

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

D0006/02B

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

LABORATOIRE DES BIOTECHNOLOGIES ENVIRONNEMENTALES ET DU GENIE DES PROCÉDES  
(BIOGEP)

# Thèse de Doctorat d'Etat

En Génie de l'Environnement

Présentée par

LOUNICI HAKIM

THEME

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables  
L'électrocoagulation et l'électrosorption  
Application aux eaux du Sahara Septentrional Algérien**

Dirigée par  
Pr. N. MAMERI

Etudiée par  
HAKIM LOUNICI

Soutenue publiquement, le 12 Septembre 2002 devant le jury composé

Pr. S.E. CHITOUR,  
Pr. N. MAMERI  
Pr. R. KERBACHI  
Pr. M. KERKAR  
Pr. A. EL MIDAOUI

Professeur, ENP  
Professeur, ENP  
Professeur, ENP  
Professeur, Univ. MIRA, Bejaia  
Professeur, Univ. KENITRA

Président  
Directeur de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examineur

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

LABORATOIRE DES BIOTECHNOLOGIES ENVIRONNEMENTALES ET DES GENIE DES PROCÉDES  
(BIOGEP)

# Thèse de Doctorat d'Etat

En Génie de l'Environnement  
Présentée par

LOUNICI HAKIM

THEME

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables  
L'électrocoagulation et l'électrosorption  
Application aux eaux du Sahara Septentrional Algérien

Dirigée par  
Pr. N. MAMERI

Etudiée par  
HAKIM LOUNICI

Soutenue publiquement, le 27 Septembre 2002 devant le jury composé

Pr. S.E. CHITOUR,  
Pr. N. MAMERI  
Pr. R. KERBACHI  
Pr. M. KERKAR  
Pr. A. EL MIDAOU

Professeur, ENP  
Professeur ENP  
Professeur, ENP  
Professeur, Univ. MIRA. Bejaia  
Professeur, Univ. KENITRA

Président  
Directeur de thèse  
Examineur  
Examineur  
Examineur

## Avant- Propos



Ce présent travail a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la Direction de Monsieur le Professeur N. Mameri. Il m'est agréable de lui exprimer ici le témoignage de ma profonde gratitude pour son accueil dans son laboratoire, l'attention suivie et les conseils avisés qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de cette étude. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance ainsi que ma sincère amitié .

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Chitour S.E. Directeur du Laboratoire de Valorisation des Hydrocarbures à L'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir bien voulu m'honorer de la présidence de jury.

Je tiens également à remercier :

Monsieur Kerbachi R. Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique

Monsieur Kerkar M. Professeur à l'Université Mira de Bgayet

Monsieur El Midaoui A. de l'Université de Kenitra Maroc

Qui ont accepté de m'honorer pour leur présence dans le jury.

Je veux exprimer aussi ma gratitude à tous mes camarades de Laboratoire H.Grib, D. Belhocine, M. Drouiche, N. Abdi, L. Adour, R. Yeddou, T.Sadat pour leur concours amical et leurs contact chaleureux

Que tous les enseignants du département de Génie de l'Environnement et du Génie Chimique qui ont contribué à ma formation, qu'ils trouvent mon éternelle reconnaissance.

Mes remerciements vont aux responsables de la société SASCO<sup>©</sup> d'Alger pour leur précieux concours matériel et financier, sans eux les volets II et VI n'auraient pu être menés à terme.

A tous ceux, très nombreux et qui avec beaucoup de gentillesse, ont su m'apporter ces dernières années, le témoignage de leur amitié.

# Sommaire

INTRODUCTION .....	1
<b>VOLET I : LE FLUOR</b>	
I.1 LE FLUOR ET L'ENVIRONNEMENT .....	3
I.1.1- Répartition des fluorures dans les eaux de boisson dans le monde.....	3
I.1.2- Les propriétés physico-chimiques du fluor.....	5
I.1.3 Chimie du fluor dans les eaux .....	6
I.1.4- Aspects épidémiologiques et médicaux .....	7
I.2 LES METHODES DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES.....	10
I.2.1- ELIMINATION DES FLUORURES PAR PRECIPITATION.....	11
I.2.1.1 Précipitation des fluorures par les sels de calcium. ....	12
I.2.1.2- Coagulation - floculation aux sels d'aluminium. ....	14
I.2.2 Elimination des fluorures par échange d'ions .....	14
I.2.2.1 Les résines échangeuses d'ions .....	14
I.2.2.2- Les phosphates tricalciques.....	15
I.2.3- ELIMINATION DES FLUORURÉS PAR ADSORPTION.....	16
I.2.3.1- Adsorption sur charbon actif .....	16
I.2.3.2 Adsorption sur phosphates d'aluminium .....	16
I.2.3.3-Adsorption sur la serpentinite .....	17
I.2.3.4- Adsorption sur argile, cendres, catalyseurs usités .....	18
I.2.3.5-Adsorption sur la bauxite activée .....	18
I.2.3.6 Adsorption sur alumine activée.....	18
I.2.4 ELIMINATION DES FLUORURES PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE .....	18
I.2.3.1-Par électrodialyse .....	18
I.2.3.2 - Par électrolyse.....	18
I.2.5-ELIMINATION DES FLUORURES PAR UNE TECHNIQUE A MEMBRANE	19
I.2.1.1- L'osmose inverse .....	19
I.3.ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE	20
I.4 L'ELECTROSORPTION .....	24
<b>VOLET II : ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX DE LA REGION D'EL OUED</b>	
II.1 INTRODUCTION .....	28
II.2 RÉSULTATS ET COMMENTAIRES .....	32
II.2.1 Fluor : .....	32

II.2.2 Minéralisation et dureté.....	34
II.2.3 Température et pH.....	34
II.2.4 Chlorures et sulfates.....	34
II.2.5 Sodium et potassium.....	39
II.3 CONCLUSION.....	39
 <b>VOLET III            NOUVELLE METHODE DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES : L'ELECTROCOAGULATION A ELECTRODES BIPOLAIRES</b>	
III.1 INTRODUCTION :.....	40
III.2 NOTIONS SUR LES ELECTRODES BIPOLAIRES.....	41
III.3. MATÉRIEL ET MÉTHODES .....	42
III.3.1 Méthodes d'analyses .....	42
III. 3.2 Dispositif expérimental .....	42
III.3.3 Méthodologie expérimentale .....	42
III.4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS .....	42
III.4.1 Comportement de l'électrode d'aluminium lors de la défluoruration.....	42
III.4.2 Optimisation de l'électrocoagulation du fluor en mode cuvée .....	44
III.4.3 Essais de défluoruration en mode continu à l'échelle laboratoire .....	53
III.5. CONCLUSION .....	55
NOTATIONS .....	56
 <b>VOLET IV    :    NOUVELLE TECHNIQUE POUR LA DEFLUORURATION DES EAUX L'ELECTROSORPTION</b>	
IV.1. INTRODUCTION.....	58
IV.2 ADSORPTION.....	58
IV.3. MATERIEL ET METHODES .....	60
III.4 RESULTATS & DISCUSSIONS.....	62
III.4.1 La capacité d'adsorption des fluorures par les différentes formes d'AA .....	62
IV.4.2 Optimisation du procédé d'électrosorption .....	64
IV.4.3 Défluoruration des eaux souterraines par le procédé d'électrosorption .....	73
IV.5. CONCLUSION.....	73
NOTATIONS .....	74
 <b>VOLET V :            PROCEDE DE REGENERATION D'UNE COLONNE D'ALUMINE ACTIVEE SATUREE PAR LES FLUORURES PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE.</b>	
V.1. INTRODUCTION.....	75
V.2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL.....	76

V.3. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS .....	77
V.3.1 Influence du potentiel électrochimique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.....	77
V.3.2 Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée soumis au potentiel électrochimique optimal. ....	80
V.3.3 Influence du débit volumique sur le taux de régénération .....	83
V.3.4 Etude de cycles adsorption- électrodésorption.....	84
V.4. CONCLUSION .....	86
Notation .....	87

## VOLET VI ETUDES DES PROCÉDES D'ELECTROCOAGULATION & D'ELECTROSORPTION A ECHELLE PILOTE

VI.1 ETUDE DU PROCÉDE D'ELECTROCOAGULATION .....	88
VI.1.1 Rappel des principaux résultats obtenus avec la cellule à l'échelle laboratoire ..	88
VI.1.2 ETUDE EN CELLULE PILOTE : .....	89
VI.1.2.1 Dispositif expérimental.....	89
VI.1.2.2 Influence du courant électrique et du débit de circulation.....	89
VI.2 ETUDE DU PROCÉDE D'ELECTROSORPTION .....	95
VI.2.1 Dispositif expérimental .....	95
VI.2.2 Résultats et commentaires .....	98
CONCLUSION GENERALE.....	102

### ANNEXES

## Introduction

Les effets du fluor dans la prévention et le déterminisme des affections dentaires sont bien connus. De nombreux épidémiologistes et expérimentaux ont contribué à faire connaître le rôle protecteur de cet élément (Tohyama, 1996 ; Brunelle et Carlos, 1990). De faibles doses de l'ordre de 1mg/l peuvent avoir un effet bénéfique en limitant l'apparition de la carie dentaire. L'ingestion régulière d'eau dont la teneur est supérieure à 1 mg/l semble être la principale cause de la fluorose dentaire. Si la concentration est supérieure à 4 mg/l, on observe une atteinte de scellée ou fluorose osseuse en particulier, des altérations dentaires connues sous le nom de *Mottle Enamel* chez les anglo-saxon, et de *darmous* en Afrique du nord. A un stade plus avancé, on note l'apparition d'ostéoscléroses et d'ostéophytoses pouvant entraîner une ankylose partiellement invalidante.

En Algérie, et selon une enquête menée par l'institut de Stomatologie et de Chirurgie Dentaire d'Alger en 1966, 75% de la population d'El Oued est porteuse de la maladie de darmous. Les chiffres relevés par l'Institut National de Santé Publique(1980) ne sont pas meilleurs mais révèlent l'étendue des régions touchées.

Ajouté à ce fait, la sécheresse qui sévit ces dernières décennies au Sahara rend pratiquement l'approvisionnement des agglomérations en eau potable une entreprise ardue, sinon complexe.

Différents procédés ont été utilisés pour rendre la concentration en ions fluorures conforme aux normes de l'O.M.S.<sup>1</sup>. Nous citons à titre d'exemple: la précipitation, l'adsorption sur divers adsorbants, les échanges ioniques, l'osmose inverse, l'électrodialyse

Par ailleurs, le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet, l'utilisation d'une énergie électrique dans ces procédés permet de traiter une eau sans être obligé «d'enrichir» l'eau en d'autres éléments chimiques indésirables.

Le présent travail a pour objectif l'étude et la mise en oeuvre de techniques novatrices de défluoruration des eaux potables à savoir, l'électrosorption et l'électrocoagulation.

<sup>1</sup>Organisation Mondiale de la Santé

Le premier volet du présent travail consiste à une étude bibliographique sur le fluor et son impact sur l'environnement. Nous présenterons les aspects épidémiologiques et médicaux liés à l'excès des fluorures dans l'eau de boisson, et les principales méthodes techniques pour y remédier.

Le deuxième volet concernera l'étude de la qualité des eaux de la région d'El Oued, région du Sahara septentrional qui est la plus exposée à la fluorose ou pas moins de 20 % de la population d'El Oued est atteinte par la fluorose (Aroua, 1982; Achour, 1990).

Le troisième volet traite du procédé d'électrocoagulation par électrodes bipolaires d'aluminium. Cette technique consiste dans l'apport des ions  $Al^{3+}$  par électrolyse à anode d'aluminium qui se transforment en  $Al_n(OH)_{3n}$  insolubles. Ces derniers ont la capacité d'absorber les ions fluorures et par suite se précipiter. En premier lieu l'influence de certains paramètres tels la distance inter-électrode, la concentration initiale en fluorures etc.. en seconde étape, l'optimisation sur une eau fluorurée naturellement de la région d'El Oued ont été entreprises.

Actuellement, les meilleurs résultats concernant la défluoruration des eaux potables sont ceux obtenus avec de l'alumine activée, que ce soit au niveau de l'efficacité ou bien au niveau du coût économique, toutefois le prix de revient demeure très élevé. Ainsi l'objectif du quatrième volet est justement de réduire les coûts de l'adsorption en améliorant les performances par l'adjonction d'un potentiel électrique au niveau d'une colonne remplie d'alumine activée d'où le procédé à mettre au point l'électrosorption. L'optimisation des paramètres expérimentaux sera réalisée en premier lieu sur une eau fluorurée synthétiquement. En seconde étape, une étude sera réalisée sur des eaux naturelles de la région d'El Oued aux conditions optimales déterminées.

Dans le cinquième volet, nous présenterons une nouvelle méthode de régénération des colonnes d'alumine activée: l'électrorégénération. Le suivi du comportement du lit d'alumine activée au cours de cycles électrosorption-électrodésorption sera étudié.

Le dernier volet de cette étude consistera à l'étude de l'électrocoagulation et l'électrosorption à échelle pilote sur des eaux naturellement fluorurées de la région d'El Oued.

**VOLET I:**

# LE FLUOR

I.1 LE FLUOR ET L'ENVIRONNEMENT .....	3
I.1.1 Répartition des fluorures dans les eaux de boisson dans le monde.....	3
I.1.2 Les propriétés physico-chimiques du fluor.....	5
I.1.3 Chimie du fluor dans les eaux .....	6
I.1.4 Aspects épidémiologiques et médicaux .....	7
I.2 LES METHODES DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES.....	10
I.2.1- ELIMINATION DES FLUORURES PAR PRECIPITATION.....	11
I.2.1.1 Précipitation des fluorures par les sels de calcium. ....	12
I.2.1.2 Coagulation - floculation aux sels d'aluminium.....	14
I.2.2 Elimination des fluorures par échange d'ions .....	14
I.2.2.1 Les résines échangeuses d'ions .....	14
I.2.2.2 Les phosphates tricalciques .....	15
I.2.3 ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION .....	16
I.2.3.1- Adsorption sur charbon actif.....	16
I.2.3.2 Adsorption sur phosphates d'aluminium .....	16
I.2.3.3- Adsorption sur la serpentinite.....	17
I.2.3.4- Adsorption sur argile, cendres, catalyseurs usités .....	18
I.2.3.5- Adsorption sur la bauxite activée .....	18
I.2.3.6 Adsorption sur alumine activée .....	18
I.2.4 ELIMINATION DES FLUORURES PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE .....	18
I.2.3.1 Par électrodialyse .....	18
I.2.3.2 Par électrolyse.....	18
I.2.5 ELIMINATION DES FLUORURES PAR UNE TECHNIQUE A MEMBRANE	19
I.2.1.1- L'osmose inverse.....	19
I.3.ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE	20
I.4 L'ELECTROSORPTION .....	24

## LE FLUOR

### I.1 LE FLUOR ET L'ENVIRONNEMENT

#### I.1.1- Répartition des fluorures dans les eaux de boisson dans le monde

Une région géographique peut naturellement avoir du fluor dans ses eaux de boisson. De même, on peut aussi rajouter artificiellement du fluor dans les eaux de boisson d'une région qui en est dépourvue. Dans les deux cas, il y a pour chaque eau de boisson un seuil en fluor à ne pas dépasser, au risque d'être toxique pour la consommation humaine.

À des concentrations optimales, ils rendent l'émail des dents plus résistant aux différents acides qui causent la carie dentaire et, de plus, ils participent à la reminéralisation des dents. De nombreuses études ont démontré que la fluoration de l'eau potable pouvait aider sensiblement à réduire le nombre de caries dentaires chez les enfants. En effet, la quantité de fluor dans l'eau de boisson doit être telle que non seulement la population consommatrice soit protégée contre la carie, mais encore qu'elle fasse le moins possible de fluorose dentaire qui est la première expression clinique chez l'homme de la toxicité du fluor consommé de façon chronique (**Ripa L.W.,1993 ; Clark D.C.,1993 ; Aoba 1997**). C'est cette quantité de fluor cario-protectrice et non toxique qu'on appelle «dose optimale en fluor dans l'eau de boisson» (**OMS,1970**). Cependant c'est une dose qui varie d'une région climatique à une autre. Effectivement elle n'est pas la même selon qu'on se situe en zone tempérée ou en zone tropicale chaude. Ainsi, pour l'OMS(1984), la dose optimale de fluor dans l'eau de boisson à travers le monde varie entre 0.7 et 1.2 mg/l.

Il est généralement admis que la teneur en fluorures dans l'eau de boisson à partir de laquelle apparaît l'émail tacheté, est de l'ordre de 1 mg/l pour les enfants et de 3 à 4 mg/l pour les adultes ; quant au seuil d'action sur les os, il serait de 5 mg/l (**Barbier et al., 1984**). Pour ces raisons, les teneurs limites en fluorures fixées sont les suivantes :

- ◆ OMS : 0.8 à 1.7 mg/l\*
- ◆ France :1 mg/l
- ◆ CEE : 0.7 à 1.5 mg/l\*

\* (selon la température moyenne de la région considérée)

De très nombreux pays ou des régions présentent des eaux dont les teneurs sont supérieures à 1 mg/l F<sup>-</sup> ; on peut citer, l'Afrique du Nord (Algérie, Libye, Maroc), [Guendouz,1985 ; Achour,1990] l'Afrique subsaharien (Sénégal, Soudan, Tanzanie, Kenya) [Lagaude et al.,1988, Pontié et al 1994,] .

Ce fléau existe en Amérique (USA) et aussi en Europe où les concentrations limites en fluor des eaux enregistrées dans quelques pays sont de 7 mg/l (France), 22 mg/l (Italie et Portugal), (28mg/l) (Tchécoslovaquie) [Dernancourt, 1980]. Tandis qu'en Asie, les nombreux gisements d'apatites riches en fluor se trouvent surtout en Afghanistan, en Irak, en Jordanie, en Australie en Chine et en Inde (Bilinski *et al.*, 1985 ; Awad *et al.*,1985 ; Barbier *et al.*, 1984; Chaudra *et al.*, 1980)

En Algérie, d'une manière générale, les eaux du Sahara septentrional sont caractérisées par des teneurs en fluorures très élevées et une minéralisation excessive. Les plus importantes sources en eau du Sahara septentrional et plus particulièrement de la zone orientale sont constituées par la nappe phréatique et la nappe albiennne [Geundouz,1985]. Ces nappes représentent une ressource considérable d'eau potable [Achour, 1990] et servent d'irrigation dans de nombreuses Oasis du Sud Algérien. Le taux du fluor dans ces nappes est donné sur le tableau I.1.

**Tableau I.1: Le taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [Achour, 1990].**

Villes	Nappe Phréatique Taux du fluor, en mg/l	Nappe albiennne Taux du fluor, en mg/l
Ouargla	1.00 - 2.20	1.00 - 2.15
El Oued	1.90- 4.55	1.00-2.15
Biskra	1.75-2.10	1.95-2.20
Ghardaia	0.2-1.30	1.10-1.25

L'origine du fluor des eaux septentrionales peut être expliquée par divers phénomènes tels que:

- La dissolution des roches détritiques (sable, argile, grès), ce qui est le cas des nappes des sables.
- La précipitation des substances naturelles présentes dans les sols.
- Et les échanges anioniques rencontrés dans les intercalaires argileuses [Guendouz,1985].

Au Sénégal, les eaux souterraines situées dans les principaux aquifères du bassin, constituent la seule possibilité d'approvisionnement de la population en eau potable [Dieyé *et al.*,1995 ; Ndao *et al.*,1992 ; Pontié *et al.*,1996]. Ces eaux proviennent de nappes semi-profondes (Eocène, Paléogène) ou profondes (Masstrichtien) [Dieyé *et al.*,1998] alimentant, soit des agglomérations de moyenne importance, soit de petits villages situés dans la zone comprise entre 15°30 et 17° de longitude et s'étendant entre les fleuves de Sénégal et Saloum (Bambey, Diourbel, Fatick, Fao, etc..) Le taux du fluor dans ces régions sénégalaises est donné dans le tableau I.2.

Savinelli & Black (1958) ont rapporté qu'en Etats Unis, plus de 600 prises d'eau potable desservant une population de 1.500.000 d'habitants ont une concentration en ions fluorures dépassant 1.5 mg/l.

Et ces dernières années, l'aire de l'endémie de la fluorosé s'est étendue pour toucher des régions jusque là épargnées ; en Nouvelle Zélande (Colquhoun,1997; en Suisse (Dequeker *et al.*,1993 ; en Australie (Herod, 1991), en Moldavie (Vedina *et*

al.,1998) en Pologne (Lee,1995) en Arabie Saoudite (Rugg-Gunn *et al.*,1997) et aussi au Canada, au Japon et au Etats unis et ceci à cause de l'excès de la fluoration des eaux de boisson et la consommation des produits fluorés (Environment Canada and Health Canada,1993; Mansfield,1998 ; Osato *et al.*, 1998]

**Tableau I.2 : Les teneurs en fluor rencontrées dans les régions sénégalaises [Dieyé,1995]**

Ville	Taux du fluor en mg/l
Bambey	2.7
Diourbel	3.6
Fao	3.8-6.1
Fatick	7.6
Fayelar	3.6
Guin guinéo	3.6
Gossas	8.5
Kaolack	2.7-2.9
Nguiéniéne	6.2-7.4

En somme, le problème dû à la présence excessive des fluorures dans les eaux potables se pose dans différentes régions de notre globe. En effet, des centaines de milliers d'habitants vivent en danger permanent car ces derniers sont affrontés quotidiennement aux origines de la fluorose. Parmi les principaux facteurs de la fluorose, on distingue :

- ◆ Les eaux souterraines comportant des teneurs en fluor supérieures aux normes admissibles alors qu'elles représentent les seuls moyens d'approvisionnement en eau potable [Guendouz, 1985].
- ◆ Les eaux de surfaces, qui généralement n'excèdent pas 0.3 mg/l de fluorures, sont polluées par d'autres sources, lorsque celles-ci se trouvent proches de rochers volcaniques contenant une concentration en fluorures extrêmement élevée (supérieure à 1.000 mg/l) [National Research Council (USA),1993, Agrawal *et al.*,1997].
  - La pollution par les poussières fluorurées près des zones de gisements.
  - L'inhalation des fumées fluorurées.

A ces facteurs viennent s'ajouter le taux élevé des fluorures dans l'alimentation des habitants telle que : les dattes, les fruits, les légumes et le thé.

### 1.1.2 Les propriétés physico-chimiques du fluor

A l'état libre, le fluor est un gaz diatomique de couleur jaune pâle. On ne le trouve jamais sous cette forme dans la nature, car il est chimiquement très réactif et se combine avec tous les autres éléments.

Son inhalation, très nocive, et la brutalité avec laquelle il réagit avec les composés organiques et certains dérivés minéraux en font un produit dangereux que l'on fabrique le plus souvent sur les lieux d'utilisation. La grande réactivité de cet élément est dans une partie attribuable à la faiblesse de la liaison F-F dans la molécule de fluor, il n'est donc jamais rencontré à l'état libre ou gazeux  $F_2$ , exception dans les processus industriels, ainsi il se trouve aussi à l'état de traces dans notre environnement. Les recherches sur les dérivés

du fluor, et notamment les composés organofluorés, sont cependant très activement poursuivies, car ces dérivés ont souvent une extraordinaire stabilité thermique et chimique.

Les fluorures comprennent le fluorure d'hydrogène, le fluorure de calcium, le fluorure de sodium et l'hexachlorure de soufre. Certains fluorures sont présents naturellement dans la roche et dans le sol et ils sont rejetés dans l'environnement sous l'effet de l'érosion et de l'activité volcanique. De plus, des milliers de tonnes d'origine anthropique sont rejetées dans l'environnement chaque année par la production d'engrais phosphatés, par les alumineries et les usines de produits chimiques. Cette quantité ne comprend pas le fluorure qui est ajouté à l'eau potable.

On retrouve des fluorures dans l'atmosphère, l'eau et le sol. De la même façon, toute la végétation, et pratiquement tous les aliments contiennent au moins une trace de fluorures. Les aliments qui en contiennent les plus fortes concentration sont les poissons, les crustacés, les viandes et le thé.

A l'état naturel, on rencontre le fluor sous forme de fluorine  $\text{CaF}_2$ , de la cryolite  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , et de fluoro-apatite 3 ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}_2)_3$ ). Ces minéraux sont quasi insolubles dans les eaux de surface, la concentration d'ions fluorures est en générale faible (0.3 mg/l). Cependant, ces ions peuvent exister lorsque les conditions de solubilité les favorisent. Il est à noter que le fluor sous toutes ses formes vient au 13<sup>e</sup> rang des éléments les plus abondants [Chan *et al.*, 1990 ; Chaudra *et al.*, 1980].

Dean (1942) a déterminé une formule généralisée donnant la concentration maximale des fluorures en fonction de la température. Elle est de la forme :

$$[\text{F}^-]_{\text{opt}} = \frac{0.34}{(-0.038 + 0.062 T)} \quad \text{ppm} \quad (1.1)$$

Avec T : température maximale annuelle (°F)

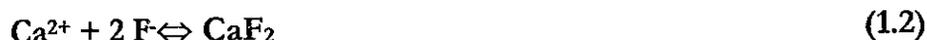
**Tableau I.3 Données de solubilité [OMS, 1984]**

$\text{CaF}_2$ :	$2.0 \times 10^{-4}$ moles/l
$\text{MgF}_2$ :	$1.2 \times 10^{-3}$ moles/l
Fluoro-apatite 3 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}_2)_3$ :	$1.0 \times 10^{-5}$ moles/l

### I.1.3. Chimie du fluor dans les eaux

Les eaux souterraines se chargent en fluor après lessivage de roches phosphatées, probablement par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité est augmentée avec la températures élevées (>35°C) des nappes ci-dessus considérées.

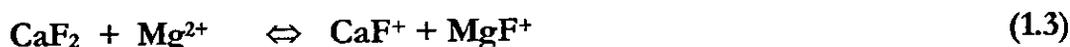
Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre de formation de la Fluorine (CaF<sub>2</sub>) :



La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite (CaCO<sub>3</sub>), gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) ainsi que la formation de complexes calciques (CaSO<sub>4</sub>, CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CaCO<sub>3</sub>) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

D'après **Sigg et al.**, (1987), les eaux ayant une concentration en ions sodium supérieure au rapport de la racine carrée de la concentration en ions Ca<sup>2+</sup> sur trente, peuvent renfermer plus de 1 mg/l d'ions fluorures.

Dans le cas des eaux du littoral, les rejets d'acides fluorhydriques sont rapidement nocifs pour le milieu marin environnant, le pouvoir tampon de l'eau de mer n'étant pas illimité. Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésiques (MgF<sup>+</sup>). Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement selon l'équilibre suivant :



Dans l'eau de mer, la solubilité totale en ions fluorure (MgF<sup>+</sup>, CaF<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>) est de l'ordre de 3,8. 10<sup>-3</sup> mol/l (70 mg/l en ions F<sup>-</sup>).

Cette concentration en ions fluorure solubles peut rester constante dans un large domaine de pH. Le risque de contamination par la chaîne trophique est alors plus important que par la voie aqueuse directe (absorption cumulative par les animaux marins).

#### I.1.4.- Aspects épidémiologiques et médicaux

Les dérivés du fluor présents dans la nature, les effluents et les boues industrielles contenant du fluosilicate de sodium et de potassium, de l'acide fluorhydrique et de l'acide fluosilicique utilisés dans un certain nombre d'industries, peuvent entraîner une pollution de l'air, de l'eau, du sol, des plantes ainsi que l'organisme humain au voisinage des usines d'aluminium, des usines d'engrais, des briqueteries et des usines de céramiques.

La question des effets du fluor sur la santé a fait l'objet d'une vaste revue d'ensemble de l'Organisation Mondiale de la Santé, **OMS** (1984). Le fluor s'accumule plus facilement dans les organismes jeunes que chez les adultes. Il a été signalé que, dans une région où l'industrie provoquait de la pollution par les fluorures, les enfants présentaient une diminution du taux d'hémoglobines et un accroissement des érythrocytes ; dans certains cas, la teneur en fluor des dents, des ongles, des cheveux, des hormones sexuelles et des urines était élevée [**Chlebna**,1993 ; **Awad et al.**,1991 ; **Itai et al.**,1998 ; **Nocen et al.**, 1998] et même les cerveaux d'embryons (**Du et al.**,1991 ; **Spittle et al.**,1998 ; **Vamer**,1998).

A petites doses, le fluor (0.7 mg/l dans l'eau de boisson) favorise *la santé dentaire* : la fréquence des caries et le nombre de cavités diminuent et la dégénérescence est plus lente. [**Alhava et al.**,1980 ; **Cauley et al.**,1991 ; **US Public Health Service**, 1991]

Au contraire, une eau dont la concentration d'ions fluorures est supérieure à 1.5 mg/l favorise la *fluorose dentaire*, elle apparaît souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire provoquant des tâches jaunes ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres (Figures I.1a et I.1b). Ce phénomène est connu sous le nom de "*Darmous*" dans le Sud d'Algérie ou "*émail tâché*" et "*Emottel Enamel*" [Aroua,1981 ; Fejerskov,1990 ; Whitford,1997 ] dans les pays anglo-saxons. Une concentration supérieure à 5mg/l, peut provoquer la perte de ces dernières et au bout d'un certain nombre d'années elle provoque la *fluorose osseuse* caractérisée par une hypercalcification des os [Krishnamashari,1986; Kanis,1993; Teotia,1994] (voir figure1.2).

Chez les humains, l'ingestion de doses critiques de fluorures peut entraîner nausées, vomissement, douleurs abdominales, diarrhée, fatigue, somnolence, coma, convulsions, arrêt cardiaque et mort [Colquhoun,1985 ; OMS,1984 , Clavillier et al.,1996 ; Withford,1990 ; Ismail.,1994]

L'exposition prolongée à une concentration en ions fluorure supérieure à dix fois la norme admise représente un danger important d'intoxication. Lors de l'ingestion d'ions fluorures, on observe, dans l'ordre, l'apparition de taches sur les dents en voie de formation, des altérations des tissus osseux (ostéopétrose, ostéoporose) et diverses altérations organiques [Levy et al.,1995 ; Liang et al.,1997]

Les atteintes osseuses sont observées pour des concentrations en ions fluorures dépassant 4 mg/l [Krishnamachari,1986 ; Kleerekoper,1996]. Elles signifient une intoxication prolongée (10 à 20 ans d'exposition) et se manifestent par des atteintes endotéales et périostées, des formations para-articulaires (filaments tendus, capsules) limitant le jeu articulaire. Dans les os qui contiennent 96 % de la charge de l'organisme, le fluor entraîne un accroissement de la taille des cristaux d'apatite et diminue leur solubilité [Yiamouyiannis,1993, Whitford,1997]. Ceci explique les manifestations d'ostéopathie susceptibles d'être observées au niveau du squelette après une exposition prolongée et intense de l'ordre de 10 à 40 mg/j.

La substitution progressive et continue de l'ion hydroxyde par l'ion fluorure contribue à la formation de fluoro-apatite de structure cristallisée en remplacement de la structure amorphe stable de l'hydroxy-apatite. Cette modification de la composante minérale de l'os va lui conférer une plus grande dureté et une condensation radiographique accrue. Une récente étude épidémiologique [Yam et al.,1995] a permis de mettre en évidence un foyer d'intoxication grave à Niakhar, dans la région de Fatick située au sud-est de Dakar, où l'ensemble des atteintes connues a été observé : taches sur les dents et déformations osseuses.

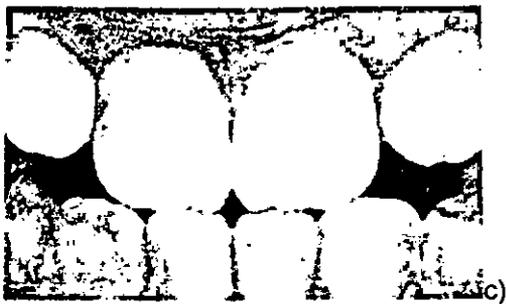
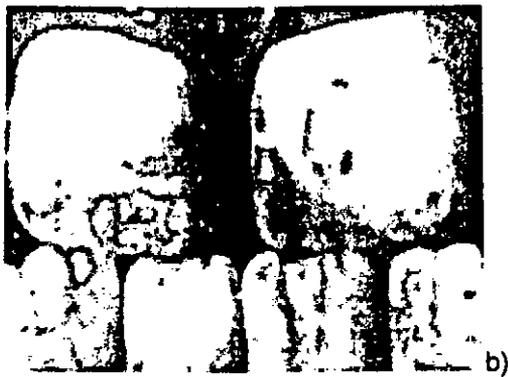
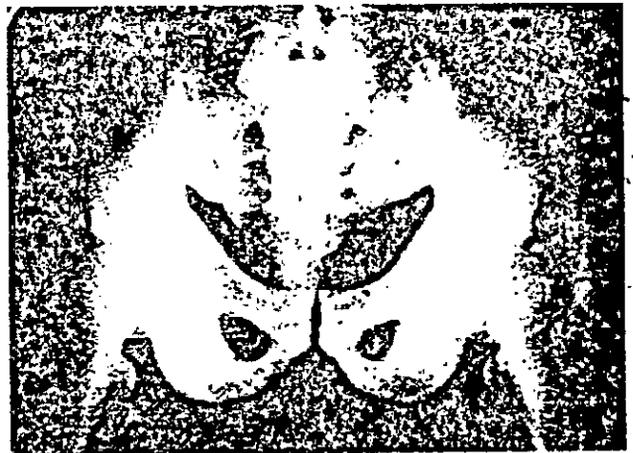


Figure I.1 Photographies représentant des sujets atteints de fluorose (sujets a,b,c,d,e) suite à la « fluoration des eaux de boissons » et une chinoise atteinte de fluorose à un stade avancé qui est Postéoslérose ( Photographies, (source <http://www.cadvision.com>)



a)



c)



b)



d)

Figure 1.2 : Radiographies représentant deux cas d'individus atteints d'ostéfluorose  
 a) Sujet A Mâle ; âge 63 ans, avant la thérapie de défluoruration, pathologie Ostéfluorose, stade II).  
 b) Même sujet 12 ans plus tard, état ; retour à la normale devenant normal  
 c) Sujet B, Mâle, 64 Ans avant la thérapie de défluoruration, à noter que le pelvis est au Stade II d'ostéofluorose sclérotique), d) même sujet, 12 ans après la post défluoruration,  
 Source (Riordan P.J.,1996)

Notons que les composés fluorurés transportés par l'atmosphère ou l'air sous formes de poussières provoquent des dommages sur la végétation et la mort des animaux (Watanabe *et al.*,1998 ;Yamada *et al.*,1998)

## L.2 LES METHODES DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES

Bien que de nombreux pays aient des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes, les procédés d'élimination des fluorures dans les eaux de boisson n'ont connu jusqu'à ce jour que très peu de réalisation industrielle. Ces dernières sont toutes situées toutes aux USA et Afrique du sud et les expérimentations effectuées en France, en Afrique (au Sénégal) et en Inde ont été menées principalement sur des eaux artificiellement chargées en fluorures à l'échelle laboratoire ou en station pilote.

Les techniques d'élimination du fluor dans les eaux destinées à l'alimentation humaine sont assez nombreuses, mais à la fois mal connues et peu appliquées en raison de leurs coûts d'exploitation élevés. Actuellement, on compte un nombre important de méthodes d'élimination des fluorures. On peut les classer en trois grandes familles :

- Les réactions de précipitation (sels d'aluminium, gel de silice, aluminat de sodium, silicate de sodium, les sels ferriques, ...)
- L'utilisation des résines échangeuses d'ions ou de matériaux sur lesquels il y a adsorption des fluorures (phosphate tricalcique, alumine activée, charbon actif) ; .
- Les techniques à membranes (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration..)

De nombreux auteurs ont essayé divers produits pour l'élimination des fluorures sur des lits de contact. Une série d'adsorbants et d'échangeurs d'ions ont été utilisés. Citons entre autres les os, le charbon actif sous forme granulaire et en poudre, la sciure de bois calcinée, l'enveloppe de riz calcinée, la noix de coco carbonisée, l'oxyde d'aluminium de qualité chromatographique, l'hydroxyde d'aluminium chauffé à 140 °C, les apatites, les hydroxyapatites et les résines échangeuses naturelles et synthétiques. De toutes ces méthodes, le procédé à l'alumine activée apparaît être le plus efficace. En effet, l'alumine activée a une grande affinité pour les ions fluorures, non friable, douée de caractères physico-chimiques des adsorbants, stable vis-à-vis des anions chlorures et sulfates. De même, elle présente une capacité d'échange relativement élevée.

## 1.2.1- ELIMINATION DES FLUORURES PAR PRECIPITATION

La formation de composés insolubles à partir des éléments indésirables, par action des réactifs appropriés, est très utilisée en traitement d'eau. Elle est ainsi l'une des méthodes courantes d'élimination du calcium et du magnésium mais aussi du fer et du manganèse.

Ces procédés sont souvent difficiles à mettre en œuvre, ils sont généralement discontinus et nécessitent une décantation après la coagulation floculation. Ce sont essentiellement des considérations de cinétique de précipitation qui vont conduire à l'agencement des appareillages utilisés pour ce type de traitement. Les différentes étapes cinétiques étant :

- ◆ Une période de germination
- ◆ Une période de précipitation proprement dite
- ◆ La séparation des précipités formés

Les installations de traitement devront être conçues pour augmenter ces trois vitesses et réaliser le maximum d'opérations dans le même appareil.

### 1.2.1.1 Précipitation des fluorures par les sels de calcium.

Les sels de calcium comme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ;  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaSO}_4$  sont les plus utilisés pour précipiter les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  (fluorure) dans l'eau. Les réactions mises en jeu sont les suivantes : (Desjardins, 1988)



La décarbonation à la chaux ne peut être utilisée comme procédé de défluoruration que si l'eau à une teneur suffisante en magnésium car c'est la magnésie qui adsorbe le mieux le

fluor. Dans le cas contraire, il faut enrichir fortement l'eau en magnésium par distribution de sulfate de magnésium ou par utilisation de sulfate de magnésium ou de chaux dolomitique (**Dégremont, 1984**).

La méthode d'adoucissement à la chaux  $\text{Ca(OH)}_2$  accompagnée de la précipitation de magnésie  $\text{Mg(OH)}_2$  a été découverte en 1934 [Boruff]. Plus tard, Scott *et al.* donneront une formule empirique reliant la quantité de fluor résiduel au magnésium précipité sous forme de magnésie. Cette dernière a été vérifiée par la suite par Scott *et al.* (1937) en établissant la formule empirique suivante :

$$[\text{F}^-] = [\text{F}^-]_0 (1 - 0.07 \sqrt{M_{\text{Mg}}}) \quad (1.7)$$

avec:

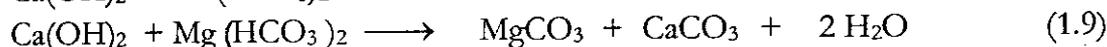
$[\text{F}^-]$  Concentration en ions fluorures, en mg/l.

$[\text{F}^-]_0$  Concentration initiale en ions fluorures, en mg/l.

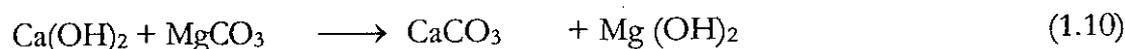
$M_{\text{Mg}}$  Quantité de Magnésium précipitée, en mg/l.

Cette relation a été vérifiée par **Finkbeiner (1938)** : il a trouvé une bonne corrélation avec les essais procédés avec une installation industrielle à Bloodmale (Ohio, USA) où la teneur en fluorures est réduite de 2.2 à 1.2 mg/l sans conditionnement supplémentaire de magnésium. Par contre **Mazounie *et al.*, (1984)** a introduit une limite de validation de cette relation, elle est vérifiée à condition que la quantité de magnésium disponible dans l'eau brute est de 200 mg/l, au-delà de cette valeur, on observe une remontée du fluor résiduel dans l'eau traitée. Ceci est du fait que la magnésie se présente sous forme de flocons très légers. Si cette substance est en très faible pourcentage, elle s'occlut dans le précipité qui lui a tendance à former des agglomérats de cristaux très durs et très volumineux, décantant à très forte vitesse.

Les réactions accompagnant l'adoucissement sont les suivantes :



Le carbonate de magnésium relativement soluble (de l'ordre de 70 mg/l) (**Dieyé *et al.*, 1994**) conduit à la réaction suivante lorsqu'un excès de chaux a lieu :



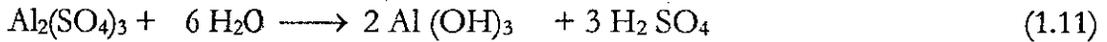
En raison des fortes quantités de réactifs en jeu (dopage éventuel par un sel de magnésium, chaux éventuellement carbonate de sodium pour l'élimination de la dureté permanente ; ce procédé n'est envisageable que pour des eaux fortement magnésiennes et faiblement chargées en fluorures.

#### 1.2.1.2- Coagulation - floculation aux sels d'aluminium.

Un certain nombre d'auteurs **Boruff (1934)**, **Kempf *et al.* (1936)**, **Scott (1937)**, **Culp (1958)** ont mis en évidence la possibilité d'éliminer les fluorures par coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium.

Le sulfate d'alumine était l'un des premiers sels d'aluminium utilisé pour l'élimination des fluorures des eaux de boissons (**Maier, 1965 ; Desjardins, 1988**).

L'action coagulante du sulfate d'aluminium résulte de l'hydrolyse suivi de sa dissolution (Degrement,1989 ; Dieyé *et al.*, 1994):



En présence des fluorures, il y a co-précipitation de l'hydroxyde d'aluminium insoluble et des fluorures qui se traduit par la formation des oxyfluorures AlOF ou plus probablement  $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}\text{F}_3$ . Le sulfate d'aluminium le plus utilisé est  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$  technique, sous forme de poudre de granulométrie de 2.5 à 25 mm; et d'une solubilité à 30°C de 728 g/l.

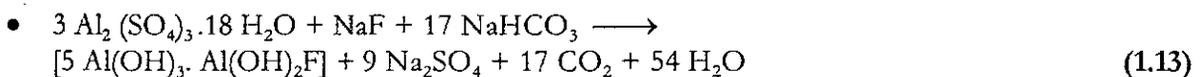
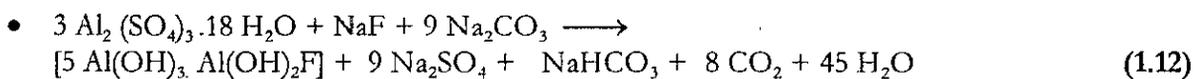
Le pH joue un rôle très important dans les phénomènes de coagulation-floculation. Il est nécessaire de se placer dans la zone de pH correspondant au minimum de solubilité des ions métalliques du sel utilisé. Pour les sels d'aluminium c'est pour un pH compris entre 6 et 7 que le minimum d'ions  $\text{Al}^{3+}$  reste en solution. (Ndao,1992 ; Mazounie, 1984 ; Diéyé,1994).

Les études procédées par Boruff (1934), Lagaude *et al.*, (1988), Culp *et al.*,(1958), Mazounie et Mouchet (1984) ; Ndao *et al.*,(1992) ont tous conclu que cette méthode nécessite des doses très élevées en sulfate d'alumine pour des teneurs en fluor faibles, ce qui la rend très onéreuse. A titre d'aperçu, Nous reproduisons le tableau (I.4) donné par Mazounie et Mouchet (1984) ou ils reportent les doses de sulfate d'alumine nécessaires pour l'obtention d'un résiduel en fluorures de 1 mg/l à pH =6.7 à différentes concentrations initiales en fluorures dans l'eau brute

**Tableau I.4 :** Les doses de sulfates d'alumine en fonction de la concentration initiale en fluorure(Mazounie et Mouchet ,1984)

Teneur initiale en F, en mg/l	1.5	2	3	4	5
Dose en $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$ , en g.	35	100	285	500	700

Cette dernière technique a été améliorée en méthode dite de Nalgonda (Nawlakhé,1993) en Inde. Elle implique l'addition aux sels d'aluminium de la chaux et une poudre décolorante. La technique comporte un mélange rapide suivi d'une floculation, d'une sédimentation et enfin d'une filtration. Il est noter qu'outre le sulfate d'aluminium, on peut utiliser le chlorure d'aluminium ou la combinaison des deux. Cette méthode est appelée : la technique de défluoruration de Nalgonda. Le mécanisme issu de la technique de Nalgonda est très complexe, Nawlakhe (1993) l'a réduit à une combinaison de complexation et précipitation des hydroxyaluminopolymériques avec les fluorures suivis d'une adsorption sur les ces floccs formés, selon la réaction ci-après :



La technique de Nalgonda est efficace lorsque l'eau traitée présente une concentration en fluorures au-dessus de 20 mg/l, des matières dissoutes au-dessus de 20 mg/l, et une dureté au-dessus de 250 mg CaCO<sub>3</sub> /l (*Dahi et al.*, 1996).

## I.2.2 Elimination des fluorures par échange d'ions

Les échangeurs d'ions les plus couramment utilisés sont les phosphates tricalciques et les résines se trouvant à l'état naturel ou synthétique. Ils servent à traiter les eaux *faiblement* chargées en fluorure [*Diéyé*, 1992].

### I.2.2.1 Les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une affinité pour l'ion fluorure. Les résines actuelles sont malheureusement souvent peu spécifiques ; on fixera mieux les ions monovalents OH<sup>-</sup> et les ions divalents SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> que les ions F<sup>-</sup>. Le tableau I.5 présente le rapport des solutions de différents anions par rapport à la solubilité de l'hydroxyde pour deux types courants de résines anioniques. Les résines échangeuses de cations imprégnés dans une solution d'alun peuvent agir comme des agents défluorurants (*Chikuma et al.*, 1987).

Tableau I.5 Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes (*Chikuma et al.*, 1987).

Anions	Type 1 (-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Type 2 (-CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup> )
OH <sup>-</sup>	1	- 1
I <sup>-</sup>	175	17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	8
Cl <sup>-</sup>	22	2,3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6	1,2
F <sup>-</sup>	1	0,3

**Bhakuni** (1970) a étudié et comparé les différentes résines anioniques suivant leurs capacités d'élimination des fluorures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.6. Parmi les résines cationiques, il a étudié et comparé plusieurs résines suivant leurs capacités d'élimination des fluorures.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.6

Tableau I.6 : Elimination du fluor sur résine échangeuses d'anions (*Maier*, 1947)

Résine	Forme	Capacité Calculée mg F-/l	Test de fluor dans l'eau , mg/l
Tulsion A-27	Hydroxyde	32	2.8
Deacodite FF-1P	Hydroxyde	130	2.8
Lewawit MIH-59	Hydroxyde	96	2.8
Amberlite IRA-400	Hydroxyde	232	2.8

Les échangeurs d'ions anionique et cationique peuvent être utilisés ensemble pour l'élimination des fluorures. **Benson et al.**, en 1940 ont découvert deux étapes d'échanges. Au cours de la première étape, une résine cationique H<sub>2</sub>Z élimine les ions sodium, selon la réaction :

Tableau 17 Elimination de fluor sur résine échangeuses de cations (Zabbon et al., 1968)

Résine	Capacité calculée Mg F-/l	Test de fluor dans l'eau , mg/l
Carbion	320	4.3
Wasore sin-14	262	4.3
Résine polystyrène	420	4.3
Charbon carbonisé sulfonaté	370	4.3



La seconde étape, une résine anionique  $\text{R}_3\text{N}$  élimine les fluorures, selon la réaction :



Dernièrement, des équipes essentiellement japonaises (Kanesato et al., 1989, Imai et al., 1987) se sont intéressés à l'élaboration des résines de polymères imprégnées d'hydroxydes de métaux ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Zn}, \text{Zr}$ ) ayant une bonne sélectivité pour les fluorures. Les résultats obtenus durant les premiers cycles étaient prometteurs, mais les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations.

De plus, les problèmes de coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé

### I.2.2.2- Les phosphates tricalciques

Il a été remarqué depuis longtemps, l'affinité du fluor pour les composés phosphatés (Maier 1965, Mazounie et Mouchet, 1984). En effet, il existe des teneurs notables en fluor dans les phosphates naturels comme les apatites, les hydroxyapatites ainsi que dans les os. L'utilisation de l'apatite de formule  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaCO}_3$  ou de l'hydroxyapatite de formule  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans lesquelles l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  sera substitué par deux ions fluorures, aboutiront à la formule du fluoroapatite:  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$  qui est un composé insoluble dans l'eau.

