

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



ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

**Laboratoire des Biotechnologies Environnementale et Génie des procédés
(BIOGEP)**

**PROJET DE FIN D'ÉTUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
D'INGÉNIEUR D'ÉTAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Présenté par : M^r MELLAH A.Karim

THEME

DEFLUORURATION SUR RESINES

Soutenu le : 20 octobre 2008 devant le Jury Composé de :

Président :	M^r N.MAMERI	Professeur à l'ENP
Examineurs	M^r H.GHRIB	Maître de conférence à l'ENP
	M^r M.DEROUICH	Maître de conférence à l'ENP
Rapporteurs	M^r H.LOUNICI	Professeur à l'UMMTO
	M^r A.MAZIGHI	Chargé de cours à l'ENP

PROMOTION 2008
ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des biotechnologies environnementales et génie des procédés du département de Génie l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique et a été effectué sous la direction de Monsieur LOUNICI H., professeur à l'Université Mouloud Mammeri à Tizi-Ouzou et Directeur du Laboratoire BIOGEP/ENP, et Monsieur MAZIGHI A., chargé de cours à l'ENP. Je tiens à les remercier pour leur encadrement, disponibilité et conseils au cours de ce travail.

Monsieur MAMMERI N., Professeur à l'ENP me fait un grand honneur en présidant ce jury de thèse, qu'il me soit permise de lui exprimer ma profonde gratitude.

Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury DEROUICH M., GHRIB H., qu'ils trouvent ici mes profonds remerciements.

Mes remerciements et profondes reconnaissances s'adressent également à tous mes collègues ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire notamment (Yacine, Hamza, Raouf, Seif et Abderhman, Houcine, Wassila, Hassiba, Ninette, Leila, Kahina, Yasmine), qui ont fait pour que ce travail se passe dans une agréable ambiance. Une pensée sincère pour vous tous, vous qui deviennent « frères et soeurs » et sont toujours disponibles pour un coup de main, Un grand Merci.

Mes remerciements aussi à toute l'équipe de l'INI (SI promotion 2008) et à Mustapha de l'USTHB.

Enfin je ne remercierais jamais assez, mes chers parents qui ont tous fait pour en arriver là, ainsi que mes adorables frères.

DEDICACE

*A tous ceux qui me sont chers, plus particulièrement
A mon père (rabi yarhmou)
A ma mère et mes
frères.*

SOMMAIRE

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

Chapitre I : PROBLEME DU FLUOR EN ALGERIE

I. Généralités sur le fluor	2
I.1. Historique	2
I.2. Le fluor dans la nature	2
I.3. Source de fluor et utilisation.....	3
- Source.....	3
- Utilisation.....	4
I.4. Distribution géographique.....	4
I.4.1. Ressources en eaux dans le Sahara septentrional	4
a) Nappes phréatiques	4
b) Nappes albiennes	4
I.4.2. Composition de l'eau dans les différentes régions.....	5
I.5. Problèmes liés au fluor.....	5
I.6. Les concentrations limites recommandées d'ions fluorure pour l'eau de boissons.....	8

Chapitre II : LES TECHNIQUES DE DEFLUORURATION

II.1. Les méthodes classiques.....	11
II.1.1. Précipitation	11
II.1.2. L'échange d'ions	11
II.1.3. L'adsorption	12

II.2. les techniques à membranes.....	13
II.2.1. L'électrodialyse.....	13
II.2.2. Osmose inverse	13
II.2.3. La nanofiltration.....	14
II.3. Les techniques électrochimiques.....	14
II.3.1. L'électrocoagulation	14
II.3.2. Electrosorption.....	15

Chapitre III : LES RESINES

III.1. Introduction sur les résines.....	16
III.2. Généralités sur les échangeurs d'ions.....	16
III.2.1. Classification chimique	17
III.2.2 Classification selon la nature	18
III.3. Propriétés des résines échangeuses d'ions	18
III.3.1. Les résines synthétiques de polycondensation	18
III.3.2. Les résines synthétiques de polymérisation	18
A- Les résines cationiques.....	19
B- Les résines anioniques	19
III.4. Structure des résines.....	20
III.4.1. Les résines de type gel.....	20
III.4.2. Les résines macroporeuses	20
III.5. caractéristiques des résines en présence de l'eau.....	21
III.5.1. Capacité d'échange	21
III.5.2. Taux de reticulations.....	22
III.5.3. Gonflement	23

III.5.4. Densité.....	23
III.6. L'échange d'ions dans les résines.....	24
III.6.1. Théorie d'échange sur la résine.....	24
III.6.2. Cinétique d'échange	24
III.7. Utilisation des résines échangeuses d'ions.....	25
III.8. Technologie de mise en œuvre.....	27
III.8.1. Zone active ou zone d'échange	27
III.8.2. la capacité d'échange de la résine	27
III.8.3. La zone d'échange	28

Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV. Partie expérimentale.....	30
IV.1. Introduction	30
IV.2. Matériel et méthodes	30
IV.3. Choix de la résine	30
IV.4. Conservation de la résine	31
IV.5. Prétraitement de la résine	31
IV.6. Constitution des colonnes de laboratoire.....	31
IV.7. Dosage du fluor par méthode ionométrique (RODIER et AL; 1984).....	32
IV.7.1. Principe	32
IV.7.3. Réactifs	32

IV.7.3.1. Solution TISAB (solution stabilisante).....	32
IV.7.3.2 Solution mère étalon de fluor	32
IV.7.4. Analyse des échantillons	33
IV.8. Capacité d'échange	33
IV.9. Courbe d'étalonnage	34
IV.7.5. Interprétation des résultats	38
IV.7.6. Exploitation des résultats expérimentaux.....	40

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Teneur en fluor de certains minéraux fluorés.....	3
Tableau I-2 : Teneurs en calcium, magnésium, sulfates et fluorures des eaux de certaines Villes du sud algérien.....	5
Tableau I-3 : Normes Américaines concernant la présence des fluorures dans les eaux de boisson.....	10
Tableau II-1 : Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques	12
Tableau III-1 : Définition de la capacité	22
Tableau IV-1 : Variation de Q_e (mg) en fonction de la hauteur et du débit	40
Tableau IV-2 : Variation de C_u (mg/g) en fonction de la hauteur et du débit	42
Tableau IV-3 : Variation de F en fonction de la hauteur et du débit	44
Tableau IV-4 : Variation de H_z en fonction de la hauteur et du débit	46
Tableau IV-5 : Variation de U_z en fonction de la hauteur et du débit.....	48

Liste des figures

Figure I-1 : Quelques minéraux fluorés.....	3
Figure I-2 : Villes du sud Algérien présentant un excès de fluorures.....	6
Figure I-3 : Photographies des sujets de fluorose.....	8
Figure 1-4 : Illustration d'une fluorose osseuse de la main d'un tailleur sénégalais.....	9
Figure III-1 : Structure d'une résine échangeuse de cation.....	18
Figure IV-1 : Installation expérimentale.....	31
Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage.....	34
Figure IV-3 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=5ml/mn.....	34
Figure IV-4 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=8ml/mn.....	35
Figure IV-5 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un hauteur :H=5cm.....	35
Figure IV-6 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un hauteur : H=10cm.....	36
Figure IV-7 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=15ml/mn.....	36
Figure IV-8 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un hauteur : H=7.5cm.....	37
Figure IV-9 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour une hauteur : H=12.5cm.....	37
Figure IV-10 : Variation de Cu en fonction de Q.....	41
Figure IV-11 : Variation de Cu en fonction de H.....	41
Figure IV-12 : Variation de Q_e en fonction de H.....	43
Figure IV-13 : Variation de Q_e en fonction de Q.....	43
Figure IV-14 : Variation de F en fonction de H.....	45
Figure IV-15 : Variation de Hz en fonction de H.....	45

Figure IV-16 : Variation de Cu en fonction de Q.....	47
Figure IV-17 : Variation d'Uz en fonction de H.....	47
Figure IV-18 : Variation d'Uz en fonction de Q.....	49
Figure IV-19 : Courbe d'étalonnage du dosage des ions fluorures.....	49

Liste des symboles

Q : Débit de l'eau synthétique (ml/mn).

H : Hauteur de la résine (cm).

R^- : Radical anionique ou polymère.

A^+ : ion fixé sur la résine.

B^{n+} : ion en solution.

C_o : concentration dans l'influent (mg/l).

C_i : concentration dans l'effluent (mg/l).

V_p : volume de percée (ml).

V_s : volume de saturation (ml).

Q_e : Quantité éliminée (mg).

Q_{max} : la quantité de produit éliminée maximale (mg).

f : fraction qui participe effectivement au phénomène d'échange dans la zone d'échange.

H_t : Hauteur total du lit (cm).

H_z : hauteur de la zone d'échange (cm).

t_z : temps requis par la zone d'échange pour se déplacer dans sa propre profondeur (mn).

U_z : Vitesse de déplacement de la zone d'échange (cm/mn).

T_s : temps de saturation (mn).

t_f : temps de formation de la zone d'échange (mn).

F : Capacité fractionnaire (%).

C_t : Capacité d'échange totale (mg/g).

C_u : capacité d'échange utile (mg/g).

Introduction générale

Introduction

Sur le plan mondial, la demande en eau potable de bonne qualité est de plus en plus forte. En effet, la population augmente rapidement et les besoins en eau de l'industrie et de l'agriculture sont de plus en plus élevés. Pour satisfaire cette demande, on doit recourir aux eaux sous diverses origines : pluies, eaux superficielles et eaux souterraines. Cependant, la qualité chimique des eaux est en relation directe avec la constitution géologique et les caractéristiques physico-chimiques des sols avec lesquels elles y sont en contact. Par conséquent, leurs qualités sanitaires sont fonction des substances minérales ou organiques qu'elles véhiculent à l'organisme.

De nombreuses substances minérales sont indispensables au maintien de la vie et de la santé : calcium, phosphate, magnésium, sodium, fluor, . . . etc. En même temps ; l'apport en excès de ces substances peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux, entre autre, le fluor, sont dominés par la fluorose qui concerne toute la région du Sahara septentrional. En effet, de très nombreux cas de fluorose ont été décelés parmi les habitants de cette région. Pour cela, plusieurs études de traitements des eaux ont été réalisées ces dernières années pour palier à ce problème.

Les techniques de défluoruration des eaux sont classées généralement en trois grandes catégories : les procédés chimiques ou encore dits de précipitation et les procédés physico-chimiques classiques (adsorption, échange d'ions) qui consistent principalement à éliminer le fluor par l'utilisation de composés chimiques qui servent à fixer ce fluor après avoir libérer d'autres ions équivalents. La troisième catégorie consiste aux nouveaux procédés soit membranaires (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration) soit basés sur les procédés électrochimiques.

Le travail que nous présentons consiste à étudier l'efficacité d'un autre procédé de traitement, celui de l'utilisation des résines échangeuses d'ions dans le but de réduire la teneur des eaux en fluore.

*Chapitre I : problème du
fluor en Algérie*

I. Généralités sur le fluor

I.1. Historique

Après la découverte du sodium et du potassium par le chimiste anglais Humphrey Davy (1778-1829) en France en 1809, André Marie Ampère (1775-1836) pressent l'existence du chlore et du fluor en tant qu'éléments chimiques mais ne publie pas ses hypothèses. Frappé par les analogies entre l'acide muriatique (acide chlorhydrique) et l'acide fluorique (acide fluorhydrique), il conclut l'existence d'un élément qu'il appelle tout d'abord oxy-fluorique puis fluorine, une fois convaincu que l'acide fluorhydrique ne contenait pas d'oxygène. Il suggère même en 1810 la possibilité d'isoler l'élément fluor par électrolyse de l'acide fluorhydrique anhydre.

Une des premières étapes fut la préparation de l'acide fluorhydrique pur, exempt d'eau, par Louis-Jacques Thénard (1777-1857) et Louis-Joseph Gay-Lussac (1778-1850). Le produit qu'ils avaient obtenu produisait d'épaisses fumées à l'air, dissolvait rapidement le verre et causait des brûlures très tenaces, phénomène qui avait été observé depuis fort longtemps. Quelques temps après, J. J. Berzelius (1779-1848) caractérisa le fluorure d'ammonium.

Une étape décisive fut franchie lorsque Frémy réussit à préparer du fluorure d'hydrogène anhydre de haute pureté ainsi que KHF_2 , appelé aussi sel de Frémy.

C'est donc finalement en juin 1886 qu'Henri Moissan (1852-1907), un ancien élève de Frémy réussit à isoler le fluor (**LACTUALITECHIMIQUE**).

I.2. Le fluor dans la nature

Le fluor est un gaz jaune, corrosif, puissant oxydant et considéré comme étant le plus réactif de tous les éléments chimiques (**DONALD et AL; 1984**), Sachant qu'il est le dix-septième élément le plus abondant de la lithosphère, il se trouve naturellement à l'état de traces dans l'environnement et participe de 0.08% des constituants de la croûte terrestre solide (**SADAT; 1992**).

Du fait de sa très haute réactivité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais dans la nature à l'état libre, mais en combinaison avec des métaux alcalins ou alcalinoterreux sous forme de fluorures. Les minerais les plus importants contenant du fluor sont la fluorine

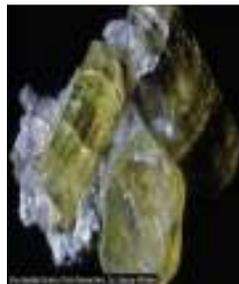
(CaF_2), la cryolithe (Na_3AlF_6) et l'apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_6$) (DONALD et AL; 1984), Il est fréquent aussi de trouver les ions fluorures dans les sources d'approvisionnement en eau, et presque tous les produits alimentaires contiennent au moins des traces de fluorures et certains en sont riches (thé, fruits exotiques et certains poissons), le tableau suivant montre la teneur en fluor de certains minéraux fluorés :

Tableau I-1 : la teneur en fluor de certains minéraux fluorés (ASSOCIATION FRANCAISE; 1974).

minéraux	formule	% de fluor en poids
Fluorine	CaF_2	48
Topaze	$\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{F}_2$	13-20
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	3-4
Titanite		0.1-0.5
Tourmaline	complexe	0.05-1.3
Biomalin		0.05-0.3



Topaze



Apatite



Tourmaline



fluorine

Figure I-1 : Quelques minéraux fluorés (ENCARTA; 2007).

I.3. Source de fluor et utilisation

- Source

La pollution fluorée peut être d'une source naturelle causée par un dépôt de particules provenant de l'atmosphère ou d'une altération atmosphérique des roches et des sols contenant du fluorure, ainsi que par lavage des roches volcaniques (LOUNICI et AL; 2000).

Une autre source de pollution est due aux rejets des unités de production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés, ainsi qu'à ceux des usines d'Aluminium, opérations de broyage, calcination, fusion des minéraux contenant du fluor et le traitement électrochimique

pour la fabrication de l'Aluminium, l'utilisation agricole intensive d'engrais phosphaté (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement, ces sources sont comprises dans la « Source anthropique » (PONTIE et AL; 2006).

- Utilisation

Depuis plus de deux siècles, les minerais du fluor ont été largement employés dans plusieurs industries, à savoir l'industrie sidérurgique (agents de désulfuration), traitements de surface, industries transformatrices de minerais, fabrication d'engrais, d'antifongiques, l'industrie de verre, de la céramique et dans l'industrie du ciment. D'autre part, on note l'utilisation de quelques produits fluorés comme les fluorocarbures (composés polyfluorés et fluorochlorés de type Fréon), connus par leurs propriétés thermodynamiques et diélectriques, comme agents de réfrigération, propulseurs et vaporisateurs des produits cosmétiques et insecticides et, enfin, comme extincteurs. (ASSOCIATION FRANCAISE; 1974).

