

وزارة الجامعات  
Ministère aux Universitaires

LEX

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: Génie de L'environnement.

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Defluoration Des Eaux  
Potables Par procédé  
Eléctro-chimique

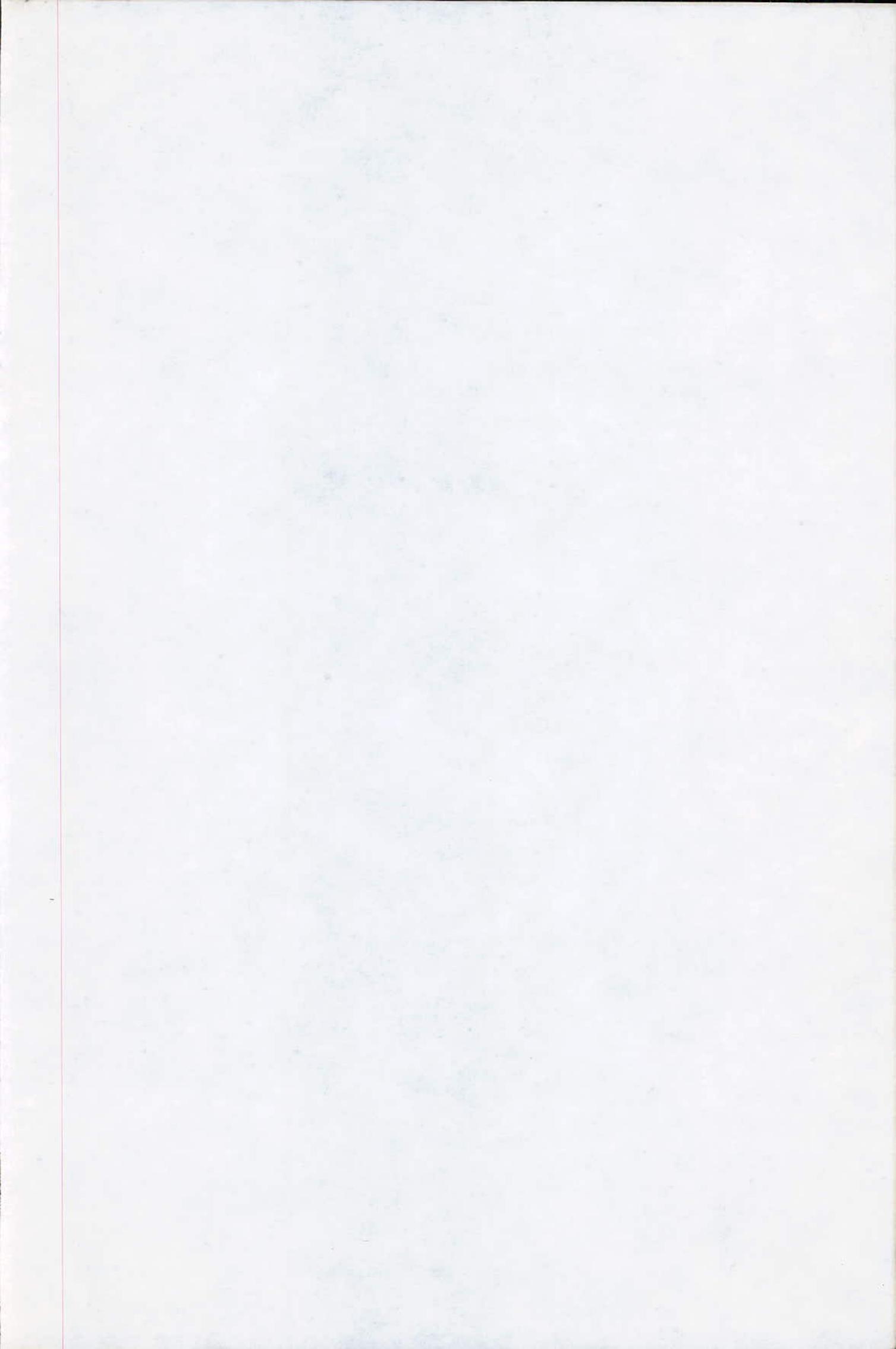
Proposé par : M<sup>r</sup> N. MAMERi

Etudié par : N. MENNAD

Dirigé par : M<sup>r</sup> N. MAMERi

M<sup>r</sup> A. NAMANE

PROMOTION : juin 1991



بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ

صَدَقَ اللّٰهُ الْعَظِیْمُ

Republique Algérienne Démocratique et Populaire.  
Ministère de l'Enseignement Supérieur.  
Ecole Polytechnique d'Alger.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire de Fin d'Etudes  
établi en vue de l'obtention du  
diplome d'Ingénieur d'Etat.

Thème.

Défluoration des eaux par  
procédé électro-chimique.

Présenté par : Melle MENNAD Nacéra.

Promoteur : Mr N. MAMERI.

Co-promoteur : Mr A. NAMANE.

Soutenu le 9 Juillet 1991, devant le jury :

Mr MENDJEL .....	PRÉSIDENT
Mr CHIKHI .....	Membre.
Mr MAZIGHI .....	Invité.

République Algérienne Démocratique et Populaire.  
Ministère de l'Enseignement Supérieur.  
Ecole Polytechnique d'Alger.

Mémoire de Fin d'Etudes  
établi en vue de l'obtention du  
diplôme d'Ingénieur d'Etat.

Thème.

Défluoration des eaux par  
procédé électro-chimique.

Présenté par : Melle MENNAD Nacéra.

Promoteur : Mr N. MAMERI.

Co-promoteur : Mr A. NAMANE.

'Sédicacés'

Je dédie ce modeste travail  
d'abord à ma très chère  
bien-aimée Mère à qui je  
dois beaucoup.



## 'Sédicâces'

À la mémoire de mon père,  
À Karima pour son soutien moral,  
À Radia, mon amie et sœur pour m'avoir  
encouragé,  
À mes chères sœurs Souhila et Fatima  
pour leur permanente aide,  
À ma chère petite nièce Chehrayed pour  
m'avoir souri,  
À tous ceux que j'aime beaucoup,  
À tous ceux qui m'ont aidé,

je dédie ce modeste travail.



## REMERCIEMENTS :

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur N. MAMERI, mon promoteur pour m'avoir aidé à réaliser cette étude, et pour les conseils et les critiques concernant ce modeste travail.

De même, je remercie Monsieur A. NAMANE, mon copromoteur pour toute l'aide et les conseils prodigués.

Sans toutefois oublier les membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur A. MEZIGHI, assistant à l'E.N.P., pour son aide précieuse, et Monsieur H. LOUNICI, assistant à l'E.N.P. pour tous ses encouragements et ses conseils.

Que Sihem NOUAR reçoit tous mes remerciements pour m'avoir aidé dans la traduction des articles.

Que Messieurs Mahfoud, Nouar, et Mademoiselle Leïla reçoivent ici mes remerciements les plus sincères pour leur aide et leur sympathie.

Enfin, que tous (tes) ceux (celles) qui, de près ou de loin, ont participé à élaborer ce modeste travail en soient vivement remerciés (ées).



## AVANT PROPOS :

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

De toutes les substances nécessaires à la vie telle que nous la connaissons sur terre, l'eau est de loin la plus importante, la plus familière et la plus admirable; et l'homme en a besoin non seulement à titre de boisson, mais aussi comme source d'énergie, moyen de transport et d'irrigation.

La technologie moderne exigeant de plus en plus d'eau, il faut sans cesse imaginer de nouveaux moyens d'accès à des ressources encore inutilisées, mettre au point de nouvelles méthodes pour pouvoir réemployer l'eau polluée par l'homme.

Enfin, en des termes plus poétiques, Byron s'est livré aux mêmes réflexions, en exprimant cette expression :

" Jusqu'à ce que la douleur le lui enseigne, l'homme ne sait vraiment pas quel trésor est l'eau."

## ABBREVIATIONS

t : durée de l'électrolyse (mn)

U : potentiel d'électrolyse (V)

E<sub>d</sub> : potentiel du dosage (mV)

[F]<sub>0</sub> : concentration initiale de l'ion fluorure

[F]<sub>res</sub> : concentration résiduelle de l'ion fluorure

P : prix (DA)

$\bar{U}$  : potentiel moyen d'électrolyse (V)

t<sub>1mg/l</sub> : temps nécessaire pour ramener l'ion fluorure à 1mg/l

v : vitesse d'agitation (tours/mn)

T<sub>a</sub> : température ambiante (°C)

T : température (°C)

Q : débit d'eau (l/h)

v' : vitesse de passage (m/h)

H : hauteur de la colonne (cm)

t<sub>c</sub> : temps de contact entre adsorbant et adsorbant

m : masse du charbon (gr)

d<sub>op</sub> : distance optimale (mm)

i<sub>op</sub> : densité de courant optimale (A/m<sup>2</sup>)

# SOMMAIRE :

## Partie théorique :

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
 <u>CHAPITRE I :</u>	
<b>Généralités sur le fluor.</b>	
<u>I-1-</u> Distribution géographique du fluor.....	3
<u>I-2-</u> Sources d'apports des fluorures dans les eaux.....	4
<u>I-3-</u> Chimie du fluor dans l'eau.....	4
<u>I-4-</u> Effets du fluor contenu dans l'eau potable.....	5
<u>I-5-</u> Définition de la fluorose.....	6
 <u>CHAPITRE II :</u>	
<b>Problème du fluor dans le sud algérien.</b>	
<u>II-1-</u> Introduction.....	7
<u>II-2-</u> Données épidémiologiques.....	7
<u>II-3-</u> Ressources en eau du Sahara septentrional.....	8
II-3-1- La nappe du C.I.....	8
II-3-2- La nappe du C.T.....	8
<u>II-4-</u> Besoin en eau du Sahara septentrional.....	10
 <u>CHAPITRE III :</u>	
<b>Qualité chimique des eaux.</b>	
<u>III-1-</u> Minéralisation totale.....	11
<u>III-2-</u> Caractéristiques physico-chimiques.....	12
III-2-1- pH - CO <sub>2</sub> libre.....	12
III-2-2- Température.....	12
III-2-3- Sodium.....	12
III-2-4- Dureté.....	13
III-2-5- Fer - Sulfates - Chlorures et Nitrates.....	13

## CHAPITRE IV :

### **Méthodes d'élimination du fluor.**

<u>IV-1</u> = Défluoruration par précipitation.....	18
IV-1-1- Chaux - Chlorure de calcium.....	18
IV-1-2- Sulfate d'alumine - Sels de fer.....	19
IV-1-3- Lanthane.....	19
<u>IV-2</u> = Défluoruration par adsorption.....	20
IV-2-1- Phosphate tricalcique.....	20
IV-2-2- Echange d'ions - Charbon actif.....	20
IV-2-3- Alumine activée.....	20
IV-2-4- Beauxite Activée.....	21
<u>IV-3</u> = Autres procédés :.....	21
IV-3-1- Défluoruration par électrolyse.....	21
IV-3-2- Défluoruration par osmose inverse.....	22
IV-3-3- Défluoruration par électrodialyse.....	22

## Partie expérimentale :

<u>INTRODUCTION</u> .....	23
---------------------------	----

## CHAPITRE I :

### **Défluoruration d'une eau synthétique par électrolyse.**

<u>I-1</u> = Dispositif expérimental et mode opératoire.....	24
<u>I-2</u> = Méthodes analytiques.....	26
<u>I-3</u> = Phénomènes chimiques accompagnant l'électrolyse.....	30
<u>I-4</u> = Influence de l'agitation.....	31
<u>I-5</u> = Résultats expérimentaux.....	32
I-5-1- Influence de la densité de courant.....	32



PARTIE THEORIQUE.

## INTRODUCTION :

L'alimentation en eau des villes, des industries, et du secteur agricole est souvent une tâche ardue, où pour satisfaire leurs besoins on doit disposer d'eaux d'origines diverses : pluies, eaux superficielles, eaux souterraines, les océans et les mers.

L'Algérie vit actuellement ce problème crucial. C'est surtout les régions sahariennes qui sont affectées par la sécheresse. C'est le cas du Sahara septentrional dont les eaux apparaissent enrichies en gaz dissous, et en composés minéraux. Cette composition est en rapport avec la constitution géologique des sols traversés (dans les cas des eaux souterraines) où les eaux en contact avec les éléments minéraux facilement solubles ne peuvent être utilisés directement ni pour la consommation humaine, ni pour l'agriculture ou certains secteurs industriels.

Un traitement des eaux s'avère donc nécessaire afin de résoudre le problème de l'alimentation en eau pour

les besoins des villes, des industries, et du secteur agricole.

De ce fait, notre étude envisage l'élimination d'un polluant majeur des eaux, et plus précisément des eaux souterraines : il s'agit du fluor.

La présence de cet élément se traduit par des effets néfastes sur les populations du Sahara septentrional. En effet de très nombreux cas de fluorose ont été décelés parmi les habitants de cette région. Les données physico-chimiques des eaux consommées par cette population montrent que ces eaux présentent des fortes teneurs en fluor, ajoutées à une dureté et une minéralisation excessive.

D'où la nécessité du traitement de ces eaux. A cet effet, nous allons effectuer des essais de defluoration par électrolyse, à l'aide d'électrodes en aluminium, et par adsorption sur charbon actif.



# CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE FLUOR.

## I-1- Distribution géographique :

Le fluor étant le plus électronégatif de tous les éléments chimiques, est doté d'une activité telle qu'il n'existe pratiquement jamais à l'état libre dans la nature [1]. Sous forme de combinaison chimique (fluorures), le fluor qui occupe la dix-septième place dans l'ordre d'abondance des éléments constituant l'écorce terrestre et y participe pour 0.8 %, se trouve donc naturellement à l'état de traces dans notre environnement. [2]

Dans les roches et les sols, le fluor à l'état combiné se rencontre dans de très nombreux minéraux dont le spath-fluor ou fluorine ( $\text{Ca F}_2$ ), ensuite viennent la cryolithe naturelle ( $\text{Na}_3 \text{Al F}_6$ ), l'apatite [ $(\text{PO}_4)_3 \text{Ca}_5 (\text{F}, \text{Cl})$ ], qui se trouve dans les énormes dépôts de phosphates minéraux ou phosphorites, les micas, la hornblende, et un certain nombre de pegmatites-topaze et tourmaline (qui sont les minéraux les plus rares du fluor). [3] [4]

Par conséquent, la disponibilité des ions fluorures libres dans le sol dépend de la solubilité naturelle du fluorure en cause, de l'acidité du sol, de la présence d'autres minéraux ou produits chimiques, et de la qualité d'eau présente.

