

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



**Département Génie de l'Environnement
Laboratoire Bioengineering et Génie Des Procédés
(BIOGEP)**



**Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement**

Thème

**Etude comparative de différents adsorbants dans
l'élimination des ions fluorures des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques.**

Proposé et dirigé par :

**Dr O. KITOUS
Dr F. DJOUADI BELKADA**

Etudié par :

**ATIK HAMOUD Ahlam
BOUKORTT Nour El Imene**

Présenté et soutenu publiquement le 30/08/2020

Composition du Jury :

**Mr N. MAMERI
Mr M. DROUCHE
Mme O. KITOUS
Mme F. DJOUADI BELKADA**

**Professeur, ENP
Professeur, ENP
MCA, ENP
M.R /CRTSE**

**Président de jury
Examineur
Promotrice
Co-promotrice**

ENP 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire Bioengineering et Génie Des Procédés (BIOGEP)

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Thème

**Etude comparative de différents adsorbants dans
l'élimination des ions fluorures des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques.**

Proposé et dirigé par :

**Dr O. KITOUS
Dr F. DJOUADI BELKADA**

Etudié par :

**ATIK HAMOUD Ahlam
BOUKORTT Nour El Imene**

Présenté et soutenu publiquement le 30/08/2020

Composition du Jury :

**Mr N. MAMERI
Mr M. DROUCHE
Mme O. KITOUS
Mme F. DJOUADI BELKADA**

**Professeur, ENP
Professeur, ENP
MCA, ENP
M.R /CRTSE**

**Président de jury
Examineur
Promotrice
Co-promotrice**

ENP 2020

ملخص:

الحصول على الطاقة هو أحد التحديات الرئيسية لجميع المجتمعات. لهذا، يرى الكثير أن الطاقات المتجددة ولا سيما الطاقة الكهروضوئية تلعب دورًا راسخًا في المستقبل. ألا وإن المخلفات البيئية والطاقة المستعملة لتصنيع ألواح السليكون ليست معدومة. بالفعل، فقد ولدت هذه الصناعة النفايات السائلة المحملة بالنترات والفليور، وهي ضارة للإنسان والبيئة. ومن هنا نستنتج الحاجة لعلاج هذه الإصدارات.

يمثل هذا العمل دراسة مقارنة لأداء الممتزات المختلفة، وهي الألومينا المنشطة والكربون المنشط، في القضاء على الفلوريدات الموجودة في التصريفات من الصناعات الكهروضوئية. تم استخدام إصدارات اصطناعية مشابهة لتلك لرصد وتحسين العوامل التي تؤثر على الامتزاز، بما في ذلك التركيز الأولي لنسبة الملوثات بكمية الممتزات وتأثير الأس الهيدروجيني.

الكلمات الدالة: الامتزاز، الفلوريد، الكربون المنشط، الألومينا المنشطة، الصناعة الكهروضوئية.

Abstract:

One of the major challenges of all societies is access to energy. In this context, many see renewable energies and in particular photovoltaic energy playing a preponderant role in the future. However, the environmental and energy impact of manufacturing silicon panels is significant. Indeed, it generates effluents, loaded with mainly nitrates and fluorides, harmful to humans and the environment. Hence the need to deal with these releases is necessary

This work represents a comparative study of the performances of different adsorbents, namely activated alumina, activated carbon, and bentonite in the elimination of fluorides found in discharges from the photovoltaic industries. Synthetic releases were used to observe and optimize the factors influencing adsorption, including the initial concentration of pollutant, amount of adsorbent and the pH using two adsorbent, for the third adsorbent, the elimination has been observed using the bentonite at raw state and activated one.

Key words: adsorption, fluorides, activated carbon, activated alumina, photovoltaic industry.

Résumé :

L'un des enjeux majeurs de toutes sociétés est l'accès à l'énergie. Dans ce contexte, beaucoup voient les énergies renouvelables et notamment l'énergie photovoltaïque jouer un rôle prépondérant dans le futur. Toutefois, l'impact environnemental et énergétique de la fabrication des panneaux de silicium n'est pas nul. En effet, elle génère des effluents, chargés principalement en nitrates et fluorures, nuisibles à l'homme et l'environnement. D'où la nécessité de traiter ces rejets.

Ce travail représente une étude comparative des performances de différents adsorbants, à savoir l'alumine activée, le charbon actif, et la bentonite dans l'élimination des fluorures retrouvées dans les rejets des industries photovoltaïques. Des rejets synthétiques analogues à ces derniers ont été utilisés pour observer et optimiser les facteurs influençant l'adsorption dont le rapport concentration initiale de polluant par la quantité d'adsorbant et le pH ; pour le troisième adsorbant l'élimination a été observée dans le cas de son utilisation à l'état brut et à l'état activée.

Mots clés : adsorption, fluorures, charbon actif, alumine activée, industrie photovoltaïque.

Dédicaces

« اللهم لك الحمد كله وإليك يرجع الأمر كله »

A nos parents.

A nos familles.

A toute personne ayant aidé dans ce travail.

A toute personne que nous aimons et qui nous aime.

Ahlam et Nour.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire Bioengineering et du Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), en collaboration avec le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

*Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à Madame **Dr O.Kitous** et Madame **Dr F.Djouadi-Belkada** de nous avoir encadrées dans le but de mener à bien ce travail par leurs compétences et leur savoir-faire, pour les connaissances et les conseils qu'elles nous ont accordés, leurs soutiens continus, leur patience, leur motivation et de toute la confiance qu'elles nous ont accordée.*

*Nous remercions également Madame **BOUCHELAGHEM Ouahiba** Ingénieur de l'équipe CCPM3/CRTSE, pour son soutien tout au long de notre travail au sein du CRTSE.*

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu accorder à notre travail.

Merci à tout le personnel du département de Génie de l'environnement et tous les enseignants ayant contribué à notre formation.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	13
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	15
CHAPITRE I: L'industrie Photovoltaïque.....	16
1 Généralités sur les systèmes photovoltaïques	17
2 Développement du photovoltaïque en Algérie	17
3 Principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque	18
4 Fabrication des cellules photovoltaïques	18
4.1. Extraction et purification du silicium	18
4.2. Cristallisation du silicium	18
4.3. Obtention des wafers photovoltaïques	19
4.4. Dopage du silicium	19
4.5. Décapage	19
4.6. Texturation	19
4.7. Métallisation	19
5 Rejets des industries photovoltaïques	19
CHAPITRE II: Le Fluor	22
1. Généralités	23
2. Propriétés des fluorures	23
3. Origines de la pollution par les fluorures	24
3.1. Origine naturelle	24
3.2. Origine anthropique	24
4. Mécanismes de pollution par les fluorures	24
5. Problématiques liées à la pollution par les fluorures	25
5.1. Fluorures et santé humaine	25
6. Fluorures et environnement	26
7. Fluorures en Algérie	26
8. Les rejets industriels fluorés	26
9. Normes et recommandations	27
10. Analyse des fluorures	27
10.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective)	27

10.2.	Chromatographie ionique avec détection conductimétrique	28
11.	Elimination des fluorures	28
11.1.	Procédés classiques	28
11.2.	Procédés membranaires	30
11.3.	Procédés électrochimiques	30
	CHAPITRE III: L'Adsorption	32
1.	Historique	33
2.	Généralités	33
3.	Principe	33
4.	Types d'adsorption	34
4.1.	Forces physiques (forces de Van Der Waals)	34
4.2.	Forces chimiques	34
5.	Mécanismes	35
6.	Facteurs influençant l'adsorption	35
6.1.	La température	35
6.2.	La concentration	35
6.3.	L'adsorption multi composée	35
6.4.	La charge de l'adsorbant.....	35
7.	Cinétique d'adsorption	36
7.1.	Cinétique du pseudo-premier ordre	36
7.1.	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre	37
7.2.	Modèle de la diffusion intra particulaire	37
7.3.	Modèle de la diffusion homogène de surface	37
8.	Isothermes d'adsorption	37
8.1.	Classification des isothermes d'adsorption	38
8.2.	Modélisation des isothermes	38
8.2.1.	Le modèle de Langmuir	38
8.2.2.	Modèle de Freundlich	39
9.	Les matériaux adsorbants	40
9.1.	Caractérisation	40
9.2.	Propriétés physiques	40
9.3.	Propriétés chimiques.....	40
9.4.	Sélection	40
9.5.	Propriétés de l'adsorbat.....	40
9.6.	Types d'adsorbants	41

9.6.1.	Adsorbants carbonés :.....	41
9.6.2.	Les charbons actifs	41
9.6.3.	Les zéolithes	42
9.6.4.	Les alumines activées	42
9.6.5.	Les gels de silice.....	42
9.6.6.	Les argiles activées	42
	PARTIE EXPERIMENTALE	43
	CHAPITRE IV: Matériels et Méthodes	44
1.	Produits utilisés :.....	45
1.1.	Charbon Actif en Grains :.....	45
1.2.	Alumine Activée :.....	45
1.3.	Bentonite de charge :	46
1.4.	Réactifs utilisés :.....	46
2.	Dispositif expérimental :.....	47
3.	Protocole opératoire :	47
3.1.	Isotherme d'adsorption :.....	47
3.2.	Influence du rapport de la masse en ions fluorures par la masse d'adsorbant :	48
3.3.	Influence du pH :	48
4.	Méthode d'analyse :	48
5.	Détermination de la courbe d'étalonnage :	48
	CHAPITRE V : Résultats et Discussions	49
1.	Isothermes d'adsorption :.....	50
2.	Modélisation des isothermes d'adsorption :.....	51
2.1.	Modèle de Langmuir :	51
2.2.	Modèle de Freundlich :.....	52
3.	Influence et optimisation des paramètres opératoires :.....	53
3.1.	CAG :.....	53
3.1.1.	Influence du rapport adsorbat-adsorbant :.....	53
3.1.2.	Influence du pH :.....	54
3.2.	Alumine Activée :	55
3.2.1.	Influence du pH :.....	55
3.2.2.	Influence du rapport adsorbat-adsorbant :.....	56
4.	Essai d'adsorption sur la bentonite :	59
5.	Etude comparative entre différents adsorbants	60
	CONCLUSION GENERALE	62

LISTE DES REFERENCES	64
LES ANNEXES	70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1: Principaux pays producteurs d'électricité d'origine photovoltaïque en 2016 en TéraWattheure	17
Tableau I. 2: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin	20
Tableau I. 3: Flux opérationnel d'une usine de cellules PV	21
Tableau III. 1: Différences entre une adsorption chimique et une adsorption physique	34
Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques du charbon actif en grains	45
Tableau IV. 2: Propriétés physico-chimiques de l'Alumine Activée.	45
Tableau IV. 3: Les principales caractéristiques de la bentonite de charge.....	46
Tableau IV. 4: Formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés	46
Tableau V. 1: Paramètres de Langmuir	52
Tableau V. 2: Paramètres de Freundlich	53

LISTE DES FIGURES

Figure IV. 1: Dispositif utilisé pour l'adsorption.....	47
Figure V. 1: Isotherme d'adsorption des fluorures sur l'Alumine Activée	50
Figure V. 2: Isotherme d'adsorption des fluorures sur le CAG.....	50
Figure V. 3: Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur Alumine Activée	51
Figure V. 4: Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur CAG	51
Figure V. 5: Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur Alumine Activée.....	52
Figure V. 6: Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur CAG.....	52
Figure V. 7: Influence du rapport adsorbant-adsorbé sur l'élimination des fluorures ($C_0=60$ mg/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=7.57 \pm 0.6$).....	53
Figure V. 8: Capacité d'adsorption des fluorures sur CAG.....	54
Figure V. 9: Influence du pH sur l'adsorption des fluorures sur CAG ($C_0=60$ mg/L ; $m_{CAG}=30$ g ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $R=1$ mg/g).....	55
Figure V. 10: Influence du pH sur l'adsorption des fluorures sur AA ($C_0=30$ mg/L ; $m_{AA}=30$ g ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $R=0.5$ mg/g)	56
Figure V. 11: Influence du rapport adsorbant-adsorbé sur l'élimination des fluorures ($C_0=60$ mg/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=11.83 \pm 0.3$).....	57
Figure V. 12: Capacité d'adsorption des fluorures sur l'Alumine Activée	57
Figure V. 13: Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur CAG en fonction du pH à $t=40$ min.....	58
Figure V. 14: Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur AA en fonction du rapport adsorbant-adsorbé à $t=40$ min.....	58
Figure V. 15: Cinétique d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge activée et non activée ($C_0=30$ mg/L ; $C_{bentonite}=30$ g/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6,5 \pm 0.5$).....	59
Figure V. 16: Capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge activée et non activée ($C_0=30$ mg/L ; $C_{bentonite}=30$ g/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6,5 \pm 0.5$).....	60
Figure V. 17: Rendements du CAG et AA à $t=40$ min optimisés	60
Figure V. 18: Rendements de la BNA et BA à $t=40$ min non optimisés	60

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Symbole	Signification
TWh	Térawattheure
SiO₂	Silice
PV	Photovoltaïque
HF	Acide fluorhydrique
CH₃COOH	Acide acétique
HNO₃	Acide nitrique
NaOH	Soude
KOH	Potasse
IPA	Alcool isopropylique
Ph	Potentiel d'Hydrogène
EHC	Environmental Health Criteria
Na₃AlF₆	Cryolite synthétique
AlF₃	Fluorure d'aluminium
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
TISAB	Total Ionic Strength Adjuster Buffer
Na₂CO₃	Carbonate de sodium
Ca(OH)₂	Chaux

CaCl₂	Chlorure de calcium
CaSO₄	Sulfate de calcium
CaF	Fluorure de calcium
Al₂(SO₄)₃	Sulfate d'alumine
BET	Brunauer, Emmet et Teller
K₁	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min ⁻¹)
Q_t	La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
Q_e	La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
K₂	La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)
K_{int}	La constante de la diffusion intraparticule
C₀	Concentration initiale
C_e	Concentration à l'équilibre
M	Masse d'adsorbant (g)
X	La quantité d'adsorbat [g ou ml ou mole]
B	Constante d'adsorption de Langmuir (L/mg)
K_f, n	Constantes caractéristiques de l'adsorption décrites par le modèle de Freundlich
PAN	Polyacrilonitrile
CAG	Charbon Actif en Grains
AA	Alumine Activée

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Introduction générale :

Les énergies fossiles sont destinées à s'amoinrir, voire à disparaître à moyen terme. Les énergies renouvelables paraissent donc être les meilleurs candidats pour substituer les sources d'énergies usuelles. L'énergie solaire photovoltaïque se présente comme l'énergie renouvelable par excellence.

En effet, l'industrie du solaire photovoltaïque n'en est pas à ses débuts. Depuis plusieurs décennies déjà, le développement des panneaux photovoltaïques a permis d'obtenir des installations extrêmement efficaces. Leur succès actuel contribue à réduire les coûts et à rendre cette énergie très abordable. Aujourd'hui, les installations photovoltaïques installées sur les toits des bureaux ou des habitations sont si perfectionnées qu'elles permettent aux entreprises et aux ménages de se fournir presque exclusivement avec l'énergie produite. L'autoconsommation est une réalité.

Toutefois, l'industrie connaît des inconvénients dont l'impact environnemental dû à la fabrication des panneaux solaires. La chaîne de production connaît l'utilisation de grandes quantités d'eau ultra-pure et divers produits chimiques générant ainsi des rejets d'eaux considérablement contaminées, ainsi que des eaux de rinçage des plaquettes de silicium polluées par les fluorures et les nitrates qui sont néfastes pour l'homme et son environnement. Le traitement de ces rejets représente une opportunité pour la récupération des eaux ultra pures usées.

Plusieurs techniques d'élimination des fluorures sont utilisées dont l'adsorption qui semble être une méthode plus attrayante en termes de coût, simplicité de conception et d'opération.

Ce mémoire a pour objectif la comparaison et l'amélioration de l'efficacité de différents adsorbants pour l'élimination des ions fluorures présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédé d'adsorption.

Le développement de ce travail est le suivant :

Une revue bibliographique renfermant trois chapitres :

- Chapitre I : portant sur des généralités sur les industries photovoltaïques, la fabrication des cellules photovoltaïques et les rejets générés par cette industrie.
- Chapitre II : regroupant des généralités sur les fluorures, les mécanismes de pollution par les fluorures, son origine, ses impacts sur la santé humaine et l'environnement, leurs méthodes d'analyses ainsi que les différentes méthodes d'élimination.
- Chapitre III : traitant la technique d'adsorption, un bref historique sur cette dernière, ses différents types, les isothermes et les cinétiques d'adsorption ainsi que leur modélisation, ses domaines d'applications, ainsi que les différents types d'adsorbants existants.

Une partie expérimentale composée de deux chapitres :

- Matériel et méthodes : décrivant le matériel utilisé, le protocole opératoire et les différentes méthodes d'analyses.
- Résultats et discussion : présente les résultats obtenus accompagnés des interprétations et discussions.

En conclusion, un bilan général accompagné de quelques perspectives futures sera donné.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

***CHAPITRE I: L'industrie
Photovoltaïque***

1 Généralités sur les systèmes photovoltaïques :

Avec la hausse des demandes en énergies, les énergies renouvelables représentent la meilleure source d'énergie alternative pour substituer les énergies fossiles aux incontestables nuisances vis-à-vis de l'environnement. L'énergie solaire photovoltaïque connaît une source inépuisable et abondante qui est le soleil. Elle provient de la transformation d'une partie du rayonnement solaire au moyen d'une cellule photovoltaïque.

En effet, le marché de production d'électricité d'origine photovoltaïque a évolué de façon remarquable : l'efficacité des cellules photovoltaïques a augmenté significativement et les prix sont beaucoup plus bas, depuis la première application de ces modules jusqu'aux installations les plus récentes.

Tableau I. 1: Principaux pays producteurs d'électricité d'origine photovoltaïque en 2016 en TéraWattheure (International Energy Agency)

Pays	Quantité d'électricité produite (TWh)	Pourcentage de production mondiale (%)
Chine	75.25	22.94%
Japon	50.95	15.53%
Etats-Unis	46.63	14.21%
Allemagne	38.1	11.61%
Italie	22.1	6.74%
Inde	14.13	4.31%
Royaume-Uni	10.42	3.18%
France	8.16	2.49%
Espagne	8.07	2.46%
Australie	6.2	1.89%

La production du reste des pays du monde est estimée à 48,02 TWh, ce qui représente un pourcentage de 14,64 % de production mondiale.

Bien que ces panneaux, une fois installés, produisent une énergie verte sans effets sur l'environnement, leur phase de fabrication génère une énorme pollution et représente une problématique à l'environnement.