I.4. Distribution géographique

I.4.1. Ressources en eaux dans le Sahara septentrional

Les plus importantes ressources aquifères sont contenues dans les formations continentales. Ainsi, les nappes phréatiques forment avec les nappes albiennes, l'un des plus vastes ensembles hydrauliques du Sahara algérien (BOUSSAID; 1983).

a) Nappes phréatiques :

Peu profondes, elles sont utilisées depuis longtemps pour la boisson et pour l'irrigation des nombreuses oasis. Leur teneur en fluor varie de 2.55 à 5.90 mg/l, (AROA ; 1981) et leur salinité totale de 3.000 à 4.000 mg/l (SOUCHAY; 1964).

b) Nappes albiennes :

Profondes, elles représentent une ressource considérable d'eau et leur exploitation se développe rapidement.

Leur teneur en fluor est de 1.04 à 3.08 mg/l et leur salinité totale de 2.000 à 3.500 mg/l (SOUCHAY; 1964).

I.4.2. Composition de l'eau dans les différentes régions

La composition de l'eau de ces régions peut être résumée dans le tableau suivant :

Tableau I-2 : Teneurs en calcium, magnésium, sulfates et fluorures des eaux de ville du Sud algérien (JOHN-LIBBEY; 2005).

Lieu de prélèvement	Ca +2 mg/L	Mg+2 mg/L	SO4-2 mg/L	F – mg/L
Béchar 3 (route de l'Aéroport)	120,39	52,65	410,220	1,850
Adrar	72,28	30,56	655	2,490
Ouargla (rue El-Nacer)	213	80	379,220	1,580
Ouargla (rue Chetti Louakal)	185,57	75,16	423,336	2,185
Hassi Messaoud (boulevard Mustapha Ben-Boulaïd)	280,56	167,19	350,689	1,790
Biskra	240,60	223,55	632,130	1,467
Ghardaïa (cité Bouhraoua)	190,56	150,75	595,500	2,660
Ghardaïa (Zelfana)	200,50	170,95	610,530	2,750
Ghardaïa (Baryane)	220,36	98,66	663,550	2,720
Ghardaïa (Beni-Yezguene)	198,15	166,75	670,102	1,965
Laghouat (rue Tounsi Daoud)	250,85	127,50	510,330	2,050
El- Oued (cité des 400 logements)	265,20	99,67	389,330	1,

I.5. Problèmes liés au fluor

Si la concentration en fluorure dans l'eau du robinet est inférieure à 0.5 mg/l, un apport nutritionnel complémentaire est nécessaire pour éviter les caries. Entre 0.5 et 1.5 mg/l, le fluor favorise la bonne dentition. Entre 1.5 et 4 mg/l, la fluorose dentaire apparait. Entre 4 et 10 mg/l, la fluorose atteint les os. Au delà de 10 mg/l, un stade avancé (cripling fluorosis) est atteint. L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) a défini qu'en climat chaud, la concentration optimale du fluor dans les eaux de consommation devait être inférieure à 1 mg/l et à 1,2 mg/l en climat plus frais. La différence est due au fait qu'en climat chaud, la respiration et la sueur entraînent une plus forte consommation de l'eau. Au delà de 1,5 mg/l, la consommation trop élevée en fluor est telle que son effet protecteur anti-carie est dominé

par des effets toxiques non négligeables, de fluorose dentaire ou osseuse. La norme pour la teneur en fluor des eaux destinées à la consommation humaine est de 1.5 mg/l (Décret n°2001-1220, 2001,OMS, 2004). Entre 1.5 et 2 mg/l des dérogations sont possibles mais avec une durée limitée et des restrictions d'utilisation (Direction Générale de la Santé, 2005). (BLARD; 2005).



Figure I-2 : villes du sud Algérienne représentant un excès de fluorures (AZOUT et ABRAHAM; 1978).

a / Effet toxique

-Intoxication aiguë

L'intoxication aiguë due à l'ingestion des composés fluorés est rare et le plus souvent accidentelle. Les cas répertoriés sont dus à l'absorption des aliments dans lesquels des composés fluorés ont été ajoutés par erreur. Pour l'homme la dose létale du fluorure de sodium est de 5 grammes. L'empoisonnement aigu par des composés fluorés est caractérisé par une atteinte précoce des appareils digestif, cardiovasculaire et du système nerveux central. L'issue fatale survient souvent en espace de deux ou trois minutes (ASSOCIATION FRANCAISE; 1974).

-Intoxication chronique

Ce type d'intoxication est Beaucoup plus fréquent chez l'homme. Elle est à étudier dans les régions du monde où les fluorures sont présents naturellement en

grande quantité dans l'eau de boisson et les aliments. L'exposition chronique aux fluorures présente des effets toxiques principalement au niveau des dents et de l'ossature.

Selon certains chercheurs (**AZOUT et ABRAHAM; 1978**), à partir des concentrations de 1,7 ppm, les fluorures attaquent la structure de l'émail dentaire au cours de sa formation et entraînent l'apparition de l'émail tacheté.

Il existe cependant, d'autres facteurs qui interviennent dans l'apparition de l'émail tacheté comme la composition en calcium et vitamine C du régime alimentaire ainsi que la température (**ZIEGELBECKER; 1970**).

La fluorose osseuse se manifeste au bout d'un certain nombre d'années chez la personne ayant ingéré quotidiennement des doses en fluorures supérieures ou égales à 4-6 mg/l (**ASSOCIATION FRANÇAISE; 1974**).

D'après un rapport de l'O.M.S. (**TSUNODA ET AL; 1988**), la fluorose osseuse apparaît quand les quantités ingérées quotidiennement sont comprises entre 2 et 8 mg/l. La fluorose du squelette est caractérisée par une augmentation de la densité des os décelables par Radiographie, une hyper-calcification des os et un aspect rugueux et irrégulier dans la structure du squelette (**ASSOCIATION FRANÇAISE; 1974**).

b / Fluorures et cancer

Plusieurs études, faites principalement au Japon et en Angleterre, ont laissé entendre que les fluorures peuvent jouer un rôle dans l'apparition du cancer chez l'homme (**ASSOCIATION FRANÇAISE; 1974**).

Des chercheurs Japonais ont montré l'existence de corrélations entre le taux de fluorures dans le riz et la répartition géographique des décès dus à un cancer, et entre le taux de mortalité et les quantités d'engrais phosphatés ajoutés sur les rizières, les engrais contenaient de 0.01 à 9.88 % de fluorures (**ASSOCIATION FRANÇAISE; 1974**).

D'autres études ont montré qu'au cours des années où la fluoruration des eaux a commencé à avoir lieu dans certaines villes Américaines et Canadiennes, que le taux de morts par leucémie ou toute autre forme de cancer était significativement plus

important entre 1965 et 1969 qu'entre 1958 et 1964, on notera que la fluoruration des eaux dans ces villes a débuté en 1964 (**FRONT COMMUN CONTRE LA FLUORURATION; 1978, OLDHAM et NEWELL; 1977**).

D'après ces études statistiques nous concluons que les fluorures semblent contribuer dans l'atteinte par le cancer, mais cela reste incertain à cause des structures diversifiées des populations et de l'existence d'autres causes plus marquantes et plus favorisantes pour l'apparition de cette maladie(**MAZIGHI;1997**).



Figure I-3 : Photographies représentant des sujets de fluorose
(**LOUNICI ET AL; 2000**)



Figure 1-4 : Illustration d'une fluorose osseuse de la main : main d'un tailleur sénégalais après 15 années d'exposition à une eau de boisson contenant plus de 4 mg/L de F- en région endémique (Fatick, Sénégal) (**RESEAU-FLUOR**).

Chez les êtres humains, l'ingestion de fortes doses de fluorures se manifeste rapidement par des douleurs abdominales, des nausées, des vomissements et de diarrhée (**PONTIE et AL; 2006**).

I.6. Les concentrations limites recommandées d'ions fluorure pour l'eau de boissons

La présence d'une faible quantité de fluorures dans l'eau de boisson est bénéfique, car la preuve semble faite que l'absorption du fluor protège les dents contre la carie dentaire. Un certain nombre de pays pratiquent la fluoruration des eaux de boisson afin d'assurer la quantité suffisante en fluorures pour le consommateur. D'autre part, une très forte teneur en fluor peut toutefois avoir des effets néfastes sur la santé de l'être humain. Ainsi, pour rester dans les normes, il est nécessaire d'assurer une concentration optimale en fluorures dans les eaux de boisson. Cette dernière est généralement fonction de la température ambiante de la région considérée (**TJIOOK; 1981**).

Les concentrations limites en fluorures dans les eaux de consommation, suivant les normes Américaines sont données dans le tableau suivant :

Tableau I-3 : Normes Américaines concernant la présence des fluorures dans les eaux de boisson (**DESJARDINS; 1988**).

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximales Quotidiennes en OC	(F) en mg/l			
	Min.	Opt.	Max.	Lim (*)
10,0-12,1	0,9	1,2	1,7	2,4
12,2-14,6	0,8	1,1	1,5	2,2
14,7-17,7	0,8	1,0	1,3	2,0
17,8-21,4	0,7	0,9	1,2	1,8
21,5-26,2	0,7	0,8	1,0	1,6
26,3-32,5	0,6	0,7	0,8	1,14

(*) Valeur limite au dessus de laquelle. L'ion fluorure est considéré comme contaminant.

*Chapitre II : Techniques de
défluoruration.*

Les techniques de défluoruration de l'eau sont de deux sortes : les procédés chimiques (précipitation), et les procédés physicochimiques classiques adsorption, échange d'ions et à membrane (électrodialyse, osmose inverse et nanofiltration).

II.1 Les méthodes classiques

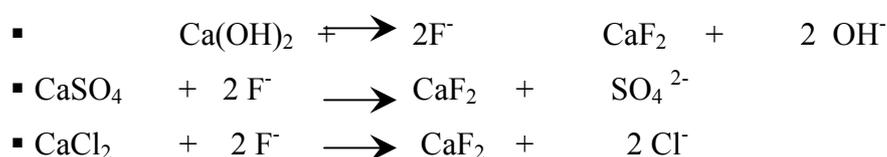
II.1.1 Précipitation

La formation de composés insolubles à partir des éléments indésirables, par action des réactifs appropriés, est utilisée en traitement de l'eau. Elle est ainsi l'une des méthodes courantes d'élimination du calcium et du magnésium mais aussi du fer et du manganèse. **(LOUNICI; 2002).**

Ces procédés sont souvent difficiles à mettre en œuvre, ils sont généralement discontinu et nécessitent une décantation après la coagulation floculation.

Les sels d'aluminium ou de calcium sont efficaces pour précipiter le fluor. Les réactifs pouvant être utilisés la chaux Ca(OH)_2 , le sulfate de calcium CaSO_4 ou le chlorure de calcium CaCl_2 **(SEBASTIEN; 2005)**. ces produits précipitent les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble CaF_2 (fluorure) dans l'eau.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes : **(DESJARDINS; 1988)**



L'utilisation de la chaux n'est pas recommandée dans le cas où l'eau n'est pas à une teneur suffisante de magnésium. Pour ce faire, il faut enrichir fortement l'eau en magnésium par utilisation de sulfate de magnésium **(DÉGREMENT; 1984).**

II.1.2 L'échange d'ions

L'échange d'ion est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est généralement plus faible que pour les autres ions ; il s'en suit une élimination préalable de tous les autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération **(PONTIE; 2006).**

Les échangeurs d'ions anioniques et cationiques peuvent être utilisés ensemble pour l'élimination des fluorures. En 1940, deux étapes d'échange ont été découvertes. Au cours de la première étape, une résine cationique H_2Z élimine les ions sodium, selon la réaction (**LOUNICI; 2002**) :



La seconde étape, une résine anionique R_3N élimine les fluorures, selon la réaction :



II.1.3 L'adsorption

Les seuls traitements chimiques vraiment utilisables consistent en fait en une adsorption sur des oxydes ou des hydroxydes, ou en une permutation des anions avec des anions (phosphates, carbonates...). Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent (**SEBASTIEN, 2005**). Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ($Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os (tableau II.1). Le traitement par précipitation avec l'aluminium, l'adsorption sur alumine activée ou sur charbon d'os (Contenant des phosphates) relève de ces techniques (**PONTIE et AL; 2006**).

Tableau II.1 : Capacités de défluoruration de différents adsorbants chimiques (**PONTIE et AL; 2006**).

Matériaux	Hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite	Charbon d'os	Aluminium activée
Capacité utile (g F^- / g matériau)	0.05	0.2	0.3	1	3.3

Comme on peut l'observer dans le tableau II.1, le meilleur adsorbant est l'alumine activée ; elle donne actuellement les meilleurs résultats qui reviennent à ces qualités suivantes (**LOUNICI; 2002**) :

- 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

II.2 les techniques à membranes

Parmi les nombreux procédés à membranes, des expériences de défluoruration d'eaux de boisson ont été menées en mettant en œuvre les procédés d'électrodialyse, d'osmose inverse (OI), et plus récemment, la nanofiltration (NF).

II.2.1 L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de dessalement mettant en jeu un champ électrique imposé par deux électrodes métalliques (Platine). L'appareil utilisé est une unité en batch composée par des compartiments séparés alternativement par des membranes intercalées entre les électrodes qui sont imperméables à l'eau et perméables respectivement aux anions et cations. La défluoruration des eaux saumâtres semble être plus efficace pour la réduction des chlorures que les fluorures sur un pilote d'électrodialyse à membranes classique (MAMERI et AL; 1998, SAHLI et AL; 2007).

II.2.2 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 » (DEGREMENT; 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). 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 (LOUNICI; 2002).

II.2.3 La nanofiltration

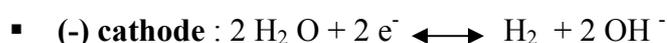
La nanofiltration est une technologie récente innovative, notamment pour l'eau potable et l'eau usée. C'est un procédé fonctionnant par perméation sous pression inférieure à celle

de l'osmose inverse, elle utilise une membrane qui permet le fractionnement de solutés dont la masse molaire se situe entre 100 et 1000 g/mole (**PONTIE; 2006, TAHAIKT et AL; 2007**).

II.3 Les techniques électrochimiques

II.3.1 L'électrocoagulation

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des micro bulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées (< 10 µm) vont entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les colloïdes, et arriver ainsi à une clarification totale des solutions. De plus, l'oxygène naissant, très réactionnel, fait office d'oxydant puissant et permet aux molécules organiques de se scinder plus facilement, favorisant un traitement biologique ultérieur éventuel. L'hydrogène produit à la cathode est utilisé comme réducteur et permet d'hydrogéner les molécules organiques, les rendant moins réfractaires à l'oxydation. L'électrocoagulation met en œuvre une seconde réaction électrochimique, qui permet de générer au cours du traitement des cations solubles d' Al^{3+} suivant la réaction :



Ces réactions ayant lieu en milieu légèrement alcalin (pH compris entre 6,5 et 8), les cations se transforment immédiatement en leurs hydroxydes correspondants qui, de par leur réactivité, permettent une coprécipitation des hydroxydes des autres métaux.

En résumé, le traitement des effluents très chargés en F^- (> 100 mg/L) serait envisageable par les traitements chimiques (**PONTIE; 2006**).

II.3.2 Electro sorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisée 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 (**LOUNICI; 2002**). La défluoruration des eaux potables par électrosorption est une technique récente qui a été étudié dans le but de réduire les coûts d'autres procédés qui demeurent très élevés.

Chapitre III : Les résines

III.1. Introduction sur les résines

L'échange d'ions est un phénomène très courant dans la nature et il est paradoxal de constater qu'il est resté longtemps ignoré par les chimistes aux yeux de qui les réactions ne pouvaient avoir lieu qu'entre espèces dissoutes. On sait que les algues marines concentrent dans leurs tissus le potassium qui est beaucoup moins abondant que le sodium dans l'eau de mer et généralement la perméabilité sélective de leur membrane cellulaire est due en grande partie à l'échange d'ions.

Un échangeur d'ions est un solide qui a la propriété essentielle de pouvoir échangé les ions qu'il contient avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer les échanges et atteindre l'état d'équilibre en un temps assez court que possible, le solide doit être finement divisé, afin de présenter la surface maximum de contact avec la solution ; c'est donc sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont généralement utilisés **(TREMILLON; 1965)**.

