIE, R., THELLEN, C., CAMPBELL, P.G.C. et Y. VIGNEAULT. (1983).

"Effets toxiques de l'aluminium chez les salmonidés en relation avec des conditions physico-chimiques acides". Rapport technique canadien des sciences halieutiques et aquatiques no 1237, Pêches et Océans Canada, 88 pages.

WESTALL, J.C., ZACHARY, J.L. et F.M.M. MOREL. (1976).

"MINEQL, a computer program for the calculation of the chemical equilibrium composition of aqueous systems". Massachusetts Institute of Technology, Dept. Civil Eng., Rapport technique no 18, 91 p.

WOOD, J.M. (1974).

"Biological cycles for toxic elements in the environment". Science,
183: 1049-1052.

WRIGHT, R.F. et O.K. SKOGHEIM. (1983).

"Aluminium speciation at the interface of an acid stream and a limed
lake". Vatten, 39: 301-304.

A.1

Annexe A

Annexe A

Protocole détaillé pour la synthèse de colloïdes d'aluminium inorganiques ($d < 0,1 \mu\text{m}$) (Brace et Matijevic, 1973).

- 1- Faire chauffer une étuve à $98 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 2- Préparer juste avant l'expérience 2 litres d'une solution contenant $4,36 \times 10^{-4} \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ et $6,6 \times 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.
- 3- Filtrer cette solution (Nuclepore: 47 mm: $0,4 \mu\text{m}$).
- 4- Transférer des sous-échantillons de 150 ml dans des bouteilles à dilution en Pyrex ($\sim 250 \text{ ml}$) et fermer à l'aide d'un bouchon à intérieur en Teflon.
- 5- Placer les bouteilles dans l'étuve et chauffer 40 heures à $98 \pm 2^\circ\text{C}$.
- 6- Préparer 1 litre de NaOH 0,001M et refroidir à 4°C .
- 7- Ajuster le pH du NaOH froid à 9,7.
- 8- Après 40 heures, sortir les bouteilles de l'étuve 1 à 1 et, sans agiter, ajouter lentement le contenu à la solution froide de NaOH 0,001 M qui est agitée magnétiquement. Maintenir le pH à 9,7 par l'addition de NaOH 0,1 M.
- 9- Centrifuger ensuite la dispersion de colloïde ainsi obtenue à 8000 t/min pendant 2 heures.
- 10- Redisperser les colloïdes recueillis dans le culot dans l'eau ultrapure ($V = 1,5 \text{ à } 2,0 \text{ litres}$; $[\text{Al}] = 3 \text{ mg/L}$).
- 11- Ajuster le pH à 5,3 - 5,4.

A.3

- 12- Laisser vieillir la dispersion 16 heures à la température de la pièce.
- 13- Filtrer (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μm).
- 14- Centrifuger à nouveau (2h/8000 t/min).
- 15- Redisperser le culot dans l'eau ultrapure ($v = 1,5$ à $2,0$ litres).
- 16- Ajouter 1 mg Ca/L et 0,5 mg Mg/L à la dispersion de colloïdes à partir d'une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et Mg SO_4 (500 mg Ca/L et 250 mg Mg/L); ajuster le pH à 5,3 - 5,4 avec du HNO_3 10^{-1} M.
- 17- Filtrer (Nuclepore: 47 mm: 0,4 μm).
- 18- Utiliser la dispersion ainsi filtrée ou, au besoin, ajouter du fluorure et laisser vieillir la dispersion 16 h avant son utilisation.