Les os calcinés ont aussi été utilisés et ce en tant que filtre. Ces filtres ont été mis en œuvre en Thaïlande pour défluorurer les eaux de consommation à l'échelle familiale (Diéy et al (1994) avec simplement un support en PVC sous forme de colonne (voir figure I.3) (Diéy, 1994)

Judson et al., (1965) ; Maier, 1965, Dégremont (1989) rapportent que les phosphates tricalciques synthétiques sont préparés à partir d'un mélange soigneusement contrôlé d'acide phosphorique et de chaux. Ils peuvent être employés soit sous forme de poudre en décantation-filtration, soit sous forme granulaire en filtration. Les essais de

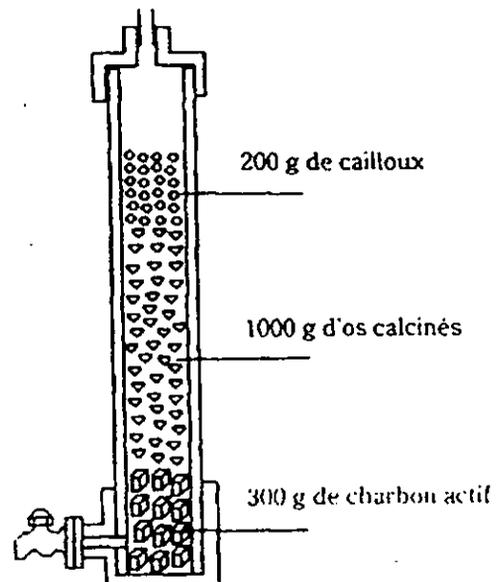


Figure I.3 : Colonne de défluoruration sur os du bétail ( Rapporté par Diéy et al., (1994)

Mazounie et Mouchet (1984) ont montré que l'utilisation du phosphate tricalcique en poudre nécessite de fortes doses (250 mg pour éliminer 1 mg de fluorures) et qu'il est préférable d'utiliser la forme granulaire.

### I.2.3- ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION

#### I.2.3.1- Adsorption sur charbon actif

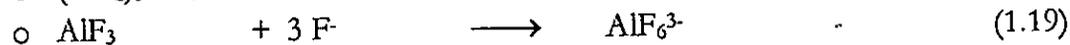
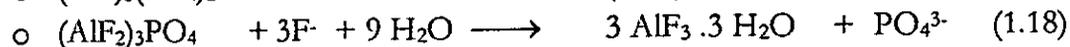
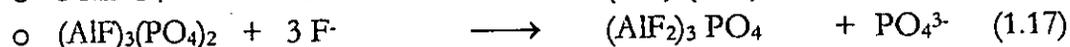
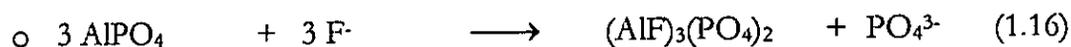
De nombreux matériaux (coques de fruit; noix de coco; enveloppe du riz; ...) utilisés pour la fabrication du charbon actif ont été testés pour l'élimination des fluorures des eaux potables.

Hariharan (1969) et Srinivason (1989) ont utilisé du charbon actif issu de l'enveloppe du riz, imprégné dans l'alun par infiltration dans une solution alcaline. Ce charbon préparé a une capacité d'élimination d'environ 320 mg F-/Kg et Nawlakhé *et al.* (1993), signalent que l'efficacité maximale d'élimination se situe à pH 7 et la régénération est réalisée avec une solution de 2% d'alun durant 12-14 heures.

D'après Mc Kee *et al.*, (1934) Mazounie *et al.*, (1984)], l'adsorption sur charbon actif suivie d'une régénération à la soude et au gaz carbonique ne peut s'appliquer qu'à condition de travailler en milieu très acide (pH=3). La nécessité d'une recarbonation et la durée excessive de la période de régénération rend la méthode inapplicable [Culp *et al.*, 1958 et Mazounie *et al.*, 1984).

#### I.2.3.2 Adsorption sur phosphates d'aluminium

Quoique l'isotherme d'adsorption des phosphates d'aluminium correspond à l'isotherme de Freundlich c'est la théorie d'échange d'ions qui a permis d'expliquer le mécanisme de défluoruration (Mazounie et Mouchet, 1984). La première étape consiste à un échange d'ions sur la surface formant une couche monomoléculaire, suivie de la formation d'une seconde couche monomoléculaire. La troisième étape consiste à la formation du composé  $AlF_3$  en solution aqueuse. La quatrième étape consiste à la formation d'un complexe soluble  $AlF_6^{3-}$

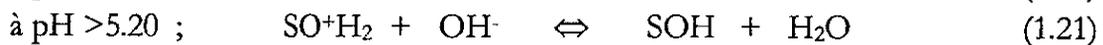
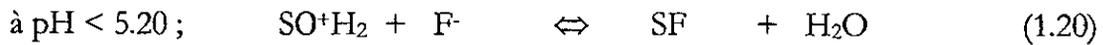


Seules les deux premières étapes permettent de réduire la concentration des fluorures. La capacité de défluoruration est de 156 mg F-/g d'adsorbant La régénération est effectuée de préférence, par un acide, le lavage par une solution de 1 mole/l d'acide chlorhydrique qui élimine les composés  $(AlF)_3(PO_4)_2$  et  $(AlF_2)_3 PO_4$  adsorbés sur la surface (Zhang *et al.*, 1992).

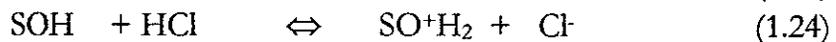
### 1.2.3.3- Adsorption sur la serpentinite

La serpentinite est une matière minérale qui comporte une classe de minéraux telle que: chrysolite, lizardite, antigorite ou leur mélange. La serpentinite destinée à la défluoruration doit subir un traitement chimique avant son utilisation. Ce traitement selon **Weerasoor et al.,1989)** consiste à une acidification à l'aide d'une solution chlorhydrique concentrée: et hydratation après lavage dans de l'eau distillée, ensuite séchée et son pH sera ajusté à 3 à l'aide d'une base diluée

L'élimination des fluorures obéit à l'isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale obtenue à pH 5.2 . Le modèle décrivant l'adsorption est le suivant:



La régénération est réalisée par une solution de soude caustique à 10 % à 60 °C pendant 5-12 heures. Les réactions suivantes s'établissent:



**Weerassor et al., (1989)** ont pu réduire par le biais de la serpentinite la teneur en ions fluorures des eaux potables de 10 mg/l à moins de 1 mg/l.

### 1.2.3.4- Adsorption sur argile, cendres, catalyseurs usités

Divers types d'argiles ont été utilisés pour la défluoruration des eaux potables (**Jinadra et al., 1987 ; G. Moses et al. 1996**). Des échantillons d'argile provenant de la région kaolinite à Pussellawa dans le Highlands de Sri Lanka, ont été testés dans un système d'adsorption en batch. La capacité maximale d'élimination se situe à pH 5.6 où un phénomène d'échange entre les ions OH<sup>-</sup> du Kaolinite et les ions fluorures est établi de façon stœchiométrique. Ce résultat a été confirmé par **Vickman & Bray (1941)**. Les isothermes d'adsorption sur l'argile obéissent aux types de Langmuir et Freundlich dans un domaine de concentrations allant de 5 à 25 mg/l. La régénération est réalisée par une solution de soude caustique à 1 % (**Chaturvedi et al.,1988**)

Des essais sur des de l'argile à potier cuite, briques cuites, ont été menés par l'équipe de **G. Moses (1996)** mais toutefois, ils n'ont pu obtenir que des fuites ioniques de l'ordre de 1.5 mg/l à partir des eaux fluorurées de teneur 5-20 mg/l, nonobstant le temps de contact requis de 30 heures qui rend le procédé inapplicable industriellement.

**Chatuverdi et al., (1989)** et **Padmasiri et al.,(1995)** ont utilisé les cendres comme matériau d'adsorption, les résultats obtenus, des réductions notables de la teneur en ions fluorures sont obtenues mais elles ne permettent l'exploitation industrielle.

**Lai et Liu (1996)** ont eu l'idée d'utiliser les catalyseurs usités issus généralement de l'industrie pétrolière grande consommatrice de catalyseurs (pour les opérations de reforming, Hydroprocess, désulfuration..). Les investigations menées ont conclu à l'efficacité de l'utilisation de cet adsorbant comme matériau de défluoruration. Cependant les capacités obtenues sont moindres que celle de l'Alumine Activée, en fait, ils se sont rendu compte que se sont la fraction d'alumine et de silice contenues dans les catalyseurs qui ont joué le rôle du réel adsorbant.

Tous les matériaux cités dans ce paragraphe, ne sont pas exploitables d'une manière industrielle, mais cependant, ils demeurent, une bonne alternative pour l'usage domestique

#### **I.2.3.5- Adsorption sur la bauxite activée**

Le procédé de défluoruration par la bauxite est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais avec une efficacité moindre. Du fait La bauxite activée est constituée essentiellement par un mélange de composés Al-O-OH et FeO-OH. Cependant, il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau à traiter est situé entre 5.5 et 7.0 (Dahi *et al.*, 1996).

#### **I.2.3.6 - Adsorption sur alumine activée**

Une étude détaillée de l'adsorption des fluorures sur alumine activée fait objet du Paragraphe I.5

### **I .2.4 ELIMINATION DES FLUORURES PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE**

#### **I.2.4.1- Par électrodialyse**

L'électrodialyse est un procédé de dessalement qui consiste à éliminer les sels dissous (les anions et les cations) d'une eau saline par migration à travers des membranes sélectives chargées sous l'action d'un champ électrique (Diéyé, 1991). Les membranes intercalées entre les électrodes sont imperméables à l'eau et perméables respectivement aux anions et cations. Les taux de dessalement et de défluoruration peuvent être importants pour un temps de dessalement prolongé et un potentiel de polarisation stable [Mameri *et al.*, 1992; Diéyé *et al.*, 1994]. Cependant, des essais de défluoruration sur des eaux saumâtres montrent qu'il est beaucoup plus aisé de réduire les chlorures que les fluorures sur un pilote d'électrodialyse à membranes classiques (Mameri *et al.*, 1992; Persin *et al.*, 1989). Ce procédé est toujours à l'étape d'étude.

#### **I.2.4.2 - Par électrolyse**

Son principe est basé sur la précipitation des fluorures sous forme de complexes  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ou d'autres complexes contenant les ions  $\text{AlF}_6^{3-}$  [Cheng, 1985]. La réduction de la teneur en fluorures par électrolyse en utilisant des électrodes d'aluminium a été peu étudiée. Dans ce procédé les ions fluorures sont attirés vers l'anode où ils réagissent avec les ions aluminium  $\text{Al}_3^+$  pour former le  $\text{AlF}_6^{3-}$  qui précipite sous forme de cryolite  $\text{AlF}_6\text{Na}_3$  dont le pK de formation est égal à 27 et le  $\text{AlF}_3$  dont le pK de formation est de 17. Ces deux composés sont très peu solubles. D'autre part on a la formation de polymères  $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$  [refs] qui adsorbent les ions fluorures  $\text{F}^-$  et les complexes fluoro-aluminium et par suite sédimentent.

Ming *et al.*, (1987) ont étudié l'élimination des ions fluorures par électrolyse utilisant un couple d'électrodes d'aluminium. Ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de 5 mg/l à 1 mg/l. Ils se sont heurtés à au problème de passivation de l'anode du à la

formation de l'alumine  $Al_2O_3$  à sa surface il y ont remédié par un changement périodique de polarisation ou par un ajout de 60 à 80 mg/l d'ions chlorures afin de provoquer une corrosion par piquuration détruisant ainsi la couche de passivation. **Li-chung** (1985) propose de plonger l'anode dans de l'acide chlorhydrique 5 % pendant quelques heures et aussi il a relevé qu'une intensité de courant supérieure à 7 Ampères par mètre cube d'eau traité engendrait une grande production de bulles de gaz qui génèrait le phénomène d'élimination des fluorures. **Ming et al.**, (1987) se sont intéressés à l'influence de certains paramètres sur ce procédé, ils ont noté que le pH optimal d'élimination se situe entre 5.5 et 7.0 et qu'une diminution de la distance inter-électrode a un effet bénéfique sur le taux d'élimination des ions fluorures F<sup>-</sup>. **Prisyazhnyuk** (1992) a augmenté la tension afin de maintenir la densité de courant constante et d'éviter la perte d'énergie due au dépôt d'une couche de  $Al_2O_3$  sur l'anode. En outre il a proposé un modèle mathématique liant le taux d'élimination des ions fluorures à la concentration initiale en ions fluorures, à la densité de courant et au temps de traitement:

$$Y = 33.42 - 1.16 X_1 + 2.65 X_2 + 0.21 X_3 \quad (1.25)$$

Y : taux d'élimination des ions fluorures.

X<sub>1</sub>: concentration initiale en ions fluorures en mg/l.

X<sub>2</sub>: densité de courant en A/m<sup>2</sup>.

X<sub>3</sub>: temps de traitement en minutes.

Les intervalles de concentrations initiales, de densités de courant et des temps de traitements varient respectivement entre 18 et 5 mg/l, 50 et 240 A/m<sup>2</sup> et 5 et 9 minutes, les taux d'élimination varient entre 36 et 71%.

## 1.2.5- ELIMINATION DES FLUORURES PAR UNE TECHNIQUE A MEMBRANE

### 1.2.5.1- L'osmose inverse

Si une solution et un solvant sont séparés par une membrane semi-perméable s'opposant à tout passage de soluté, on observe un flux de solvant pur vers la solution. Il s'exerce sur la membrane une pression appelée pression osmotique due à la différence de potentiel chimique en soluté de part et d'autre de la membrane, ce phénomène naturel est appelé « osmose ». Si on applique du côté du compartiment concentré, on applique une pression hydrostatique supérieure à la pression osmotique, on inverse le phénomène et on fait passer de l'eau pure, depuis le milieu concentré vers le milieu dilué. On se débarrasse ainsi la solution de ses sels, c'est ce phénomène qu'on appelle « osmose inverse » (**Dieyé**, 1994 ; **Degrément**, 1989)

La défluoruration par osmose inverse permet de réduire les ions fluorures, en même temps, il se produit une minéralisation excessive des eaux saumâtres (salines). L'élimination des fluorures est fonction du pH de l'eau à traiter; le pourcentage de réduction augmente d'environ de 45 à 90 % lorsque le pH passe de 5.5 à 7 (**Mazounie et Mouchet**, 1984). Ce procédé peut représenter une solution spécifique, néanmoins des traitements préliminaires visant à éliminer les ions calcium et sulfate afin d'éviter leur précipitation ainsi que le colmatage des membranes sont nécessaires.

### I.3 .ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE

L'alumine activée est considéré comme le meilleur adsorbant pour l'élimination des fluorures des eaux potables dans un procédé semi-continu car elle possède les qualités suivantes (Savinelli et Black,1958 ; Zabbon, 1968 ; Rubel et Woosley, 1979 ;Wu et Nitya 1979) :

- Une grande capacité d'adsorption ,
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
- Une sélectivité élevée,
- Une grande résistance physique (chocs thermiques) et une grande inertie,
- L'aptitude à être régénérée,

Au début des années 1930, Boruff (1934) puis Fink & Lindsay (1936) Churchil [1936] ont été les premiers à étudier les propriétés défluorurantes de l'alumine activée. Boruff (1934) a étudié l'élimination des fluorures sur alumine activée par deux techniques. Un contacteur de filtre de diamètre 35 mm, réduit la concentration des fluorures de 5 ppm à moins de 2 ppm. En batch, l'eau contenant 5 ppm de fluorures est traitée avec de la poudre fraîche d'alumine activée de 1.5 et 50 ppm. La concentration en ions fluorures est réduite à 4.2 et 2.0 ppm respectivement.

Fink & Lindsay (1936), ont indiqué une capacité d'élimination de 1.24 mg F-/g d'AA. Depuis, l'adsorption sur alumine activée a été fortement recommandée par rapport aux autres adsorbants et aux autres procédés de défluoruration quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluorure et de produire une eau très faiblement fluorurée (inférieure à 0.1 mg/l). Cependant, différentes capacités de défluoruration ont été trouvées par plusieurs auteurs dont Swope & Hess (1937) [1.50 mg F-/g d'AA.] ; Maier (1965) [1.53 mg F-/g d'AA] ; Salvinelli & Black, (1958) [7.8 mg/F- à un pH de 5.6), Zabbon & Jewitt (1968), Rubel & Woolsey (1979), Wu & Anan Nitya (1979), Bulusu (1988) etc... Cette variation est apparemment causée par trois facteurs :

- ♦ La variation de la qualité de l'eau à traiter,
- ♦ les propriétés physico-chimiques de l'alumine ,
- ♦ et des procédures de régénérations.

La filtration des eaux fluorurées selon Sibony(1983) sur des billes d'alumine activée, a donné des meilleurs résultats techniquement et économiquement. Pour des teneurs initiales comprises entre 2 et 20 mg/l, la fuite ionique reste inférieure à 0.4 mg/l avec des vitesses de percolation allant jusqu'à 30 V/V/h, soit un temps de contact de 2 mn. Pour une eau pauvre en ions bicarbonates, la capacité utile du matériau filtrant est de 3 à 4 g/l d'alumine activée pour une eau fluorurée de 4 mg/l. Alors que pour une eau bicarbonatée, celle ci chute à 1 g/l d'alumine activée.

Wu *et al.*, (1979) en étudiant la cinétique de la défluoruration par l'alumine activée, ont démontré que l'isotherme d'adsorption décrivant le système fluorure/AA est de type Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale des fluorures de 673 µmoles de F-/g d'alumine activée, le pH optimal est de 5.5 avec une diminution de la vitesse d'adsorption lorsque le rapport fluorure sur alumine augmente. Par contre pour

**Bulusu et al.**, (1990), l'isotherme d'adsorption n'obéit pas de façon efficace aux isothermes de Langmuir et Freundlich mais plutôt à l'isotherme de BET.

**Schoeman & McLeod** (1987), parmi les paramètres étudiés pouvant influencer la capacité d'élimination des fluorures sur alumine activée, ils ont constaté que la vitesse d'adsorption des fluorures sur des particules d'alumine activée à faibles tailles (0.5 à 1.0 mm) est plus significative, ceci est dû à la superficie spécifique élevée attribuée à des petites particules., et que l'efficacité de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée est aussi affectée par l'augmentation de l'alcalinité bicarbonatée à pH 7. Les bicarbonates rentrent en compétition avec les fluorures sur les sites, ils peuvent être détruits lorsque le pH de traitement est de 5.

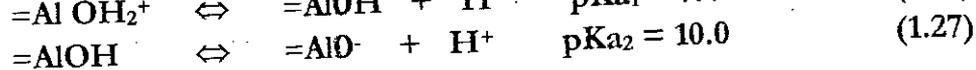
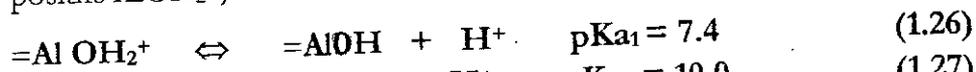
Selon **Gunnar** (1984), la capacité d'échange de l'alumine activée à l'équilibre est d'environ 2 mg F<sup>-</sup>/ g d'adsorbant pour une concentration initiale en fluorures de 6 mg/l et pour une alumine activée commerciale (taille 14 - 28 mailles) en provenance de Suède.

Pour **Won Wook & Kenneth** (1979, l'augmentation de la capacité totale de l'adsorbant lorsque la concentration initiale augmente est due à l'augmentation de la diffusivité et à l'activité des ions fluorures résultant de leur adsorption non seulement sur les sites externes mais aussi sur les sites de la surface interne des pores. La salinité, les sulfates et la silice dissoute n'ont pas d'effets pour l'efficacité d'élimination de l'alumine activée.

**Mazounie & Barbier** (1984) ont utilisé l'alumine activée comme adsorbant pour éliminer spécifiquement les ions fluorures. Leurs résultats montrent une rétention plus grande des fluorures à pH acide, l'optimum se situant à pH= 5.5. La pré-consommation systématique d'une acidification à pH optimal pour tout traitement de défluoruration sur alumine activée demande, d'une part, plus de 120 g d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par m<sup>3</sup> d'eau. Ils ont conseillé de travailler à pH 5.5 que sur des eaux peu tamponnées (TAC initial faible). D'autre part, l'acidification nécessite un réactif alcalin dans l'eau traitée pour rétablir les conditions d'équilibre calco-carbonique.

Les résultats d'essai en laboratoire montrent que l'adsorption sur alumine activée se prête bien à l'élimination des fluorures. Ces résultats ne peuvent être extrapolés directement à l'échelle industrielle. Il est donc indispensable qu'ils soient contrôlés et affinés en station pilote face à des situations variables et sans aucune limitation des quantités d'eau disponibles. Des installations pilotes ont été conçues en fonction des résultats obtenus en laboratoire et de manière à permettre l'examen de l'influence de certains paramètres. Les expérimentations de **Belle & Jersalé** (1984) et **Mazounie & Mouchet** (1984), **Shoeman & Botha** (1985) sur échelle pilote faites sur eaux naturellement fluorurées ou synthétiques, les capacités obtenus sont très proches des résultats obtenus au laboratoire en tenant compte des modifications faites sur les débits volumiques

Selon **Hao** (1986), la surface de l'alumine activée est constituée principalement de sites actifs de type acides de Bronsted. Ces sites sont représentés par des groupes hydroxydes positifs AlOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, neutres AlOH, et négatifs AlO<sup>-</sup>.



Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer le mécanisme d'élimination des fluorures sur alumine activée. Selon Huang (1987), l'adsorption des fluorures sur alumine activée dépend de sa densité de charge. La densité de charge d'un solide est définie par rapport à son pH au point de charge Zéro et noté  $pH_{PCZ}$ .

\* Si la charge de la surface est positive ( $pH_{sol} < pH_{PCZ}$ ), il se forme à la surface des complexes Al F stables en deux étapes indépendantes.



Il y a relâchement des ions  $OH^-$  et fixation des ions  $F^-$ .



Il n'y a pas de relâchement d'ions.

\* Si la charge de la surface est positive et de densité élevée ( $pH_{sol} < pH_{PCZ}$ ), il y a formation de complexes polynucléaires résultant une réaction d'adsorption à couches multiples.



\* Si la charge de la surface est négative ( $pH_{sol} > pH_{PCZ}$ ), il n'y a pas d'adsorption des ions fluorures d'où la faible capacité d'élimination.

En conclusion, le  $pH_{PCZ}$  (pH de la solution au point de charge zéro) caractéristique de l'alumine activée est un paramètre important.

Won-Wook & Kenneth (1979) affirment que non seulement, les ions fluorures ont une grande affinité pour les ions métalliques mais que ces ions ne sont adsorbés que si la surface de l'adsorbant est chargée très positivement, d'où, la conclusion que le  $pH_{PCZ}$  est un paramètre très important pour l'explication du mécanisme d'adsorption.

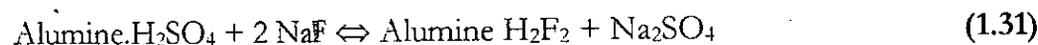
Pour l'alumine activée, la capacité d'élimination des ions fluorures diminue quand le pH de l'eau à traitée est soit inférieur à 4.5 ou soit supérieur à 8.5. En conséquence pour une eau fluorurée de  $pH < 4.5$ , il se forme des complexes d'aluminium chargés positivement tels que  $AlF^{2+}$  et  $AlF_2^+$ . Ces complexes présents sur la surface de l'alumine activée, vont créer une répulsion avec les sites positifs et d'où provoquent une diminution de la capacité d'élimination. Tandis qu'à  $pH > 8.5$ , les ions  $OH^-$  vont interférer avec les fluorures sur les sites, et il en résulte que la surface se charge négativement. La répulsion entre les anions provoquent ainsi la diminution de la capacité de défluoruration.

Enfin, Shoeman et Leach (1987) propose un mécanisme d'élimination des fluorures en accordant l'analogie de Clifford *et al.*, (1978) à des étapes suivantes:

L'alumine neutre traitée à l'acide (par exemple l'acide sulfurique), une alumine acidifiée est formée:

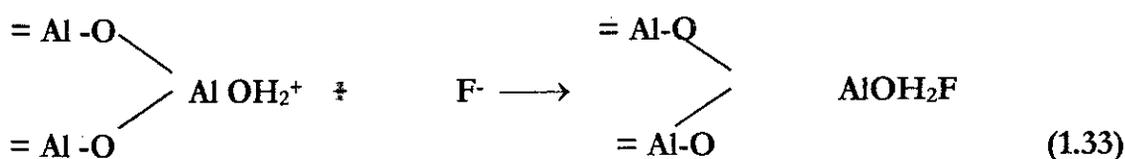
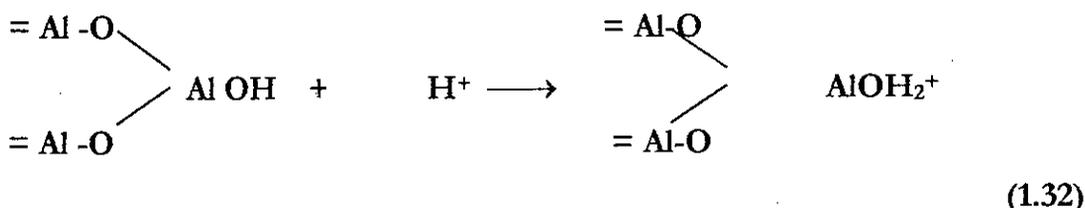


Si la forme acidifiée est portée en contact avec les ions fluorures, ils déplacent les ions sulfates:



L'échange d'ions est maximal à pH légèrement acide (entre 5 et 6), de cette façon, les effets de compétition des hydroxydes et des silicates avec les fluorures sont réduits.

D'après **Sibony (1987)**, l'alumine est classée parmi les oxydes acides. Son activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la déshydratation, de cations  $Al^{3+}$  en position tétraédrique et des hydroxydes  $OH^-$  résiduels. Traitée par une solution acide, l'alumine fixe un ion  $H^+$ . Le groupement ainsi formé conserve une charge résiduelle positive capable de fixer un anion :



La littérature relate quatre modes de régénération [**Dieyé et al., 1994, Sibony 1983**] qui consiste à utiliser l'un des produits suivants: le sulfate d'alumine, l'aluminate, la soude caustique et l'acide sulfurique.

**Boruff (1934)**, le premier auteur à avoir proposé la défluoruration sur alumine activée a réalisé la régénération du lit saturé par une solution de soude  $NaOH$  à 2 % suivie d'une neutralisation à l'acide chlorhydrique dilué. Pour **Churchil (1936)**, la régénération peut être effectuée par lavage par un acide ou un alcalin ou ensemble.

**Belle & Jersalé (1984)** ont accompli la régénération du lit d'AA saturé à la soude à 1 % égal et rinçage final à contre-courant avec de l'eau à traiter. La régénération à la soude a été utilisée dans presque toutes les opérations de défluoruration à échelle pilote afin de restaurer la capacité initiale du lit d'alumine activée. Pour l'exemple, les conditions optimales de régénération à la soude caustique obtenues par **Belle & Jersalé (1984)** sont répertoriées dans le tableau I.8. De nos jours, nous avons constaté que plusieurs travaux se basent sur ces conditions.

**Tableau I.8 : Régénération à la soude (Capacité de fixation 3 Kg/m<sup>3</sup> d'alumine activée) par Belle & Jersalé (1984)**

	Concentration %	Vitesse de passage V/V/h	Sens de passage	temps mn	Quantité de réactifs Kg/m <sup>3</sup> d'alumine activée
Soude	1	3.3	C-C*	45	25
Eau	/	6.6	C-C*	10	/
Acide	1.5	3.3	C-C*	36	30
Eau	/	6.6	C-C*	30	/

\* Contre-courant de l'épuisement.

On peut avancer que la soude caustique et l'acide sulfurique tout deux jouent un rôle très important dans la régénération d'un lit d'alumine activée. Toutefois, il est bon de noter que les concentrations de la soude n'ont pas été réellement optimisées, tous les auteurs ont utilisé la gamme de 1%-2% en se rapportant aux travaux de **Boruff** (1934) et ou **Churchill** (1936) lesquels la régénération de l'AA n'étant pas le principal but. Seul **Swope & Hess** (1937) ont suggéré avec 5 % de NaOH suivi d'une neutralisation avec 0.5 % d'une solution d'acide chlorhydrique mais toujours sans étude systématique.

La régénération au sulfate d'alumine a été décrite par **Black et Savinelli** (1958), qui consiste au passage à co-courant d'une solution de sulfate d'alumine à 5% et ensuite un rinçage du lit à l'eau brute, à co-courant et ce à des débits volumiques de 15 V/V/h,

**Sibony** (1983), **Mazounie & Barbier** (1984), **Dieyé** (1994) ont utilisé la régénération à l'aluminate de sodium. Elle s'effectue dans les conditions suivantes: Le passage à contre courant d'une solution d'aluminate de sodium à 2 %, sur la base de consommation de 45 g de NaAlO<sub>2</sub> de fluor fixé, et enfin rinçage à l'eau brute à contre courant. **Goetz** (1938), **Urbain et al.**, (1942) et **Salvinelli et al.**, (1958) ont utilisé l'alun filtré pour régénérer le lit d'alumine activée avec une quantité de 0.2 Kg d'alun par litre d'alumine.

Toutefois, ces produits présentent une faible capacité d'adsorption, une régénération difficile et coûteuse, et un manque de sélectivité vis-à-vis de l'ion fluorure. Pour obtenir une élimination appréciable avec chacun de ces produits, un pH très faible (moins de 3.0) et une quantité excessive de produit sont exigés.

#### I.4 L'ELECTROSORPTION

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage. Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbant, [**Woodard et al.**,1986). L'adsorption en fonction du potentiel a été étudiée pour des adsorbants organiques en écoulement à travers des électrodes en fibres de charbon. Les adsorbats testés comprennent les composés aromatiques à faibles poids moléculaires, les acides aminés, les peptides et les protéines. Selon **Woodard et al.**(1986) et **Hazourli et al.**, (1996) l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que :

- La séparation des petites quantités d'espèces organiques, pour le but d'une récupération ou d'une élimination.
- La concentration d'une solution.
- La régénération d'un adsorbant.

Selon **Woodard et al.** (1986), les facteurs qui influent sur l'électrosorption comprennent : la distribution des pores, la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, l'aire de la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de l'adsorbant, les dimensions

**VOLET II :**

**ETUDE DE LA QUALITE DES EAUX  
DE LA REGION D'EL OUED**

II.1 INTRODUCTION .....	28
II.2 RÉSULTATS ET COMMENTAIRES .....	32
II.2.1 Fluor : .....	32
II.2.2 Minéralisation et dureté.....	34
II.2.3 Température et pH.....	34
II.2.4 Chlorures et sulfates.....	34
II.2.5 Sodium et potassium .....	39
II.3 CONCLUSION.....	39

moléculaires, la concentration, la solubilité et l'ionisation de l'adsorbant et le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat.

Dans toutes les expériences d'électrosorption, les potentiels appliqués pour provoquer l'adsorption ou la désorption sont choisis de manière à limiter et à éviter les réactions électrochimiques telles que : l'oxydation et la réduction de l'adsorbant.

Les isothermes d'équilibre des cellules d'électrosorption sont de type de Freundlich modifié avec une constante d'équilibre dépendante du potentiel et ce pour le système phénol sur charbon actif. Elles peuvent être de type Langmuir modifié avec une constante d'équilibre dépendante du potentiel et ce pour le système  $\square$ -naphthol sur graphite selon Einsinger & Alkire (1983).

Des explications ont été proposées pour comprendre la relation entre le potentiel électrique et l'adsorption des espèces neutres par Frumkin (1926), Philipp *et al.*, 1985 et Bockris *et al.*, (1986). La variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées. Les variations induites du potentiel d'adsorption des composés organiques non polaires et non chargés (exemple; les composés aliphatiques) sont causées par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules organiques sur les sites d'adsorption selon la théorie de Bockris *et al.*, (1986). Pour ces composés, les courbes de capacité d'adsorption en fonction du potentiel sont des courbes évasées avec des pics proches du potentiel zéro [i.e.;  $E_{PCZ}$ ]. Au potentiel proche du potentiel de charge zéro  $E_{PCZ}$ , l'électrode (adsorbant) porte aucune charge nette, l'interaction avec l'eau est minimale et l'adsorption des composés organiques non polaires est forte.

Le processus d'adsorption peut être vu comme une réaction de compétition entre l'eau et l'adsorbant sur les sites d'adsorption disponibles. Le changement d'énergie libre de cette réaction peut être grand au point de charge nulle PCZ puisque l'eau est hautement polaire.



À l'interface solution/solide, la mesure du point de charge zéro n'est pas facile ainsi le choix du potentiel d'électrosorption est difficile à cause des procédés faradiques et des interactions chimiques qui peuvent s'ajouter.

En ce qui concerne les voltages positifs et négatifs à partir du potentiel de charge zéro  $E_{PCZ}$ , les capacités d'adsorption diminuent en fonction du potentiel (Gasteiger *et al.*, 1996 ; Koopal *et al.*, 1993]. Aux voltages positifs de  $E_{PCZ}$ , la molécule d'eau est attirée vers l'électrode avec l'orientation de l'atome d'oxygène vers la surface, tandis qu'à des voltages négatifs de  $E_{PCZ}$ , les molécules forment une chiquenaude et les atomes d'hydrogène sont dirigés vers la surface.

Selon Frumkin (1926), l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique résulte de la variation de la constante diélectrique et de l'orientation des molécules d'adsorbant. Pour des composés chargés +1 et +2, l'effet de

la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique est dû à l'interaction électrostatique entre l'adsorbant et les composés ioniques Woodard *et al.*, (1986).

C'est Gouy (1906) qui a rapporté pour la première fois l'adsorption des composés organiques sur le mercure Hg. Par suite de très nombreuses études ont été poursuivies mais elles ont concerné quasiment des matériaux de très faibles surfaces spécifiques notamment le mercure et les métaux solides (Damascin *et al.*, (1971), l'objectif, était une meilleure connaissance de l'interface électrisée, et non une séparation. Ce n'est que récemment que des auteurs tels que Eisinger & Alkire (1983) et Mc Guire *et al.*, (1985) et Horbez *et al.*, (1987) ont proposé l'utilisation des matériaux carbonés en vue de faire de l'électrosorption une méthode de séparation que l'électrosorption connaît un engouement certain surtout pour la séparation des petites quantités de substances telles les quinones (Strohl & Dunlop, 1972), pyridine (Hills, 1976),  $\beta$ -naphtol (Eisinger & Alkire (1983), n-hexanol; cyclo-hexanol et nitrobenzène (Khabalov *et al.*, 1984), Norborn-2-yl phénols (Phillip *et al.*, 1992), éthylène diamine (Eisinger & Keller [92]) lithium Seron *et al.*, 1996) Les principales observations auxquelles sont parvenus les auteurs sont résumées dans ce qui suit

- La capacité maximale ne se situe pas au potentiel de charge zéro comme c'est le cas des alcools. Pour certaines substances, ils ont trouvé deux gammes de potentiel optimales.
- Comme les substances étudiées sont ioniques, les auteurs ont suggéré que l'influence du potentiel observée est due à une attraction électrostatique entre le composé le graphite de densité de charge opposées .
- ♦ L'électrolyse de l'eau est un facteur limitant

Des études diverses de l'électrosorption des molécules biologiques sur des électrodes en charbon ont été reportées aussi. Lee & Kirwan [1975] (des protéines). Oren *et al.*, (1983) ( l'élimination des bactéries des solutions aqueuses) Mayne & Shackleton [1985] les acides aminés (tyrosine et tryptophan), la protéine (lysozyme), et une bactérie (*Serratia marcescens*). Dans chaque cas, l'électrosorption est réversible. Pour les acides aminés, l'influence du potentiel sur les tendances d'adsorption et de désorption de ces molécules est contrôlé par la modification du pK<sub>a</sub> des groupes fonctionnels de surface plutôt que le pH du solvant d'éluion.

De même l'électrosorption des substances neutres peut se faire à condition que les solvants utilisés ont des constantes diélectriques élevées ( Anastouplos, 1996)

L'adsorption de solution sur des solides est largement utilisée comme un procédé de séparation et habituellement de façon cyclique dans laquelle la phase d'adsorption est suivie par le renouvellement de l'adsorbant. Typiquement, et dépendant de l'échelle de l'opération, le renouvellement implique soit une installation d'un adsorbant frais ou la régénération d'un adsorbant saturé par lavage avec un solvant ou chauffage. Un lit uniformément saturé peut être régénéré électrochimiquement par application d'un potentiel électrique. Un lit de charbon régénéré montre un temps de percée plus long que celui du lit régénéré sans applications d'une polarisation. L'électrosorption est un procédé de séparation efficace et cyclique car ensemble l'adsorption et le régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrique.

Une autre application de l'électrosorption rapporté par Horbez (1987) est le stockage d'énergie. L'emploi d'électrodes en charbon actif, de surfaces spécifiques voisines de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , permet d'obtenir des capacités très élevées, pouvant atteindre 300 Faraday/g d'électrode. L'utilisation de stabilisateurs de tension à découpage devrait permettre de récupérer sous une tension constante la quasi-totalité de l'énergie stockée dans un élément capacité.

# Etude de la qualité des eaux de la région d'El Oued

## II.1 INTRODUCTION

La région d'El Oued est l'une des régions du Sahara septentrional la plus exposée à la fluorose ou pas moins de 20 % de la population d'El Oued est atteinte par la fluorose (Aroua, 1982; Achour, 1990). La présente étude a porté sur la détermination de la qualité des eaux de la région d'El Oued Souf (sud Est d'Algérie) (fig.II.1 a et b) et d'essayer de déterminer la cause de l'exès en ions fluorures dans les eaux souterraines de cette région.

Une campagne d'échantillonnage de plus de 50 forages relevant du complexe terminal de la région Oued Souf a été entreprise. Outre les ions fluorures, les éléments chimiques auxquels nous nous sommes intéressés sont le sodium, le potassium, le calcium le magnésium, les chlorures, les bicarbonates, les sulfates. Quant aux paramètres physiques mesurés, on s'est intéressé à la température au point de prélèvement, la conductivité et le potentiel hydrogène.

Le tableau II.1 rassemble les valeurs adoptées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et les directives de la Communauté Européenne sur les normes des eaux.. Il est à noter que les valeurs citées concernant les normes OMS le sont à titre de recommandations, et en réalité il s'agit des concentrations maximales admissibles CMA et non de concentration souhaitée. Chaque pays doit s'inspirer pour établir sa propre législation, en fonction des critères locaux, en y incluant en particulier les critères économiques. Ceci explique la sévérité moindre des normes OMS par rapport à celles de la CEE. Quant à l'Algérie, elle a tout simplement adopté les recommandations OMS pour les normes.

Tous les paramètres analysés dans la présente étude ont été mesurés suivant les normes AFNOR, voir tableau II.2

Tableau N°II.1

## Recommandations pour les normes des eaux de boisson (OMS, 1986)

Substance ou traitement	Recommandation OMS (1986)		Directive CEE	
	Recommandation	NG	CMA	
Matières Solides Totales (MST)	500 mg/l			
Couleur	5 Unités (échelle Pt-Co)	01		20
Turbidité	5 unités néphélométriques	1		10
Goût	Limite subjective d'acceptabilité			
Odeur	Limite subjective d'acceptabilité			
Fer (Fe) µg/l	100	50		200
Manganèse (Mn) µg/l	50	20		100
Cuivre (Cu) µg/l	0.05	1000		1000
Zinc (Zn) µg/l	5000	5000		/
Dureté Totale	2 méq/l			
Fluorures µg/l	800-1000	1500 (8-12 °C)		1500
Calcium (Ca) mg/l	75	100		/
Magnésium (Mg) mg/l	30	30		50
Sulfates (SO <sub>4</sub> ) mg/l	200	25		250
Chlorures (Cl) mg/l	250	25		/
pH	7.0-8.5	6.5-8.5		/
Sulfate de magnésium + sulfate de sodium mg/l	500			
Composés phénoliques mg/l	0.001	/		/
Phosphates P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> µg/l	/	400		5000
Alcalinité °F	0.20	0.05		0.20

*Tableau II.2 Les normes AFNOR utilisées pour analyser les paramètres*

Élément à analyser	Norme N°	Intitulé de la norme
Echantillonnage	NF T90 100 août 1972	Echantillonnage. Précautions à prendre pour effectuer, conserver et traiter les prélèvements
Fluorure	NF T90	Dosage des fluorures, Méthode potentiométrique
Conductivité	NF T90 031 Déc. 1977	Détermination de la conductivité électrique
Sulfates	NF T90 030 sept. 1977	Dosage des sulfates, Méthode néphélométrie
Chlorures	NF T90 014 Fév. 1952	Dosage des chlorures
Sodium et Potassium	NF T90 020 août 1984	Dosage de sodium et Potassium par
Dureté	NF T90 036 juin 1977	Détermination du TA et du TAC
Nitrates	NF T90-012 déc1987	Dosage des nitrates et des nitrites par SAA
Calcium et Magnésium	NFT 90 031 déc. 1977	Dosage du Ca et du Mg, spectrométrie d'absorption atomique
Éléments métalliques	NF T 90 112 Sep ? 1992	Dosage des 10 éléments métalliques (Cr. Mn. Fe. Ni. Co. Ni. Cu. Zn. Ag. Cd. Pb. ) par SAA, Méthode directe et après complexation et extraction.
Potentiel Hydrogène	NF T90 -008 Avr.1953	Mesure électrométrique du pH avec l'électrode de verre (E)
Salinité	NF T 90-111 Sept 1975	Evaluation de la teneur en sels dissous à partir de la détermination de la conductivité électrique théorique

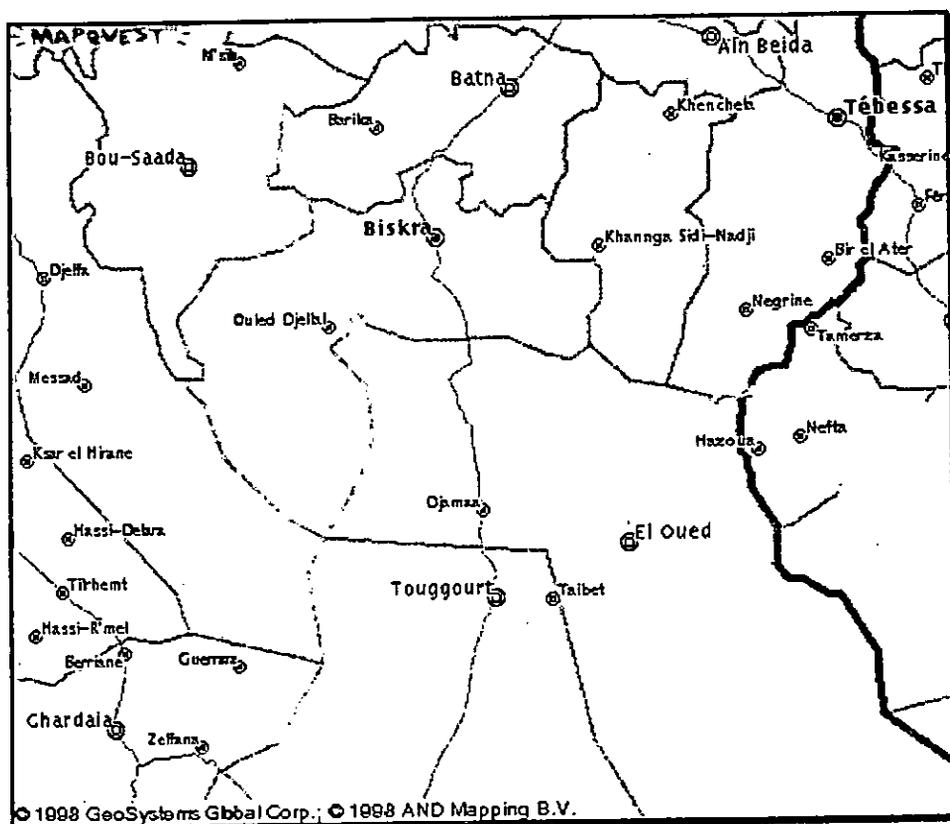
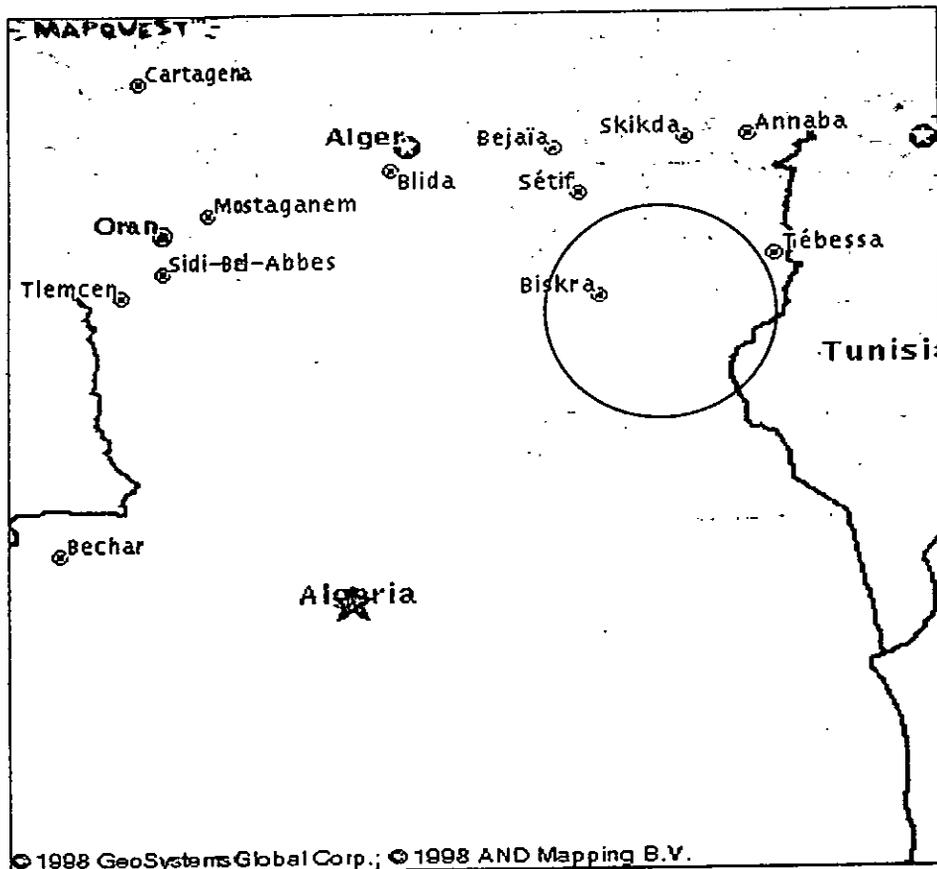


Figure II.1 (a et b) Carte de la région du Nord de l'Algérie (a) et celle de la région d'El Oued (b). (source Mapwest,1998)

## II.2 RÉSULTATS ET COMMENTAIRES

Avant d'interpréter et commenter les résultats obtenus de cette campagne d'échantillonnage, il nous est apparu intéressant de donner un aperçu sur l'état hydrogéologique des nappes des régions étudiées. Les relevés hydrogéologiques effectués sur cette zone (Guendouz, 1985) montrent des couches constituées de sable, d'argile, de gypse et de calcaire. A titre d'exemple, sur la figure N° II.3 sont illustrés quelques relevés hydrogéologiques de certains forages étudiés.

Dans le forage de Aiz Boukhial, on observe d'abord une croûte sablo-gypseuse qui s'étend sur une profondeur de 65 mètres environ, vient ensuite une couche d'argile qui s'étend jusqu'à une profondeur de 450 mètres qui est suivi d'une couche de calcaire. La qualité de ces couches a une influence directe sur la qualité de l'eau de ces forages.

La région du Sahara septentrional possède d'importantes ressources en eau souterraines qui sont constituées des nappes du continental intercalaire (CI) et celles du complexe terminal (CT). La nappe CI a une surface de six cents milles kilomètres carrés et une profondeur de 250 à 1000 m. La quantité d'eau mobilisable est de trois cents millions de mètres cubes. Elle est exploitée pour l'irrigation et pour l'alimentation en eau potable. La nappe du C.T va jusqu'à 300 m de profondeur et est exploitée également pour l'irrigation et l'alimentation en eau potable. La température des eaux du CI peut atteindre le voisinage des 50°C et celle des eaux du CT est de l'ordre de 30°C. La concentration en fluor dans ces eaux peut atteindre 6 mg/l. Leur dureté est de l'ordre de 33 meq/l et elles sont chlorosulfatées, leur minéralisation peut atteindre 3 g/l [Achour, 1990, Mazighi, 1997].

Les caractéristiques de la région d'El Oued Souf sont reportées sur le tableau II. 3.