III.2. Généralités sur les échangeurs d'ions

Par définition, les échangeurs d'ions sont des solides insolubles ou des liquides non miscibles dont l'origine et la nature peuvent être variables, et qui présentent la propriété, lorsqu'on les met en contact avec un liquide contenant des ions en solution, d'échanger, valence pour valence, certains de leur ions constitutifs contre d'autres ions présents dans la solution, tout en ne subissant aucune dissolution ou altération de leur structure **(DEGREMONT 2; 1986)**.

Le procédé d'échanges d'ions, a pour principe, d'éliminer de l'eau tous les ions polluants, en réalisant la conversion eau polluée-eau pure. Ainsi, le problème des éléments toxiques présents dans l'eau est-il résolu ? Certes non, car en examinant le phénomène d'échange de plus près, on constatera aussitôt que ce raisonnement est erroné, car si la conversion a réellement lieu, les toxines n'en sont pas pour autant détruites, car elles se retrouvent fixées dans l'échangeur d'ions et après régénération de celui-ci, on les retrouve comme éluât, sous forme semi-concentrée.

Cependant, si les échangeurs ne font qu'extraire temporairement les éléments toxiques de l'eau, ils permettent leur récupération plus facilement, car les toxines passent d'une solution très diluée à une solution beaucoup plus concentrée **(WEINER; 1975)**.

On retrouve plusieurs sortes d'échangeurs qui sont classés selon leur nature et/ou selon une classification chimique.

III.2.1. Classification chimique

Dans cette catégorie, les échangeurs sont classés suivant la charge portée, on distingue :

- Des échangeurs cationiques qui possèdent comme matrice un polyanion et comme charges mobiles (donc échangeables) des cations.
- Des échangeurs anioniques qui possèdent quand à eux un polycation comme matrice et des anions comme charges mobiles.
- Des échangeurs amphotères qui possèdent comme charges mobiles des anions et des cations (**BENBAHMED; 1987**).

III.2.2 Classification selon la nature

Deux grandes catégories d'échangeurs prédominent : ce sont les échangeurs minéraux et les échangeurs organiques.

Les échangeurs minéraux comprennent les échangeurs artificiels et les échangeurs naturels. Parmi les échangeurs naturels, on retrouve la plupart des silico-aluminates cristallins tels que les zéolithes, argiles micas... .

Ils possèdent un système cristallin tel qu'une des charges de l'aluminium est libre et retient des ions alcalins ou alcalino-terreux échangeables, mais peu mobiles vu leur faible porosité ; des échangeurs artificiels qui possèdent des ions échangeables plus mobiles et enfin des tamis moléculaires qui ressemblent beaucoup aux échangeurs naturels, mais possèdent une porosité contrôlée.

Les échangeurs organiques regroupent les échangeurs d'ions liquides, les charbons sulfonés et les résines échangeuses d'ions.

Les échangeurs d'ions hydrophobes, doivent être non miscibles avec les liquides à traiter ; les charbons ne peuvent pas être utilisés à l'état naturel, par suite de leur gonflement excessif (on procéda en général à leur sulfonation) et en fin les résines qui sont quand à elles utilisées surtout dans l'épuration des eaux.

Dans ce qui suit nous allons essayer de voir en détail les propriétés des résines car elles constituent le but principal de notre étude (**BENBAHMED; 1987**).

III.3. Propriétés des résines échangeuses d'ions

III.3.1. Les résines synthétiques de polycondensation

Adams et Holmes réalisèrent la synthèse de macromolécules douées de propriétés d'échange en condensant des polyphénols et du formol. Les phénoplastes obtenus ont une faible capacité d'échange due aux OH phénoliques libres. Diverses modifications amènent à d'autres résines acides et aux résines basiques (**SAVIDAN; 1965**).

III.3.2. Les résines synthétiques de polymérisation

Actuellement on utilise presque exclusivement des hauts polymères comportant un réseau hydrocarboné, sur lequel sont greffés des groupes fonctionnels ionisés ou ionisables, qui confère à la résine la propriété d'échange. Le type le plus important constitué d'un copolymère de styrène et de divinyl-benzène (DVB). La structure est représentée schématiquement en figure n° 1.

La présence de DVB, qui crée des « pont » entre les chaînes linéaires de polystyrène, est indispensable, car le polystyrène linéaire, s'il est insoluble dans l'eau, devient soluble une fois, les groupements fonctionnels sulfates ($-\text{SO}_3^-$) sont fixés; en revanche, le copolymère, bien que perméable, est rigoureusement insoluble (**ENTROPIE; 1985**).

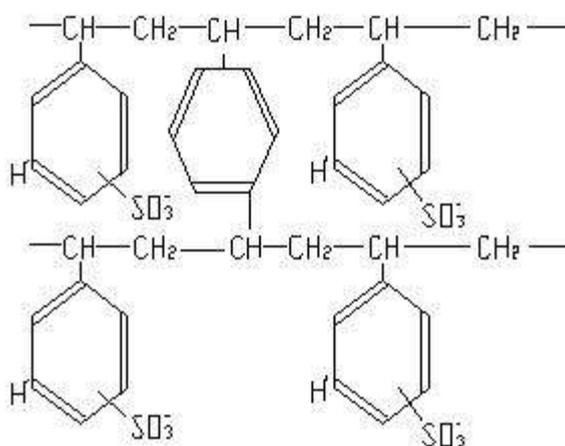


Figure III-2: Structure d'une résine échangeuse de cation (**ARDEN et DARDEL; 1968**).

Comme les résines synthétiques de polycondensation, les résines de polymérisation se différencient elles aussi par la charge portée sur le groupement fonctionnel, on distingue :

A- Les résines cationiques : elles sont classées selon leur degré d'acidité, nous avons :

1- Les acides forts

Ces produits sont obtenus par sulfonation du noyau de styrène, polymérisé avec réticulation avec du DVB. Ils se présentent sous forme de billes sphériques plus ou moins colorées en jaune et se caractérisent par une capacité d'échange et une activité très élevée, une homogénéité physique excellente et une grande résistance physico-chimique à tous pH et à des températures pouvant atteindre 120°C.

2- Les acides faibles

Ce sont des résines capables de fixer uniquement les bases libres ou les cations liés à des ions d'acides faibles. Ils se présentent sous forme de billes sphériques et se caractérisent par un excellent rendement de régénération; une très bonne sélectivité, une très haute capacité d'échange et une bonne résistance physico-chimique à toutes les gammes de pH et des températures de près de 100°C.

B- Les résines anioniques : Selon leur degré de basicité, on distingue :

1- Les bases faibles

Qui sont en général du type polyamine aromatique et retiennent exclusivement les acides forts à condition que ceux-ci soient libres dans la solution mise en contact avec l'échangeur. La capacité de ces résines dépend du nombre de fonctions introduites au cours de la condensation. Elles présentent en revanche une grande stabilité et peuvent s'employer jusqu'à 100 °C.

2- Les bases moyennes

Elles sont généralement de type polyamine aliphatique, contiennent en proportion variable, suivant les fabricants une certaine quantité de fonctions de forte basicité les rendant aptes à fixer, en plus des acides forts libres, une proportion variable d'acides faibles.

3- les bases fortes : Les échangeurs d'anions fortement basiques sont de trois types :

- Les résines polystyréniques de type 1 :

Très fortement basiques, permettent l'obtention des fuites en silice extrêmement basse. Elles résistent assez bien à la température et peuvent être régénérées à la soude ; jusqu'à 50 °C. Leur rendement de régénération est médiocre, leur capacité est assez basse, et sont sujettes à un empoisonnement irréversible par les matières organiques présentes dans l'eau à traiter.

- Les résines polystyréniques de type 2 :

Moins fortement basiques ont un meilleur rendement de régénération et une meilleure capacité. Elles s'empoisonnent moins vite que celle de type 1, mais résistent moins bien à la chaleur.

- Les résines polyacryliques :

Elles combinent certains avantages des résines polystyréniques de type 1 et de type 2 ; faible fuite en silice, bonne capacité, assez bon rendement de régénération. Elles sont plus chères que les premières et présentent une résistance thermique médiocre.

III.4. Structure des résines

Selon la structure des résines on distingue :

III.4.1. Les résines de type gel

Ce sont des résines microporeuses présentant des mailles de diamètre variant entre 10 et 30 Å et une porosité variable en fonction du taux de réticulation. Elles sont très vulnérables aux agents oxydants, ne présentent pas une grande stabilité chimique et sont généralement utilisées pour la déminéralisation de l'eau (**ENVIRONNEMENT et POLLUTION**).

III.4.2. Les résines macroporeuses

Les résines macroporeuses ou macroréticulées constituent ce que l'on appelle résines de dernière génération. Elles sont caractérisées par des pores particulièrement gros (diamètre de l'ordre de 100 Å); elles peuvent même comporter des pores de quelques milliers d'Angstrom.

La surface interne de ces résines est supérieure à $5\text{m}^2/\text{g}$ et peut aller jusqu'à $100\text{m}^2/\text{g}$. Elles présentent un aspect opaque. Pour bon maintien de cette structure particulière, il est nécessaire d'avoir une forte réticulation de la matière, ce qui confère à cette résine d'autres avantages tel qu'une meilleure stabilité chimique, une plus faible capacité d'échange et un coût de régénération plus élevé que pour les résines de type gel.

Néanmoins, dans le traitement des eaux résiduaires, ces résines sont devenues indispensables par suite de l'utilisation croissante d'agents dispersants, d'additifs de brillantage et d'autres substances organiques de haut poids moléculaires, qui, avec les échangeurs normaux du type gel, entraîneraient en peu de temps un blocage complet, le plus souvent irréversible (**WEINER; 1975**).

Le plus grand avantage de ces résines, réside donc, en une meilleure fixation de substances de haut poids moléculaires avec, en même temps une meilleure réversibilité à la fixation.

III.5. caractéristiques des résines en présence de l'eau

Les résines sont pratiquement insolubles dans l'eau; mais, le réseau macromoléculaire étant poreux, l'eau peut cependant pénétrer à l'intérieur.

III.5.1. Capacité d'échange

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre déterminé de groupements fonctionnels, qui constitue ce que nous appelle « la capacité d'échange » de la résine. On peut exprimer cette capacité sous forme d'une concentration, nombre d'équivalents ioniques par unité de quantité de résine, chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

Les valeurs de capacités d'échange peuvent être données en molarité (nombre d'équivalents-grammes par litre de résine humide) ou en molalité (nombre d'équivalents-grammes par Kg de résine humide) (**TREMILLON; 1965**).

➤ **Capacité totale**

C'est la quantité totale d'ions susceptible d'être échangés par unité de masse de résine sèche (**DEGRE MONT; 1989**).

➤ Capacité utile

C'est la partie de la capacité totale réellement utilisée ou cours de l'échange d'ions, elle dépend de :

- ✓ Concentration et type de d'ions fixé ;
- ✓ Débit de percolation ;
- ✓ Hauteur du lit de résine ;
- ✓ Type et concentrations du régénérant;

(ARDEN ET DARDEL; 1968)

Tableau III.1. : définition de la capacité (FRIDIRICH; 1962).

Nom	définition
Capacité (capacité maximal-capacité d'échange)	Nombre de milliéquivalents par quantité de résine
Capacité massique scientifique	Nombre de milliéquivalent par gramme de résine sèche sous forme de H ⁺ et Cl ⁻
Capacité volumique technique	Nombre de milliéquivalents par litre du lit de résine gonflée d'eau sous forme de H ⁺ et Cl ⁻
Capacité apparente (capacité effective)	Nombre de milliéquivalents par gramme de résine sèche sous forme de H ⁺ et Cl ⁻
Capacité habituelle	Capacité utilisée quand l'équilibre n'est pas atteint
Capacité dynamique	Capacité utilisée en colonnes opérationnelles

III.5.2 Taux de reticulations

Le taux de réticulation est le pourcentage des liaisons dans le monomère, on peut obtenir des résines de plus en plus dures; mais le principale est de fournir à la résine une meilleure résistance.

Lorsque le taux de réticulation est faible les résines sont souples et peuvent faiblement gonfler et se compresser et l'échange est relativement bon.

III-5-3- Gonflement

Les résines sont particulièrement insolubles dans les solutions, la grande porosité du réseau est l'origine du gonflement notable des grains de résines placés dans une solution, une résine sèche au contact de l'eau pure subit une variation de volume.

Les facteurs qui peuvent affecter le gonflement:

L'affinité des molécules du solvant vis à vis des radicaux fonctionnels.

L'affinité des molécules du solvant vis à vis de l'ion échangeable.

La constante diélectrique défavorise le gonflement plus elle diminue plus les attractions électrostatiques augmentent et par conséquent le volume occupé par le groupement fonctionnel diminue.

III.5.4 Densité

La Densité des résines est une caractéristique importante, car elle conditionne leurs comportements hydrauliques dans le cas du fonctionnement à contre-courant. La densité de chaque résine s'inscrit habituellement dans les fourchettes suivantes:

Échangeurs de cations fortement acides 1.18-1.38

Échangeurs de cations faiblement acides 1.13-1.20

Échangeurs d'anions fortement basiques 1.07-1.12

Échangeurs d'anions faiblement basiques 1.02-1.10

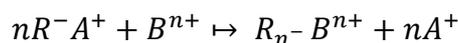
En jouant sur la granulométrie, on peut ainsi placer dans une même colonne des échangeurs cationiques et anioniques et s'assurer de leur séparation, si besoin est par un courant d'eau Exondant (**ARDEN ET DARDEL; 1968**).

III.6. L'échange d'ions dans les résines

III.6.1. Théorie d'échange sur la résine

L'échange d'ions est un procédé par lequel, une substance insoluble (résine) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même charge.

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène peut s'écrire de la manière suivante :



Avec : R^- : Radical anionique ou polymère;

A^+ : ion fixé sur la résine.

B^{n+} : ion en solution.

III.6.2. Cinétique d'échange

Une résine en présence d'une solution contenant des ions échangeables n'atteint l'équilibre qu'au bout d'un certain temps.

Les transferts qui se produisent sont des processus essentiellement diffusionnels. Ainsi l'ion ou la molécule de soluté présente dans la phase liquide doit en premier lieu diffuser dans cette phase vers la particule solide en traversant une couche statique de solution dite film de Nernst (SAVIDAN; 1965) puis diffuser à l'intérieur de cette particule. De la même façon les ions inéchangeables de la résine doivent diffuser dans la résine puis à travers le film de Nernst.

La cinétique d'échange est déterminée alors à partir des différentes vitesses de :

- Diffusion du contre-ion à échanger jusqu'à l'interface du grain de résine (diffusion externe).
- Diffusion de ce contre-ion à l'intérieur du grain (diffusion interne).
- Réaction d'échange, qui est pratiquement instantanée.

la cinétique d'échange solution-résine est donc une cinétique diffusionnelle, le mécanisme déterminant est soit la diffusion dans les grains, soit la diffusion dans le film qui entoure la particule.

Dans les solutions divers diluées (une concentration $< 10^{-2}$ M ou 10^{-3} M), la vitesse de diffusion dans le film est plus lente que la diffusion dans la résine. La vitesse globale d'échange dépend de la concentration et est d'autant plus grande la solution est plus concentrée.

Dans les solutions concentrées, c'est la diffusion dans le grain de résine qui limite la cinétique globale, la vitesse d'échange est alors d'autant plus grande que les grains de résines sont petits et que la mobilité des espèces dans la résine sont plus grandes. (SAVIDAN; 1965).

La mobilité diminue lorsque la charge de l'ion augmente parce que les interactions avec les groupements fonctionnels sont plus importantes. Par ailleurs, plus l'ion est volumineux plus il pénètre difficilement dans la résine.

III.7. Utilisation des résines échangeuses d'ions

Dès leur origine, les résines échangeuses d'ions ont été principalement utilisées pour le traitement de l'eau. En 1982, on estimait que 80% environ des résines produites étaient encore destinées à l'adoucissement ou à la déminéralisation de l'eau.

Qu'en est-il des 20% restants ? très vite, on s'est rendu compte que les propriétés des échangeurs d'ions pouvaient être mises à profit dans un grand nombre d'applications en dehors du traitement de l'eau.