Les principaux minéraux fluorés sont représentés dans le tableau ci-après :

**Tableau I : principaux minéraux fluorés. [4]**

Minéraux	% de fluor en poids	% ou ppm de fluor
Fluorine	48	49%
Topaze	13 - 20	< 21 %
Apatite	3 - 4	13500 à 26000 ppm
Titanite	0.1 - 0.5	-
Tourmaline	0.05 - 1.3	-
Biotite	0.05 - 0.3	970 à 3500 ppm
Micas	-	jusqu'à 68000 ppm
Phlogopite	-	3300 à 37000 ppm
Lepidolite	-	19000 à 68000 ppm
Muscovite	-	170 à 14800 ppm

## 1-2- Sources d'apport des fluorures dans les eaux :

Les apports des fluorures dans les eaux sont, en général, de diverses origines (atmosphère, écorce terrestre, engrais phosphatés, et eaux industrielles), mais comme le fluor contenu dans l'eau du Sahara provient d'une zone riche en gisements de fluoro-apatite [5], nous nous intéresserons donc qu'au fluor provenant de l'écorce terrestre.

Cependant, par la présence universelle des fluorures dans l'écorce terrestre, l'eau contient toujours des fluorures à des concentrations variables, ceci s'explique par le phénomène de la lixiviation des roches fluorées (dissolution des matières solubles) qui aboutit à un apport particulièrement important de fluorures dans les eaux de boisson (eaux souterraines). [4]

Par suite, la concentration des fluorures dans le sol augmente avec la profondeur, et celle dans l'eau souterraine dépend de nombreux facteurs [6] [7] [8] : caractéristiques physico-chimiques et géologiques du bassin versant, consistance du sol, porosité des roches, pH et température, action complexe d'autres éléments, etc...

En fonction, de ces facteurs, la concentration des fluorures dans les eaux souterraines varie de moins 1 à 25 mg/l ou plus, et il en résulte que les teneurs seront élevées en période de sécheresse ou lorsque le sol est gelé, et plus faibles à la saison des pluies.

## 1-3- Chimie du fluor dans l'eau :

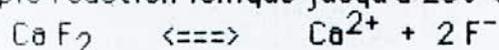
Dans les eaux souterraines comme dans les eaux superficielles, le fluor présent dans l'eau provient en majeure partie de la lixiviation des roches fluorées. Tout le fluor mobilisé au cours de l'altération ne se trouve pas dissous sous forme ionique mais une grande partie est transportée en suspension par la fraction argileuse inférieure à 2  $\mu\text{m}$  ou liée dans des complexes, ou sous forme HF ou  $\text{HF}^-$  dans les eaux.

La teneur en fluor présent dans l'eau dépend de facteurs plus nombreux dont le principal est le degré de liberté, et la solubilité des minéraux fluorés avec lesquelles elles sont en contact. [3] [4]

D'autres facteurs jouent un rôle important dans la détermination de la teneur en fluor d'eaux superficielles ou souterraines données. On peut citer : la porosité des roches et des sols où l'eau circule et la vitesse de circulation, la température à laquelle a lieu l'interaction entre les eaux et les roches, la concentration de l'eau en ions  $\text{H}^+$ , et en d'autres ions.

- *Température :*

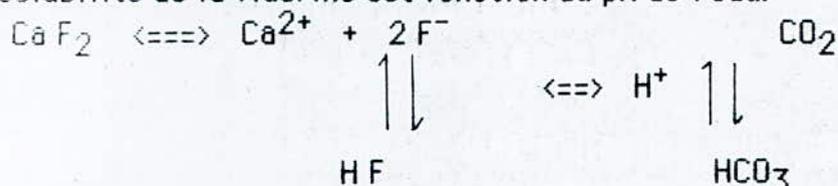
D'après MAHON, la dissociation de la fluorine en présence d'eau serait une simple réaction ionique jusqu'à 230°C.



Au delà de cette température, les quantités de calcium et de fluor libérées ne seraient pas stoechiométriques.

- *pH :*

La solubilité de la fluorine est fonction du pH de l'eau.



Selon la réaction précédente, GONI. J. [ 4 ] et ADLER. P. [ 3 ] indiquent deux domaines favorables au transport du fluor que nous reportons ci-après.

\* Celui des eaux très acides : les ions  $\text{F}^-$  disparaissent progressivement au profit des ions  $\text{HF}^-$  ou de HF non dissocié.

\* Celui des pH neutres : cas des eaux chaudes carbonatées.

- *Présence d'autres ions :*

Etant le plus électronégatif de tous les éléments, le fluor a la facilité de former des complexes stables avec un grand nombre des ions présents dans les eaux, dont principalement : Si, Mg, Fe, Al, Be, B et U. L'existence de ces complexes permet le transport du fluor dans les eaux.

### 1-4- Effets des fluorures contenues dans l'eau potable : [9] [10]

Le fluor, présent naturellement dans toutes les eaux, possède deux effets : son absence favorise les caries dentaires, mais son excès provoque une modification de la structure de la dent et laisse apparaître, dans l'émail, des tâches allant du jaune au brun - noir; et l'ingestion répétée de fluor en excès peut provoquer une intoxication chronique grave, connue sous le nom de fluorose.

Par exemple,

- A des concentrations dépassant 1.5 mg/l d'eau de boisson, le fluor peut entraîner la fluorose dentaire chez quelques enfants.

- A des concentrations de moins de 0.5 mg/l approximativement, l'incidence de la carie dentaire sera probablement élevée.

- A des concentrations variant de 3 à 6 mg/l ingerées d'une manière chronique, on se trouve devant des problèmes de calcification accrue (ostéosclérose).

- A des concentration plus élevées (par exemple 10 mg/l), le fluor peut entrainer une fluorose avec atteinte du squelette.

### 1-5- Définition de la fluorose : [11] [12]

La fluorose est une intoxication chronique caractérisée par une perte de poids, une asthénie, une fragilité osseuse, une augmentation de la densité des os décelable par radiographie, des troubles neurologiques, néphropathies ajoutées aux tâchetures observées sur les dents lorsque l'exposition s'est produite pendant la formation de l'émail.

## CHAPITRE II : PROBLEMES DU FLUOR DANS LE SUD ALGERIEN.

### II-1- Introduction :

C'est après une longue période de recherche, Churchill Smith en 1931 puis Dean en 1935, étaient amenés à constater que l'affection dentaire, sévissant à l'état endémique et caractérisée par l'apparition, au niveau de l'émail, de tâches particulières d'où le nom d'émail tacheté, se manifestait chez les populations s'alimentant avec des eaux à forte teneur en fluorures. [13]

La même maladie est observée en Afrique du Nord, tant chez l'homme que chez les animaux, sous le nom de darmous; mais l'eau n'est pas la seule source de cette maladie car les végétaux qui sont consommés par les habitants sont riches en fluorures (les dattes peuvent en contenir 14 à 23 mg/Kg, le thé 50 à 125 mg/Kg). [14]

En algérie, la fluorose concerne toute la région du Sahara septentrional et plus particulièrement la zone orientale, à savoir les régions de l'Oued Rhir, la cuvette de Ouargla, et la région du Souf (figure 1).

### II-2- Données épidémiologiques :

Dans le sud Algérien, plusieurs centaines de milliers d'habitants vivent en danger permanent de fluorose. Leurs statistiques, bien que rares et incomplètes, donnent cependant une idée éloquente de l'endémie. Ainsi, une enquête du Pr Sgand de l'Institut de Stomatologie et de Chirurgie Dentaire d'Alger (1966) montre que 75 % de la population de la ville d'El Oued sont porteurs de darmous et 98 % des villageois du Souf en sont atteints.

Une autre enquête de l'INSP (Institut National de Santé Publique) (1980), montre que les pourcentages d'une population atteinte de fluorose donnent 44 % pour Ouargla, 45 % Méghair, 36 % Djemaa, 20 % El Oued, et 18% à Touggourt; tandis que des villes situées à l'ouest accusent des taux inférieurs à 4 % (1.3 % pour Ghardaïa, 2.5 % pour El Golea, 3.2 % pour Laghouat). [14]

Enfin, l'eau de boisson étant un vecteur important de fluorose, pour cela il s'avère nécessaire de procéder à une étude sommaire des ressources en eau de la région considérée.

## II-3- Ressources en eau du Sahara septentrional :

[ ] [ ]

Parmi les plus importantes ressources en eau du Sahara septentrional sont celles contenues dans les formations continentales.

Ces ressources sont constituées par la nappe du continental intercalaire (C.I.) et par celle du complexe terminal (C.T.).

### II-3-1- La nappe du C.I. :

La nappe du C.I. ou "nappe albienne" qui est une nappe profonde (1800 m), est contenue dans un ensemble de grès argileux continentaux déposés sur un substratum primaire qui affleure largement sur les plateaux tassiliens. Cette formation contient le plus grand réservoir aquifère du Sahara septentrional estimé à 600 000 Km<sup>2</sup> avec 250 à 1000 m d'épaisseur, et bien que la quantité d'eau mobilisable est de 300 millions de mètre-cubes par an, elle est peu exploitée compte tenu de la nécessité de forages profonds et celle de refroidir les eaux (température de 50 à 60°C). [5] [6]

La nappe du C.I. constitue ainsi la ressource aquifère essentielle des régions de Timimoun, Adrar, In Salah (foggaras jaillissant) et Ghardaïa (forages ascendants), elle est de plus en plus exploitée par de très grands forages jaillissants dans la région de Touggourt et Ouargla.

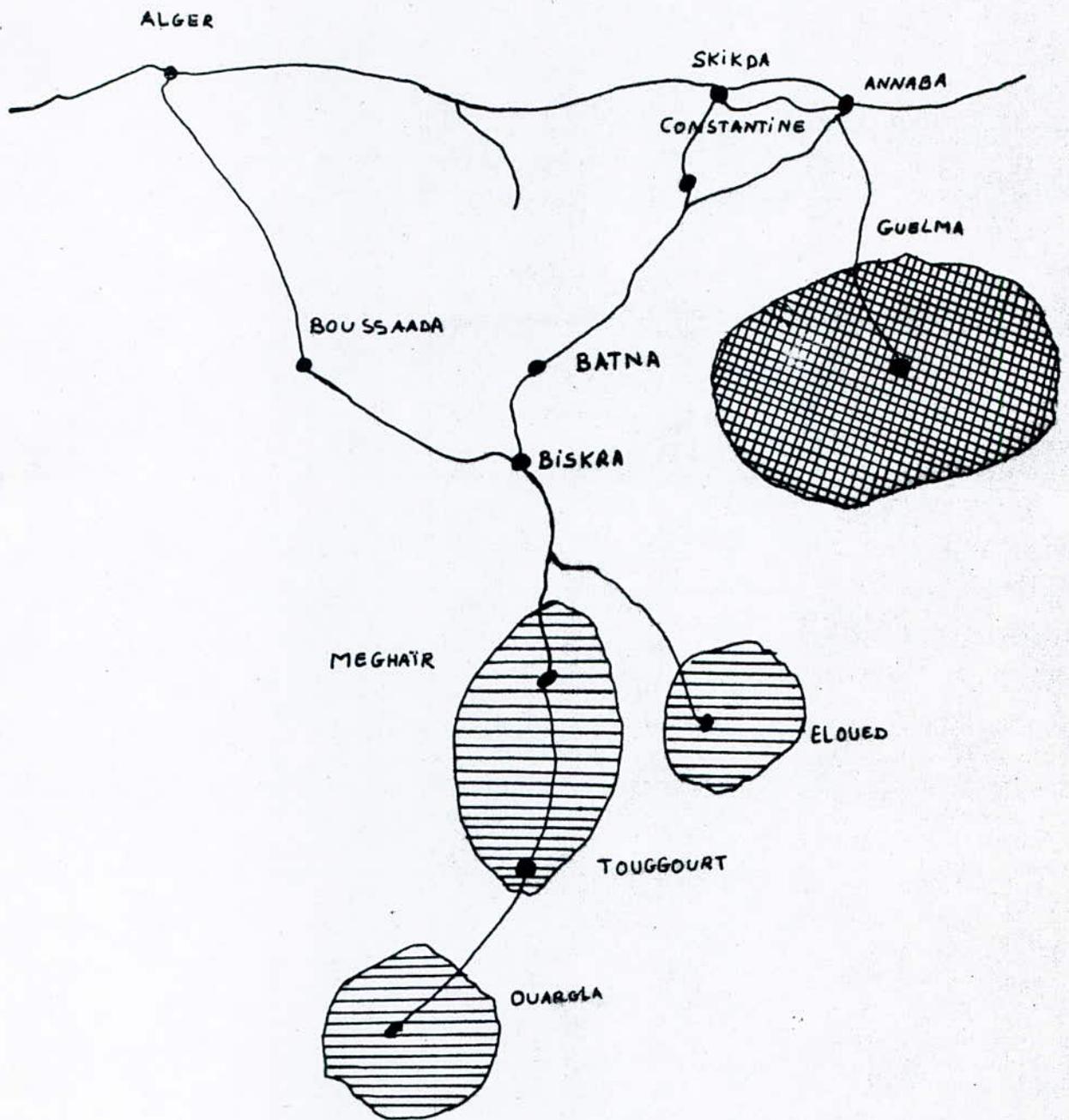
### III-3-2- La nappe du C.T. :

La nappe du C.T. couvre la majeure partie du territoire saharien septentrional, la quantité d'eau mobilisable est de 240 millions mètre-cubes par an, elle est exploitée. [17]

Cependant, dans le bassin occidental, cette nappe est en liaison étroite avec la nappe sous-jacente du C.I. et elle ne présente un intérêt comme formation aquifère indépendante que dans le bassin oriental du Sahara septentrional.

On peut alors y distinguer trois types d'aquifères :

- La nappe phréatique.
- La nappe des sables qui est très utilisée pour les bassins d'alimentation en eau potable.
- La nappe des calcaires dont l'utilisation tend à augmenter ces dernières années.



Zone fluorose.



Zone d'apatite fluorée.

Figure n° 1: Principales zones atteintes par la fluorose. [5]

## II-4- Besoins en eau de la région du Sahara septentrional :

La consommation est en moyenne de 2 à 3 l/j, mais dans des régions chaudes et sèches selon les saisons et le type d'activité, elle peut s'élever à 7 et 8 l/j. [4]

Nous reportons ci-après, les besoins en eau du Sahara septentrional.

**Tableau n° 2 : besoins en eau du  
Sahara septentrional. [5]**

	Débits prélevés pour tous usages (l/s)			Débits prélevés pour l'agriculture (l/s).
	C.I.	C.T.	Total.	
El Oued	260	-	260	214
Touggourt	7486	252	8238	8117
Ouargla	755	681	1436	1031
Ghardaïa	-	637	637	606
Ei Goléa	-	400	400	313
In Salah	-	1123	1123	1095
Gourara	-	887	887	-
Touet	-	2085	2085	-

Source : projet ERESS - UNESCO, 1972.