La production des cellules photovoltaïques nécessite énormément de substances chimiques, organiques et inorganiques, potentiellement toxiques et de grandes quantités d'eau ultra pure, générant ainsi différentes eaux polluées (N. Drouiche et al., 2006).

2 Développement du photovoltaïque en Algérie :

Disposant d'une situation privilégiée, l'Algérie a mis en place un programme sur une durée de 15 années, optant pour la préservation des ressources naturelles fossiles et cela en développant le domaine des énergies renouvelables. Etant le pays avec le plus grand gisement solaire du

bassin méditerranéen, la filière du photovoltaïque représente 62% de la capacité totale visée par le programme (**Ministère de l'Énergie, 2016**).

La durée moyenne d'ensoleillement du territoire Algérien dépasse les 2000 heures annuelles, pour atteindre près de 3500 heures d'ensoleillement dans le désert du Sahara. Le total d'énergie reçue est estimé à 169400 TWh/an, soit 5000 fois la consommation d'électricité annuelle du pays, ce qui justifie la stratégie énergétique du pays basée sur l'accélération du développement de l'énergie solaire surtout en région saharienne (**Bellel N et al. 2012**).

3 Principe de fonctionnement d'un système photovoltaïque :

Les systèmes photovoltaïques permettent de transformer un rayonnement solaire en énergie électrique. Les rayonnements sont captés par des cellules photovoltaïques. Sous l'influence de l'énergie apportée par les photons, ces matériaux photosensibles libèrent leurs électrons et créent un courant à leur surface, c'est l'effet photovoltaïque.

Ces cellules sont principalement constituées d'un semi-conducteur (généralement le silicium) et recouvert d'une simple couche métallique. Actuellement, il existe deux technologies de cellules photovoltaïques :

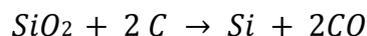
- Les cellules dites cristallines (poly et mono) : avec un rendement de 12 à 16 %
- Les cellules dites couches minces.

4 Fabrication des cellules photovoltaïques :

Etant donné que le fonctionnement d'un capteur photovoltaïque ne génère pas de nuisance particulière, les impacts environnementaux se situent nécessairement en amont de la chaîne, au moment de la fabrication, et en fin de vie lors du démontage. Il est donc utile de connaître les techniques de fabrication afin de bien identifier d'où proviennent et comment sont utilisés les différents flux de matières et d'énergie mis en jeu. Cette partie déroule les étapes de fabrication d'un processus standard, c'est-à-dire le plus établi, chaque industriel développant bien entendu ses propres variantes.

4.1. Extraction et purification du silicium :

Le silicium est un élément chimique de symbole Si. Il n'existe pas à l'état pur dans la nature. Le silicium (Si) est donc extrait de la silice (SiO₂) contenue dans le quartz ou dans le sable grâce à la réaction chimique simplifiée suivante :



Cette réaction se réalise dans un four à arc car elle nécessite de faire fondre la silice. La température du four peut atteindre 3 000 °C. Après cette opération, le silicium est obtenu sous forme liquide. Sa pureté est de 98 %. Il faut le purifier encore de plusieurs ordres de grandeur par voie chimique ou métallurgique, afin d'obtenir un matériau adéquat pour les applications photovoltaïques (**Berouidjel Z, 2011**).

4.2. Cristallisation du silicium :

Dans cette étape trois procédés sont possible : le procédé Czochralski qui produit du silicium monocristallin, le procédé de solidification directionnelle produisant du silicium multicristallin et les techniques de tirage de ruban donne du silicium multicristallin en ruban. Le produit issu de cette étape est un lingot de silicium à l'état solide (**Claverie A, 2007**).

4.3. Obtention des wafers photovoltaïques :

Une fois la cristallisation terminée, les lingots obtenus doivent être usinés et découpés en plaquettes. Les lingots sont dans un premier temps mis en forme. Les extrémités sont supprimées car inutilisables pour une application PV puis les lingots sont découpés en brique aux dimensions correspondantes à celles des plaquettes souhaitées. Pour une application PV, la section des lingots est carrée de dimensions $12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$ ou $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$. Les briques sont ensuite découpées par une scie à fil dans le sens de la largeur pour obtenir des fines plaques qui sont appelées « wafers » (**Frederic Jay, 2016**).

A ce stade, les plaquettes de silicium sont prêtes à être utilisées pour la fabrication de cellules solaires.

4.4. Dopage du silicium :

Les wafers de silicium obtenus sont introduits dans un réacteur de croissance dans lequel va se dérouler l'étape de dopage afin de réaliser la jonction P-N et augmenter la conductivité de semi-conducteur, cela consiste à introduire de façon contrôlée des impuretés spécifiques dans un cristal intrinsèque pour modifier ces propriétés électriques. Le semi-conducteur dopé est alors appelé "semi-conducteur extrinsèque" (**Duveau J et al, 2017**).

Il existe deux types de dopage : le type N (Négatif) et le type P (Positif) : le dopage de type N consiste à ajouter un atome de phosphore au sein de la structure cristalline du silicium et le dopage de type P consiste à ajouter un atome de bore au sein de la structure cristalline du silicium.

4.5. Décapage :

Les plaques dopées sont décapées dans un bain chimique afin d'éliminer les défauts superficiels créés par le sciage. Les bains souvent utilisés sont des bains acides à base d'acide fluorhydrique HF, d'acide acétique CH_3COOH et d'acide nitrique HNO_3 (**Cécile M, 2009**).

4.6. Texturation :

La texturation de la surface en petites pyramides ou entonnoirs permet d'améliorer la collecte des photons dans toutes les directions en réduisant la réflexion, s'effectue par gravure sélective et par un bain alcalin de soude NaOH ou de potasse KOH avec des additifs organiques du type alcool isopropylique IPA. (**Cécile M, 2009**).

4.7. Métallisation :

Les contacts électriques sont des métaux déposés en face avant (électrode -) et en face arrière (électrode +). La sérigraphie d'argent en face avant et d'aluminium en face arrière par frittage de pâtes métalliques.

Les cellules photovoltaïques ainsi finies sont assemblées entre elles (en série et/ou en parallèle) et encapsulées pour devenir un module solaire photovoltaïque pouvant fonctionner pendant plus de 20 ans. (**Hasni C, 2014**).

5 Rejets des industries photovoltaïques :

L'industrie photovoltaïque utilise un grand nombre de procédés complexes et sensibles pour la fabrication des cellules PV. Lors de ce processus plus de 200 composés organiques et inorganiques de grande pureté sont employés. D'ailleurs, une grande quantité d'eau ultra pure

Chapitre I : L'Industrie Photovoltaïque

est consommée dans diverses étapes de lavage et de nettoyage des plaquettes de silicium (Kern W, 1993).

Le tableau ci-dessus reprend les principaux composés chimiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques

Tableau I. 2: Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin (Lenke it B et al., 2006)

	Composés	Dangers	Protection des personnes	Polluants de l'air	Polluants de l'eau	Traitement des rejets
Etape 1. Raffinage du silicium						
silice	SiO ₂	irritant	masque	poussières fines		filtres
acide chlorhydrique	HCl	toxique	extraction, équipements personnels	SiH ₄ ,	HCl	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
hydrogène	H ₂	explosif		SiHCl ₃ ,		
trichlorosilane	SiHCl ₃	toxique		SiH ₂ Cl ₂ ,		
Etape 2. Mise en forme des plaques						
slurry	PEG, SiC	--	--	--	PEG, SiC,	Sté spécialisée
Etape 3. Fabrication des cellules						
acide fluorhydrique	HF	toxique	extraction, équipements personnels de protection	HF	HF	lavage des gaz, neutralisation des effluents liquides
acide acétique	CH ₃ COOH	corrosif		H ⁺	CH ₃ COOH	
acide nitrique	HNO ₃	corrosif		NO _x	HNO ₃	
soude	NaOH	corrosif		NaOH	NaOH	
alcool isopropylique	IPA	irritant		COV	--	
trichlorure de phosphore	POCl ₃	toxique		HCl	--	
tétrafluorure de méthane	CF ₄	effet de serre		HF, SiF ₄ ,	--	
				COF ₂ , CO,		
				F ₂		
silane	SiH ₄	pyrophorique		SiO ₂	--	
ammoniac	NH ₃	toxique	NH ₃	--		
fibres de verre	Pb	toxique	Pb	--		
aluminium	Al		Al	--		
argent	Ag		Ag	--		
liant des pâtes métalliques	Solvants org.	irritant	COV	--	condensation et combustion	

Chapitre I : L'Industrie Photovoltaïque

Le tableau suivant représente les flux d'une usine de fabrication de cellules :

Tableau I. 3: Flux opérationnel d'une usine de cellules PV (Drouiche N et al. 2013)

Type de rejets	Flux
HF-C	217.41 L/h
HF (49%)	63.31L/h
HCl (37%)	4.21 L/h
HNO ₃ (65%)	78.3 L/h
HF-D	6.275 L/h
CAW	2.531 L/h
IWW	508 L/h
PreWaCleaner Si 021	1.5 L/h
CW-D	2.084 L/h
Si	2.90 g/L
SiC	0.26 g/L
PEG (Glycol polyéthylène)	3.67 g/L
CH ₃ COOH	1.79 g/L
InWaClean Si 011	20.0 L/h
CT-BW	480 L/h
SiO ₂	2.9 g/L

HF: hydrofluoric acid; HNO₃: nitric acid; HCl: hydrochloric acid; NaOCl: sodium hypochlorite; Si: silicon; SiC: silicon carbide; PEG: polyethylene glycol; HF-D: HF diluted; HF-C: HF concentrated; AWC: acid wastewater concentrated; CAW: caustic wastewater; CW-D: caustic wastewater diluted; IWW: industrial wastewater.

L'exposition à ces produits concerne principalement les travailleurs, et leur utilisation requiert le respect des normes de sécurité : ventilation et extraction des vapeurs toxiques ou explosives, gants, lunettes et masques de protection respiratoire, détection de fuites, systèmes détection et d'extinction incendie ... etc.

Vu ces données, les eaux usées provenant de la fabrication de cellules PV contiennent principalement des fluorures et des nitrates. D'importantes quantités d'eau pure se retrouvent contaminées dû à l'opération de rinçage des wafers. En conséquent, il est nécessaire de traiter ces eaux. Dans ce présent travail, nous allons nous intéresser à l'élimination des fluorures des eaux de rinçage moyennant l'adsorption.

CHAPITRE II: Le Fluor

1. Généralités :

A la tête du groupe des halogènes, le fluor est un élément chimique de 9 protons et d'une masse moléculaire de 19 grammes. Aux conditions normales de température et de pression, le fluor se présente sous forme d'un gaz diatomique, d'une couleur jaune verdâtre claire. Considéré comme le 13^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre, il est aussi l'atome le plus réactif et le plus électronégatif des éléments chimiques. En effet, il réagit avec tous les éléments à l'exception des gaz inertes (hélium, néon, ...) c'est pour cela qu'il ne fut isolé que tardivement.

Tableau II 1: Propriétés du fluor (David R.Lide, 2009)

Symbole	F
Série	Halogène
Configuration électronique	[He] 2s ² 2p ⁵
Numéro atomique	9
Masse molaire	18.998 u
Point de fusion	-219.67 °C
Point d'ébullition	-188.12 °C
Électrons par niveau d'énergie	2.7
Isotope le plus stable	¹⁹ F
Densité (0°C, pression ambiante)	1,7.10 ⁻³
Électronégativité (Pauling)	3.98
Potentiel standard	-2.87 V

La réactivité du fluor fait que ce dernier est présent dans la nature sous forme de fluorures liées à d'autres éléments donnant des composés inorganiques (fluorure de calcium, fluorure de lithium, fluorure de potassium, fluorure de sodium, trifluorure de bore, ...) et organiques (Barbier et al. 2010).

2. Propriétés des fluorures :

Portant une charge négative, un ion fluorure est décrit par un atome de fluor engageant son électron pour avoir une couche saturée. Le fluorure forme un composé binaire avec un autre élément ou radical. Le fluorure se lie avec un autre élément ou radical pour compter 10 électrons dans son nuage électronique. C'est aussi le plus petit anion, sa capacité de fixation et de recombinaison à diverses molécules est très élevée d'où sa toxicité.

Chapitre II : Le Fluor

L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour former l'acide fluorhydrique, cette réaction est fortement exothermique. En milieu acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF_2^- .

3. Origines de la pollution par les fluorures :

La pollution due aux fluorures compte plusieurs origines. Cette présence engendre des impacts sur l'homme et son environnement. Le taux de nuisance dépend des concentrations qui, à leur tour, dépendent de plusieurs paramètres dont les conditions du milieu et la nature des activités industrielles.

3.1. Origine naturelle :

Le fluorure est un élément trace naturel qui existe dans la nature à des concentrations faibles. L'ion est présent dans la plupart des milieux géologiques, mais notamment dans les roches ignées et de grès (**Gestion des ressources hydriques Manitoba et Santé Manitoba, 2011**). Une fois au contact des éléments climatiques, il se retrouve libéré dans l'environnement. Il peut également provenir des activités volcaniques et des aérosols des eaux marines augmentant les teneurs en fluorures dans les précipitations (**EHC 227, 2002**).

3.2. Origine anthropique :

La source principale étant les activités industrielles, les fluorures se retrouvent dans les rejets liquides de certaines industries. Ils peuvent être introduits dans l'environnement à travers la fabrication de l'aluminium, de l'acier, de l'émail, du verre, de la brique, du carrelage, de la poterie, du ciment et des engrais phosphatés, et au moyen des fonderies ainsi que du soudage et du brasage des métaux (**Gestion des ressources hydriques Manitoba et Santé Manitoba, 2011**).

Toutefois, l'utilisation des engrais phosphatés contenant des fluorures peut contribuer à augmenter la teneur de cet élément dans les sols et dans les eaux souterraines. Le fluorure d'hydrogène peut être relâché dans l'air lors des processus de combustions dans l'industrie.

4. Mécanismes de pollution par les fluorures :

Les fluorures dans l'atmosphère peuvent être sous forme gazeuse ou particulaire. Les fluorures atmosphériques peuvent être transportés sur de grandes distances en raison du vent ou des turbulences atmosphériques ou peuvent être éliminés de l'atmosphère par dépôt humide et sec ou par hydrolyse.

Le transport et la transformation du fluorure dans l'eau sont influencés par le pH, la dureté de l'eau et la présence de matériaux échangeurs d'ions tels que les argiles. Le fluorure est généralement transporté à travers le cycle de l'eau complexé avec de l'aluminium.

Le transport et la transformation du fluorure dans le sol sont influencés par le pH et la formation de complexes à prédominance d'aluminium et de calcium. L'adsorption sur la phase solide du sol est plus forte à des valeurs de pH légèrement acides (5,5–6,5). Le fluorure n'est pas facilement lessivé des sols.

L'absorption de fluorure par le biote est déterminée par la voie d'exposition, la biodisponibilité du fluorure et la cinétique d'absorption. Les fluorures solubles sont bioaccumulés par certains biotes aquatiques et terrestres. Cependant, aucune information n'a été identifiée concernant la

Chapitre II : Le Fluor

bioamplification du fluorure dans les chaînes alimentaires aquatiques ou terrestres (EHC 227, 2002).

Les plantes terrestres peuvent accumuler des fluorures à la suite de dépôts dans l'air et d'absorption du sol.

5. Problématiques liées à la pollution par les fluorures :

Le fluor est un élément chimique omniprésent dans notre environnement. La présence de fluor dans le sol et les eaux de surface et souterraines pose un risque directe ou indirecte pour la santé humaine et l'environnement. Il est également retrouvé dans la nourriture et en grandes quantités dans les poissons. Les feuilles de thé sont particulièrement riches en fluorure ; la quantité de fluorure dans le thé infusé dépend de la concentration de fluorure soluble dans les feuilles de thé, du niveau de fluorure dans l'eau utilisée dans sa préparation et de la durée de la période d'infusion (EHC 227, 2002).

5.1. Fluorures et santé humaine :

En petites quantités, on retrouve des fluorures dans le sel et le dentifrice pour éviter les caries. Le fluor joue un rôle important dans le maintien de la solidité des os. Cependant, s'il est consommé en grandes quantités, il peut causer des caries, ainsi que de l'ostéoporose. . L'élément peut également endommager les reins, les muscles et les nerfs. Le difluor gazeux provoque, à faible concentration, des irritations au niveau des yeux et du nez ; il est mortel à haute dose (EHC 227, 2002).

Tableau II 2: Les risques en fonction de la quantité de fluorures consommée (Nutrition Reviews, 1975)

Quantité consommée	Situation conséquente
< 1 mg/jour	Protection de la carie dentaire
2 mg/jour	Risque de fluorose dentaire
10 à 40 mg/jour	Fluorose du squelette
20 à 80 mg/jour	Fluorose ankylosante
100 mg/jour	Retard de croissance
125 mg/jour	Altération rénale
200 à 500 mg/jour	Dose létale

Des enquêteurs épidémiologiques sur les effets du fluorure sur la santé humaine ont examiné les travailleurs exposés professionnellement, employés principalement dans l'industrie de la fusion de l'aluminium et les populations consommant de l'eau potable fluorée.

Deux études permettent d'évaluer le risque de fracture dans une gamme de prises de fluorure.

Chapitre II : Le Fluor

Dans l'une, les risques relatifs aux fractures et surtout la fracture de la hanche étaient élevés dans les groupes d'eau potable avec une quantité supérieure à 1,45 mg de fluorure/litre correspondant à un apport total supérieur à 6,5 mg/jour ; cette différence a atteint une signification statistique pour le groupe d'eau potable contenant une quantité supérieure à 4,32 mg de fluorure/litre correspondant à un apport total supérieur à 14 mg/jour.

Dans l'autre étude, une incidence accrue de fractures a été observée dans un groupe d'âge de femmes exposées au fluorure dans l'eau de boisson de manière non dépendante de la dose.

Des cas de fluorose squelettique associés à la consommation d'eau potable contenant des niveaux élevés de fluorure continuent d'être signalés (**EHC 227, 2002**).

6. Fluorures et environnement :

Les espèces végétales sensibles poussant à proximité de sources anthropiques de fluorure sont en danger. Dans les zones où l'air est pollué de manière chronique ou forte par du fluor, des nécroses sont observées sur le lichen *X. parietina* (champignon) (avec changement de couleur, le lichen passant du jaune au noir) mais ces effets peuvent aussi être induits par d'autres polluants tels que les oxydes de soufre) (**Philippe Clerc et al., 1979**).

Les animaux qui consomment des plantes contenant du fluor peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme. Les fluorures s'accumulent d'abord dans les os. Un animal exposé à des concentrations importantes de fluorure souffre de caries et de dégradation des os. Trop de fluor peut aussi perturber le développement des griffes (**B.Beaudoin, 2012**).