De ces diverses applications, nous donnerons quelques exemples ;

- **En chimie organique**, nous retrouvons 3 grandes applications :

1-les réactions d'échange, engloberont les diverses opérations de partage entre phase résine et aqueuse ou organique de substances ioniques ou non, les auteurs (SAVIDAN; 1965) ont décrit l'emploi des résines par cette méthode dans l'industrie alimentaire, organiques et dans les sucreries.

2-Les résines peuvent aussi servir et servent de plus en plus comme catalyseurs, en effet, à des températures très élevées, la catalyse sur les échangeurs minéraux est très employée et le cracking ou le reforming des pétroles utilisent une quantité très importante de zéolithes,

3-Et enfin, les résines peuvent remplacer dans les réactions organiques, des composés ayant les mêmes groupes fonctionnels qu'elles.

- **En chimie minérale**

L'utilisation des résines est également très vaste : elles peuvent être utilisées comme réactifs chimiques, et dans le traitement des produits radio-actifs (SAVIDAN; 1965).

- **En biochimie**

L'utilisation des résines est analogue à leur application en chimie organique. Toutefois, nous noterons le plus important des usages qui y est fait dans ce domaine, la séparation par chromatographie.

- **En pharmacie**

L'introduction des échangeurs d'ions a améliorée la préparation de certains « corps » dont les antibiotiques, les vitamines, les hormones et les alcaloïdes.

- **En médecine**

Les résines facilitent un grand nombre de détermination analytiques sur les liquides biologiques comme l'urine et le sang.

- **Dans le traitement des eaux**

Les résines sont surtout utilisées en adoucissement et en déminéralisation.

- **Adoucissement**

L'adoucissement d'une eau consiste à en éliminer tous les ions qui constituent ce que l'on appelle dureté de l'eau. Il se fait de 2 manières différentes : la première consiste à l'addition de la chaux, et la seconde consiste en un échange d'ions par les résines échangeuses d'ions.

La première méthode présente l'inconvénient de produire une quantité importante de boue, tandis que la seconde est très largement utilisée (**THOMAZEAU; 1981**).

- **Déminéralisation**

L'eau adoucie suffisante pour les usages domestiques ou l'alimentation des petits générateurs de vapeur a basse pression, est encore trop chargée en sels pour les opérations chimiques exigeant de l'eau pure

Pour expliquer ce traitement, nous donnerons l'exemple de la SNVI-CVI, qui traite l'eau en vue de la déminéralisation par les résines échangeuses d'ions, afin d'alimenter les chaudières a haute pression.

III.8. Technologie de mise en œuvre

Pour la plupart des applications d'échange d'ions, la résine est disposée en colonne, l'eau à traiter percole à travers une colonne de résine et l'échange se produit jusqu'à épuisement des ions mobiles de l'échangeur. L'échangeur alors doit être mis hors de service, lavé à contre courant pour éliminer la saleté accumulée dans le lit d'échangeur et doit être régénérée par passage d'une solution concentrée de régénérant à travers le lit.

L'aspect cinétique de la réaction d'échange, la capacité d'échange totale, le rendement de régénération, les conditions géométriques ou physiques de la colonne (SAVIDAN; 1965) et l'hydrodynamique sont des paramètres clés pour assurer les meilleures conditions de l'échange.

III.8.1. Zone active ou zone d'échange

Dans les lits de résine la zone d'échange se déplace progressivement vers le bas de la colonne au fur et à mesure que la réaction se déroule. Elle est soumise à la plus haute concentration des ions échangés. En amont de la zone, la résine est presque entièrement usée alors qu'au dessous de la zone, la résine est neuve. Quand le bord frontal de la zone atteint le fond de la colonne, les ions de l'eau à traiter apparaissent dans l'effluent.

Pour un meilleur rendement de l'installation, il est intéressant de réduire au minimum la longueur de la zone d'échange, en diminuant la taille des particules et en offrant une plus grande surface d'échange, tel le cas des résines en poudre.

Malheureusement, ces lits de résines augmentent la perte de charge à cause de compactage de la couche filtrante sous l'effet du débit et des matières filtrées, ou limite habituellement cette perte de charge à 1,8 bar (ARDEN; 1968).

III.8.2. la capacité d'échange de la résine

Le taux d'utilisation de la résine ou la capacité utile (C_u) désigne la quantité d'ions fixés (Q_e) au moment de la saturation par unité de masse de résine sèche (m_s).

La quantité d'ions fixés par le lit de résine au temps t est donnée par l'expression :

$$q = \sum_{i=1}^n \int_{v_p}^v dq = \sum_{i=1}^n \int_{v_p}^v (c_{oi} - c_i) dv \quad (4)$$

*Avec i : espèce ionique donnée

C_o : concentration dans l'influent

C_i : concentration dans l'effluent

V_p : volume de percée

Il s'ensuit que la quantité totale d'ions fixés au moment de la saturation est :

$$Q_e = \sum_{i=1}^n \int_{V_p}^{V_s} (C_{oi} - C_i) dv \quad (5)$$

Avec v_s volume de saturation

Et la capacité utile est

$$cu = \frac{\sum_{i=1}^n \int_{V_p}^v (c_{oi} - c_i) dv}{ms} \quad (6)$$

Elle peut varier d'un essai à un autre si les conditions opératoires de l'échange (débit, hauteur du lit, etc.,...) varient. Dans le cas idéal, la concentration à la sortie passe instantanément de C à C_o et la quantité de produit éliminée maximale est égale à :

$$Q_{max} = \sum_1 c_{oi} (v_s - v_p) \quad (7)$$

Par conséquent la fraction qui participe effectivement au phénomène d'échange dans la zone d'échange est:

$$f = \frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{\sum_{i=1}^n \int_{V_p}^{V_s} (C_{oi} - C_i) dv}{\sum_1 C_{oi} (V_s - V_p)} \quad (8)$$

III.8.3. La zone d'échange

La zone d'échange désigne la hauteur du lit de résine où la réaction d'échange s'effectue et/ou la concentration de l'influent passe de la concentration de percée C_p (concentration au norme et est égale à 1mg/l) à celle de saturation C_s . la hauteur de la zone d'échange notée H_z peut être déterminée par la relation :

$$H_z = U_z * T_z \quad (9)$$

Le temps requis par la zone d'échange pour se déplacer dans sa propre profondeur (t_z) est proportionnel au volume ($V_s - V_p$)

$$T_z = (V_s - V_p) / U_e A \quad (10)$$

La zone d'échange se déplace le long de la colonne avec une vitesse constante U_z égale à :

$$U_z = HT / (t_s - t_f) \quad (11)$$

Si la capacité fractionnelle est nulle $F=0$ cela voudrait que l'échangeur est entièrement saturé et que le temps de formation de la zone d'échange est pratiquement égal au temps que met cette dernière à parcourir sa propre profondeur. Donc $t_f = t_s - t_p$.

Si la capacité fractionnelle est égale à l'unité $F=1$, cela voudrait dire que l'échangeur est exempt d'ions véhiculés par l'influent et que le temps de formation de la zone d'échange est nulle $t_f=0$.

Il en résulte une relation simple qui répond aux conditions précédentes.

$$T_f = (1-F) * (t_s - t_p) \quad (12)$$

En combinant les équations 6,7 et 8 on peut déterminer la hauteur de la zone d'échange

$$H_z = Ht \frac{(T_s - T_p)}{V_p + F(V_s - V_p)} \quad (13)$$

De la même façon, on peut déduire la vitesse de déplacement de la zone d'échange qui mesure la vitesse de saturation du lit à partir des relations 9,10 et 13 (NAKIB; 1995).

$$U_z = \frac{Ht}{T_s - (1-F)(T_s - T_p)} = \frac{Ht}{T_p + F(T_s - T_p)} \quad (14)$$

Conclusion

Les résines échangeuses d'ions ont une très vaste utilisation notamment dans le domaine de traitement des eaux tel que l'adoucissement et la déminéralisation, et dans tout ce qui précède on a donné une vue générale sur leurs définitions et leurs caractéristiques. Actuellement plusieurs études se sont intéressées à la confection et l'amélioration de résines plus performantes et plus adoptées ou plus encore des résines spécifiques à n'importe quel type d'ions.

*Chapitre IV : Partie
expérimentale.*

IV. Partie expérimentale

IV.1. Introduction

La détermination de la concentration du fluor dans les eaux joue un rôle primordial dans la qualification de ces eaux en matière de consommation. Les fluorures peuvent engendrer des nuisances désastreuses pour la santé humaine selon leurs concentration dans les eaux, dont on peut citer la fluorose dentaire et osseuse pour une concentration allant de 4 à 10 mg/l ; le crippling fluorosis (stade avancé de fluorose) au delà de 10 mg/l. Les eaux de consommation dans le sud algérien se caractérisent par des taux de fluorures relativement élevées allant jusqu'à environ 4 mg/l. Notre étude concerne le traitement de l'eau et consiste à utiliser les résines échangeuses d'ions qui constitue un procédé prometteur dans ce domaine.

A cet effet, notre travail expérimental consiste essentiellement à déterminer le taux du fluor éliminé lors des différents essais effectués en jouant à chaque fois sur le débit d'une eau préalablement synthétisée, présentant presque les mêmes propriétés chimiques que celle du Sahara, et sur la hauteur de la quantité de la résine utilisée pour la défluoruration.

IV.2. Matériel et méthodes

Le procédé consiste à faire couler l'eau emmagasinée dans un réservoir à travers trois petites canalisations dotées chacune d'un robinet qui sert à contrôler le débit de l'eau sortante. Les terminaisons des trois canalisations débouchent chacune dans des colonnes de 1.5 cm de diamètre, contenant la résine utilisée pour l'élimination du Fluorures dont on change la hauteur selon les exigences de l'expérience. A la sortie de chaque colonne un récipient recueillera l'eau traitée par la résine, dont la concentration en Fluor (C) sera éventuellement déterminée.

IV.3. Choix de la résine

Dans notre cas, l'élimination du Fluor nécessite l'utilisation d'une résine échangeuse d'anions fortement basique. A cet effet, nous avons choisis la résine Amberlite IRA 420 qui semble être la seule résine disponible à grande quantité au laboratoire répondant à cette condition.

IV.4. Conservation de la résine

Pour sa bon conservation il est préférable de stocker une résine inutilisée sous forme sèche (tout au moins partiellement sèche).on peut encore la conserver en présence d'eau pure, en ayant soins d'ajouter quelques gouttes de phénol pour éviter les moisissures et de changer assez fréquemment le liquide surnageant (TREMILLON; 1965).

IV.5. Prétraitement de la résine

Une résines neuve ou qui est restée longtemps sans utilisation doit être prétraitée pour avoir un fonctionnement correct. Pour s'assurer de sa pureté, il peut être nécessaire de lui faire subir des lavages à l'alcool, puis à l'acide chlorhydrique concentré (3à4M), enfin à l'eau pure très soigneusement. On obtient finalement une résine sous sa forme chimiques utilisée généralement comme référence, acide pour les échangeurs de cations, chlorure pour les échangeurs d'anion. Cette résine peut être ensuite séchée à l'étuve à 110°C jusqu'a atteindre un poids constant (TREMILLON; 1965).



Figure IV-1: Instalation

IV.6. Constitution des colonnes de laboratoire

La séparation par les résines échangeuses d'ions nécessite la l'utilisation de colonnes appropriées. Bien qu'une grande variété de colonnes chromatographiques soit offerte commercialement, il est très aisé d'en réaliser pour les besoins courants à l'aide d'un tube de verre de diamètre et de longueur convenable (en fonction des opérations à effectuer). Le tube à étranglé et effilé à sa partie inferieur ; au- dessus de l'étranglement, un mince tampon de

fibres de verre ou de fibre synthétiques inertes est placé pour soutenir les grains de résine et les empêcher de fuir par la partie terminal effilée ou d'obturer celle-ci.

L'alimentation supérieure de solutions peut être réalisée de différentes façons, et de nombreux dispositifs ont été décrits. Le plus simple, lorsque la colonne est courte et les grains de résines assez gros, n'offrant pas une grande résistance à l'écoulement, est de verser directement la solution au-dessus du niveau supérieur de résine, par portion de volume au fur et à mesure de l'écoulement (éviter que le niveau de liquide ne devienne inférieur au niveau de résine). Une ouverture plus au moins grande de l'orifice inférieur permet de régler le débit à une valeur convenable : 1 à 10 ml/cm²/min pour les opérations analytiques courantes (TREMILLON; 1965).

IV.7. Dosage du fluor par méthode ionométrique (RODIER et AL; 1984)

IV.7.1. Principe

La mesure de l'activité ionique du fluor dans des conditions expérimentales bien définies de concentration en ions, de pH et de complexant permet de déterminer la concentration de cet élément dans l'eau.

IV.7.2. Matériel

- Un pH-mètre muni d'un potentiomètre pour l'évaluation des solutions.
- Un agitateur magnétique.
- Un barreau magnétique.
- Une électrode de référence.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures.

IV.7.3. Réactifs

IV.7.3.1. Solution TISAB (solution stabilisante)

- Acide acétique glacial 57ml.
- Chlorure de sodium 58g.
- Citrate de sodium 0.3g.
- Eau distillée 500ml.

Ajuster la solution à pH 5-5,5 avec une solution NaOH 5M.

Refroidir la solution à la température ambiante.

Placer la solution dans une fiole de 1l et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

IV.7.3.2 Solution mère étalon de fluor

Fluorure de sodium 4mg.

Eau distillée 1000ml.

IV.7.4. Analyse des échantillons

Dans un bécher de 100 ml, on met à l'aide d'une pipette jaugée 25ml de l'échantillon prélevés pour l'analyse, puis on ajoute 25ml de solution spéciale(TISAB). Immerger les électrodes.

Agiter au moyen d'un agitateur et faire la mesure au bout de trois minutes ou après stabilisation.

Se reporter à la courbe d'étalonnage.

IV.8. Capacité d'échange

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre déterminé de groupements fonctionnels, qui constitue ce que nous appelons « la capacité d'échange » de la résine. On peut exprimer cette capacité sous forme d'une concentration, nombre d'équivalents ioniques par unité de quantité de résine, chaque groupement comptant pour un nombre d'équivalents égal à la charge qu'il porte à l'état ionisé.

Les valeurs de capacités d'échange peuvent être données en molarité (nombre d'équivalents-grammes par litre de résine humide) ou en molalité (nombre d'équivalents-grammes par Kg de résine humide) (**TREMILLON; 1965**).