# CHAPITRE III : QUALITES CHIMIQUES DES EAUX DU SAHARA SEPTENTRIONAL.

La nature chimique des eaux varie suivant les nappes et les régions. Mais elles sont toutes de type sulfato-chlorurées et un problème important est celui de la minéralisation excessive.

Dependant, la minéralisation excessive et les caractéristiques chimiques des eaux ont un effet néfaste, soit au niveau des réseaux d'alimentation en eau potable (A.E.P.), soit au niveau des forages destinés à l'agriculture qui est de loin le secteur qui consomme le plus d'eau dans ces régions et qui pourrait avoir pour conséquence de charger les végétaux en fluorures.

L'aggravation de l'excès en fluor présent dans l'eau avec l'exploitation intensive des nappes, a amené certains auteurs à étudier surtout le bassin oriental du Sahara septentrional (0.5 à 2 mg/l à Ouargla, 2 à 6 mg/l à Touggourt, et 1 à 5 mg/l à El Oued). [6]

## III-1- Minéralisation totale :

La minéralisation excessive peut conduire à un entartrage des canalisations de distribution, dans le cas où l'excès est dû aux ions calciques, comme elle peut avoir sur l'homme des effets laxatifs [8]. Pour cela, il s'avère nécessaire de contrôler la conductivité de l'eau potable.

### III-1-1- C.I. :

Après certaines études, on a pu constater qu'il est possible de trouver dans les eaux du C.I. des eaux avec moins de 2 g/l de sels dissous [6]

Néanmoins, à travers des résultats présentés dans le tableau n°4 ce sont les eaux du C.I. (nappe albienne), exploitées principalement dans les régions de Ouargla et Touggourt, qui montrent des teneurs en fluor peu élevées et même parfois conformes aux normes de l'OMS (tableau n°6 ) et qui aussi évoluent dans le même sens que ceux de la minéralisation totale.

### II-1-1- C.I. :

La minéralisation totale est généralement forte (plus de 5 g/l à Ouargla, 7 à 9 g/l à Djemaâ, Oued Rhir). Cela risque de rendre difficile

l'emploi (du point de vue économique) de certains procédés tels que : osmose inverse, électrodialyse, etc...

Remarque : les eaux du C.I. correspondent plus aux normes de potabilité que celles du C.T.

## III-2- Caractéristiques physico-chimiques :

### III-2-1- pH - CO<sub>2</sub> libre :

Le pH des eaux du Sahara est en général compris entre 7 et 8, ce qui est conforme avec la directive de la C.E.E. (Communauté Economique Européenne) et ce qui montre l'existence d'un équilibre entre le carbonate de calcium et l'acide carbonique libre. Et ce n'est qu'après détente à l'air libre qu'il y a dégagement de CO<sub>2</sub> libre, provoquant un déséquilibre carbonique et aboutissant à la précipitation de carbonate de calcium. Ce phénomène est dû au fait que le calcium se trouve en forte teneur dans les eaux.

### III-2-2- Température :

D'après le tableau n° 3, on constate que les températures des eaux du C.I. varient entre 43 et 51, par contre celles des nappes superficielles (nappe phréatique et nappe des sables) n'atteignent pas 32°C.

De ce fait, la température élevée de l'eau en tête de forage ne permet pas son utilisation directe pour les usages domestiques et agricoles, donc elle nécessite un refroidissement.

### III-2-3- Sodium :

La présence d'ions sodium augmente considérablement la solubilité de Ca F<sub>2</sub> [16]. Et, d'après Schoeller, les eaux ayant une concentration en sodium supérieure à  $([Ca]/30)^{1/2}$ , peuvent renfermer plus de 1 mg/l de fluor. Ce qui, si l'on se réfère aux résultats donnés dans les tableaux n° 3 et N° 4, serait le cas de beaucoup d'eaux du Sahara septentrional qui expliquent par ailleurs les taux importants en fluor des nappes superficielles où a lieu une évaporation intense, provoquant la concentration en sels de sodium.

Par contre, les échanges de base intensifs en profondeur auront pour conséquence des teneurs plus faibles en fluor puisqu'ils correspondent à une baisse de la teneur en sodium.

Ainsi donc l'augmentation de la concentration en sodium dans l'eau impliquerait automatiquement l'augmentation de la teneur en fluor, et c'est le cas de la nappe albienne qui semble nettement moins chargée que la nappe des sables ou la nappe phréatique.

### **III-2-4- Dureté :**

La dureté exprime globalement la concentration en sels de calcium et de magnésium.

Les calculs du T.H. (titre hydrotimétrique) donnent des valeurs avoisinants 100°F (degré français), donc l'eau est entartrante et corrosive.

Connaissant la dureté et la teneur en calcium, on peut déterminer la teneur en magnésium. Cette dernière présente en grande quantité dans l'eau pourra avoir un impact favorable lors d'un traitement de defluoration par adoucissement à la chaux.

### **III-2-5- Fer - Chlorures - Sulfates et Nitrates :**

#### **III-2-5-1- Fer :**

Le fer dissous existe plus spécialement dans les eaux profondes (tableau n° 5), ou il atteint parfois des teneurs élevées dans la région de Ouargla, Biskra, et celle de Laghouat; ce qui provoque un goût désagréable à l'eau.

#### **III-2-5-2- Chlorures - Sulfates - Nitrates :**

La forte teneur en chlorures, largement supérieure aux normes maximales admissibles (600 mg/l), rend l'eau inutilisable pour la boisson en plus du risque de corrosion pour les matériaux (c'est le cas de la région de Tamellaht).

En plus, les sulfates dont les teneurs sont supérieures à la norme maximale admissible (400 mg/l) provoquent des troubles gastro-intestinaux, en particulier chez l'enfant. Et c'est le cas de la région de Tamellaht par exemple dont la teneur en sulfate est de 1524.2 mg/l.

Les concentrations en nitrates n'atteignent pas 14 mg/l, ce qui est conforme aux normes maximales admissibles (45 mg/l).

D'une manière générale, nous constatons que l'eau du Sahara septentrional ne convient pas à la consommation, non seulement elle est riche en fluorures, mais aussi elle est riche en d'autres éléments indésirables.

De ce fait, cette eau nécessite non seulement une defluoration mais aussi une deminéralisation.

Tableau n° 3 : analyse de quelques échantillons d'eau. [16]

Localités	Nature de la nappe	Température (°C)	pH	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	T H (°F)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	F <sup>-</sup> (mg/l)	Minéralisation (mg/l)
<b>OUARGLA</b>									
Mekhadma*	nappe des sables	23	7.2	302	131	129	644	1.82	3638
Bent-Brahim	sables	22	7.8	322	74	111	584	2.1	3370
Quargla-ville *		22	7.5	204	77	83	430	1.48	1988
El Habeb	albienne	51	7.3	180	86	81	214	0.58	1531
Quargla 3 pitons	albienne	49	7.3	172	78	76	262	0.62	1583
<b>TOUGGOURT</b>									
El Goug *	nappe des sables	23	7.7	296	214	163	603	3.08	3162
Blidet Amor *	sables	22	7.2	320	228	175	595	2.76	3138
Sidi Mahdi *	albienne	48	7.3	178	133	100	446	1.32	2294
Ain Sahara	albienne	51	7.2	184	120	96	426	1.10	1984
Moggar *	albienne	43	7.0	164	130	95	333	0.95	1778
<b>SOUF</b>									
Behima	nappe phréatique	19	7.2	652	68	191	598	2.92	3116
Bayada		21	7.2	484	79	154	575	2.85	3058
Tiksebt		31	7.8	267	113	114	529	1.91	2812
El Qued *	nappe des sables	29	7.6	276	125	121	558	1.92	2932
El Qued **			10.7			73		0.63	2792

Source : Mme Samia ACHOUR : la qualité des eaux du Sahara Septentrional.

\* : Alimentation en eau potable.

\*\* : Après traitement à la chaux.

Tableau n° 4 : Analyse chimique des eaux de la région de Touggourt. [19]

Point d'eau	Na <sup>+</sup> (meq/l)	K <sup>+</sup> (meq/l)	Ca <sup>2+</sup> (meq/l)	Mg <sup>2+</sup> (meq/l)	Cl <sup>-</sup> (meq/l)	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> (meq/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (meq/l)	F <sup>-</sup> (mg/l)	Minéralisat- ion (mg/l)	pH	T.H.
Tamellaht A.E.P.	18.17	0.92	16.5	18.33	18.16	31.77	2.2	0.22	5.28	3286	7.3	174
El Goug A.E.P.	17.30	1.23	14.8	17.83	28.16	20.62	2.3	0.21	3.08	3224	7.7	163
Forage albien	13.82	1.08	9.8	10.0	18.73	13.81	2.6	0.06	2.96	3162	7.0	99
Blidet Amor A.E.P.	15.75	0.02	16	19.0	25.01	24.27	2.0	0.21	2.76	3106	7.2	175
Sidi Mahdi (albien)	16.60	1.08	8.7	10.33	20.84	13.70	2.2	0.11	1.76	2294	7.3	95
Sidi Mahdi II (albien)	19.17	1.05	8.9	10.91	24.30	13.54	2.4	0.09	1.32	2170	7.3	99
Aïn Sahara (albien)	11.3	0.97	8.7	10.50	14.36	14.85	2.5	0.08	1.04	1798	7.2	96
Moggar A.E.P.	9.35	0.97	8.2	10.83	13.38	13.18	2.83	0.08	0.95	1798	7.0	95

Source : laboratoire de chimie des eaux (D.E.M.R.H.), Janvier 1982.

**Tableau n° 5 : analyses chimiques des eaux de [10]  
quelques régions du Sahara.**

Désignation	Nitrates (mg/l)	Fer total (µg/l)	Phosphore (µg/l)	Fluor (µg/l)
Seuil imposé pour une eau irréprochable.	25	50	150	-
Seuil imposé pour une eau acceptable.	50	200	2000	1500
Laghouat	10.6	826	1101	1220
Duargla	34.2	985	1029	3660
Biskra.	15.0	913	1029	3660

Source : laboratoire de contrôle de la qualité et de la répression des fraudes d'Alger, 1987.

**Tableau n° 6 : normes internationales de fluorures pour l'eau de boisson. [20]**

Moyenne Annuelle des températures diurnes maximales (°C)	Concentrations limites recommandées pour les fluorures (en F) (mg/l).	
	Limite inférieure.	Limite supérieure.
10.0 - 12.0	0.9	1.7
12.1 - 14.6	0.8	1.5
14.7 - 17.6	0.8	1.3
17.7 - 21.4	0.7	1.2
21.5 - 26.2	0.7	1.0
26.3 - 32.6	0.6	0.8

Source : Organisation mondiale de la santé.

## CHAPITRE IV : METHODES D'ELIMINATION DU FLUOR.

Si l'eau destinée à la consommation humaine présente des teneurs particulièrement élevées en ions fluorures, c'est à dire dépassant les normes données selon l'O.M.S. (tableau n° 6), la defluoration partielle est nécessaire. Elle vise à ramener la concentration naturelle des fluorures à la valeur optimale de façon à éviter les effets indésirables. Plusieurs méthodes sont applicables pour la defluoration des eaux, celles-ci se subdivisent en trois grands groupes : méthodes de précipitation, méthodes d'adsorption et autres méthodes comme électrolyse, électrodialyse, et osmose inverse.

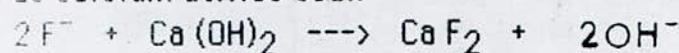
### IV-1- Defluoration par précipitation :

#### IV-1-1- Chaux - Chlorure de calcium :

C'est en 1934, que BORUFF a montré qu'un adoucissement à la chaux avec précipitation de magnésium s'accompagnait d'une élimination simultanée des fluorures. [2]

D'autre part, l'élimination du fluor après addition de chaux, chlorure de calcium s'obtient lorsque le fluor est précipité sous forme de fluorure de calcium. [4]

La source de calcium habituellement employée est la chaux, mais peut être également un mélange chaux-chlorure de calcium, ou encore le chlorure de calcium utilisé seul.



Mais, il en résulte que le traitement à chaux semble être le meilleur traitement du point de vue économique; il permet la réduction des fortes teneurs en fluor et il nécessite également un ajustement du pH simultané par addition d'acide pour qu'il soit efficace.

Cette réduction du fluor sera aussi efficace si l'eau présente une teneur suffisante en magnésium; et dans le cas contraire, il faut enrichir l'eau en magnésium car l'élimination du fluor est due à son absorption sur le floc d'hydroxyde de magnésium formé durant le procédé d'adoucissement (c'est à dire lors de la précipitation du magnésium)



Une équation théorique développée par Culp et Stoltenberg (1958), permet de calculer quelle quantité de magnésium il faut ajouter pour réduire la concentration d'ions fluorures; ainsi,

$$[F^-]_{in} - [F^-]_{res} = 0.0346 [F^-]_{in} \sqrt{[Mg^{2+}]} \quad [22]$$

où  $[F^-]_{in}$  : concentration initiale d'ions fluorures (mg/l)

$[F^-]_{res}$  : concentration résultante d'ions fluorures (mg/l)

$[Mg^{2+}]$  : concentration initiale de magnésium nécessaire (mg/l de  $CaCO_3$ )

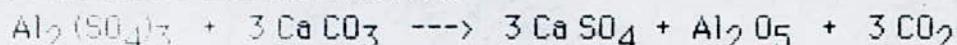
On estime qu'il faut 40 à 50 mg/l de magnésium pour éliminer 1 mg/l de fluor sous forme de fluorure de calcium. [23]

#### 10-1-2- Sulfate d'alumine - Sels de fer :

C'est par différentes études effectuées par BORUFF (1934), KUMPF et al (1936), SCOTT et al (1937), CLUP et STOLTENBERG (1958), qu'il a été mis en évidence la possibilité d'éliminer les fluorures par une coagulation - floculation au sulfate d'alumine. [21]

Les sels ferreux ou ferriques sont aussi utilisés dans certains cas comme coagulants. [4]

En effet, l'action de sulfate sur les sels calcaires de l'eau provoque la production d'alumine floconneuse qui entraîne une fraction notable des matières organiques colorées, les argiles en suspension, et aussi une partie des bactéries. [13]



Le pH optimal pour la coagulation avec le sulfate d'aluminium étant de 6 - 7; selon certains auteurs [13] [21], à cette valeur de pH le sulfate d'alumine abaisse le taux des fluorures jusqu'à une concentration acceptable.

Le sulfate d'alumine donne des résultats très supérieurs à l'aluminate de sodium, aux zeolites, aux gels de silice, et aux sels ferriques. [24]

Selon DEGREMONT, l'emploi de sulfate d'alumine est efficace à condition d'utiliser une dose très élevée, de 150 à 300 g/m<sup>3</sup> selon les cas.