7. Fluorures en Algérie :

La problématique des fluorures en Algérie est observée dans la région du Sahara septentrional algérien, les habitants de la région orientale consomment des eaux souterraines provenant du complexe terminal dont la concentration en fluor est supérieure à la norme de 1,5 mg/l. Ces eaux constituent par ailleurs l'unique source d'approvisionnement en eau de consommation de ces régions. En conséquence, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger de la fluorose.

Des études attribuent l'apparition de cette toxicité aux fluorures contenus dans les eaux de consommation et partiellement aux aliments riches en fluor tels que le thé, les dattes et certains légumes arrosés par des eaux très fluorées (**J. Poey, 1976**).

8. Les rejets industriels fluorés :

La combustion du charbon, les eaux de traitement et les déchets de divers processus industriels sont à l'origine de la présence des fluorures dans l'environnement. L'utilisation de pesticides contenant des fluorures contribue également à la libération de fluorures provenant de sources anthropiques. D'après les données disponibles, la production et l'utilisation de minerai de phosphate ainsi que la fabrication d'aluminium sont les principales sources industrielles de rejet de fluorures dans l'environnement.

Le fluorure d'hydrogène (HF) est un composé industriel important utilisé principalement dans la production de cryolite synthétique (Na_3AlF_6), de fluorure d'aluminium (AlF_3) et de chlorofluorocarbures. Il est également utilisé dans le nettoyage et la gravure du verre, le nettoyage de la brique et de l'aluminium et du cuir de tannage, ainsi que dans les produits anti-rouille commerciaux mais aussi dans la gravure de dispositifs semi-conducteurs, d'où la présence des fluorures dans les eaux de rejets de plusieurs industries (**EHC 227, 2002**).

Quant à l'industrie photovoltaïque, elle est connue pour l'utilisation de plusieurs substances chimiques dangereuses dont l'acide fluorhydrique. Son processus nécessite la consommation de beaucoup d'énergie et l'utilisation d'une grande quantité d'eau. Les bains usés fluorés dont l'impact sur la faune et la flore ainsi que sur l'être humain est très néfaste et est causé par la

Chapitre II : Le Fluor

concentration de fluor, en excès dans les effluents de l'industrie photovoltaïque ou des semi-conducteurs rejetés sans traitement dans l'environnement. Les formes habituelles des rejets du processus photovoltaïque sont caractérisées par un pH très acide, une concentration en ions fluorures excédant les 1000 mg/L, de l'oxyde de silicium et une turbidité très élevée (Palahouane, 2014).

9. Normes et recommandations :

L'organisation mondiale de la santé (OMS) tolère une concentration maximale de fluorures dans les eaux de consommation de 0,8 à 1,7 mg/L selon la moyenne de température de la région considérée. Ainsi d'après l'OMS, la norme relative à notre région est de 0,6 à 0,8 mg/L en ions fluorures (O.M.S, 1972).

Toutefois, aux Etats-Unis, la concentration maximale permise de fluorures dans les réseaux de distribution est de 4 mg/L (United States Environmental Protection Agency, 1985).

En Europe, la limite maximale est fixée à 5 mg/L pour les concentrations de fluorures pour les eaux minérales naturelles et à 1,5 mg/L pour les eaux de source.

10. Analyse des fluorures :

10.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective) :

La méthode la plus largement utilisée pour la quantification du fluorure a impliqué la potentiométrie utilisant l'électrode sélective des ions fluorure (Neumüller, 1981; Harzdorf et al., 1986; ATSDR, 1993).

Cette méthode a été utilisée pour la quantification du fluorure dans les tissus et liquides biologiques (l'urine, le sérum et le plasma, les organes, les os, les dents), les denrées alimentaires et les milieux environnementaux (l'air, l'eau, le sol).

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures en présence d'une autre électrode de référence et un pH-mètre avec millivoltmètre intégré ou à un ionomètre calibré de façon à donner, directement la concentration des fluorures. Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : Total Ionic Strength Adjuster Buffer (TISAB). Cette dernière vient ajuster la force ionique, et régler le pH à 5-5,5. Cette solution contient un agent chélateur qui est en mesure de détruire les complexes métal-fluorures. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures.

Les cations polyvalents (Fe^{3+} et Al^{3+} par exemple) interfèrent en formant des complexes avec les fluorures. Ces complexes ne sont pas détectés par l'électrode sélective. Le pH de l'échantillon est très important, les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Cette interférence peut être évitée par ajout de TISAB en ajustant le pH à 5-5,5 (US EPA, 1996).

La température est un facteur important dans la mesure, celle-ci peut influencer le potentiel de l'électrode. Toutefois, les étalons et les échantillons doivent être équilibrés à la même température ($\pm 1^\circ\text{C}$).

En raison des variations dans l'efficacité des procédures de préparation des échantillons, les limites de détection à l'aide de l'électrode sélective d'ions fluorure peuvent varier de 0,1 à 300 ng/m^3 dans l'air, de 1 à 1000 $\mu\text{g}/\text{litre}$ dans l'eau et de 0,05 à 20 mg/kg dans tissus (Harzdorf et al., 1986; ATSDR, 1993).

10.2. Chromatographie ionique avec détection conductimétrique :

Le domaine de détection pour les fluorures se situe entre 0,03 et 5 mg/L et entre 1 et 5 mg/L quand il s'agit de quantification.

C'est un système qui comprend une pompe, un détecteur et une vanne d'injection. Le dispositif chromatographique utilise du carbonate de sodium (Na_2CO_3) comme éluant qui est mis sous pression pour ôter la totalité des bulles d'air qui pourrait fausser les résultats et endommager les composants de l'appareil. Les fluorures présents dans l'échantillon sont séparés des autres ions en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration des fluorures dans l'échantillon (**EL Himri, 2011**).

11.Élimination des fluorures :

Les procédés utilisés pour l'élimination des fluorures sont décrits en trois catégories :

- Les procédés classiques comptant la précipitation, la coagulation-floculation, l'adsorption et les matériaux échangeurs d'ions.
- Les procédés membranaires dont l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse.
- Les procédés électrochimiques à savoir l'électrosorption et l'électrocoagulation.

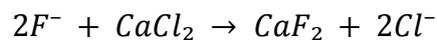
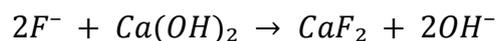
11.1. Procédés classiques :

11.1.1.La précipitation :

Le procédé, généralement utilisé dans le traitement de l'eau, utilise des quantités importantes de réactifs et observe, dans quelques cas, l'apparition de substances indésirables.

La méthode consiste en l'ajout de sels pour précipiter les fluorures sous forme de fluorure. Les sources de calcium les plus utilisées sont la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le chlorure de calcium (CaCl_2) et le sulfate de calcium (CaSO_4).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes : (**Desjardins E., 1988**).



Cependant, la défluoruration par cette technique est limitée à des concentrations résiduelles qui n'atteindraient pas la teneur recommandée par l'OMS. D'autre part, le rajout des sels augmente la dureté de l'eau en raison de l'augmentation de la concentration en calcium, déplaçant ainsi l'équilibre calcocarbonique dans le sens de la formation de tartre. Toutefois, un deuxième phénomène intervient lors du traitement à la chaux, si l'eau contient du magnésium, il se forme de l'hydroxyde de magnésium.

L'hydroxyde de magnésium formé peut alors adsorber les fluorures, puis décanter (**Bannoud et al, 2007**). Théoriquement, il faut une concentration en magnésium de 50 mg/L environ, pour éliminer 1 mg/L de fluor (**Degremont, 1989**). Pour les eaux ne contenant pas cette quantité de magnésium, ce qui est couramment le cas, il faudrait ajouter du sulfate de

Chapitre II : Le Fluor

magnésium ou de la chaux dolomitique (CaCO_3 , MgCO_3). Cette méthode n'est pas utilisable car il faut mettre en œuvre une quantité importante de réactif, entraînant une production de boues également importante.

Les différentes étapes cinétiques de la précipitation sont :

- La germination
- La précipitation
- La séparation des précipités formés.

11.1.2. La coagulation-floculation :

C'est un processus physico-chimique par où les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés, par des flocculants chimiques ajoutés, en espèces plus visibles et séparables. Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 μm , se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium. Les fluorures sont éliminés sur le flocc d'hydroxyde (**Zhang et al, 2005**).

La grande quantité de coagulant nécessaire et le coût des produits chimiques limitent cette technologie à certaines applications précises, particulièrement dans les petits systèmes de traitement. Cette quantité produirait un volume important de boue qu'il faut prétraiter et éliminer.

11.1.3. L'adsorption :

L'adsorption consiste en une augmentation de la concentration d'un composé donné à l'interface entre deux phases (**Gupta et al., 2007**). Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique du fluor avec une nécessité de maîtriser le pH du milieu.

Les matériaux adsorbants actuels présentent une faible durée de vie et les difficultés de leur régénération limitent la possibilité d'utilisation à grande échelle, la technique reste efficace et économique pour de faibles concentrations. On peut citer parmi les matériaux utilisés dans le traitement des eaux : l'alumine activée, le charbon actif, les résines échangeuses d'ions, le gel des silices, la terre à diatomée, les tamis moléculaires, la silice activée, les oxydes des métaux. L'inconvénient de ces procédés d'adsorption réside dans le fait qu'ils nécessitent une étape de régénération entraînant une dégradation partielle des matériaux, donc, une baisse de leurs propriétés adsorbantes.

11.1.4. Adsorption sur des matériaux échangeurs d'ions :

L'utilisation d'échangeurs d'ions tels que les phosphates tricalciques et les résines échangeuses d'ions permet aussi de traiter les eaux faiblement fluorées (**Diéye et al., 1994**).

L'ion fluorure présente une certaine affinité pour les phosphates tricalciques (**Desjardins, 1990**). Il s'échange soit avec l'ion carbonate de l'apatite soit avec les ions hydroxyde de l'hydroxyapatite. C'est une technique de traitement économique et facile à mettre en œuvre pour des installations rustiques, mais valable pour une eau faiblement fluorée. Elle permet d'abaisser la concentration des fluorures de 5 à moins de 1 mg/L.

Chapitre II : Le Fluor

Les résines échangeuses d'ions actuelles sont souvent peu spécifiques : l'affinité des résines est plus faible pour les fluorures que pour les sulfates SO_4^{2-} ou les hydroxydes OH^- . L'eau de départ doit être peu chargée, la concentration initiale ne devant pas dépasser 10 ppm. Les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations. Les problèmes de coût de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé.

11.2. Procédés membranaires :

Basés sur la mise en œuvre de membranes semi-perméables, ces procédés n'utilisent pas de réactifs chimiques. Ils sont largement utilisés par l'ensemble des industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et effluents pour séparer ou récupérer des molécules ou des espèces ioniques en solution.

11.2.1. Osmose inverse :

L'osmose inverse est une technique très efficace pour éliminer la quasi-totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement.

L'élimination des fluorures par osmose inverse dépend du pH de l'eau à traiter, le pourcentage d'élimination augmente de 45 à 90 % lorsque le pH passe de 5.5 à 6.7 (**Mameri et al., 1992**). La technique exige un prétraitement des eaux pour éviter les problèmes de colmatage. Le plus souvent une étape de clarification est nécessaire (coagulation – floculation – décantation – filtration sur sable) ainsi que l'ajout d'acide pour éviter la précipitation.

11.2.2. Electrodialyse :

L'électrodialyse est une technique électromembranaire, et la plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique (**Violleau., 1999**).

A l'aide d'un champ électrique, les espèces à extraire sont séparées de la solution à épurer par migration sélective des ions à travers des membranes à perméabilité sélective (membranes échangeuses d'anions, perméables aux anions, ou membranes échangeuses de cations, perméables aux cations). Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuses d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de type anionique et réciproquement.

11.3. Procédés électrochimiques :

11.3.1. Electrosorption :

Dans le but de favoriser les déplacements des cations et des anions vers les électrodes de charges opposées, un potentiel électrique est appliqué entre des couples d'électrodes. Les ions sont retenus dans la double couche électrique formée sur la surface des électrodes (**Lounici et al. 2001 ; Sharma et al. 2013**).

Le pH, le débit, la température, la concentration initiale de fluorure et la dureté de l'eau sont des facteurs ayant un effet important sur l'efficacité du procédé. Le procédé a permis de faire passer la concentration des fluorures dans les eaux souterraines de 3 mg/L à une concentration de moins de 0,4 mg/L (**Lounici et al., 1997**).

11.3.2. Electrocoagulation :

L'électrocoagulation est un procédé complexe impliquant des électrodes sacrificielles pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Il se distingue de la coagulation chimique par sa versatilité épuratrice, son faible coût, sa facilité d'automatisation et sa compatibilité environnementale (**Rajeshwar et al., 1994**).

Trois étapes successives principales sont impliquées :

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

Les procédés d'électrocoagulation se présentent comme une alternative intéressante aux procédés classiques de défluoruration dans le domaine de traitement des eaux usées et les eaux de consommation humaine (**ANNANE, 2011**).

CHAPITRE III: L'Adsorption

1. Historique :

Le terme « adsorption » fut utilisé pour la première fois en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser (**Kayser et al., 1881**).

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau. Il a cependant fallu attendre la fin du XVIII^e siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse (**C. W. Scheele, 1777**), puis d'un colorant en solution aqueuse (**T. Lowitz Crell, 1788**).

Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air. La première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914, elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme d'une équation, l'isotherme de Langmuir.

De très nombreux développements ont été publiés durant tout le XX^e siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes (**Z. A. Dabrowski, 2001**).

Le modèle d'isotherme d'adsorption le plus utilisé est celui de Brunauer, Emmet et Teller (**S. Brunauer et al., 1938**), cette équation BET généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard pour la détermination de la surface spécifique des solides (**J. Rouquerol, D. Avnir et al., 1994**).

Les trois dernières décennies ont vu se développer de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire.

2. Généralités :

L'adsorption peut être définie comme un phénomène physico-chimique interfaciale et réversible qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : (liquide/solide) ou (gaz/solide) au cours duquel des molécules viennent se fixer sur la surface de l'adsorbant. Les forces mises en jeu, sont des interactions physique ou chimique selon la nature du système. (**Edeline F 1992 ; et Robel L. 1989**).

L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre de la phase gazeuse ou liquide, dans laquelle elle s'y trouve et est concentrée à l'interphase (**M. Jelly et Lurgi. 1997**).

3. Principe :

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant.

Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes.

4. Types d'adsorption :

On distingue deux types d'adsorption ou deux types de forces attractives (forces physiques et forces chimiques) :

4.1. Forces physiques (forces de Van Der Waals) :

Ces forces ne sont pas sélectives et s'exercent sur une substance quelconque. L'intensité de pareilles forces peut être déterminée par la mesure des différentes chaleurs d'adsorption (**Fripat J, Chaussion J., 1971**).

L'adsorption physique constitue un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre de quelque kilocalories par mole (de 1 à 10 Kcal/mol): elle consiste essentiellement dans la condensation de molécules dans le pore du solide et cela est favorisé en conséquence par un abaissement de la température ; cette adsorption n'est pas spécifique et la couche adsorbée peut être multimoléculaire (**Chitour S.E, 1992**).

4.2. Forces chimiques :

Elles sont responsables des liaisons chimiques entre atomes. Lorsqu'elles interviennent, il y a transfert ou mise en commun d'électrons entre le solide et le fluide. Les énergies mises en jeu sont en général supérieures à 10Kcal/mol. L'adsorption chimique se traduit par la formation de liens chimiques et superficiels entre les atomes ou molécules adsorbés, et elle est en général favorisée par un accroissement de température. Au cours de l'adsorption chimique, la surface se garnie au maximum de recouvrement d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat (**Fripat J, Chaussion J., 1971**).

Le tableau suivant résume les principales différences entre une adsorption chimique et une adsorption physique :

Tableau III. 1: Différences entre une adsorption chimique et une adsorption physique (Chitour S.E 1992).

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	>10 kcal/mol
Liaison	Non spécifique	Spécifique
Processus	Non spécifique	Spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation	Multicouches	Monocouche

5. Mécanismes

L'adsorption est régie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence (Richidi Y., 2010). Ces transferts sont des processus essentiellement diffusionnels, qui s'opèrent au sein d'un grain d'adsorbant et qui comportent les étapes suivantes (Cardot C, 2010 et Kaouah F., 2001) :

- **1ère étape** : qui correspond au transfert des molécules par diffusion du soluté de la phase liquide aqueuse externe vers la phase aqueuse liquide liée à la particule solide. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **2ème étape** : la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration C'est l'étape la plus lente et constitue donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption.
- **3ème étape (adsorption)** : elle correspond à la fixation du soluté sur les sites particuliers qui sont appelés sites actifs, cette étape est très rapide.

6. Facteurs influençant l'adsorption :

6.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. De plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures. (Adsorption ED 4263, INRS 2005)

6.2. La concentration

Plus la concentration en gaz dans l'air est élevée, plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) est importante.

Une isotherme d'adsorption exprime, pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la concentration ou pression partielle de la phase gazeuse.

Il existe différents profils d'isothermes qui peuvent être exprimés par différents modèles dont les plus utilisés sont ceux de : Langmuir, Freundlich et de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Adsorption ED 4263, INRS 2005)

6.3. L'adsorption multi composée

L'air à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeurs de solvant en présence d'humidité.

La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables. Par exemple, au sein d'une même famille de molécules, la capacité augmente avec la masse moléculaire. De grosses molécules pourront ainsi venir déplacer les plus petites (élution préférentielle). (Adsorption ED 4263, INRS 2005)

6.4. La charge de l'adsorbant

La vitesse, la capacité et la chaleur d'adsorption diminuent lorsque la charge (fraction adsorbée) de l'adsorbant augmente.

Chapitre III : L'Adsorption

Lorsqu'un adsorbant atteint la saturation, on procède généralement à sa régénération. À l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par des hautes températures et des faibles concentrations.

Cependant, il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption. Lorsqu'elle est trop élevée, on procède parfois à la réactivation de l'adsorbant. (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**).

7. Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique permet de déterminer l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent essentiellement la vitesse de la réaction.

La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption (**Onal Y et al. 2007**).

Quatre modèles sont utilisés pour corréliser les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre 2, de la diffusion intraparticulaire et homogène de surface (**Weber W.J. 1972**).

7.1. Cinétique du pseudo-premier ordre :

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

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Avec:

K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹)

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 \cdot t$$

La quantité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) et la constante de vitesse peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de ln(Q_e - Q_t) en fonction de t (**Lagergren S. 1898**).