B.1

Annexe B

- B.1 Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact, avec la résine Chelex-100, d'un échantillon d'aluminium inorganique additionné de 1 mg F⁻/L B.4
- B.2 Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact, avec la résine Chelex-100, d'un échantillon d'aluminium inorganique additionné de 10 mg F⁻/L B.5
- B.3 Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à l'échantillon naturel du ruisseau 5 (21/10/83) B.6
- B.4 Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à l'échantillon naturel du lac Tantaré (30/10/83) B.7
- B.5 Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à une eau synthétique contenant de l'acide fulvique B.8
- B.6 Variation de la concentration d'aluminium après 2 filtrations en fonction du temps de contact d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (19/07/84) avec la résine Chelex-100 B.9
- B.7 Variation de la concentration d'aluminium en fonction du temps de contact d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (09/11/84) avec la résine Chelex-100 B.10
- B.8 Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (27/10/84) pour différentes teneurs en fluorure ajoutées B.11

B.3

- B.9 Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (09/11/84) pour différentes teneurs en fluorure ajoutées B.12
- B.10 Pourcentage d'aluminium réactif à l'oxine et extrait par le MIBK de dispersions d'aluminium colloïdal synthétiques pour différentes teneurs en fluorure ajoutées B.13

Tableau B.1: Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact, avec la résine Chelex-100, d'un échantillon d'aluminium inorganique¹ additionné de 1 mg F⁻/L.

temps de contact	pH	[Al _F]
h	±σ (n=3)	μg/L ± σ(n=3)
0,3	5,60 ± 0,01	28 ± 1
0,5	5,57 ± 0,04	15 ± 3
2	5,54 ± 0,04	2 ± 0,5
3	5,59 ± 0,05	2 ± 1
69	5,56 ± 0,04	5 ± 2

¹ [Al_F] ~ 150 μg/L à (t = 0)

[Ca] ~ 1 mg/L

[Mg] ~ 0,5 mg/L

B.5

Tableau B.2: Variation de la teneur en aluminium filtrable en fonction du temps de contact, avec la résine Chelex-100, d'un échantillon d'aluminium inorganique¹ additionné de 10 mg F⁻/L.

temps de contact	pH	[Al _F]
h	±σ (n=3)	μg/L ± σ(n=3)
0,3	5,29 ± 0,04	65 ± 1
0,5	5,30 ± 0,04	55 ± 2
2	5,24 ± 0,03	24 ± 4
3	5,25 ± 0,01	21 ± 4
69	5,20 ± 0,03	20 ± 3

¹ [Al_F] ~ 150 μg/L (à t = 0)

[Ca] ~ 1 mg/L

[Mg] ~ 0,5 mg/L

Tableau B.3: Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à l'échantillon naturel du ruisseau 5¹ (21/10/83).

$[F^-]$ ajoutée	$[Al_F]$		% Al_{FNE}	pH	
	$\mu g/L \pm \sigma(n=3)$			$\pm \sigma(n=3)$	
	initial	après R ²		initial	après R ²
0	520 ± 20	240 ± 10	<u>46 ± 4</u>	4,63 ± 0,02	4,87 ± 0,03
0,10	540 ± 20	227 ± 8	<u>42 ± 3</u>	4,66 ± 0,01	4,89 ± 0,01
0,25	520 ± 30	199 ± 4	<u>38 ± 2</u>	4,71 ± 0,01	4,90 ± 0,04
0,50	510 ± 20	190 ± 10	<u>37 ± 2</u>	4,77 ± 0,01 ³	4,90 ± 0,04
1,0	540 ± 30	190 ± 10	<u>35 ± 2</u>	4,75 ± 0,01	4,79 ± 0,02

¹ [COD]: 5,2 ± 0,7 mg/L

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

³ écart à la moyenne (n=2)

B.7

Tableau B.4: Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à l'échantillon naturel du lac Tantaré¹ (30/10/83).

[F ⁻] _{ajoutée} mg/L	[Al _F]		% Al _F NE ± σ(n=3)	pH	
	μg/L ± σ(n=3)			± σ(n=3)	
	initial	après R ²		initial	après R ²
0	53 ± 2	25 ± 1	<u>47 ± 4</u>	5,79 ± 0,05	5,58 ± 0,07
0,10	53 ± 1	21 ± 1	<u>40 ± 3</u>	5,84 ± 0,01	5,31 ± 0,06
0,25	51 ± 1	17 ± 1	<u>33 ± 3</u>	5,71 ± 0,01 ³	5,37 ± 0,07
0,50	63 ± 3	16 ± 1	<u>30 ± 3</u>	5,48 ± 0,01	5,25 ± 0,03
1,0	54 ± 2	18 ± 1	<u>33 ± 2</u>	5,37 ± 0,01	5,17 ± 0,07

¹ [COD]: 3,0 ± 0,3 mg/L

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

³ écart à la moyenne (n=2)

Tableau B.5: Variation de l'aluminium filtrable non-échangé avec la résine Chelex-100 pour différents ajouts de fluorure à une eau synthétique¹ contenant de l'acide fulvique.