#### 10-1-3- Lanthane : [4]

Après une étude expérimentale effectuée par BHATTA CHARYYA D. et ses collaborateurs sur l'élimination du fluor, ils sont arrivés à constater que le fluor peut se précipiter avec des orthophosphates par addition de chlorure de lanthane, suivie d'une coflotation des précipités obtenus ( $LaF_3$  et  $LaPO_4$ ) par un détergent anionique, le laurylsulfate de sodium.

Une flottation maximale, supérieure à 98 %, est obtenue pour un pH de l'ordre de 4.0.

## IV-2- Defluoration par adsorption :

### IV-1-2- Phosphate tricalcique : [25] [26]

La présence des teneurs notables en fluor dans les phosphates naturels tels que les apatites, les phosphorites (2 à 5 %), de même que dans les os, montre que le fluor a une affinité particulière pour le phosphate tricalcique.

L'explication probable de cette propriété réside dans le rôle d'échange d'ions que joue l'apatite de la formule  $3 \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2, \text{CaCO}_3$  dans laquelle l'ion carbonate est remplacé par l'ion fluorure pour donner la fluoro-apatite soluble.

Le même rôle d'échangeur d'ions est joué par l'hydroxyapatite de formule  $3 \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$  qui peut être régénérée par la soude, qui retransforme la fluoro-apatite en hydroxyapatite.

La cendre d'os (noir animal) et le phosphate tricalcique ont aussi été utilisés comme matériaux d'échanges dans les stations situées aux Etats Unis d'Amérique; mais lorsque l'eau contient de l'arsenic, la cendre d'os subit des modifications irréversibles, ce qui rend son utilisation impossible en pareil cas.

### IV-2-2- Echange d'ions - Charbon actif : [21] [26]

L'élimination du fluor sur charbon actif n'est efficace que si le pH est ajusté à des valeurs acides, de l'ordre de 3.

Le charbon actif peut être régénéré par la soude et le gaz carbonique. D'autre part, le fluor peut également être éliminé sur des résines échangeuses.

Les résines anioniques fortes, actuellement disponibles sur le marché, ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis de l'ion fluorure, fonction notamment de la proportion des fluorures par rapport à la salinité initiale de l'eau à traiter. Actuellement, il existe aussi des résines faiblement anioniques qui peuvent donner le meilleur résultat.

### IV-2-3- Alumine activée : [27] [28] [29]

C'est au début des années 1930 que BORUFF, puis FINK et LINDSAY, ont remarqué après de nombreuses études que l'alumine activée se révèle être un excellent complément de traitement physico-chimique car elle élimine spécifiquement l'ion fluor.

On a remarqué que l'adsorption des fluorures sur lit d'alumine activée atteignait son maximum lorsque le pH était de 5.5 car à ce niveau, l'interférence des autres ions était minimale. Donc ce procédé exige toutefois un ajustement minutieux du pH à l'acide sulfurique dilué; lorsque le pH est plus élevé, l'efficacité décroît.

Tout comme tous les matériaux, l'alumine activée peut être régénérée par lavage à la soude suivi d'une neutralisation à l'acide.

La capacité d'échange en fluorure de l'alumine activée serait considérablement augmentée par cette technique de régénération.

Le rendement du procédé est conditionné par la granulométrie de l'alumine (taille effective de l'ordre de 0.3 mm).

Le stade de defluoration sur alumine activée doit être placée en fin de traitement, après élimination de tous les paramètres indésirables par un traitement spécifique se terminant obligatoirement par une filtration sur sable ou bicouche.

#### **IV-2-4- Beauxite activée : [23] [30]**

La beauxite est constituée essentiellement d'un mélange ou d'une solution solide de deux composés  $AlO - OH$  et  $FeO - OH$ , et contient en plus de l'oxyde de titane, à l'état rutile, ainsi que des traces de gallium et de vanadium. Elle est un extrait de l'alumine.

Ce type de procédé a même effet que l'alumine activée mais à un degré moindre. Il est beaucoup plus efficace que le charbon actif.

Cependant, l'élimination du fluor par ce procédé est fonction du pH : quand le pH passe de 5.5 à 7, le pourcentage d'élimination est important.

### **IV-3- Autres procédés de defluoration :**

#### **IV-3-1- Defluoration par électrolyse : [31]**

L'élimination de l'excès de fluor dans l'eau potable, avec coagulation causée par électrolyse en utilisant une anode en aluminium, a été appliquée en Chine (en Chang Zhou) dans les années 80 par Lin Ming et ses collaborateurs.

Grâce à cette méthode, la concentration du fluor a diminué de 4-5 mg/l à 0.5-1.0 mg/l, sans aucun changement important au niveau des autres ions. En plus, non seulement 90-95 % de E-Coli et autres bactéries sont éliminées, mais aussi la turbidité de l'eau a baissé remarquablement.

Dans cette étude, une électrocondensation technique, qui a été appliquée au Japon, en URSS et autres pays pour stériliser l'eau potable et réduire son impureté, a été utilisée pour éliminer l'excès de fluor grâce à une anode en aluminium.

Par conséquent, ce type de traitement ne donnera un bon rendement que si le pH de l'eau est compris entre 5.5 et 7 (selon Lin Ming et ses collaborateurs) car à ce stade la concentration des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , qui sont en état libre, est plus basse.

#### **10-3-2- Defluoration par osmose inverse : [19] [21] [22]**

Pour éliminer l'ion fluorure en même temps qu'une minéralisation excessive de l'eau, l'osmose <sup>inverse</sup> peut représenter une solution spécifique de ce problème particulier.

Par ailleurs, les membranes dites osmotiques, sont perméables à l'eau pure mais elles constituent des barrières infranchissables pour tous les corps dissous ou colloïdaux. C'est pour cela que ces membranes sont dites semi-perméables, qui laissent passer l'eau alors qu'elles retiennent 90 à 95 % de tous les éléments minéraux dissous.

Dependant, dans ce procédé le pourcentage d'élimination de l'ion fluorure augmente d'environ 45 à 90 % lorsque le pH passe de 5.5 à 7;

#### **10-3-3- Defluoration par électrodialyse : [19] [22] [32]**

De la même façon que l'osmose inverse, l'électrodialyse peut éliminer l'ion fluorure en même temps qu'une minéralisation excessive, seulement ce procédé repose sur la mise au point et l'utilisation de membranes imperméables à l'eau, et sélectives pour les ions.

Ainsi, si l'eau riche est soumise à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue, seuls les anions peuvent traverser une membrane anionique, et seuls les cations peuvent traverser une membrane cationique.

Dependant, dans ce procédé, les pourcentages de defluoration et de dessalement sont respectivement 80.4 % et 90 % avec la réduction de l'ion fluorure de 4.5 mg/l à 1 mg/l.

En effet ces deux derniers procédés, qui éliminent partiellement les sels dissous, sont très coûteux mais efficaces dans le cas des eaux à forte minéralisation.

Dans tous les cas, il faut des essais préliminaires (si possible sur place) et une étude économique pour définir le traitement le mieux adapté

PARTIE EXPERIMENTALE.

## INTRODUCTION :

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, a permis un développement <sup>important</sup> des techniques électriques de traitement des eaux. De ce fait, il existe deux effets de l'électricité : les effets directs et les effets indirects. [33]

\* Les effets directs de l'électricité ne sont, en général, sensibles que sur les impuretés de faibles dimensions : ions ou petites molécules en ce qui concerne les produits chimiques; colloïdes, en ce qui concerne les matières en suspension; et virus en ce qui concerne les pollutions biologiques.

\* Les effets indirects qui interviennent que lorsque l'électrolyse directe est inefficace ou lente; ce qui explique que par génération électrolytique d'un produit traitant, il est possible d'agir sur d'autres particules : grosses molécules, matières en suspension, bactéries.

Par ailleurs, dans le cadre de ce travail, nous nous proposons d'effectuer des essais de defluoration sur une eau synthétique, préparée à partir d'une eau distillée. Cette eau synthétique est similaire à celle de la région de Touggourt (Tamellaht) qui présente une forte teneur en fluor (tableau n° 4).

Les essais de defluoration de cette eau, utilisés dans le cadre de cette étude, ont été menés en faisant appel à la technique de defluoration par électrolyse en utilisant une anode en aluminium. Dans une seconde étape, la defluoration sur charbon actif a été mise en oeuvre.

## I- DEFLUORATION D'UNE EAU SYNTHETIQUE PAR ELECTROLYSE :

Dans cette étude, l'élimination de l'excès du fluor présent dans l'eau est basée sur la coagulation causée par électrolyse, en utilisant une anode en aluminium.

En effet, cette électrolyse permet de réaliser des oxydations et des réductions, et par conséquent elle modifie la nature des espèces dissoutes, ou sur une cathode se produisent toujours des processus de combinaison de l'ion avec un ou plusieurs électrons, c'est à dire des réactions de réduction. De façon similaire, sur une anode se produisent toujours des processus accompagnés de la perte de un ou plusieurs électrons, c'est à dire des réactions d'oxydation. [34]

Par ailleurs, le fluor étant une molécule de faible taille, l'effet d'électricité est de type direct.

### I-2- Dispositif expérimental et mode opératoire :

#### Légende :

- (1) : potentiostat tacussel type PRT 20-2x.
- (2) : écran.
- (3) : calibre de réglage intensité-potentiel.
- (4) : ET : électrode de travail.
- (5) : EA : électrode auxillaire.
- (6) : calibre d'attente-travail.
- (7) : calibre de réglage.
- (8) : conducteurs électriques.
- (9) : plaques aluminium-aluminium.
- (10) : récipient.
- (11) : agitateur magnétique.
- (12) : barreau magnétique.

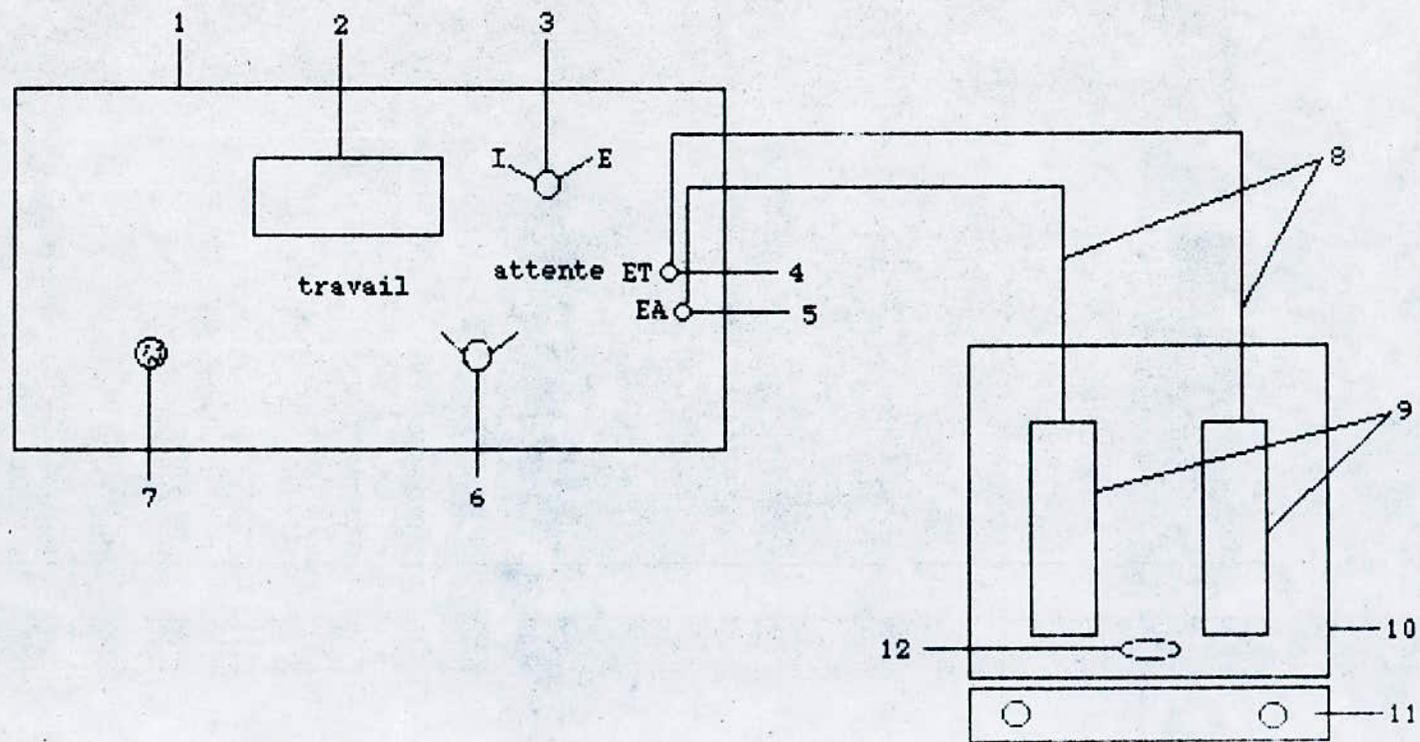


Figure n° 2 : Dispositif expérimental.



### Méthode opératoire :

Dans le but d'éliminer le fluor présent dans l'eau par électrolyse, nous avons réalisé un appareillage (figure n° 2) qui nous a permis de suivre l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps.

De ce fait, à l'aide de deux conducteurs électriques (8), nous avons relié les deux plaques en aluminium, qui sont plongées dans l'eau synthétique, au potentiostat au niveau des branchements ET (4) et EA (5). Ce potentiostat nous a permis de contrôler l'intensité du courant imposé pour éliminer le fluor présent dans l'eau grâce à un système à deux électrodes.

Ce courant imposé a été maintenu à un niveau constant à l'aide des deux calibres (3) et (7) que nous avons réglés avant le début de l'expérience. Enfin, après que nous ayons mis en oeuvre l'agitateur magnétique et réglé les paramètres nécessaires (intensité du courant, vitesse de rotation); dès le temps égal à zéro, nous avons effectué des prélèvements de 25 ml d'eau à traiter après chaque quart d'heure, et nous les avons par la suite analysés par la méthode ionométrique. (VOIR ANNEXE.)

## 1-2- Méthodes analytiques :

Le dosage de l'ion fluorure se révèle particulièrement délicat en raison de son comportement différent des autres halogénures, dû à son caractère fortement électronégatif, du fait que l'ion hydrogène et de nombreux ions métalliques ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) complexent l'ion fluoré et diminuent de ce fait la quantité d'ions fluorures libres dans la solution à doser [4] [35]. C'est pour cela, nous avons choisi la méthode ionométrique pour analyser notre eau à traiter, qui est une méthode spécifique et prépondérante.

### 1-2-1- Principe du dosage du fluor :

#### 1-2-1-1- L'électrode spécifique du fluor :

Le dosage du fluor est réalisé au moyen d'une électrode spécifique qui permet la détermination de l'activité des ions fluorures en solution, par l'intermédiaire d'une différence de potentiel.