7.1. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre :

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

Avec :

K₂ : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)

Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

7.2. Modèle de la diffusion intra particulaire :

Ce modèle est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2}$$

Avec :

K_{int} : La constante de la diffusion intraparticule

La constante **K_{int}** est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle (WU F.C et al, 2001 et Chakravorti R et al, 1974).

7.3. Modèle de la diffusion homogène de surface :

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, à l'extérieur du grain, seul endroit où est supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite, la molécule adsorbée « rampe » le long de la surface du pore, selon une loi de diffusion. On rencontre donc successivement deux résistances : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle (Crittenden J C et al, 1978 et Sontheimer H et al, 1988).

8. Isothermes d'adsorption :

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e) à une température constante. Il s'agit de relations non cinétiques :

$$Q_t = f(C_e)$$

Chapitre III : L'Adsorption

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

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée par g d'adsorbant (mg. g^{-1}) ;

C_0 : concentration initiale

V : volume de la solution (L) ;

C_e : concentration à l'équilibre

m : masse d'adsorbant (g) ;

8.1. Classification des isothermes d'adsorption :

La courbe d'isotherme d'adsorption peut se présenter sous différentes formes suivant la nature du couple adsorbat-adsorbant. Selon la classification établie par (Giles et al. 1960), on distingue différentes formes d'isothermes :

- **Les isothermes de type S, dite « sigmoïdale »** : lorsque le couple adsorbat-adsorbant est formé par l'intermédiaire d'un seul groupement ;
- **Les isothermes de Langmuir, de type L, dite de « Langmuir »** : sont les plus fréquentes. C'est le cas de figure qui se présente lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque l'orientation des molécules de l'adsorbat est à plat;
- **Les isothermes de type H, dite de « haute affinité »** : dans le cas d'une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, il y a chimisorption du soluté
- **Les isothermes de « type C », dite de « partition constante »** : sous forme d'une ligne droite, traduisent une compétition entre le solvant et le soluté pour les sites d'adsorption.

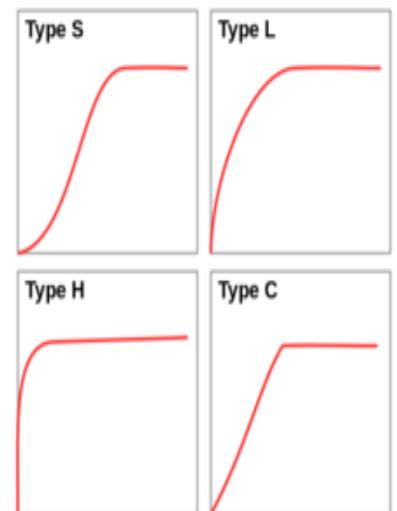


Figure 1: Groupes principaux de la classification de Giles pour les isothermes d'adsorption en solution. L'abscisse est la concentration C_A , l'ordonnée est la quantité adsorbée.

8.2. Modélisation des isothermes :

La modélisation d'une isotherme d'adsorption revient à lui trouver une description mathématique la plus adéquate, qui donne des valeurs prédites très proche des valeurs réelles. Pour cela, plusieurs corrélations ont été démontrées et qui ont prouvé chacune leur adéquation à une ou plusieurs types d'isothermes. Parmi les modèles existants, les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus utilisées pour la modélisation des isothermes d'adsorption (Roque-Malherbe R. M. 2007).

8.2.1. Le modèle de Langmuir :

Ce modèle n'est valable que pour une adsorption sur une seule couche où tous les sites d'adsorption ont un même niveau d'énergie, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Langmuir s'exprime comme suit (Weber, W J, 1985).

Chapitre III : L'Adsorption

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{bC_e Q_m}{1 + bC_e}$$

x : la quantité d'adsorbat [g ou ml ou mole]

m : la masse d'adsorbant [g]

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_m : la capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

b : constante d'adsorption de Langmuir (L/mg)

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir K_d = 1/b (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat), cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{K_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

8.2.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich peut être appliqué en considérant une adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes comme dans le cas d'une adsorption à couches multiples. Ce qui est exprimé par l'équation empirique suivante (**Limousin G et al, 2007**) :

$$Q_e = \frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

Avec :

x : la quantité d'adsorbat [g ou ml ou mole]

m : la masse d'adsorbant [g]

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon à l'équilibre [mg.g⁻¹]

K_f, n : les constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich;

C_e : la concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre [mg. L⁻¹].

La linéarisation par passage au logarithme de la relation de Freundlich conduit à l'équation

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée ln Q_e et pour abscisse ln C_e. L'ordonnée à l'origine est donc ln K_f et la pente est 1/n.

Chapitre III : L'Adsorption

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, on distingue (**Karthikeyan T et al,2005**)

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

- $1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S ;
- $1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

9. Les matériaux adsorbants:

9.1. Caractérisation

Un adsorbant se caractérise par des propriétés physiques et chimiques intrinsèques présentées ici de manière non exhaustive.

L'adsorption est un phénomène de surface, d'où l'intérêt des structures poreuses. L'essentiel des propriétés physiques d'un matériau adsorbant se rapporte donc à la description de sa porosité. La surface spécifique est mesurée selon la méthode BET qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption de l'azote (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**)

9.2. Propriétés physiques

Forme (poudres, granulés...), dimensions, surface spécifique ($m^2.g^{-1}$), distribution des diamètres de pores, volume poreux, densités (apparente, réelle...), tenue mécanique, tenue en température, etc.

9.3. Propriétés chimiques

Affinités polaires (hydrophile/phobe), teneur en eau, teneur en composés solubles, taux de cendres, tenue aux gaz vecteurs ($O_2...$), désorbabilité, propriétés catalytiques, etc.

9.4. Sélection

Un volume poreux important évoque une forte capacité d'adsorption. C'est aussi le signe de pores de gros diamètres, moins efficaces que les petits.

Ces derniers, en revanche, développent une grande surface mais ne sont pas toujours accessibles. En fait, le choix d'un adsorbant relève souvent du compromis. Telle propriété sera prioritaire selon l'application : par exemple, une bonne cinétique et un fort pouvoir de rétention pour un masque de protection respiratoire, une capacité importante et une désorption facile pour une installation de récupération de solvant.

Enfin, le choix d'un adsorbant se fait pour un adsorbat identifié, donc en considération des propriétés physico-chimiques de celui-ci. (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**)

9.5. Propriétés de l'adsorbat

Masse moléculaire, réactivité chimique, structure moléculaire, désorbabilité, point d'ébullition, solubilité dans l'eau, température critique, limites d'explosivité, chaleur d'adsorption, caractère corrosif, mouillage

9.6. Types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants physiques : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées.

Les fabrications annuelles de ces adsorbants sont autour de : 150 000 t.an-1 pour les zéolithes, 400 000 t.an-1 pour les charbons actifs, 75 000 t.an-1 pour les alumines activées, 400 000 t.an-1 pour les argiles et 25 000 t.an-1 pour les gels de silice.

9.6.1. Adsorbants carbonés :

Cette appellation regroupe les charbons actifs et les matériaux à base de fibres de carbone. Les premiers se présentent sous forme de poudre, granulés ou extrudés tandis que les seconds sont disponibles sous forme de tissus, feutres ou mats. (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**)

- **Caractéristiques :**

Les matériaux carbonés sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1 500 m².g⁻¹. Elle peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m².g⁻¹.

Leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants et donc leur régénération plus facile.

Leur tenue en température est limitée du fait des risques d'oxydation dans l'air. Une surchauffe localisée peut par ailleurs, dans certains cas, initier un incendie.

Les tissus de charbon actif permettent de mettre en œuvre une moindre quantité d'adsorbant car leur surface spécifique est plus importante et plus accessible. Ils contiennent moins d'impuretés, ce qui réduit le risque de décomposition de l'adsorbat. Une conductibilité thermique plus élevée permet de mieux évacuer la chaleur générée et de les régénérer par effet Joule. (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**)

- **Fabrication :**

Toute matière organique à base de carbone peut produire un adsorbant carboné. La disponibilité et le coût de ces matières premières ainsi que les propriétés recherchées sur le produit final orientent le choix. Ainsi les charbons actifs sont produits à partir de bois, coques de noix de coco, charbon tourbe ou lignite. Les fibres de charbon actif sont fabriquées à partir de polymères organiques, le plus courant étant le polyacrylonitrile (PAN).

L'activation du matériau se fait par voie physique, au gaz ou chimique. Dans le premier cas, le matériau est d'abord carbonisé, puis activé sous l'action d'un agent oxydant, de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à 800-1000 °C. Dans le second cas, il est mélangé à un agent déshydratant, chlorure de zinc, acide sulfurique ou phosphorique, puis activé entre 400 et 800 °C. (**Adsorption ED 4263, INRS 2005**)

9.6.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse.

Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car

Chapitre III : L'Adsorption

activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes.

Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. (**Moreau S et al, 2003**).

9.6.3. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, se différenciant par la valeur de n et la structure cristallographique.

Leur surface spécifique ne dépasse guère $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux (**Moreau S et al, 2003**)

9.6.4. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0.5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. (**Moreau S et al, 2003**).

9.6.5. Les gels de silice

On obtient les gels de silice par $(SiO_2 \cdot nH_2O)$ par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique).

Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel (**Coulson et al., 1979**).

9.6.6. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. (**Moreau S et al, 2003**).

La bentonite est une argile colloïdale dont la capacité de rétention d'eau est assez importante. Il existe deux types de bentonites : de sodium et de calcium.

Elle est utilisée dans plusieurs domaines, à savoir : le génie civil, raffinage du pétrole, cosmétique et notamment le traitement des eaux usées.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV: Matériels et Méthodes

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Ce travail a été effectué dans le but de comparer l'élimination des ions fluorures présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédés d'adsorption en utilisant différents adsorbants, à savoir le charbon actif en grains (CAG), la bentonite et l'alumine activée.

Vu que les teneurs en ions fluorures dans ces rejets en question varient dans le domaine de concentration de 20-100 mg/L, nous avons essayé de simuler ces rejets en utilisant des solutions synthétiques qui s'en rapprochent.

Ce chapitre portera sur la description des produits et matériels utilisés, les dispositifs expérimentaux tout au long de ce présent travail, ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse.

1. Produits utilisés :

1.1. Charbon Actif en Grains :

Les principales caractéristiques du CAG utilisé lors des expériences sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques du charbon actif en grains

Propriétés	Valeur	Ecart
Humidité (%)	3.99	± 0,21
Cendres (%)	5.22	± 0.1
Porosité (%)	22.91	± 0,314
Indice d'iode (mg/g)	1440	25
Densité réelle (g/cm ³)	1.17	± 0.05
Densité apparente (g/cm ³)	0,68203	± 0.004
VPT (cm ³ /g)	0.61	± 0.0269
Surface spécifique (m ² /g)	1155	54
Taille des particules	3	0.05

Avant de lancer les essais d'adsorption sur le charbon, son activation nécessite plusieurs étapes. En premier lieu, à 100 g de charbon 500 mL d'eau sont ajoutés, le mélange est porté à ébullition pendant 3 heures à 80 °C. Le surnageant est ensuite drainé et mis à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Pour finir, le charbon actif est mis dans une enceinte hermétique pour le protéger de l'humidité.

1.2. Alumine Activée :

L'alumine activée utilisée au cours de ces expériences est d'une granulométrie variant entre 0.063 et 0.200 mm.

Les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV. 2: Propriétés physico-chimiques de l'Alumine Activée.

Propriété	Valeur
Humidité (%)	0
Densité réelle (g/cm ³)	3.13
Densité apparente (g/cm ³)	1.05
V, P, T (volume poreux total) (cm ³ /g)	0.63
Porosité totale (%)	66

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

Porosité (%)	31
Surface spécifique (m ² /g)	250
Indice d'acidité (mmol de BuNH ₂ /g d'Alumine Activée)	
- A l'état mouillé pendant 24 h	2.007
- A l'état sec après chauffage à 300° C.	0.843
- A l'état humide	1.4

1.3. Bentonite de charge :

Les principales caractéristiques de la bentonite de charge utilisée lors des expériences sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV. 3: Les principales caractéristiques de la bentonite de charge

Composition chimique	SiO ₂	55 - 65 %
	Al ₂ O ₃	12 - 18 %
	Na ₂ O	1 - 3 %
	CaO	1 - 5 %
	K ₂ O	0,76 - 1,75 %
	MgO	2 - 3 %
	Fe ₂ O ₃	Ppm
Caractéristiques physique	Humidité	6 %
	Perte au feu	6,9 %
Granulométrie	74 µg granulométrie	98 % min
	Résidu sur tamis 74 µg	2% du poids max

Dans la cadre de cette étude, afin d'activer la bentonite chimiquement selon les protocoles cités en références , 100 g d'échantillon de bentonite de charge ont été mélangés à une solution d'acide HCl et ont été bien agités dans un bain thermostaté durant 3 heures à 80°C. Le mélange a été ainsi filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, une fois séché l'échantillon a été passé au tamis de 150 µm et conservé pour des utilisations ultérieures. (Laila Al-Khatib et al. 2012)

1.4. Réactifs utilisés :

Le tableau suivant reprend les formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés durant toutes ces expériences :

Tableau IV. 4: Formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)
Hydroxyde de Sodium	NaOH	40
Fluorure de sodium	NaF	41,99
Acide acétique	CH ₃ COOH	60,05
Acide tétra-acétique cyclohexylène diamine (CDTA)	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₈	346.14
Chlorure de sodium	NaCl	58,44
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,46

Eau désionisée	-	-
Eau distillée	-	-

2. Dispositif expérimental :

Sous une agitation fournie par un appareil de type jar test (WiseStir) (Figure IV.1) constitué d'un multi-agitateur de six places, les essais d'adsorption ont été réalisés dans des béchers de 1 L contenant des eaux synthétiques contaminées par les ions fluorures à concentrations désirées. Ainsi, une solution mère de 500 mg/L par ajout de fluorure de sodium (NaF) a été préparée, et les solutions à concentrations désirées ont été préparées par dilution de la solution mère.

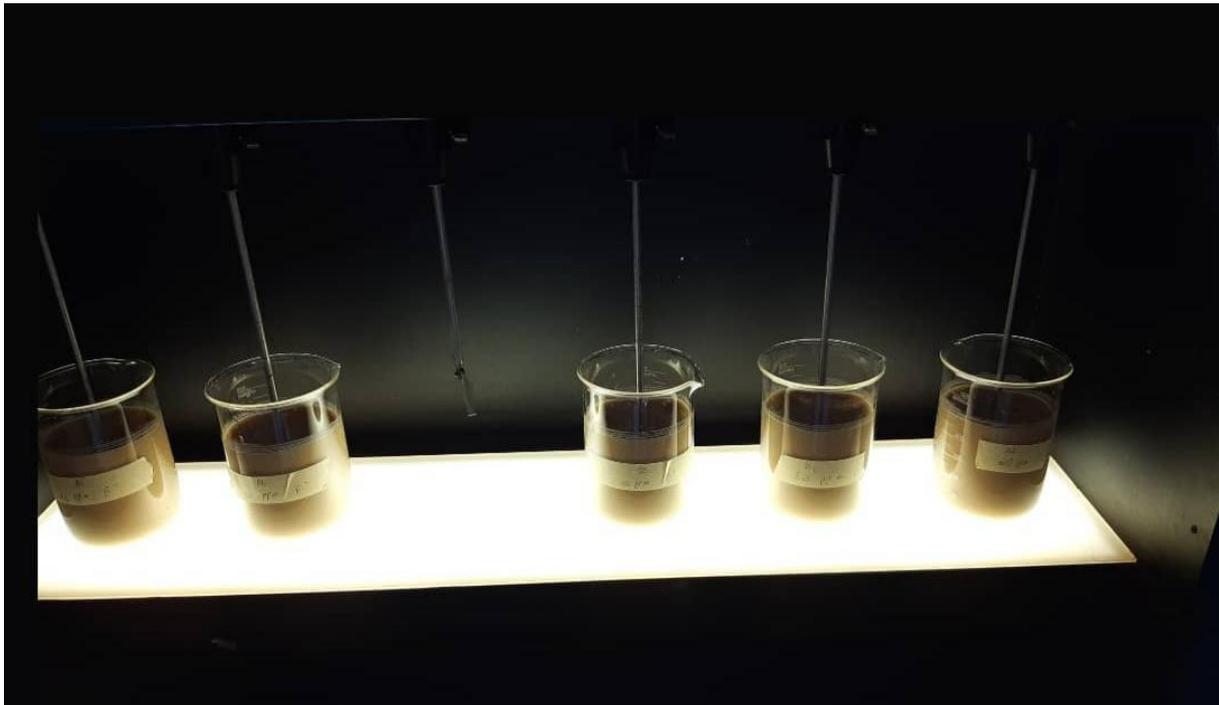


Figure IV. 1: Dispositif utilisé pour l'adsorption.

3. Protocole opératoire :

Les expériences menées au laboratoire avaient pour but d'étudier la cinétique d'élimination des ions fluorures sous l'influence de plusieurs paramètres, à savoir la concentration initiale en fluorures, la teneur en adsorbant et le pH de la solution. Les essais ont été réalisés à température ambiante, en mode batch, en utilisant une eau synthétique contaminée par les ions fluorures, à concentration représentative des eaux rejetées après rinçages des plaquettes des cellules, simulant ainsi des rejets des industries photovoltaïques.

3.1. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier à l'équilibre l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en fluorures. Elles représentent la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.

Les essais d'adsorption sont effectués en mode batch, dans des béchers en verre de 1L contenant 500 ml de solution synthétique de différentes concentrations en F^- , avec les mêmes

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

conditions opératoires ($\text{pH}_{\text{initial}} = 6.7 \pm 0.2$; Température ambiante ; même masse d'adsorbant). Ces béchers sont placés dans le jar test et agités à une vitesse de 150 tr/min.

Au cours de la cinétique, des prélèvements réguliers d'échantillons ont été réalisés à l'aide des pipettes. Les échantillons prélevés ont été ensuite analysés pour déterminer les concentrations résiduelles des fluorures. Pour le tracé de l'isotherme d'adsorption, des prélèvements après 24h ont été réalisés, une fois les états d'équilibres atteints.

3.2. Influence du rapport de la masse en ions fluorures par la masse d'adsorbant :

Dans les mêmes conditions de $\text{pH}_{\text{initial}} = 6.7 \pm 0.2$ et à une température ambiante, l'une des concentrations a été gardée fixe et l'autre a été variée de telle façon à avoir un rapport R de la masse des ions fluorures par la masse d'adsorbant de 2, 1, 0.5 et 0.25. L'agitation a été fixée à une vitesse de 150 tr/min.