### II.2.1 Fluor :

La concentration en ions fluorures dans la majorité des prélèvements sont supérieures à la norme OMS de 0.8 – 1.0 mg/l. La concentration en ions fluorures varie dans ces régions entre 0,3 et 4,5 mg/l. En fait le taux en ions fluorures évolue plus ou moins, dans le même sens que celui de la minéralisation totale, nous pouvons, alors, émettre l'hypothèse que les mêmes phénomènes pourraient intervenir pour enrichir les eaux de cette région aussi bien du point de vue de la minéralisation totale que des ions fluorures. Ainsi, les phénomènes de dissolution, de précipitation ou d'attaque chimique qui expliquent la présence de la plupart des sels pourraient également expliquer celle du fluor.

Les phosphates naturels peuvent renfermer plus de 3 % en fluor [AFFE, 1978], mais on ne peut pas leur attribuer la cause de la présence du fluor dans les eaux du sud vu que celles-ci ne contiennent que de très faibles quantités de phosphates (Achour, 1990) La concentration en phosphates est inférieure à 1 mg/l dans la région du Souf. Des teneurs élevées en ions fluorures peuvent être rencontrées parmi les roches détritiques (sable, argile, grès) caractéristiques des terrains de la région d'El Oued, ce qui impliquerait une dissolution du fluor contenu dans ces roches.

Le fluor peut être obtenu par dissolution des roches détritiques (sable, argile, grès), ce qui est le cas des nappes des sables. La présence du fluor peut aussi être attribuée aux échanges anioniques dans les intercalations argileuses.

### II.2.2 Minéralisation et dureté

Une forte minéralisation de ces eaux ( de l'ordre de 3 g/l) dépassant de loin les normes régissant les eaux de consommation (0.5 g/l) a été mesurée. La conductivité est, souvent, voisine de 4 mS/cm<sup>2</sup>. Cette minéralisation peut s'expliquer par les caractéristiques hydrogéologiques effectuées dans cette zone ou la superposition des couches constituées de sable, d'argile, de gypse et de calcaire a été déterminée sinon la présence de la plupart des sites peuvent être attribuée aux phénomènes de dissolution de précipitation d'attaque chimique lors du contact roches- eau. les eaux de la région d'El Oued présentent une forte dureté variant de 100-150 °F., (les concentrations en calcium et magnésium sont du même ordre, elles varient entre 300 et 400 mg/l) ce qui rend les eaux très dures et donc entartrantes..

A titre d'exemple, nous portons les mesures de la conductivité des eaux de forage de la région d'El Oued et leur teneur respective en ions fluorures sur la figure II.3, ou nous pouvons constater une certaine similarité sur les évolutions de deux paramètres cités ci dessus.

### II.2.3 Température et pH

La température d'une manière est de l'ordre de 30 à 35°C, toutefois pour les forages albiens, des températures comprises entre 50°C et 55 °C ont été mesurées. Le pH des eaux du complexe terminal de la région d'El Oued varie entre 7.2 et 8.2 et entre 7.2 et 8.3 pour la région environnante d'El Oued, ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre. Le dégagement du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, après détente à l'air libre, provoque un déséquilibre carbonique aboutissant à la précipitation de carbonate de calcium et magnésium du fait qu'ils se trouvent en forte teneur dans ces eaux .

### II.2.4 Chlorures et sulfates

Les eaux de la région d'El Oued (de la nappe du complexe terminal) sont sulfato-chlorurées, en effet on constate des concentrations très élevées des ions chlorures (0.7-1.3 g/l) et une concentration voisine de 0.55 g/l en sulfates(avec des extrêmes de 0,2 g/l pour le forage de Hobba et de 0,919 mg/l pour le cas du forage de Djemmaa) sur l'ensemble des échantillons. La concentration en chlorures est souvent, supérieure à celle en sulfates. [Guendouz,1985] attribue les fortes concentrations des chlorures par la dissolution des roches gypseuses et anhydrique.

Tableau II.3

## Caractéristiques des eaux de la région d'El Oued

Echantillon	pH	Conductivité	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Ville		µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Oued Souf Nord O.	8,1	3570	0,28	868	405	178,0	243,0	50,0	317,0	153,0
Ouled Touali	8,2	3050	0,35	803	491	170,0	228,0	50,4	267,0	102,8
Bouyada	8,1	4790	0,35	810	391	175,0	24,0	50,0	251,0	103,8
Robbah (I)	7,8	4200	2,00	1110	406	180,6	221,0	36,0	280,1	163,5
Khobna	8,1	5340	1,77	1110	407	100,0	218,0	27,6	280,1	188,5
Nakhla	7,2	4730	2,25	1097	408	146,4	282,0	23,0	28,0	188,4
El Ogla	7,9	4700	0,35	1156	479	114,7	298,5	35,6	278,2	154,5
Robbah (II)	7,7	5230	0,55	1117	498	136,6	222,0	1,1	321,5	174,8
Bouyada (II)	7,8	3270	0,80	797	344	100,0	211,5	36,7	263,2	149,0
Oued Souf Ville (II)	7,9	3370	1,62	868	538	112,2	333,0	3,3	270,7	178,2
Oued Souf Ville (III)	8,1	4090	2,20	888	290	185,4	156,0	32,5	231,2	116,2
Khouinir	8,2	5430	1,62	1155	281	173,2	195,5	11,6	270,7	183,5
Tghszout	7,8	4700	2,20	1136	281	107,4	195,0	14,1	231,2	127,4
Guemar (I)	8,2	4800	1,77	1123	400	175,7	184,0	2,6	257,6	141,0
Guemar (II)	7,8	4840	1,77	1110	406	146,4	236,5	18,1	268,8	140,0
Ghamra (Forage)	7,7	4560	1,62	1175	298	187,9	173,5	9,8	253,8	142,1
Hobba (Forage)	7,65	4960	1,69	1123	216	205,0	177,0	1,0	261,3	152,3
Reguiba (Forage)	7,2	5050	2,00	1136	436	141,5	179,5	6,3	253,8	140,0
Ourmes (Forage)	7,6	5090	1,77	1182	425	136,6	232,0	11,3	280,1	134,2
El Arfdji	7,8	4740	1,77	1051	374	95,1	202,0	5,2	246,3	140,0
Bouyada (III)	7,7	5520	1,69	1090	410	139,0	207,5	2,5	255,7	76,3
El Mokraza	7,6	5240	2,00	1110	235	192,7	248,5	3,3	253,8	119,0
Hamadine	7,6	4560	1,77	1045	368	124,0	235,0	16,1	225,6	137,6
Magrane	7,9	4340	1,77	1058	688	170,8	175,0	25,7	246,3	125,2

**Tableau II.3 (Suite) Caractéristiques des eaux de la région d'El Oued**

Echantillon	pH	Conductivité	F <sup>-</sup>	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca	Mg <sup>2+</sup>
Ville		µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Sidi Aoune	7,9	4840	2,00	1251	462	95,2	432,0	41,6	242,0	98,1
Soulhala	7,9	4060	1,62	1273	462	117,0	453,0	38,9	237,0	93,6
El Adouaou	7,8	3860	1,77	1110	510	97,6	419,0	26,5	237,0	93,6
Dekar (Forage)	7,6	3980	2,25	1143	508	97,6	397,6	31,1	274,5	107,1
Hassani Abdelkrim	7,9	3970	2,20	1175	551	97,6	495,5	46,8	244,5	118,4
Zgoum	7,8	4060	3,00	1084	564	97,6	420,5	46,4	235,0	127,4
Gharbia (I) Forage	7,8	4090	3,50	1058	579	95,2	418,0	35,6	252,0	110,5
Trifaoui (Forage)		3070	3,80	999	579	65,9	379,5	38,9	227,5	128,6
Lizreg	7,7	4270	3,00	1032	706	95,1	409,5	33,1	282,0	170,3
Akfadou (Forage)	7,9	4220	3,80	986	498	80,5	410,5	33,8	300,8	162,4
Ghrabia (II)	7,6	4020	3,50	1117	616	100,0	424,5	50,9	20,6	177,1
Ghrabia Djedida (III)	8,1	4210	3,50	1149	526	85,4	442,5	52,6	2237,0	138,7
Debila	7,7	4070	3,00	1100	570	80,0	450,0	40,0	245,0	120,0
Drmini	7,4	4090	3,50	1130	526	97,6	424,0	44,1	287,6	145,5
Charguia (Forage)	7,9	4210	2,75	1045	392	100,0	462,5	39,3	287,6	135,4
Djemas (Forage)	7,4	4290	1,00	686	919	158,6	193,0	50,0	206,8	212,1
El Meghair	7,5	4620	2,90	1140	770	100,0	470,0	45,0	320,0	135,0

**Tableau II.4 Caractéristiques des eaux de la région environnante d'El Oued**

Echantillon	pH	Conductivité ( $\mu$ S/Cm)	Fluorures (mg/L)
Ville			
Touggourt (1) (Est) (Forage)	8,2	2780	0,3
Touggourt (2) (Centre) (Forage)	7,8	2760	0,4
Touggourt (1) (Sud) (Forage)	8,3	2880	0,4
Rouissat (Forage (Ouargla))	8,0	2350	0,4
Ouargla centre ville	7,9	2520	0,8
Hassi Messaoud Ville (1)	8,0	2970	0,8
Hassi Messaoud Ville (2)	7,9	3780	1,0
Ain Beida	7,7	1950	1,0
Ouargla ville (2) (Sud Est)	7,7	2270	0,4
Zelfana	7,2	3250	0,8
Beni Izguène (1) Fontaine Publique (Ghardaïa)	7,8	1666	0,8
Beni Izguène(2)	7,7	1370	0,4
Ghardaïa (1) Centre	7,7	1850	0,8
Ghardaïa (2) Centre	7,7	1980	0,8
Ghardaïa (2) Melika	7,5	2480	0,7
Berriane (1) (Sud)	7,8	1310	0,7
Berriane (2) ( Nord)	8,0	1320	0,7
Mechakel (1) Ville Laghouat	7,7	1580	0,4
Laghouat (1) Ville	7,8	2920	0,6
Laghouat (2) Ville	7,7	1700	0,5
Sidi Makhlouf	7,9	1630	0,5
Djelfa (1) Ras El Ayoun	7,9	1160	0,5
Djelfa (2)	7,9	1250	0,5
Ain Smara (Fontaine Publique)	7,6	3290	1,0
Stili (Biskra)	7,4	4360	4,5
Oumache ( Biskra ) (Forage)	7,7	2920	2,2
Tolga Biskra ( Forage)	7,7	2870	2,6
Foughala (Biskra)	7,5	2460	2,6
Chalab (Biskra) (Forage)	7,5	1440	1,8
Benkhour (Forage)	7,7	1600	2,0
Boussaada (Biskra) (Forage)	7,7	1671	2,6

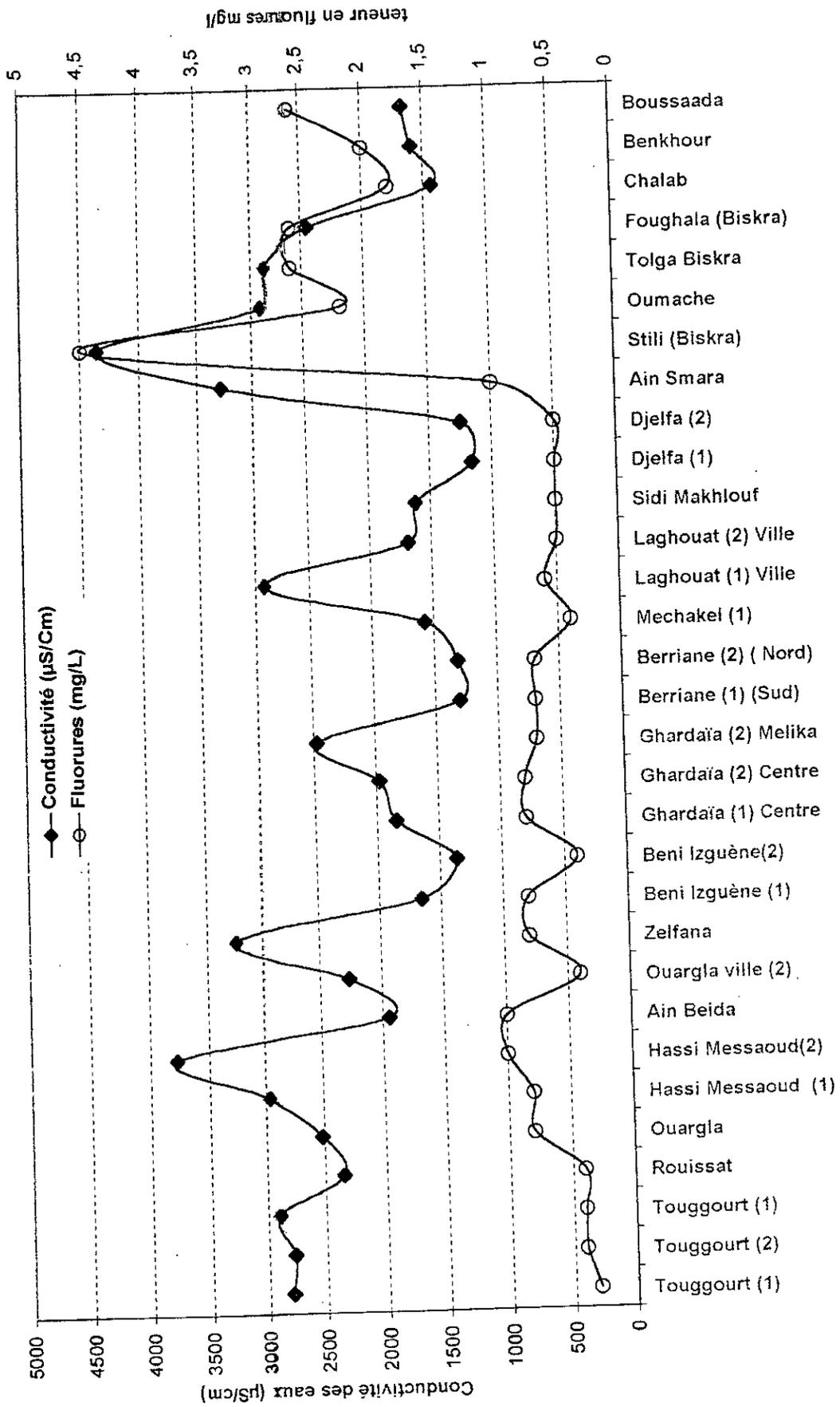


Figure II.3 Evolution de la conductivité et de la teneur en ion fluorures des eaux de forage de la région d'El Oued

### II.2.5 Sodium et potassium

Le sodium se trouve en quantités élevées. Il varie entre 300 et 500 mg/l tandis que le potassium se trouve en quantités assez faibles 1.0 à 20 mg/l.

La présence de l'ion sodium augmente considérablement la solubilité de  $\text{CaF}_2$ , d'après Sigg *et al.*, (1987) les eaux ayant une concentration en ion sodium supérieure au rapport de la racine carrée de la concentration en ion  $\text{Ca}^{2+}$  sur trente peuvent renfermer plus de 1 mg/l de fluorures, ce qui est le cas des eaux du sud septentrional.

### II.3 CONCLUSION

Les eaux de Oued Souf apparaissent comme des eaux très concentrées en ions fluorures comparativement aux autres régions du Sahara septentrional. Des concentrations en sulfates et chlorures mesurées, nous pouvons classer ces eaux comme des *eaux sulfato-chlorurées*.

La présence des roches détritiques sont rendues en évidence par les concentrations hydrogéologiques du sol de la région du Souf en fluorures et sulfates.

Les eaux du Sahara septentrional sont très minéralisées.

VOLET IV :

**NOUVELLE TECHNIQUE POUR LA  
DEFLUORURATION DES EAUX :  
L'ÉLECTROSORPTION**

IV.1. INTRODUCTION.....	58
IV.2. ADSORPTION.....	58
IV.3. MATERIEL ET METHODES .....	60
III.4 RESULTATS & DISCUSSIONS.....	62
III.4.1 La capacité d'adsorption des fluorures par les différentes formes d'AA .....	62
IV.4.2 Optimisation du procédé d'électrosorption .....	64
IV.4.3 Défluoruration des eaux souterraines par le procédé d'électrosorption .....	73
IV.5. CONCLUSION.....	73
.....	
NOTATIONS .....	74

## Nouvelle Méthode de défluoruration des eaux potables : l'électrocoagulation à électrodes bipolaires

### III.1 INTRODUCTION:

La présence d'ions fluorures en excès dans les eaux de boisson est à l'origine d'intoxications graves. Comme tout oligo-élément, l'ion fluorure est bénéfique pour l'organisme à de faibles taux (effet prophylactique) mais, dès que sa concentration est trop importante, il s'avère toxique et conduit à des fluoroses dentaires et osseuses caractérisées (Lynch, 1987; Mansson et Withford, 1990 ; Yam *et al.*, 1995). Si la concentration est supérieure à 4 mg/l, on observe une atteinte du squelette ou fluorose osseuse et, en particulier, des altérations dentaires connues sous le nom de « mottle Enamel » chez les Anglo-saxons, et de « Darmous » en Afrique du Nord. A un stade plus avancé, on note l'apparition d'ostéoscléroses et d'ostéophytoses pouvant entraîner une ankylose partiellement invalidante (Jinadasa *et al.*, 1988 ; Yam *et al.*, 1995).

De très nombreux pays ont des régions présentant des eaux dont les teneurs sont supérieures à 1 mg/l de fluorures. On peut citer : les pays d'Afrique sub-saharienne ( *Sénégal, Kenya, Soudan et Tanzanie* ) ; de Moyen-Orient ( *Irak* ), U.S.A., Europe ( *France, Italie, Portugal* ) ; et Asie ( *Inde et l'Afrique du Nord (Sahara septentrional)* ).

La population du Sahara septentrional est exposée à l'excès des fluorures dans les eaux de boissons de la région où on constate que par exemple 80 % de la population de Oued Souf est atteinte. Cette situation a amené diverses équipes de chercheurs à quantifier les fluorures dans les eaux de boissons, fruits et légumes de la dite région (Lebza, 1986 ; Achour, 1990).

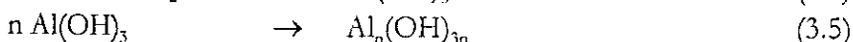
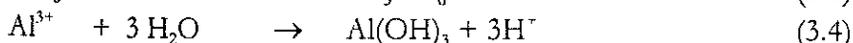
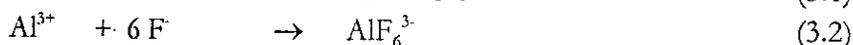
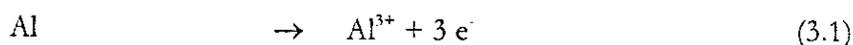
Différentes techniques de défluoruration des eaux potables et ou usées ont fait l'objet de plusieurs études. La technique basée sur la précipitation avec les sels d'aluminium ou dihydroxyde de calcium a été l'une des premières à être étudiée (Borruf, 1934 ; Rabosky et Miller, 1974 ; Mazoune et Mouchet, 1984 ; Zhang Q. & Liang H. 1992). Cependant, elle n'est pas économique comparativement à d'autres techniques (Bulusu et Nawlakhe, 1988 ; Diéyé *et al.*, 1994). Ainsi le procédé basé sur le phénomène d'adsorption est plus efficace, plusieurs adsorbants ont été étudiés, l'alumine activée (Shoeman et Botha, 1987; Bulusu et Nawlakhe, 1990 ; Diéyé *et al.*, 1994, Lee *et al.*, 1995) et le phosphate calcique (Nawlakhe et Paramasvam, 1993 ; Saha, 1993 ; Abou Elala S.I., 1995). Un nouveau procédé basé sur des processus électrochimiques a été développé (Ming, 1983 ; Cheng, 1985 ; Prisyazhnyuk, 1992 ; Walsh, 1994). Toutes ces équipes ont travaillé sur des électrodes monopolaires et ont rencontré le problème de passivation. Il en résulte que l'efficacité de l'élimination des fluorures est amoindrie considérablement. Pour prévenir la formation de la couche d'alumine sur l'anode, (Ming *et al.* (1983) et Cheng, (1985) ont ajouté des sels de chlorures à la solution, par contre, Prisyazhnyuk (1992) a opté pour l'utilisation du courant alternatif.

### III.2 NOTIONS SUR LES ÉLECTRODES BIPOLAIRES

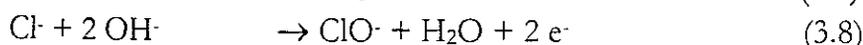
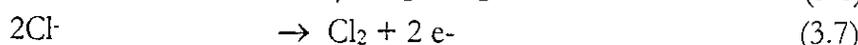
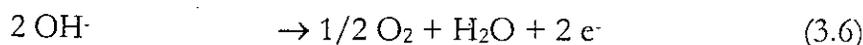
Une plaque conductrice placée entre deux électrodes ayant de charges opposées sans aucune connexion électrique transforme les deux faces neutres de cette plaque en électrodes avec des polarités opposées aux électrodes latérales (figure III.1). Cette plaque est communément appelée électrode bipolaire. De ce fait à la face positive des réactions anodiques ont lieu, quant à la face négative de l'électrode des réactions cathodiques sont rencontrées.

La défluoruration de l'eau par le processus d'électrolyse a été décrit par **Ming et al.**, (1983). Le mécanisme proposé est que la dissolution de l'aluminium produit des ions  $Al^{3+}$  qui à un pH approprié sont transformés dans une première étape en hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  et finalement polymérisés en  $Al_n(OH)_{3n}$  (équations 1, 4 et 5) qui ont une très forte affinité pour les ions fluorures.

La deuxième hypothèse avancée est que les ions  $Al^{3+}$  sous la forte concentration des fluorures près de l'anode fait former des ions  $AlF_6^{3-}$  qui seront transformés en sels insolubles  $Na_3AlF_6$  par les ions sodium (équations 2 et 3).



Autres réactions éventuelles pouvant se produire dans le compartiment anodique



La réaction rencontrée dans le compartiment cathodique est la suivante



D'autres réactions peuvent être observées à des pH élevés ( $pH > 8$ ) près de la cathode et provoquant la précipitation des sels de carbonates sur cette électrode (équations 3.10, 3.11 et 3.12). Ces dernières réactions ne sont pas intéressantes pour notre processus d'électrocoagulation du fait qu'elles font augmenter la résistance ohmique de la cellule électrochimique.



L'objet de la présente étude est de proposer un procédé basé sur l'électrocoagulation avec électrodes d'aluminium bipolaires

### III.3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

#### III.3.1 Méthodes d'analyses :

Le dosage des ions fluorures a été réalisé par méthode ionométrique. L'électrode spécifique aux ions fluorures est de Type Tacussel PF4L. Avant la mesure, on ajoute, à l'échantillon, une solution tampon afin d'éviter l'influence des ions interférents tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ . Les ions sodium et potassium sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Les ions calcium et magnésium sont dosés par absorption atomique. Les sulfates et l'aluminium  $Al^{3+}$ , sont dosés par méthode colorimétrique.

#### III.3.2 Dispositif expérimental

Lors de la défluoruration par électrocoagulation à anode d'aluminium, nous avons opéré en mode batch et dynamique avec électrodes monopolaires et (Fig. III.1.a) Pour l'ensemble du dispositif utilisé, le courant est maintenu constant par un potentiostat Tacussel type PRT20-2X utilisé en mode intentionstat. Les plaques d'aluminium utilisées sont d'une pureté de 99,5% et sont de dimensions suivantes: longueur 10,5 cm, largeur 5 cm, épaisseur 1 mm. Pour le mode en batch, on assure durant l'expérience l'homogénéisation chaque fois une agitation magnétique à 40 rpm. Le volume d'eau traitée est chaque fois de 1,2 litres pour chaque expérience. Pour minimiser les fuites de courants, les électrodes extrêmes sont de hauteurs inférieures aux autres.

#### III.3.3 Méthodologie expérimentale

La méthodologie générale de travail adoptée dans cette étude consiste en l'étude de l'influence d'un paramètre en fixant les autres paramètres et en faisant à chaque fois varier le paramètre étudié. Pour chaque valeur de ce dernier, nous suivons l'évolution de la concentration en fluorures en fonction du temps. La manipulation est arrêtée une fois que la concentration en ions fluorures est inférieure à 0.8 mg/l, concentration admise par les normes de l'OMS pour l'eau potable des pays tropicaux, (Bell et Ludwig, 1970.)

Le rendement faradique ( $C_E$ ) est calculé par l'équation :

$$C_E (\%) = \left( \frac{m_e}{m_t} \right) \times 100 \quad (3.13)$$

ou  $m_t$  la masse théorique est obtenue en utilisant la relation de Faraday. La masse expérimentale ( $m_e$ ) est obtenue par la mesure de la différence de masse des électrodes avant et après le processus d'électrocoagulation.

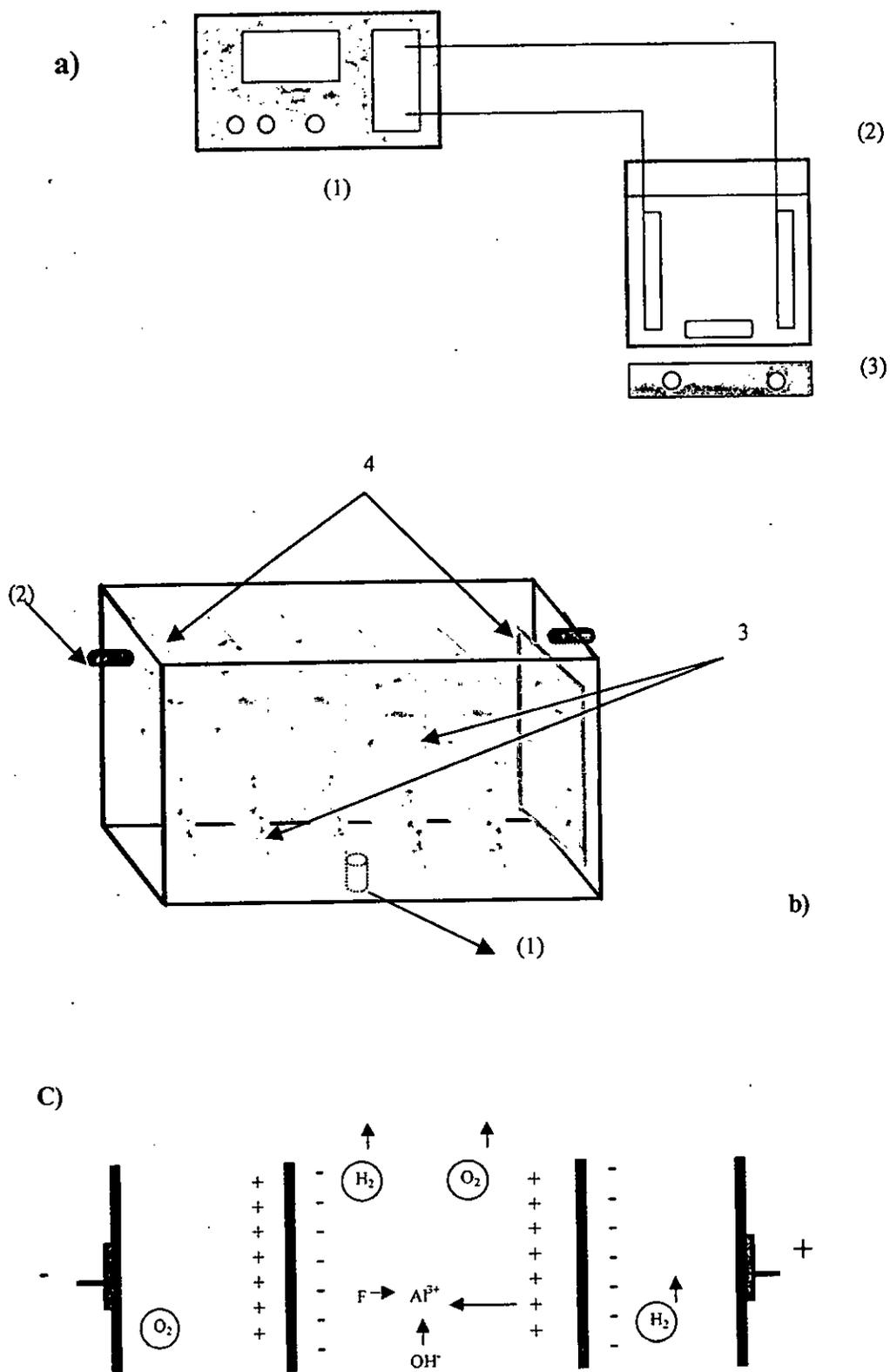
### III.4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.4.1 Comportement de l'électrode d'aluminium lors de la défluoruration

Dans une première étape, le comportement de l'électrode d'aluminium est étudié sur une solution synthétique ayant des caractéristiques moyennes des eaux rencontrées dans la région de Oued Souf (voir Tableau III.1). Les résultats, présentés sur le tableau III.2 obtenus pour différentes densités de courant montrent que le rendement faradique est supérieur à 100 % en mode batch.

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'eau synthétique

Ions	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$Na^+$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$F^-$	$SO_4^{2-}$
Concentration [mg/l]	280	200	20	200	700	100	3	942



**Fig.III 1** Cellule d'électrocoagulation et fonctionnement des électrodes bipolaires  
 a) Appareil d'électrocoagulation 1) Potentiostat 2) Réacteur électrochimique, 3) Agitateur magnétique,  
 b) Cellule d'électrocoagulation 1) Entrée, 2) Sortie, 3) Electrodes extérieures 4) Electrodes internes,  
 c) Représentation schématique d'électrode bipolaire

Tableau III.2 : Comportement des électrodes durant les tests d'électrocoagulation à différentes densités de courant

$i$ (Am <sup>-2</sup> )	$U_c$ (V)	$m^*$ (mg)	$M_{exp}$ (mg)	$C_E$ %
3.30	1.04	24.36	26.50	109
8.33	1.25	28.10	30.00	106
17.39	1.64	32.00	33.00	103
25.00	2.00	68.41	72.00	105
40.00	2.4	45.02	55.00	122

Ceci peut être expliqué par la dissolution d'aluminium suite aux phénomènes de piquuration due à la très forte concentration en ions chlorures présents dans les solutions (700 mg/l). Cet aluminium dissout est malencontreusement pris en compte lors de l'évaluation de l'aluminium dissous par le processus électrochimique. Damien (1992) a aussi observé des rendements faradiques supérieurs à 100 %. Ceci suggère qu'il n'y a pas de formation de film de passivation sur les surfaces d'électrodes durant le processus d'électrocoagulation

#### III.4.2 Optimisation de l'électrocoagulation du fluor en mode cuvée

En seconde étape, l'influence de paramètres expérimentaux du processus de défluoruration a été réalisée sur des eaux synthétiques en mode batch. Cette étude est réalisée avec des électrodes monopolaires. Le premier paramètre étudié est la distance inter-électrode ( $d$ ), qui est choisie dans la gamme de 0.5 à 3 cm correspondant aux valeurs habituellement utilisées dans l'industrie électrochimique (Damien, 1992).

Les résultats présentés sur la figure III.2 montrent que le temps requis ( $t_N$ ) pour atteindre une concentration en fluorures recommandée par les normes de l'O.M.S. augmente avec la distance inter-électrode. Ceci peut être expliqué par le fait que pour les faibles distances «  $d$  », le gaz formé dans le compartiment cathodique induit un phénomène de flottation des complexes fluoro-aluminium formés sur l'électrode anodique. Cette dernière opération permet une plus grande dissolution d'aluminium et fait augmenter la formation de complexes fluoro-aluminium à l'interface métal-solution (Sigg *et al.*, 1992). Toutefois pour des très faibles distances interélectrodes la densité de courant devient trop élevée et peut causer des courts-circuits. C'est pour cette raison que nous avons opté pour la distance de 2 cm comme distance optimale, valeur d'ailleurs adoptée dans les plupart des unités industrielles se basant sur ce procédé (Damien *et al.*, 1992)

Les concentrations en ions fluorures dans les eaux du Sahara Nord-Africain sont variables, les valeurs rencontrées sont comprises dans la gamme 0.1 –10 mg/l. Cet intervalle est utilisé pour l'étude de l'influence de la concentration d'alimentation en ions fluorures. Les résultats présentés sur la figure III. 3, montrent que pour des valeurs de pH et de densité de courant donné, l'augmentation de concentration fait augmenter le temps nécessaire ( $t_N$ ). De même, il est observé, pour l'ensemble des concentrations, une forte réduction de la concentration en ions fluorures dans les dix premières minutes de l'électrocoagulation. Une fois que des taux d'élimination de l'ordre de 70 % en ions fluorures sont atteints, la diminution devient plus lente pour arriver à des taux d'élimination de l'ordre de 90 % en ions fluorures à la fin des manipulations.

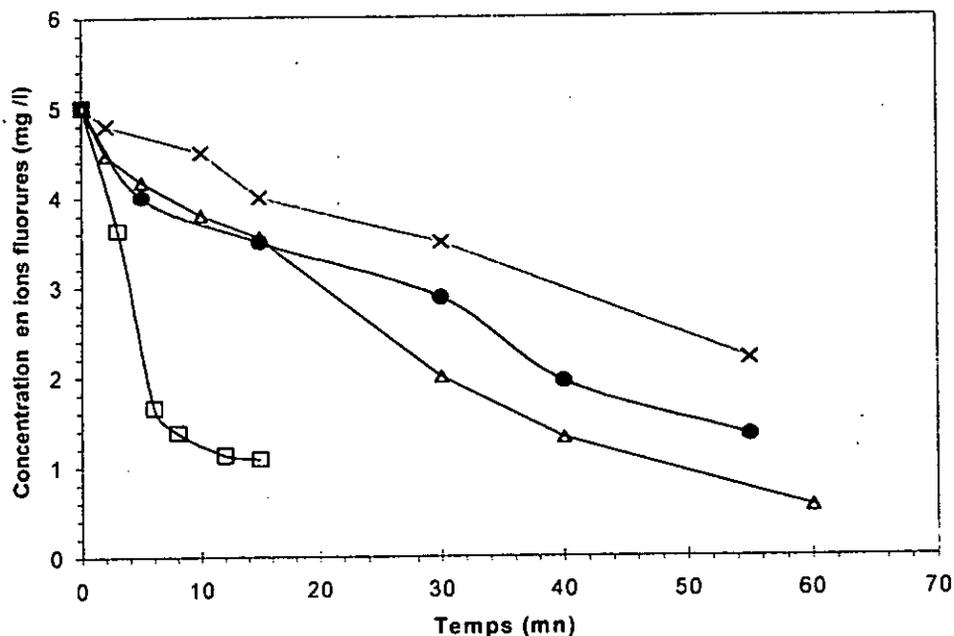


Fig. III.2 : Influence de la distance inter-électrode sur le processus d'électrocoagulation à  $i = 3.12 \text{ Am}^{-2}$ ,  $A/V = 6.4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ; (□)  $d = 0.5 \text{ cm}$ , (Δ)  $d = 1 \text{ cm}$ , (•)  $d = 2 \text{ cm}$ , (x)  $d = 3 \text{ cm}$ .

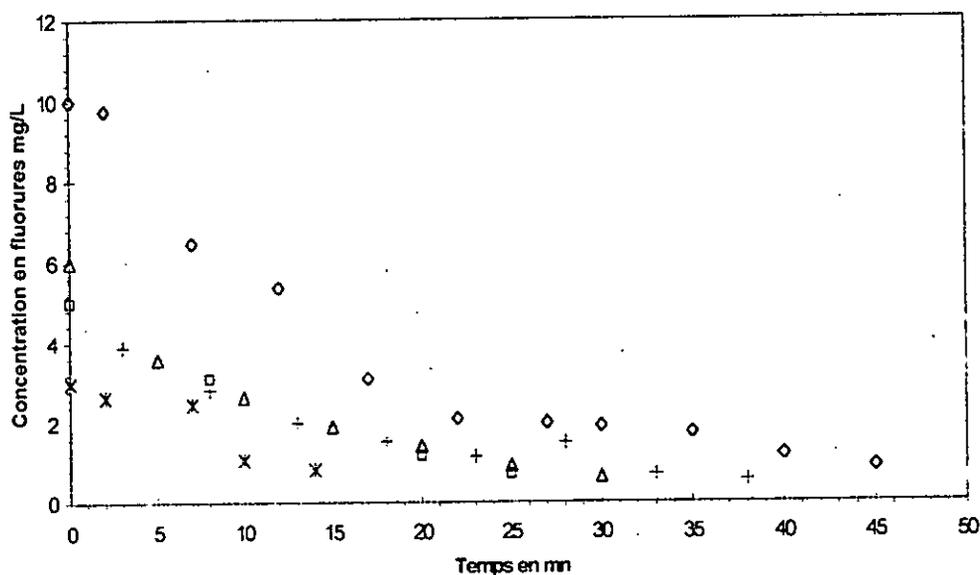


Fig. III.3 : Influence de la concentration en ions fluorures sur le processus de l'électrocoagulation à  $i = 10.2 \text{ Am}^{-2}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ , (◊)  $C = 10 \text{ mg/l}$ , (∩)  $C = 8 \text{ mg/l}$ , (Δ)  $C = 6 \text{ mg/l}$ , (◻)  $C = 5 \text{ mg/l}$ , (\*)  $C = 3 \text{ mg/l}$

La température des eaux souterraines du Sahara varie entre 20 et 55°C. C'est cette gamme qui a été prise en considération dans l'étude de l'influence de la température sur le procédé d'électrocoagulation. Les résultats observés et présentés sur la figure III.4 indique que l'efficacité du procédé diminue avec l'élévation de la température. La diminution des performances peut être expliquée par la désorption des fluorures des complexes fluoro-

aluminium (Mantell, 1945). Pour confirmer cette hypothèse, une expérience a été réalisée. Cinq échantillons sont préparés et préalablement traités par le procédé d'électrocoagulation à une température de 20 °C avec une concentration résiduelle de 0,19 mg/L en ions fluorures. Ces échantillons sont chauffés à des températures allant de 20 à 55 °C pendant 20 mn et ensuite filtrés. La concentration en ions fluorures est mesurée de nouveau. Les résultats reportés sur la figure III.4.b. démontrent que les complexes fluoro-aluminium sont instables à des températures élevées. Ce qui nous amène à recommander de travailler à de basses températures pour le procédé d'électrocoagulation.

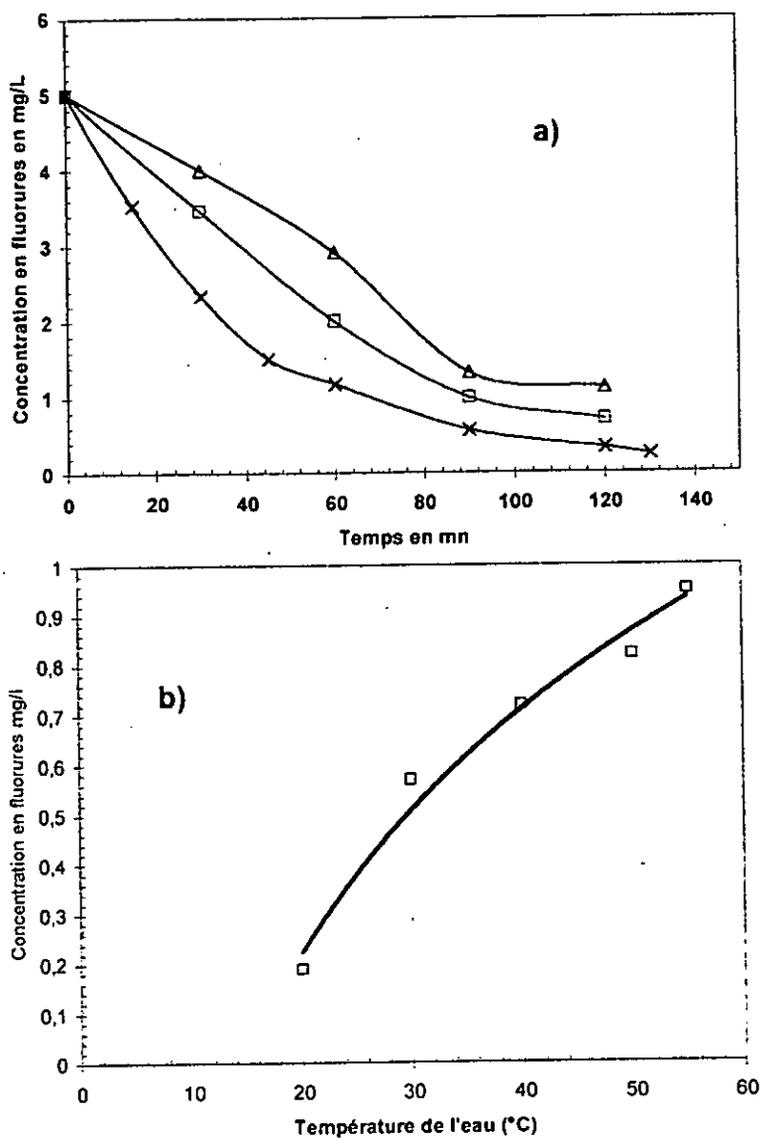
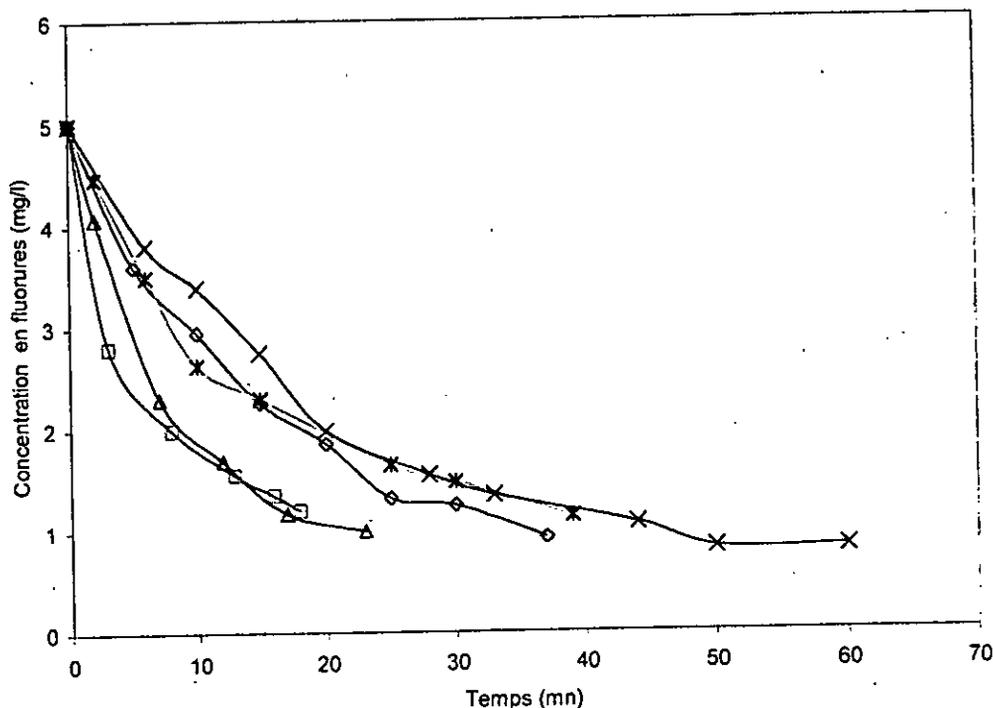


Figure III.4 : Influence de la température de l'eau sur le procédé d'électrocoagulation et la stabilité des complexes fluoro-aluminium (a) Conditions expérimentales  $i = 3.12 \text{ Am}^{-2}$ ,  $A/V = 6,4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $C = 5 \text{ mg/l}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . (X)  $T = 17 \text{ °C}$ , (∇)  $T = 40 \text{ °C}$ , (Δ)  $T = 50 \text{ °C}$ . (b) Effet de la température sur le complexe fluoro-aluminium

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du pH sur la défluoruration sont présentés sur la figure III.5. Le pH optimal se situe dans la gamme de 5 à 7,5. Ces résultats peuvent être expliqués par la forte présence des hydroxy-aluminium dans cette gamme des pH qui favorise la formation des complexes fluoro-aluminium (Michard,1981; Ming *et al*,1983; Sigg *et al*,1992). La valeur retenue et adoptée pour la suite d'étude est de 7,6.

Il est noter qu'au cours des expériences, le pH des solutions fluorurées converge à chaque fois vers une valeur voisine de 8. Cette dernière valeur est très proche des valeurs rencontrées du pH des eaux du Sahara septentrional de (7 à 8.2) d'où la non nécessité d'ajuster le pH des eaux traitées à la fin du traitement d'électrocoagulation



**Fig. III.5: Influence du pH initial de la solution fluorurée sur le procédé de l'électrocoagulation**  
à  $i = 9,1 \text{ Am}^{-2}$ ;  $A/V = 6,4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ;  $d = 2 \text{ cm}$ ;  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . (○) pHi = 4,4; (□) pHi = 5,2;  
(Δ) pHi = 5,7, (\*) pHi = 7,6; (x) pHi = 9,0

Pour la suite des manipulations, le processus de défluoruration par électrocoagulation a été appliqué pour le traitement d'une eau du Sahara (région de Ain Boukhal). Cette eau est utilisée telle quelle. Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont présentées dans le tableau III.3. La concentration en ions fluorures de cette région est l'ordre de 2,5 mg/l.

Cependant, il est à noter une assez forte minéralisation de l'ordre de 2 g/l. les concentrations en chlorures et sulfates relevées sont respectivement de 710 mg/l et 942 mg/l ce qui permet de classer ces eaux parmi les eaux chloro-sulfatées.

**Tableau III.3** Caractéristiques de l'eau de Ain Boukhal

Ions	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
Concentration [mg/l]	242	230	17,4	280	710	104	2,5	942	7,6

Afin de pouvoir travailler en zone ohmique, la courbe Intensité-Potentiel (Fig.III.6) pour notre système a été déterminée. L'intensité mesurée pour chaque potentiel indique que le processus de défluoruration suit la loi de Faraday jusqu'à une valeur d'intensité de courant de l'ordre de  $350 \text{ A.m}^{-2}$ .

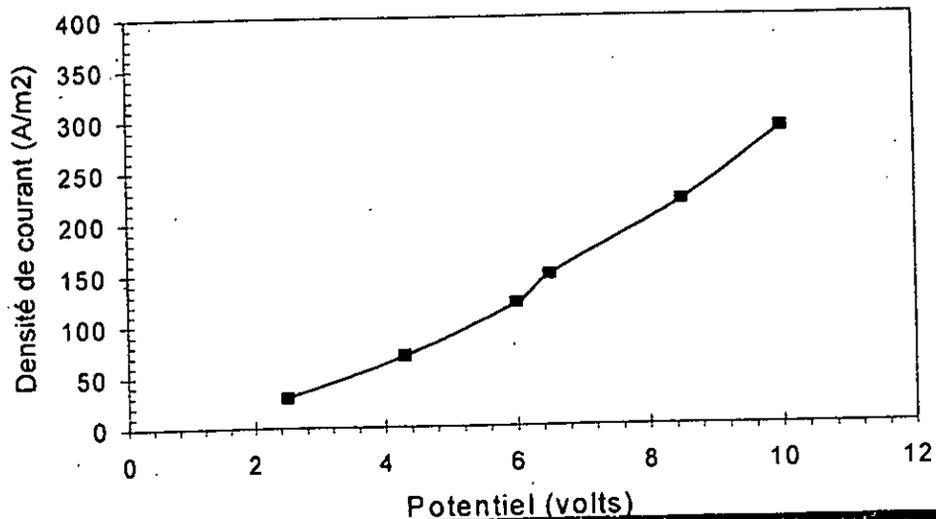


Figure III.6 Courbe Intensité Potentiel

L'influence de la densité de courant sur la défluoruration est réalisée avec 2 électrodes monopolaires, le résultat est présenté sur la figure III.7. Le taux d'élimination est de l'ordre de 80 % soit, une concentration finale de  $0.5 \text{ mg/l}$ . Toutefois, des taux de l'ordre de 68 % sont suffisants pour atteindre la norme  $0.8 \text{ mg/l}$ .