[F ⁻] _{ajoutée} mg/L	[Al _F]		% Al _F NE	pH	
	μg/L ± σ(n=3)		± σ(n=3)	± σ(n=3)	
	initial	après R ²		initial	après R ²
0	157 ± 6	145 ± 5	<u>92 ± 7</u>	5,07 ± 0,03	5,10 ± 0,03
0,25	152 ± 8	131 ± 7	<u>86 ± 9</u>	5,01 ± 0,04	5,03 ± 0,02
0,50	155 ± 9	129 ± 9	<u>80 ± 10</u>	5,01 ± 0,01	5,10 ± 0,01
1,0	160 ± 10	92 ± 7	<u>58 ± 8</u>	4,96 ± 0,01	4,98 ± 0,05

¹ Acide fulvique : ~ 20 mg/L; [COD]: 8,4 mg/L
 [Ca²⁺] : 1 mg/L
 [Mg²⁺] : 0,5 mg/L

² après R: après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100.

Tableau B.6: Variation de la concentration d'aluminium après 2 filtrations en fonction du temps de contact d'une dispersion d'Al colloïdal inorganique synthétique (19/07/84)¹ avec la résine Chelex-100.

<u>temps de contact</u>	<u>pH</u>	<u>[Al_{F2}]</u>	<u>% Al_FNE</u>
min	±σ (n=3)	µg/L ± σ(n=3)	± σ (n=3)
0	5,13 ± 0,01	87 ± 4 ²	
10	5,52 ± 0,08	89 ± 4	102 ± 9
20	5,38 ± 0,08	88 ± 9	100 ± 15
30	5,40 ± 0,09	82 ± 3	93 ± 8
60	5,25 ± 0,08	71 ± 5	80 ± 10
120	5,30 ± 0,03	55 ± 4	63 ± 7

¹ Expérience effectuée sans vieillissement des colloïdes.

² [Al_{F2}] = concentration en aluminium dans le filtrat après 2 filtrations successives;

[Al_F] = 168 ± 8 µg/L à t = 0; [Al_{F2}] = 87 ± 4 µg/L à t = 0.

Tableau B.7: Variation de la concentration d'aluminium après 2 filtrations en fonction du temps de contact d'une dispersion d'Al colloïdal inorganique synthétique (09/11/84))¹ avec la résine Chelex-100.

temps de contact	pH	$[Al_{F2}]$	% Al_{FNE}
min	$\pm \sigma$ (n=3)	$\mu\text{g/L}$	
0	5,38 \pm 0,01	44 \pm 5 ²	
10	5,57 \pm 0,02	33 \pm 1	70 \pm 10
20	5,38 \pm 0,06	29 \pm 1	66 \pm 8
30	5,33 \pm 0,01	32 \pm 1	70 \pm 10
60	5,33 \pm 0,06	24 \pm 1	50 \pm 10
140	5,33 \pm 0,05	15 \pm 2	34 \pm 8

Résultats exprimés comme moyenne \pm écart à la moyenne (n=2)

¹ Expérience effectuée après un vieillissement de 16 h des colloïdes.

² $[Al_{F2}]$ = concentration en aluminium après 2 filtrations successives;
 $[Al_F] = 48 \pm 4 \mu\text{g/L}$ à $t = 0$; $[Al_{F2}] = 44 \pm 5 \mu\text{g/L}$ à $t = 0$.

Tableau B.8: Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (27/10/84) pour différentes teneurs en fluorure ajoutées.