3.3. Influence du pH :

Pour l'influence de ce paramètre, la valeur optimale du rapport de la masse des ions fluorures par la masse d'adsorbant a été prise constante, la température ambiante était de $(25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$, la vitesse d'agitation était fixe de 150 tr /min, et les valeurs de pH ont été balayées de 3 à 12. Les valeurs de pH acides ont été obtenues après ajout de certaines quantités de la solution d'acide chlorhydrique HCl à 0.1N, et les milieux basiques ont été atteints après ajout de certaines quantités de la solution de soude NaOH à 0.1N.

4. Méthode d'analyse :

La détermination de la concentration résiduelle des ions fluorures a été déterminée par la méthode potentiométrique. Le dispositif nécessite un ionomètre (HANNA, HI 4222), une électrode spécifique aux ions fluorures (Electrode combinée : 9655C) et une solution tampon d'ajustement de la force ionique totale TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*). Cette dernière a pour rôle d'augmenter la force ionique, de stabiliser le pH et d'assurer que les autres ions n'interfèrent pas avec les ions fluorures lors des mesures. Ainsi, 10 ml de l'échantillon et 2 ml de la solution TISAB ont été mélangés et agités à une vitesse modérée à l'aide d'un barreau magnétique ; la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après l'introduction de l'électrode dans le mélange.

5. Détermination de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est établie avant chaque série d'analyse en déterminant le potentiel électrique des solutions étalons dont les concentrations sont connues : 10, 20, 50, 75, 100 et 200 mg/L en F^- , ces solutions sont préparées après une série de dilutions de la solution mère de concentration 1000mg/L de F^- . La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Log de la concentration des échantillons :

$$E = f(\text{Log}[C])$$

Les différentes courbes obtenues sont illustrées en annexe 2.

CHAPITRE V : Résultats et Discussions

1. Isothermes d'adsorption :

Une isotherme d'adsorption représente la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e) à une température constante. Il s'agit de relations non cinétiques. Elle permet de décrire l'adsorption à l'équilibre.

Les figures V.1 et V.2 représentent les variations des quantités des fluorures adsorbées en fonction des concentrations à l'équilibre sur deux adsorbants, l'alumine activée (AA) et le charbon actif en grains (CAG) respectivement :

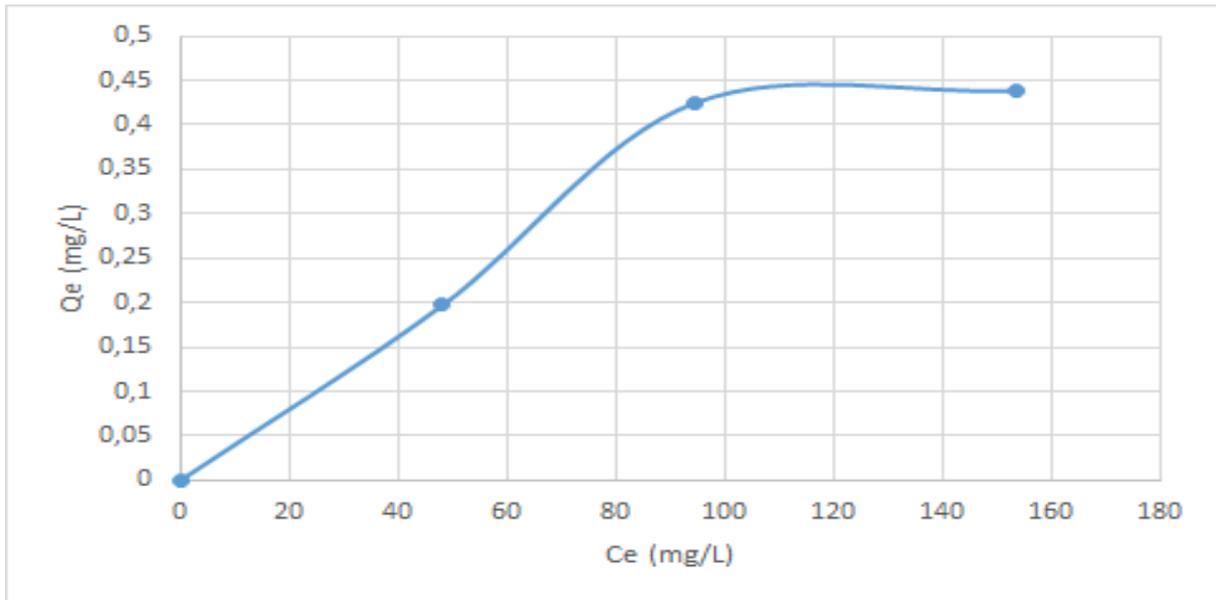


Figure V. 1: Isotherme d'adsorption des fluorures sur l'Alumine Activée

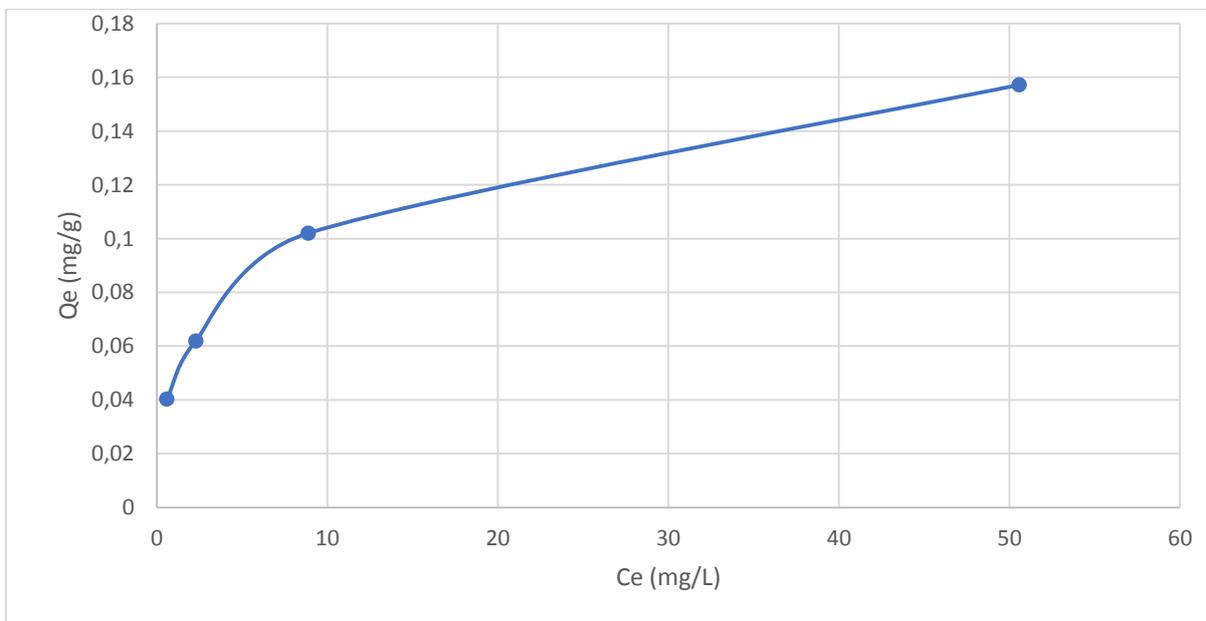


Figure V. 2: Isotherme d'adsorption des fluorures sur le CAG

En se référant à la classification de (Giles et al. 1960), les allures de ces isothermes indiquent que les isothermes d'adsorption des fluorures sur le CAG et sur l'alumine activée sont de type L. La section initiale dans les isothermes de type L, explique la disponibilité des sites actifs pour l'adsorbant et le plateau signifie la formation d'une monocouche. La courbure initiale explique qu'une grande quantité de fluorures est adsorbée à des concentrations faibles à l'instant où les sites actifs des adsorbants sont accessibles. Quand la concentration accroît, il est par la suite de plus en plus difficile aux fluorures de trouver des sites vacants et la formation de la monocouche débute alors.

2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

2.1. Modèle de Langmuir :

La forme linéaire du modèle de Langmuir est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{K_d}{Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$$

Les représentations graphiques de cette forme pour l'AA et le CAG sont données sur les figures V.3 et V.4 respectivement.

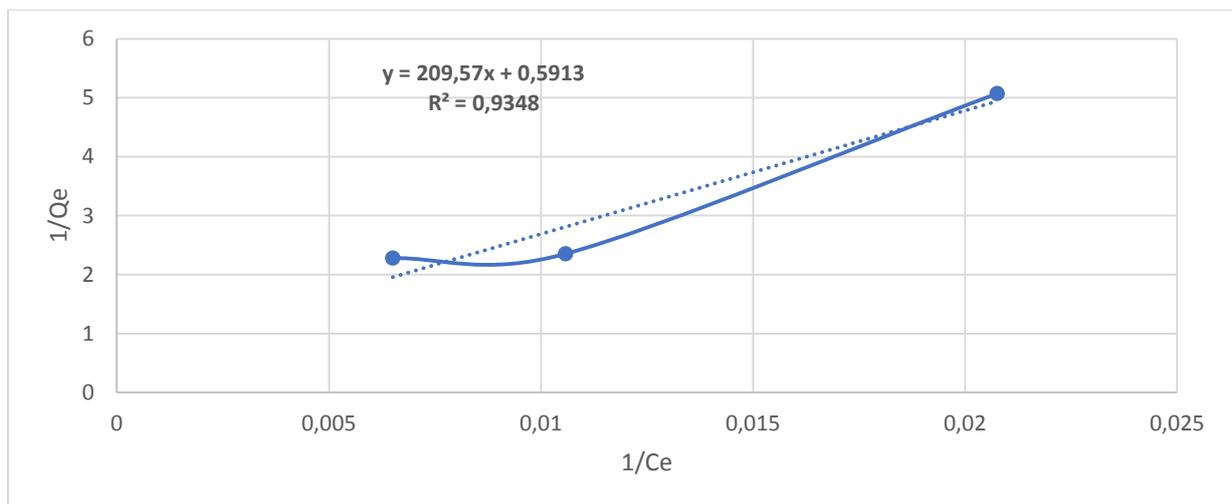


Figure V. 3: Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur Alumine Activée

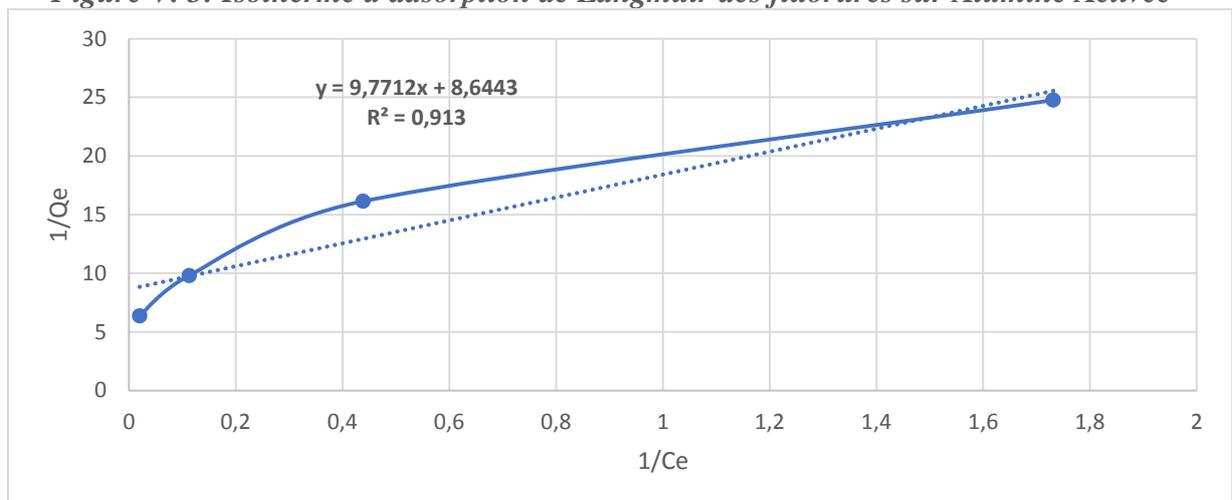


Figure V. 4: Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur CAG

Chapitre V : Résultats et discussions

Les paramètres du modèle sont représentés dans le tableau V.1 :

Tableau V. 1: Paramètres de Langmuir

	Qm (mg/g)	Kd (g/L)	R ²
Alumine Activée	1,691	354,422	0.9348
CAG	0,116	1,130	0.9130

2.2. Modèle de Freundlich :

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par l'équation :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Les représentations graphiques de cette forme pour l'AA et le CAG sont données sur les figures V.5 et V.6 respectivement.

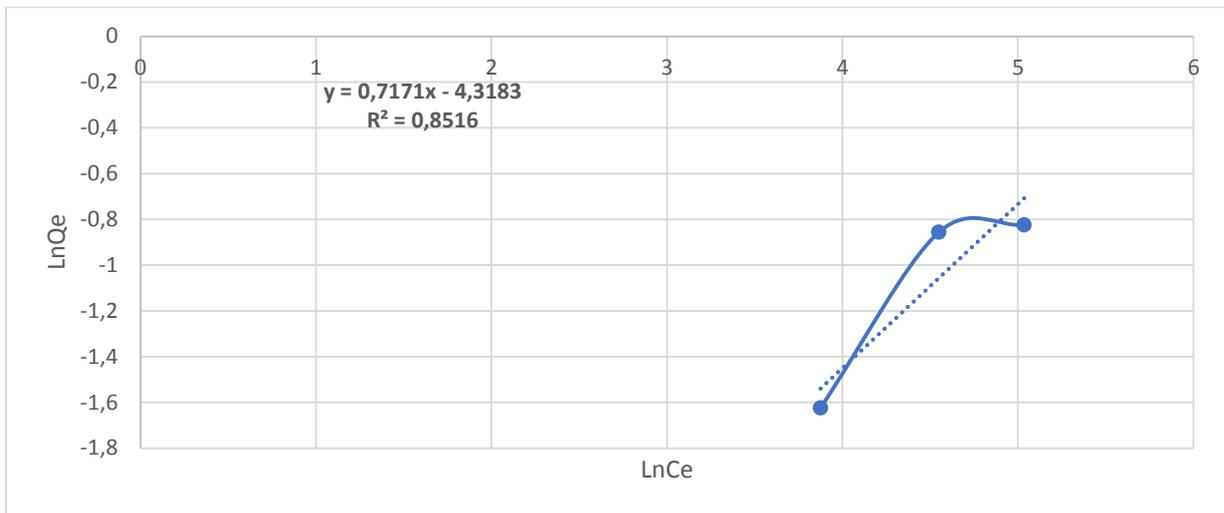


Figure V. 5: Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur Alumine Activée

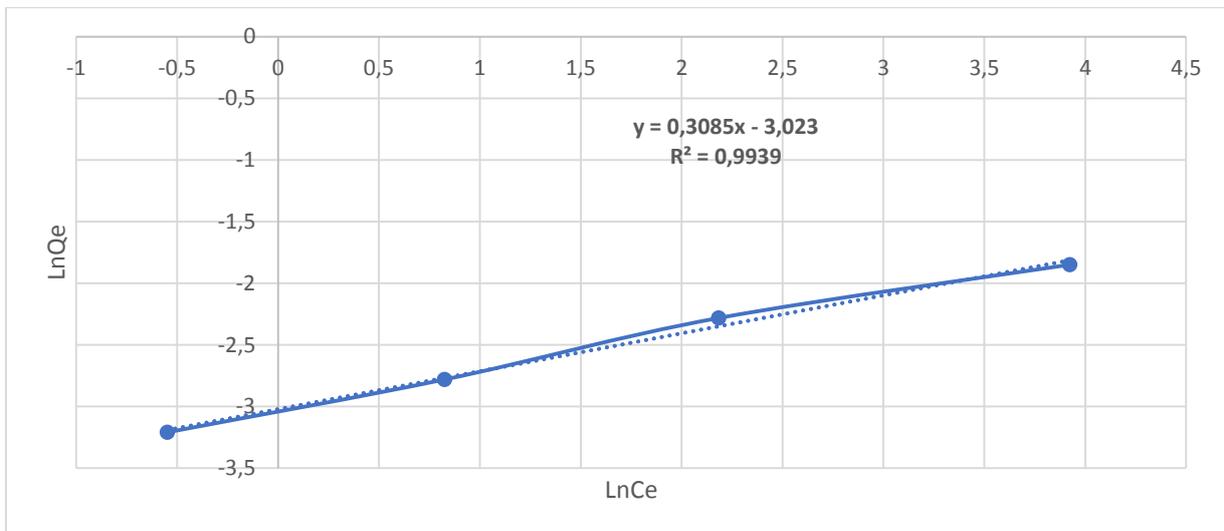


Figure V. 6: Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur CAG

Les paramètres du modèle sont représentés dans le tableau V.2 :

Tableau V. 2: Paramètres de Freundlich

	1/n	N	R ²
Alumine Activée	0,7171	1,3945	0,8516
CAG	0,3085	3,2414	0,9939

Les résultats des deux modélisations permettent de conclure que pour l'Alumine Activée le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir est supérieur à celui du modèle de Freundlich ($R^2=0,9348 > R^2 = 0,8516$). Ainsi, l'isotherme d'adsorption des fluorures sur l'Alumine Activée est mieux décrite par le modèle de Langmuir que par celui de Freundlich. Alors que pour le CAG, le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich est supérieur à celui du modèle de Langmuir ($R^2=0,9939 > R^2 = 0,913$), on peut donc conclure que l'isotherme d'adsorption des fluorures sur le CAG est mieux décrite par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir.

La valeur du rapport 1/n est inférieure à 1, cette valeur est conforme avec la théorie indiquant qu'un $1/n < 1$ correspond à l'isotherme convexe de type L. Cette valeur indique aussi une adsorption favorable des fluorures sur les deux adsorbants.

3. Influence et optimisation des paramètres opératoires :

3.1. CAG :

3.1.1. Influence du rapport adsorbat-adsorbant :

L'étude de l'influence du rapport $R = \frac{C_{F^-}}{C_{CAG}}$ sur la cinétique et la capacité d'adsorption des fluorures sur CAG va nous permettre de déterminer le meilleur rapport avec lequel la meilleure élimination des ions est obtenue.

Les résultats obtenus pour le CAG sont représentés sur la figure V.7.