IV.9. Courbe d'étalonnage

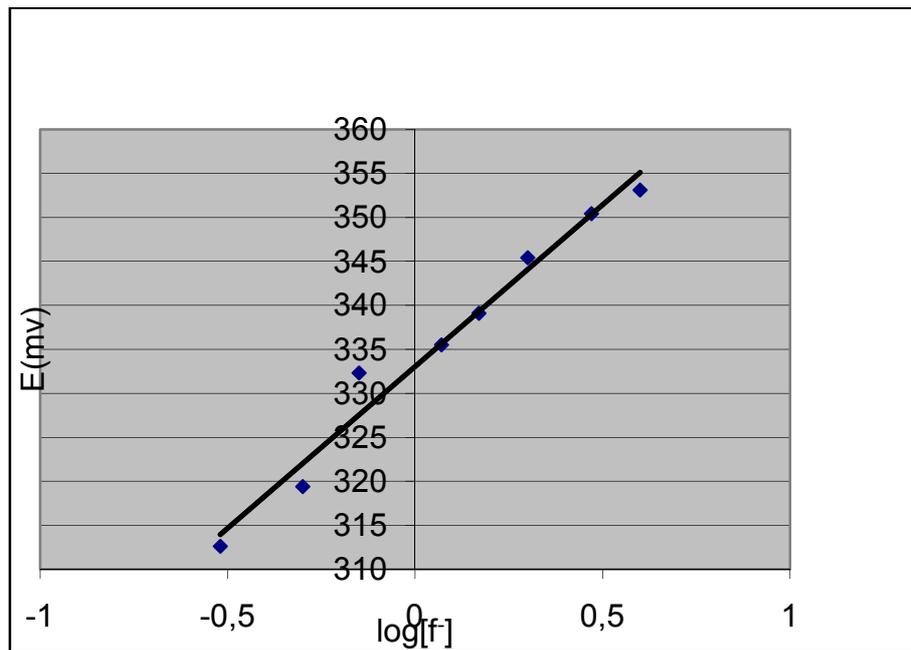


Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage

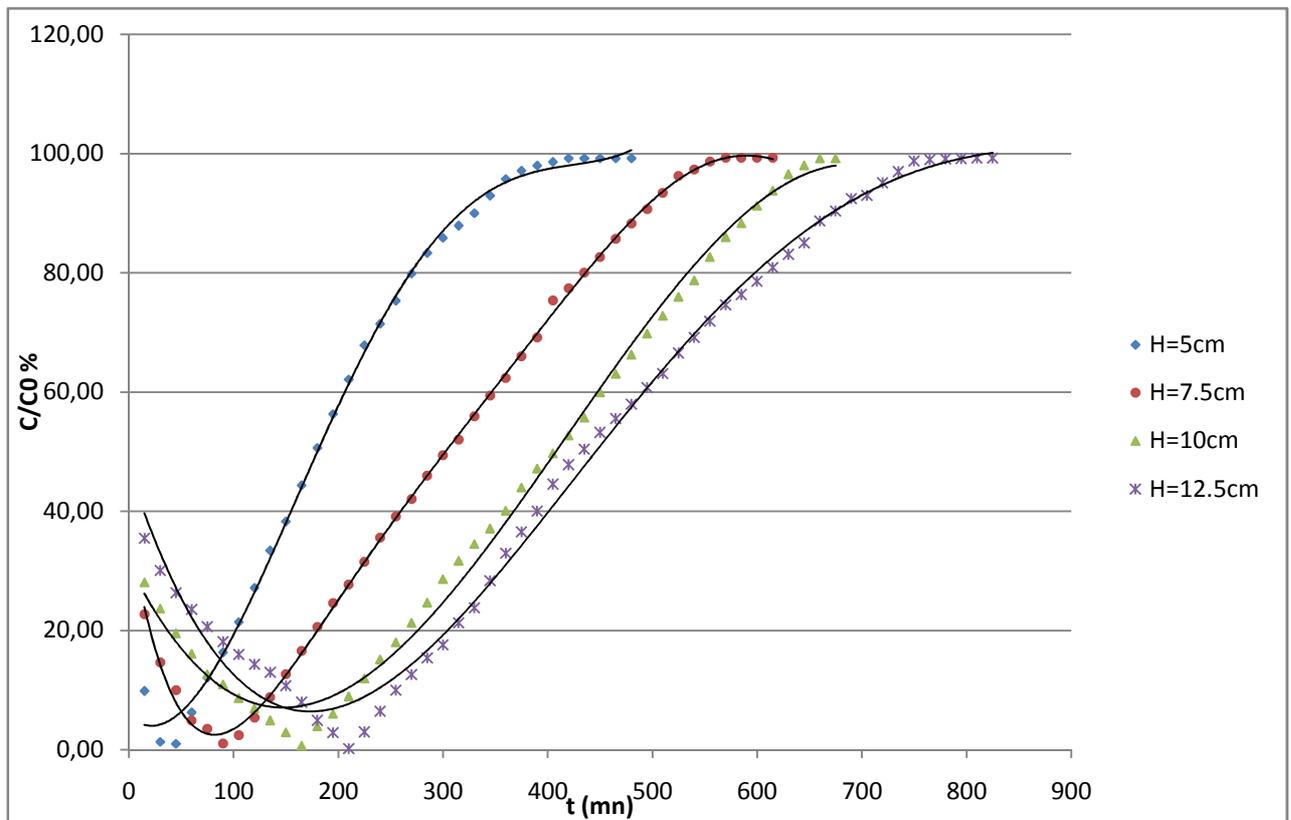


Figure IV-3 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=5ml/mn

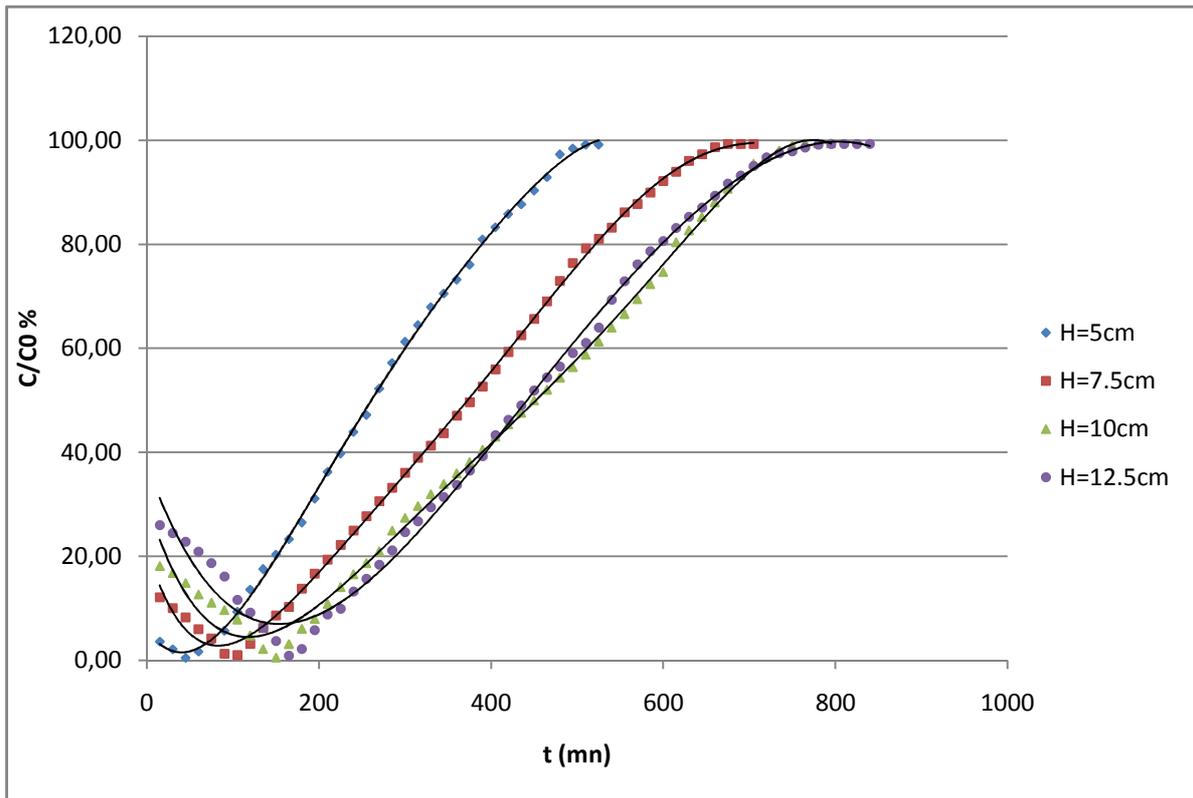


Figure IV-4 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=8ml/mn

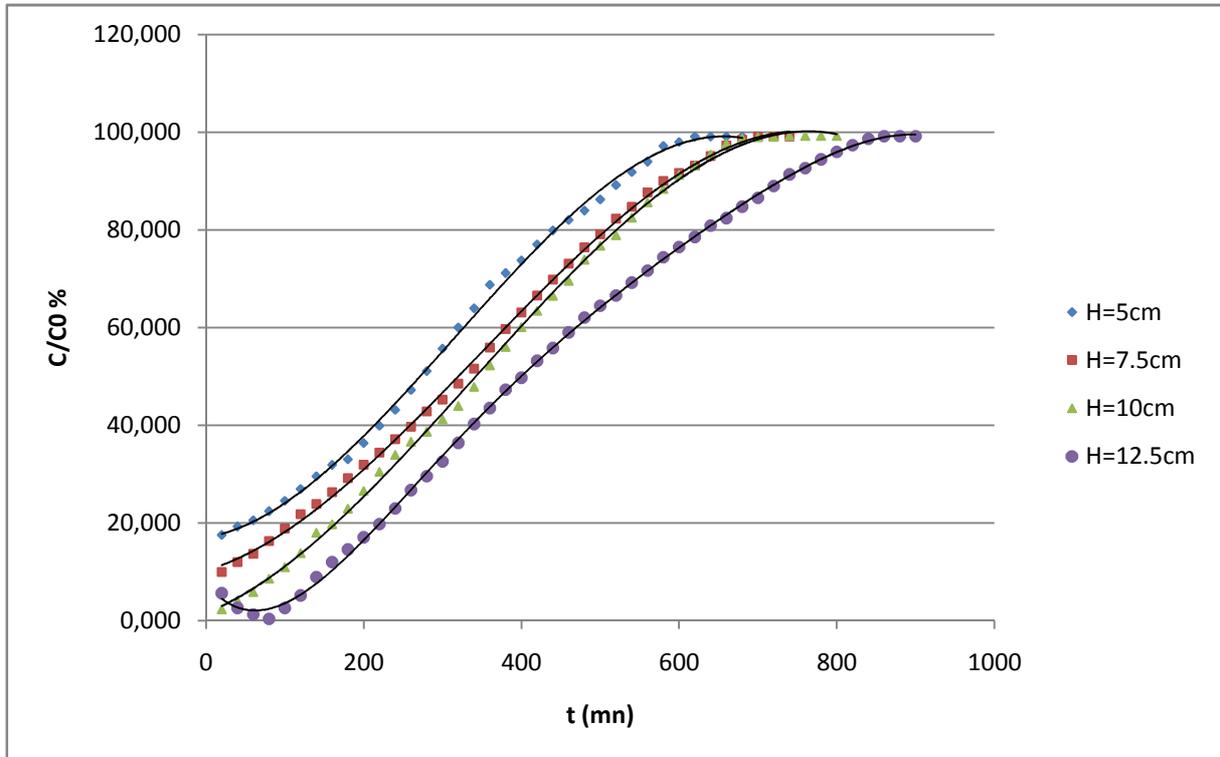


Figure IV-5 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour un débit=15ml/mn

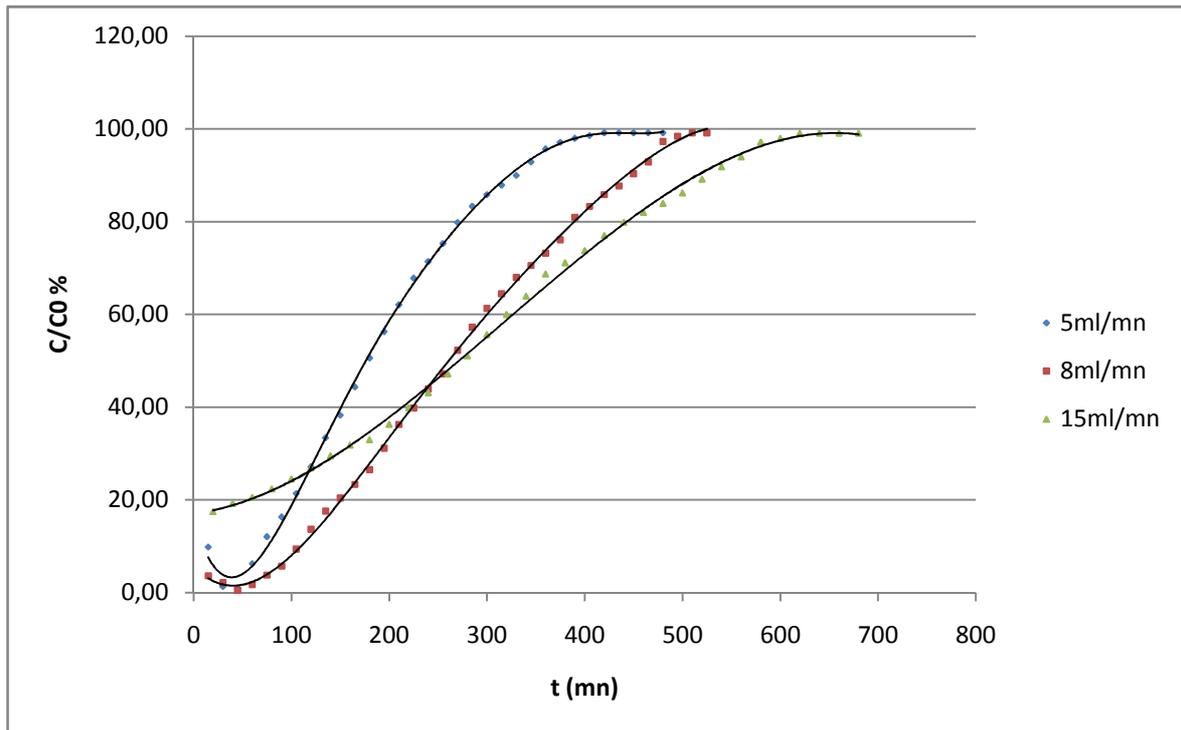


Figure IV-6 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour une hauteur : $H=5\text{cm}$

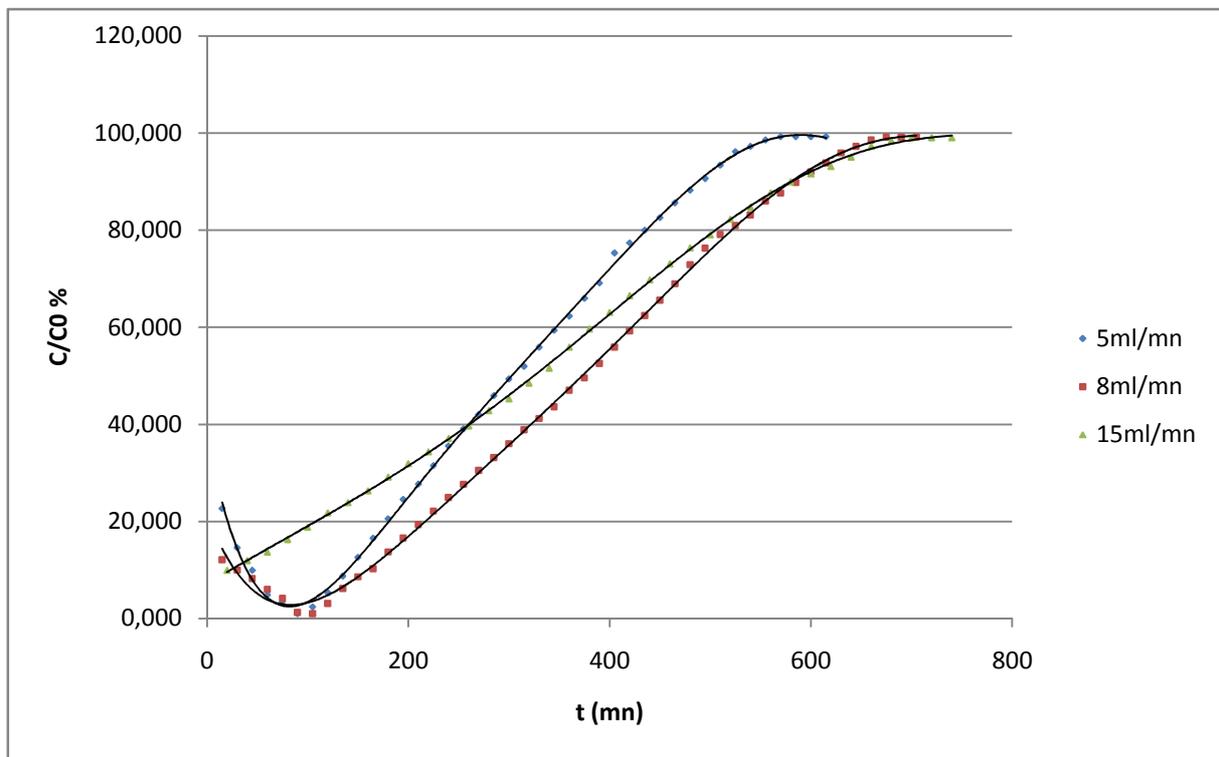


Figure IV-7 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour une hauteur : $H=7.5\text{cm}$