<u>[F⁻] ajoutée</u> mg/L	<u>pH</u>	<u>[Al_F]</u> μg/L	<u>[Al_{F2}]¹</u>		<u>% Al_FNE²</u> ± σ(n=3)
			initial	après R ³	
0	5,19 ± 0,02	56 ± 5	36 ± 2	22 ± 1	61 ± 6
0,10	5,22 ± 0,02	52 ± 3	38 ± 6	24 ± 3	60 ± 20
0,25	5,31 ± 0,05	48 ± 2	32 ± 3	16 ± 2	50 ± 10
0,50	5,43 ± 0,01	48 ± 4	42 ± 7	11 ± 4	30 ± 10

¹ Al_{F2} = concentration en aluminium dans le filtrat après 2 filtrations successives

² % Al_FNE = ([Al_{F2}] après R / [Al_{F2}] initial) x 100

³ après R = après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

Tableau B.9: Pourcentage d'aluminium non-échangé avec la résine Chelex-100 d'une dispersion d'aluminium colloïdal inorganique synthétique (09/11/84) pour différentes teneurs en fluorure ajoutées.

[F ⁻] ajoutée mg/L	pH	[Al _F] μg/L	[Al _{F2}] ¹ μg/L		% AF1NE ²
			initial	après R ³	
0	5,38 ± 0,01	48 ± 4	44 ± 5	30 ± 3	70 ± 10
0,10	5,30 ± 0,05	49 ± 6	38 ± 1	22 ± 2	58 ± 7
0,25	5,38 ± 0,04	45 ± 2	43 ± 2	22 ± 3	51 ± 9
0,50	5.18 ± 0,05	43 ± 5	38 ± 5	17 ± 1	44 ± 6

Résultats exprimés comme moyenne ± écart à la moyenne (n=2)

¹ [Al_{F2}] = concentration en aluminium après 2 filtrations successives

² % Al_FNE = ([Al_{F2}] après R / [Al_{F2}] initial) x 100

³ après R = après un contact de 30 minutes avec R, la résine Chelex-100

Tableau B.10: Pourcentage d'aluminium réactif à l'oxine et extrait par le MIBK de dispersion d'aluminium colloïdal synthétique pour différentes teneurs en fluorure ajoutées.

[F ⁻] ajoutée mg/L	%Al _{F2} R ¹ ± σ (n=3)	
	27/10/84	09/11/84
0	3,9 ± 0,5	7 ± 2
0,10	8 ± 3	14 ± 1
0,25	17 ± 3	11 ± 1
0,50	30 ± 15	18 ± 4

¹ %Al_{F2}R = pourcentage d'aluminium réactif à l'oxine dans le filtrat après 2 filtrations successives = $([Al_{F2}R] \text{ initial} / [Al_{F2}] \text{ initial}) \times 100$

C.1

Annexe C

Annexe CPropriétés physiques et chimiques des 2 types de Teflon

La structure chimique des 2 types de Teflon considérés ici est schématisée à la figure 3.1.4.1. Le Teflon TFE est constitué de chaînes linéaires formées par la polymérisation de tétrafluoroéthylène, alors que le Teflon FEP est un copolymère formé de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène. Dans ce dernier cas, il y a donc de courtes chaînes latérales fluorées ($-CF_3$).

Les propriétés physiques et la résistance chimique de ces 2 matériaux sont les suivantes (Nalge Company, 1983):

- a) Le Teflon TFE est rigide, opaque, blanc et résiste à des températures allant jusqu'à 260°C.
- b) Le Teflon FEP est flexible, translucide et il résiste à des températures de -270°C à +205°C.

Ces deux matériaux ont aussi une résistance chimique importante. Pour la plupart des composés chimiques connus, y compris les oxydants forts, ils résistent à une exposition constante de 30 jours à 20°C et à 50°C sans aucun dommage. Les seules exceptions connues sont:

C.3

- a) l'acide perchlorique: légers dommages après 30 jours d'exposition constante à 20°C et des dommages apparents après 7 jours d'exposition constante à 50°C;
- b) les précurseurs de fluor: légers dommages après 30 jours d'exposition constante à 50°C;
- c) les métaux alcalins en fusion.