Cette électrode spécifique choisie est à membrane monocristalline type PF4-L, qui est destinée à mesurer l'activité des ions fluorures libres en solution. La membrane de cette électrode est constituée par une membrane sensible à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique concernant sélectivement l'ion à mesurer.

Elle est constituée par un monocristal de fluorure de lanthane ( $\text{LaF}_3$ ) dopé à l'europium, elle est également sensible aux ions  $\text{La}^{3+}$ , ce qui peut parfois être mis à profit. [36]

#### **1-2-1-2- Mesure de l'activité de l'ion $\text{F}^-$ :**

On relie au potentiomètre une électrode de référence de potentiel fixe, et une électrode spécifique aux ions fluorures qui sont plongés par la suite dans une solution contenant des ions fluorures; il s'établit à la surface active de l'électrode spécifique un potentiel proportionnel au logarithme de l'activité des ions  $\text{F}^-$  libres.

L'activité des ions et le potentiel sont reliés par la loi de NERNST.

$$E = E_0 - (RT/nF) \ln a_{\text{F}^-}$$

$$E = E_0 - 2.3 (RT/nF) \log a_{\text{F}^-} \quad (*)$$

$E$  : potentiel mesuré à l'électrode.

$E_0$  : potentiel standard de l'électrode, qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage, et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.

La différence de potentiel globale  $\Delta E$  (exprimée en millivolt) est aussi reliée à l'activité des ions  $\text{F}^-$  dans la solution.

#### **1-2-2- Interférence de la mesure :**

Divers ions, qui peuvent interférer avec le dosage du fluor par électrode sélective, sont susceptibles de fausser les résultats.

D'une manière générale, les principaux ions qui peuvent interférer avec le dosage du fluor sont les ions susceptibles de former des complexes ou des précipités avec les ions  $\text{F}^-$  :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ , ...

Donc, pour lever les interférences, l'emploi d'une solution spéciale, le tampon TISAB contenant du CDTA (ou du citrate de sodium), est nécessaire car c'est un complexant des ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CO}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ , permettant dans certaines conditions d'annuler l'influence de ces ions interférents. [ ]

#### **1-2-3- Influence du pH :**

Le pH a également une influence très prépondérante, qui au delà de la valeur 8, l'électrode spécifique aux ions fluorures ne suit plus la loi de NERNST [36]

Il en résulte que :

- Pour des  $\text{pH} \geq 8$ , ce dernier entraîne une diminution importante du potentiel. Ceci s'explique par le fait que les ions  $\text{OH}^-$  présents dans la solution à analyser répondent de la même façon que les ions  $\text{F}^-$ .

- Pour des pH  $\leq$  4,5, il entraîne au contraire une augmentation du potentiel. Ce dernier est dû au fait que les ions  $H^+$  complexent les ions fluorures sous forme de HF ou  $HF^{2-}$ , ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions  $F^-$  dans la solution à analyser.

- Pour des pH compris entre 4,5 et 8, le potentiel ne varie que très faiblement avec le pH.

Donc, pour éviter les risques d'erreur, la solution spéciale doit être tamponnée vers le pH 5 - 5,5.

#### **1-2-4- Influence de la température:**

La température, du fait de son existence dans l'équation de NERNST, est prépondérante. En effet, la pente de réponse de l'électrolyse spécifique et le potentiel de l'électrode de référence sont fonction de la température.

Les échantillons et les solutions étalons devront être à la même température.

#### **1-2-5- Etablissement de la courbe d'étalonnage :**

A partir de la relation (\*), on peut construire une courbe d'étalonnage correspondant à une droite pour des concentrations en fluor comprise entre 20  $\mu$ g/l et 10 mg/l.

Le potentiel est lié à l'activité des ions  $F^-$ . Cette activité est proportionnelle à la concentration :

$$\text{ou } a_{F^-} = \gamma [F^-]$$

$a_{F^-}$  = activité des ions  $F^-$  en solution.

$[F^-]$  = concentration des ions libres.

$\gamma$  = coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité  $\gamma$ , lui, fonction de la force ionique totale de la solution. Pour fixer cette force ionique, on ajoute à l'échantillon une solution spéciale de force ionique très élevée, de façon à ce que la contribution de l'eau étudiée soit négligeable.

Nous représentons ci-après, un tableau des valeurs des différents potentiels en fonction des concentrations en ions fluorures.

**Tableau 7 : variations des potentiels en fonction des concentrations en ions fluorures.**

[F <sup>-</sup> ] (mg/l)	0,1	0,3	0,5	1	3	5	7	10
E (mV)	+ 51	+ 30	+ 20	- 4	- 26	- 38	- 46	- 55

Le tracé de la courbe d'étalonnage  $E = f(\log [F^-])$  (figure 3) donne une droite, sous réserve que le coefficient d'activité demeure inchangé pour toutes les concentrations considérées.

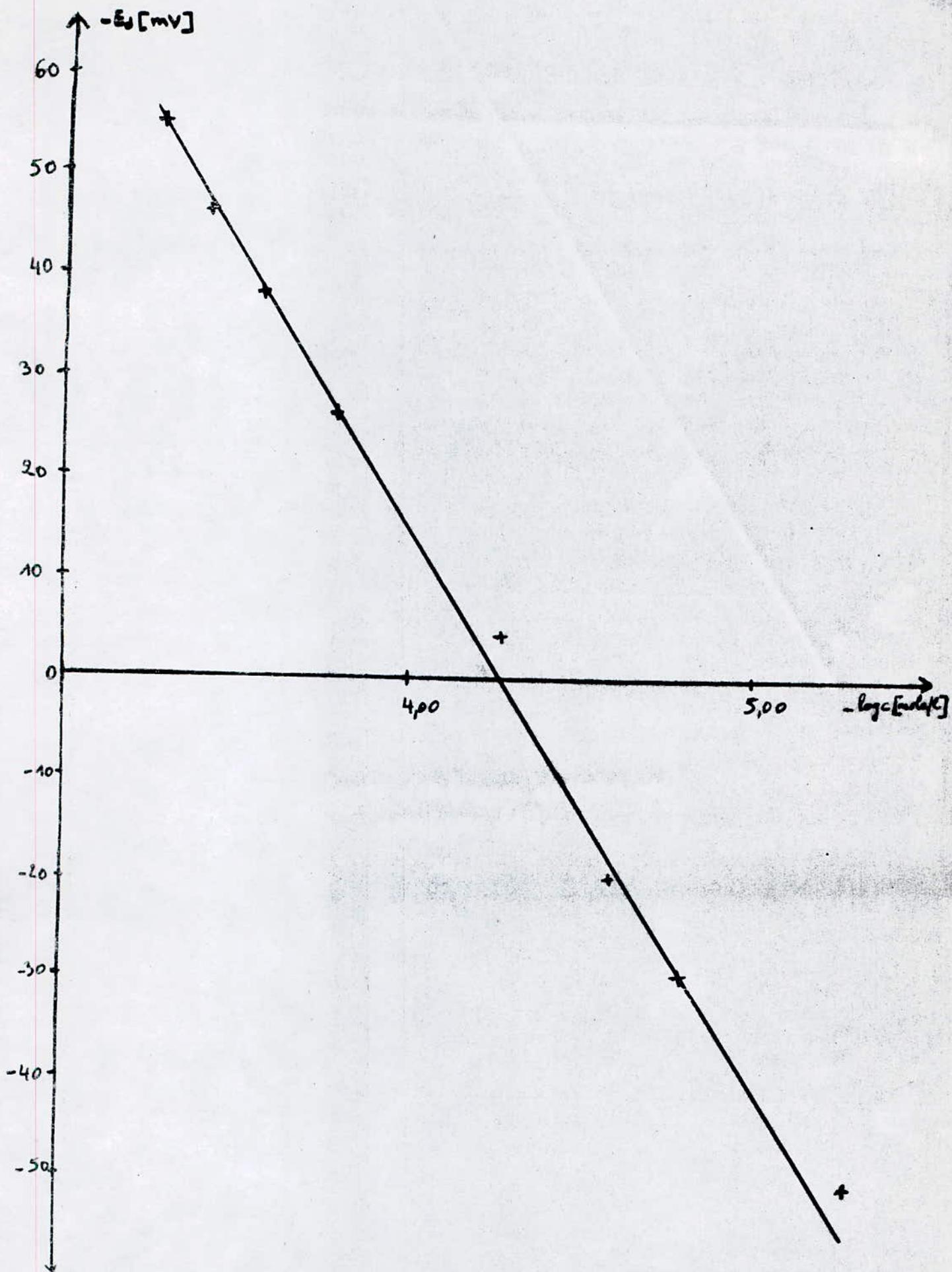


figure 3: Courbe d'étalonnage de l'électrode spécifique [F<sup>-</sup>].

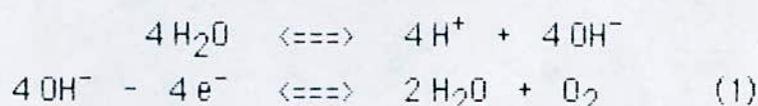
Le résultat est obtenu en ajustant la force ionique du milieu à une valeur constante, par addition d'un électrolyte support en quantité suffisante (solution tampon TISAB contenant du citrate de sodium).

### 1-3- Phénomènes chimiques accompagnant l'électrolyse :

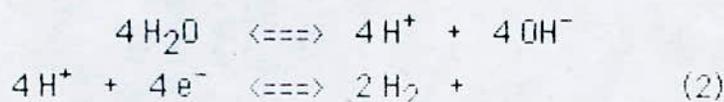
Comme on l'avait mentionné précédemment (paragraphe 1) lors de l'électrolyse, des phénomènes d'oxydoréduction des ions des électrolytes prennent naissance. ces considérations montrent que les métaux et l'hydrogène apparaissent à la cathode, par contre les métalloïdes prennent naissance à l'anode.

D'une manière générale, l'électrolyse de l'eau entraîne la formation de fines bulles d'oxygène et d'hydrogène (0.2 à 1 mm) [33]. L'oxygène qui se dégage à l'anode s'éloigne sous forme de gaz; tandis que dans la solution, près de cette électrode s'accroissent les ions  $H^+$ .

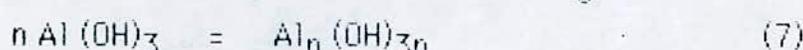
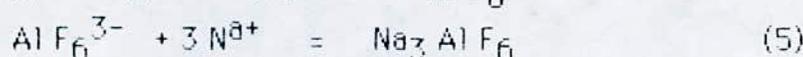
[37]



L'hydrogène se dégage au niveau de la cathode, et dans la solution près de cette électrode s'accroissent les ions  $OH^-$ .



Au cours de cette électrolyse, les anodes pures en aluminium, qui sont placées dans de l'eau pure contenant l'excès du fluor, donnent à leur tour les réactions suivantes : [31]



Dans ce cas, la formation d'un complexe est dû à la présence des fluorures dans l'eau qui ont pour rôle de complexer significativement l'aluminium qui est peu soluble dans l'eau.

Il en résulte qu'en milieu acide, les ions fluorures ont une grande importance pour la mobilisation de l'aluminium. Ce sont les réactions (4) et (5) qui prennent naissance [31] [38]. Par contre, en milieu basique, la complexation par le fluor est négligeable devant celle due à  $\text{OH}^-$  [ ].

Toutefois, l'hydroxyde d'aluminium, qui prend naissance (en milieu basique) dans les réactions (6) et (7), est un amphotère [31], sa formation en une quantité suffisante permet d'assurer la coagulation des particules polluantes lorsque la densité de courant sur les électrodes se maintient à un niveau constant [39].

Enfin, en milieu très acide ( $\text{pH} < 4$ ), l'aluminium prend la forme de  $\text{Al}^{3+}$  sans aucune précipitation.

#### 1-4- Influence de l'agitation :

Lors de l'électrolyse, l'hydrogène qui est réalisé à la cathode et l'oxygène à l'anode, flottent comme des microbulles qui seront fixées par la suite par les floccs obtenus durant l'électrolyse, et élèvent les floccs à la surface de l'eau.

Les floccs obtenus par coagulation, causée par électrolyse, sont plus hydrophobes [ ] donc plus aptes à fixer les bulles. Ces derniers réduisent partiellement l'absorption du fluor aux colloïdes, causant une réduction dans l'effet de l'élimination du fluor. [31]

C'est pour cela, il s'avère nécessaire de détruire les bulles qui se forment éventuellement durant l'électrolyse par une simple agitation. Cette agitation favorise la mise en suspension des particules solides et permet aussi d'éviter toute polarisation. [40] [41]

Dans le présent travail, en raison du temps imparti, nous avons proposé une vitesse de rotation de 400 t/mn juste pour agiter convenablement l'eau à traiter, afin d'assurer la destruction des bulles de gaz et aboutir aussi à une bonne élimination du fluor. Toutefois, différents paramètres tels que : densité du courant, pH, distance entre deux électrodes, température, ont été étudiés dans le cadre de ces travaux.

## 1-5- Résultats expérimentaux :

### 1-5-1- Influence de la densité du courant :

L'étude du paramètre densité du courant est d'une importance cruciale pour l'optimisation de ce procédé d'un point de vue économique. Ce paramètre est défini comme étant le rapport du courant sur la surface des électrodes.

$$i = I/S$$

avec  $I$  : courant effectivement utilisé pour l'électrolyse, (A)

et  $S$  : surface de l'électrode. (m<sup>2</sup>)

Pour fixer la densité du courant, connaissant la surface de l'électrode, nous avons calculé et fixé l'intensité du courant tout le long de l'expérience.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux 8 à 15. Pour la densité du courant 2 A/m<sup>2</sup>, nous ne l'avons pas mis avec les autres tableaux; ceci s'explique par le fait que durant six heures d'électrolyse, nous avons réalisé une réduction de la teneur en fluor de 5.28 mg/l à 4.14 mg/l avec le potentiel moyen  $\bar{U} = 0.93$  Volt.

De cette valeur de la densité du courant, l'évolution de la concentration du fluor paraît très lente en fonction du temps. Pour l'exploitation de ce résultat pour l'étude économique, nous serons obligés de recourir à une extrapolation afin de déterminer le temps nécessaire pour réduire la concentration en ion fluorure ( $[F^-]$ ) à 1 mg/l.

Cependant, l'électrolyse aux différentes densités du courant nous a permis, à l'aide de différents paramètres mentionnés sur les tableaux 8 à 15, l'évolution des paramètres tels que la concentration en fluor et le pH de la solution, en fonction du temps.