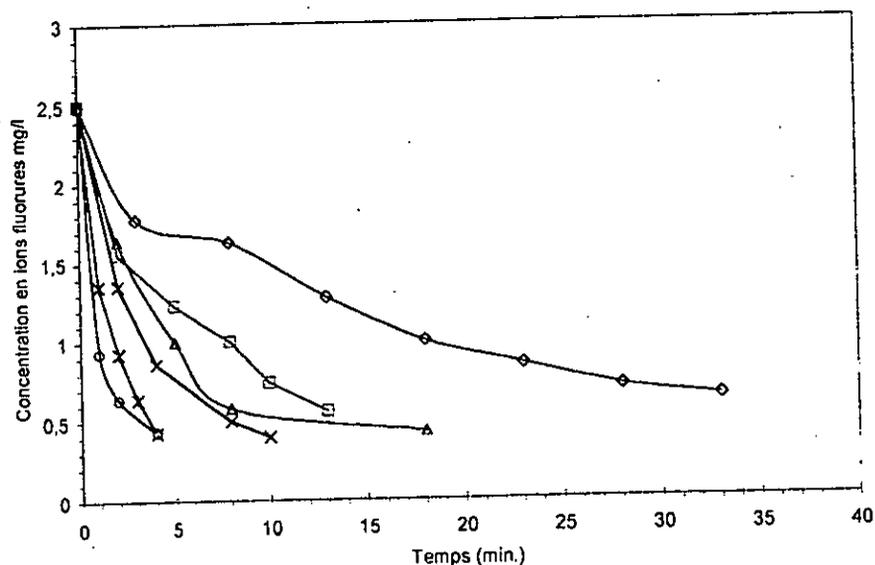


Figure III.7: Influence de la densité de courant sur la défluoruration d'une eau potable de Ain Boukhail  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $A/V = 6.9 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . (◇)  $i = 28,9 \text{ A.m}^{-2}$ , (□)  $i = 72,2 \text{ A.m}^{-2}$ , (Δ)  $i = 101,1 \text{ A.m}^{-2}$ , (x)  $i = 145 \text{ A.m}^{-2}$ , (\*)  $i = 217 \text{ A.m}^{-2}$ , (o)  $i = 289 \text{ A.m}^{-2}$ .

La diminution de la teneur en ions fluorures est dans un premier temps, rapide et décroît par la suite pour atteindre un pseudo-palier. Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la densité de courant est grande.

L'évolution de la concentration en fonction du temps de l'électrocoagulation est régie par la relation suivante :

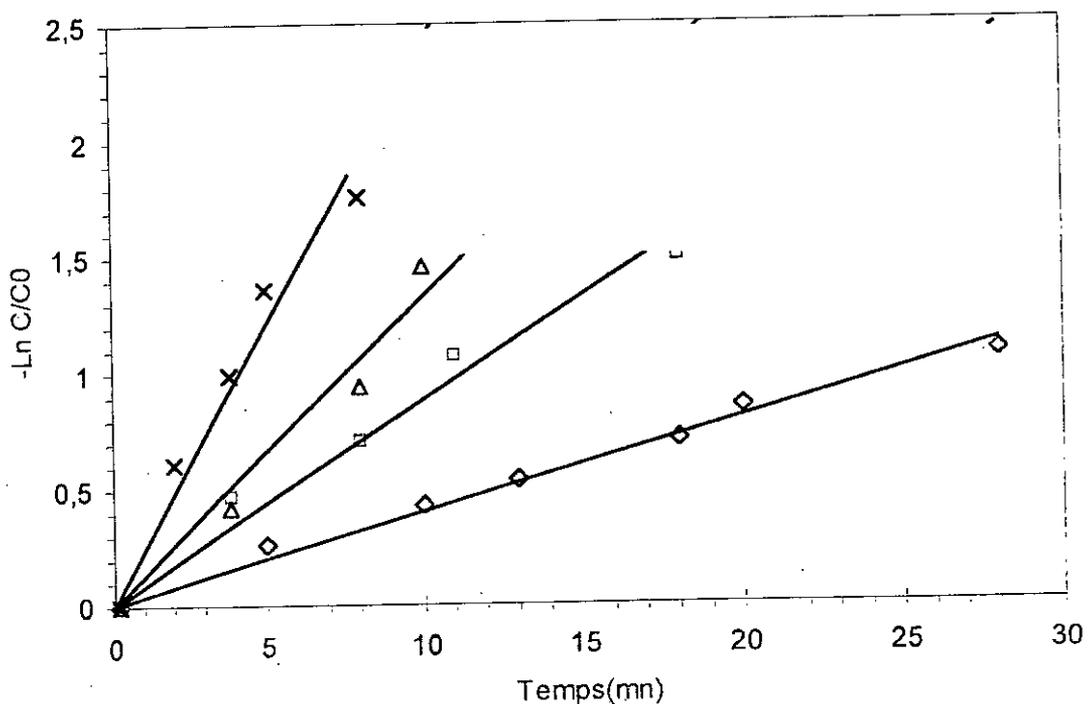
$$\frac{dC}{dt} = -K_i C \quad (14)$$

qui peut être réarrangée comme suite :

$$C(t) = C_0 e^{-K_i t} \quad (15)$$

En portant  $-\ln(C/C_0)$  en fonction du temps  $t$  (Fig. III.8), on obtient une relation linéaire. Ce résultat confirme que la cinétique de la défluoruration suit une loi exponentielle. Les pentes de ces droites représentent les constantes cinétiques  $K_i$ . On observe que  $K_i$  augmente avec la densité de courant. La cinétique d'élimination des ions fluorures est du premier ordre.

La cinétique d'élimination par électrocoagulation est différente de celle de la formation des complexes fluoroaluminium dans les eaux naturelles qui est selon **Stumm et al.**, (1981) est de second ordre. Ceci peut être élucidée par le fait que le processus d'électrocoagulation dépend de deux mécanismes successifs, le premier est la formation des complexes fluoroaluminium et le second est l'adsorption de ces complexes formés sur les hydroxydes d'aluminium.



**Figure III.8:** Détermination de la loi cinétique de la défluoruration d'une eau potable.  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $A/V = 6.9 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . ( $\diamond$ )  $i = 28.9 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\square$ )  $i = 72.2 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\Delta$ )  $i = 101.1 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $x$ )  $i = 217 \text{ A.m}^{-2}$

Le temps nécessaire  $t_N$  est déterminé pour chaque valeur de densité de courant et on porte  $t_N$  en fonction de la densité de courant appliquée. Le résultat présenté sur la figure III.9 nous montre que le temps  $t_N$  décroît très rapidement pour atteindre un palier pour des valeurs de densité de courant de l'ordre  $200 \text{ Am}^{-2}$ .

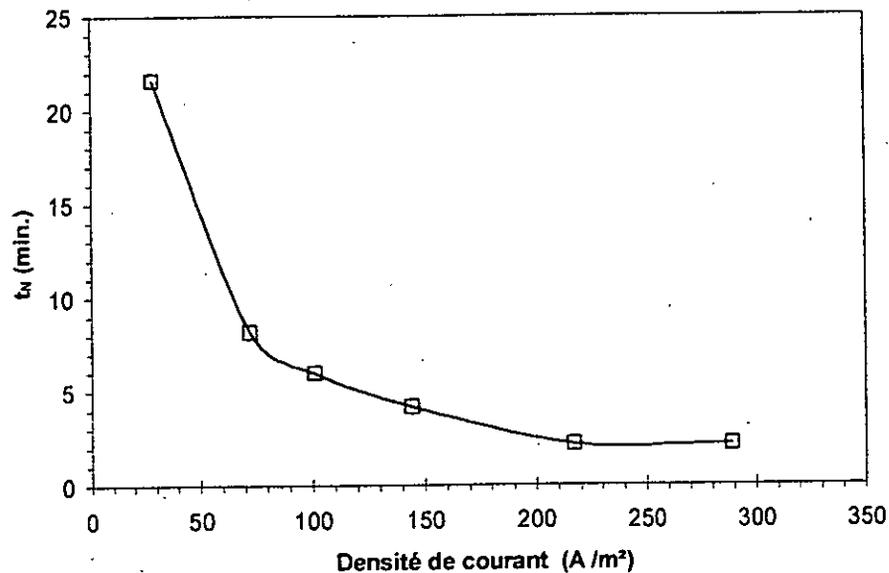


Figure III.9: Evolution du temps nécessaire ( $t_N$ ) en fonction de la densité de courant à  $A/V = 6.9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ .

L'influence du ratio surface/volume est réalisée avec des électrodes bipolaires. La variation du ratio surface /volume est obtenue simplement en modifiant le nombre d'électrodes donc de surface sujet à l'électrocoagulation Elle est présentée sur la figure III.10, L'augmentation de la surface anodique fait chuter d'une manière significative le temps requis  $t_N$ . En fait une installation à électrodes bipolaires équivaut à plusieurs cellules d'électrolyse travaillant en même temps et avec une même densité de courant d'où des temps requis  $t_N$  réduits. Cependant à des valeurs supérieures à  $28,7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , l'influence du ratio  $A/V$  devient faible sur la défluoruration.

Les valeurs optimales de la densité de courant déduites pour chaque valeur du ratio  $A/V$  est présentée sur la figure III.11.

Le temps requis ou le temps nécessaire peut être exprimé par cette équation

$$t_N = \frac{m * nF}{M_i A_o N} \quad (3.16)$$

l'équation (3.16) peut s'écrire comme suite :

$$t_N = \frac{B}{i} \quad (3.17)$$

ou B est une constante dépendante du nombre de cellules utilisées

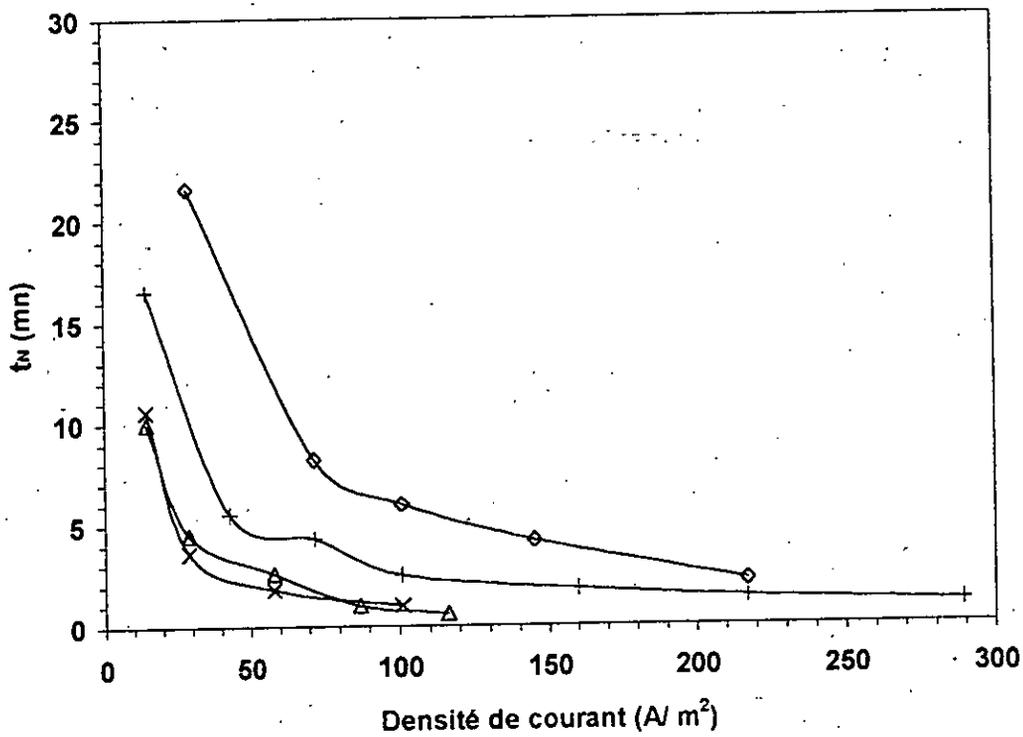


Figure III.10 : Influence du ratio surface/volume (A/V) sur le temps nécessaire en fonction de la densité de courant appliquée.  $d=2\text{cm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ , ( $\diamond$ )  $A/V=6.9\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (+)  $A/V=13.8\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\Delta$ )  $A/V=27.7\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (x)  $A/V=34.6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$

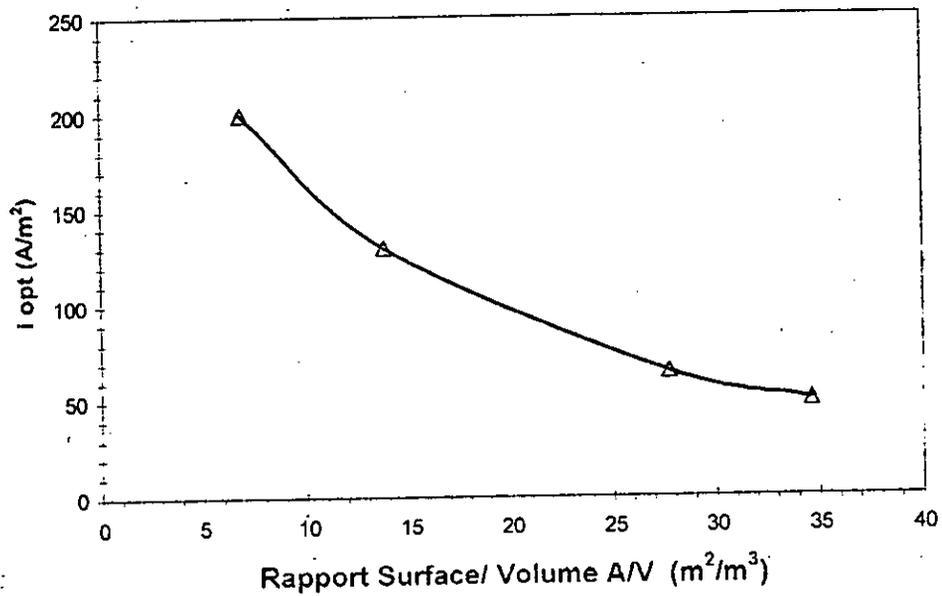


Figure III.11 : La densité de courant optimale en fonction du ratio surface/volume

En portant ( $t_N$ ) en fonction de l'inverse du courant ( $1/i$ ) pour différentes valeurs du ratio  $A/V$ , on a pu confirmé l'évolution linéaire du temps requis  $t_N$  en fonction l'inverse de l'intensité de courant ( $1/i$ ) prédite par l'équation 17. Les valeurs  $B$ , pente des droites obtenues en portant  $t_N$  en fonction de  $1/i$  sur un graphe, sont égales respectivement à 4.2 ; 1.65 ; 0.9 ; 0.67 mn/A pour respectivement une, deux, quatre et cinq cellules. La relation vérifiée obéit à la loi de Faraday.

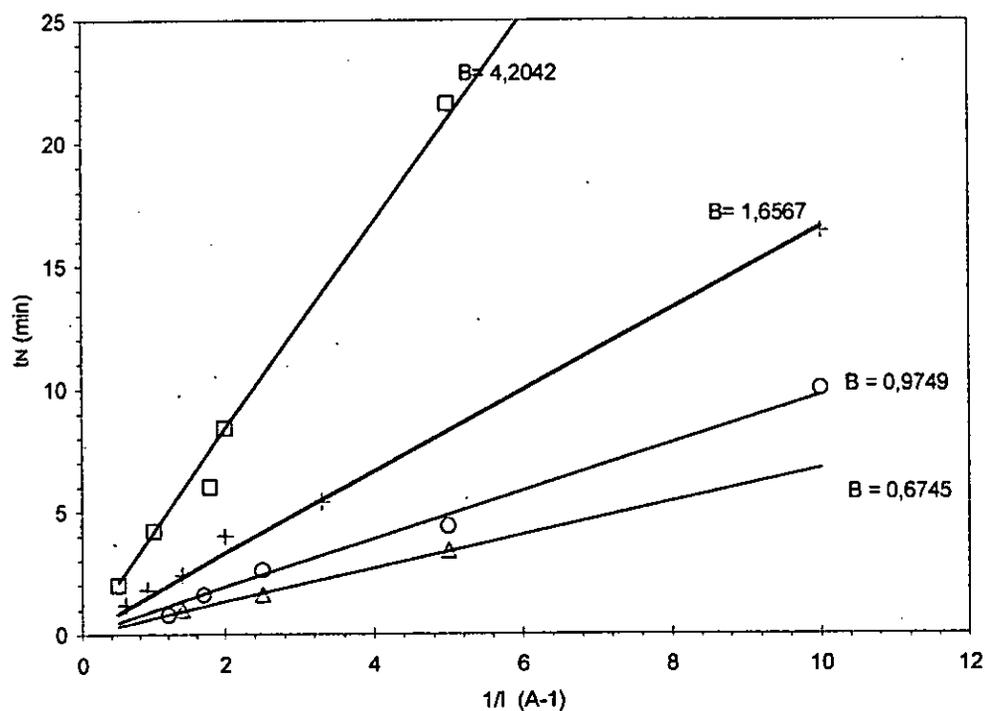


Figure III.12 Evolution du temps requis  $t_N$  en fonction de l'inverse de l'intensité de courant à différentes valeur de la surface volumique  $A/V$ . ( $d=2cm, T=20^\circ C$ ),  
 (□)  $A/V=6.9 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (+)  $A/V=13.8 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (O)  $A/V=27.7 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\Delta$ )  $A/V=34.6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$

Les différentes valeurs de manipulations d'électrocoagulation pratiquement très proches, en effet une gamme comprise entre 20 et 22 mg d'aluminium pour pouvoir éliminer 1.7 mg d'ions fluor soit un ratio (Al/F) théorique égal à 11.5-12. Par contre le ratio expérimental mesuré est égal à 16-17.5 et un rendement faradique de 130 - 140 %.

Il est important de caractériser l'eau après traitement et de voir les changements parvenus

masses théoriques dissoutes de l'électrolyte pendant les calculées selon la loi de Faraday nous donne des valeurs

Tableau n°III.4: Masse théorique d'aluminium dissout au cours de l'électrolyse pour différentes densités de courant et surfaces volumiques.

nbre cellules	$i \text{ A/m}^2$	$t_N \text{ (min)}$	$m_t$
1	28.90	21.6	24.17
	72.25	8.2	22.94
	101.10	6.0	23.50
	288.90	2.2	24.60
2	14.45	16.5	18.46
	72.25	4.3	24.06
	101.15	2.5	19.60
4	160.00	1.8	22.00
	14.45	10.0	22.40
	28.90	4.5	20.12
	57.80	2.6	23.28
5	28.90	3.6	20.15
	57.80	1.8	20.15
	101.15	1.0	19.60

L'analyse des métaux lourds avant et après l'électrocoagulation montre que les concentrations en aluminium dissout diminuent après le traitement électrochimique ce qui élimine le risque de contamination des eaux traitées par l'aluminium (Tableau III.4). Il est à noter que pour toutes expériences menées sur l'eau de Ain Boukial, le pH diminue, la valeur finale obtenue correspond à la formation d'hydroxydes d'aluminium et la cryolite (Ming *et al.* 1983, Cheng 1985)

**Tableau III.5: Evolution des caractéristiques d'une eau de le traitement d'électrocoagulation**

<b>Ions</b>	Concentration	
	Avant traitement (mg/l)	Après traitement (mg/l)
Ca <sup>2+</sup>	242	239
Mg <sup>2+</sup>	230	228
Cl <sup>-</sup>	710	686
Na <sup>+</sup>	280	264
K <sup>+</sup>	17.4	17.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	632	586
Al <sup>3+</sup>	0.043	0.001
F <sup>-</sup>	2.5	0.5

Les minéraux éliminés vont se retrouver dans les boues formés sous forme de complexes et de composés insolubles. La diminution des chlorures étant minimes ceci confirme la corrosion de l'anode d'aluminium par le phénomène d'hydrolyse par les chlorures. L'analyse des boues formés par rayon X révèle la présence des composés en aluminium amorphe. (Fig. III.13)

#### **III.4.3 Essais de défluoruration en mode continu à l'échelle laboratoire**

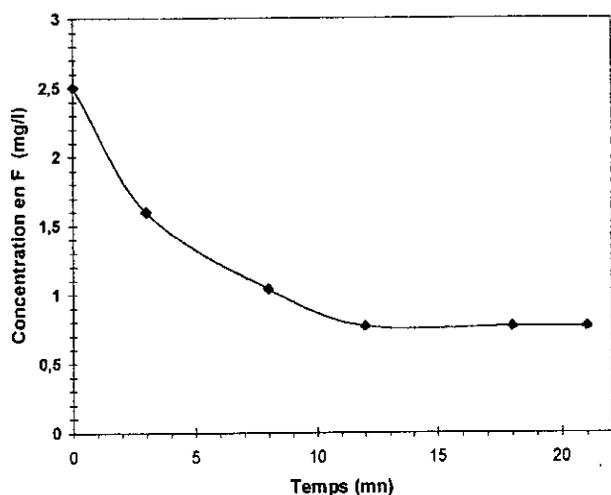
Des essais en continu ont été procédés sur système à électrodes monopolaires et électrodes bipolaires. Dans ce dernier cas, huit électrodes d'aluminium sont utilisées offrant ainsi une surface volumique de 46.2 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Les débits utilisés sont calculés d'après la loi de Faraday (Voir annexe), en tenant compte de la masse théorique d'aluminium dissout, la concentration finale en ions fluorures et l'intensité du courant utilisé. Les volumes traités sont de 2.4 litres. Il est à noter qu'à la sortie de la cellule, la conductivité est toujours égale à 3.0 mS, le pH chute à une valeur de 7.2. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures N° III.14.a et III.14.b.

Dans tous les cas, nous avons observé que le régime permanent est établi à une concentration en ions fluorures de 0.8 mg/l, c'est ce qui était prévu, le régime permanent est à chaque fois atteint au bout d'un temps légèrement supérieur au temps de séjour. Les rendements faradiques calculés dans chaque cas (tableau N° III.6) sont de l'ordre de 130%. Ces rendements sont comparables à ceux des essais à électrodes monopolaires.

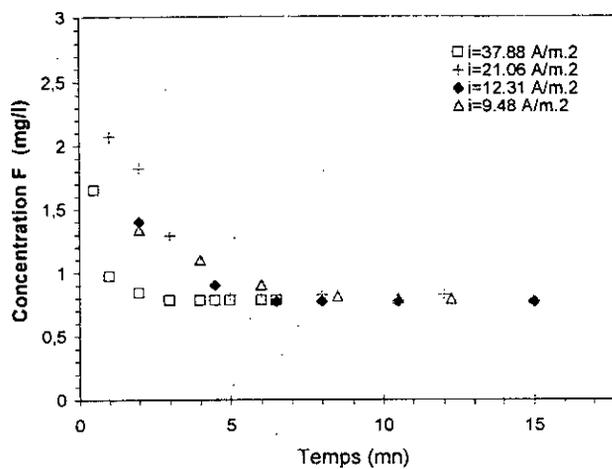
Les rapports Al/F (Tableau III.6) varient entre 14.5 et 16.5 grammes d'aluminium par gramme de fluorures éliminés. Ces résultats sont du même ordre que ceux trouvés en mode batch et en mode continu cas monopolaire.

**Tableau N° III.6 Rendement faradique et rapport Al/F pour différentes densités de courant .**

	Electrodes monopolaires	Electrodes bipolaires			
Débit (l/h)	6.6	6.0	9.3	13.3	18.9
Volume traité litres	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
$i$ (A/m <sup>2</sup> )	0.4	9.5	12.3	21.1	37.9
Rdt %	147	124	127.1	127.7	121.3
Al/F (g/g)	17	15.1	14.5	16.2	16.2



b)



**Figure III.13 Electrocoagulation en mode continu avec**

a) électrodes monopolaire

b) électrodes bipolaires

(□)  $i=37.88$  A/m<sup>2</sup> ; (+)  $i=21.06$  A/m<sup>2</sup> ; (◆)  $i=12.31$  A/m<sup>2</sup> ; (△)  $i=9.48$  A/m<sup>2</sup>

Lors des études en mode continu, les résultats obtenus montrent que l'utilisation d'une approche mathématique se basant sur la loi de Faraday et sur un rapport massique aluminium dissous-fluorure éliminé préalablement déterminé lors de l'étude en batch, nous permet d'obtenir l'élimination des ions fluorures escomptée. D'autre part, on constate que l'utilisation d'une cellule d'électrocoagulation où l'emplacement et les dimensions des électrodes sont telles qu'on assure une bonne distribution des lignes de courant permet d'obtenir un traitement efficace.

La quantité d'aluminium consommé est nettement inférieure à celle consommée dans le procédé de précipitation à l'alun où le rapport massique Al/F est voisin de 40.

### III.5.CONCLUSION

Le procédé d'électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium bipolaires a permis la défluoruration des eaux du Sud algérien. La cinétique de la défluoruration suit une loi exponentielle.

L'étude du comportement de l'anode d'aluminium a montré l'absence du problème de la passivation des anodes d'aluminium par les couches d'alumine du fait de la corrosion par piquuration provoquée par les ions chlorures présents en grandes quantités. Les rendements faradiques sont à chaque fois supérieurs à 100 % . L'accroissement de la températures n'est pas favorable à la défluoruration par électrocoagulation. Il est donc plus avantageux de prévoir un refroidissement de l'eau avant de la traiter. L'utilisation des électrodes bipolaires, permet d'avoir une meilleure surface d'échange. Une nette amélioration du temps nécessaire au traitement  $t_x$  ainsi qu'une consommation énergétique inférieure a été observée en augmentant le nombre des électrodes bipolaires. Les rapports massiques Al/F sont meilleurs en mode continu qu'en discontinu. Ils varient entre 14 et 17.

La caractérisation de l'eau après traitement, nous montre que la conductivité reste pratiquement constante. Une légère acidification de l'eau est notée, le pH chute de à des valeurs comprises entre 7.9 et 6.8-7.0. La concentration en aluminium après traitement est insignifiante ce qui écarte la possibilité de contaminer l'eau par l'ion aluminium  $Al^{3+}$ . Les concentrations en ions sulfates, chlorures et sodium ont diminué légèrement. Ce procédé n'enrichit pas l'eau en éléments chimiques. Il n'est pas utile d'ajuster le pH d'où on peut éviter l'utilisation de produits chimiques supplémentaires. Les boues obtenues par ce procédé sont compactes et plus hydrophobes que ceux obtenues lors du traitement par précipitation. Les résultats obtenus démontrent que le système à électrodes bipolaires est un procédé intéressant aussi bien pour les eaux du Sahara que pour la défluoruration des eaux usées industrielles.

◆ Notations

- A: Surface totale d'électrode ( $m^2$ )  
A<sub>0</sub>: Surface d'une électrode ( $m^2$ )  
A/V: Ratio surface /volume ( $m^2m^{-3}$ )  
B: Constante (A.s)  
C: Concentration en fluorures ( $Kg m^{-3}$ )  
C<sub>E</sub>: Rendement Faradique (%)  
C<sub>f</sub>: Concentration finale en fluorures ( $Kg m^{-3}$ )  
C<sub>o</sub>: Concentration initiale en fluorures ( $Kg m^{-3}$ )  
d: distance inter-électrode (cm)  
F: Nombre de Faraday (Coulomb mol<sup>-1</sup>)  
i: Densité de courant ( $Am^{-2}$ ),  
K<sub>c</sub>: Constante cinétique ( $s^{-1}$ )  
m\*: masse d'aluminium théorique (Kg),  
m<sub>e</sub>: Masse d'électrode initiale avant traitement (Kg)  
m<sub>exp</sub>: Différence de masse d'électrodes (Kg)  
M<sub>i</sub>: Masse Molaire d'Al (Kg)  
m<sub>t</sub>: Masse finale électrodes après traitement (Kg)  
N: Nombres de cellules  
n: Valence d'Aluminium  
NTU: Nephelometric Turbidity Units pour unité de turbidité néphéométriques  
pHi: pH initial  
t: Temps expérimental (s) ou en (min.)  
T: Température (°C)  
t<sub>N</sub>: Temps requis (nécessaire) pour atteindre la concentration de 0.8 mg/l. (s) ou en (min.)  
U<sub>c</sub>: Potentiel électrique (V)

## Remarques

---

L'étude en régime continu est abordée par une approche qui consiste à utiliser la loi de Faraday pour établir une relation entre le débit d'alimentation en eau fluorurée et l'intensité du courant appliqué pour l'élimination des ions fluorures. Pour ce faire on exploite le rapport de la masse théorique d'aluminium dissout au cours de l'électrolyse sur la quantité d'ions fluorures éliminés. Celui-ci, comme il a été mentionné précédemment montré précédemment, est pratiquement égal à douze.

La masse des ions fluorures éliminés peut être déterminée en utilisant, le bilan de matière en ions fluorures pour un réacteur électrochimique considéré comme parfaitement agité est donné par la relation suivante:

$$X = D \cdot C_F t \quad (j)$$

avec

- D: Débit d'alimentation de la cellule d'électrolyse en eau, l/h
- $C_F$ : différence de concentration en ions fluorures entre l'entrée et la sortie de la cellule d'électrolyse en mg/l
- t: temps de séjour dans la cellule en heure
- X: quantité d'ions fluorures éliminés en mg.

puisque la masse d'aluminium dissoute au cours de l'électrolyse est douze fois celle des ions fluorures éliminés, on aura

$$D \cdot C_F t = \frac{M I t}{n F 12} 10^3 3600 \quad (k)$$

avec

- n: Valence de l'aluminium,  $n = 3$
- F: Nombre de Faraday,  $F = 96500$  Coulomb
- I: Intensité de courant (Ampère)

d'où

$$D = 16.46 I \quad (l) \quad \text{avec } D \text{ calculé en l/h et } I \text{ en Ampère.}$$

Cette équation est calculée dans le cas de l'électrolyse à électrodes monopolaires, on peut réduire le temps d'électrolyse, pour une intensité de courant donnée, suivant le nombre  $N$  de cellules ou d'anodes on aura:

$$D = 16.46 (A/A_0) I \quad (m)$$

avec  $A_0$  et  $A$  ont respectivement les surfaces volumiques dans le cas monopolaire et bipolaire.

**VOLET IV :**

**NOUVELLE TECHNIQUE POUR LA  
DEFLUORURATION DES EAUX :  
L'ELECTROSORPTION**

IV.1. INTRODUCTION.....	58
IV.2. ADSORPTION.....	58
IV.3. MATERIEL ET METHODES .....	60
III.4 RESULTATS & DISCUSSIONS.....	62
III.4.1 La capacité d'adsorption des fluorures par les différentes formes d'AA .....	62
IV.4.2 Optimisation du procédé d'électrosorption .....	64
IV.4.3 Défluoruration des eaux souterraines par le procédé d'électrosorption .....	73
IV.5. CONCLUSION.....	73
.....	
NOTATIONS .....	74

### *Nouvelle Technique pour la Défluoruration des Eaux l'Electrosorption*

#### IV.1. INTRODUCTION

Différentes méthodes ont été développées pour la défluoruration et l'amélioration de la qualité des eaux de boisson. Les premières techniques développées sont basées sur la précipitation, l'échange d'ions et le phénomène d'adsorption (**Mazounie et Mouchet**,1984 ; **Bulusu et Nawlakhe**,1990; **Agrawal et al.**,1998). Récemment, d'autres techniques de défluoruration basées sur la technique d'électrolyse (**Mameri et al.**, 1997 ; **Walsh et Mills**, 1984 ; **Cheng**, 1985) et sur les procédés membranaires ont été étudiées (**El Ela et al**, 1995).

Actuellement, les meilleurs résultats concernant la défluoruration des eaux potables sont ceux obtenus avec de l'alumine activée, que ce soit au niveau de l'efficacité ou soit au niveau du coût économique (**Yam et al**, 1995, **Lee et al** 1995 ; **Mazounie et Mouchet**,1984). En effet, l'alumine activée « A.A » présente des propriétés mécaniques et chimiques très intéressantes (**Schoeman et Leach**,1987, **Bulusu et Nawlakhe**,1990). Toutefois le prix de revient demeure très élevé. Ainsi l'objectif de cette étude est de réduire les coûts en améliorant les performances par l'adjonction d'un potentiel électrique à l'adsorption des ions fluorures sur une colonne remplie d'alumine activée, d'où le procédé à mettre au point *l'électrosorption sur colonne d'AA.*

Le procédé d'électrosorption a été déjà utilisé par l'équipe de **Khabalov et al.** (1984) pour la séparation de n-hexanol et nitrobenzène dans des solutions aqueuses et pour l'adsorption de quinones sur électrode graphite (**Anastopoulos** (1996). Il est à noter que les auteurs sus-cités ont utilisé le graphite comme électrode de travail.

Dans la présente étude, et pour améliorer la capacité d'adsorption des d'AA, des électrodes (de travail et auxiliaires) en acier inoxydable, sont utilisées uniquement pour créer un champ électrique dans la colonne d'AA.

#### IV.2 ADSORPTION

Les isothermes d'équilibre peuvent être attribuées à des modèles théoriques ou empiriques proposés par différents auteurs qui ont établi une relation entre la quantité et la concentration de la solution à l'état d'équilibre (**Ruthven**, 1984 ; **Chitour**,1982)). Les isothermes sont usuellement interprétées comme des adsorptions en monocouches ou en multicouches

L'adsorption en monocouche peut être représentée par l'équation de Langmuir (équation 1) qui peut être réécrite sous forme linéaire (équation 4.2).

$$X/m = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4.1)$$

$$\frac{C_e}{X/m} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4.2)$$

L'adsorption sur lit d'adsorbant peut être interprétée par la méthode de zone de transfert de matière (*EZM pour Exchange Zone Method*) développée initialement par Michaels (1972) pour des lits de résines d'échange d'ions puis appliquée aux lits d'adsorbants par Luckhis (1972).

Cette méthode est basée sur différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe obtenues à partir des courbes en S communément appelées courbes de percée (Figure IV. 1).

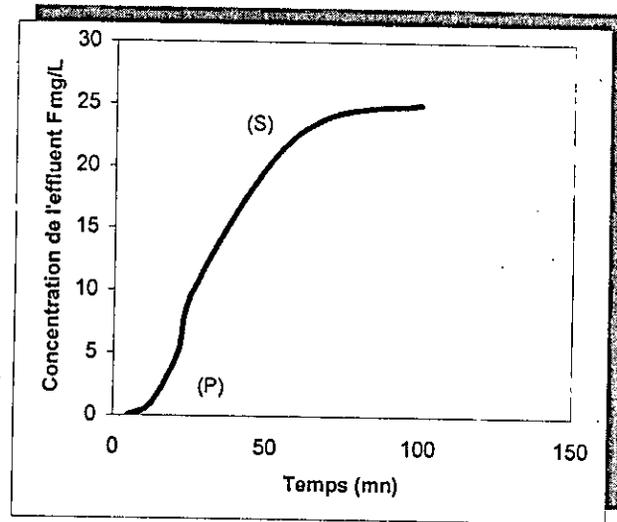


Figure IV.1: Courbe de percée pour un lit fixe, (P) ; point de percée, et (S) point de saturation

Le temps de percée P est atteint après un temps  $t_p$ . Pour les applications industrielles l'adsorption sur colonne est réalisée sur des séries de colonnes jusqu'à atteindre le temps de saturation  $t_s$  lorsque la concentration du filtrat atteint la concentration d'entrée de la solution. Les paramètres  $t_p$  et  $t_s$  sont reliés par une relation linéaire aux volumes de percée ( $v_p$ ) et au volume de saturation ( $v_s$ ) qui sont recueillis au bas de la colonne.

L'interprétation du comportement du lit d'adsorption et ses performances peuvent être évaluées par différents paramètres caractéristiques déterminés en utilisant les courbes de percée et l'intégration graphique des équations 4.3 et 4.4. Ainsi les capacités d'adsorption au temps de percée P et au temps de saturation Xs du lit sont utilisées pour interpréter les performances du lit.

$X_p$  et  $X_s$  peuvent être définies, respectivement, comme le ratio des quantités adsorbées au temps de percée et au temps de saturation.

$$X_p = \int_0^{V_p} \frac{(C_0 - C)dv}{m} \quad (4.3)$$

$$X_s = \int_0^{V_s} \frac{(C_0 - C)dv}{m} \quad (4.4)$$

La capacité fractionnaire du lit (F) est définie comme le rapport entre la quantité adsorbée et la capacité d'adsorption théorique existant entre le point de percée (P) et le point de saturation (S). Le paramètre F est calculé par l'équation 5 et utilisée pour caractériser l'efficacité du lit d'Alumine Activée à éliminer les fluorures des eaux souterraines

$$F = \int_{V_p}^{V_s} \frac{(C_0 - C)dv}{C_0.V_s} \quad (4.5)$$

### IV.3. MATERIEL ET METHODES

Trois formes d'alumine activée (acide, basique, et neutre) avec une granulométrie de 63-200  $\mu\text{m}$  (de Merck ©-Paris, France), sont mouillées dans de l'eau distillée durant toute une nuit précédant l'expérience. Pour déterminer quelle est la forme d'AA la plus appropriée pour l'opération de défluoruration, des essais en mode batch ont été entrepris.

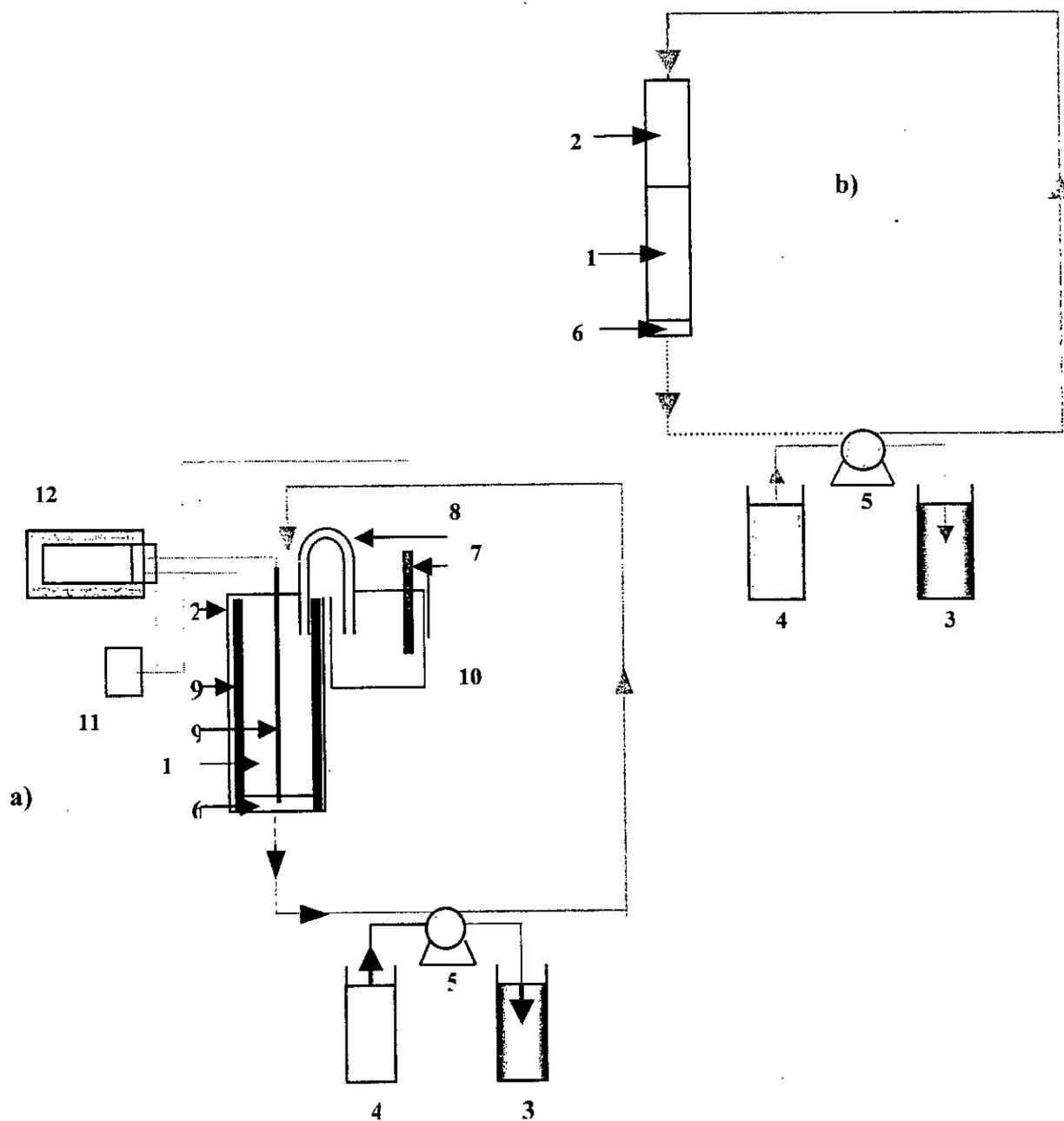
Les essais de défluoruration des eaux sur colonne d'AA ont été entrepris en mode continu. Deux cellules d'adsorption de laboratoire ont été réalisées (Figure IV.2). La première cellule consiste en une cellule d'électrosorption avec deux électrodes (travail et auxiliaire) en acier inoxydable. Ces électrodes sont introduites dans une colonne en Néoprène afin de produire un champ électrique dans le lit d'AA. Le potentiel électrochimique est régulé à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT20-2X. Ce potentiel est lu sur un millivoltmètre de précision *Metrohm Herisau E510*.

Afin d'éviter le phénomène de dissociation de l'eau, le potentiel électrochimique appliqué est compris dans la gamme -860 mV à 1000 mV/Ecs. La cellule d'adsorption de référence que nous avons utilisée est une colonne d'adsorption classique. Le diamètre de la colonne est environ 100 fois plus large que les dimensions des particules, ainsi l'effet de la paroi est négligeable (Juang *et al*, 1995). La solution synthétique fluorurée est préparée à partir d'eau distillée et d'ajout de fluorure de sodium NaF (*Prolabo* ®, France)

La cellule est alimentée du haut en bas par une solution de concentration constante non recyclée, avec application d'un potentiel constant et d'un débit maintenu constant à l'aide d'une pompe péristaltique de type *Watson Marlow 503U à deux canaux*. La température de travail est régulée et maintenue à 25°C durant les expériences à l'aide d'un cryostat-thermostat *MK70*.

Les expériences en mode batch sont réalisées dans des grands Bechers avec des volumes réactionnels de 500 ml. Une masse connue d'AA est maintenue en contact avec des solutions fluorurées. Les courbes d'équilibre sont établies en suivant la concentration résiduelle à l'état d'équilibre ( $C_e$ ).

Pour la défluoruration par le lit d'AA en mode continu (avec et sans application de potentiel électrochimique). La concentration en fluorures est suivie à des intervalles de temps réguliers, afin de déterminer la courbe de percée.



**Figure IV. 2 : Schéma du système expérimental**

**(a) Procédé d'électrosorption classique (b) Procédé d'adsorption,**  
 (1) Alumine Activée, (2) Colonne, (3) Bac de filtrat, (4) Bac d'alimentation, (5) Pompe Périscopique (6) Laine de verre (7) Electrode de Référence, (8) Pont salin, (9) Electrodes en acier inoxydable. (10) Solution de KCl saturé, (11) Millivoltmètre, (12) Potentiostat

Le dosage des ions fluorures a été réalisé par la méthode ionométrique. L'électrode spécifique aux ions fluorures est de *Type Tacussel PF4L*. Avant la mesure, on ajoute, à l'échantillon, une solution tampon afin d'éviter l'influence des ions interférents tels que  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ . Les ions sodium et potassium sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Les ions calcium et magnésium sont dosés par absorption atomique. Les sulfates et l'aluminium  $Al^{3+}$ , sont dosés par méthode colorimétrique. La concentration en bicarbonates  $HCO_3^-$  est déterminée par analyse volumétrique en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl N/35)

L'optimisation du nouveau procédé est réalisée sous différentes conditions opératoires tels le potentiel électrochimique, le débit volumétrique, la température, le pH, la dureté et la concentration en fluorures.

### III.4 RESULTATS & DISCUSSIONS

#### III.4.1 La capacité d'adsorption des fluorures par les différentes formes d'AA

Les résultats obtenus avec les trois formes d'AA, présentés sur la figure III.3, nous permettent de déduire que la forme acide de l'AA est la forme la plus appropriée pour la défluoruration des eaux. La quantité d'ions fluorures adsorbés par gramme d'alumine activée sous forme acide est de l'ordre de 2.43 mg/g AA. Celle est nettement supérieures à celles obtenues par les autres formes d'AA. C'est la forme acide qui est retenue pour la suite des manipulations.

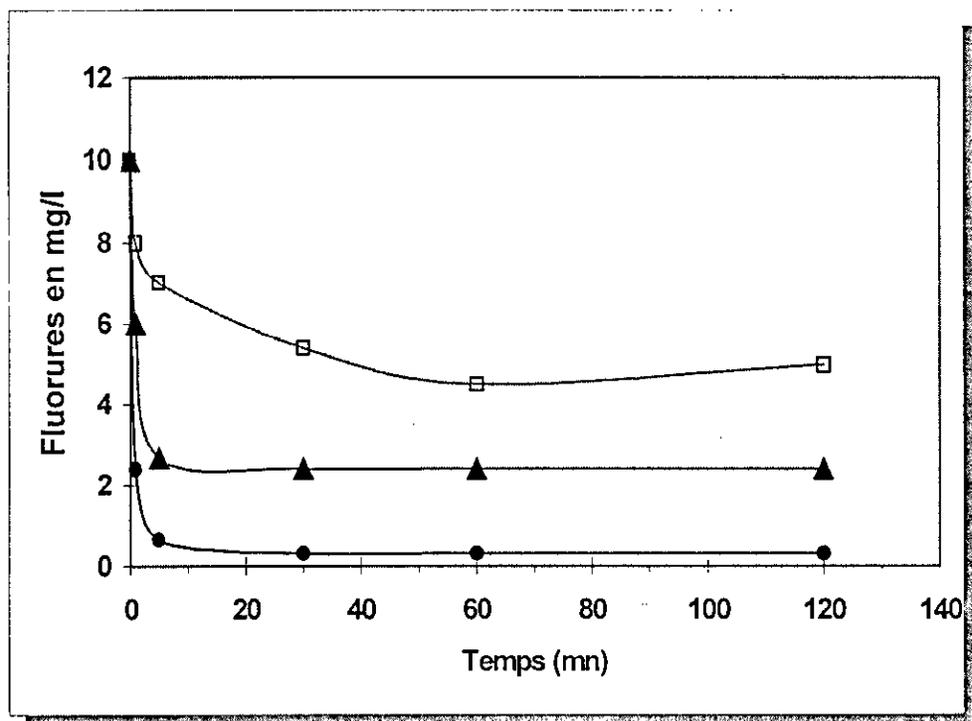


Figure IV.3: Adsorption des ions fluorures sur les trois formes d'AA en mode batch,  $m=2g$  AA, Volume réactionnel : 500ml,  $C_0=10mg/l$ ,  $pH_i=6.2$  et  $T=20^\circ C$ ,  
 (●) AA Acide, (▲) AA neutre, (□) AA basique

La détermination du mécanisme d'adsorption des fluorures est réalisée par l'établissement de la courbe d'équilibre. Les résultats obtenus et représentés sur la figure IV.4 montrent que dans les conditions opératoires optées, l'adsorption des ions fluorures sur AA peut être représentée par l'isotherme de type I, indiquant une adsorption en monocouche sur des sites actifs jusqu'à saturation comme l'indique Ruthven (1984).