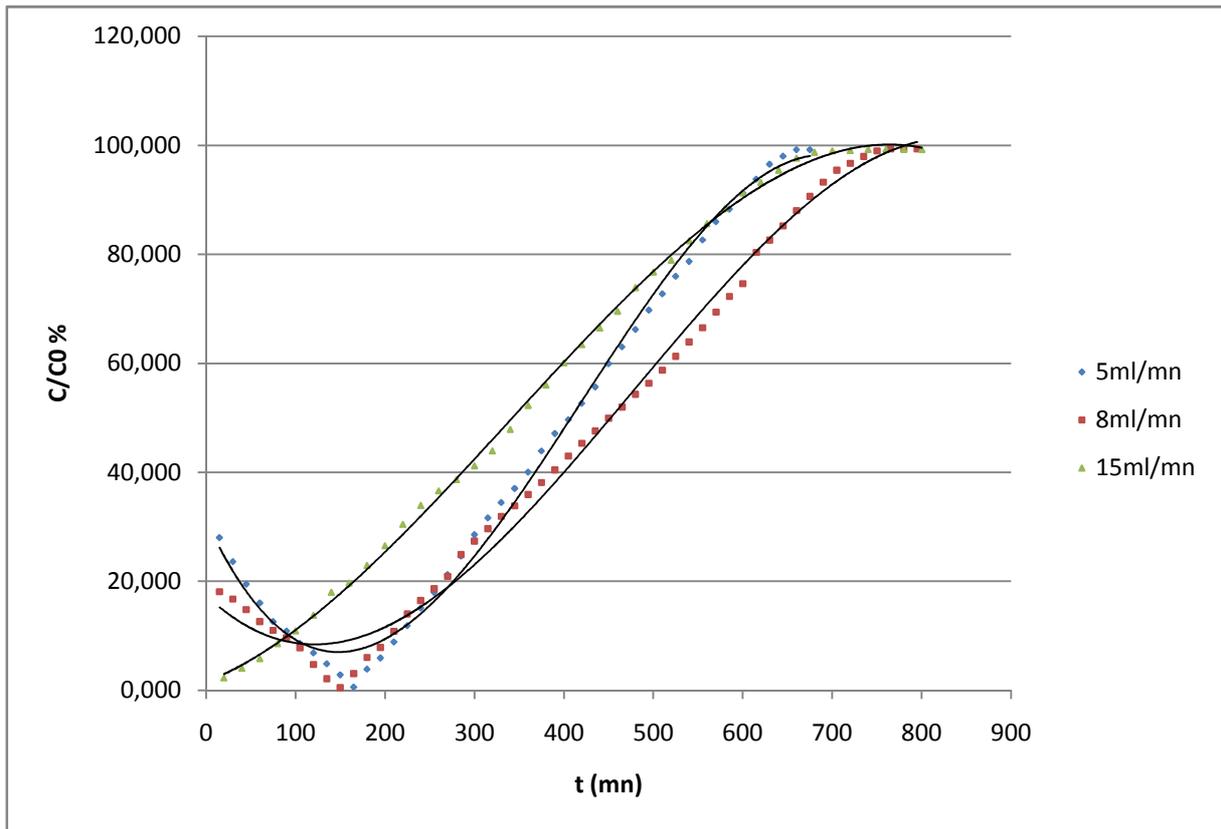


Figure IV-8 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour une hauteur : $H=10\text{cm}$

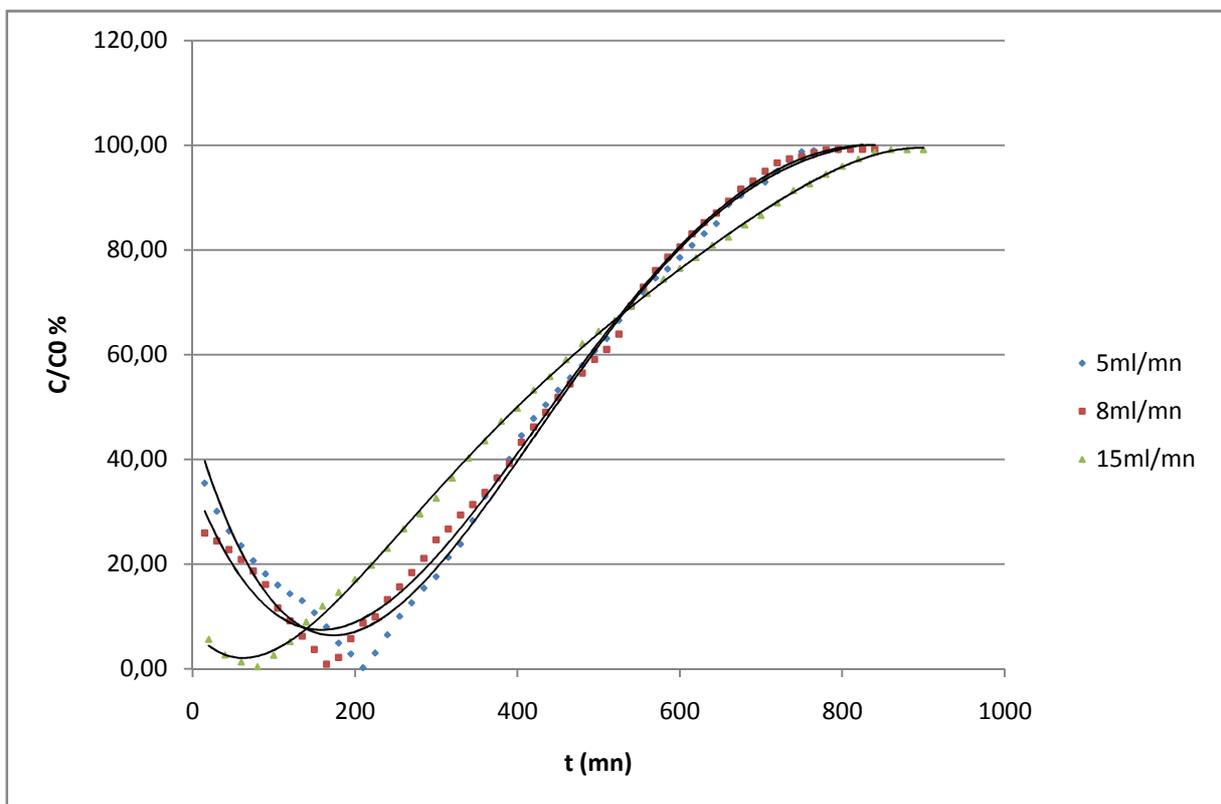


Figure IV-9 : Variation de $c/c_0=f(t)$ pour une hauteur : $H=12.5\text{cm}$

IV.7.5. Interprétation des résultats

Nos expériences au laboratoire ont consisté à effectuer des essais qui avaient pour objectif majeur le suivi de l'élimination du Fluor par les résines. Compte tenu que ce procédé s'effectue principalement sur la défluoruration par la résine échangeuse d'ions ; nous avons réalisé des tests en vue de suivre l'évolution de l'élimination du fluor par la résine qui s'avère fortement liée à deux principaux paramètres :

- Le débit de l'eau à traiter.
- La hauteur de la résine dans la colonne d'échange.

Pour cette raison, notre travail a porté en premier lieu, sur le suivi de la variation de la défluoruration, en fixant à chaque fois le débit mais en jouant sur la hauteur de la résine utilisée.

D'après les trois premiers graphes où nous avons maintenu respectivement les débits aux valeurs suivantes : 5, 8 et 15 ml/mn ; nous avons constaté les points suivants :

- ✓ Les courbes des deux premiers graphes, présentent chacune une partie descendante au début, qui est due probablement à :
 - La contamination du filtre après utilisation antérieure.
 - Des erreurs expérimentales dues à l'installation du matériel.
- ✓ Absence de la partie descendante au niveau du troisième graphe représentant la variation de l'élimination du Fluor pour un débit de 15 ml/mn, à l'exception de la courbe correspondante à 5 cm de hauteur de résine dont la présence préliminaire du Fluor peut être expliquée par les deux raisons susmentionnées.
- ✓ La partie ascendante des différentes courbes au niveau des trois graphes de cette partie de l'expérience, représente l'allure de la saturation de la résine en Fluor au fur et à mesure de la défluoruration. Cette allure montre nettement que la saturation est d'autant plus rapide que la quantité de la résine dans la colonne est moindre quelque soit le débit considéré.

Après avoir examiné l'évolution du processus de l'élimination du fluor de l'eau synthétique, en considérant seulement l'effet de la hauteur de la résine, nous procédons en deuxième partie, à étudier l'influence du débit de l'eau sur le déroulement de la défluoruration pour les différentes hauteurs de résine.

L'observation des quatre figures correspondant chacune à une hauteur de résine donnée, nous mène à dire que l'accélération de la saturation de la résine est affaiblie par l'augmentation relative du débit de l'eau synthétique.

Hors, le chevauchement des trois profils au niveau des graphes peut être expliqué par la différence de concentration préliminaire en fluor lors des divers essais de l'expérience. Autrement dit, en plus que la saturation ne se déroule pas à la même vitesse pour les différents débits, elle ne débute pas du même point de concentration.

Toutefois, il convient de signaler que pour un débit de 8 ml/mn et une hauteur de 10 à 12.5 cm de résine dans la colonne, les résultats de défluoruration obtenus semblent être optimaux par rapport à ceux aboutis dans les autres essais de l'expérience en raison du ralentissement de la saturation de la résine suite à ces conditions.

IV.7.6. Exploitation des résultats expérimentaux

Plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence de divers facteurs sur l'échange d'ions .parmis eux, ceux qu'on va étudier maintenant :

a. la quantité éliminée

Son expression est donnée par :

$$Q_e = \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dv$$

Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-1 : Variation de Q_e (mg) en fonction de la hauteur et du débit :

H(cm)→	5	7.5	10	12.5
Q(ml/cm)↓				
5	86.42	158.20	196.05	264.76
8	183.41	355.09	460.01	466.22
15	440.46	543.38	606.09	796.63

- Les variations de Q_e en fonction de la hauteur et du débit, sont représentées respectivement sur les figures 10 et 11.
- Selon les figures 10 et 11, la quantité de soluté éliminée augmente légèrement avec la hauteur et très rapidement avec le débit. Ceci est du au fait que l'élévation de la hauteur du lit contribue à l'augmentation de la quantité de résine qui fixe les ions fluorures. Par ailleurs, il semble que la résine est d'autant plus active que le débit de l'eau synthétique est fort, ce qui conduira par conséquent, à l'amélioration du processus de l'échange ionique.

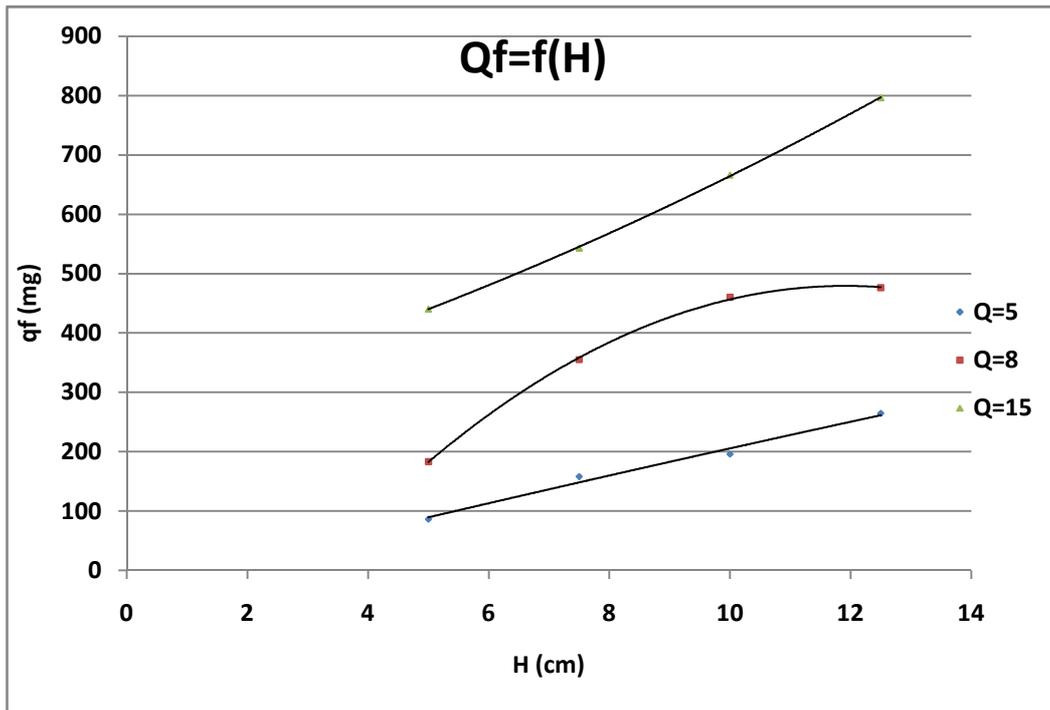


Figure IV-10 : Variation de Q_e en fonction de H

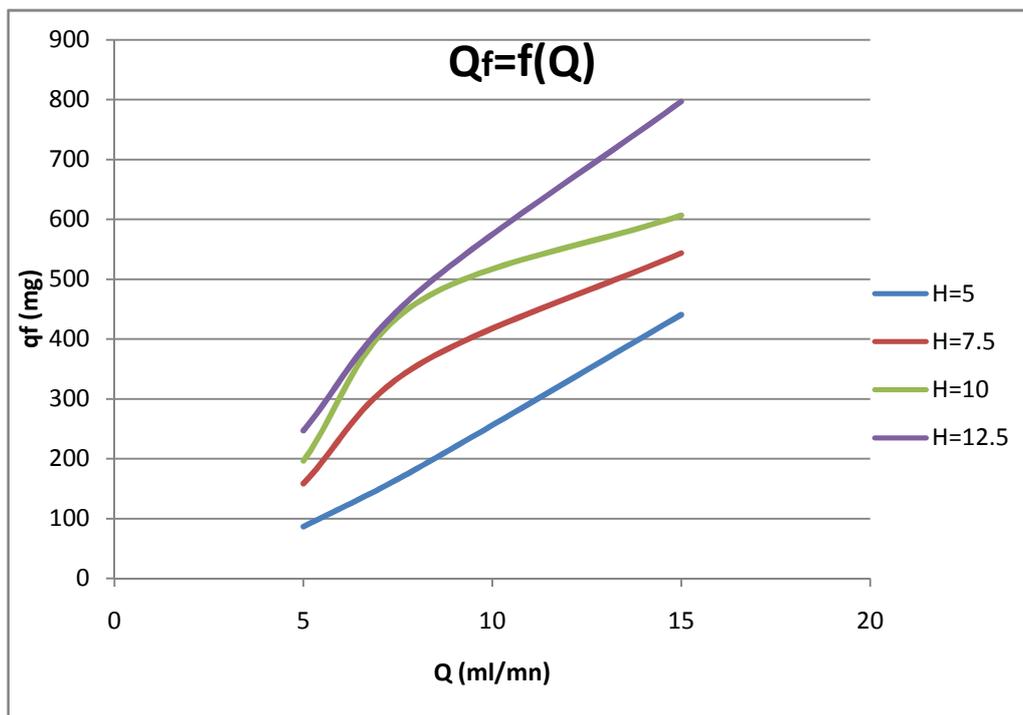


Figure IV-11 : Variation de Q_e en fonction de Q

b. Capacité utile

Son expression mathématique est la suivante :

$$C_u = \frac{1}{m} \int_{V_p}^{V_s} (C_0 - C) dv$$

Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-2 : Variation de Cu (mg/g) en fonction de la hauteur et du débit :

H(cm)→	5	7.5	10	12.5
Q(ml/cm)↓				
5	0.017	0.016	0.014	0.013
8	0.037	0.035	0.032	0.024
15	0.087	0.054	0.043	0.041

Etant donné que la capacité utile de la résine utilisée signifie communément, la partie de la capacité totale de cette résine réellement utilisée au court de l'échange d'ions, elle dépendra alors de :

- Concentration et type d'ions à fixer.
 - Débit de percolation.
 - Hauteur du lit de résine.
 - Type et concentration du régénérant.
- La variation de Cu en fonction des deux paramètres : hauteur et débit, est représentée sur la figure 12,13 respectivement.
- D'après l'illustration graphique des données portées sur le tableau IV-5, nous observons que la capacité utile affiche des valeurs globales de plus en plus élevées avec l'accroissement du débit, mais elle présente une relative décroissance avec l'augmentation de la hauteur du lit de résine quelque soit le débit considéré. Par

contre, la capacité utile est inversement proportionnelle à l'augmentation de la hauteur, présentant cependant, des accroissements relatifs avec l'application de grands débits au fur et à mesure de la défluoruration et ce pour chacune des hauteurs examinées.