#### 1-5-1-1- Evolution de la concentration :

L'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps, représentée sur les figures (4) et (5), par les différentes densités du courant; nous permet de constater une forte réduction de la concentration du fluor dès les trente premières minutes pour des densités allant de 40 à 200 A/m<sup>2</sup>. Toutefois, pour les densités inférieures à 40 A/m<sup>2</sup>, une réduction plus modérée s'opère au bout des 70 premières minutes.

Enfin, pour l'ensemble des densités à des temps assez "longs", nous constatons que c'est aux faibles concentrations de fluor que ces dernières sont pratiquement indépendantes du temps.

La concentration admissible suivant les normes internationales (1 mg/l) est atteinte à des temps de plus en plus faible, lorsque la densité du courant est croissante. Nous définirons le temps nécessaire à l'électrolyse comme étant le temps au cours duquel nous réduisons la concentration du fluor à  $[F^-] = 1$  mg/l.

### 1-5-1-2- Evolution du pH :

Le pH joue un rôle important dans la complexation de l'aluminium par les ions fluorures présents dans l'eau. Pour cela, nous avons tenu à mesurer le pH et à suivre son évolution à chaque instant durant l'électrolyse.

L'évolution de la concentration du fluor en fonction du pH est illustrée sur la figure 6. Cette figure nous permet de constater une réduction nette de la concentration du fluor à pH acide.

Ceci peut s'expliquer, d'une part par le fait qu'il y'a probablement libération plus rapide d'oxygène à l'anode que celle d'hydrogène à la cathode [réactions (1) et (2)]. D'autre part, les ions  $Al^{3+}$  fixent à la fois les ligands  $F^-$  et  $OH^-$  pour former des complexes mixtes  $Al(OH)_n F_p^{(3-m-p)+}$ . [38]

Toutefois, une grande partie de  $F^-$  et  $Al^{3+}$  formera l'ion complexe  $AlF_6^{3-}$  à l'électrode. Ce  $AlF_6^{3-}$  et  $F^-$  vont être séparés de l'eau avec l'hydroxyde d'aluminium colloïde. [31]

### 1-5-1-3- Détermination de la densité de courant optimale :

Pour déterminer la densité de courant optimale, on doit chercher d'abord quel est le temps nécessaire pour réduire le fluor présent dans l'eau à traiter, de 5.28 mg/l à 1 mg/l. Et cela pour chaque densité de courant, où l'on détermine le coût de l'électrolyse effectuée, exprimé en Dinar. [34]

L'expression du coût de l'électrolyse, dans notre cas opérant en "batch", nous a pratiquement tenu compte que de la dépense énergétique consommée par notre dispositif expérimental.

Le prix d'une électrolyse est fonction de l'énergie électrique consommée, qui peut être exprimée en KiloWatt-Heure (KWh). Selon la Société Nationale d'Electricité et de Gaz (SONELGAZ), le prix du KWh est de 0.31 DA.

Le prix de l'électrolyse peut être décrit en tenant compte du courant électrique, de la tension, et du temps d'électrolyse; suivant cette relation :

$$P = (0.31)/3610^5 \bar{U}.i.t_e \quad (8)$$

avec P : prix en DA,

$\bar{U}$  : potentiel moyen de l'électrolyse exprimé en Volt (V),

i : intensité du courant exprimée en Ampère (A),

$t_e$  : temps en seconde (s).

A l'aide de cette relation, pour chaque densité de courant nous avons calculé le prix correspondant (tableau n° 16). Rappelons toutefois que pour la densité de courant  $i = 2A/m^2$ , du fait que durant six heures on a éliminé seulement le fluor de 5.28 mg/l à 4.14 mg/l;



le prix est donc déterminé en calculant le temps nécessaire pour éliminer l'ion fluorure de 5.28 mg/l à 1 mg/l par simple extrapolation. Le temps ainsi déduit est de l'ordre de 24.84 heures.

Enfin, en vue de déterminer la densité de courant optimale, nous avons porté sur un graphe l'évolution du prix en fonction de la densité de courant (figure n° 7).

Nous constatons que les points expérimentaux sont relativement dispersés dans le domaine de la densité de courant allant de 14 A/m<sup>2</sup> à 60 A/m<sup>2</sup>. Toutefois, une courbe moyenne, nous permet de déduire que la densité de courant optimale est de l'ordre de 20 A/m<sup>2</sup>. Cette valeur est assez proche de la densité de courant utilisée par d'autres auteurs. [31]

INFLUENCE DE LA DENSITE DE COURANT SUR  
L'ELIMINATION DU FLUOR

Tableau N°8 :

$i=14 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 50.4 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 20^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	5	15	30	45	60	75	90	120	135	150
U (V)	1.24	1.30	1.32	1.36	1.37	1.37	1.37	1.37	1.38	1.38
pH	7.3	7.3	7.3	7.2	7.2	7.0	6.8	6.3	6.1	6.0
Ed (mV)	-39	-34	-29	-24	-16	-02	+09	+12	+18	+22
$[\text{F}^-]_{\text{res}}$ (mg/l)	5.11	4.16	3.46	2.81	1.99	1.12	0.72	0.64	0.50	0.42

Tableau N°9 :

$i=20 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 72.0 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 17^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.39	1.38	1.37	1.36	1.29	1.26	1.24
pH	7.3	7.2	7.1	7.1	6.9	6.9	6.5
Ed (mV)	-30	-20	-10	-03	+15	+28	+35
$[\text{F}^-]_{\text{res}}$ (mg/l)	3.53	2.34	1.51	1.17	0.56	0.33	0.24

Tableau N°10:

$i=30 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 108 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 18^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	75	90	120	150
U (V)	1.42	1.49	1.50	1.47	1.48	1.48	1.49	1.60
pH	7.2	6.9	6.7	6.6	6.5	6.3	6.2	6.1
Ed (mV)	-25	-16	-02	+6.7	+18	+24	+35	+46
$[\text{F}^-]_{\text{res}}$ (mg/l)	2.94	1.99	1.14	0.80	0.50	0.37	0.24	0.16

Tableau N°11:

$i=40 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}$  ;  $I= 144 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 18^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	5	15	30	45	60	75	90	120	150
U (V)	1.44	1.46	1.48	1.54	1.50	1.47	1.44	1.42	1.42
pH	7.3	7.2	7.1	6.9	6.8	6.6	6.2	6.1	6.0
Ed (mV)	-26	-14	+01	+13	+24	+32	+40	+51	+58
$[\text{F}^-]_{\text{res}}$ (mg/l)	3.00	1.86	0.99	0.61	0.40	0.24	0.20	0.13	0.09

Tableau N°12:

$i=50 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 180 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 18^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	5	15	30	45	60	75	90	120
U (V)	1.76	1.80	1.81	1.82	1.78	1.77	1.76	1.73
pH	7.3	7.2	7.1	7.1	6.8	6.6	6.6	6.4
Ed (mV)	-21	-13	+02	+13	+26	+35	+41	+55
$[\text{F}^-]_{\text{res}} \text{ (mg/l)}$	2.50	1.77	0.95	0.61	0.35	0.25	0.20	0.11

Tableau N°13:

$i=70 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 252 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 20^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	5	15	30	60	90
U (V)	1.63	1.57	1.56	1.55	1.53
pH	7.2	7.1	6.9	6.7	6.3
Ed (mV)	-26	-07	+15	+39	+46
$[\text{F}^-]_{\text{res}} \text{ (mg/l)}$	3.00	1.37	0.56	0.21	0.15

Tableau N°14:

$i=100 \text{ A/m}^2$  ;  $S= 36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 360 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 22^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	5	15	30	45	60
U (V)	1.96	1.93	1.92	1.91	1.85
pH	7.0	6.9	6.6	6.4	6.2
Ed (mV)	-05	+09	+25	+42	+49
$[\text{F}^-]_{\text{res}} \text{ (mg/l)}$	1.28	0.78	0.38	0.19	0.14

Tableau N°15 :

$i=200 \text{ A/m}^2$  ;  $S=36 \text{ cm}^2$  ;  $I= 720 \text{ mA}$  ;  $d= 3 \text{ mm}$  ;  
 $\text{pH}= 7.3$  ;  $T_a= 22^\circ\text{C}$  ;  $v= 400 \text{ t/mn}$  ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	2	5	10	20	30
U (V)	3.06	3.04	3.03	2.98	2.98
pH	7.2	7.1	6.9	6.6	6.5
Ed (mV)	-12	-03	+08	+30	+42
$[\text{F}^-]_{\text{res}} \text{ (mg/l)}$	1.70	1.16	0.76	0.30	0.19

Tableau N°16 : EVOLUTION DU PRIX EN FONCTION DE LA DENSITE  
DU COURANT

$i$ (A/m <sup>2</sup> )	2	14	20	30	40	50	70	100	200
$t_n$ (mn)	1490,4	79	68	50	30	30	20	10	07
$It_n$ (C)	643,85	238,9	293,7	324,0	259,2	324,0	302,4	216,0	302,4
$\bar{U}$ (V)	0,93	1,334	1,36	1,47	1,46	1,79	1,95	1,59	3,05
$P(DA)_{10^5}$	5,156	2,742	3,440	4,100	3,259	4,994	4,140	3,612	7,94

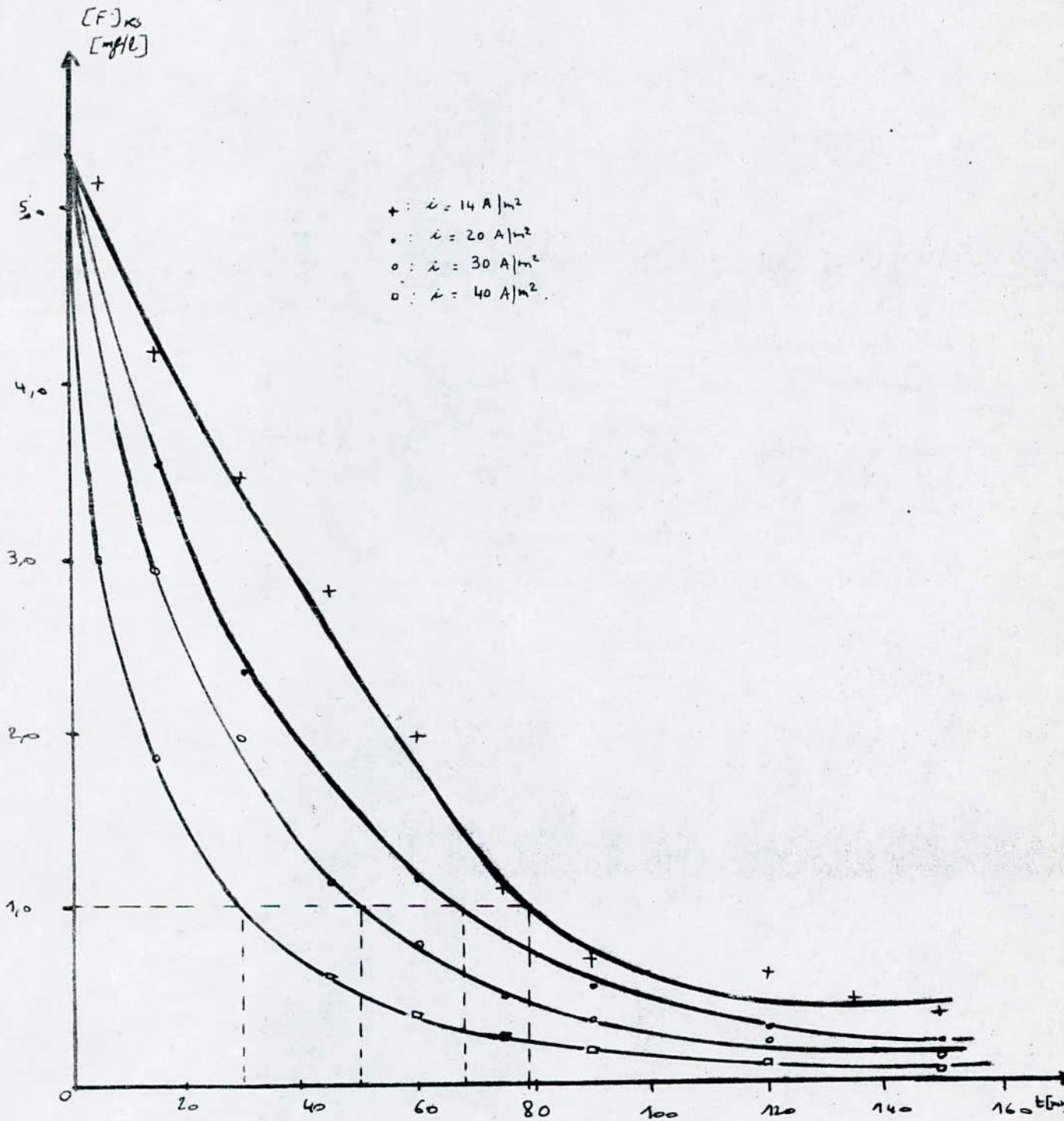


Figure n°4 : Evolution de la Concentration du flux  
 en fonction du temps. Influence de la densité  
 du courant.