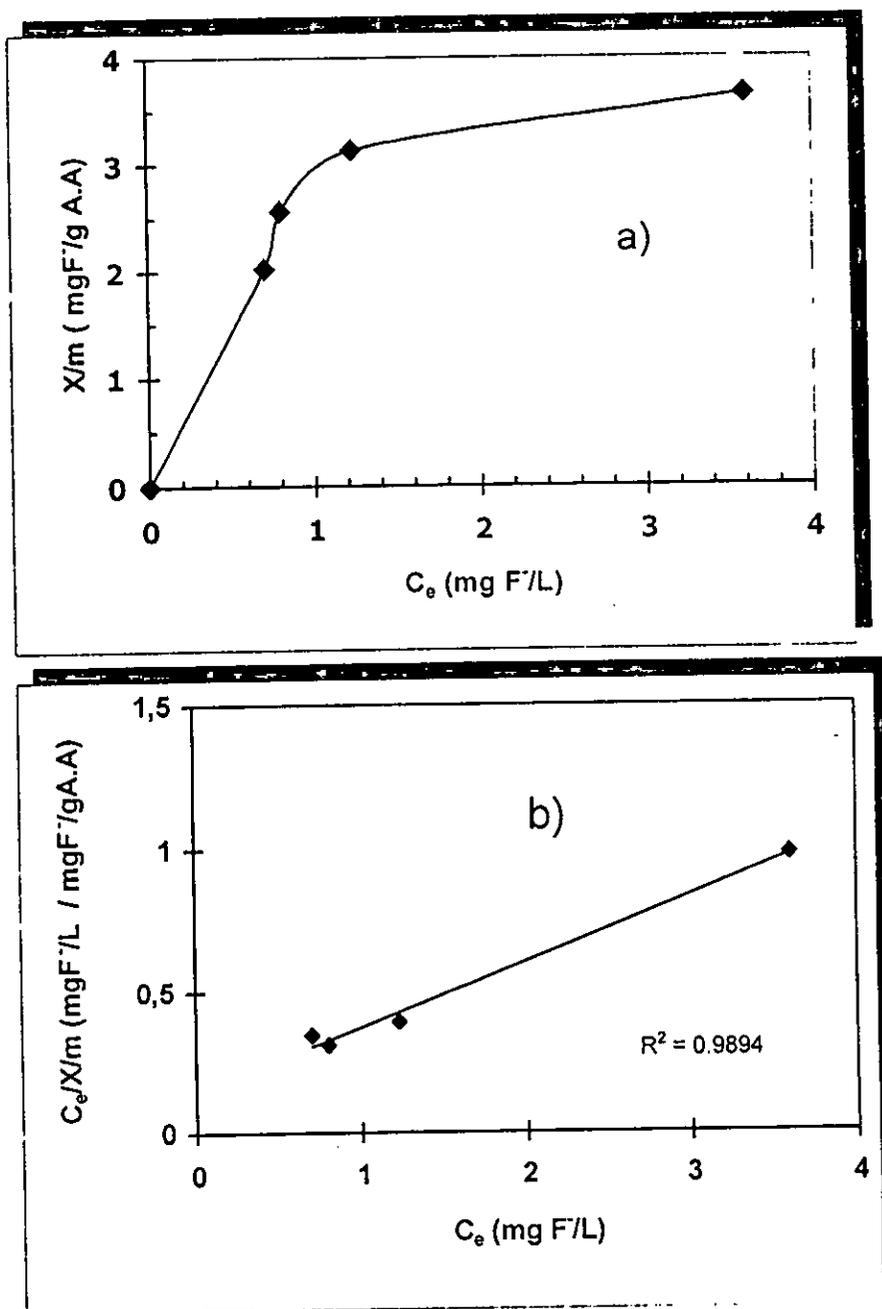


Figure IV.4: L'isotherme, fluorure alumine activée (a), et l'équation de Langmuir sous la forme linéaire (b). Volume réactionnel : 500 ml, pH=5.2, Temps de contact  $t=120$  min. et  $T=20$  °C

## IV.4.2 Optimisation du procédé d'électrosorption

L'influence du potentiel électrochimique (E) sur les performances de l'AA sous forme acide est étudiée en utilisant la colonne d'électrosorption (voir figure IV.2b). L'évolution de la concentration en ions fluorures du filtrat pour différentes valeurs de potentiel E est représentée sur la figure IV.5a. Il est noté que le domaine de variation du potentiel électrique  $E_{col}/E_{cs}$  imposé par notre cellule électrosorption et surtout par le système fluorures alumine est de  $-860$  à  $1000$  mV/Ecs ; nous devons éviter les potentiels anodiques et cathodiques élevés afin d'éviter l'électrolyse de l'eau (Pourbaix, 1963) et la décomposition des complexes fluoro-aluminium formés. Pour chaque potentiel appliqué, nous obtenons une courbe dite de percée en forme de S allongée.

Le tracé de ces courbes permettent l'identification du potentiel électrochimique optimal  $E = 100$  mV/Ecs donnant le temps de percée le plus grand (i.e. volume d'eau traitée le plus grand).

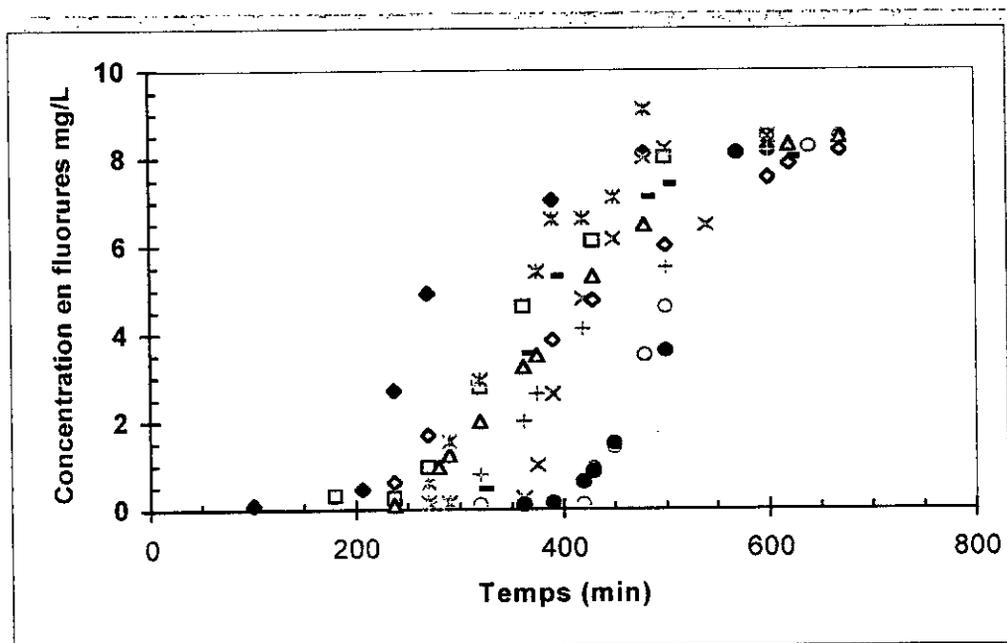


Figure IV.5.a : Effet du potentiel électrochimique sur les performances de la colonne d'AA :

Courbes de percée.

$C_0 = 10$  mg/l,  $pH_i = 5.6$ ,  $H = 3$  cm,  $D = 56.6$  v/h and  $T = 20$  °C.

- (♦)  $E = -860$  mV/Ecs, (□)  $E = -400$  mV/Ecs, (Δ)  $E = 0$  mV/Ecs, (x)  $E = +30$  mV/Ecs,  
(O)  $E = +100$  mV/Ecs, (●)  $E = +220$  mV/Ecs, (+)  $E = +400$  mV/Ecs, (-)  $E = +616$  mV/Ecs,  
(\*)  $E = +880$  mV/Ecs, (◇)  $E = +1000$  mV/Ecs.

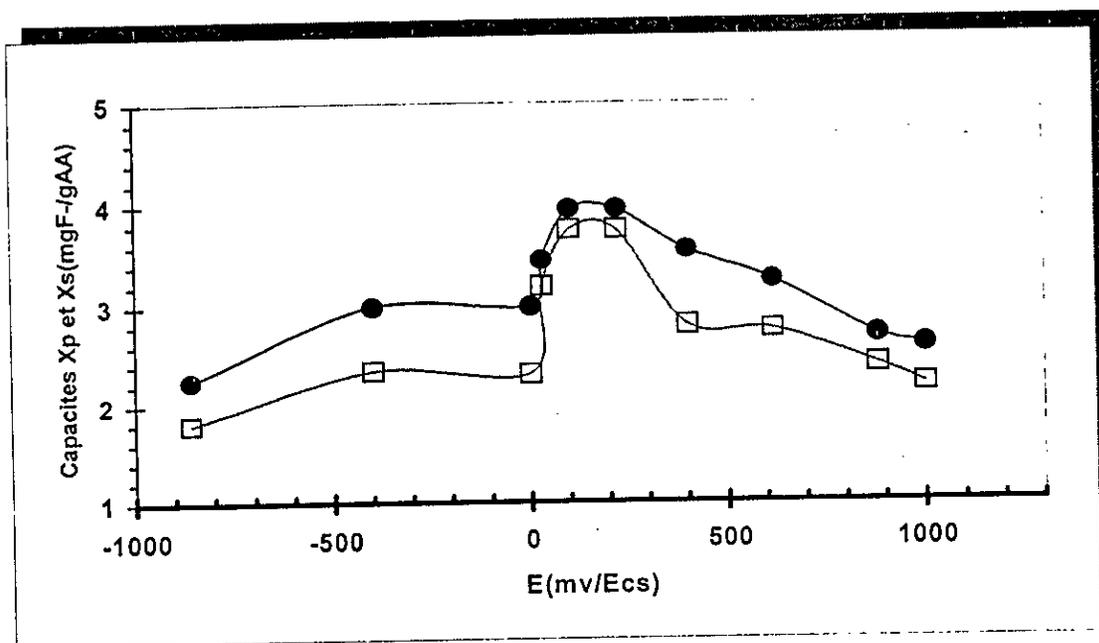
Le calcul des capacités d'adsorption des fluorures  $X_p$  et  $X_s$  obtenus à  $t_p$  'temps de percée' et  $t_s$  'temps de saturation' respectivement pour différents potentiels électrochimiques (figure IV.5b) confirme l'amélioration de l'efficacité du système électrochimique utilisé. Ainsi, en opérant à des potentiels électrochimiques dans la gamme de  $100$  à  $200$  mV/Ecs, une amélioration de la capacité d'adsorption d'AA d'environ de  $60\%$  est réalisée par rapport à la colonne de référence (i.e.  $E_{col}/E_{cs} = 0$ ).

Ce résultat peut être expliqué par la théorie de Bokris *et al.*, (1967) qui prévoit l'existence d'un phénomène de compétitivité de l'adsorption entre les molécules d'eau à la surface de l'alumine activée et l'adsorbat fluorures se trouvant au sein de la solution, une autre explication est l'augmentation de la densité de charge positive à la positive à la surface de l'AA sous l'effet du potentiel électrique créant ainsi une attraction plus importante des ions fluorures pour l'adsorbant.

Les courbes obtenues en portant  $X_p$  et  $X_s$  en fonction de  $E$  ont la même allure que les courbes d'électrocapillarité obtenues en mesurant les tensions superficielles en fonction de  $E$ . La tension maximale est atteinte à  $E_0$ , communément appelé le potentiel de charge nulle (PZC pour *potential of zero charge*). Dans le cas d'électrosorption des fluorures sur AA et par analogie on peut considérer que le potentiel  $E=+100\text{mV/Ecs}$  est le PZC du système fluorure-AA.

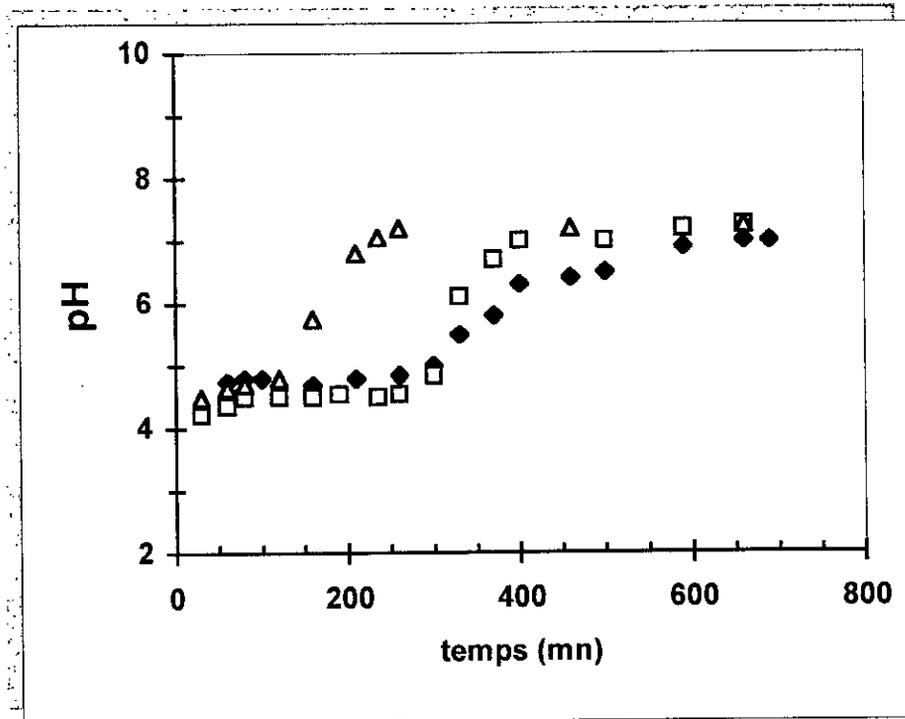
Ainsi, le système d'électrosorption permet de réduire d'une manière significative la fuite ionique et ce dès le début de l'expérience jusqu'au point de percée  $t_p$ .

Ainsi, sous  $E=100\text{mV/Ecs}$ , la fuite ionique est de l'ordre de  $0.06\text{ mg F/L}$ , elle est moins importante que celles obtenues avec la cellule de référence, elle est estimée à  $0.1\text{ mg F/L}$ . L'utilisation des potentiels anodiques dans la gamme de  $-400$  à  $-860\text{ mV/Ecs}$  induit des capacités d'adsorption moindres et des fuites ioniques plus grandes. Cette zone de potentiel pourrait être utilisée pour l'électrorégénération du lit d'A.A. après sa saturation.



IV.5b) Evolution des capacités au point de percée et au point de saturation à différents potentiels électrochimiques (□) au point de percée, (●) au point de saturation.  $C_0=10\text{ mg/l}$ ,  $pH_1=5.6$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{ vvh}$  and  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ .

D'autre part l'évolution du pH du filtrat en fonction du temps et à différentes valeurs de potentiel électrique appliqué (Figure IV.5c) est suivie. Les allures obtenues sont similaires pour toutes les valeurs de  $E$ , le point de percée est toujours obtenu à des valeurs de pH du filtrat au voisinage de 6 et ce indépendamment des valeurs de  $E$ .

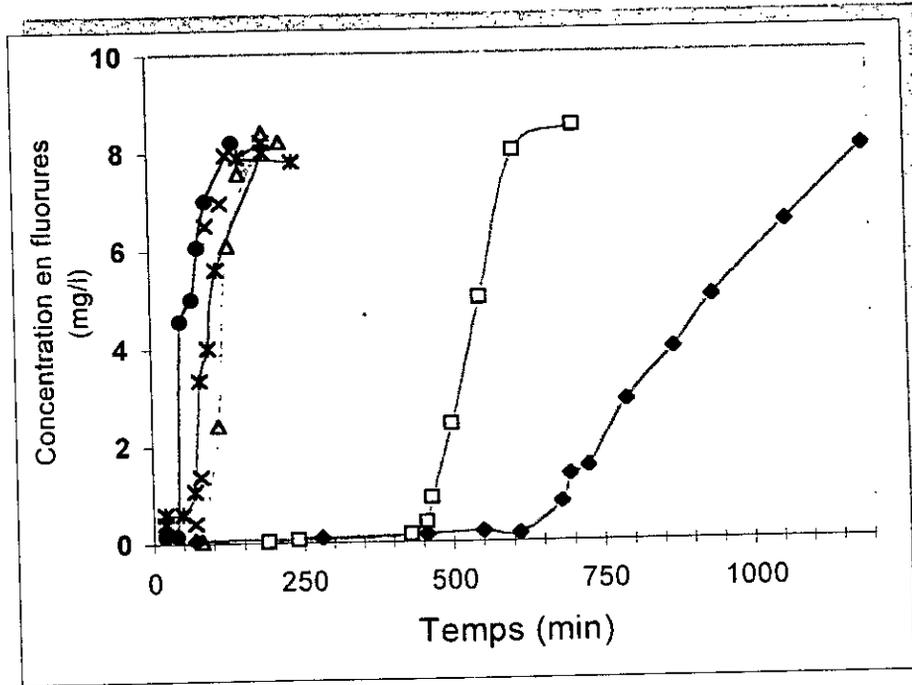


**Figure IV.5.c) Evolution du pH du filtrat durant les expériences d'électrosorption.**  
 (◆)  $E = +100 \text{ mV/Ecs}$  ; (□)  $E = +616 \text{ mV/Ecs}$ , (Δ)  $E = -860 \text{ mV/Ecs}$

L'influence du débit volumique sur les performances du procédé d'électrosorption, présentée sur la figure IV.6, montre que l'augmentation du débit volumique de 30 à 100 vvh provoque une diminution sensible des performances du système d'électrosorption. À des débits supérieurs à 100 vvh, le système d'électrosorption tend vers des paliers avec des valeurs limites de  $X_p$  et  $X_s$  d'environ 1.75 mg F/g A.A et 2.2 mg F/g A.A, respectivement.

Une différence des performances entre les systèmes d'électrosorption et le système classique est observée pour les faibles débits volumiques. Cependant à des grands débits volumiques, les performances présentées par les deux systèmes sont pratiquement de même ordre de grandeur. Il est plus intéressant de travailler à des débits de l'ordre de 50 vvh. Cette dernière valeur est choisie comme valeur de débit volumique adoptée pour la suite des expériences.

a)



b)

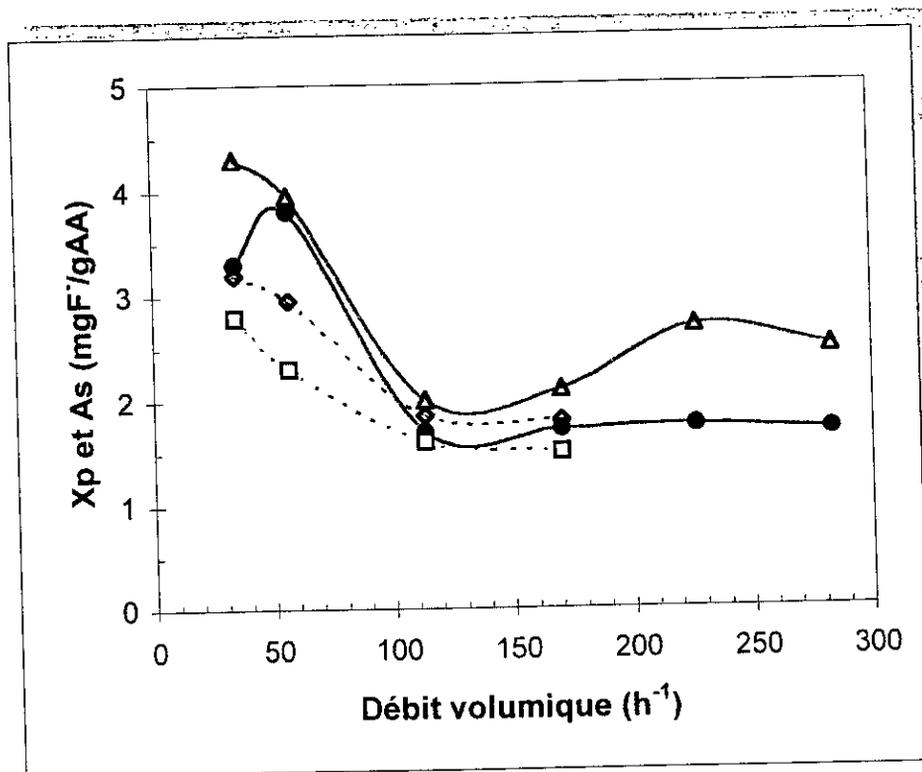


Figure IV.6 : Influence du débit volumique sur les performances du procédé d'électrosorption.  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}_i=5.6$ ,  $H=3\text{cm}$  et  $T=20^\circ\text{C}$ .

(a) Courbes de percée. ; ( $\bullet$ )  $D=34\text{ vvh}$ , ( $\square$ )  $D=56.5\text{ vvh}$ , ( $\Delta$ )  $D=113\text{ vvh}$ , ( $\times$ )  $D=170\text{ vvh}$ , ( $*$ )  $D=226\text{ vvh}$ , ( $\circ$ )  $D=283\text{ vvh}$

(b) Evolution des capacités de sorption avec le débit volumique.  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$  and  $T=20^\circ\text{C}$ . ( $\bullet$ ) et ( $\Delta$ ) :  $X_p$  et  $X_s$  Colonne d'électrosorption à  $E=100\text{mV/Ecs}$ . ( $\square$ ) et ( $\circ$ ) :  $X_p$  et  $X_s$  Avec colonne classique

La température des eaux souterraines fluorurées naturellement rencontrées dans les différentes régions (Mameri *et al*,1997 ; Lee *et al*, 1995) est dans la gamme de 20 à 50 °C. L'influence de la température sur les performances du procédé d'électrosorption est étudiée. Les résultats sont représentés sur la figure IV.7 a et b, une température optimale au voisinage de 20°C est relevée. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'à des hautes températures une désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium hydroxydes et une moindre stabilité des complexes fluoro-aluminium complexes sont rencontrées (Mameri *et al*,1997).

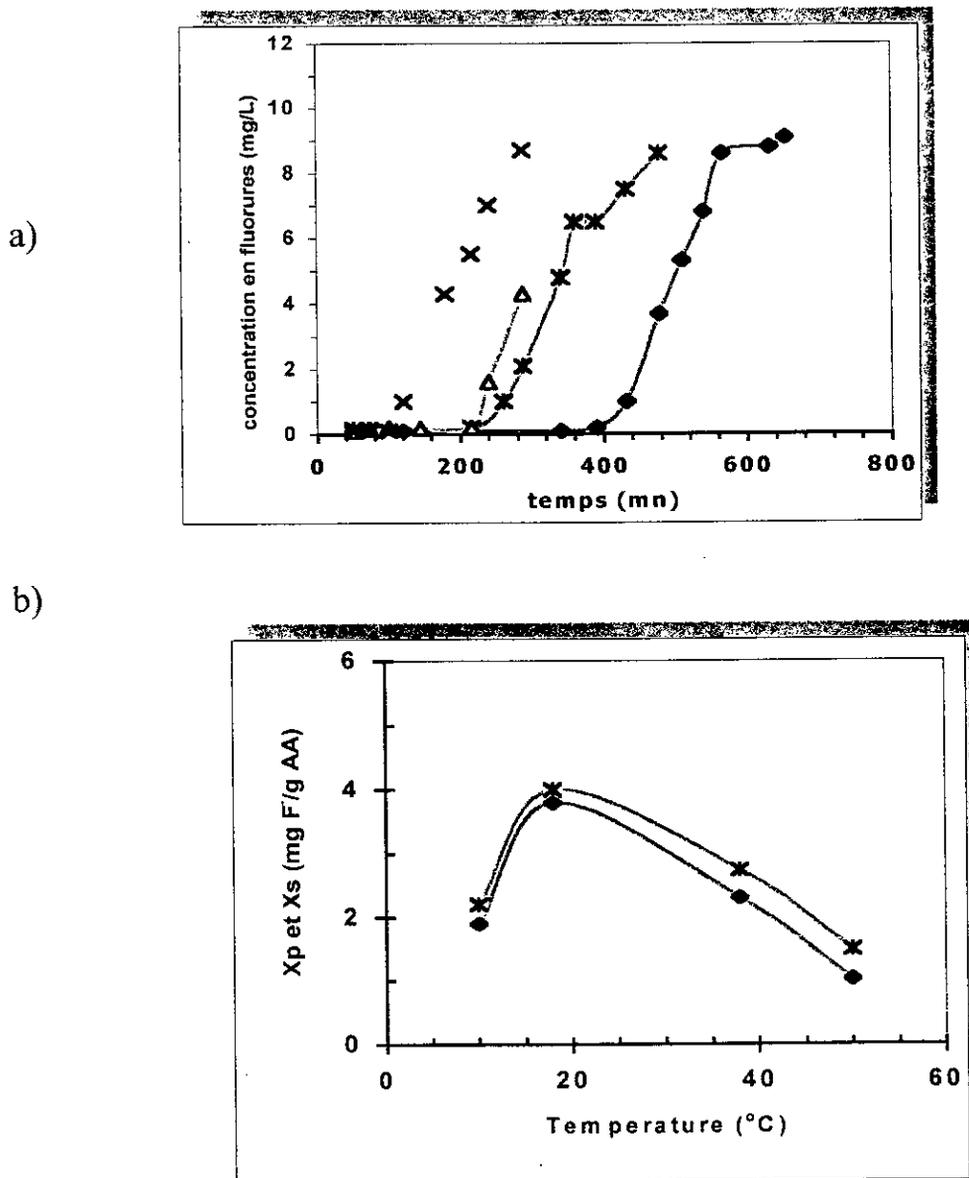


Figure IV.7 : Influence de la température dur le procédé d'électrosorption  $E = +100 \text{ mV/Ecs}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/l}$ ,  $H = 3 \text{ cm}$ ,  $D = 56.6 \text{ vvh}$  et  $\text{pH}_i = 5.6$ .

- (a) Courbes de percée ( $\Delta$ )  $T = 10^\circ\text{C}$ , ( $\blacklozenge$ )  $T = 18^\circ\text{C}$ , ( $*$ )  $T = 38^\circ\text{C}$  et ( $x$ )  $T = 50^\circ\text{C}$ .  
 (b) Evolution des capacités d'électrosorption avec la température expérimentale ( $\blacklozenge$ )  $X_p$  and ( $*$ )  $X_s$ .

L'influence du pH sur les performances du nouveau procédé est entreprise sous les conditions opératoires optimales précédemment déterminées. Les courbes de percée à différentes valeurs de pH sont présentées sur la figure IV.8a. Pour les deux colonnes, le pH optimal de 5.6 est obtenu. Toutefois, On observe qu'à pH 5,6, le temps de percée  $t_p$  a considérablement augmenté engendrant une augmentation du volume du filtrat recueilli jusqu'au point de percée.

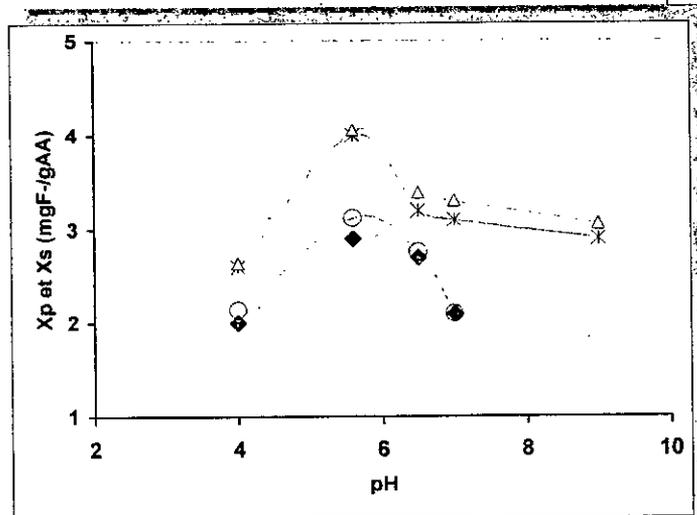
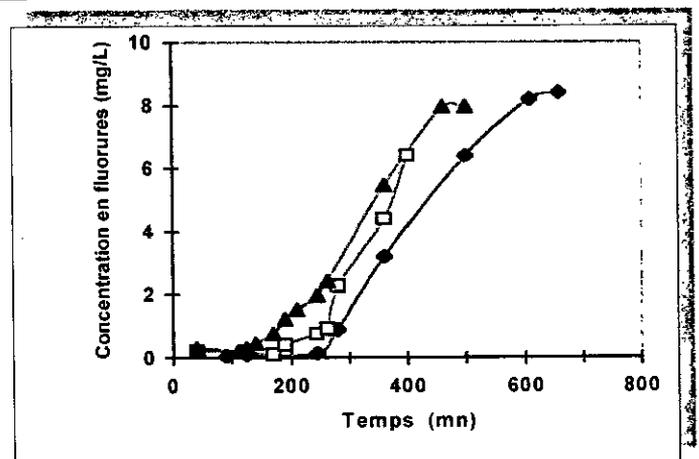
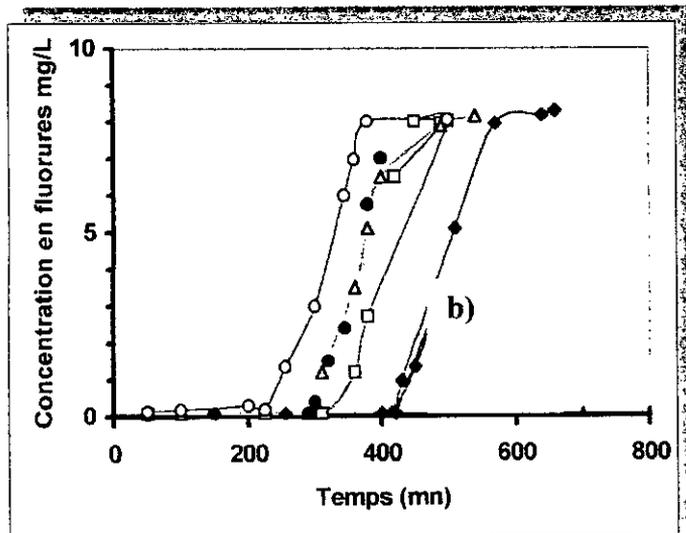
D'autres part, les variations des capacités  $X_s$  et  $X_p$  avec le pH d'alimentation portées sur les figures IV.8b et IV.8c, pour les deux colonnes, révèlent que les plus grandes capacités sont obtenues à 5.6. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'à des pH de 5.6, selon Pourbaix (1963), les ions fluorures sont sous forme ionique  $F^-$ , ce qui confère une stabilité maximale pour le complexe fluoro-aluminium. Nous pouvons illustrer cette hypothèse par les réactions chimiques suivantes.



L'adsorption des fluorures sur les sites actifs de l'AA diminue considérablement à des pH basiques. Ceci peut être attribué à la présence des ions hydroxydes interférents. Une diminution similaire de l'adsorption des fluorures est également observée pour des pH inférieurs à pH 5. Ceci peut être expliqué par la formation à des acidités élevées d'une couche chargée négativement de HF et  $HF_2^-$  et par répulsion électrostatique induit une diminution des capacités d'adsorption de l'A.A.

L'influence de la dureté de l'eau sur les performances du procédé d'électrosorption est réalisée en ajoutant des sels de carbonate de calcium ( $CaCO_3$ ) à des teneurs qui confèrent à l'eau synthétique fluorurée des duretés comprises entre de 0 à 400 mg/L de  $CaCO_3$  (i.e. 0 à 80 Degrés français).

Les résultats obtenus et présentés à la figure IV.9, montrent qu'une importante diminution estimée à 28 % des performances des deux colonnes est relevée quand la dureté augmente de 0 à 100 mg/L de  $CaCO_3/L$ , au-dessus de cette valeur, les performances des deux procédés sont indépendantes des duretés de l'eau et atteignent une valeur limite de 2,75 mg/L. La réduction des performances peut être expliquée par la compétition entre les ions fluorures et les carbonates  $CO_3^{2-}$  et les ions  $HCO_3^-$  formés après la dissociation des  $CaCO_3$ . Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par les Schoeman et Leach, 1987 et Schoeman et Mc Load, 1987).



**Figure IV.8: Influence du pH sur le processus d'électrosorption.**

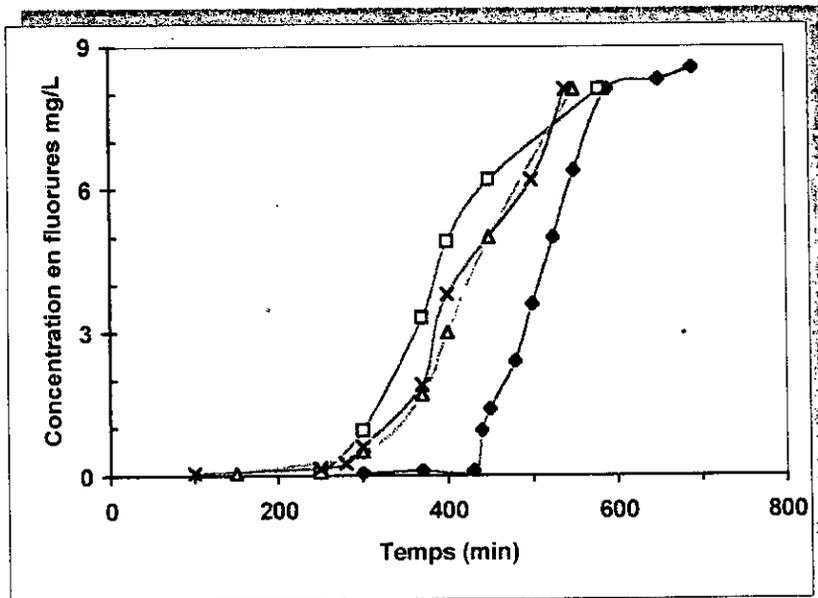
$C_0=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{vvh}$  and  $T=20^\circ\text{C}$ .

(a) Courbes de percée avec électrosorption  $E= +100\text{ mV/Ecs}$

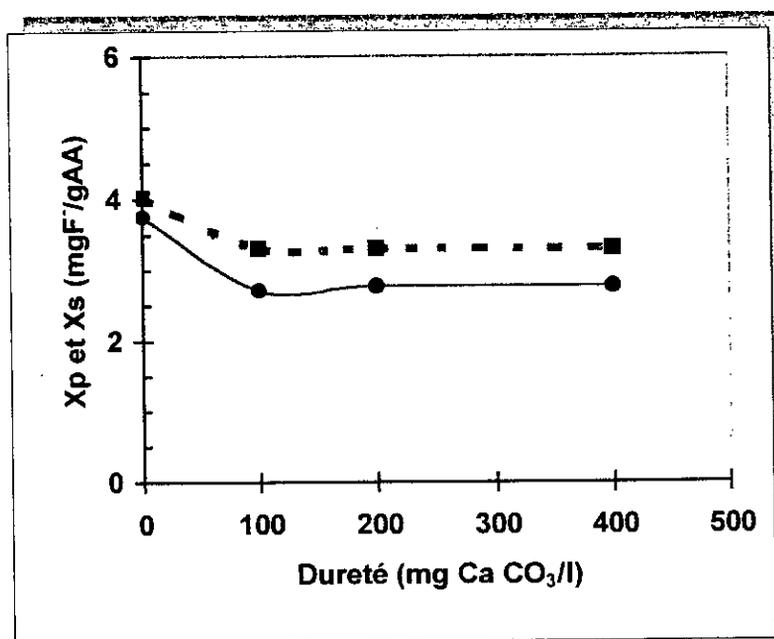
(♦)  $\text{pH}_i=5.6$ , (○)  $\text{pH}_i= 6.5$ , ( $\Delta$ )  $\text{pH}_i= 7$ , (●)  $\text{pH}_i=9$ , (○)  $\text{pH}_i=4$

(b) Courbe de percée avec traitement classique (♦)  $\text{pH}_i=5.6$ , (□)  $\text{pH}_i= 6.5$ , (S)  $\text{pH}_i= 7$ .

(c) Evolution des capacités de sorption à différents pH (○)  $X_p$  et ( $\Delta$ )  $X_s$  avec Electrosorption à  $E= +100\text{ mV/Ecs}$ ; (\*)  $X_p$  et (♦)  $X_s$  traitement classique .



a)



b)

Figure IV.9: Influence de la dureté de l'eau sur les performances du système d'électrosorption  
 $Co=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $E=+100\text{mV/Ecs}$ ,  $D=56.6\text{vvh}$ ,  $pH_1=5.6$  et  $T=20^\circ\text{C}$   
 (a) Courbes de percée (◆)  $0\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ , (!)  $100\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ , (Δ)  $200\text{mgCaCO}_3/\text{l}$  et (x)  $400\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ .  
 (b) Evolution des capacités d'électrosorption aux points de percée et de saturation (●)  $X_p$  et (■)  $X_s$

**VOLET V :**

**PROCEDE DE REGENERATION D'UNE COLONNE  
D'ALUMINE ACTIVEE SATUREE PAR LES FLUORURES  
PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE.**

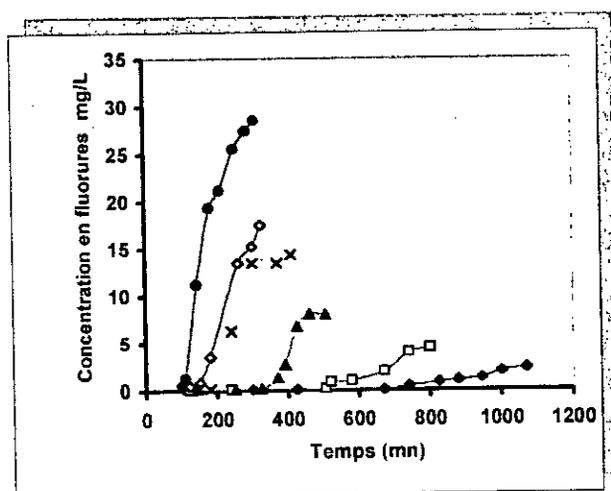
V.1. INTRODUCTION .....	75
V.2. MONTAGE EXPERIMENTAL .....	76
V.3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS .....	77
V.3.1 Influence du potentiel électrochimique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.....	77
V.3.2 Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée soumis au potentiel électrochimique optimal. ....	80
V.3.3 Influence du débit volumique sur le taux de régénération .....	83
V.3.4 Etude de cycles adsorption- électrodésorption.....	84
V.4. CONCLUSION .....	86
Notation .....	87

L'influence de la concentration en ions fluorures sur les performances d'électrosorption est entreprise sous les conditions opératoires optimales précédemment déterminées. Quoique les eau souterraines de la région d'El Oued ne dépassent pas 4.5 mg/L, nous avons préféré travailler sur une gamme très large afin de savoir est ce que le système puisse répondre d'une manière satisfaisante dans les cas des très grandes teneurs en ions fluorures.

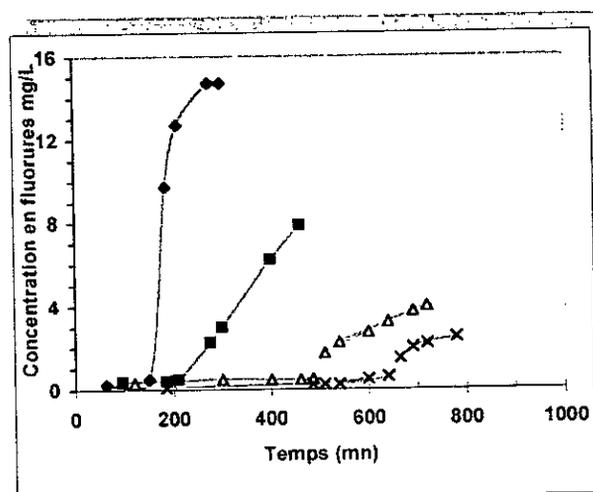
Les résultats obtenus (Figure IV.10) indiquent que la fuite ionique ne dépasse pas les 0.4 mg/L, même avec des très grandes concentrations initiales en ions dans la gamme de concentration en ions fluorures des eaux d'alimentation et ce jusqu'à 30 mg F-/L.

Les capacités  $X_p$  et  $X_s$  augmentent avec la concentration jusqu'à des concentrations 10 mg F-/L et 15 mg F-/L, respectivement. Au-dessus de ces concentrations, les capacités  $X_p$  et  $X_s$  atteignent des valeurs limites dans les deux cas (Figure IV.10.b).

Il est important de noter que le procédé d'électrosorption est toujours plus efficace que le système d'adsorption classique. Une autre remarque importante est que le temps de percée est obtenu pour des pH de 6.



a)



b)

Figure IV.10: Influence de la concentration en fluorures sur les performances du système d'électrosorption ( $H = 3$  cm,  $D=56.6$  vvh,  $pH_i=5.6$  et  $t= 20$

(a) Courbe de percée en système d'électrosorption.  $E = +100$  mV/Ecs

( $\blacklozenge$ )  $C_0 = 3$  mg/l, ( $\blacksquare$ )  $C_0 = 5$  mg/l, ( $\blacktriangle$ )  $C_0 = 10$ mg/l, ( $\times$ )  $C_0 = 15$  mg/l, ( $\circ$ )  $C_0 = 20$ mg/l, ( $\bigcirc$ )  $C_0 = 30$ mg/l.

(b) Courbe de percée sans application du potentiel ( $\blacklozenge$ )  $C_0 = 15$  mg/l, ( $\blacksquare$ )  $C_0 = 10$  mg/l, ( $\blacktriangle$ )  $C_0 = 5$ mg/l, ( $\times$ )  $C_0 = 3$  mg/l

#### IV.4.3 Défluoruration des eaux souterraines par le procédé d'électrosorption

La défluoruration d'une eau souterraine utilisée comme eau de boisson à la ville de Debila (Sud Est du Sahara Algérien) est réalisée sous les conditions opératoires optimales déterminées avec de l'eau synthétique.

Les caractéristiques moyennes l'eau de Debila présentées dans le tableau IV.1 montrent une forte minéralisation. Le pH est ajusté à pH 5.6 au moyen d'acide sulfurique 1N.

	Concentration [mg/L]
F <sup>-</sup>	3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	570
Cl <sup>-</sup>	1100
Na <sup>+</sup>	450
K <sup>+</sup>	40
Ca <sup>+</sup>	245
Mg <sup>2+</sup>	120

Les résultats obtenus montrent que la capacité X<sub>p</sub> est d'environ de 2.44 mg F<sup>-</sup>/L. La présence des ions compétitifs HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> peut expliquer la réduction des performances du procédé d'électrosorption comparativement à celles obtenues sur une eau synthétique. La fuite ionique est de l'ordre de 0.4 mg F<sup>-</sup>/L.

#### IV.5. CONCLUSION

Le procédé d'électrosorption se présente comme une technique de défluoruration des eaux très intéressante et prometteuse. La concentration résiduelle en ions fluorures ne dépasse pas 0.4 mg/L. La nouvelle technique présente des performances meilleures que le procédé classique dans tous les cas de figure. Ainsi le procédé d'électrosorption dans toutes les conditions expérimentées est plus efficace et présente des capacités X<sub>p</sub> et X<sub>s</sub> meilleures pour la défluoruration des eaux de boisson.

## Symboles et Unités

- A.A : Alumine activée ;  
b : Constante d'équilibre qui caractérise l'AA (L /mg) ;  
C<sub>e</sub> : Concentration en fluorure résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;  
C<sub>o</sub> : Concentration initiale en fluorures (mg/L) ;  
C<sub>s</sub> : Concentration résiduelle en fluorures à la saturation (mg/L) ;  
C<sub>t</sub> : Concentration en fluorures au temps t (mg/L) ;  
E : Potentiel électrochimique (volt) ;  
E<sub>o</sub> : Potentiel à charge nulle (volt) ;  
I : Densité de courant (A.m<sup>-2</sup>) ;  
m : Masse de l'AA dans le lit (Kg) ;  
pH<sub>i</sub> : pH initial ;  
Q<sub>m</sub> : Capacité maximale d'adsorption (mg/g A.A) ;  
Q<sub>e</sub> : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g A.A) ;  
Q<sub>t</sub> : Capacité d'adsorption au temps t (mg/g A.A) ;  
t<sub>p</sub> : temps de percée (s) ;  
t<sub>s</sub> : Temps de saturation (s) ;  
T : Température (°C) ;  
t : temps expérimental (s) ;  
SCE : Electrode au calomel saturé ;  
X : Masse du soluté fixé par AA (mg) ;  
X<sub>p</sub> : Capacité d'adsorption au point de percée (mg F<sup>-</sup> /g AA) ;  
X<sub>s</sub> : Capacité d'adsorption au temps de saturation (mg F<sup>-</sup>/g AA) ;  
v : Volume de filtrat recueilli au temps t (m<sup>3</sup>) ;  
V<sub>p</sub> : Volume de filtrat recueilli au temps de percée t<sub>p</sub> (m<sup>3</sup>) ;  
V<sub>s</sub> : Volume de filtrat recueilli au temps de saturation t<sub>s</sub> (m<sup>3</sup>).

### Procédé de régénération d'une colonne d'alumine activée saturée par les fluorures par application d'un potentiel électrique.

#### V.1. INTRODUCTION

La régénération de lit d'adsorbant est une opération cruciale au vu de l'importance du coût de cette opération. Toute innovation dans ce domaine permettant de réduire considérablement les frais imputables à ce poste se traduira par une amélioration des performances économiques des colonnes d'adsorption.

Différents auteurs ont démontré que l'utilisation d'un potentiel électrique pouvait se traduire par une croissance des capacités d'adsorption d'un adsorbant (**Djakov et al**, 1996 ; **Farmer et al.**, 1996 ; **Lounici et al**, 1997 ). Cette technique est communément appelée l'électrosorption. Toutefois, il a été constaté que pour certains domaines de potentiel électrique que les capacités sorptives de l'adsorbant étaient plus faibles que celles obtenues sans application d'un champ électrique. Partant de ce fait, il est possible d'envisager l'utilisation de ces domaines de potentiel pour améliorer l'opération de régénération des lits d'adsorbants.

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour le couple fluorure-alumine activé en tant qu'élément adsorbé et lit d'adsorbant. La régénération de l'alumine activée saturée par les ions fluorures est réalisée, d'après la littérature (**Mazounie et Mouchet**, 1984 ; **Farmer et al.**, 1995) à l'aide de 4 régénérants tels le sulfate d'alumine, l'aluminate, la soude et l'acide sulfurique (**Yam A.A**, 1995 ; **Savinelli** 1958, **Mazounie P. et Mouchet** 1984, **Dieyé et al** 1984. La régénération du lit d'alumine activée par la soude s'est avérée la plus efficace comparativement aux résultats obtenus avec les autres régénérants. Le principe de la régénération du lit d'alumine activée consiste à désorber les fluorures adsorbés sur les sites actifs par un phénomène d'échange anionique effectué entre les ions fluorures et les ions hydroxydes provenant de la soude caustique. La réaction de désorption est la suivante :



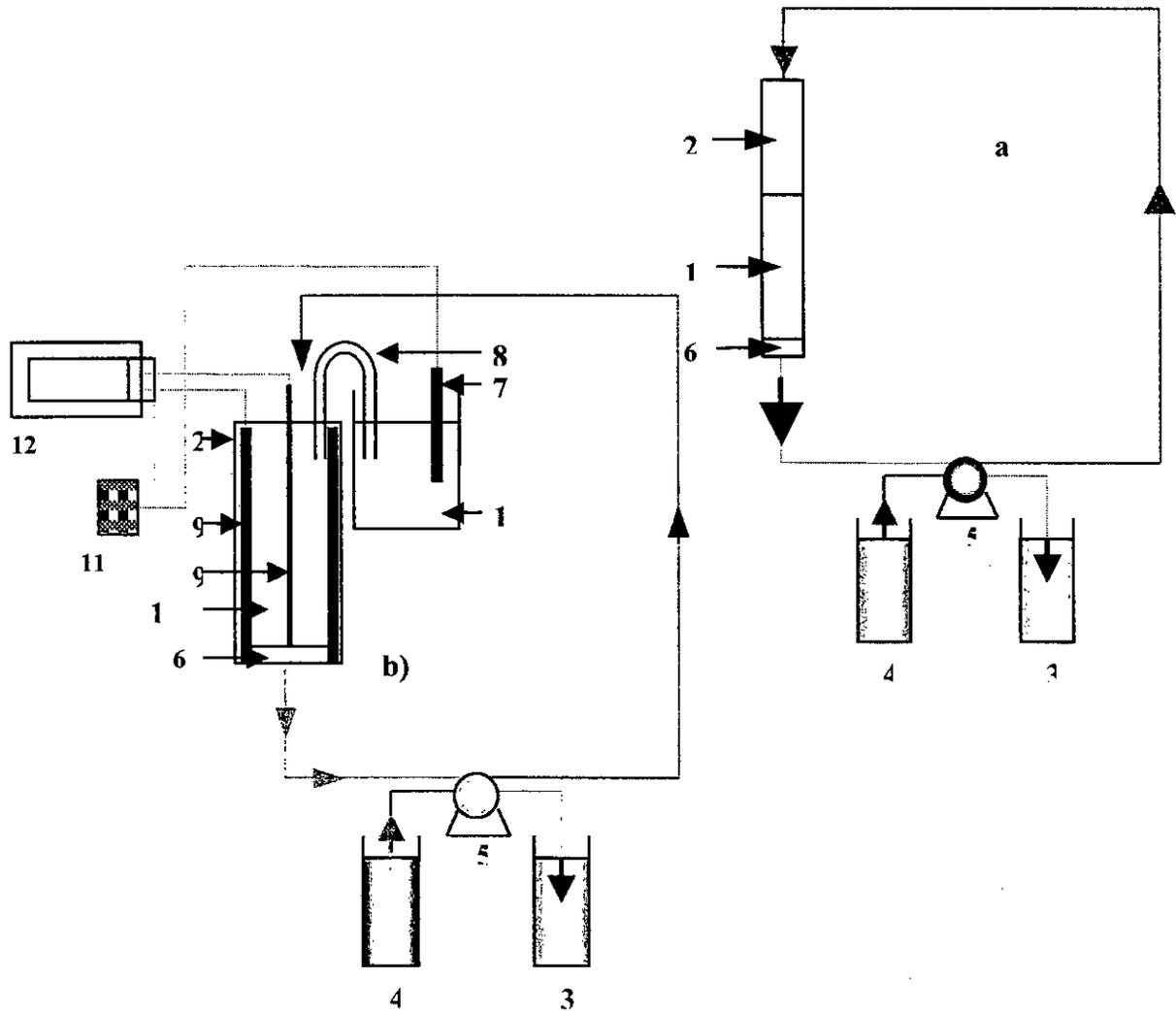
Plusieurs équipes de chercheurs ( **Mazounie et Mouchet** 1984, **Sibony** 1984) ont signalé que la teneur de 1% en soude caustique était nécessaire pour régénérer en totalité le lit d'alumine activée. En fait, ils se sont basés sur les travaux de **Boruff** publiés en 1934 affirmant que cette teneur de 1% en soude caustique était nécessaire, mais sans pour autant qu'une étude systématique sur ce point n'ait été présentée.