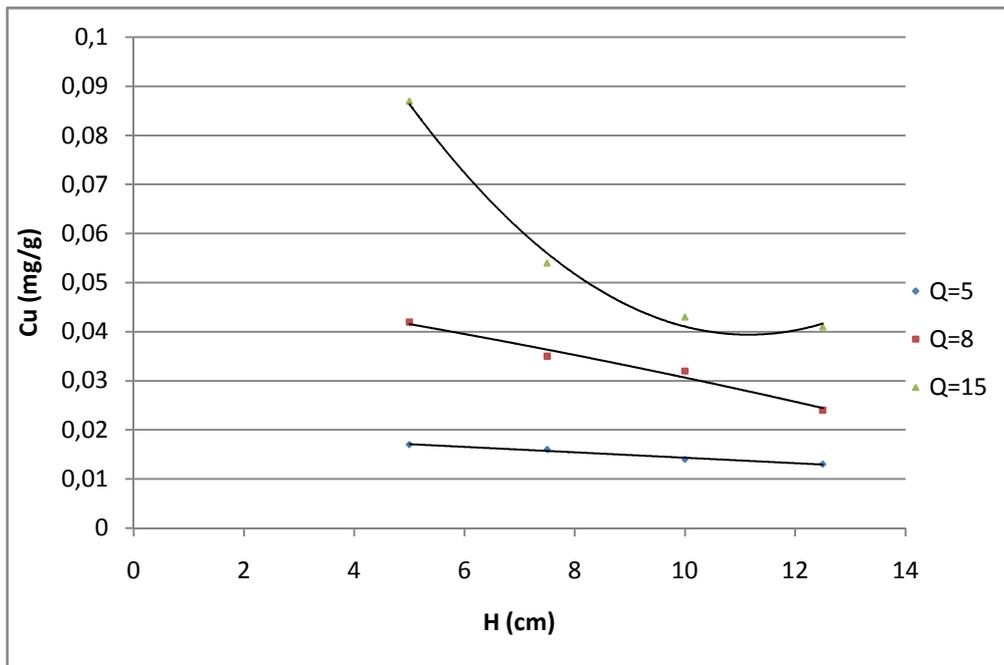


Figure IV-12 : Variation de Cu en fonction de H

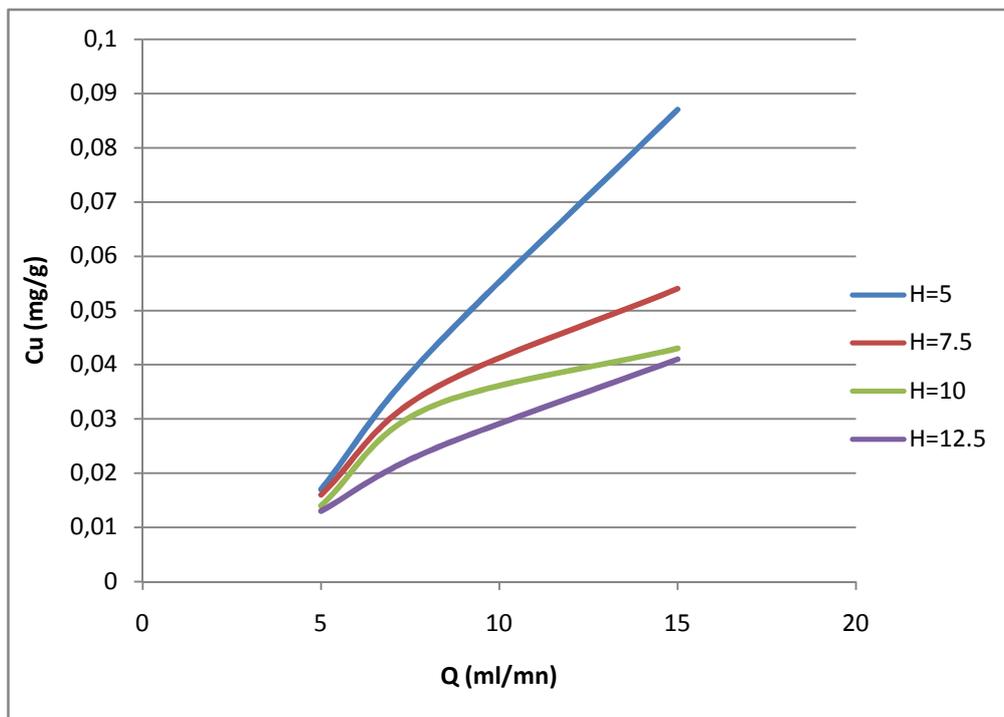


Figure IV-13 : Variation de Cu en fonction de Q

c. Capacité fractionnaire

La capacité fractionnaire mesure le rendement d'élimination du fluor par la résine, elle nous indique le pourcentage de résine qui participe réellement au phénomène d'échange.

Elle est exprimée par :

$$F = \frac{1}{C_0(v_s - v_p)} \int_{v_p}^{v_s} (C_0 - C) dv$$

Les différents calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : Variation de F en fonction de la hauteur et du débit :

H(cm)→	5	7.5	10	12.5
Q(ml/cm)↓				
5	12.00	19.53	25.14	27.58
8	16.61	23.86	28.19	27.49
15	12.88	15.35	16.70	20.57

- Les figures 14 et 15 représentent la variation de F en fonction de la hauteur et du débit.
- La Capacité fractionnaire présente une variation irrégulière avec le changement du débit, du fait qu'elle affiche sa valeur minimale avec un débit de 15 ml/mn, une valeur moyenne avec le débit de 5 ml/mn mais sa valeur maximale s'est obtenue avec un débit de 8 ml/mn. Cela laisse penser que le pouvoir échangeur d'ions de la résine utilisée est mieux ajusté avec des débits de moyenne intensité. Contrairement à la capacité utile, la capacité fractionnaire présente un léger accroissement avec la hauteur du lit de résine. Toutefois, la variation de cette capacité fractionnaire est proportionnelle à l'augmentation de la hauteur de la résine dans la colonne pour

chaque débit considéré, avec des allures présentant des optimums aux alentours de 8 ml/mn, ce qui prouve l'interprétation précitée.

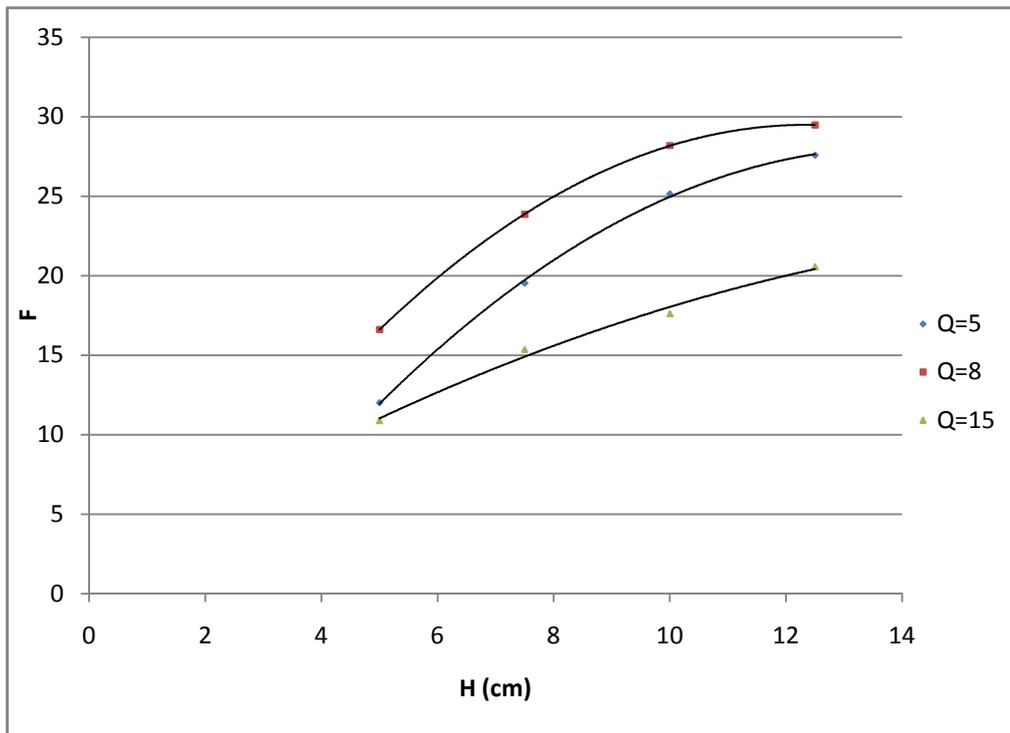


Figure IV-14 : Variation de F en fonction de H

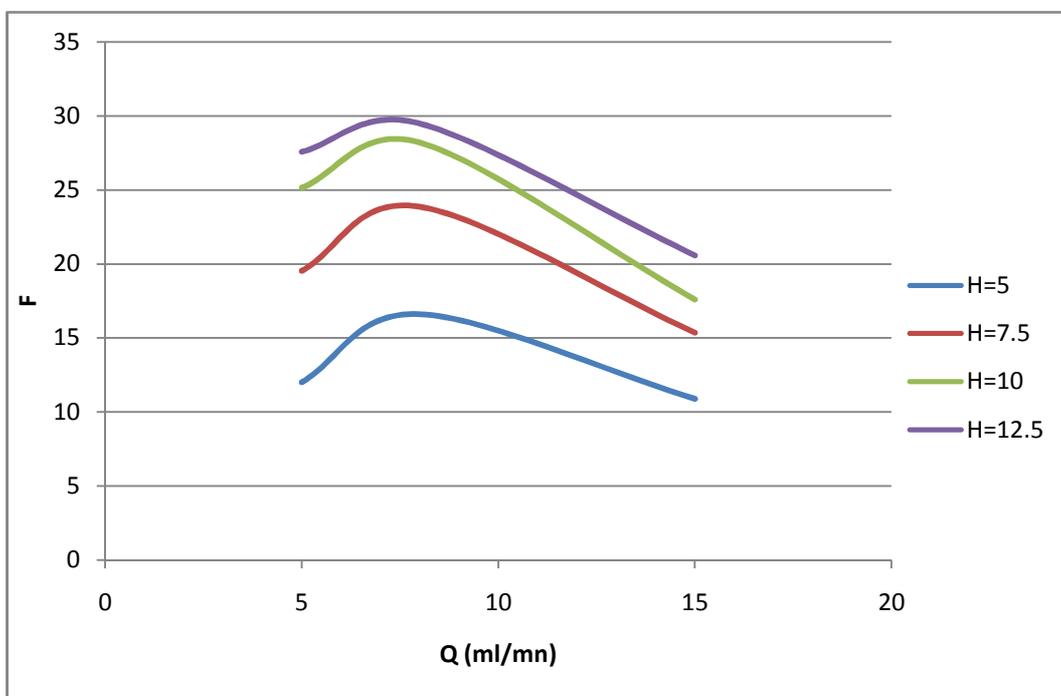


Figure IV-15 : Variation de F en fonction de Q

d. Hauteur de la zone d'échange

La hauteur de la zone d'échange nommée Hz, nous renseigne sur l'efficacité d'échange. Elle est considérée comme une vitesse d'échange plus faible et cette hauteur est relative à la vitesse d'échange.

La hauteur Hz est donnée par l'équation :

$$Hz = \frac{H(v_s - v_p)}{v_p + F(v_s - v_p)}$$

Les différents valeurs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-4 : Variation de Hz en fonction de la hauteur et du débit :

H(cm)→	5	7.5	10	12.5
Q(ml/cm)↓				
5	0.4	0.36	0.39	0.44
8	0.29	0.31	0.34	0.44
15	0.38	0.48	0.58	0.60

- La variation de Hz en fonction de la hauteur et du débit, est représentée sur les figures 16,17 respectivement.
- Comme indique les courbes ci-dessous, la hauteur de la zone d'échange augmente avec l'amplification du débit de l'eau synthétique avec une anomalie au débit de 8 ml/mn pour lequel cette hauteur prend son minimum. Cependant, la hauteur de la zone d'échange est d'autant plus importante que la hauteur du lit de résine est plus allongée avec des valeurs minimales affichées lors de l'application du débit de 8 ml/mn conformément au commentaire susmentionné.

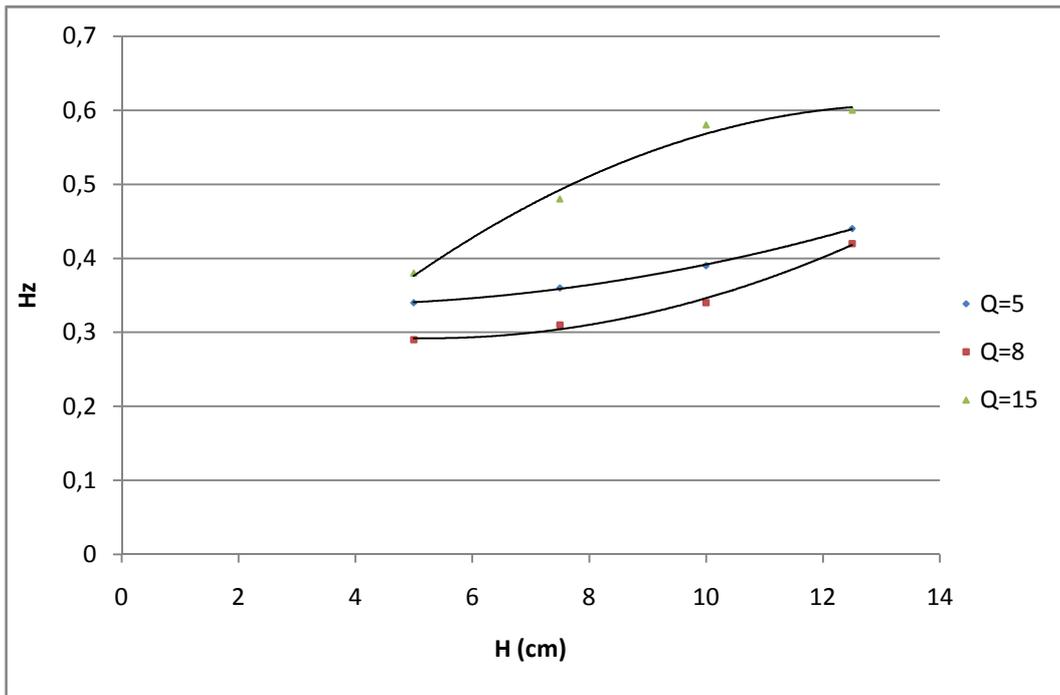


Figure IV-16 : Variation de Hz en fonction de H

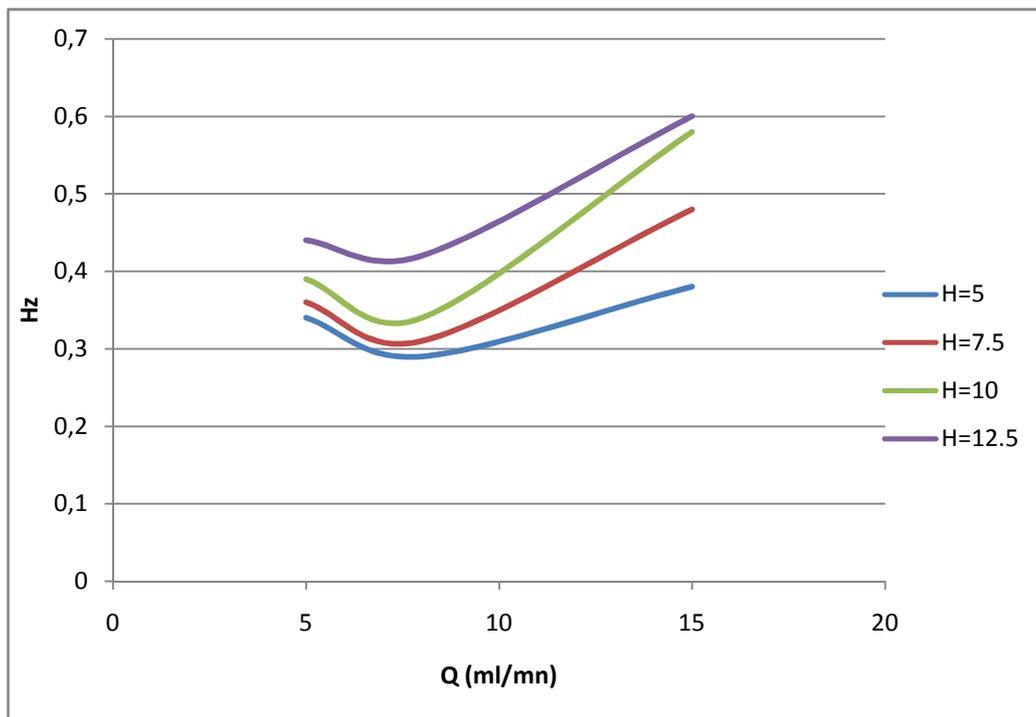


Figure IV-17 : Variation de Cu en fonction de Q

e. la vitesse de déplacement de la zone d'échange

Elle mesure la vitesse de saturation du lit et est directement liée à la hauteur de la zone d'échange. Elle est donnée par la formule :

$$U_Z = \frac{H_T}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

Les différentes valeurs sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV-5: Variation de U_z en fonction de la hauteur et du débit