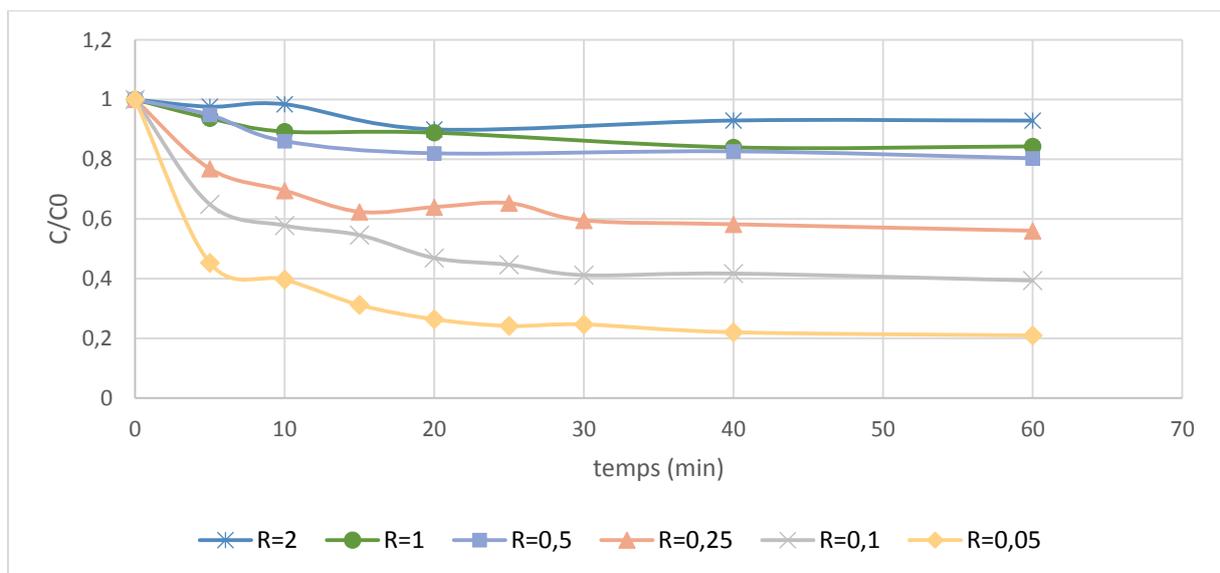


Figure V. 7: Influence du rapport adsorbat-adsorbant sur l'élimination des fluorures par adsorption sur CAG ($C_0=60 \text{ mg/L}$; $V=500 \text{ mL}$; $V_{Agitation}=150 \text{ tr/min}$; $pH=7.57 \pm 0.6$)

Les résultats présentés sur la figure V.7 montrent une diminution relativement rapide pendant les premières minutes, (au bout de 10 minutes). La rapidité de cette étape est due à l'accessibilité des sites actifs de l'adsorbant aux fluorures, les ions peuvent se fixer plus facilement. Au-delà de ce temps, l'adsorption se poursuit plus lentement, elle se fait sur des sites moins accessibles. Un palier apparaît à l'issue de ces deux étapes indiquant la saturation des sites de l'adsorbant, l'équilibre est atteint.

Toutefois, nous remarquons que la capacité d'adsorption n'est pas proportionnelle à la quantité de l'adsorbant, c'est-à-dire que l'efficacité d'adsorption n'augmente pas avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La figure V.8 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour le CAG.

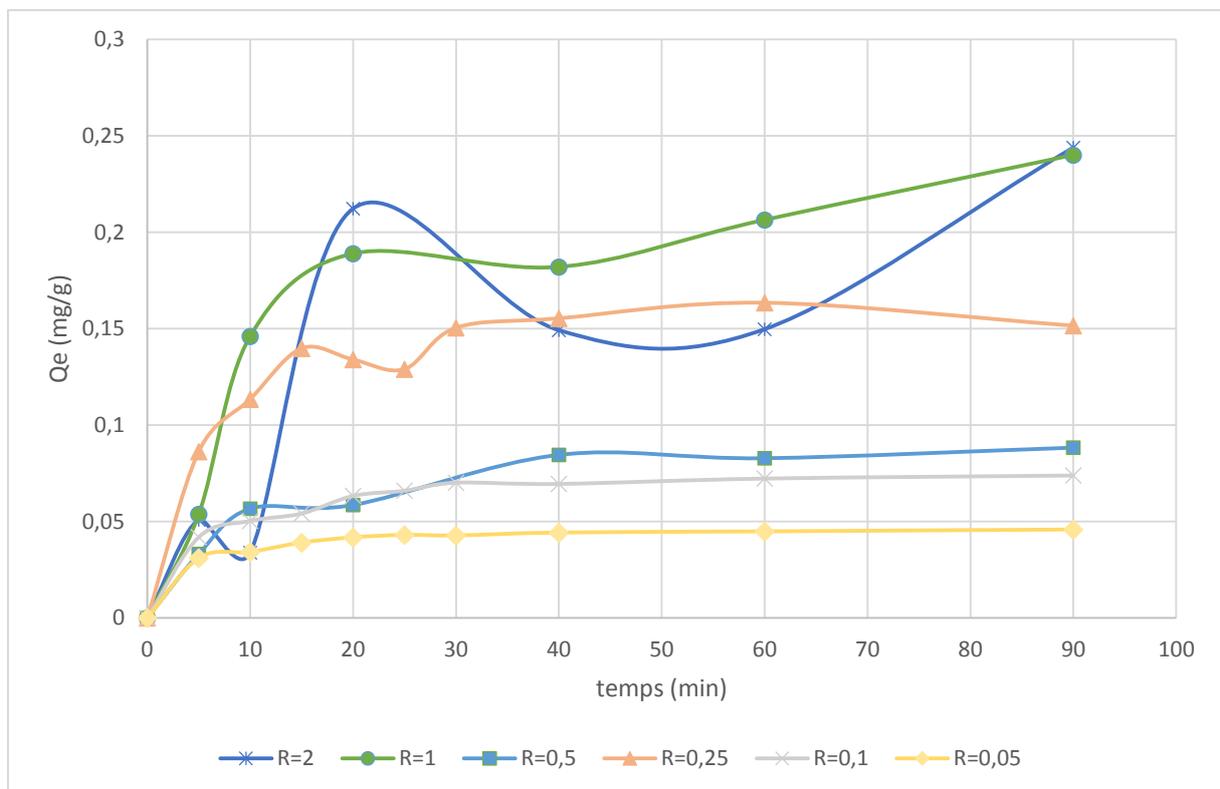


Figure V. 8: Capacité d'adsorption des fluorures sur CAG

Quant au CAG, la capacité d'adsorption est très faible pour les rapports R de 0,5, 0,1 et 0,05. Elle est meilleure pour un rapport R de 0,25 et de 1.

En prenant en compte l'aspect technico-économique, nous avons choisi de poursuivre nos expériences avec le rapport $R = 1 \text{ mg}_F / \text{g}_{\text{CAG}}$ pour le CAG.

3.1.2. Influence du pH :

Le pH s'avère être un facteur clé, il conditionne la forme sous laquelle se trouve une molécule. Ainsi, le pH initial de la solution doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption. Nous avons analysé l'effet de ce facteur sur la capacité d'adsorption sur une gamme de pH allant de 2 à 12, en démarrant d'une concentration initiale de 60 mg/L en

Chapitre V : Résultats et discussions

fluorures et une masse de 60g de CAG. Ce qui correspond au rapport R de 1 choisi précédemment.

Sur la figure V.9, nous observons les résultats de l'influence du pH sur l'élimination des fluorures sur le CAG.

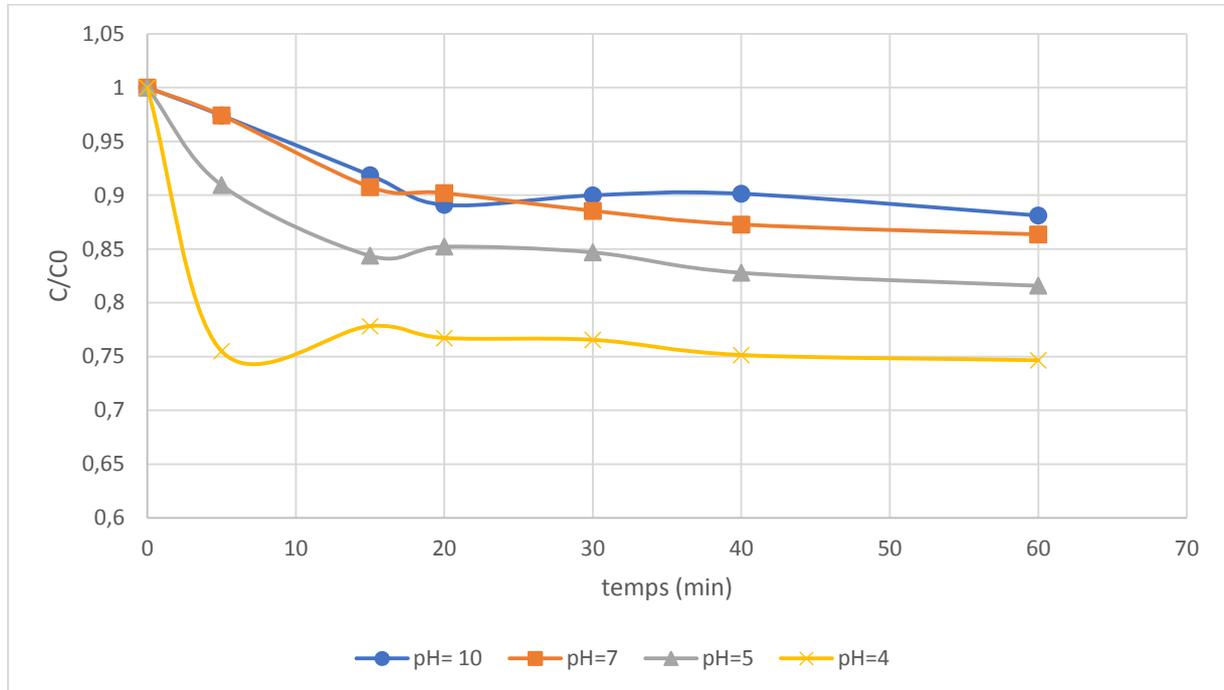


Figure V. 9: Influence du pH sur l'adsorption des fluorures sur CAG ($C_0=60$ mg/L ; $m_{CAG}=30$ g ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $R=1$ mg/g)

Nous remarquons que le rendement d'élimination s'améliore en allant vers des pH acides. A pH basique et neutre, les rendements d'élimination se rapprochent énormément. Cependant à un pH fortement acide (pH=4), l'élimination est optimale. Ainsi, sur le CAG, l'adsorption des fluorures est favorable à un pH initial de 4. En effet, en milieu acide, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés, donc la surface acquiert une charge positive. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions (H^+) de la surface des adsorbants et la forme anionique des fluorures (F^-). Ce qui par conséquent favorise l'adsorption des fluorures.

3.2. Alumine Activée :

3.2.1. Influence du pH :

Contrairement au CAG, la première condition opératoire de l'adsorption des fluorures sur l'AA que nous avons optimisé est le pH.

Nous avons analysé l'effet de ce facteur sur la capacité d'adsorption de la même façon que pour le CAG, c'est-à-dire sur une gamme de pH allant de 2 à 12, en démarrant d'une concentration initiale de 60 mg/L en fluorures. Toutefois, la masse de l'AA utilisée est de 120g. Ce qui correspond à un rapport R de 0.5.

Sur la figure V.10, nous observons les résultats de l'influence du pH sur l'élimination des fluorures sur l'AA.

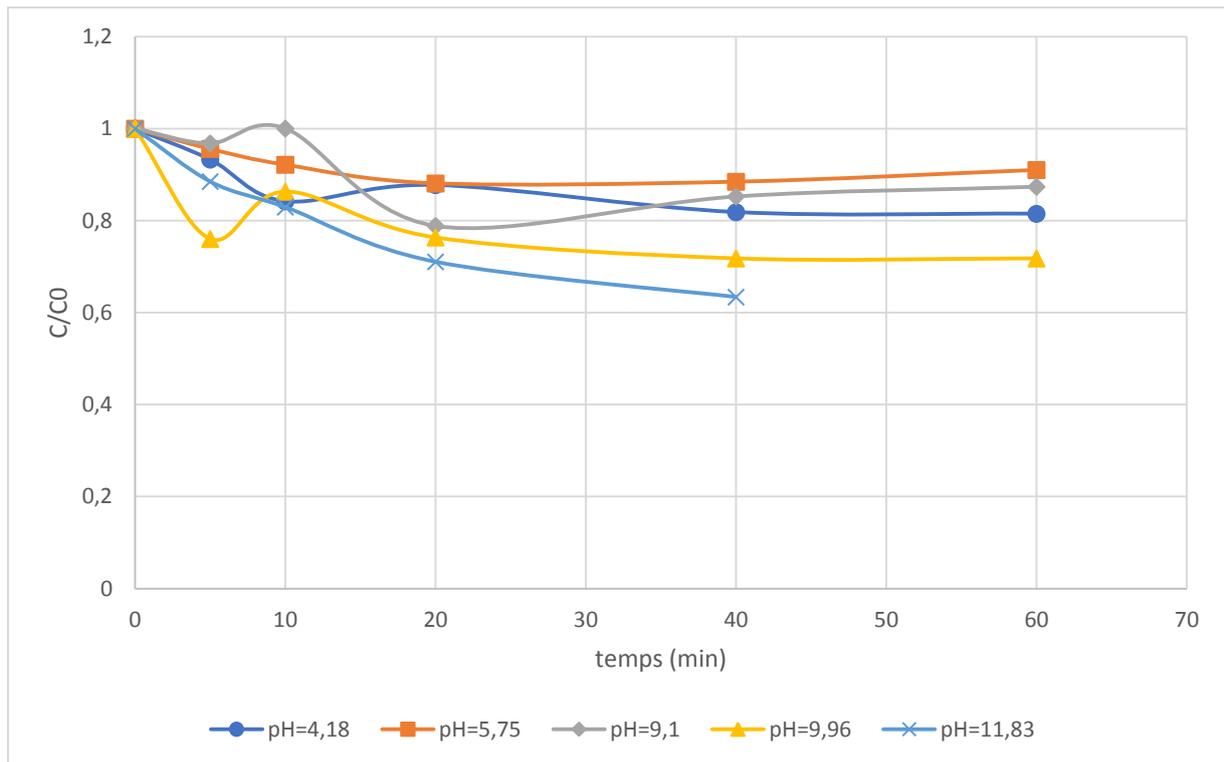


Figure V. 10: Influence du pH sur l'adsorption des fluorures sur AA ($C_0=30$ mg/L ; $m_{AA}=30$ g ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $R=0.5$ mg/g)

Nous observons que l'élimination pour les pH basiques est meilleure. L'optimum est identifié à un pH fortement basique d'une valeur de 11.83.

Al_2O_3 est une matière poreuse qui possède une bonne capacité d'adsorption et une sélectivité pour l'élimination des ions fluorures selon les réactions suivantes (Lounici et al., 1997)



Nous avons choisi de poursuivre les expériences avec un pH basique de 11.83.

3.2.2. Influence du rapport adsorbat-adsorbant :

Comme pour le CAG, l'étude de l'influence du rapport $R = \frac{C_{F^-}}{C_{AA}}$ sur la cinétique et la capacité d'adsorption des fluorures sur l'AA permettra d'identifier le rapport correspondant à la meilleure élimination des ions.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.11.

Chapitre V : Résultats et discussions

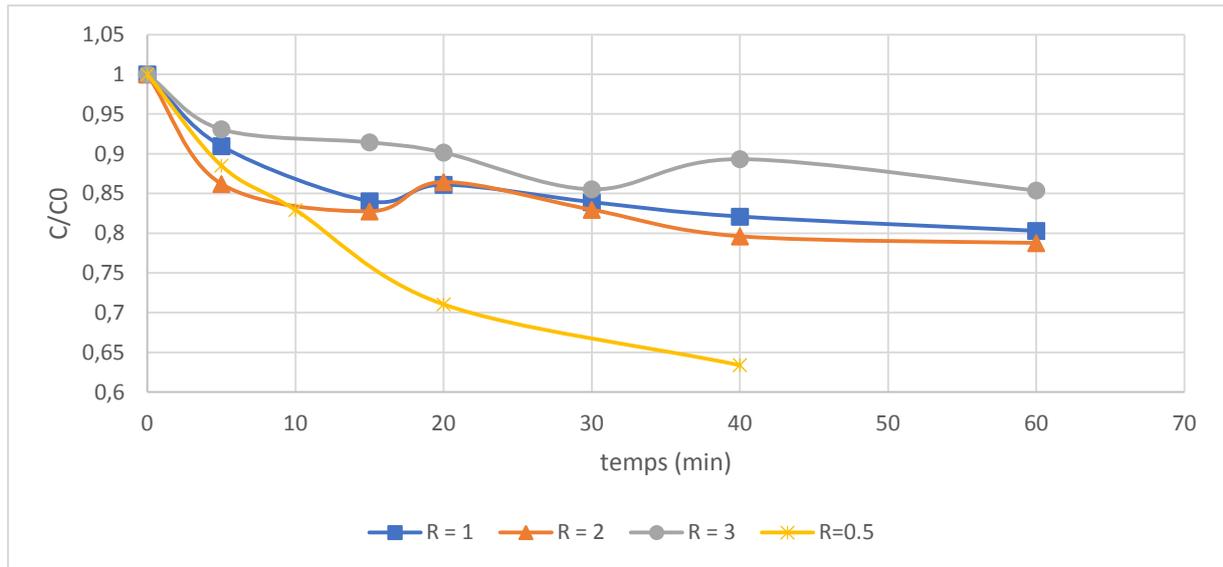


Figure V.11: Influence du rapport adsorbat-adsorbant sur l'élimination des fluorures sur l'AA ($C_0=60$ mg/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=11.83 \pm 0.3$)

Les résultats présentés sur la figure V.11 indiquent une diminution relativement rapide pendant les premières minutes, (au bout de 5 minutes). Comme pour le CAG, la rapidité de cette dernière est due à l'accessibilité des sites actifs de l'adsorbant aux fluorures, les ions peuvent se fixer plus facilement. Au-delà de ce temps, l'adsorption se poursuit plus lentement, elle se fait sur des sites moins accessibles. Un palier apparaît à l'issue de ces deux étapes indiquant la saturation des sites de l'adsorbant, l'équilibre est atteint.

Concernant la capacité d'adsorption, les mêmes observations au cours de l'adsorption sur le CAG se répètent pour l'AA. Elle n'est pas proportionnelle à la quantité de l'adsorbant. L'efficacité d'adsorption n'augmente pas avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. La figure V.12 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps pour l'AA.