L'étude de l'électrorégénération du lit d'alumine activée a été établie en déterminant l'influence des paramètres expérimentaux susceptibles d'influer sur le taux de régénération du

lit d'alumine activée tels le potentiel électrique, la teneur en régénérant et le débit volumique du régénérant.

## V.2. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le dispositif expérimental de la cellule permettant l'électrorégénération du lit d'alumine activée est le même que celui utilisé dans la partie Electrosorption (Fig.V.1)



**Figure V. 1 : Schéma du système expérimental**

(a) Procédé d'adsorption classique, (b) Procédé d'électrosorption

(1) Alumine Activée, (2) Colonne, (3) Bac de filtrat, (4) Bac d'alimentation, (5) Pompe Péristaltique (6) Laine de verre (7) Electrode de Référence, (8) Pont salin, (9) Électrodes en acier inoxydable. (10) Solution de KCl saturé, (11) Millivoltmètre, (12) Potentiostat

L'électrorégénération de la colonne d'alumine activée a été effectuée en mode continu à l'aide d'une pompe péristaltique à deux canaux (Watson Marlow 503U) qui alimente la colonne

par le haut à l'aide d'une solution de soude de concentration donnée et soutire par le bas de la colonne le filtrat. La colonne d'alumine activée est soumise à un potentiel électrochimique constant durant l'expérience.

Le système fonctionne ainsi en continu et où des échantillons sont collectés à des petits intervalles de temps réguliers. La concentration du fluorure est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique Tacussel de type PF4L. Cette technique permet d'éviter les interférences entre les ions  $F^-$  et les autres anions (tels  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ...) en utilisant une solution tampon. La quantité de fluorures ( $m_d$ ) ainsi désorbée par ce nouveau procédé est comparée à la quantité d'ions fluorures ( $m_a$ ) initialement adsorbée par la colonne. Ces deux paramètres ont été calculés par intégration graphique.

Un taux de régénération ( $R$ ) définit par la relation suivante permis d'évaluer l'efficacité du système d'électrosorption.

$$R = m_d / m_a \times 100 \quad (4.2)$$

### V.3. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

#### V.3.1 Influence du potentiel électrochimique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.

La régénération du lit d'alumine activée par la soude à une teneur de 0,1% a été étudiée à différentes valeurs du potentiel électrochimique allant de  $-1200$  à  $+1200$  mV/ $E_{cs}$ . L'évolution de la concentration en fluorures à la sortie de la colonne a été déterminée pour les différents potentiels électrochimiques appliqués. Les résultats obtenus, présentés sur la figure V.2, indiquent que la désorption des ions fluorures se fait et cela quelles que soient les conditions expérimentales utilisées au bout d'un temps n'excédant pas 10 minutes.

Toutefois, le calcul des taux de régénération aux différents potentiels électrochimiques appliqués (Fig.V.3) a permis de déduire qu'aux deux potentiels les plus élevés, aussi bien en zone anodique ( $+1270$  mV/ $E_{cs}$ ) qu'en domaine cathodique ( $-1220$  mV/ $E_{cs}$ ), l'opération d'électrodésorption a été la plus efficace. Des taux de régénération supérieurs à 90% sont obtenus juste après 8 minutes d'éluion de la colonne. Au-delà le taux de régénération n'augmente plus, indiquant que la désorption des ions fluorures fixés sur les sites actifs de l'alumine activée a atteint une limite.

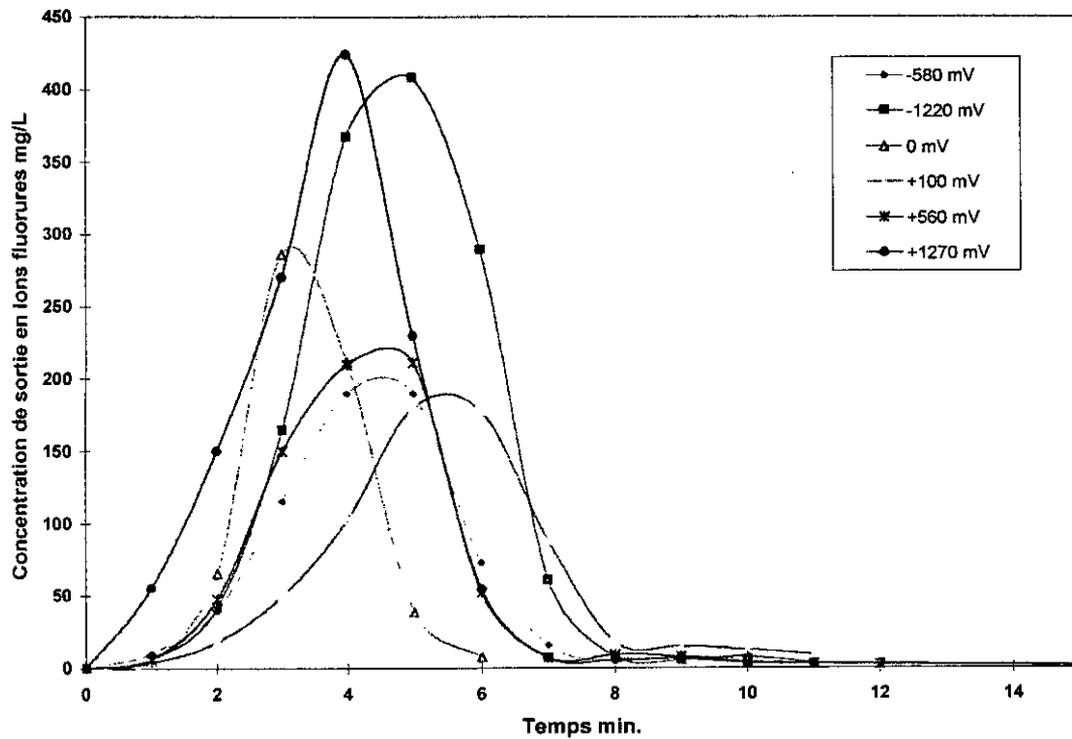


Figure V. 2. : Evolution de la concentration des fluorures Avec l'agent régénérateur (0.1% NaOH) à différents potentiels électrochimiques  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_B = 0.1\%$  and  $D = 97\text{ vvh}$ .

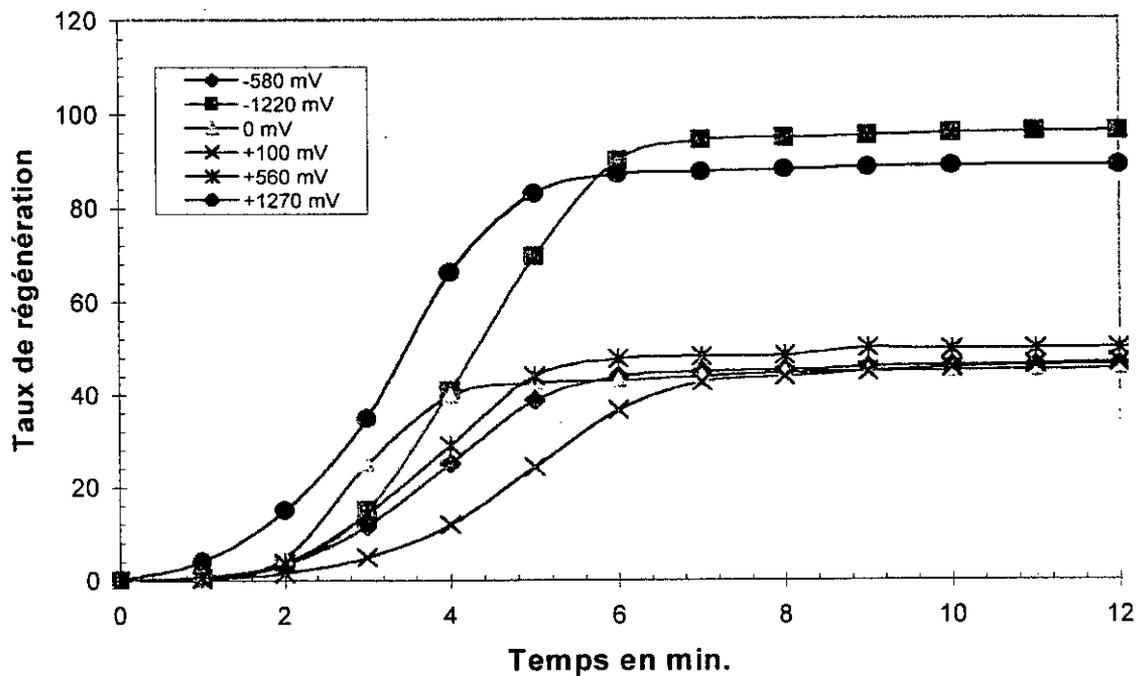


Figure V.3 : Influence du potentiel électrochimique sur le taux de régénération durant les expériences  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_B = 0.1\%$  et  $D = 97\text{ vvh}$ .

Les taux de régénération obtenus en fin d'expérience, présentés à la figure V.4, indiquent trois zones. La première zone consiste au domaine des potentiels électrochimiques compris entre  $-600$  à  $+600$  mV/ $E_{CS}$  et où l'effet du potentiel électrochimique est pratiquement insignifiant sur les performances de la désorption comparativement à une colonne de désorption classique. Les deux autres zones correspondent aux domaines de potentiel électrochimique situées de part et d'autre de la première zone et où le potentiel électrochimique influe considérablement sur le taux de régénération de la colonne d'alumine.

Les taux de régénération les plus élevés ont été obtenus pour les valeurs utilisées extrêmes du domaine cathodique et anodique. A ces valeurs de potentiel électrochimique et en conformité avec le diagramme de **Pourbaix** (1963), la dissociation de l'eau a été constatée par un dégagement d'oxygène et hydrogène lors de l'application respectivement des potentiels  $+1200$  mV/ $E_{CS}$  et  $-1200$  mV/ $E_{CS}$ .

L'amélioration du taux de régénération par le potentiel électrochimique peut s'expliquer par la désorption des ions fluorures adsorbés sur des sites situés à l'intérieur des pores rendus accessibles aux ions hydroxydes par l'effet du champ électrique ainsi créé entre les deux électrodes métalliques.

Le potentiel électrochimique retenu comme potentiel optimal est  $-1200$  mV/ $E_{CS}$  pour la simple raison que l'obtention de ce potentiel nécessite une puissance électrique plus faible comparativement à celle nécessaire pour imposer un potentiel anodique  $+1200$  mV/ $E_{CS}$  et où en fin d'expérience des résultats pratiquement similaires sont obtenus.

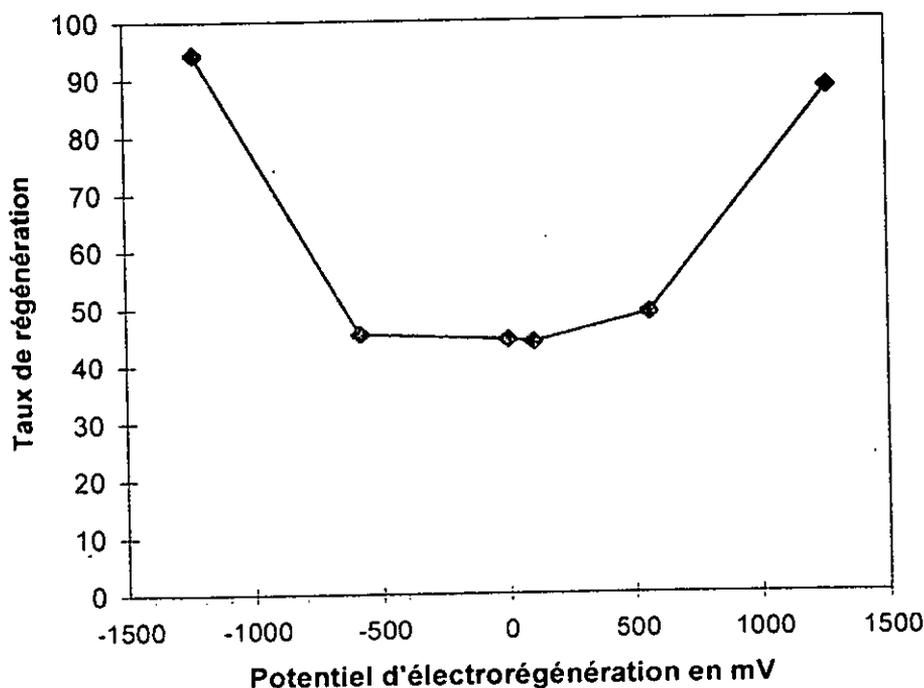
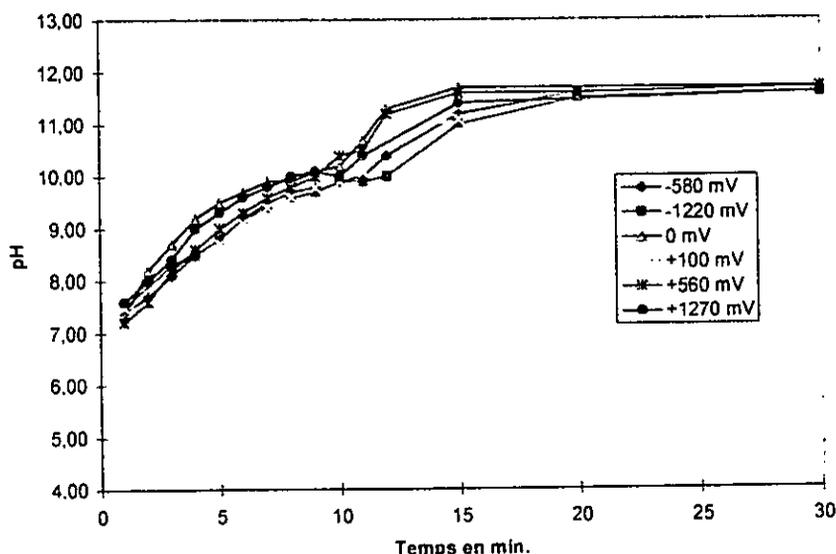


Figure V. 4 : le taux de régénération à la fin de des expériences à différents potentiels électrochimiques.  $T = 20^{\circ}C$ ,  $C_B = 0.1\%$  et  $D = 97$  vvh.

Les pH des filtrats durant le processus d'électrorégénération à différents potentiels (Fig. V5) sont pratiquement similaires, le palier obtenu correspond au pH de la solution régénérante.



**Figure V.5 : Evolution du pH de sortie de la solution régénérante durant les expériences à différents potentiels électrochimiques**  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $C_B = 0,1\%$  et  $D = 97\text{ vvh}$ .

### III.3.2 Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée soumis au potentiel électrochimique optimal.

La détermination de la quantité optimale de soude caustique nécessaire pour la régénération du lit d'alumine activée est d'une importance cruciale lors de la détermination des performances économiques du procédé.

La régénération du lit d'alumine activée soumis à un potentiel de  $-1200\text{ mV}/E_{CS}$  a été réalisée à différentes teneurs de soude caustique variant de  $0,025$  à  $1\%$ . L'évolution de la concentration en fluorure à la sortie de colonne, présentée sur la figure V.6.a pour chaque teneur de soude, a permis de constater que le relargage des ions fluorures se faisait à des temps de plus en plus courts avec la croissance de la teneur en soude. Toutefois, le calcul de la quantité de fluorure désorbée (calculée par simple intégration graphique) et présentée sous forme de taux de régénération sur la figure V.6.b a permis de mettre en évidence une meilleure efficacité du régénérant à une concentration de  $0,1\%$ . En effet, des taux de régénération proches de  $100\%$  ont été obtenus en combinant l'action du potentiel électrochimique optimal de  $-1200\text{ mV}/E_{CS}$  et celle de la soude caustique à  $0,1\%$ .

Il est à signaler que la presque totalité de la régénération de la colonne d'alumine activée est régénérée juste après 8 minutes d'expérience (Fig. V.6c). On peut ainsi déduire que la teneur optimale en soude caustique est de  $0,1\%$  lors de la régénération totale de la colonne d'alumine activée soumise à un potentiel électrochimique de  $-1200\text{ mV}/E_{CS}$ .

Lors de la régénération de la colonne en absence du système électrochimique, il a été observé que la teneur en soude de 0,1% s'est avérée la plus performante confirmant ainsi les résultats obtenus en électrodésorption. Une nette différence des performances a été toutefois observée entre les deux procédés et où pour la colonne classique le taux de régénération de la colonne d'alumine activée et cela pour la concentration optimale n'excédait pas 45%.

Il est important d'affirmer que la teneur en soude optimale est de 0,1% pour les deux procédés et qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser une teneur de 1% comme cela était le cas par plusieurs équipes de chercheurs (Mazounie. et Mouchet, 1984 Farmer J.C *et al.* , 1995) La mise en œuvre d'une régénération avec une teneur de 1% en soude caustique réduit considérablement le taux de régénération et augmente de manière significative le coût de cette opération puisque la quantité de soude usitée est multipliée par un facteur 10. De même, un taux de régénération de l'ordre de 96% a été obtenu à l'aide du système électrochimique. Ce résultat est de loin meilleur aux taux de régénération rapportés par Mazounie. et Mouchet, 1984 Farmer J.C *et al.* , 1995, qui dans les conditions optimales n'excédaient pas un taux de 71%.

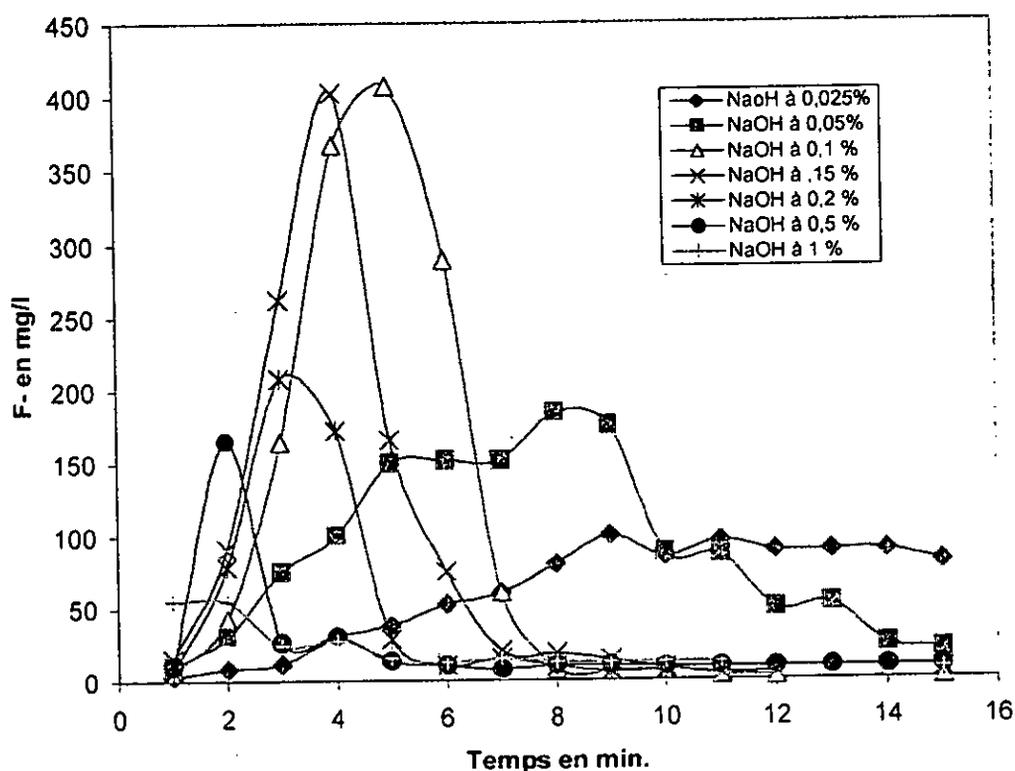


Figure V.6.a : Influence de la concentration du NaOH sur l'évolution de la concentration de sortie en fluorures à différentes concentrations. E= -1200 mV/ECS, T= 20 °C et D= 97 vvh

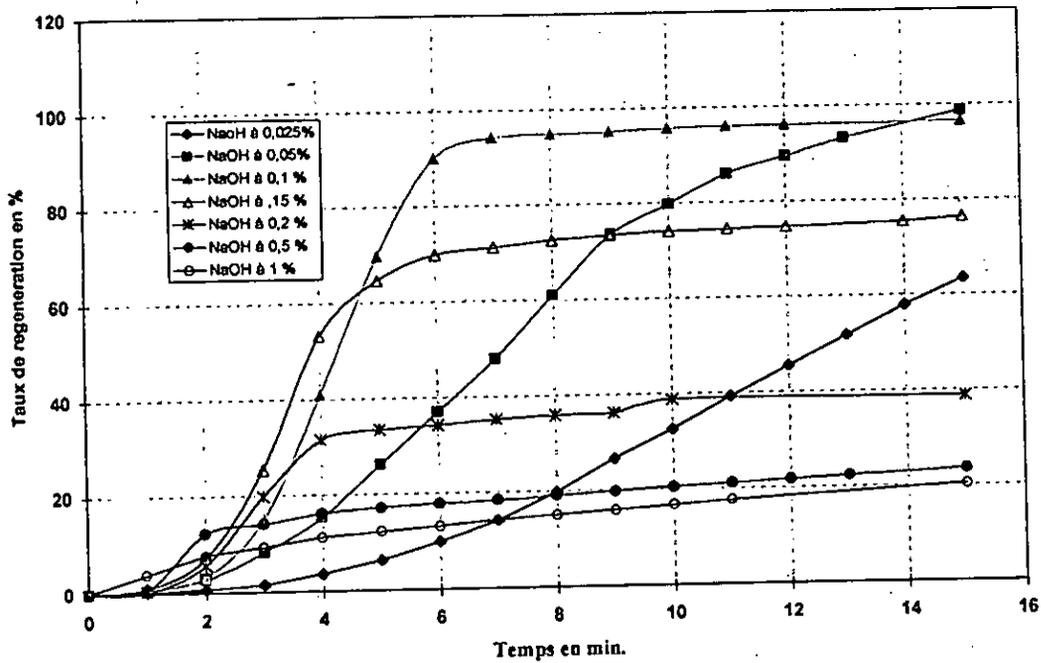


Figure V.6.b Influence de la concentration de la soude (NaOH) sur le taux de régénération (R) durant les expériences.  $E = -1200 \text{ mV/Ecs}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$  et  $D = 97 \text{ vvh}$

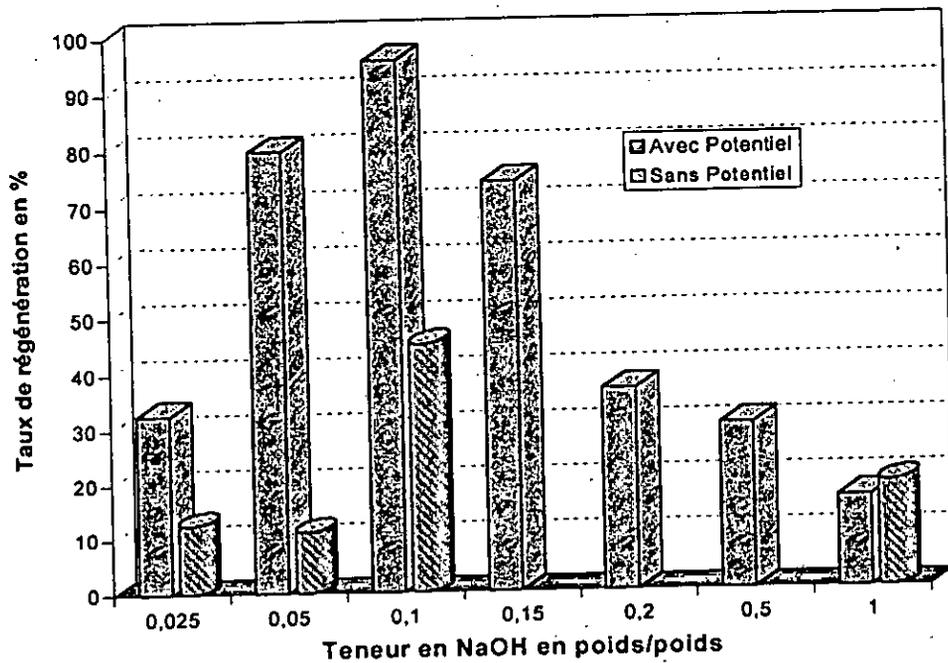


Figure V.6.c Influence du taux de régénération R à la fin des expériences, à différentes teneurs d'agents régénérants  $T = 20^\circ \text{C}$  et  $D = 97 \text{ vvh}$

### V.3.3 Influence du débit volumique sur le taux de régénération

L'étude de l'influence du débit volumique sur le procédé d'électrorégénération a pour but essentiel la détermination du temps de séjour optimal favorisant le phénomène d'échange anionique entre les ions hydroxydes et les ions fluorures à l'intérieur du lit d'adsorbant. La régénération du lit d'alumine activée, soumis à un potentiel électrochimique de  $-1200 \text{ mV}/E_{CS}$ , par la soude caustique à 0,1% a été étudiée à différents débits volumiques variant de 24,25 à 194 vvh. L'évolution de la concentration en fluorure à la sortie de colonne, présentée sur la figure V.9, pour chaque débit volumique utilisé a permis de constater que le relargage des ions fluorures se faisait à des temps de plus en plus courts avec la croissance du débit volumique.

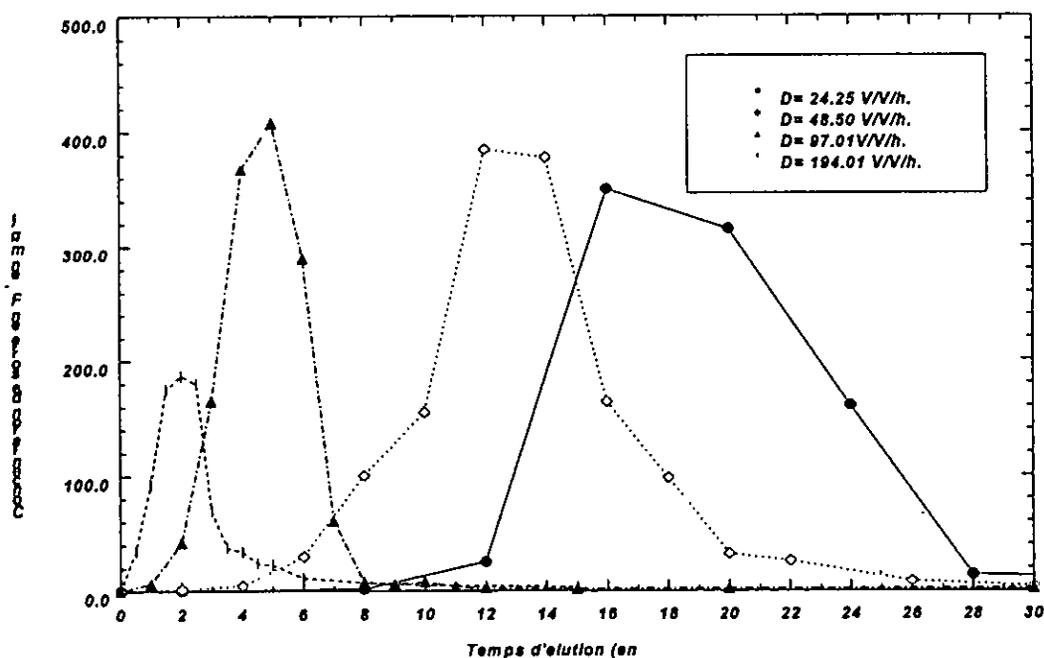


Figure V.7.a : Influence du débit volumique sur la concentration des fluorures  $E = -1200 \text{ mV}/E_{CS}$ ,  $C_B = 0,1\%$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Le calcul des taux de régénération obtenus pour les différents débits volumiques en fonction du nombre de volume de lit (BV) (figure V.7b) a permis de déduire que les débits volumiques compris dans la plage de 50 à 100 vvh régénèrent plus efficacement la colonne d'alumine activée. En effet, dans cette plage de débits des taux de régénération de 100% ont été atteints. Le débit volumique de 97vvh a été retenu comme débit optimal car ce dernier ne nécessite une moindre consommation d'eau de l'ordre de 10 à 12 BV comparativement à la quantité de 16 à 20 BV utilisée pour le débit volumique de 48 vvh. En dehors de cette plage, des taux de régénération de l'ordre de 60% sont obtenus. Pour des débits volumiques supérieurs à 100 vvh, les temps de séjour sont trop faibles pour permettre un échange d'ions efficace entre les fluorures et les hydroxydes. A des débits plus faibles, le régime d'écoulement peu turbulent limite l'accès des ions  $\text{OH}^-$  aux sites actifs saturés par le fluorure.

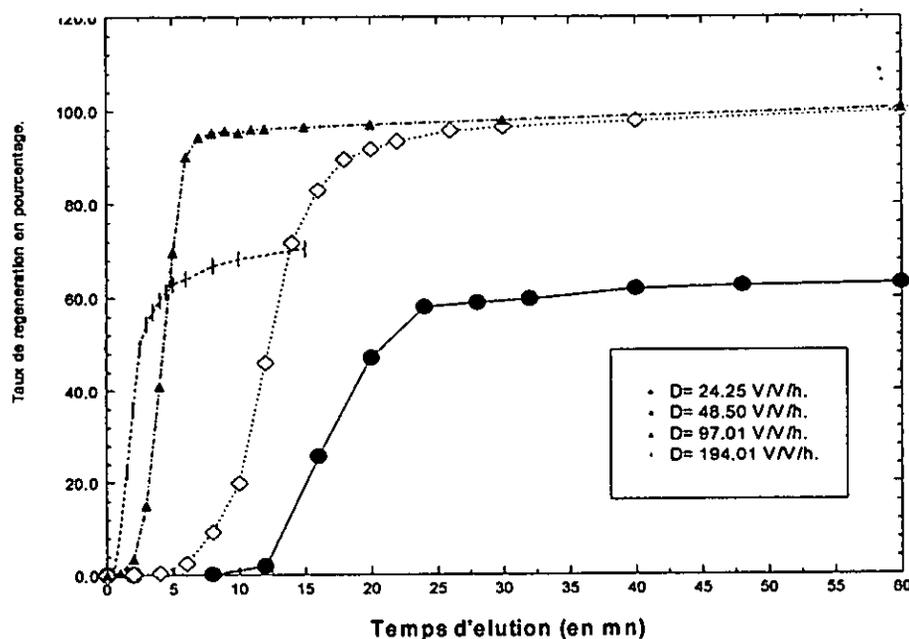


Figure 7.b : Evolution du taux de régénération en fonction du volume de filtrat à différents débits.  $E = -1200 \text{ mV/ECS}$ ,  $C_B = 0.1\%$  and  $T = 20^\circ\text{C}$ .

### 3.4 ETUDE DE CYCLES ADSORPTION- ELECTRODESORPTION

Le comportement de l'AA comme adsorbant est étudié sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption. Dans une première étape, trois cycles d'adsorption- électrodésorption sont réalisés avec une eau synthétique NaF (10 mg/L). Les expériences sont conduites aux conditions optimales préalablement déterminées ;

- Potentiel électrochimique  $E = -1200 \text{ mV/ECS}$ ,
- Agent régénérant (NaOH) utilisé à  $C_B = 0.1\%$ ,  $D = 97 \text{ vv/h}$  et  $V_c = 13 \text{ BV}$ ,
- Eau distillée (1.5 BV) pour laver le lit régénéré à  $D = 48.5 \text{ vv/h}$ ,
- Acidification de l'AA par acide sulfurique 0.2N (6,5 BV) et  $D = 24.25 \text{ vv/h}$ .

Les résultats obtenus après trois cycles de l'adsorption-désorption représentés sur le tableau V.1. Une régénération complète du lit d'AA par la cellule d'électrosorption est concrétisée sans aucune diminution de la capacité d'adsorption de l'AA et avec des quantités d'eau de lavage et de produits chimiques utilisées très faibles.

**Tableau V. 1 : Résultats obtenus durant les cycles adsorption-régénération d'eau synthétiques**

Numéro du cycle	1	2	3
Capacité d'adsorption d'alumine activée (mg F <sup>-</sup> /g A.A.)	2.02	2	2
Quantité d'eau traitée (BV)	242.5	242.5	244.5
Quantité de NaOH consommée (Kg/m <sup>3</sup> A.A.)	13	13	13
Quantité de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> consommée (Kg/m <sup>3</sup> A.A.)	63.5	63.5	63.5
Volume total d'eau consommé (BV)	21	21	21
Ratio eau consommée/Eau Traitée (%)	8.7	8.7	8.6

Les résultats très intéressants obtenus avec l'eau synthétique, nous ont amené à expérimenter le système d'électrosorption sur une eau naturellement fluorurée. Le comportement de l'AA est suivi durant 4 cycles pour une eau de la région de Débila. Les caractéristiques de l'eau de Débila présentées sur le tableau 2, montrent la forte minéralisation de cette dernière engendrée par les fortes teneurs en ions chlorures, sulfates, calcium et sodium.

Le premier cycle est réalisé aux conditions optimales obtenues précédemment avec de l'eau synthétique fluorurée. En tenant compte des caractéristiques des eaux du Sahara, nous avons apporté des modifications sur certaines conditions opératoires, la concentration de la solution sodique de lavage a doublé durant les trois derniers cycles, le temps de rinçage par l'eau a augmenté. D'une façon générale, les conditions expérimentales sont modifiées de façon à augmenter l'efficacité de l'opération de régénération.

L'éluat obtenu après la régénération de la colonne est à pH 12. Pour effectuer, un nouveau cycle d'adsorption, une acidification du lit a été effectuée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique de 0,2N. Préalablement un lavage à l'eau distillée réalisé à 48,5 vvh durant 2 minutes pour ramener le pH à une valeur proche de 7. Pour acidifier le lit à un pH 3 un volume assez faible de l'ordre de 60 ml a été utilisé.

**Tableau V.2 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Debila**

Paramètre	Valeur moyenne
• F <sup>-</sup> (mg/L)	3
• HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	80
• SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	570
• Cl <sup>-</sup> (mg/L)	1100
• Na <sup>+</sup> (mg/L)	450
• K <sup>+</sup> (mg/L)	40
• Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	245

Les conditions optimales déterminées pour les eaux de Débila, sont ;

- Potentiel électrochimique  $E = -1200\text{mV/ECS}$ ,
- Agent régénérant NaOH 0.1% avec  $D=110\text{ vvh}$  et le volume utilisé est 30 BV,
- Eau distillé (2 BV) pour laver le lit régénéré à  $D= 60\text{ vvh}$ ,
- L'acidification de l'AA par une solution d'acide sulfurique 0.2N (7,5 BV) à  $D=28.25\text{ vvh}$ .

Les résultats obtenus et présentés dans le tableau V.3, indique que la capacité d'adsorption de l'AA avec les eaux naturelles du Sahara est moindre comparativement à celle obtenue sur les eaux synthétiques, moindre que les eaux synthétiques. Ce résultat peut être attribué une compétition des ions fluorures et les autres anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ ) présentes dans l'eau du Sahara, Toutefois, il est important de signaler que l'AA bien après 4 cycles d'adsorption-régénération, le taux de régénération obtenu atteint la valeur de 95 % (par rapport à la capacité initiale de l'AA). Le volume d'eau utilisé pour régénérer le lit saturé est très faible à comparer avec les autres techniques de régénération, les pertes ne dépassent les 6 % du volume global d'eau traitée.

**Tableau V. 3 : Résultats obtenus durant les cycles d'adsorption-régénération**

Numéro cycle	1	2	3	4
Alumine activée (mg F/g A.A.)	1,76	1,43	1,57	1,68
Volume d'eau traitée (BV)	792	643	704	754
Quantité de NaOH consommée ( $\text{Kg/m}^3$ A.A.)	15	30	30	30
Quantité de $\text{H}_2\text{SO}_4$ consommée ( $\text{Kg/m}^3$ A.A.)	74	25	74	74
Volume total d'eau économisé (BV)	25	34,5	39,5	39,5
Pourcentage d'eau consommée/ Eau traitée	3,2	5,4	5,6	5,2

#### V.4. CONCLUSION

Le système d'électrosorption est utilisé avec succès pour régénérer l'alumine activée saturée. Une régénération complète de l'alumine activée est réalisée aux conditions opératoires optimales déterminées avec de l'eau synthétique. Une diminution de la quantité de l'agent de lavage de l'ordre de 90 % est obtenue par rapport à la technique de régénération classique. Les pertes en eau très minimales. La capacité d'adsorption obtenue après 4 cycles est de 95 %, la détérioration de la capacité d'adsorption est très minime. L'optimisation des paramètres hydrodynamiques de fonctionnement de la colonne d'alumine activée et de la teneur en soude caustique a permis la totale régénération de l'adsorbant.

## La liste des principaux symboles utilisés

AA	Alumine activée.
F <sup>-</sup>	Ion fluorure.
ZTM	Zone de Transfert de Matière.
t	Temps en mn.
t <sub>p</sub>	Temps de percée en mn.
t <sub>s</sub>	Temps de saturation en mn.
C	Concentration instantanée des ions fluorures en mg/l.
C <sub>0</sub>	Concentration initiale des ions fluorures en mg/l.
C <sub>p</sub>	Concentration de percée des ions fluorures en mg/l.
C <sub>s</sub>	Concentration de saturation des ions fluorures en mg/l.
V <sub>p</sub>	Volume de l'eau traitée collecté au temps de percée en litres.
V <sub>s</sub>	Volume de l'eau traitée collecté au temps de saturation en litres.
m <sub>AA</sub>	Masse de l'adsorbant (alumine activée).
D	Débit volumique exprimé en V/V/h.
T	Température dans l'eau d'alimentation en °C.
H	Hauteur du lit d'alumine activée en cm.
H <sub>Z</sub>	Hauteur de la zone de transfert de matière en cm.
U <sub>Z</sub>	Vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière en cm/h.
X <sub>p</sub>	Capacité d'adsorption du lit calculée au temps de percée en mg F <sup>-</sup> /g d'alumine activée.
a <sub>s</sub>	Capacité d'adsorption du lit calculée au temps de saturation en mg F <sup>-</sup> /g d'alumine activée.
E <sub>col.</sub> / E <sub>cs</sub>	Potentiel électrique de la colonne prise comme une électrode de travail par rapport au potentiel de référence au Calomel Saturé en mV/Ecs.
Ecs	Potentiel de l'électrode au Calomel Saturé en mV
I	Intensité de courant en Ampères.
U <sub>p</sub>	Différence de potentiel entre deux électrodes, l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire en Volts.
m <sub>a</sub>	Quantité d'ions fluorures F <sup>-</sup> adsorbée durant l'adsorption, en mg.
m <sub>d</sub>	Quantité d'ions fluorures F <sup>-</sup> désorbée durant le temps de régénération, en mg.
R	Taux de régénération du lit d'alumine activée ( mg F <sup>-</sup> désorbé/ mg F <sup>-</sup> adsorbé) exprimé en pourcentage.

VOLET VI

**ETUDES DES PROCÉDES D'ELECTROCOAGULATION  
& D'ELECTROSORPTION A ECHELLE PILOTE**

VI.1 ETUDE DU PROCÉDE D'ELECTROCOAGULATION	88
VI.1.1 Rappel des principaux résultats obtenus avec la cellule à l'échelle laboratoire »	88
VI.1.2 ETUDE EN CELLULE PILOTE :.....	89
VI.1.2.1 Dispositif expérimental.....	89
IV.1.2.2 Influence du courant électrique et du débit de circulation.....	89
VI.2 ETUDE DU PROCÉDE D'ELECTROSORPTION .....	95
VI.2.1 Dispositif expérimental .....	95
VI.2.2 Résultats et commentaires .....	98

## Etudes des procédés d'électrocoagulation & d'électrosorption à l'échelle pilote

### IV.1 ETUDE DU PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION

#### IV1.1 Rappel des principaux résultats obtenus avec la cellule à l'échelle laboratoire »

Dans l'étude en batch, on a montré que de faibles densités de courant et une grande surface volumique ont un effet sur l'élimination des ions fluorures. La gamme des densités de courant utilisée est comprise dans la manipulation à électrodes bipolaires entre 21 et 38 A/m<sup>2</sup>.

Pour assurer une bonne distribution du courant ainsi et une surface d'échange maximale possible dans notre cellule, on a été amenés à placer les huit plaques d'aluminium en série de sorte à occuper toute la largeur de la cellule. La distance inter-électrode utilisée est deux centimètres et la surface volumique totale est de 46.2 m<sup>2</sup>/m. Les électrodes extrêmes ont des dimensions légèrement inférieures (dans le sens de la largeur) aux autres, ceci permettra de minimiser les fuites de courant..

Lors de l'étude dynamique, nous avons utilisé le dispositif présenté sur la figure III.1. Le volume de la cellule est 0,8 litres. Le choix de l'intensité de courant électrique I s'est fait en se basant sur les résultats expérimentaux obtenus préalablement en mode batch et en déterminant par le biais de la loi de Faraday une équation reliant le débit de l'eau à l'intensité I.

Cette équation est calculée dans le cas de l'électrolyse à électrodes monopolaires, on peut réduire le temps d'électrolyse, pour une intensité de courant donnée, suivant le nombre N de cellules ou anodes on aura :

$$D=16.46 (A/A_0) I \quad (6.1)$$

Avec

*D*: Débit en l/h

*A et A<sub>0</sub>*: respectivement surface volumique dans le cas monopolaire et bipolaire en m<sup>2</sup>.

*I*: Intensité en Ampères

Il a été observé que dans tous les cas que le régime permanent est établi à une concentration en ions fluorures de l'ordre de 0,8 mg/l. Les rendements faradiques calculés dans chaque cas (tableau III.6) sont de l'ordre de 130 %, ces rendements sont

comparables à ceux des essais à électrodes monopolaires. Les rapports Al/F (tableau N°III.1) varient entre 14.5 et 16.5 grammes d'aluminium par gramme de fluorures éliminé.

Les résultats obtenus nous montrent que l'utilisation d'une approche mathématique se basant sur la loi de Faraday et sur un rapport massique aluminium dissous-fluorure éliminé lors de l'étude en batch, nous permet d'anticiper sur les valeurs des paramètres opératoires à fixer en vue de l'obtention d'une eau défluorurée et cela conformément aux normes.

D'autre part, on a montré que l'utilisation d'une cellule d'électrocoagulation avec un emplacement et des dimensions des électrodes bien choisis de façon à assurer une bonne distribution des lignes de courant permet d'obtenir un traitement efficace.

## **VI.1.2 ETUDE EN CELLULE PILOTE :**

### **VI.1.2.1 Dispositif expérimental**

L'étude à l'échelle pilote a été réalisée à l'aide d'un appareillage construit par notre laboratoire avec le précieux concours aussi bien technique que financier de la Société *Sascoc® Algérie*. Ce pilote est schématisé à la figure VI.1, il est composé de 20 électrodes bipolaires développant une surface d'échange totale de 1,6 m<sup>2</sup>. La conception du réacteur a été entreprise en tenant compte des résultats obtenus à l'échelle laboratoire.

Les améliorations que nous avons introduites dans le dispositif est l'intégration d'un bac de décantation tout en gardant l'aspect monobloc du l'appareillage de telle sorte que ce dernier puisse permettre la décantation des floes fluoroaluminium.

Le mode de fonctionnement du réacteur a été en mode continu ou l'alimentation en eau fluorée s'effectue à partir du forage alimentant la ville de Debila.

La circulation dans le réacteur est assurée par une pompe centrifuge avec un débit nominal 1500 l/h. Le paramètre  $S_v$  exprimant le rapport surface d'électrodes sur le volume du réacteur est de l'ordre de 16 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Cette valeur a été retenue suite aux résultats obtenus en mode batch lors de l'étude de l'influence du paramètre  $S_v$  sur l'opération de défluoruration.

Enfin, le dispositif est complété par les accessoires habituels mais néanmoins nécessaires tels la vannerie (vannes à PD, vanne anti-retour, coudes..), le débitmètre, les bac de récupération etc.

### **IV.1.2.2 Influence du courant électrique et du débit de circulation**

En s'aidant de la relation mathématique entre le Débit (D) et le courant électrique, établie en mode continu à l'échelle laboratoire ( $D=16.46 A/A0$ ), une relation tenant compte des rapports de surfaces et des concentrations utilisés lors du traitement de l'eau de Debila ont permis de déduire la relation suivante :

$$D(l/h)=15 I (A). \quad (6.2)$$

Notons que cette relation a été établie en supposant que le réacteur est parfaitement agité.

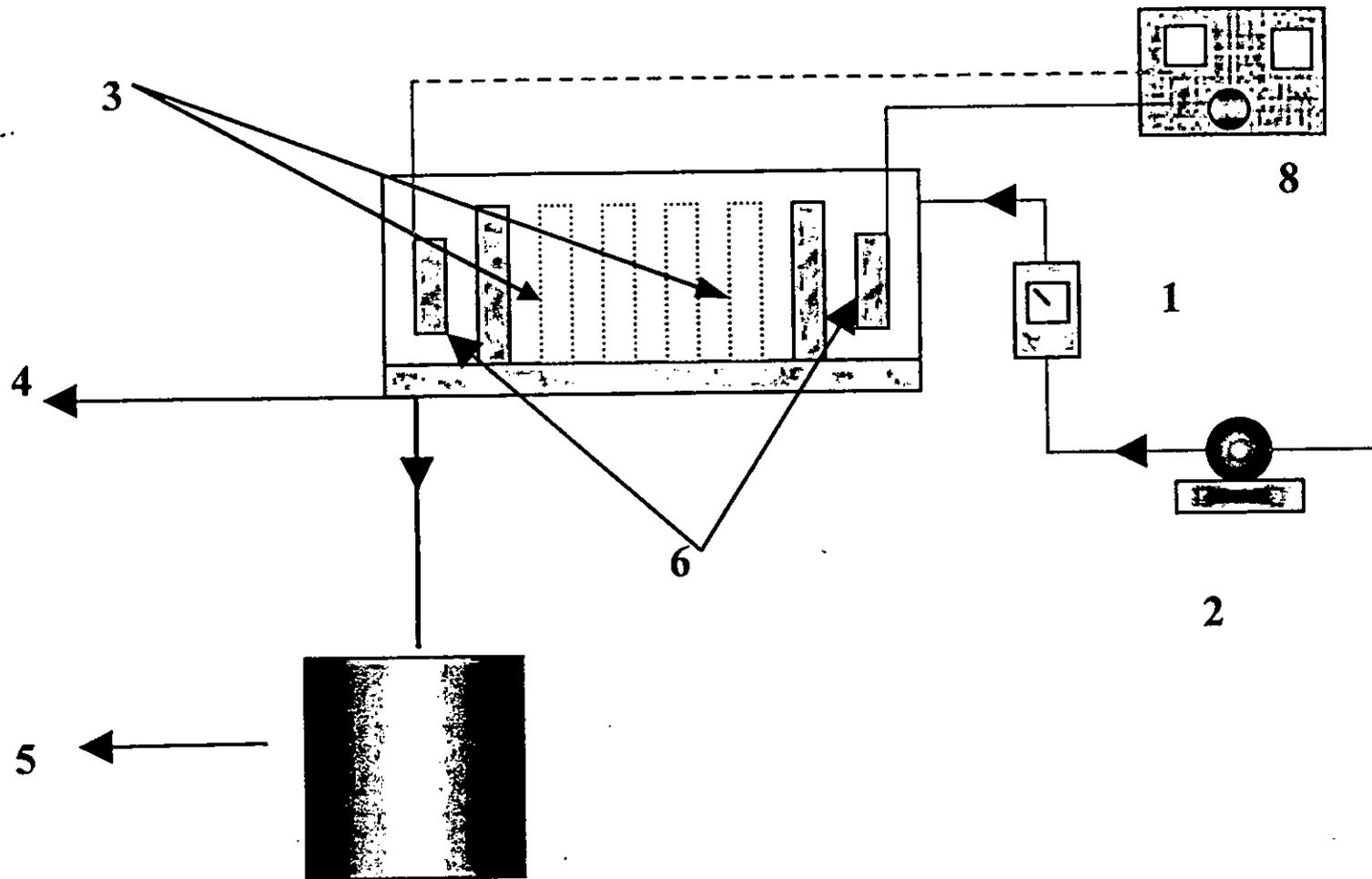
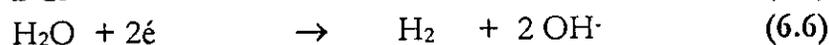
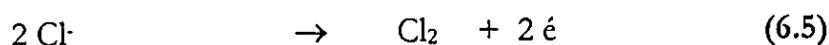
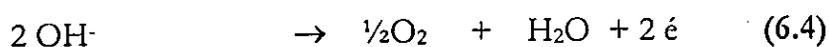


Figure VI.1 Schéma simplifié du dispositif d'électrocoagulation à échelle pilote  
 1) débit mètre, 2) Pompe d'alimentation 3) Electrodes internes 4) Evacuation d'eau traitée 5) Bac de récupération d'eau traitée 6) Electrodecanteur ; 7) Electrodes externes 8) Générateur de courant

Une expérience réalisée à un débit de l'ordre de 1250 l/h nécessitant une intensité de 60 A., conformément à la relation (6.2), a permis de constater que la concentration en fluor de l'eau traitée obtenue après l'étape transitoire de fonctionnement est supérieure à la concentration normale de 0.8 mg/L ( Normes OMS ) (figure V.I.2.a).