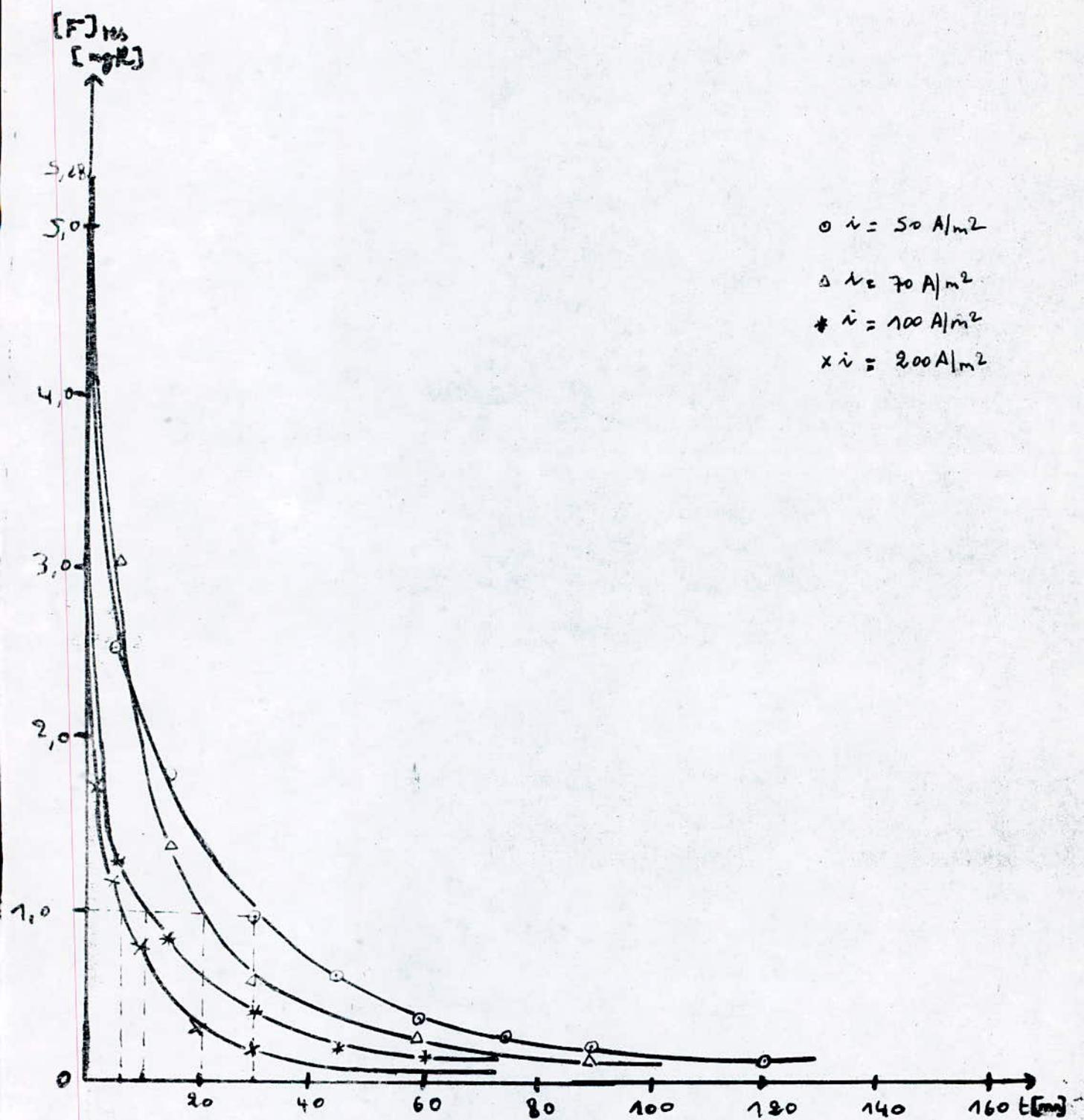


figure n° 5 : Evolution de la Concentration du fluorure  
 en fonction du temps - Influence de la  
 densité du courant

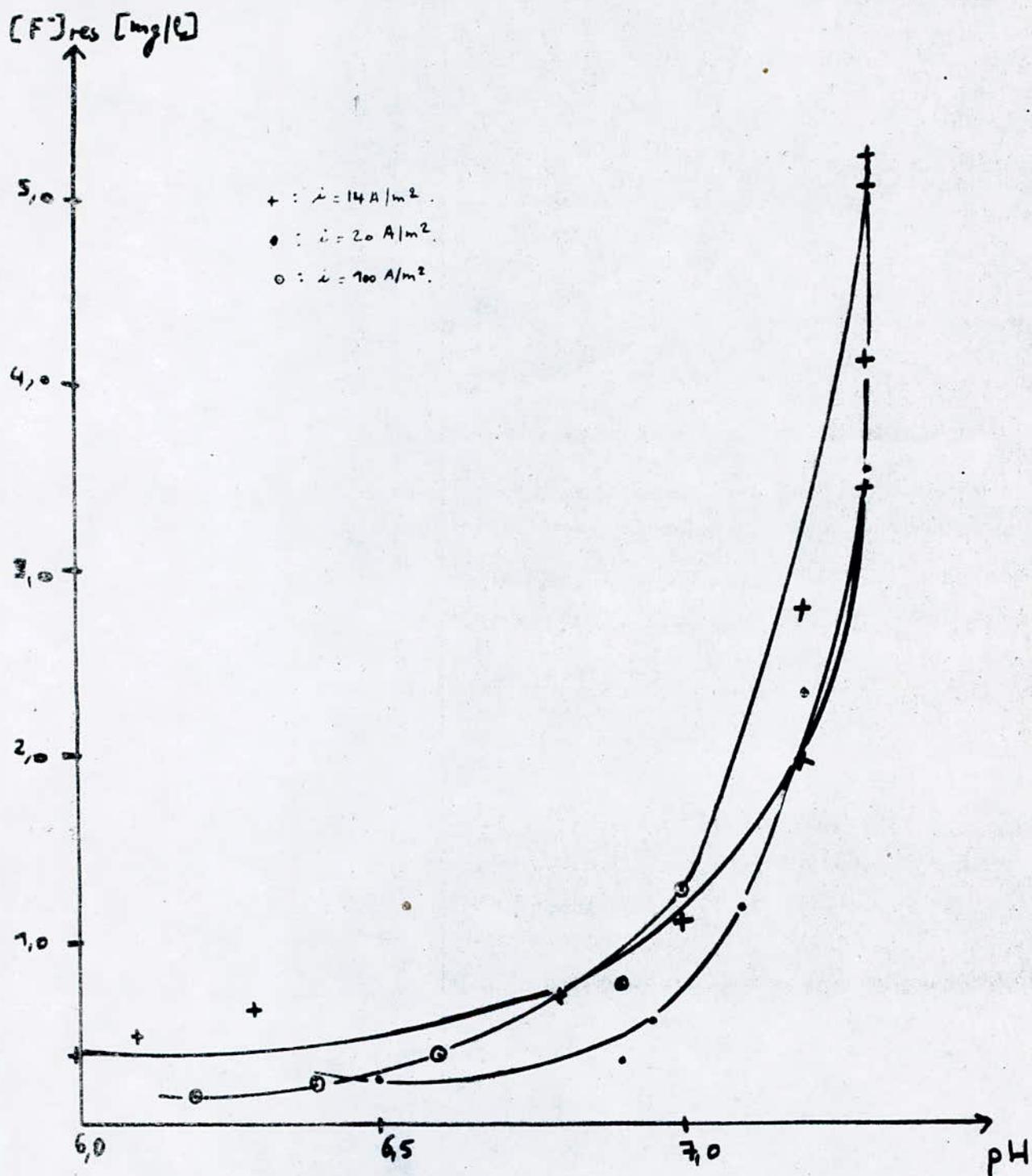


figure n°36 : Evolution de la concentration du fluor  
 en fonction du pH au cours de l'électrolyse.

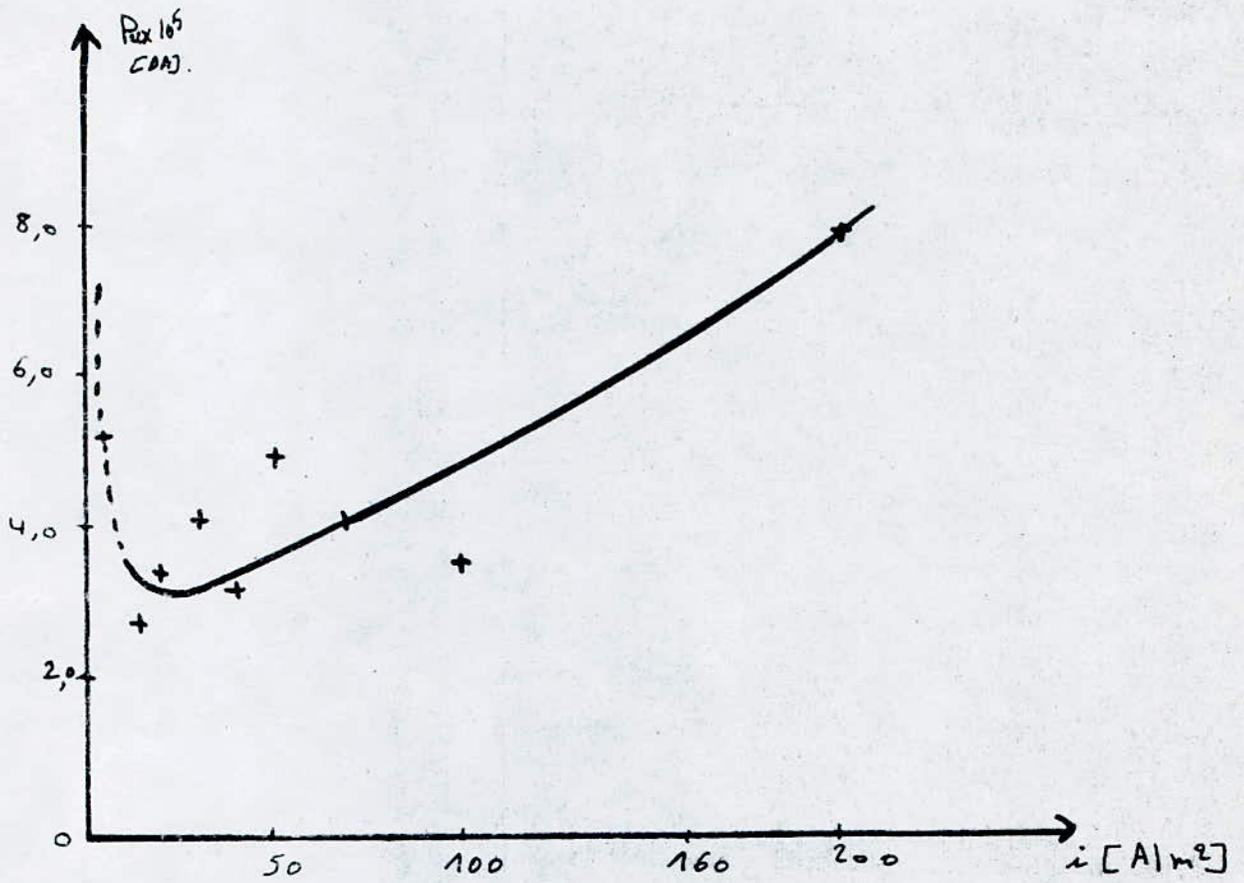


figure n° 7: Evolution du pic en fonction de la densité du courant



### 1-5-2- INFLUENCE DE LA DISTANCE ENTRE DEUX ELECTRODES SUR L'ELIMINATION DU FLUOR :

La distance entre deux électrodes semble jouer un rôle important dans la réduction de la teneur en fluor sous l'influence du champ électrique.

$$E = U/d$$

avec E : champ électrique (V/m),

U : potentiel (V),

d : distance entre deux électrodes (m).

L'étude de l'influence de la distance inter-électrodes sur la defluoration par électrolyse sera faite en faisant varier les distances et en notant l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps. Les résultats obtenus sont reportés sur les tableaux n°17 à 20

A partir de ces résultats, nous avons pu établir pour chaque distance fixée, le graphe donnant l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps (figure n° 8, 9, 10 et 11). Nous constatons que plus la distance inter-électrodes augmente, plus le temps nécessaire  $t_n$  croit. Cela peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles distances inter-électrodes, les champs électriques E (tableau n°21) sont relativement plus élevés où une électromigration plus intense des ions  $[F^-]$  vers l'anode. Ce dernier phénomène favorisera une plus grande formation des complexes fluoro-aluminium.

Enfin, en vue de déterminer la distance optimale, nous avons porté sur le graphe (figure n°12), l'évolution des prix (calculé à partir de la relation (8) en fonction de la distance.

Pour une distance inférieure à 3 mm, la réalisation de la manipulation a été impossible à défaut de moyens appropriés. Mais toutefois, nous estimons qu'en dessous de cette valeur (3 mm), la formation des complexes fluoro-aluminium risque d'établir un contact direct entre les deux électrodes créant ainsi un court-circuit.

De ce fait, l'énergie dépensée ne sera pas utilisée uniquement pour la defluoration. Ainsi, l'évolution de la concentration en fluor sera plus longue et le prix, par extrapolation, sera très élevé.

A partir de l'allure du graphe (figure n°12), nous pouvons déduire que la distance optimale est de l'ordre de 3 mm, sous les conditions d'une force du champ électrique de 4.53 V/cm (voir tableau n° 21). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle utilisée par d'autres auteurs. [31]

INFLUENCE DE LA DISTANCE INTER-ELECTRODES  
SUR L'ELIMINATION DU FLUOR

Tableau N°17 :

$d = 3 \text{ mm}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$

$\text{pH} = 7.3$  ;  $T_a = 17^\circ\text{C}$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.39	1.38	1.37	1.36	1.29	1.26	1.24
pH	7.3	7.2	7.1	7.1	6.9	6.9	6.5
Ed (mV)	-30	-20	-10	-03	+15	+28	+35
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	3.53	2.34	1.51	1.17	0.56	0.33	0.24

Tableau N°18 :

$d = 10 \text{ mm}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $T_a = 22^\circ\text{C}$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.48	1.40	1.35	1.33	1.23	1.27	1.26
pH	7.3	7.2	7.1	7.1	6.9	6.8	6.3
Ed (mV)	-32	-26	-16	-08	+09	+25	+33
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	3.88	3.01	2.01	1.45	0.72	0.38	0.26

Tableau N°19:

$d = 20 \text{ mm}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $T_a = 22^\circ\text{C}$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.65	1.65	1.65	1.70	1.72	1.70	1.71
pH	7.3	7.3	7.2	7.0	7.0	6.9	6.8
Ed (mV)	-31	-25	-17	-10	+06	+21	+30
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	3.68	2.91	2.10	1.56	0.81	0.44	0.30

Tableau N°20 :

$d = 30 \text{ mm}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $T_a = 22^\circ\text{C}$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.92	1.97	1.98	1.99	2.02	2.03	2.03
pH	7.3	7.3	7.2	7.2	7.1	7.0	6.9
Ed (mV)	-35	-26	-20	-12	+04	+19	+28
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	4.32	3.01	2.38	1.69	0.89	0.48	0.33

Tableau N°21: Evolution du prix en fonction de la distance inter-electrodes

d(mm)	3	10	20	30
L <sub>0</sub> (mm)	68	76	81	84
H <sub>0</sub> (Ω)	293,7	328,32	349,92	362,88
$\bar{U}$ (V)	1,36	1,37	1,67	1,97
PCDA . 10 <sup>7</sup>	3,44	3,873	5,032	6,156
ECV/cm <sup>2</sup>	4,53	1,37	0,83	0,66