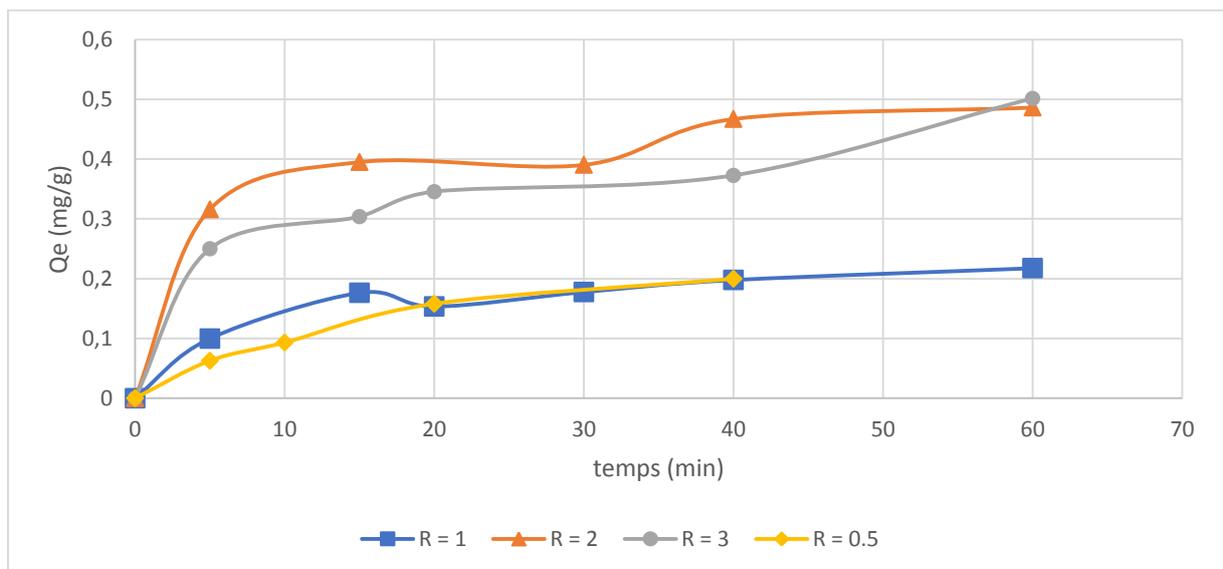


Figure V.12: Capacité d'adsorption des fluorures sur l'Alumine Activée

Nous pouvons observer que les capacités d'adsorption pour les rapports R de 2 et R de 3 se rapprochent et sont meilleures que celles pour les rapports R de 1 et 0.5.

Chapitre V : Résultats et discussions

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour chaque adsorbant, nous avons optimisé, concernant le CAG, le rapport R adsorbat-adsorbant qui est de 1 correspondant à 60 mg/L en fluorures et 60g/L de CAG, avec lequel nous avons optimisé le pH. Quant à l'alumine activée, nous avons optimisé en premier lieu le pH et nous avons trouvé un pH optimal basique de 11.83. Ce dernier a été fixé afin d'optimiser le rapport adsorbat-adsorbant.

Les figures V.13 et V.14 serviront à déterminer le couple (R, pH) pour chaque adsorbant.

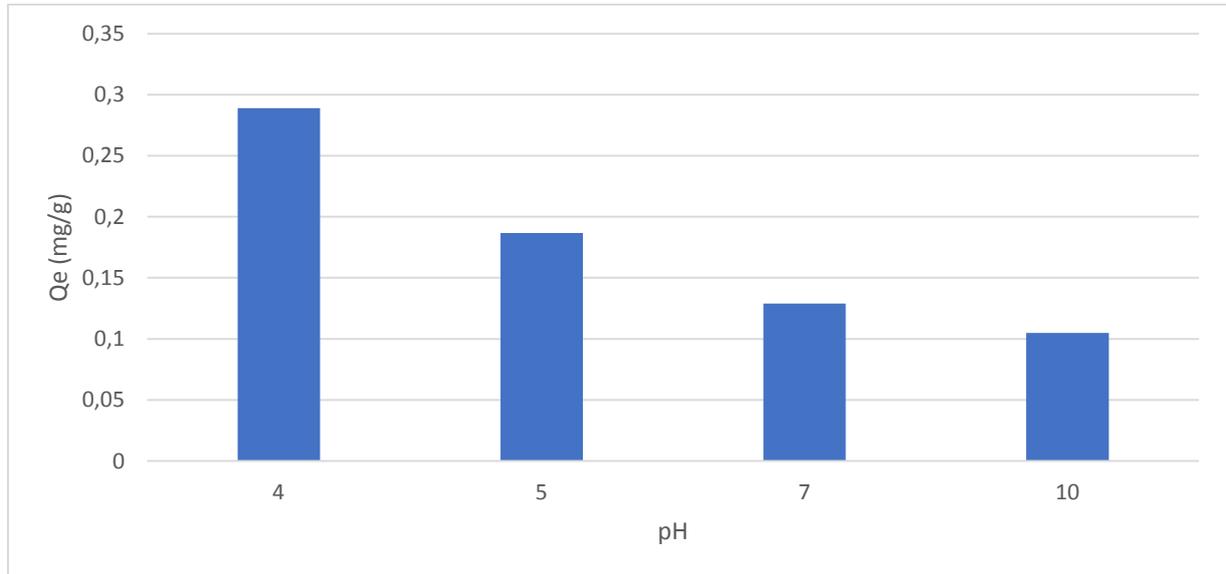


Figure V. 13: Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur CAG en fonction du pH à t=40 min

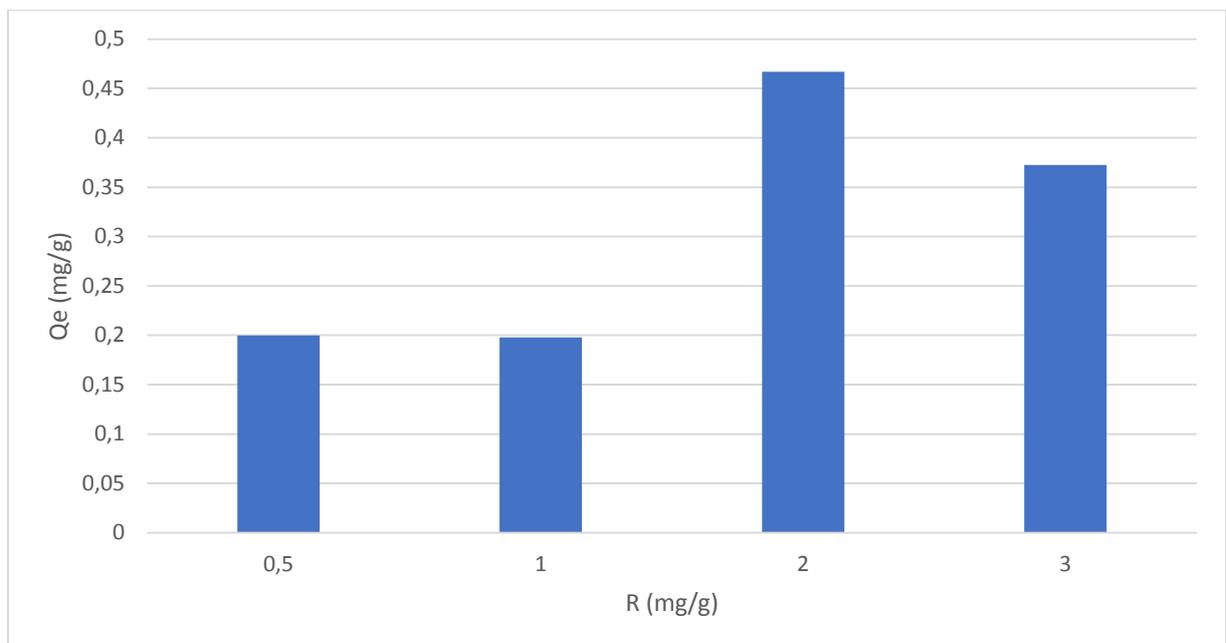


Figure V. 14: Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur AA en fonction du rapport adsorbat-adsorbant à t=40 min

Chapitre V : Résultats et discussions

Ainsi, d'après les deux figures, nous constatons que les conditions optimales d'élimination des fluorures par adsorption sont les suivantes :

- **CAG :**

Les conditions optimales sont présentes pour un rapport $R=1\text{mg}_F/\text{g}_{\text{CAG}}$ correspondant à une concentration en fluorures de 60 mg/L et une masse de 60 g/L de CAG, et un pH acide de 4.

- **Alumine Activée :**

Les conditions les plus favorables comprennent un pH très basique de 11.83 et un rapport $R=2\text{mg}_F/\text{g}_{\text{AA}}$ correspondant à une concentration en fluorures de 120 mg/L et une masse de 60g/L d'alumine activée.

4. Essai d'adsorption sur la bentonite :

Nous avons testé un autre adsorbant qui est la Bentonite de charge. Nous avons fait un essai sur l'adsorbant non activé (BNA) et un autre essai après une activation chimique (BA).

Les résultats des deux essais sont représentés sur la figure V.15.

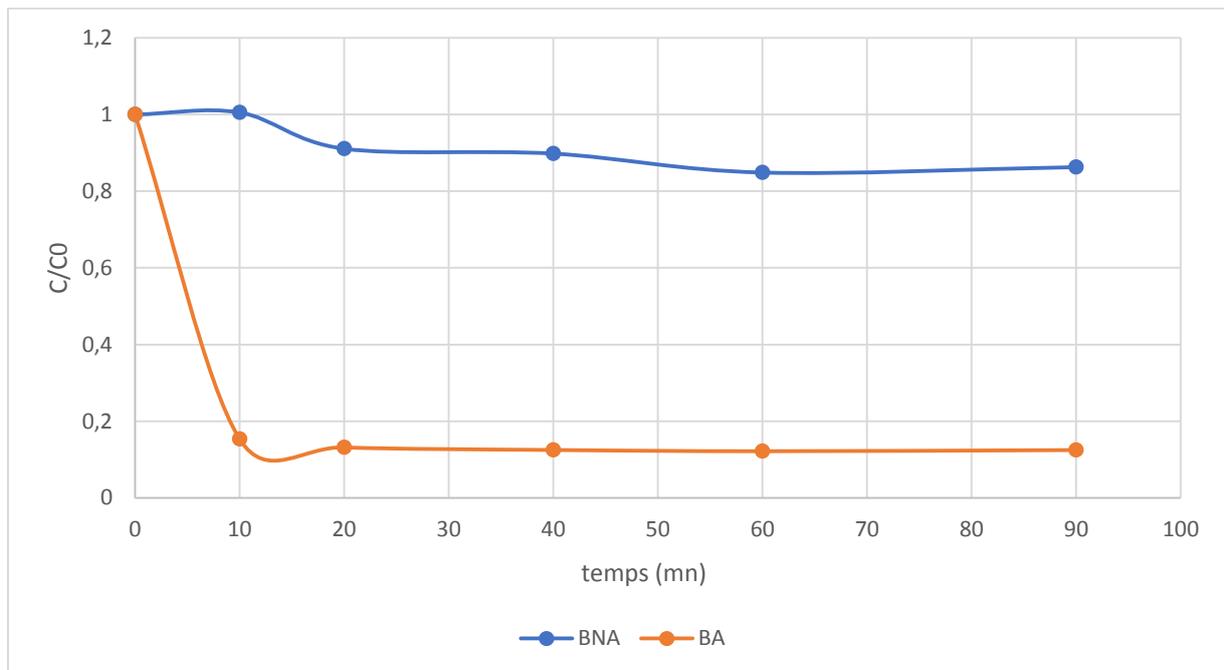


Figure V. 15: Cinétique d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge activée et non activée ($C_0=30\text{ mg/L}$; $C_{\text{bentonite}}=30\text{ g/L}$; $V=500\text{ mL}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$; $\text{pH}=6,5 \pm 0,5$)

Nous pouvons très clairement observer une très grande élimination des fluorures par adsorption sur la bentonite après son activation. Le rendement passe de 16% à 88% après activation. Cette amélioration est due à une très grande accessibilité des sites actifs positivement chargés, augmentant ainsi l'interaction électrostatique entre la bentonite de charge et les ions fluorures chargés négativement.

En termes de capacités d'adsorption, nous remarquons aussi une très grande différence

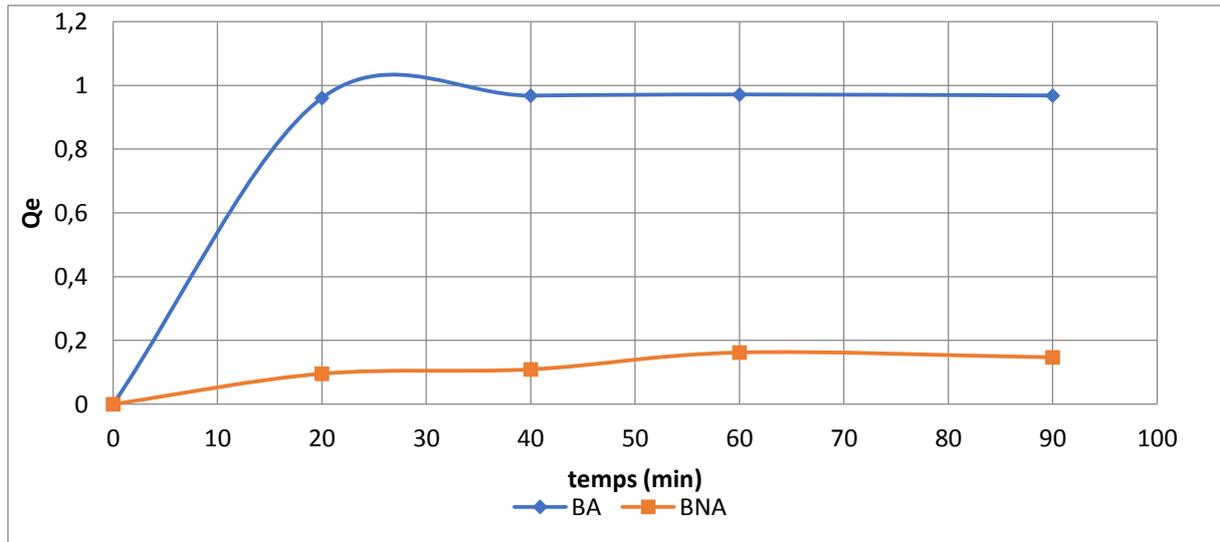


Figure V. 16: Capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge activée et non activée ($C_0=30$ mg/L ; $C_{bentonite}=30$ g/L ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6,5 \pm 0,5$)

Ces résultats semblent prometteurs et il serait donc intéressant de poursuivre l'étude de l'influence des autres paramètres concernant la bentonite de charge.

5. Etude comparative entre différents adsorbants

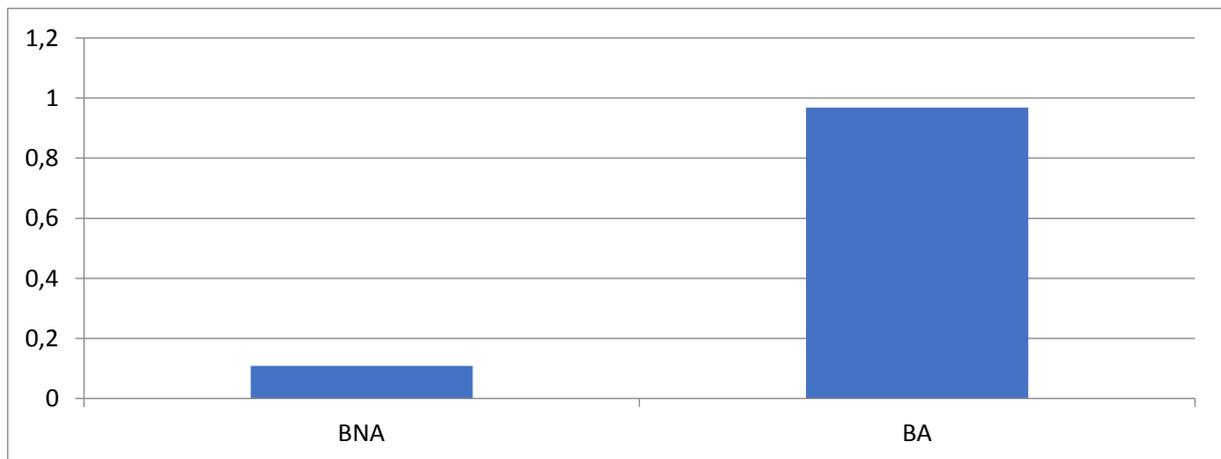


Figure V. 17: Rendements du CAG et AA à $t=40$ min optimisés

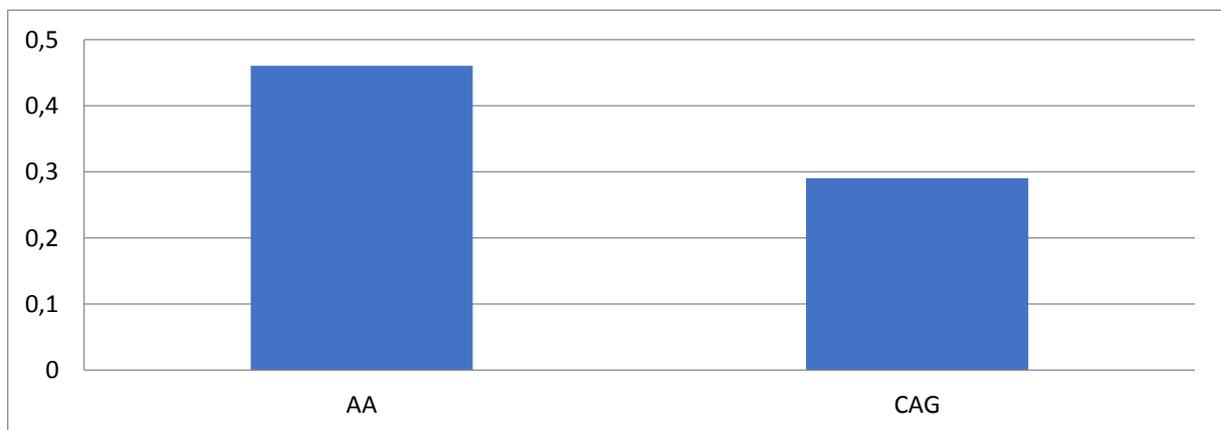


Figure V. 18: Rendements de la BNA et BA à $t=40$ min non optimisés

Chapitre V : Résultats et discussions

Les figures **V.17 et V.18** accentuent la différence entre les différents adsorbants en termes de rendement d'élimination une fois le palier formé, c'est-à-dire l'équilibre atteint.

Nous pouvons voir que la bentonite non activée détient le rendement d'élimination le plus faible. Nous observons une différence entre le rendement d'adsorption sur le CAG et l'AA. Ainsi la capacité d'adsorption sur l'AA est supérieure à celle sur le CAG.

Ceci peut être expliqué par une meilleure affinité de l'alumine activée à adsorber les fluorures par rapport au CAG.

En plus de l'aspect technico-économique, nous pouvons dire que l'alumine activée serait mieux adaptée à l'élimination des fluorures comparée au CAG.