Un autre essai (figure V.I.2.b) est réalisé en gardant la même intensité de courant mais en réduisant le débit à 900 l/h a donné des résultats non concluants. Ces résultats peuvent être expliqués, d'une part, par le volume mort important provoqué par le décanteur et d'autre part, il été constaté un important dégagement de gaz au niveau des électrodes, ce qui a probablement contribué à réduire les performances du réacteur. Le dégagement des gaz observés au niveau des facettes des électrodes bipolaires indiquent la présence de l'électrolyse de l'eau et l'oxydation du chlorure.

Les réactions pouvant avoir lieu dans les compartiments cathodiques et anodiques sont :



En principe, la formation des gaz ne peut qu'être avantageux par le fait d'accélérer la séparation des complexes fluoro-aluminium de l'eau traitée par électroflotation . cependant l'excès de la quantité à fait réduire l'efficacité de l'électrocoagulation. La deuxième hypothèse est que lorsqu'on a établi l'équation 6.4, nous avons considéré le réacteur électrochimique étant idéal ce qui ne correspondrait pas à la réalité ; les volumes mort et les courts-circuits n'étant pas négligeables.

De ce fait, une deuxième série de manipulations ont été réalisées en opérant deux valeurs de courant plus faible de 40 et 25 A. Les résultats sont représentées sur les figures VI.3 et VI.4) et démontrent qu'au bout de phase transitoires très courtes, les teneurs en ions fluorures obtenues sont bien au dessous de la norme de 0.8 mg/l. avons opéré à un courant plus faible de 30 A à deux débits de différents mais de 800 l/h et 300 l/h. En effet, on constate qu'au bout de phases transitoires très courtes, les teneurs en ions fluorures obtenues sont bien au dessous de la norme de 0.8 mg/L

Les résultats obtenus nous permettent de constater que les performances du procédé d'électrocoagulation dépendent du paramètre hydrodynamique Q et de l'intensité du courant I utilisé et ne tenant compte du volume mort et des courts circuits hydrauliques du réacteur

Toutefois, la minéralisation de l'eau traitée est assez élevée comme le montre le tableau.IV.1

Le procédé utilisant un réacteur électrochimique à électrodes bipolaires est un procédé intéressant pour l'opération de défluoruration des eaux destinées à l'agriculture.

En conclusion, l'extrapolation à l'échelle pilote a été entreprise au niveau du forage alimentant l'agglomération de Débila (5000 habitants). Les résultats confirment l'efficacité de ce procédé en ce qui concerne la défluoruration mais ou la minéralisation de l'eau traitée reste toujours élevée. La contamination par l'aluminium des eaux traitées n'a pas eu lieu et des concentrations inférieures aux concentrations initiales ont été notées

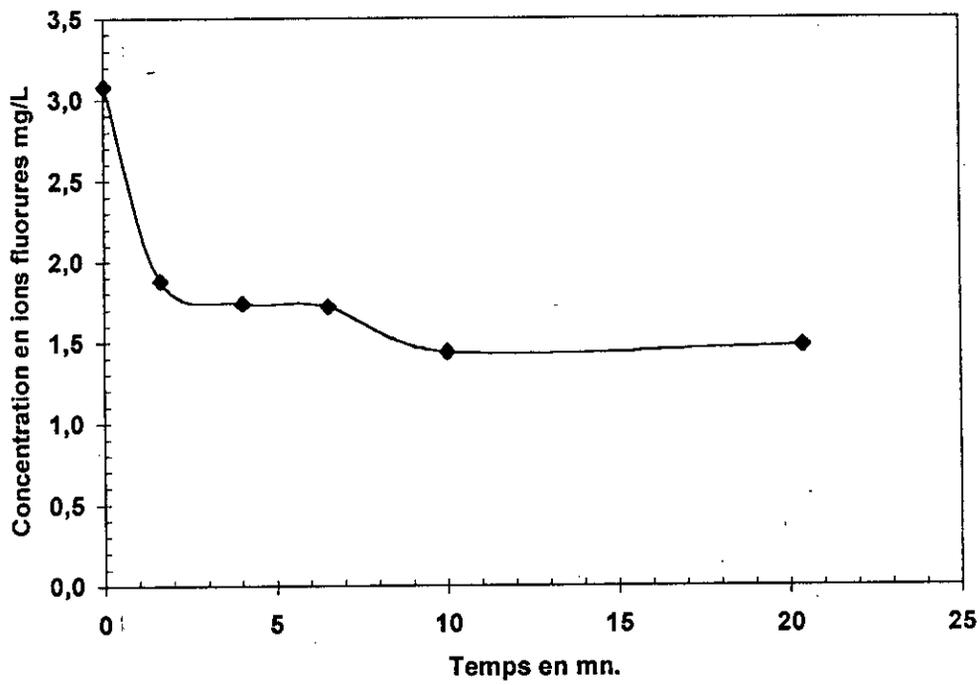
après traitement. La consommation en aluminium est peu importante et de l'ordre de 40 g par 1000 m<sup>3</sup> d'eau traitée.

**Tableau N° VI.1 Caractéristiques de l'eau de forage de Débila**

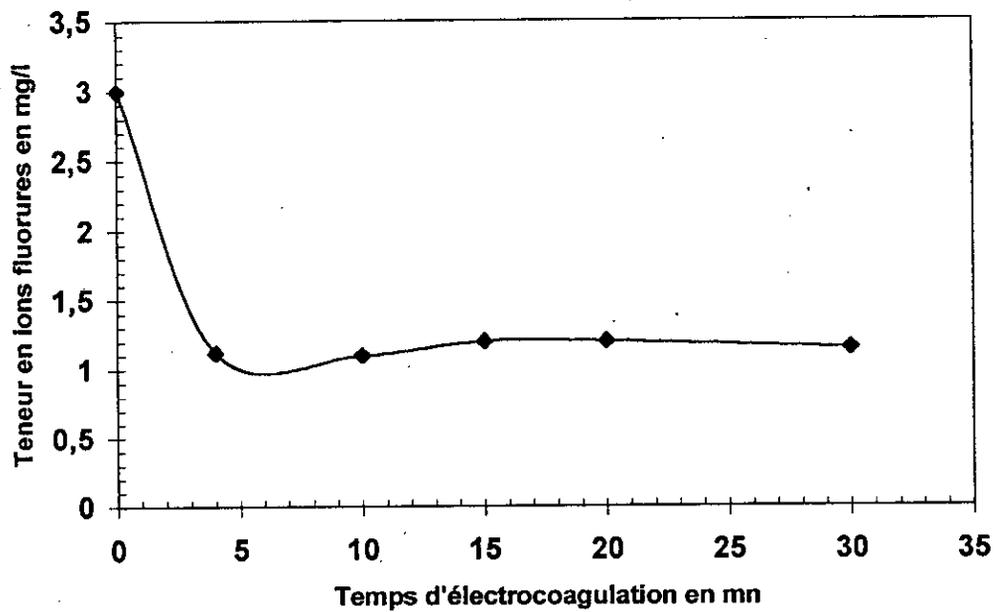
Ions	Concentration mg/L	
	Avant traitement	Après traitement
Ca <sup>2+</sup>	245	238
Mg <sup>2+</sup>	120	115
Na <sup>+</sup>	450	424
K <sup>+</sup>	40	39
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	570	550
Cl <sup>-</sup>	1100	1064
Al <sup>+3</sup>	<0.05	<0.05
F <sup>-</sup>	3	0.8
Conductivité (mScm-1)	4.07	3.10
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80	52
Turbidité (NTU)	11	135

Il est à noter que la valeur de la turbidité est mesurée juste à la sortie du réacteur, elle reprend les valeurs mesurées avant traitement quelques instants après (généralement au moins de deux minutes).

Il est important de noter que ce procédé facile à mettre en œuvre et nécessitent un personnel qualifié conviendrait au traitement des eaux agricoles vu que le fluor est transmis à l'être humain dans la région par voie de légumes et fruits.



a)



b)

Figure VI.2 : Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée, forage de Debila à des conditions opératoires  $I=60$  A,  $U=50$  V ; volume traité : 700 L. a)  $Q=1300$  l/h. b)  $Q=900$  l/h.

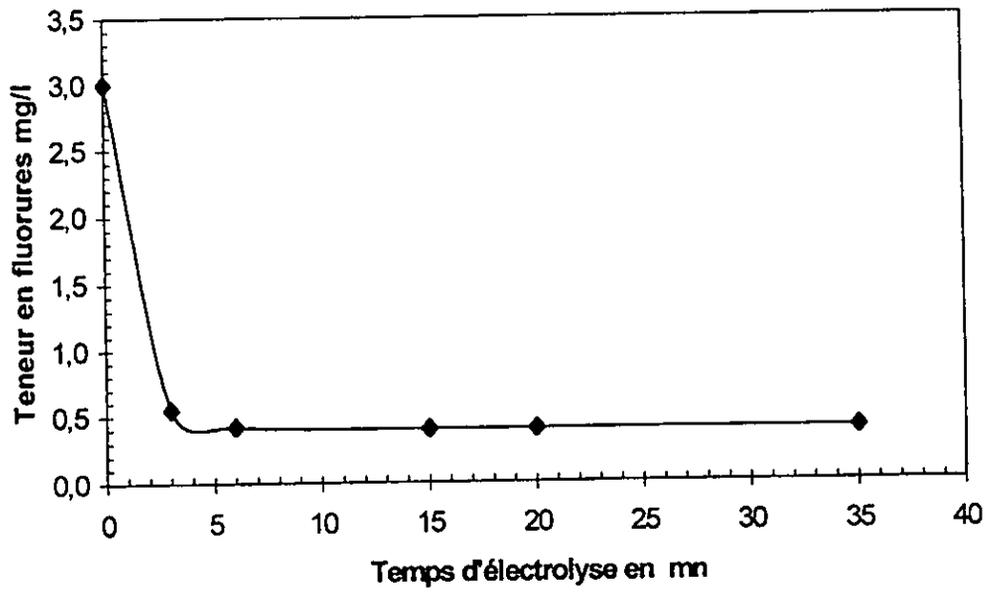


Figure VI.3 Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée, forage de Debila à des conditions opératoires  $I=40A$  ;  $D= 800$  l/h ;  $S/V= 16.66$  m<sup>3</sup>/m

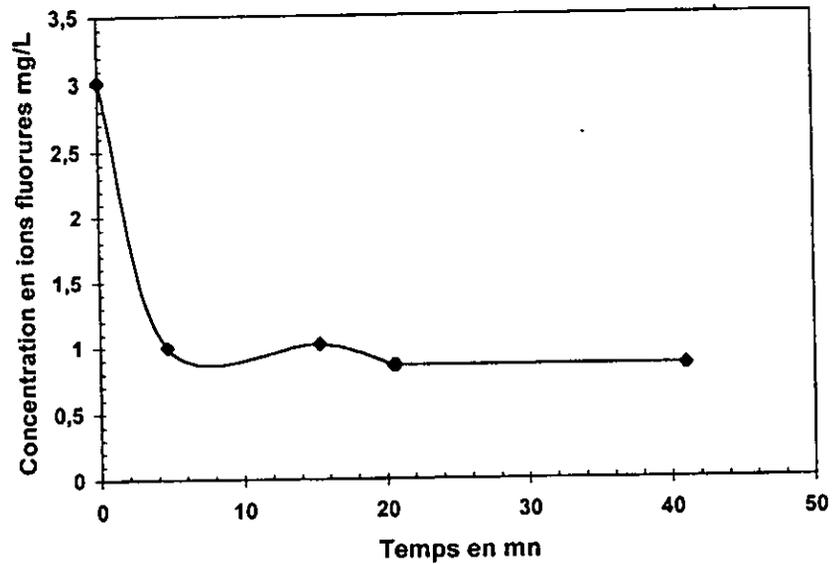


Figure VI.4 Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée, forage de Debila à des conditions opératoires  $I=25A$  ;  $D= 600$  l/h ;  $S/V= 16.66$  m<sup>3</sup>/m

## IV.2 ETUDE DU PROCEDE D'ELECTROSORPTION

### IV.2.1 Dispositif expérimental

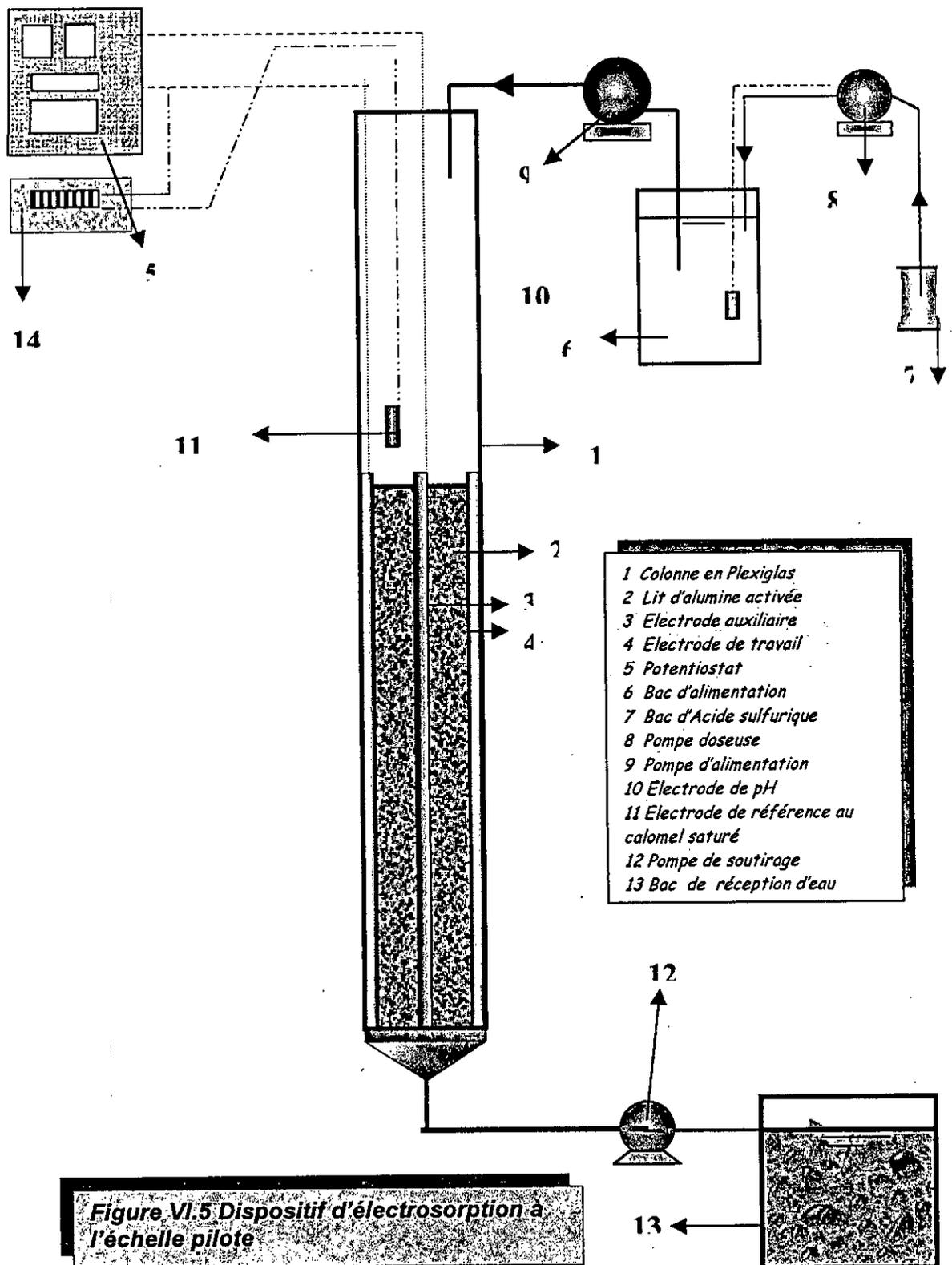
Le dispositif expérimental de la cellule permettant l'électrosorption des fluorures et sur le lit d'alumine activée est présenté sur les figure VI.7 La cellule d'électrosorption consiste en une colonne d'acier introduite à l'intérieur d'une colonne en plexiglas remplie d'alumine activée. Une tige en acier inoxydable est placée au centre de la colonne formant ainsi avec la première colonne en acier deux électrodes coaxiales séparées par le lit d'alumine activée.

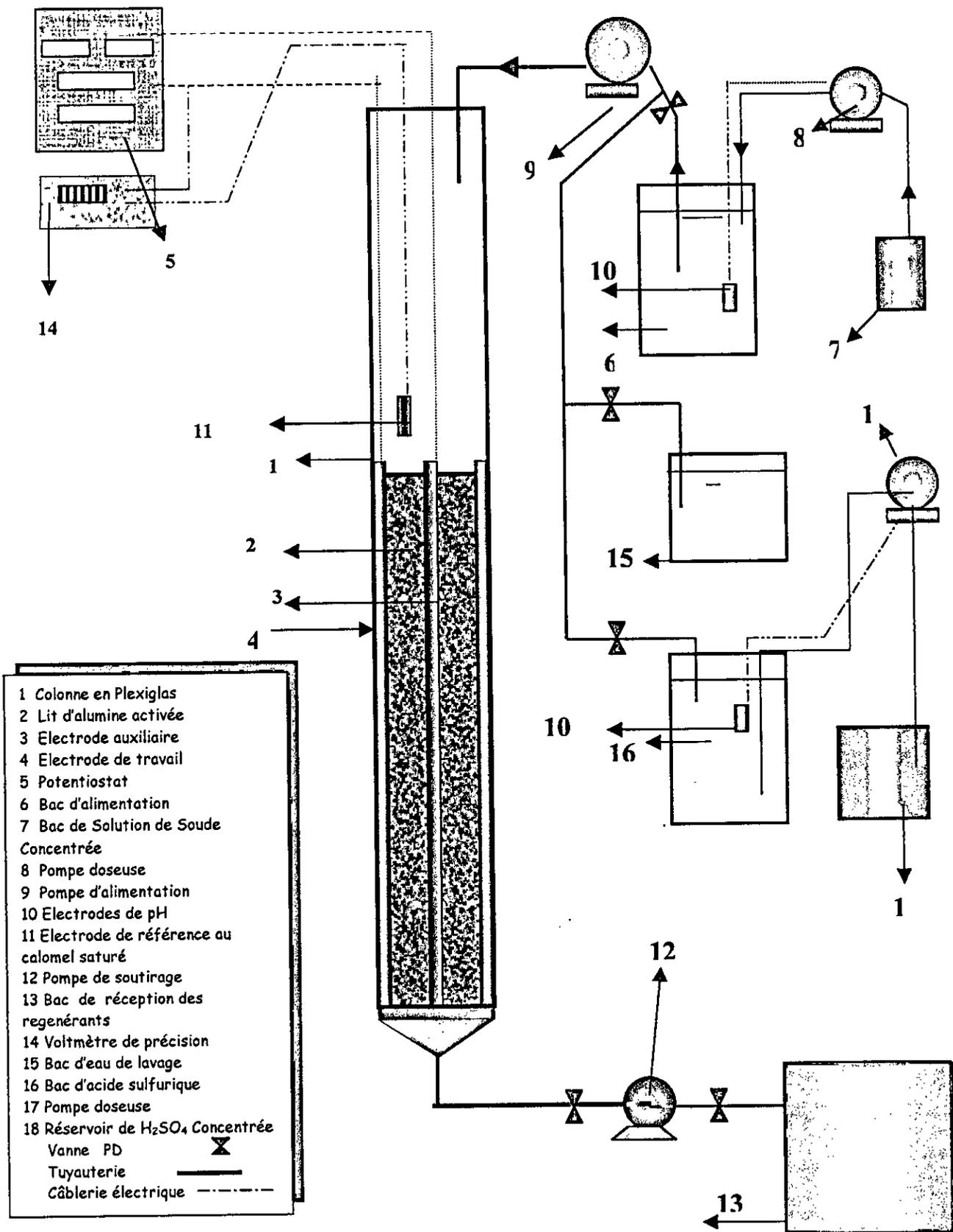
La colonne en acier inoxydable a été utilisée comme électrode de travail et où le potentiel électrochimique appliqué est mesuré par référence à une électrode au calomel saturé ( $E_{cs}$ ). Le potentiel électrochimique appliqué est maintenu constant par le biais d'un potentiostat *Tacussel*® type PRT 20-2X. Ce potentiel est lu sur un millivoltmètre *Metrohm*® de type *Herisau E510*. L'intensité du courant et la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes sont lus directement sur le potentiostat.

L'électrosorption des ions fluorures sur la colonne d'alumine activée a été effectuée en mode continu à l'aide de deux pompes centrifuges qui alimentent la colonne l'eau brute fluorurée par le haut et en soutirant à des intervalles de temps réguliers par le bas de la colonne un échantillon de la solution ayant traversée la colonne d'alumine activée soumise à un potentiel électrochimique constant durant l'expérience.

Le même dispositif servira à l'électrorégénération de la colonne d'alumine activée saturée en ions fluorures (voir figure VI.8). L'électrorégénération serait effectuée en mode continu à l'aide de deux pompes centrifuges qui alimentent la colonne par le haut à l'aide d'une solution de soude de concentration donnée et en soutirant à des intervalles de temps réguliers par le bas de la colonne un échantillon de la solution ayant traversée la colonne d'alumine activée soumise à un potentiel électrochimique constant durant l'expérience.

Le système fonctionne ainsi en continu, des échantillons sont collectés à des petits intervalles de temps réguliers. La concentration du fluorure est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique *Elit de BPSNico*®. Afin d'éviter les interférences entre les ions  $F^-$  et les autres anions (tels  $OH^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ...) une solution TISAB est utilisé.





**Figure VI.6 Dispositif d'électrorégénération à l'échelle pilote**

## Résultats et Commentaires

Pour l'essai en électrosorption des ions fluorures sur lit d'alumine activée, nous avons travaillé avec une eau forage de la région de Ain Boukhial, qui présente une eau dont la concentration en ions fluorures atteint 2.9 mg/l. Ceci la classe parmi les eaux riches en fluorures. Par ailleurs sur le tableau N° VI.2 sont présentées les caractéristiques de l'eau de forage objet de notre expérimentation.

Tableau N° VI.2 Caractéristiques de l'eau d'El Meghair

Echantillon		Valeur
pH	-	7,5
Conductivité	μS/cm	4620
F <sup>-</sup>	mg/L	2,90
Cl <sup>-</sup>	mg/L	1140
SO <sub>4</sub>	mg/L	770
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	100,0
Na <sup>+</sup>	mg/L	470
K <sup>+</sup>	mg/L	45,0
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	320,0
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	135,0

Pour les conditions opératoires (voir tableau VI.9), nous avons reconduit les conditions opératoires optimisées au laboratoire ainsi la valeur du potentiel appliquée est de l'ordre (100 mV/Ecs), le pH de l'eau a été ajusté à 5.6 à l'aide d'une solution d'Acide sulfurique. Pour le débit, nous avons reconduit le même débit de 2.05 exprimé en VVH en tenant compte de la cellule utilisée à l'échelle pilote soit 8.0 l/h; le rapport hauteur/section de la colonne est resté constant.

Nous avons suivi la concentration résiduelle en ions fluorures durant une durée de près de 350 heures, durée pour laquelle notre lit d'alumine activée a atteint le point de percée de 0.8 mg/l en teneur en ions fluorures. Les résultats sont représentées sur la figure VI.3. Il est à rappeler que le point de percée a été défini dans notre cas comme étant le temps correspondant à l'atteinte de la concentration résiduelle la concentration normalisée de l'OMS.

Durant la majeure partie de l'essai soit près de 300 heures, nous observons une fuite très minime, elle est de l'ordre de 0.15 mg/l à 0.40 mg/l. Ces valeurs sont très intéressantes à relever. L'ordre de grandeur trouvé confirme les résultats obtenus à l'échelle laboratoire ou la fuite ionique dans le cas de l'application d'un potentiel abaisse

la concentration résiduelle en ions  $F^-$  comparativement à l'ordre de grandeur trouvé sans application du potentiel qui descend rarement au dessous de 0.40 mg/l en ions  $F^-$

Aussi l'ordre de grandeur valeurs obtenues qui laissent entrevoir la possibilité de diluer les eaux traitées ainsi avec des eaux non traitées ce qui augmentera sensiblement le volume global traité.

Par exemple , si on pour un volume traité de 2800 litres ( $350 \text{ h} * 8,0 \text{ l/h}$ ) avec une concentration moyenne en ions  $F^-$  de 0.35 mg/l, on peut le mélanger avec un volume de 600 litres d'eau non traitée à une teneur de 2.9 mg/l ceci nous permettra d'avoir une volume d'eau global de 3400 litres avec une concentration finale moyenne de 0.8 mg/l.

Il est à signaler la très bonne performance du lit d'alumine activée, en effet la capacité d'adsorption obtenue atteint 2.856 g  $F^-$ /Kg d'AA. Cette valeur corrobore très largement les valeurs obtenues à l'échelle laboratoire. Il est signaler que cette valeur est très rarement égalée dans les expériences menées à l'échelle pilote rapportées par la littérature.

Pour les pH de sortie que nous avons également suivi durant toute l'essai, les valeurs relevées sont regroupées et présentées sur la figure VI.10. Nous observons que pour toute la majeure durée de l'essai de défluoruration , le pH s'est stabilisé dans une fourchette de pH de 8 à 6.8 pour chuter à 6.5 dans le voisinage du temps de percée. Ceci fait que l'opération de correction du pH n'est pas nécessaire.

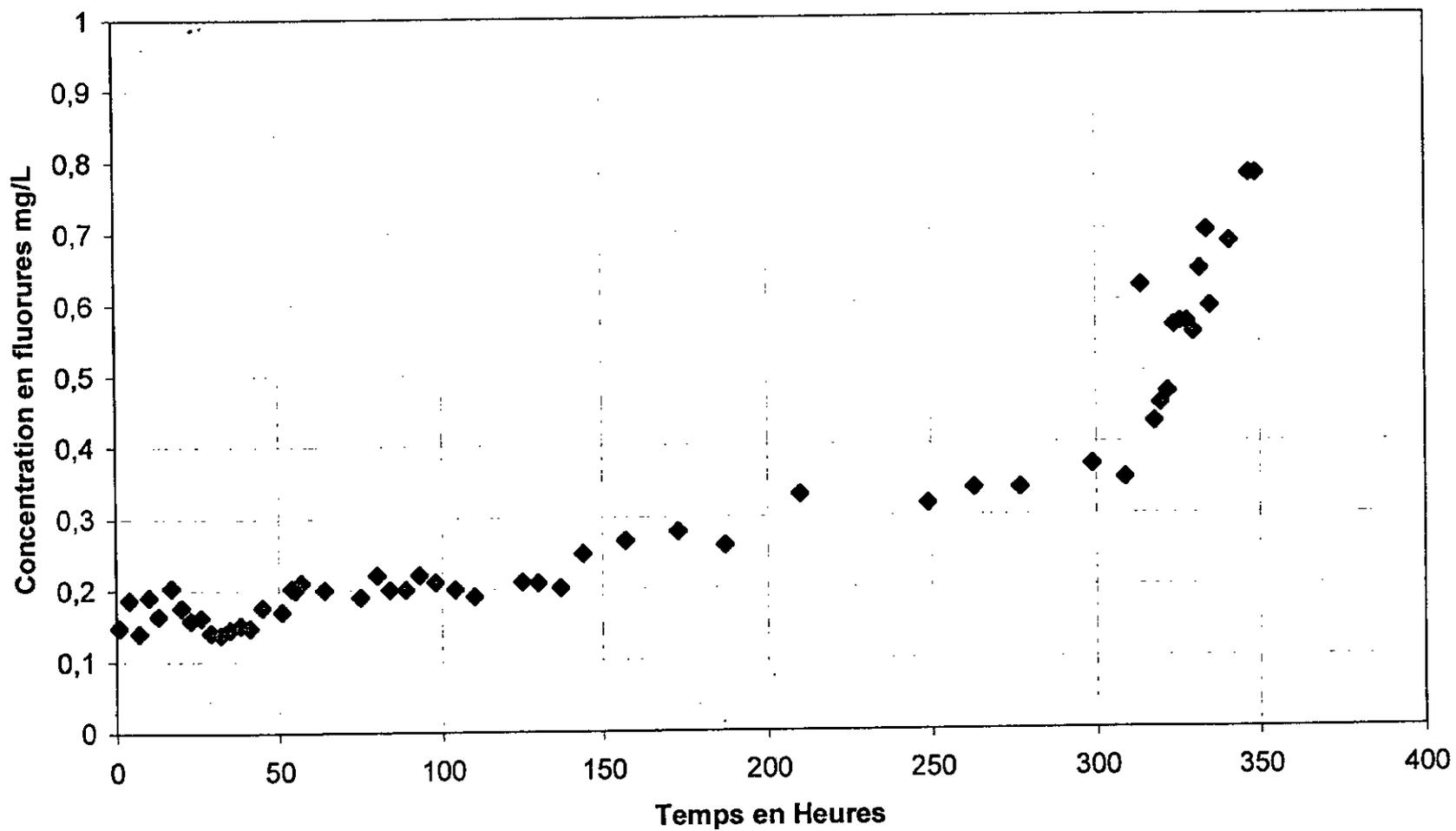
**Tableau VI.3 Résumé des conditions opératoires lors de l'électrosorption**

- **Eau de forage Ain Boukhial**
- Colonne : en plexiglas , Longueur :2 m, longueur utile : 1 m, diamètre interne 80 mm
- Electrodes de référence et auxiliaire : en acier inoxydable, Dimensions,
  - Electrode auxiliaire : Tige de longueur de 1 m et de diamètre,  $\phi = 0.8$  m
  - Electrode de travail : Cylindre de longueur de 1 m et de diamètre intérieur de 78 mm
- Lit d'adsorbant Alumine activée de Merck ® = 2.5 Kg L'alumine activée utilisée est du type acide de granulométrie 0,063- 0,200 mm fournie par Merck (Paris, France).
- Pompe de soutirage, type pompe centrifuge, débit :
- Pompe d'alimentation, type Pompe centrifuge, débit :
- Potentiostat Tacussel
- Voltmètre de précision
- Pompe doseuse, avec Electrode de pH comme paramètre de contrôle, pH de sortie 5.6

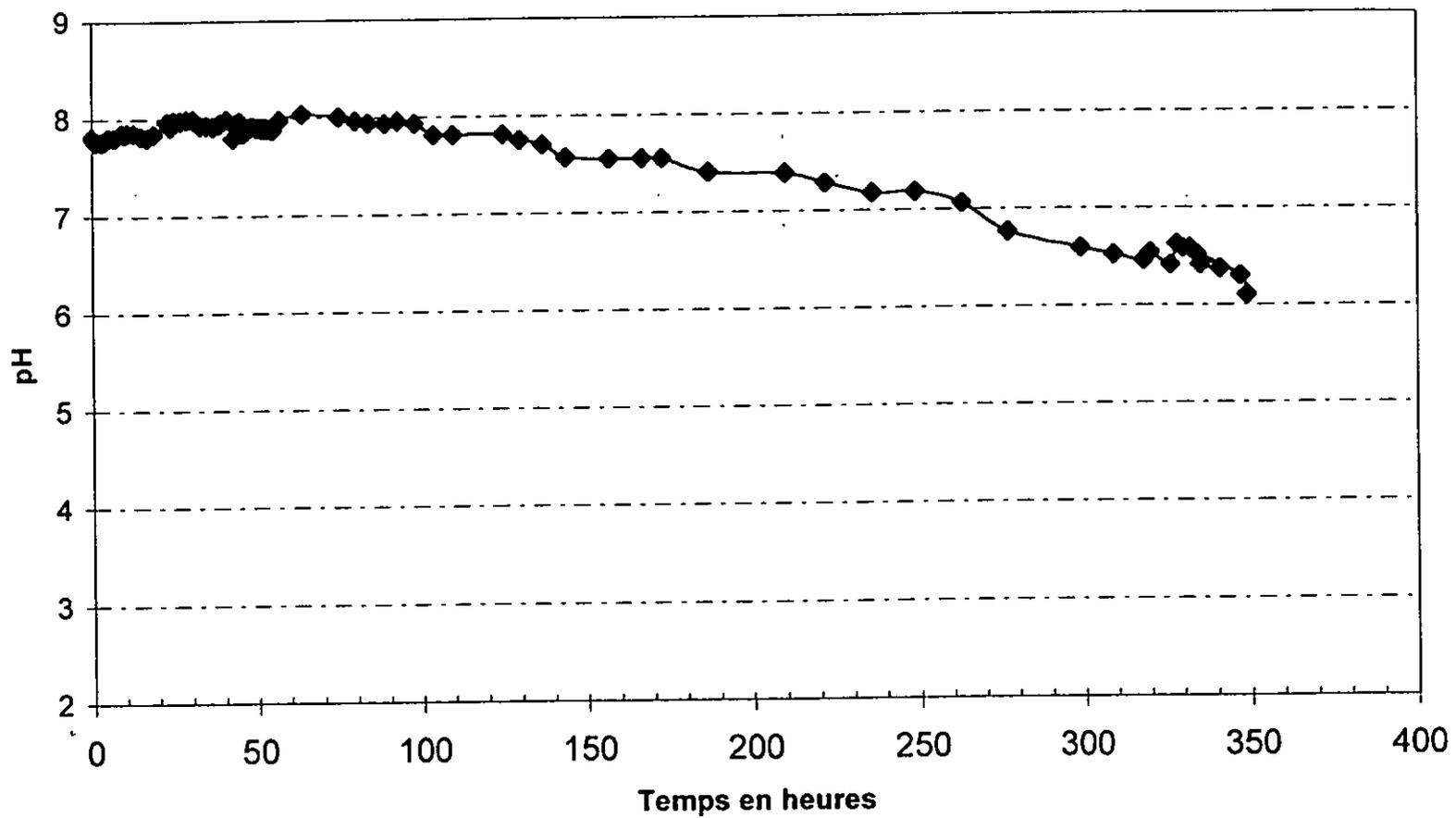
**Paramètres opératoires :**

**Electrosorption**

- Concentration en ions fluorures 2.9 mg/l
- Ecs/mV = +100 mV/Ecs
- Intensité de courant : 60-62 mA
- Débit d'alimentation : 8.0 l/h Soit 2.05 VVH
- Débit de soutirage : 8.0 l/h soit 2.05 VVH
- Durée totale de l'expérience 350 Heures
- Volume total traité : 2800 litres Soit 717.9 BV
- Quantité d'Alumine activée = 2.5 Kg
- Volume du lit d'AA mouillée 3.9 litres
- Capacité d'adsorption de l'AA = 2.856 g F-/Kg d'AA



*Figure VI.7 Evolution de la teneur de l'eau traitée en ions fluorures en fonction du e temps d'électrosorption à Ecs=10 mV/Ecs ;*



*Figure VI.8: Evolution du pH de l'eau traitée après stabilisation durant le temps d'électrosorption,  $E_{cs}=10\text{ mV/Ecs}$  ;*

# **Conclusion Générale**

## CONCLUSION

---

L'étude que nous avons effectuée a eu pour objectif la mise au point de deux nouvelles techniques de défluoruration : l'électrocoagulation bipolaire et l'électrosorption. Les résultats auxquels nous sommes parvenus nous autorisent à tirer certains enseignements, à considérer comme éléments premiers de conclusion. Il y a lieu de noter d'abord que les procédés d'électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium bipolaires et le procédé d'électrosorption sur colonne d'alumine activée ont permis la défluoruration des eaux du Sud algérien.

Après un rappel bibliographique sur le fluor, la fluorose ainsi que les méthodes conventionnelles de traitement de l'excès des fluorures dans les eaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de la qualité des eaux naturelles de la région d'El Oued, région connue par la forte présence de la fluorose dentaire. La campagne d'échantillonnage a concerné plus de 40 points touchant ainsi les principales agglomérations de la région de Oued Souf.

La concentration en ions fluorures mesurée varie dans cette région entre 0,3 et 4,5 mg/l. En fait le taux en ions fluorures évolue plus au moins, dans le même sens que celui de la minéralisation totale. Ces eaux apparaissent comme des eaux très concentrées en ions fluorures comparativement aux autres régions du Sahara septentrional (elles dépassent la norme OMS de 0.8-1.0 mg/L).

Des concentrations en sulfates et chlorures mesurées, nous pouvons classer ces eaux comme des *eaux sulfato-chlorurées*. La présence des roches détritiques sont rendues en évidence par les concentrations hydrogéologiques du sol de la région du Souf en fluorures et sulfates. Les eaux du Sahara septentrional sont très minéralisées

De l'étude de la défluoruration par électrocoagulation avec des électrodes bipolaires en aluminium, objet du troisième volet de ce travail, nous pouvons conclure que ce procédé permet effectivement la défluoruration des eaux de la région de Oued Souf.

L'utilisation des électrodes bipolaires, permet d'avoir une meilleure surface d'échange. Une nette amélioration du temps nécessaire au traitement  $t_N$  ainsi qu'une consommation énergétique inférieure a été observée en augmentant le nombre des électrodes bipolaires. Les rapports massiques Al/F mesurés en continu sont meilleurs que ceux mesurés en discontinu ; ils varient entre 14 et 17.

L'étude du comportement de l'anode d'aluminium a montré l'absence du problème de la passivation des anodes d'aluminium par les couches d'alumine du fait de la corrosion par piquuration provoquée par les ions chlorures présents en grandes quantités.

Les rendements faradiques sont à chaque fois supérieurs à 100 %. L'accroissement de la températures n'est pas favorable à la défluoruration par électrocoagulation.

La caractérisation de l'eau après traitement, nous montre que la conductivité reste pratiquement constante. Une légère acidification de l'eau est notée, elle diminue de 7.9 jusqu'à 6.8-7.0. La concentration en aluminium après traitement est insignifiante ce qui écarte la possibilité de contaminer l'eau par l'ion  $Al^{3+}$ .

Les ions sulfates, chlorures et sodium ont diminué légèrement. Ce procédé n'enrichit pas l'eau en éléments chimiques. Il n'est pas utile d'ajuster le pH et cela permet d'éviter l'utilisation de produits chimiques supplémentaires. Les boues générées par ce procédé sont compactes et plus hydrophobes que celles produites lors du traitement par précipitation. Les résultats obtenus démontrent que le système à électrodes bipolaires est un procédé intéressant aussi bien pour les eaux du Sahara que pour la défluoruration des eaux usées industrielles.

Le procédé d'électrosorption se présente comme une technique de défluoruration des eaux très intéressante et prometteuse. La concentration résiduelle en ions fluorures ne dépasse pas 0.4 mg/L. La nouvelle technique présente des performances meilleures que le procédé classique dans tous les cas de figure. Ainsi le procédé d'électrosorption dans toutes les conditions expérimentées est plus efficace et présente des capacités  $X_p$  and  $X_s$  meilleures pour la défluoruration des eaux de boisson.

Le système d'électrosorption est utilisé avec succès pour régénérer l'alumine activée saturée. Une régénération complète de l'alumine activée est réalisée aux conditions opératoires optimales déterminées avec de l'eau synthétique. Une diminution de la quantité de l'agent de lavage de l'ordre de 90 % est obtenue par rapport à la technique de régénération classique.

Les pertes en eau sont très minimales. La capacité d'adsorption obtenue après 4 cycles est de 95 %, la détérioration de la capacité d'adsorption est très minimale. L'optimisation des paramètres hydrodynamiques de fonctionnement de la colonne d'alumine activée et de la teneur en soude caustique a permis la totale régénération de l'adsorbant.

Dans le sixième volet, nous avons expérimenté les deux techniques développées et présentées dans les volets 3 et 4 sur des montages à échelle pilote in situ, sur des eaux enrichies artificiellement en fluorures ainsi que sur des eaux naturellement riches en fluor, à savoir l'électrocoagulation bipolaire et l'électrosorption à l'échelle pilote. Les sites que nous avons choisies sont la ville de

*Debila* pour les essais d'électrocoagulation et la ville de *Meghaier* pour le système pilote d'électrosorption.

Les résultats que nous avons obtenus corroborent très largement les expérimentations menées à échelle laboratoire en confirmant ainsi l'efficacité des techniques développées.

## REFERENCES

- Abou Elela S.I., El kamah E.M., Aly H.I. & Aboutaleb E. (1995) *Management of wastewater from the fertilizer industry.* Water Sci. technol. 32, 1145-54.
- Achour S. (1990) *La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie.* Trib. Eau, 42, 53-57.
- Adour L. (1996) *Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique.* Thèse de Magister Ecole N. Polytechnique d'Alger d'Alger.
- AFEE (Association Française pour l'Etude des Eaux) (1978), "*Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, Rapport N°5, le fluor, le chlore, le brome et l'iode*" Editions AFFEE.
- AFNOR (Association Française de Normalisation) (1996) *Noxmes pour les eaux potables* Edition AFNOR
- Agrawal M., Rai K., Srivastava S. (1998), *Fluoride sorption on clay and clay minerals: an attempt to search for viable defluoridating agent* The XXIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27
- Agrawal V., Vaish AK. & Vaish P. (1997) *Groundwater quality - focus on fluoride and fluorosis in rajasthan* Current Science. 73(9):743-746.
- Alhava, E.M.; Olkkonen, H.; Kauranen, P. & Kari, T. (1980) *The effect of drinking water fluoridation on the fluoride content, strength and mineral density of human bone.* Acta Ortho. Scan. 51:413-420
- Anastopoulos A.G. (1996) *Electrosorption of neutral organic compounds from solvents of high dielectric constant. Triphenylphosphine oxide as a probe molecule.* Electrochimica Acta, 41(16) 2537-2544.
- Antrim R.F. Scherrer R.A. & Yacynych A.M. (1984) Anal. Chim. Acta; 16(4):283-291
- Aoba T, (1997) *The effect of fluoride on apatite structure and growth,* Crit. Rev. Oral Biol. Med., 8(2):136-153.
- APHA (1985) *Standards Methods for Examination of water and waste water* APHA, AWWA & WPCF
- Aroua A. (1981) *Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie.* Séminaire OMS sur la technologie approprié à la déminéralisation de l'eau potable. Novembre 1981 Alger
- Awad E. M. (1985) *Social and public health implication of water supply in arid zones in the Sudan.* Soc. Sci. Med. 1985; 20: 393-398.
- Awad E.M, Hargreaves J.A. & Thompson G.W. (1991) *Dental Caries and Fluorosis in 7-9 and 11-14 Year Old Children Who Received Fluoride Supplements from Birth,* J. Canadian Dental Association, 60(4):318-322
- Barbier J.B. & Mazounie P. (1984) *Fluoride removal méthodes-filtration through activated alumina , A recommended technique* Tribune de l'eau :25-32
- Bell M.C. & Ludwig T.G. (1980) *The supply of fluoride to man ingestion from water in: Fluorides and human health* WHO monograph series 59 , WHO (OMS) Geneve
- Belle P. & Jersalé C. (1984) *Élimination des fluorures par adsorption échange d'ions sur alumine activée.* TSM Eau, (2):87-93.
- Benson D.L. Porth D.L. & Sweeney O.R. (1940) *The removal of fluorides from water by ionic exchange* Proc. Iowa Academy Of science 47:221-227
- Bhakuni T.S. (1970) *Studies on removal of fluorides from drinking water by different ion Exchange materials developed indigenously* PhD thesis Univrersity of Nagpur
- Bhargava DS & Killedar DJ , (1977) *Defluoridation and empirical models in column studies using fishbone charcoal* Indian journal of engineering & materials sciences 4(6):237-244.
- Biliński H., Matkovic B., Krali D., Radulovic D. & Vrankovitch (1985) *Model experiments with CaO, MgO and calcinated dolomite for fluoride removal in a wet scribing system with sea water in recirculation* Water Research, 19:163-174
- Bishop P.L. & Snacoucy G. (1978) *Fluoride removal from drinking water by fluidized activated alumina adsorption* Wat. Tech. Quality October: 554-560
- Bockris O'M J (1972) *Electrochemistry of cleaner Environment* Plenum press New york

- Boruff C.S. (1934) *Removal of fluorides from drinking waters* Ind. Eng. Chem. 26(1):69-71
- Brunelle, J.A, et Carlos, J.P. (1990) *Recent trends in dental caries in U. S. children and the effect of water fluoridation.* J. of Dental Res. 69 (Special Issue):723-728.
- Bulusu K.R. & Nawlakhe W.G. (1988) *Defluoridation of water with activated alumina Batch operations* Indian J. Environ. Health, 30(3):262-299.
- Bulusu K.R. & Nawlakhe W.G. (1990), *Defluoridation of water with activated alumina Continuous contacting system* Indian J. Environ. Health, 32-197-218.
- Burt BA, (1994) *The Case for Eliminating The Use of Dietary Fluoride Supplements Among Young Children*, Fluoride, 27(2):121.
- Butler J. (1929) Proc. R. Soc. 122:299-305 cité Chaudra *et al.*,(1980)
- Campbell H.J. (1970). *Electrically induced coagulation of lignin from kraft mill waste waters*, Engineering Bull of purdue university, pp 203-213, may.
- Cauley, J.A., Murphy P.A., Riley, T. & Black D. *Public health bonus of water fluoridation: Does fluoridation prevent osteoporosis and its related fractures?* Am. J. Epidemiol. 134:768, 1991..
- Chan J.T., Yip T.T. & Jeske A.H. (1990) *The role of caffeinated beverages in dental fluorosis*, Med- Hypotheses, Sep, 33(1):21-22
- Charlot. A, (1965) "Réactions chimiques en solution, analyse qualitative minérale". Edition Dunod
- Chaturvedi A.K., Pathak K.C. & Singh V.N. *Fluoride removal from water by adsorption on china clay.* Applied Clay Sci. 3:337-346.
- Chaudra S., Sharwa R., Thergaonkar V.P. & Chaturvedi S.K. (1980) *Determination of optimal fluoride concentration in drinking water in an area in India with dental fluorosis.* Community Dent Oral Epid. 8: 92-96.
- Chaussard J. (1985) *La synthèse organique par électrochimie*, L'actualité chimique Juin-Juillet pp55-62.
- Chaussard J. (1991) *Electrosynthèse organique*. Tech. Ing. Genie Chim., J5970, 1-9.
- Cheng L.S. (1985) *Electrochemical method to remove fluorine from drinking water.* Water Supply, 3 :177-186.
- Chikuma M., Okabayshi Y., Kagawaqa T., Inoue A. & Tanaka H.(1987) *seperation and dtermination of fluoride ions bu using ion exchange resin loaded waith alizarin fluorine blue* Chem.n Phar. Bull. 35(9):3734-3739
- Chitour S.E. (1982) *Physico-chimie des surfaces* Edition OPU Alger
- Chlebna-Sokól D. et Czerwinsk E. (1993) *Bone structure assessment on radiographs of distal radial metaphysis in children with dental fluorosis*, Fluoride, 26(1): 37-44.
- Churchill H.V. (1936), US PATENT N° 2.059.533 cité par Clavillier *et al.*, (1996)
- Clark C. (1993) *Appropriate use of fluorides in the 1990s.* J Can Dent Assoc 59:272-279
- Clavillier J., Orts J.M., Gomez R., Feliu J.M. & Aldaz A. (1996) *Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: Surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 40(2):281-289.
- Clavillier J., Orts J.M., Gomez R., Feliu J.M. and Aldaz A. (1996) *Comparison of electrosorption at activated polycrystalline and Pt(531) kinked platinum electrodes: Surface voltammetry and charge displacement on potentiostatic CO adsorption.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 404, 2 281-289.
- Clifford D., Matson J. & Kennedy R. (1978) *Activated alumina : rediscovered adsorbent for fluoride, humic acids and silica* Ind. Water Eng. 15:6-12
- Colquhoun J. (1985) *Influence of social class and fluoridation on child dental health*, Comm. Den. Oral Epidem, 13: 37-41
- Colquhoun, J. (1977) *The influence of social rank and fluoridation on dental treatment requirements* N.Z. Dental J. 73:146-148.
- Culp R.L. (1958) *Fluoride reduction at LaCrosse, Kansas* J. A.W.W.A 50:427-431