H(cm)→	5	7.5	10	12.5
Q(ml/cm)↓				
5	$9 \cdot 10^{-5}$	$4.43 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
8	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$
15	$5.09 \cdot 10^{-5}$	$5.2 \cdot 10^{-5}$	$5.58 \cdot 10^{-5}$	$4.4 \cdot 10^{-5}$

- La variation de U_z en fonction de la hauteur et du débit, est représentée respectivement sur la figure 18 et 19.
- On remarque que la vitesse du déplacement de la hauteur de la zone d'échange est proportionnelle au débit de l'eau, néanmoins elle affiche sa minimale valeur avec le débit médian (8 ml/mn). cela est dû à la réduction maximale de la hauteur de la zone d'échange (H_z) avec ce débit. Selon la figure 18, la zone d'échange se déplace rapidement au niveau des résines à faible hauteur dans la colonne avec un ralentissement bien représenté par des courbures vers le bas au niveau des courbes correspondantes aux différentes hauteurs examinées aux alentours de 8 ml/mn.

Cette illustration nous mène à dire que le débit de 8 ml/mn semble le mieux adapté au processus de défluoruration.

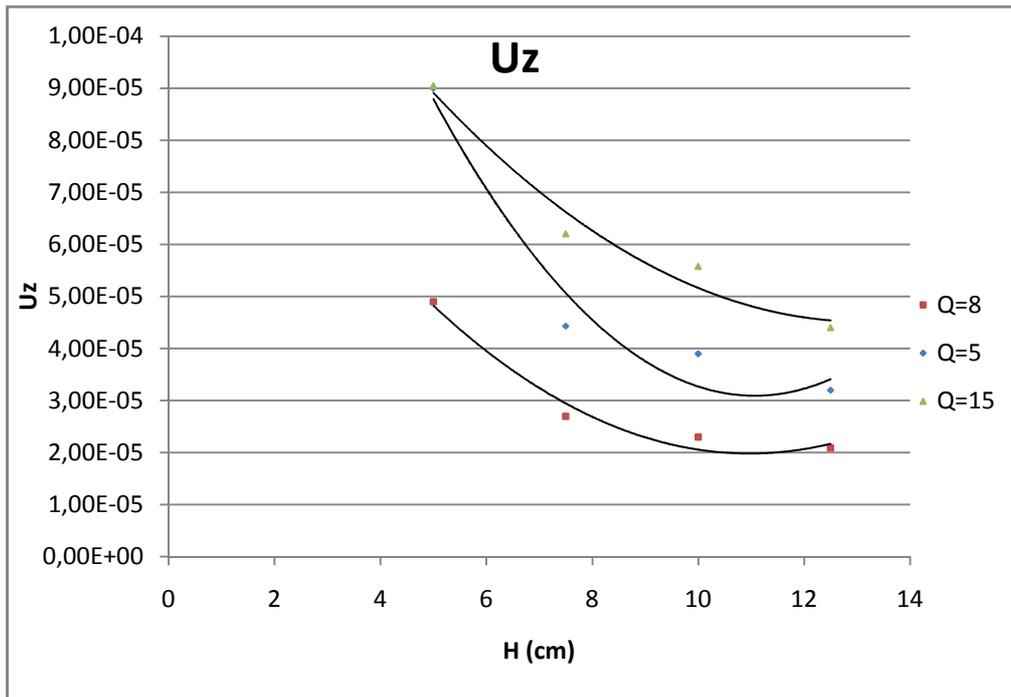


Figure IV-18 : Variation de U_z en fonction de H

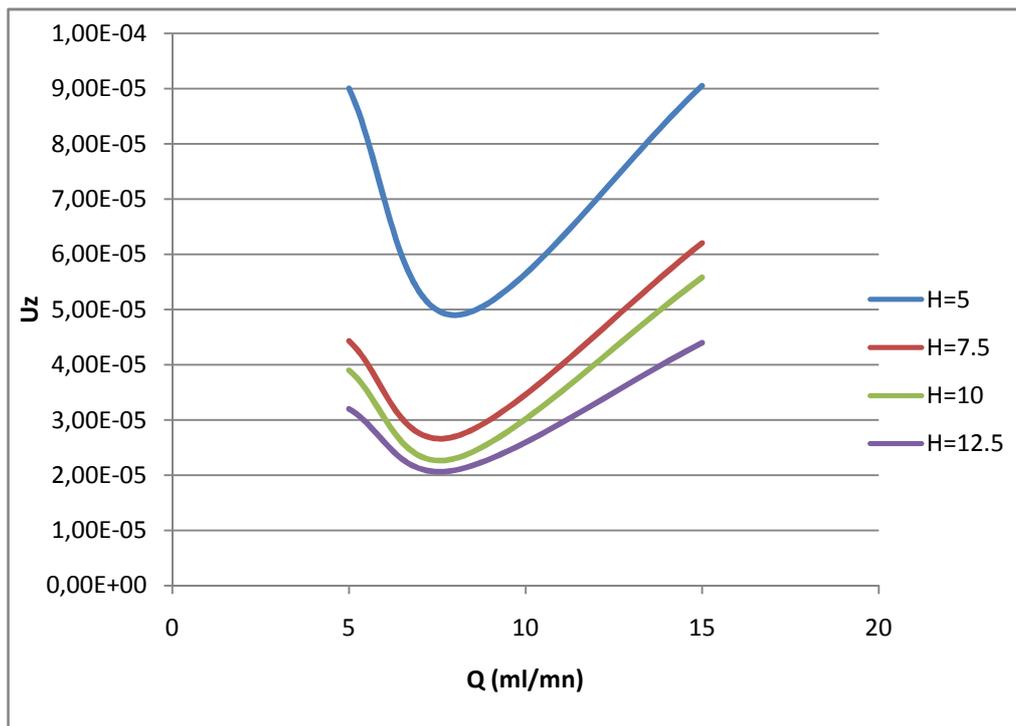


Figure IV-19 : Variation de U_z en fonction de Q

Conclusion générale.

Conclusion

Cette étude met en évidence l'élimination des ions fluorure d'une eau synthétique par des résines échangeuses d'ions IRA-420

Dans la partie expérimentale nous avons essayé de mener avec la plus grande précision possible une analyse sur le mécanisme d'élimination du Fluor par la résine et cela grâce au dispositif que nous avons conçu. L'étude expérimentale a révélé que le rendement de la défluoruration des eaux par résine échangeuse d'ions est fortement liée à deux principaux paramètres. Il s'agit d'une part du débit de l'écoulement d'eau à travers la résine ainsi que la hauteur de cette dernière dans la colonne d'autre part.

La résine utilisée présente un bon rendement du fait que les concentrations de sorties présentent une teneur en fluorure inférieure à la norme. Cependant, les meilleurs résultats de défluoruration ont été obtenus en conditions moyennes lors des différents essais notamment au débit de 8 ml/mn et à 10 jusqu'à 12.5 cm de hauteur de la résine dans la colonne au niveau de laquelle le déplacement de la zone d'échange s'est beaucoup affaiblit dans ces mêmes conditions. Cela permet d'identifier les modalités appropriées pour l'élimination du Fluor des eaux pour d'éventuelles applications.

Dans l'espoir que ces résultats ouvre ainsi la voie à des nouvelles investigations (études de comportement de résine vis-à-vis d'ions fluorures), nous espérons que les résultats trouvés, seront utiles aux travaux ultérieurs envisagés.

Bibliographie

Bibliographie

Bibliographie

T. V. ARDEN, F. de DARDEL, «Opérations chimiques unitaires Echange d'ions», Extrait des cahiers de technique de l'ingénieur J 2860 Paris. Water purification by ion exchange Plenum press New york 1968.

A.AROUA, «Problème de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie», Congrès de l'OMS à Alger, Novembre 1981.

ASSOCIATION FRANÇAISE, «Association Française Pour L'étude Des Eaux-Centre National D'information Et De Documentation Sur L'eau. Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles et continentales», Rapport n°5: le fluor, le chlore, Le brome et l'iode, Paris 1974.

G.V. AUSTERWEL, «échange d'ions et les échangeurs Principe et application Paris 1955.

B. AZOUT, J. ABRAHAM, «Existence et causes des fluoroses humaines dans les régions d'El-Oued», Extrait des Annales de l'I.N.A. d'Alger. Vol 8, no3, Alger 1978.

B.AZOUT, «contribution a la recherche des causes de fluorose d'origine alimentaire dans la région d'el oued», I.N.A 1979.

L. BENBAHMED, «Projet de fin d'étude», Juin 1987.

BIMESTRIEL, «Environnement et pollution », Bultin d'informatique techniques et industrielles, vol. 9, N° 1, 2, 4, 5 1986.

F. BOUSSAID, «Etude de la défluoruration de l'eau albienne de la région de Touggourt», Projet de fin d'étude, Janvier 1983.

S. BLARD, « Les Techniques de Traitement des Eaux Chargées en Arsenic,Fluor et Plomb», Synthèse Technique, Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et Des Forets, Montpellier, Décembre 2005.

DEGREMONT MEMENTO, «technique de l'eau», France 1989.

DEGREMONT 2, «Fascicule», 1986.

R. DESJARDINS, « Le traitement des eaux 2^{ème} édition ». Ecole Polytechnique de Montréal. Canada.1990.

Bibliographie

R. DESJARDINS, «Le traitement des eaux», Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, Canada, 1988.

A. DONALD MC QUARRIE, A. Rock. PETE, «General chemistry. Freeman W.H. and company», New-York, 1984.

ENTROPIE, N° 125, 126 1985.

ENCARTA, «encyclopédie», 2007.

FRONT COMMUN CONTRE LA FLUORURATION DES-VILLES SAINT

H. FRIDIRICH, «Ion exchange», Mc Graw-Hill book Company, Inc New-York, 1962.

H. LOUNICI, L. ADOUR, H.GRIB, D. BELHOCINE, N.MAMERI, «Le fluor dans l'eau potable et la fluorose» 2000.

H. LOUNICI « Nouveaux procédés de défluoruration des eaux potables : l'électrosorption et l'électrocoagulation » .thèse de doctorat ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. **2002**.

LAURENT QUEBEC. «Incidence du cancer et la fluoruration. Eau de Québec», n°4, p206-265, ABS.ENG. Canada 1978.

N. MAMRI, A.R. YEDDOU, H. LOUNICI, D. BELHOCIN, H. GHRIB, AND H. BARIOU, «Defluoridation of septentrional Sahara water or north African by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes». Wat. Res. Vol.32, No.5, pp1604-1612.1998.

A.MAZIGHI, «Défluoruration des eaux par osmose inverse et électrodialyse», Thèse de Magister, Octobre 1997.

H. MONIQUE – TARDAT, «Chimie des eaux», 1^{ère} édition, 1984.

W. NAKIB, «contribution à l'étude d'élimination des métaux lourds par résine échangeuse d'ions » ; projet fin d'étude, Juin 1995.

P.D. OLDHAM et D.J. NEWELL, «Fluoridation of water supplies and cancer», The journal of the Royal Statistical Society, vol 26 n°2. pp125-135, series C, 1977.

M. PONTIE, J.C. SCHROTTER, A. LHASSANI, et C. DIAWANA, «Traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Fluor et environnement», L'actualité chimique. N°301-302, 2006.

Bibliographie

J. RODIER, «Analyse de l'eau», Ed Dunod, 7^{ème} édition, 1984.

T. SADAT, «Defluoruration des eaux de sud algérien par électrodialyse en utilisant un électrolyseur à électrode bipolaire combinée à un décanteur», PFE 1992.

M.A. SAHLI, S. MENKOUCHI, ANNOUAR, M. TAHAIKT, M. MOUNTADAR, A. SOUFIANE, A. ELMIDAOU, «Fluoride removal for underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electrodialysis». Desalination 212: 37-45. 2007.

N. SAHMOUNE, «Contribution à l'étude de la défluoruration du phosphate de Dibel-Onk» Thèse de magister, E.N.P. d'Alger, 1991.

L.SAVIDAN, «Les résines échangeuses d'ions», Dunod Paris 1965.

B. SEBASTIEN « Les Techniques de Traitement des Eaux Chargées en Arsenic, Fluor et Plomb ». Synthèse Technique. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et Des Forêts. Montpellier. 2005.

P. SOUCHAY, «Chimie général, thermodynamique chimique », Editions Masson et Cie, 1964.

M. TAHAIKT, R.EL. HABBANI, A.AIT. HADDOU, «Fluoride removal from groundwater by nanofiltration». Desalination 212:46-53. 2007.

T. K. TJIOOK, «La coopération technique en matière de défluoruration», Centre National pour l'approvisionnement technique en eau et l'assainissement, Rapport du séminaire de l'OMS. Alger 1981.

R. THOMAZEAU, «station d'épuration : eaux potable, eaux usées».précis théorique et technologique. 1981.

H. TSUNODA, MORIOKA ET M.H.YII, «Environmental fluoride problems in china» Fluoride. Vol 21 n^o4. p163-224, October 1988.

TREMILLON, «les séparations par résines échangeuses d'ions», Edition Gauthier Villars-Paris 1965.

R. WEINER, «Equation des eaux résiduaires», Edition EYROLLES Paris 1975.

R. ZIEGELBECKER, «A critica! reriev on the fluorine caries problem». Fluoride vol 3, n^o4, p71-79, avril 1970.

Bibliographie

www.lactualitechimique.org

www.reseau-fluor.fr

www.john-libbey-eurotext.fr

الملخص

إن تواجد الفلور بكميات تفوت المقدار العادي المحدد صحيا في مياه الجنوب الجزائري تهدد صحة السكان, وفي دراستنا هذه نحاول إزالة هذه المادة بطريقة جديدة وهي استعمال المحولات الأيونية أو **les résines** ودراسة خصائصها ومدى فاعليتها في معالجة المياه الصالحة للشرب
كلمات مفتاحيه: الفلور, المحولات الأيونية, معالجة المياه

Résumé

La présence du fluor dans les eaux du Sud Algérien à des concentrations dépassant les normes de santé présente un danger sur la santé des individus.

Dans notre étude nous allons étudier une nouvelle méthode pour l'élimination du fluor qui est l'utilisation des résines échangeuses d'ions, voir leurs caractéristiques et leur efficacité dans le traitement des eaux.

Mots clés : fluor, les résines, traitement des eaux

Abstract

Algerian south waters contain fluor with concentrations higher than health's norms. This fluor is dangerous for human health.

In this study we'll use a new method for the elimination of the fluor with using of ions exchanging resins, we'll study their characteristics and their efficiency in the water treatment.

Keywords : fluor, resins, water treatment.