Comme perspectives futures il serait intéressant d'investir dans l'optimisation des paramètres expérimentaux dans le cas de l'utilisation de la bentonite activée car son rendement est plus de 2 fois supérieure aux rendements de ces derniers. Il semblerait donc nécessaire d'étudier l'élimination des fluorures par adsorption sur la bentonite activée en optimisant les paramètres et en prenant en compte l'aspect économique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail avait pour but l'élimination des ions fluorures présents dans les rejets des industries photovoltaïques par adsorption sur le charbon actif en grains, l'alumine activée et la bentonite de charge.

Les isothermes d'adsorption d'après la classification de Giles sont de type L.

L'isotherme d'adsorption des fluorures sur le CAG est mieux décrite par le modèle de Freundlich alors que pour l'alumine activée, l'isotherme d'adsorption est mieux décrite par le modèle de Langmuir.

L'efficacité d'élimination des fluorures sur l'alumine activée augmente dans un milieu basique. Pour le CAG, c'est dans un milieu acide qu'elle s'élève. De plus, pour les deux adsorbants la quantité optimale est de 60 g/L avec une concentration en fluorures de 60 mg/L et 120 mg/L pour le CAG et l'AA respectivement.

Le temps d'équilibre est le même pour les deux adsorbants et est atteint au bout de 40 minutes de contact.

Les rendements varient entre 30% et 97%, ce qui est considérable.

Bien que la technique d'adsorption sur charbon actif ou alumine activée est très répandue et est très efficace pour l'élimination d'autres composés, elle s'avère moins efficace concernant l'adsorption des ions fluorures. Cependant, en plus du faible rendement, ce procédé semble coûteux du fait des traitements complémentaires que l'on doit effectuer. Il risque aussi de faire augmenter la teneur en sulfates dans les eaux traitées, dans le cas d'acidification à l'acide sulfurique.

En perspective, l'adsorption sur la bentonite activée peut constituer un procédé efficace pour l'élimination du fluor. Une étude plus approfondie déterminant l'influence de plusieurs paramètres mérite d'avoir place.

LISTE DES REFERENCES

A

Adsorption ED 4263, INRS 2005 consultable en ligne

<http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4263/ed4263.pdf>

ANNANE, Ouerdia. Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire [en ligne]. Mémoire de Magister : Chimie de l'Environnement. Tizi-Ouzou : UMMTO, 2011. [Consulté le 10/03/2020]. Disponible à l'adresse

<https://dl.ummtto.dz/bitstream/handle/ummtto/1024/Annane%2C%20Ouerdia.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

ATSDR (1993) Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride, and fluorine. Atlanta, Georgia, US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (TP-91/17).

B

B.Beaudoin, 2012 Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales. Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2012.

Bannoud A H., Darwich Y. Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration. *Désalination*, 206 (2007) 449-456.

Barbier. O, Arreola-Mendoza. L and Del Razo. L.M. Molecular mechanisms of fluoride toxicity. *Chemico-Biological Interactions*, vol. 2, n° 188,

Bellel N et al. Etude, réalisation et simulation numérique D'un distillateur solaire à cascade. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'12 Ghardaïa* : 49 – 57, 2012

Berouidjel Z, Dispositif de Réalisation de Couches Antireflets à Base de TiO₂ sur le Silicium monocristallin. Mémoire de MASTER En physique énergétique et matériaux. 2011

Brunauer S, Emmet P. H., Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers", *Journal of the American Chemical Society*, vol 60(2), pages 309-319, 1938

C

Cardot C, Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques: Cours et problèmes résolus. 2e édition, Paris : Ellipses Marketing : 302 p, 2010

Cécile M, « systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental ». HESPUL ENERGIES Renouvelables et Efficacité Energétique, 2009.

Chakravorti R et Weber T.W.. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers, *American Institution. Chemical Engineering. Journal*, Volume 20, Issue 2 ; P 228–238. 1974

Chitour S.E, Physico-chimie des surfaces. Volume II. Ed. OPU, Alger 1992

Claverie A, "Electricité solaire photovoltaïque - Etat de l'art - Principes, applications, développements et programmes de promotion", Ademe, Session Photon Réseau, 2007.

Coulson J.M.. Richardson. J.F. *Chemical Engineering*, vol 3 2nd Edition. 1979

Crittenden J.C., Weber W.G. A predictive model for design of fixed bed adsorbers, parameter estimation and model development. Journal of environmental engineering. Div. Am. Soc. Civ. Eng., 104, pp. 185-195, 1978

D

Dabrowski Z. A. "Adsorption - from theory to practice" Advances in Colloids and Interface Science, vol 93, pages 135-224, 2001.

Degremont S.A. Mémento technique de l'eau. 9th éd Edition du cinquantenaire. Paris Rueil-Malmaison : Degrémont, 1989

Desjardins E., 1988 Le traitement des eaux, Edition Lavoisier

Desjardin, « Traitement des eaux », édition Lavoisier, 1990.

Dieyé A., Mar-Diop C., Rumeau M. Les procédés de défluoruration des eaux de boisson. Trib.Eau 47, 568 (1994) 27-34.

Drouiche N., Djouadi-Belkada F., Tarik Ouslimane T, Kefaiifi A., Fathi J., Ahmetovic E, Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment, Desalination and Water Treatment, DOI:10.1080/19443994.2012.763217. 2013

Drouiche N., Hecini M., Maallemi A.. Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation et caractérisation des boues produites. Revue des Energies Renouvelables., Vol. 9 N°1 : 107 – 112. 2006

Duveau J., Pasquinelli M., Tholomier M.. Électronique IUT 1re année. 2e édition, DUNOD. 2017

E

Edeline F L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie. Édition. Liège Cebedoc Paris Lavoisier Tec & Doc 1992

EL Himri M., EL Himri A. Analyse directe des anions à l'émission par chromatographie ionique [en ligne]. 2011, vol. 6, n°22, pp.32-35. [Consulté le 20/03/2020]. Disponible sur : <https://revues.imist.ma/index.php/technolab/article/view/394/363>

F

Frederic Jay. Nouveaux substrats de silicium cristallin destinés aux cellules photovoltaïques à haut rendement : cas du silicium mono-like et du dopage aux donneurs thermiques liés à l'oxygène pour les cellules à hétérojonction de silicium. Thèse de Doctorat. Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie, Université Grenoble Alpes, 2016

Fripat J, Chaussion J., Chimie physique des phénomènes de surface : application aux oxydes et aux silicates. France: Edition MASSON. 1971

G

Gestion des ressources hydriques Manitoba et Santé Manitoba. La présence de fluorure dans les sources d'approvisionnement en eau au Manitoba [en ligne]. [Consulté le 14/02/2020]. Disponible à l'adresse :

https://www.gov.mb.ca/sd/waterstewardship/odw/public-info/fact_sheets/pdf/fr/factsheet_fluoride_fr.pdf

Giles C.H., McEwan., T.H., Nakhwa S.N., Smith D.. Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. Journal of Chemical Society, 3972-3993. 1960

Gupta. V. K, Jain. R and Varshney. S. Removal of Reactofix golden yellow 3 RFN from aqueous solution using wheat husk-An agricultural waste, J. Hazard.Mater.2007.

H

Harzdorf C, Kinwel N, Marangoni L, Ogleby J, Ravier J, & Roost F (1986) The determination of fluoride in environmentally relevant matrices. Anal Chim Acta, 182: 1–16.

Hasni C, Comparaison par simulation numérique entre une cellule solaire n/p et une cellule solaire p/n en silicium cristallin par SCAPS. Mémoire de Master. Spécialité Physique photovoltaïque. Université Med Khider Biskra. 2014

K

Kaouah F.. Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local. Thèse de doctorat : Génie de procédés : USTHB, Alger. , 2001

Karthikeyan T., Rajgopal S., Lima R.M.,. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. Journal of Hazardous Materials, vol.124, p.192-199. 2005

Kayser, Heinrich, *Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur, Annalen der Physik und Chemie*, volume 248, numéro 4, p. 526–537, 1881

Kern W, “Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publications, Westwood,New Jersey. 1993

L

Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. K. Sven.Vetenskapsakad. Handl., Band 24, No. 4, 1898, pp. 1–39. 1898

Laila Al-Khatib et al. Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite. American Journal of Environmental Science. 2012;8(5): 510-522. 20

Limousin G., Gaudet J.P., Charlet I., Szenknet S, Barthèse V., Krimissa M.. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275. 2007

Lounici. H, Addour. L, Belhocine. D, Grib. H, Nicolas. S, Bariou. N, Mameri. N. Study of a new technique for fluoride removal from water. Desalination. 114 (3), 241-251. doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00016-2. 1997.

Lowitz Crell, T. Chemische Annalen vol 2, page 36, 1788

M

Mameri N., Mazighi A., Belhocine D., Bariou B. Défluoruration des eaux du sud Algérien. Communication Journée Mondiale de l'environnement. Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger (1992).

Ministère de l'Energie, [en ligne]. Disponible sur

https://www.germanenergysolutions.de/GES/Redaktion/DE/Publikationen/Praesentatione_n/2016/160216-iv-algerien-10crecreg.pdf?__blob=publicationFile&v=7 2016.

Moreau S., Soyer H. L'adsorption et l'environnement EDUSCOL, 2003.

N

Neumüller O (1981) Römpps Chemie Lexikon, 8th ed. Vol. 2. Stuttgart, Franck'sch Verlagshandlung.

O

O.M.S Normes internationales applicables à l'eau de boisson, Genève 1972.

Onal Y., Akmil-Basar C., Sarici-Ozdemir C., 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 146: 194- 203.

P

PALAHOUANE, Baya. *Traitement des rejets liquides fluorés de l'industrie photovoltaïque.* Thèse de Master 2 : Chimie industrielle. Blida : Université Blida1- Saad Dahlab, 2014.

Philippe Clerc et Pierre-Daniel Roh, « Effets du fluor sur la végétation lichénique corticole autour de la région de Martigny (VS) », Bulletin de la Murithienne, n° 96, 1979, p. 23-41

Poey J, Evolution du bilan biologique en fonction du stade radiologique chez une population vivant dans une zone d'endémie fluorée du sud Algérien, Eur. J. Toxicol, n.9, 179-186, 1976.

R

Rajeshwar K., Ibanez J.G. Swain G.M. Reviews of electrochemistry: Electrochemistry and the environment. Journal of Applied Electrochemistry, 24(11), (1994) 1077-1091.

Richidi Y., Élimination des nitrates par adsorption sur l'ambrilite IRA 410. Thèse de Magister : USTHB, Alger. 2010

Robel L. Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur ; J2. J2730. 1989

Roque-Malherbe R. M. Adsorption and diffusion in nanoporous materials. Taylor & Francis. CRC Press; 288 p. 2007

Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C. W, Everett D. H, et al., « Recommendations for the characterization of porous solids », Pure and Applied Chemistry, volume 66, numéro 8, , p. 1739-1758). 1994

S

Scheele C. W. "Chemische Adhandlung von der luft und dem feuer, 1777

Sharma. K, Mayes. R.T, Kiggans. Jr. Influence of temperature on the electrosorption of ions from aqueous solutions using mesoporous carbon materials, Separation and Purification Technology. 116,206–213, 2013.

Sontheimer H., Crittenden J.C., Sumner R.S., Activated carbon for water treatment, 2nd edition. DVGW-Forschungsstelle. 1988

U

US EPA : United States Environmental Protection Agency, National primary drinking water regulations ; Fluoride ; Final rule, In Federal Register (40 CFR Part 141, November 1985), p.47142-47155, 1985.

US EPA: United States Environmental Protection Agency Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ionselective electrode, Method 9214, Revision 0, pp.1-8, December 1996.

V

Valérie Jacquet Violeau. Demineralisation par électrodialyse en présence d'un complexant, Application au Lactoserum. Thèse d'Etat. Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).

W

Weber W.J. Adsorption theory, concepts and models in adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application. Marcel Dekker: New York; pp1-36. 1985.

Weber W.J., Adsorption in physical process for water quality control, Ed. By Metacalf, 1972

World Health Organization, Environmental Health Criteria (EHC 227) For Fluorides 2002 [en ligne]. [Consulté le 11/02/2020]. Disponible à l'adresse : <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc227.htm>

Wu F.C, Tseng R.L., Juang R.S. Kinetics of colour removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology, 22(6), 721-729. 2001

Z

Zhang G., Gao Y., Zhang Y., Gu P. Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR). Desalination 177143-155. 2005

LES ANNEXES

Annexe 1: Matériels

- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, fioles, béchers, ...);
- Plaque chauffante : Heat-Stir CB162, Stuart ;
- pH mètre : (HANNA instruments, pH 211) ;
- pH mètre : (HANNA instruments, HI 8424) ;
- Agitateur : (HANNA, HI 190M) ;
- Ionomètre : (HANNA, HI 4222) ;
- Etuve : Memmert ;
- Jar test : DAIHAN SCIENTIFIC WISE STIR JTM6C ;
- Balance analytique SHIMADZU AU220D ;
- Balance analytique Ohaus PA224 ;
- Support Métallique.
- Electrode sélective aux ions fluorures (combinaison fluoride electrode) L Z W 9655 C.97.00 F- I. S Electrode (9655C) Made in UK.

Annexe 2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage des ions Fluorures

- **Préparation de la solution TISAB :**

- ⇒ Dans un bécher de 1L, faire dissoudre 58 g de NaCl et 4 g d'acide tétra-acétique cyclo-hexylène-diamine (CDTA), dans 500 mL d'eau désionisée à laquelle il faut ajouter 57 mL d'acide acétique.
- ⇒ Placer le bécher dans un bain d'eau froide sous agitation et ajuster le pH à 5,3-5,5 avec une solution de NaOH 6N, compléter par la suite jusqu'à 1L avec de l'eau désionisée.

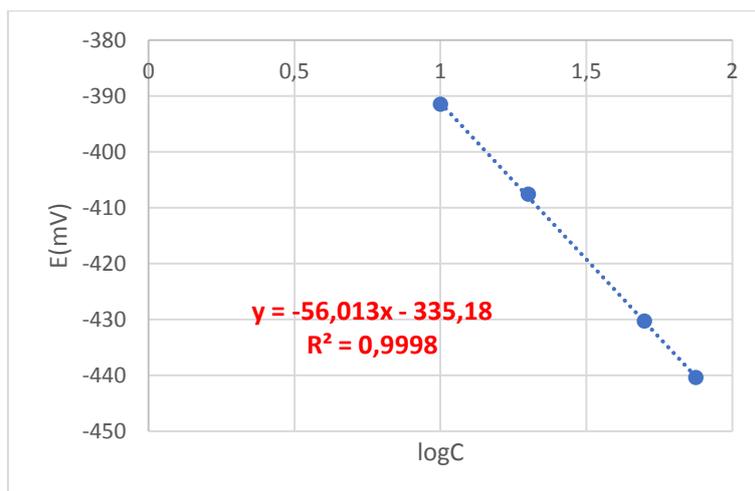
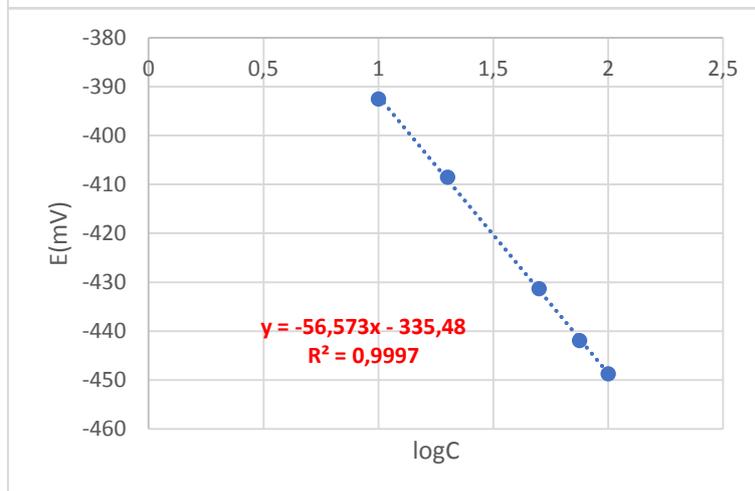
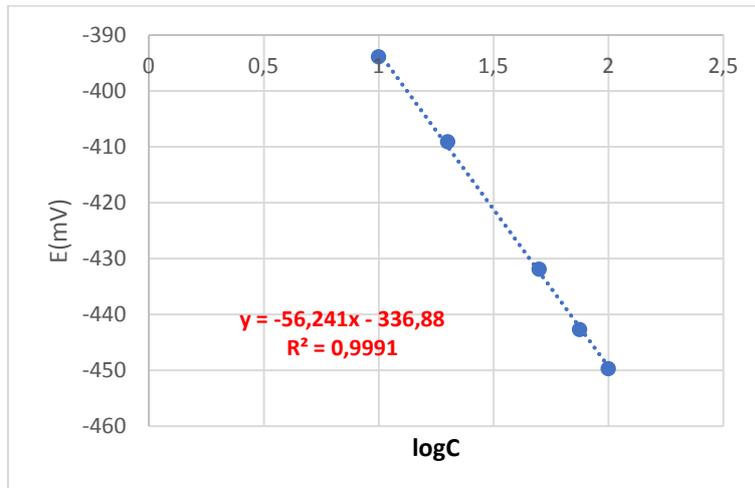
- **Conditions de l'échantillon :**

- ⇒ Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.
- ⇒ La température des solutions étalons et des solutions témoin doit être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.
- ⇒ Les échantillons doivent être collectés dans des flacons en verres ou en polyéthylène.
- ⇒ Les échantillons à analyser doivent être mélangés avec la solution TISAB c'est-à-dire prendre 10ml de chaque solution étalon et les mélanger à 2 ml de solution TISAB, ce mélange-là est stable environ 1 mois ; de préférences après un mois il vaut mieux refaire les préparations des échantillons.
- ⇒ L'électrode de référence est celle de Ag/AgCl, (remplie d'une solution interne de KCl 3M) on doit garder la même électrode de référence ou si on la change on doit refaire la courbe d'étalonnage, il y a aussi des électrodes combinées qui existent c'est-à-dire que l'électrode de références est déjà incluse.

- **Conseils de mesure :**

- ⇒ Pour une mesure précise, tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température, de préférence à température ambiante.
- ⇒ Eviter d'agiter avant de plonger les électrodes, l'air autour du Crystal des électrodes peut conduire à des lectures erronées.
- ⇒ Laisser l'électrode plongée dans la solution jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint pour pouvoir faire une lecture finale du potentiel électrique.
- ⇒ Laver et sécher les électrodes entre chaque deux mesures, procéder à l'analyse des solutions les moins concentrées aux solutions les plus concentrées.

Annexe 3 : Les courbes d'étalonnage



Annexe