- Dahi E. Mtalo F. Njau B. & Bregnhj H. (1996) *Defluoridation using the nalogonda technique in Tanzania* 22nd WEDC Confrence New Delhi, India :266-268
- Damaskin B. Pteril O.& Batrakov V. (1971) *Adsorption of organic compounds on electrodes* E. Uvaraov Translator, Plenum Press N.Y.
- Damien A.(1992) *Electrocoagulation et electroflocculation*. *Revue Générale des Eau (RGE)*, 3, 24-26.
- Dean HT. (1942) *The investigation of physiological effects by the epidemiological method 29-31 in fluorine and dental health* Mouton FR. Washington OC : Ed An Ass Advt of Sciences .
- Degremont (1988) *Memento technique de l'eau 8<sup>e</sup> Edition Lavoisier* Paris
- Dequeker J & Declerck K, (1993) *Fluor in the treatment of osteoporosis. An overview of thirty years clinical research*, *J. Suisse de Medecine*, 47: 123
- Dernancourt J.C (1980), *La défluoration des eaux potables* *Tech. Sci. Munic.* 3:135-139.
- Desjardins, (1990) *Traitement des eaux*, Editions Copoly Montréal. et Edition LAVOISIER, Paris,
- Devendra S. & Killedar (1991) *Batch studies of water defluorination using fishbone charcoal* *Research J. W.pollut. Control. Fed* 63(6)-648-658.
- Dieyé A. & Larchet C. (1995) « *Défluoration des eaux par dialyse ionique croisée*. (The removal of fluorides from aqueous solutions by donnan dialysis), Thèse de Doctorat, Université de Paris 12, Créteil, 1995-11; 131 p.;
- Dieyé A., Larchet C., Auclair B. & Mar-Diop C. (1998) , *Élimination des fluorures par la dialyse ionique croisée*.: *European polymer journal*; 34(1):67-75;
- Diéyé A., Mar C., Rumeau M. (1984) *Les procédés de défluoruration des eaux de boisson*. *Trib. Eau*, 568, 2
- Diéyé A., Mar-Diop C.& Rumeau M.(1994) *Les procédés de défluoruration des eaux de boisson*. *Trib.Eau* , 47, 568, 27-34.
- Djakov A.A., Rostovtsev V.Yu., Perekhozheva T.N., Zlokazova E.I., Oshkanov N.N., Morozov V.G. and Makhov V.A. (1996) *Electrosorptive technique to deactivate poorly mineralized liquid radioactive waste from NPP*. Proceedings of the ASME/JSME International Conference on Nuclear Engineering, New Orleans, 55-7.
- Donnini J.C. , Kan J., Szykarczuck T.A., Hassan T.A. & Kar K.L. (1994) *The operating cost of electrocoagulation*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 72:1072-1012.
- Du L., Wan CW, Cao XM, (1991). *The influence of chronic fluorosis on the development of the brain of the human embryo*, *Journal of Fluorosis Research Communications*, 138
- Einsinger R. S. & Keller G.E. (1990) *Electrosorption: A case study on removal dilute organics from water* *Environ. Progress* 9(4):235-244
- Einsinger R.S. & Alkire R.C. (1983) *J. Electrochem Soc.* 130(1)85-93
- El Mashri S.M., & Forty A.J. (1982) *The structure of amorphous alumina* *Inst. Phys. Conf. Ser.* N° 61 , Chapitre 7 pp-395-398.
- El Mashri S.M., Jones R.G. & Forty A.J. (1983) *An electron-yield EXAFS of anodic-oxide and hydrated-oxide films on pure aluminium*. *Phil. Mag. A.* 48-5, 665-683
- Environment Canada and Health Canada,(1993) *Priority Substances List Assessment report inorganics fluoride* ISBN0-662-21070-9
- Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W. & Poco J.F. (1996) *Capacitive deionization of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> solutions with carbon aerogel electrodes*. *Journal of Applied Electrochemical*,26(10):1007-1018
- Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala R.W. and Poco J.F. (1995)*Capacitive deionization with carbon aerogel: carbonate, sulfate and phosphate*. International SAMPE Technical Conference, 27294-304.
- Fejerskov O., Manji F., Baelum V. (1990), *The Nature and Mechanisms of Dental Fluorosis in Man*, *Journal Dental Research*, February, 69 (Special Issue):692-700.
- Fink G.J. & Lindsay F.K. (1934) *Activated alumina for removing fluorides from drinking water* *Ind. Eng. Chem.* 28:947-953

- Finkbeiner C.S.(1938) *Fluoride reduction plant installed at village Bloodmale Ohio* Wtr. Works , Engrg 91(7):900-907
- Fripiat J. , Chaudisson J. & Jelia A. (1979) *Chimie physique des phénomènes de surface* Ed. Manson et Cie
- Frumkin A.Z. (1926) Physik 35: 792-788 Cité par Fripiat et al. , (1979)
- Gasteiger H. A., Markovic N. M. and Ross P.N. (1996) *Bromide adsorption on Pt(111): Adsorption isotherm and electrosorption valency deduced from RRD Pt (111) E measurements.* Langmuir, 12, 6 1414-1418.
- Goetz P.C. (1938), US PATENT N° 2.139.227
- Gouy G. (1906) Ann. Chim. Phys. 8:291-300 Cité par Fripiat et al. , (1979)
- Guendouz A. (1985)" *Contribution à l'étude géochimique et isotopique des nappes profondes du sahara nord-est septentrional d'Algérie*", thèse Doctorat troisième cycle, université paris sud.
- Gunnar S. (1984) *Defluoridation of drinking water in home units* Tribune de l'eau :25-32
- Hao J., Acse A.M. & Huang C.P. (1986) Adsorption characteristics of fluoride onto hydrous alumina. Journal of Environmental Engineering 112-6,1054-1067.
- Hariharan A.S. (1969) Souvenir 13 th Annual conference, Madras,Indian Public health Association, Tamil Nadu Branch :57-61 cité par
- Hazourli S. Bonnecase G. Astruc M. (1996) *Adsorption and electrosorption of organic compounds on GAC* Environmental Techn. 17:1275-1295
- Herod, E.L. (1991) *The effect of cheese on dental caries: A review of the literature.* Austral. Dental J. 36(2):120-125
- Hills G.J. (1976) Chem. Brit. 12:291-298 cité par Hazourli et al., (1996)
- Hirayama N. Maruo M. Obata H., Shiota A., Enya T. Kuwomoto T. (1996) *Measurement of fluoride ion in the river(-water flowing into lake Biwa* Wat. Res. 30(4):965-868.
- Horbez D. Valentin G., Chue T. & Grévillet G. (1987) *Deux mises en oeuvre de l'électrosorption : stockage d'énergie électrique et séparation moléculaire* Progrès dans les techniques de séparation et de mélange 12 :271-277
- [Http://cadvision.com](http://cadvision.com) ( site électronique sur le problème de la sur fluoruration)
- Huang C.P. (1978) *Chemical interactions between inorganics and activated carbons in Carbon adsorption hand book* Ed. Chereminnoff, Ann Arbor sci. Pub.
- Ismail AI, *Fluoride supplements: current effectiveness, side effects, and recommendations,* Community Dental Oral Epidemiology, 1994, 22, 164-72
- Itai K, Oguri S. & Nohara M. *Chronic fluoride poisoning in rural areas of Jiangxi province, china 1. Fluoride concentrations in foods and indoor air* The XXII<sup>nd</sup> Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27 1998
- Jinadasa K.B.P.N. Weerasooriya W.R. Dessinayake.C.B.(1988) *A rapid method for the defluoridation of fluoride-rich drinking waters at village level* Intern. J. Environmental Studies, 31, 305-312.
- Juang R.S and Lee S.H., (1996) J. Chem. Tech. Biotechnol., 66:153-159.
- Judson A. H. & Kalishman S.G. ( 1953) *Defluoridation of drinking water in southern california* J.A.W.W.W.A 57:245-254
- Kanis J.A.(1993), *Treatment of symptomatic osteoporosis with fluoride,* Am J of Medicine, 95(5A): 53S-61S.
- Kempt C.A. (1936) *Studies on the removal of fluoride from drinking water in the state of Iowa* Acad. Of Sci. 43:191-195
- Khabalov V.V.,Pershko A.A, Gorchakoa N.K. & Ghishchenco V.Y.(1984), Izv. Acad. Nauk. SSSR. Ser. Khim 2:263-269.
- Kleerekoper M, (1996) *Fluoride and the skeleton,* Crit Rev Clin Lab Sci Apr, 33:2

- Koopal L.K & Dukhin S.S. (1993) *Modelling of the double layer and electrosorption of a patchwise heterogeneous surface on the basis of its homogeneous analogue* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 73:201-209
- Krishnamachari K.A. (1986), *Skeletal fluorosis in humans: a review of recent progress in the understanding of the disease*, Prog. Food Nutr. Sci. 10(3-4):
- Lagaude A., Kirsche C. & Travi Y. (1988) *Défluoruration des eaux souterraines du Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau du forage de Fatick*. TSM l'eau ; 83 : 449-452.
- Lai Y.D. & Liu J.C. (1996) *Fluoride removal from water with spent catalyst* Separation Science and Technology. 31-20 2791-2803
- Lounici H., Adour L., Belhocine D., El Midaoui A. Bariou B. & Mameri N. (2001) *Novel technique to regenerate activated alumina bed saturated by fluoride ions* Chemical Engineering Journal 81:153-160
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Hayiat Y. (2001) *Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes* Separation and Purification Technology 24:113-119
- Lebza M.R. (1986) *Study of fluorine in water environment and feeding in El Oued Souf*. Thèse de Doctorat University Nancy, France.
- Lee D.R., Hargreaves J.M., Badertosher L., Rein L. & Kassir F. (1995) *Reverse osmosis and activated alumina water treatment plant for the California state prisons located near Blythe* IAHS publications (233):155
- Lee K.C. & Kirwan D.J. (1975) *Cycling Electrosorption* Ind. Eng. Chem. Fundam. 14:279-285
- Levy S.M., Kohout F.J., Guhachowdhury N., Kiritsy M.C., Heilman J.R. & Wefel J.S. (1995), *Infants' Fluoride Intake From Drinking Water Alone, And From Water Added To Formula, Beverages, And Food*, J. of Dent. Res., 74(7):1399-1407.
- Liang C.K., Ji R.D. & Cao S.R., (1997) *Epidemiological analysis of endemic fluorosis in China* Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews-Part C of Journal of Environmental Science & Health. 15(2):123-138
- Li-chung S. (1985) *Electro-chemical method remove fluorine from drinking water* Wat. Supply 3: 177-188
- Lindsay, R., (1990) *Fluoride and bone - quantity versus quality*. New Engl. J. Med. 322:844-845.
- Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B., Mameri N. (1997) *Study of a new technique for fluoride removal* Desalination 114,241-251
- Luckchis G.M. (1952), Chem. Eng., 80,6, 111-115.
- Lynch C.F. (1987) *Relationship of fluorine in drinking waters to other drinking water parameters*. Arch. Environ. Health. 42:5-13.
- M. Kanosato, T. Yokohama, and T. M. Susuki, (1988), Chem. Lett. 207.
- Maier F.J. (1965) *Defluoridation of municipal water supplies* J. A.W.W.A 57(3):879-888
- Maier F.J. (1947) *Methods of removing fluorides from waters* Am. J. Pub Health 37:1559-1565
- Mameri N., Mazighi A., Belhocine D. & Bariou B. (1992) " *Défluoruration des eaux du sud Algérie*" Communication Journée Mondiale de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger.
- Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocine D., Grib H. & Bariou B. (1998) *Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes*. Wat. Res. 32(5):1604-1612
- Mansfield P., (1998) *How fast does fluoride accumulate in human bones? A review and new evidence from the UK*. The XXII<sup>nd</sup> Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27 1998
- Mansson A.R. and Withford G.M. (1990) *Environmental and physiological factors affecting dental fluorosis*. J. Dent. Res. 69,706-713.
- Mantell C. (1945) *Adsorption*. Ed. Mc Graw Hill, New York.

- Markovic N.M., Lucas C.A., Gasteiger H. A. and Ross P.N. (1996) Bromide adsorption on Pt(100): rotating ring-Pt(100) disk electrode and surface X-ray scattering measurements. *Surface Science*, 365, 2 229-240.
- Matis K.A. (1980) Treatment of industrial liquid wastes by electroflotation, *Water pollution control*, 79(1):136-142.
- Mayne P.J. & Shackleton R. (1985) *J. Appl. Electrochem.* 15:745-574
- Mazighi A. (1998) *Défluoruration des eaux potables par électrolyse. Thèse de Magistère Ecole Nationale Polytechnique*
- Mazounie P. et Mouchet P. (1984) *Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires. Rev. Fr. Sci. Eau*, 3 : 29-51.
- Mc Kee R.H. & Johnston W.S. (1934) *Removal of fluorides from drinking waters Industrial Eng. Chem.* 26:848-853
- McGuire J. , Dwiggin C.F. & Fedwick P.S. (1985) *The electrosorption of phenol onto activated carbon. Journal of Applied Electrochemistry* 15:53-62
- Michaels A.S. (1922) *Simplified method of interpreting kinetic data in fixed-bed Ion exchange Ind. & Eng Chem.* 44(8):1922-1929
- Michard G.(1981) *Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Ed. Publisud, Paris.*
- Ming L., Sunrui Y., Zhangjun H., Bina Y., Wei L., Liu P. and Kefichero F.(1983) *Elimination of excess fluoride in potable water with coagulation by electrolysis using aluminium anode. Fluoride*, 20, 2, 54-63.
- Moges G. Zewge F. Socher M. (1996) *Preliminary investigations on the defluoridation of water using fired clay chips Journal Of African Science* 21(4)479-482
- Naoki H., Masahiro M., Hajime O., Akindou S., Takeji E. & Tooru K., (1996) *Water Res.* 30, 865-868.
- National Research Council (USA) (1993) *Health Effects of Ingested Fluoride. Committee on Toxicology, National Academy of Sciences Press, Washington DC*
- Nawlakhe W.G. & Paramasvam R.(1993) *Defluoridation of potable water by Nalgonda technique, Curr. Sci.* 65(10):743-748.
- Ndao I, Lagaude A, Travi Y. (1992) *Défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium. Sciences et Techniques de l'Eau* 26: 243-249.
- Nocen I, Machalinski B, Ciechanowski K et Machoy Z, *Review of osteoporosis and the roles of fluoride, sex hormones and bisphosphonates The XXIIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27 1998*
- OMS (1970) *Fluorides and Human Health. Organisation mondiale de la santé Geneva: 37-41.*
- OMS (1984) *Fluorine and Fluorides. Geneva: Organisation mondiale de la santé OMS :152-153.*
- Oren Y., Tobias H. & Soffer A; ( 1983) *Bioelectrochem. Bioenerg.* :347-353
- Orts J.M., Gomez R., Feliu J.M., Aldaz A. et Clavillier J. (1994) *Potentiostatic charge displacement by exchanging adsorbed species on Pt(111) electrodes-acidic electrolytes with specific anion adsorption. Electrochimica Acta*, 39, 11-12, 1519-1524.
- Osato S., Niwa M. & Kuroyama I.(1998), *Relationship of bone density of third metacarpal and proximal phalanx to menopause in populations with and without endemic fluorosis The XXIIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27 1998*
- Oscik J., (1982) *Adsorption. Ed. John Wiley and sons, NY*
- Ozil P. (1981) *Transferts de matière et de chaleur dans un lit fixe d'adsorbant Thèse de doctorat ès sciences physiques Université*
- Padmasiri J.P., Fonkesa W.S.C.A. & Liyanapatabendi (1995) *Low cost fluoride removal by an upward flow household filter Water Supply* 13 (3/4): 59-64

- Paterson S.J. Bunton N.G. & Crosby N.T. (1969) *An evaluation of visual and specific ions electrode methods for the determination of fluoride in potable water* The fluoridation studies in United Kingdom. Ministry of technology U.K. :182-191
- Persin F. & Rumeau M., (1989) *le traitement électrochimique des eaux et effluents*, Cébedeau, n°3, pp 45-55.
- Philip R. Ditrich J., (1985) *Electrosorption an inhibition properties of p-Norbon-2-yl phenolate ions at the mercury/solution interface* Electrochimica Acta 36(12):1603-1610
- Philipp R. & Retter U. (1992) *On the anodic film formation on HgS* Thin Solid Films (217):42-50
- Pontié M. Rumeau M, Sissoko H. & Mar Diop C. (1994) *Défluoruration sélective des eaux saumâtres du bassin du Sénégal par nanofiltration*. Interfiltra Intermembrane 94. Paris, novembre 1994 :
- Pontié M., Rumeau M., Ndiaye M. & Mar Diop, (1996) *Sur le problème de la fluorose au Sénégal: bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson*, Santé :: 6(1): 27-36;
- Popat K.M., Anand P.S & Dasare B.D. (1994), Reactive Polymers, 23:123-32.
- Pouet M.F., Grasmick A. (1995) *Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation* Wat. Sci. Tech. 31 N°3-4 275-283.
- Pourbaix M (1963), Atlas d'équilibre électrochimiques à 25 °C. Ed. Gauthiers-Villars, Paris,
- Prisyazhnyuk B.L. (1992) *Electrolytic defluorination of waste water and natural water using alternating current*. Khim. Prom. 24(9):24-25.
- Rabosky J. & Miller J.P. (1974) *Fluoride removal by lime precipitation, alun and polyelectrolyte*. Eng. Bull. Purdue Univ., 145:669-676.
- Rikvold P.A., Gamboa A. M., Zhang J., Han M., Wang Q., Richards H.L. & Wieckowski A. (1995) *Computational lattice-gas modeling of the electrosorption of small molecules and ions*. Surface Science. (335):1-3
- Riordan P.J. (1996), *The Place Of Fluoride Supplements In Caries Prevention Today*, Australian Dent. J. 41(5):335-342.
- Ripa LW. (1993) *A half-century of community water fluoridation in the United States: review and commentary*. Review J Public Health Dent. Winter;53(1):17-44.
- Rodier J. (1984), *L'analyse de l'eau*, 7<sup>th</sup> Edition, Dunod, Paris,
- Rubel F. & Woosley R. (1979) *the removal of excess fluoride from drinking water by activated alumina* J. A.W.W.A. 71(1):47-49
- Rugg-Gunn AJ, al-Mohammadi SM, Butler TJ, (1977) *Effects of fluoride level in drinking water, nutritional status, and socio-economic status on the prevalence of developmental defects of dental enamel in permanent teeth in Saudi 14-year-old boys*, Caries Res. 31(4), 259-267.
- Ruthven D.M., (1984) *Principles of adsorption and adsorption processes*, Ed. John Wiley, New York.
- Saether O.M., Reimann C., Hilmo B.O. , Taushani E. (1995), Environ. geology, 26: 3147-156.
- Saha S. (1993) *Treatment of aqueous effluent for fluoride removal*. Water Res. 27(8)1347-1350.
- Savinelli E.A. et Black A.P. (1958) *Defluoridation of water with activated alumina*. J. AWWA, 50:3033-44.
- Schoeman J.J , Botha G.R. (1987) *An evaluation of the activated alumina process for fluoride removal from drinking waater and some factors influencin its*. Water Sci., 1125-32.
- Schoeman J.J. & Leod H. Mc (1987), *The effect of particle size and interfering ions on fluoride removal by activated alumina* Water SA., 13(4):229-234.
- Schoeman J.J. and Leach G.W. (1987) *An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants. evaluation of the activated alumina process for fluoride removal from drinking water and some factors influencing its performance*. J. Water Sci. 11, 25-32.
- Scott R.D. (1937) *Fluoride in Ohio water supplies. Its effects occurrence and reduction* J.A.W.W.A 1(9):29-34
- Sibony J. P. (1983). *Perspectives pour l'application de l'alumine activée en traitement d'eau potable* TSM. Eau , 3 109-114.
- Sigg L., Stumm W. & Behra P. (1992) *Chimie des milieux aquatiques*, Ed. Masson, Paris.

- *Sorg T.J. (1978) Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics J. Am. Wat. Wks. Ass. 70:105-112*
- *Spittle B, (1993), Allergy and Hypersensitivity To Fluoride, Fluoride 26:4 267-273.*
- *Srinivason T.G (1959). Cent. Pub.Hlth. ENG. Res.Inst. 1:30-5'*
- *Strohl J.H. & Dunlop K.L; (1972), Anal. Chem. 44: 2166-2172.*
- *Susheela A.K(1995), IAHS publication, 233123-134*
- *Swope H.G. Hess R.H. (1937) Removal of excess fluorides from natural waters by defluorite Ind. Eng. Chem. 29:424-429*
- *Syed Abdul W., Shuzo T. & Sang-won P. (1996), Sep. Sci. and technol., 31(10):1501-1514.*
- *Teotia SPS & Teotia M., (1994), Dental Caries: A Disorder of High Fluoride And Low Dietary Calcium Interactions, Fluoride, 27(2): 59- 66*
- *Tohyama E. (1996) Relationship between fluoride concentration in drinking water and mortality rate from uterine cancer in Okinawa prefecture, Japan., J Epidemiol, 6:(4)*
- *Toshige M. Suzuki M. (1989) Removal of fluoride ion by a porous spherical resin loaded with hydrous zirconium oxide Chemistry letters 1155\_1158*
- *Urbain O.M. & Stemen W.R. (1942) US PATENT N° 2.268. 1942*
- *US Public Health Service (1991) Review of fluoride: Benefits and Risks.,*
- *Vedina O et J Kreidman (1998), Fluoride Distribution In Burozems Of Moldova The XXIIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27*
- *Vickman S.R. & Bray R.H. (1941) Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride Soil Science 52:263-273*
- *Walsh F. & Mills G. (1994), Electrochemical Methods for pollution Control Chem. Technol. Eur. 1(1):113-18.*
- *Wang R. , Li H. , P. Na P. & Wang Y., (1995) Water poll. Res. J. Can., 30, 181-88.*
- *Wang R., Li, H. P. Na & Wang Y. (1995)., Water poll. Res. J. Can., 30:181-88.*
- *Watanabe T., Matsushima S., Ando M., (1998) Health effects of fluoride pollution caused by coal burning in china 3. Skeletal fluorosis The XXIIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA; August 24-27 1998*
- *Weber W.J. & Wang C.K. (1987) Microscale System for estimation of model parameters for fixed-bed adsorbers Environ. Sci. Technol. 21:1096-1102.*
- *Weber W.J. Mc Ginleey P/MP/ and Kaatz L.E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts models and effects on contaminant fate and transport. Wat. Res. 25-5 499-528.*
- *Weber W.J.(1987) Simulation and design models for adsorption processes Environ. Sci. Technol. 21(11):1040-1049*
- *Weerasoor I.S.V.R., Jinadasa K.B.P.N. & Cissanayake C. B. (1989) Decontamination of fluoride from community water supplies Envi. Techn. Letters 10:2328*
- *Whitford G.M. (1997) Determinants and mechanisms of enamel fluorosis, Ciba Found Symp, 205:226-241.*
- *Won WooK & Kenneth Y.C. (1979) Removal of fluoride from waters by adsorption Wat. Tech Quality October :562-570*
- *Woodard F.E. MACKINS Mc & Jansson R.E.W. (1986) Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes, J. Electroanal Chem. 214:303-330*
- *Wu Y.C. & Nitya A. (1979) Water defluorination by activated alumina J. Environ. Engrg. Div. Asce 10 :357-367*
- *Yam A.A., Diouf-Ndiaye M., Badiane M. & Sawadogo G. (1995), Détermination de la dose optimale de fluor dans l'eau de boisson au Sénégal Tech. Sci. Munic. 6(90):488-490.*

- Yamada M, Nohara M, Itai K, *Chronic fluoride poisoning in rural areas of jaingxi province, China, Prevalence of dental fluorosis* The XXIIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA: August 24-27 1998
- Yang D., Lipkowski J(1994). *Adsorption of isoquinoline at the Au(111)-solution interface.* Langmuir, 10, 8 2647-2653.
- Yeunc.W. (1978) "activated alumina removes fluoride ions from water, water and sewage works, 125(6): 76-78 & 80-82, .
- Yiamouyiannis, J.A. (1993) *Fluoridation and cancer.* Fluoride 26:83-96.
- Zabbon W. & Jewet H.W. (1968) *Proceedings of the 23rd Purdue. IndustrialWastes Conferences*
- Zhang Q. & Liang H. (1992) *Aluminium phosphate for the defluorination of potable water.* Environ. Intern. 18:307-310.
- Zichao S. and Lipkowski J. *Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface.* Journal of Electroanalytical

- Yamada M, Nohara M, Itai K, *Chronic fluoride poisoning in rural areas of jiangxi province, China, Prevalence of dental fluorosis* The XXIInd Conference Of The International Society For Fluoride Research, Bellingham, Washington, USA: August 24-27 1998
- Yang D., Lipkowski J(1994). *Adsorption of isoquinoline at the Au(111)-solution interface.* Langmuir, 10, 8 2647-2653.
- Yeunc.W. (1978) "activated alumina removes fluoride ions from water, water and sewage works, 125(6): 76-78 & 80-82, .
- Yiamouyiannis, J.A. (1993) *Fluoridation and cancer.* Fluoride 26:83-96.
- Zabbon W. & Jewet H.W. (1968) *Proceedings of the 23rd Purdue. IndustrialWastes Conferences*
- Zhang Q. & Liang H. (1992) *Aluminium phosphate for the defluorination of potable water.* Environ. Intern. 18:307-310.
- Zichao S. and Lipkowski J. *Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface.* Journal of Electroanalytical

# **Annexes**

## ***LISTE DES TABLEAUX :***

### **VOLET I**

- Tableau I.1 : Le taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [Achour, 1994].  
Tableau I.2 : Les teneurs en fluor rencontrées dans les régions sénégalaises [Dieyé,1995]  
Tableau I3 : Données de solubilité [OMS, 1984]  
Tableau I.4 : Les doses de sulfates d'alumine en fonction de la concentration initiale en fluorure(Mazounie et Mouchet ,1984)  
Tableau I.5 : Sélectivités relatives des anions sur résines anioniques fortes  
Tableau I.6 : Elimination du fluor sur résine échangeuses d'anions [  
Tableau I7 : Elimination du fluor sur résine échangeuses de cations (Zabbon *et al.*,1968)  
Tableau I.8 : Régénération à la soude ( Capacité de fixation 3 Kg/m<sup>3</sup> d'alumine activée) par Belle & Jersalé (1984)

### **VOLET II**

- Tableau II.1 : Recommandations pour les normes des eaux de boissons(OMS, 1986)  
Tableau II.2 : Les normes AFNOR utilisés pour analyser les paramètres (AFNOR)  
Tableau II.3 : Caractéristiques des eaux de la région d'El Oued  
Tableau II.4 : Caractéristiques des eaux de la région environnante d'El Oued

### **VOLET III**

- Tableau III.1 : Caractéristiques de l'eau synthétique  
Tableau III.2 : Comportement des électrodes durant les tests d'électrocoagulation à différentes densités de courant  
Tableau III.3 : Caractéristiques de l'eau de Ain Boukhial  
Tableau n°III.4: Masse théorique d'aluminium dissout au cours de l'électrolyse pour différentes densités de courant  
Tableau III.5: Evolution des caractéristiques d'une eau de le traitement d'électrocoagulation densités de courant et surfaces volumiques.  
Tableau N° III.6 Rendement faradique et rapport Al/F pour différentes densités de courant .

### **VOLET V**

- Tableau V. 1 : Résultats obtenus durant les cycles adsorption-régénération d'eau  
Tableau V.2 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Debila synthétiques  
Tableau V. 3 : Résultats obtenus durant les cycles d'adsorption-régénération

### **VOLET V**

- Tableau N° VI.1 Caractéristiques de l'eau de forage de Débila  
Tableau N° VI.2 Caractéristiques de l'eau de forage d'El Meghaier

### **VOLET VI**

- Tableau VI.2 Résumé des conditions opératoires lors de l'électrosorption

## **LISTE DES FIGURES :**

### **VOLET I**

- Figure I.1 Photographies représentant des sujets atteints de fluorose (sujets a,b,c,d,e) suite à la « fluoration des eaux de boissons » et une chinoise atteinte de fluorose à un stade avancé qui est l'ostéosclérose (photographies, (source <http://www.cadvision.com>)
- Figure 1.2: Radiographies représentant deux cas d'individus atteints d'ostéofluorose, a)Sujet A Mâle ; âge 63 ans, avant la thérapie de défluoruration, pathologie Ostéofluorose, stade II). b) Même sujet 12 ans plus tard, état ; retour à la normale devenant normal c) Sujet B, Mâle, 64 Ans avant la thérapie de défluoruration, à noter que le pelvis est au Stade II d'ostéofluorose sclérotique), d) même sujet, 12 ans après la post défluoruration, Source (Riordan P.J.,1996)
- Figure I.3 : Colonne de défluoruration sur os du bétail ( Rapporté par Diéyé et al., (1994)

### **VOLET II**

- Figure II.1 ( a et b) Carte de la région du Nord de l'Algérie (a) et celle de la région d'El Oued (b). (source <http://Mapwest.com> ,1998)
- Figure II.2 Relevés hydrogéologiques de quelques forages
- Figure II.3 Evolution de la conductivité et de la teneur en ion fluorures des eaux de forage de la région d'El Oued

### **VOLET III**

- Fig.III 1 Cellule d'électrocoagulation et fonctionnement des électrodes d'électrocoagulation a) Appareil d'électrocoagulation 1) Potentiostat ,2)Réacteur électrochimique, 3) Agitateur magnétique, b) Cellule d'électrocoagulation 1)Entrée, 2)Sortie, 3) Electrodes extérieures 4) Electrode interne, c) Représentation schématique d'électrode bipolaire
- Fig. III.2: Influence de la distance inter-électrode sur le processus d'électrocoagulation à  $i = 3.12 \text{ Am}^{-2}$ ,  $A/V = 6.4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ; ( $\nabla$ )  $d = 0.5 \text{ cm}$ , ( $\Delta$ )  $d = 1 \text{ cm}$ , ( $\bullet$ )  $d = 2 \text{ cm}$ , ( $\times$ )  $d = 3 \text{ cm}$ .
- Fig. III.3 : Influence de la concentration en ions fluorures sur le processus de l'électrocoagulation à  $i = 10,2 \text{ Am}^{-2}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ , ( $\diamond$ )  $C = 10 \text{ mg/l}$ , ( $\dagger$ )  $C = 8 \text{ mg/l}$ , ( $\Delta$ )  $C = 6 \text{ mg/l}$ , ( $\nabla$ )  $C = 5 \text{ mg/l}$ , ( $*$ )  $C = 3 \text{ mg/l}$
- Figure III.4 : Influence de la température de l'eau sur le procédé d'électrocoagulation et la stabilité des complexes fluoro-aluminium (a) Conditions expérimentales  $i = 3.12 \text{ Am}^{-2}$ ,  $A/V = 6,4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $C = 5 \text{ mg/l}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . ( $\times$ )  $T = 17^\circ \text{C}$ , ( $\nabla$ )  $T = 40^\circ \text{C}$ , ( $\Delta$ )  $T = 50^\circ \text{C}$ .  
(b) Effet de la température sur le complexe fluoro-aluminium
- Fig. III.5: Influence du pH initial de la solution fluorurée sur le procédé de l'électrocoagulation à  $i = 9,1 \text{ Am}^{-2}$ ;  $A/V = 6,4 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ;  $d = 2 \text{ cm}$ ;  $T = 20^\circ \text{C}$ . ( $\diamond$ )  $\text{pHi} = 4,4$ ; ( $\nabla$ )  $\text{pHi} = 5,2$ ; ( $\Delta$ )  $\text{pHi} = 5,7$ , ( $*$ )  $\text{pHi} = 7,6$ ; ( $\times$ )  $\text{pHi} = 9,0$
- Figure III.7: Influence de la densité de courant sur la défluoruration d'une eau potable de Ain Boukhail  $T = 20^\circ \text{C}$ ,  $A/V = 6.9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . ( $\diamond$ )  $i = 28,9 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\nabla$ )  $i = 72,2 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\Delta$ )  $i = 101,1 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\times$ )  $i = 145 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $*$ )  $i = 217 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\circ$ )  $i = 289 \text{ A.m}^{-2}$ .
- Figure III.8: Détermination de la loi cinétique de la défluoruration d'une eau potable.  $T = 20^\circ \text{C}$ ,  $A/V = 6.9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ . ( $\diamond$ )  $i = 28.9 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\nabla$ )  $i = 72.2 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\Delta$ )  $i = 101.1 \text{ A.m}^{-2}$ , ( $\times$ )  $i = 217 \text{ A.m}^{-2}$
- Figure III.9: Evolution du temps nécessaire ( $t_n$ ) en fonction de la densité de courant à  $A/V = 6.9 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ,  $d = 2 \text{ cm}$ ,  $T = 20^\circ \text{C}$ .

Figure III.10 : Influence du ratio surface/volume ( $A/V$ ) sur le temps nécessaire en fonction de la densité de courant appliquée.  $d=2\text{cm}, T=20^\circ\text{C}$ , ( $\emptyset$ )  $A/V=6.9\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (+)  $A/V=13,8\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\Delta$ )  $A/V=27,7\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\times$ )  $A/V=34.6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$

Figure III.11 : La densité de courant optimale en fonction du ratio surface/volume

Figure III.12 Evolution du temps requis  $t_N$  en fonction de l'inverse de l'intensité de courant à différentes valeurs de la surface volumique  $A/V$ .  $d=2\text{cm}, T=20^\circ\text{C}$ , ( $\square$ )  $A/V=6.9\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , (+)  $A/V=13,8\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\circ$ )  $A/V=27,7\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ , ( $\Delta$ )  $A/V=34.6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$

Figure III.13 Electrocoagulation en mode continu  
 a) avec électrodes monopolaires  
 b) avec électrodes bipolaires  
 ( $\square$ )  $i=37.88\text{ A/m}^2$ ; (+)  $i=21.06\text{ A/m}^2$ ; ( $\blacklozenge$ )  $i=12.31\text{ A/m}^2$ ; ( $\square$ )  $i=9.48\text{ A/m}^2$

#### Volet IV :

Figure IV.1 : Courbe de percée pour un lit fixe, (P) ; point de percée, et (S) point de saturation

Figure IV.2 : Schéma du système expérimental (a) Procédé d'électrosorption classique (b) Procédé d'adsorption, (1) Alumine Activée, (2) Colonne, (3) Bac de filtrat, (4) Bac d'alimentation, (5) Pompe Périscopique (6) Laine de verre (7) Électrode de Référence, (8) Pont salin, (9) Électrodes en acier inoxydable. (10) Solution de KCl saturé, (11) Millivoltmètre, (12) Potentiostat

Figure IV.3: Adsorption des ions fluorures sur les trois formes d'AA en mode batch,  $m=2\text{g AA}$ , Volume réactionnel : 500ml,  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}_i=6.2$  et  $T=20^\circ\text{C}$ , ( $\square$ ) AA Acide, ( $\blacktriangle$ ) AA neutre, ( $\bullet$ ) AA basique

Figure IV.4: L'isotherme, fluorure alumine activée (a) et l'équation de Langmuir sous la forme linéaire. Volume réactionnel : 500 ml,  $\text{pH}_i=5.2$ , Temps de contact  $t=120\text{ min}$ . et  $T=20^\circ\text{C}$

Figure IV.5.a : Effet du potentiel électrochimique sur les performances de la colonne d'AA : Courbes de percée.  $C_0=10\text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_i=5.6$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{ vvh}$  et  $T=20^\circ\text{C}$ .

( $\blacklozenge$ )  $E=-860\text{ mV/Ecs}$ , ( $\square$ )  $E=-400\text{ mV/Ecs}$ , ( $\Delta$ )  $E=0\text{ mV/Ecs}$ , ( $\times$ )  $E=+30\text{ mV/Ecs}$ , ( $\circ$ )  $E=+100\text{ mV/Ecs}$ , ( $\bullet$ )  $E=+220\text{ mV/Ecs}$ , (+)  $E=+400\text{ mV/Ecs}$ , (-)  $E=+616\text{ mV/Ecs}$ , ( $*$ )  $E=+880\text{ mV/Ecs}$ , ( $\emptyset$ )  $E=+1000\text{ mV/Ecs}$ .

Figure IV.5b) Evolution des capacités au point de percée et au point de saturation à différents potentiels électrochimiques ( $\blacklozenge$ ) au point de percée, ( $\bullet$ ) au point de saturation.  $C_0=10\text{ mg/l}$ ,  $\text{pH}_i=5.6$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{ vvh}$  and  $T=20^\circ\text{C}$ .

Figure IV.5.c) Evolution du pH du filtrat durant les expériences d'électrosorption.

( $\blacklozenge$ )  $E=+100\text{ mV/Ecs}$ ; ( $\square$ )  $E=+616\text{ mV/Ecs}$ , ( $\Delta$ )  $E=-860\text{ mV/Ecs}$

Figure IV.6 : Influence du débit volumique sur les performances du procédé d'électrosorption.

$C_0=10\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}_i=5.6$ ,  $H=3\text{cm}$  et  $T=20^\circ\text{C}$ . (a) Courbes de percée. ; ( $\blacklozenge$ )  $D=34\text{ vvh}$ ; ( $\square$ )  $D=56.5\text{ vvh}$ ; ( $\Delta$ )  $D=113\text{ vvh}$ , ( $\times$ )  $D=170\text{ vvh}$ , ( $*$ )  $D=226\text{ vvh}$ , ( $\bullet$ )  $D=283\text{ vvh}$

(b) Evolution des capacités de sorption avec le débit volumique.  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$  and  $T=20^\circ\text{C}$ .

( $\bullet$ ) et ( $\Delta$ ) :  $X_p$  et  $X_s$  Colonne d'électrosorption à  $E=100\text{mV/Ecs}$ . ( $\square$ ) et ( $\emptyset$ ) :  $X_p$  et  $X_s$  Avec colonne classique

Figure IV.7 : Influence de la température sur le procédé d'électrosorption  $E=+100\text{ mV/Ecs}$ ,  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{vvh}$  et  $\text{pH}_i=5.6$ .

(a) Courbes de percée ( $\Delta$ )  $T=10^\circ\text{C}$ , ( $\blacklozenge$ )  $T=18^\circ\text{C}$ , ( $*$ )  $T=38^\circ\text{C}$  et ( $\times$ )  $T=50^\circ\text{C}$ .

(b) Evolution des capacités d'électrosorption avec la température expérimentale ( $\blacklozenge$ )  $X_p$  et ( $*$ )  $X_s$ .

Figure IV.8: Influence du pH sur le processus d'électrosorption.  $C_0=10\text{mg/l}$ ,  $H=3\text{cm}$ ,  $D=56.6\text{vvh}$  and  $T=20^\circ\text{C}$ .

(a) Courbes de percée avec électrosorption  $E=+100\text{ mV/Ecs}$  ( $\blacklozenge$ )  $\text{pH}_i=5.6$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_i=6.5$ , ( $\Delta$ )  $\text{pH}_i=7$ , ( $\bullet$ )  $\text{pH}_i=9$ , ( $\circ$ )  $\text{pH}_i=4$

(b) Courbe de percée avec traitement classique ( $\blacklozenge$ )  $\text{pH}_i=5.6$ , ( $\square$ )  $\text{pH}_i=6.5$ , ( $\text{\textcircled{S}}$ )  $\text{pH}_i=7$ .

c) Evolution des capacités de sorption à différents pH (O)  $X_p$  et ( $\Delta$ )  $X_s$  avec Electro sorption à  $E = +100$  mV/Ecs; (\*)  $X_p$  et ( $\blacklozenge$ )  $X_s$  traitement classique .

Figure IV.9: Influence de la dureté de l'eau sur les performances du système d'électrosorption.  $C_o = 10$  mg/l,  $H = 3$  cm,  $E = +100$  mV/Ecs,  $D = 56.6$  vvh,  $pH_i = 5.6$  et  $T = 20^\circ C$   
(a) Courbes de percée ( $\blacklozenge$ ) 0 mg  $CaCO_3$ /l, (!) 100 mg  $CaCO_3$ /l, ( $\Delta$ ) 200 mg  $CaCO_3$ /l et (x) 400 mg  $CaCO_3$ /l.

(b) Evolution des capacités d'électrosorption aux points de percée et de saturation ( $\bullet$ )  $X_p$  et ( $\blacksquare$ )  $X_s$

Figure IV.10 : Influence de la concentration en fluorures sur les performances du système d'électrosorption ( $H = 3$  cm,  $D = 56.6$  vvh,  $pH_i = 5.6$  et  $t = 20$

(a) Courbe de percée en système d'électrosorption.  $E = +100$  mV/Ecs

( $\blacklozenge$ )  $C_o = 3$  mg/l, ( $\blacksquare$ )  $C_o = 5$  mg/l, ( $\Delta$ )  $C_o = 10$  mg/l, (x)  $C_o = 15$  mg/l, ( $\diamond$ )  $C_o = 20$  mg/l, (O)  $C_o = 30$  mg/l.

(b) Courbe de percée sans application du potentiel ( $\blacklozenge$ )  $C_o = 15$  mg/l, ( $\blacksquare$ )  $C_o = 10$  mg/l, ( $\Delta$ )  $C_o = 5$  mg/l, (x)  $C_o = 3$  mg/l

## VOLET V

Figure V. 1 : Schéma du système expérimental

(a) Procédé d'adsorption classique, (b) Procédé d'électrosorption

Alumine Activée, (2) Colonne, (3) Bac de filtrat, (4) Bac d'alimentation, (5) Pompe Périscopique (6)

Laine de verre (7) Électrode de Référence, (8) Pont salin, (9) Électrodes en acier inoxydable. (10)

Solution de KCl saturé, (11) Millivoltmètre, (12) Potentiostat

Figure V. 2. : Evolution de la concentration des fluorures Avec l'agent régénérant (0.1% NaOH) à différents potentiels électrochimiques

$T = 20^\circ C$ ,  $C_B = 0.1\%$  an  $D = 97$  vvh.

Figure V.3 : Influence du potentiel électrochimique sur le taux de régénération durant les expériences  $T = 20^\circ C$ ,  $C_B = 0.1\%$  et  $D = 97$  vvh.

Figure V. 4 : Le taux de régénération à la fin de des expériences à différents potentiels électrochimiques.  $T = 20^\circ C$ ,  $C_B = 0.1\%$  et  $D = 97$  vvh.

Figure V.5 : Evolution du pH de sortie de la solution régénérante durant les expériences à différents potentiels électrochimiques  $T = 20^\circ C$ ,  $C_B = 0.1\%$  et  $D = 97$  vvh.

Figure V.6.a : Influence de la concentration du NaOH sur l'évolution de la concentration de sortie en fluorures à différentes concentrations.  $E = -1200$  mV/ECS,  $T = 20^\circ C$  et  $D = 97$  vvh

Figure V.6.b : Influence de la concentration de la soude (NaOH) sur le taux de régénération (R) durant les expériences.  $E = -1200$  mV/Ecs,  $T = 20^\circ C$  et  $D = 97$  vvh.

Figure V.6.c Influence du taux de régénération R la fin des expériences : à différentes teneurs d'agents régénérants  $T = 20^\circ C$  et  $D = 97$  vvh

Figure V.7.a : Influence du débit volumique sur la concentration des fluorures  $E = -1200$  mV/ECS,  $C_B = 0.1\%$  et  $T = 20^\circ C$ .

Figure V.7.b : Evolution du taux de régénération en fonction du volume de filtrat à différents débits.  $E = -1200$  mV/ECS,  $C_B = 0.1\%$  et  $T = 20^\circ C$ .

## VOLET IV

Figure VI.1 Schéma simplifié du dispositif d'électrocoagulation à échelle pilote (1) débit mètre, (2) Pompe d'alimentation (3) Electrodes internes (4) Evacuation d'eau traitée (5) Bac de récupération d'eau traitée (6) Electrodecanteur ; (7) Electrodes externes (8) Générateur de courant

Figure VI.2 Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée, forage de Debila à des conditions opératoires  $I = 60$  A,  $U = 50$  V ; volume traité : 700 L a)  $Q = 1300$  l/h b)  $Q = 900$  l/h.

- Figure VI.3 Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée , forage de Debila à des conditions opératoires  $I=40A$  ;  $D= 800$  l/h ;  $S/V= 16.66$  m<sup>2</sup>m<sup>3</sup>
- Figure VI.4 Essai d'électrocoagulation d'une eau naturellement fluorurée , forage de Debila à des conditions opératoires  $I=25$  A ;  $D= 600$  l/h ;  $S/V= 16.66$  m<sup>2</sup>m<sup>3</sup>
- Figure VI.5 Dispositif d'électrosorption à l'échelle pilote
- Figure VI.5 Dispositif d'électrorégénération à l'échelle pilote
- Figure VI.7 Evolution de la teneur de l'eau traitée en ions fluorures en fonction du e temps d'électrosorption ( T ) = ,  $Ecs=10$  mV/Ecs ; Débit moyen 10 litres/heures,
- Figure VI.8 Evolution du pH de l'eau traitée après stabilisation durant le temps d'électrosorption à  $Ecs=10$  mV/Ecs ; Débit moyen 10 litres/heures,

### Résumé :

Le présent travail a pour objectif l'étude et la mise en oeuvre de techniques novatrices de défluoruration des eaux potables à savoir l'électrosorption et l'électrocoagulation.

Lors de l'étude du procédé d'électrocoagulation par électrodes bipolaires en aluminium, l'influence de certains paramètres tels la distance inter-électrodes, la concentration initiale en fluorures, le pH de la solution ont été optimisées en mode cuvée et en continu.

Quant à l'électrosorption, méthode combinant l'adsorption sur colonne d'alumine activée et un système électrochimique, l'optimisation des paramètres tels la valeur du potentiel appliqué, la concentration initiale en fluorures, le pH, le débit volumique et la dureté de l'eau traitée est réalisée sur des eaux synthétiques et naturelles, les résultats obtenus sont plus que prometteurs. L'amélioration des performances de la capacité d'adsorption est l'ordre de 60 % par rapport au procédé classique sans application du potentiel électrique et avec une fuite ionique très réduite. Ensuite, une étude a été faite sur des eaux naturelles du Sahara (Debila) aux conditions optimisées.

Une nouvelle méthode de régénération de colonne d'alumine activée est présentée l'électrorégénération. Tous les procédés utilisés ont été d'abord étudié à l'échelle laboratoire sur des eaux synthétiques et naturelles, ensuite à l'échelle pilote in situ.

Mots clés : Défluoruration, électrosorption, électrodes bipolaires, électrocoagulation, Alumine Activée, électrorégénération

### Abstract :

The aim of this work is to suggest two efficient defluoridation process which don't require a big investment. Indeed the electrocoagulation process with aluminium bipolar electrodes and the electroadsorption on the activated alumina column were used. In the first step, the influence of the parameters were investigated and optimized with synthetic water.

The electrocoagulation process permitted the defluoridation of the Sahara water without adding soluble salts to the treated water. The aluminium fluoride weight ratio attained 17/1.

The comparison of the performance of the current activated alumina process and the electroadsorption system proved to be more efficient than the latter in removing fluoride from water. Thus the fluoride sorption capacity at the breakthrough point of the activated alumina column reached 3.8 g/l. it was increased by about 60 % by means of the electrochemical process than the results obtained in current mode.

A novel technique to regenerate adsorbent column is presented; the electroregeneration.

Keys words : Defluoridation, electroadsorption, bipolar electrodes, activated alumina, electroregeneration

خلاصة : هذا العمل إلى دراسة وتطبيق تقنيات جديدة لإزالة الفلوريد من المياه لكي تصبح صالحة للشرب. الكهروموزن تقنية تعتمد على مزج بين طريقتين : الأمتزاز على عمود من الصلصالين وتطبيق الطاقة كهروكيميائية. مكنت هذه الطريقة بتحصينا مقدرا الأمتزاز بمقدار 60% زيادة مقروء بالطريقة الكلاسيكية أي بدون تطبيق الكهرباء. المعور الثاني يعتمد على استعمال الكهروإمتزاز لإزالة الفلوريد فتكللت هذه طريقة بنسائج جد مُنتجحة حيث تمكنا إزالة الفلوريد بتوحي استعمال تقوار كهروكيميائية. وكما تطرقنا لدراسة وسيلة جديدة لإعادة أو تجديد الصلصالين وتدعى هذه الطريقة بالكهروموزن المتعاكس.

مفتاح : الصلصالين، الكهروموزن، إزالة الفلوريد