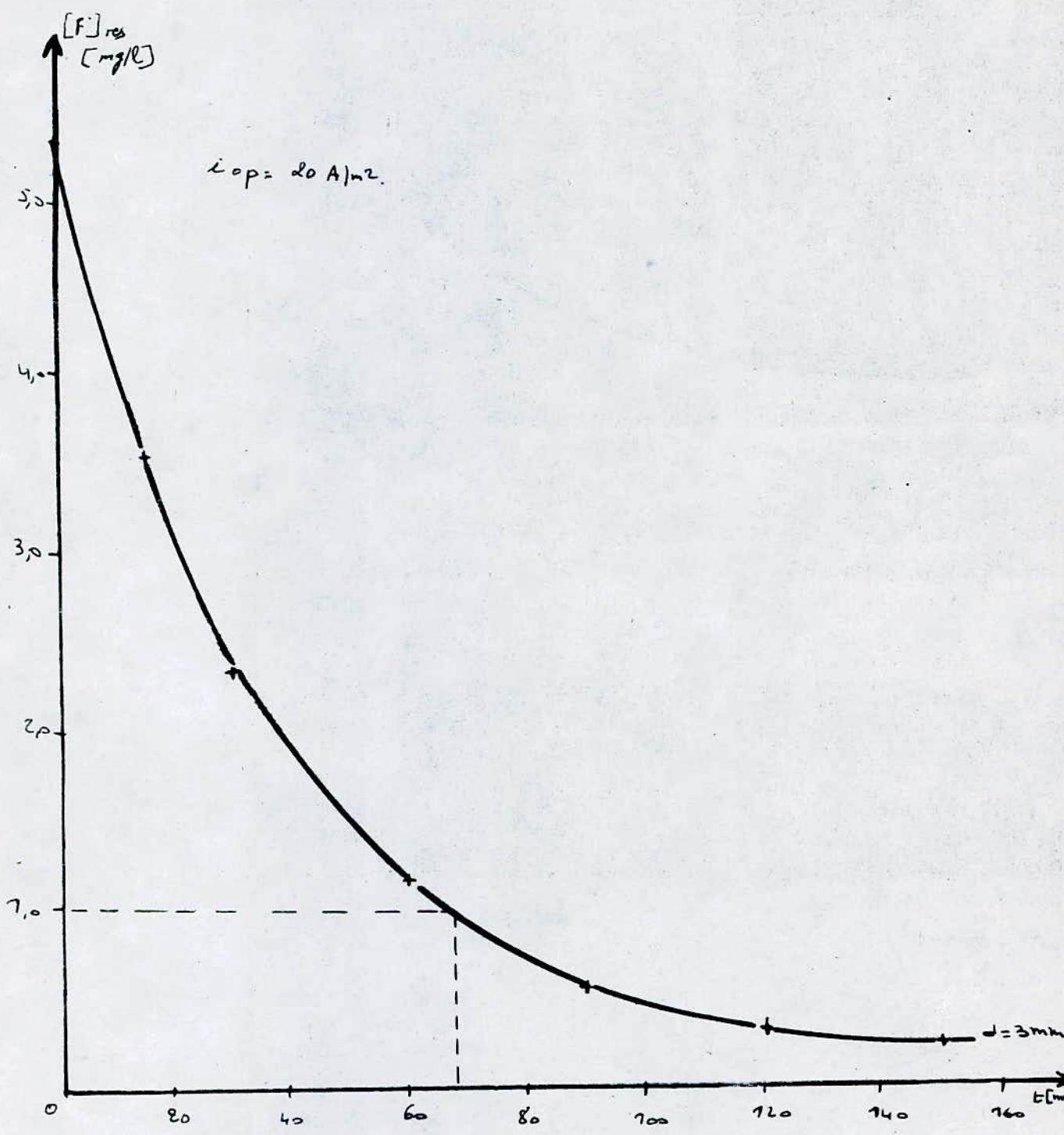


figure n°8: Evolution de la Concentration du fluide en fonction du temps pour une distance de 3mm

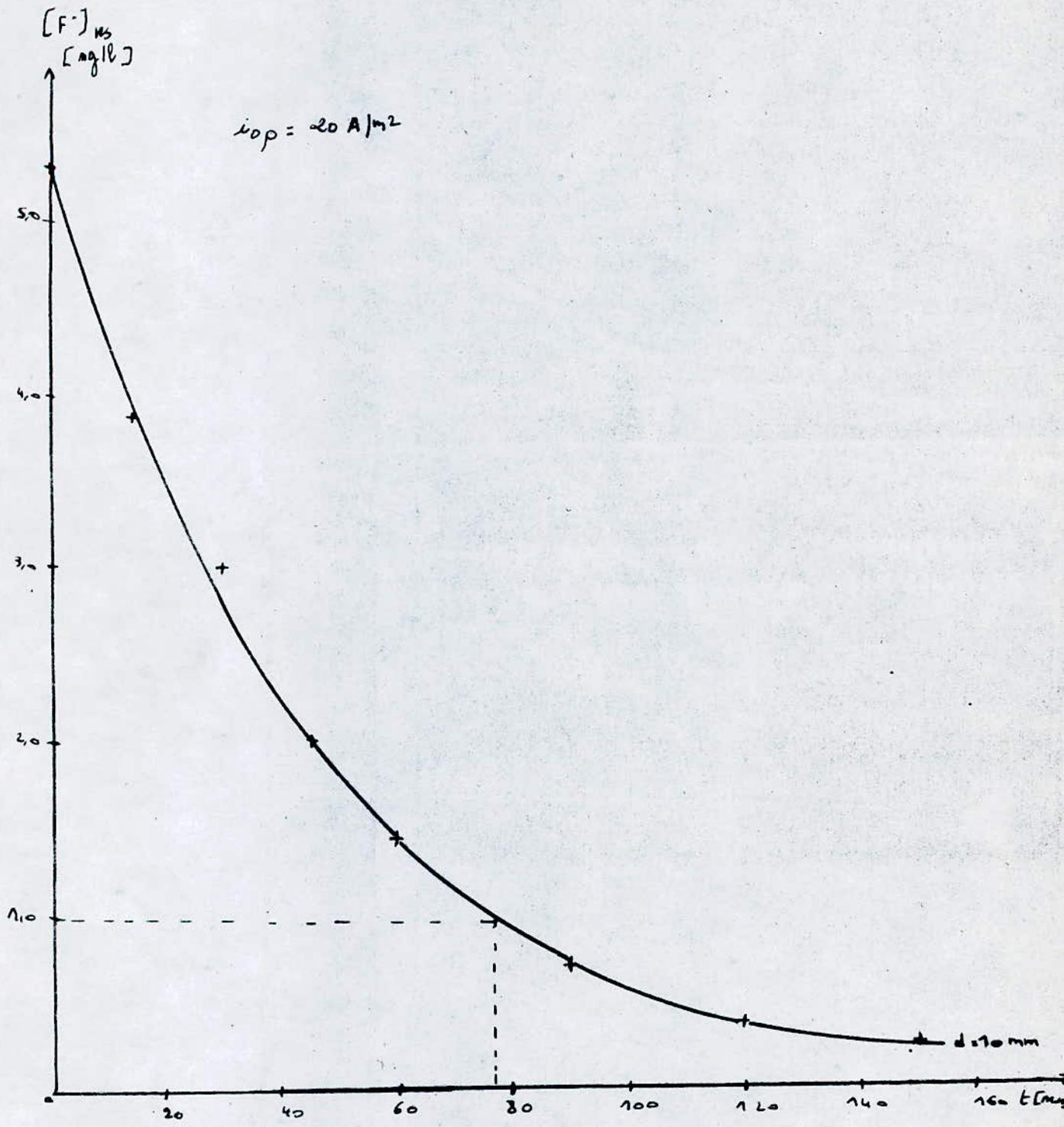


figure n° 9 : Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps pour une distance inter electrodes de 10 mm .

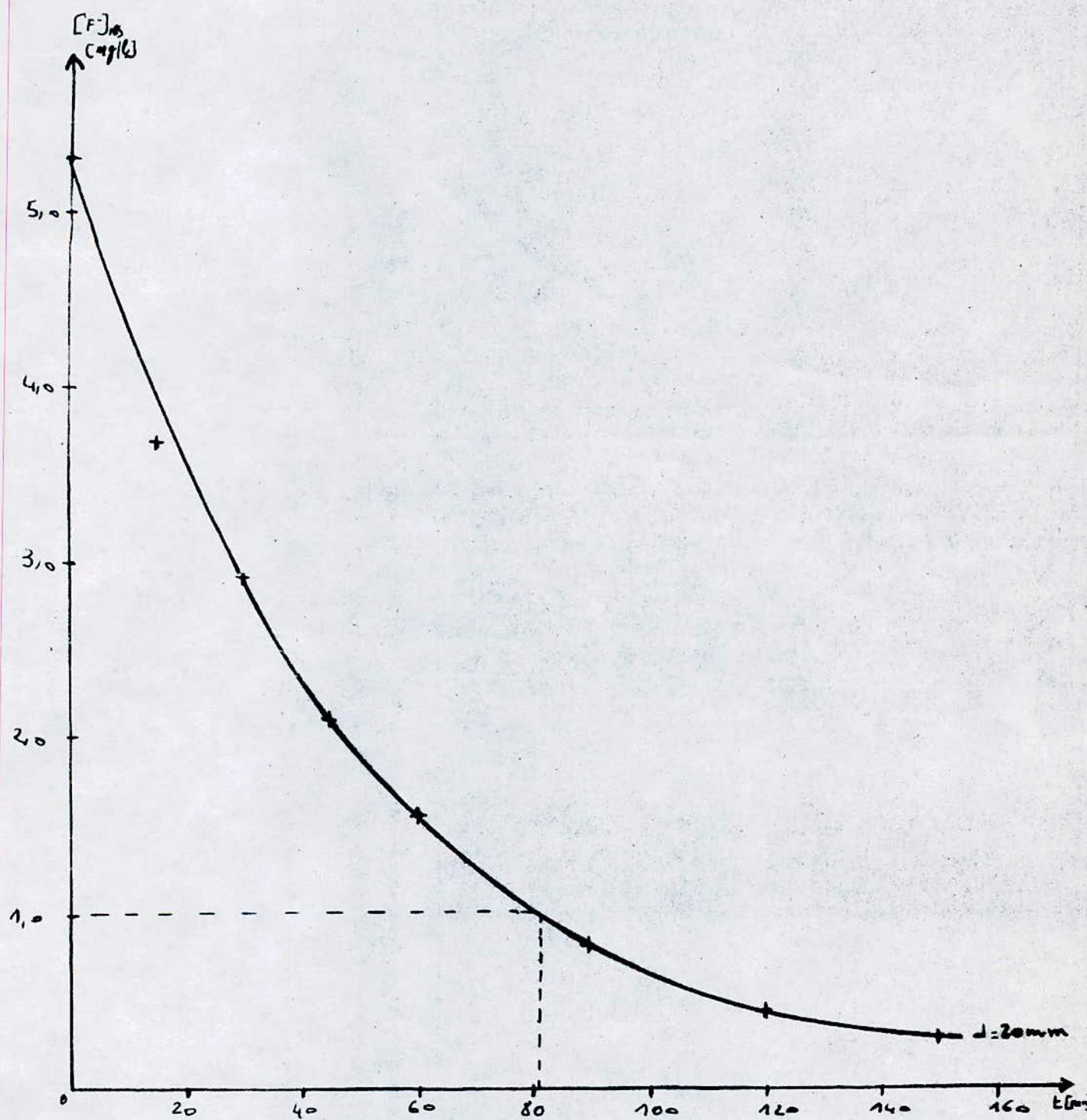


figure n° 10 : Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps pour une distance inter-electrodes de 20 mm.

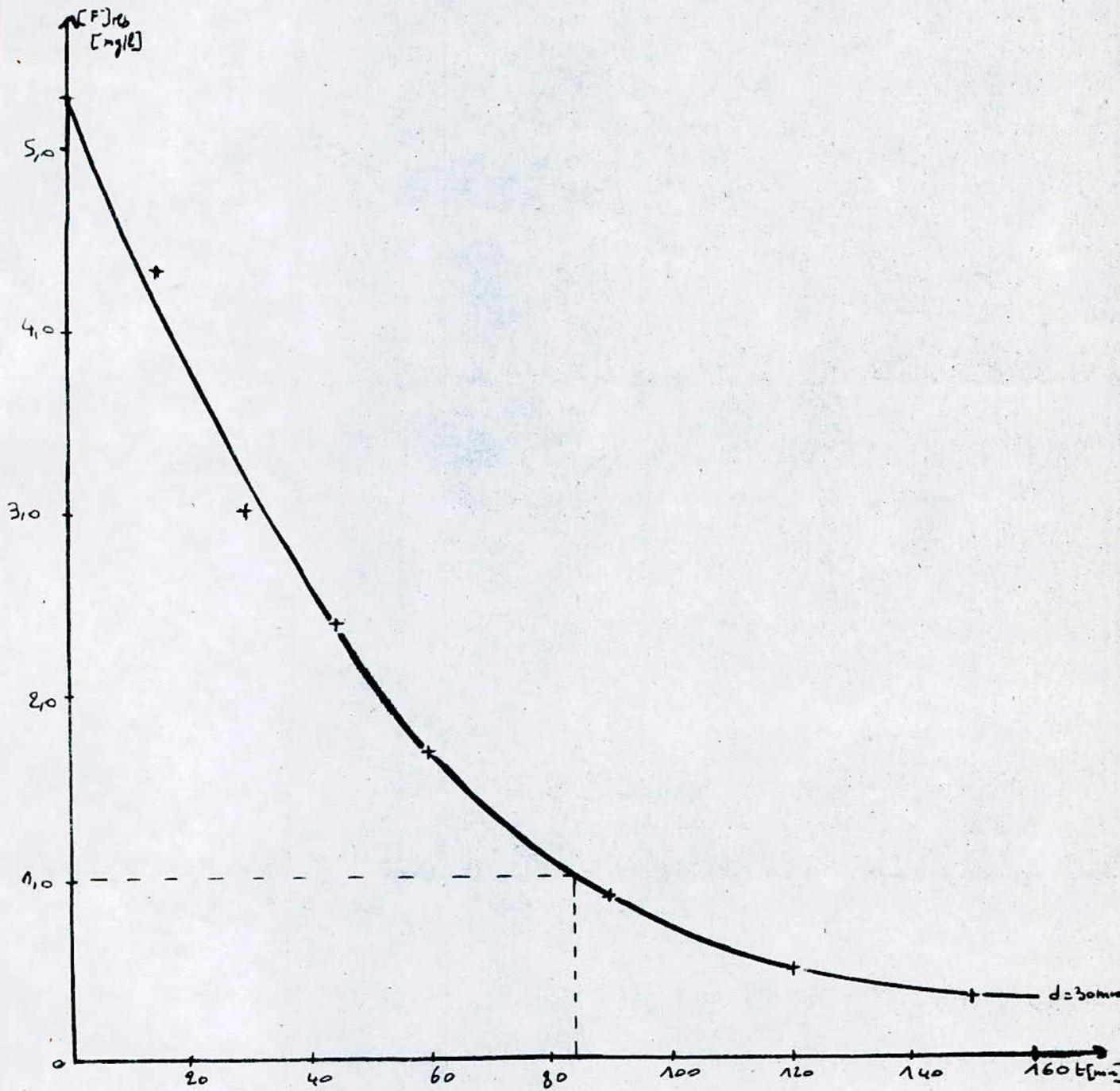


figure 4.11 : Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps pour une distance inter. des tubes de 30 mm.

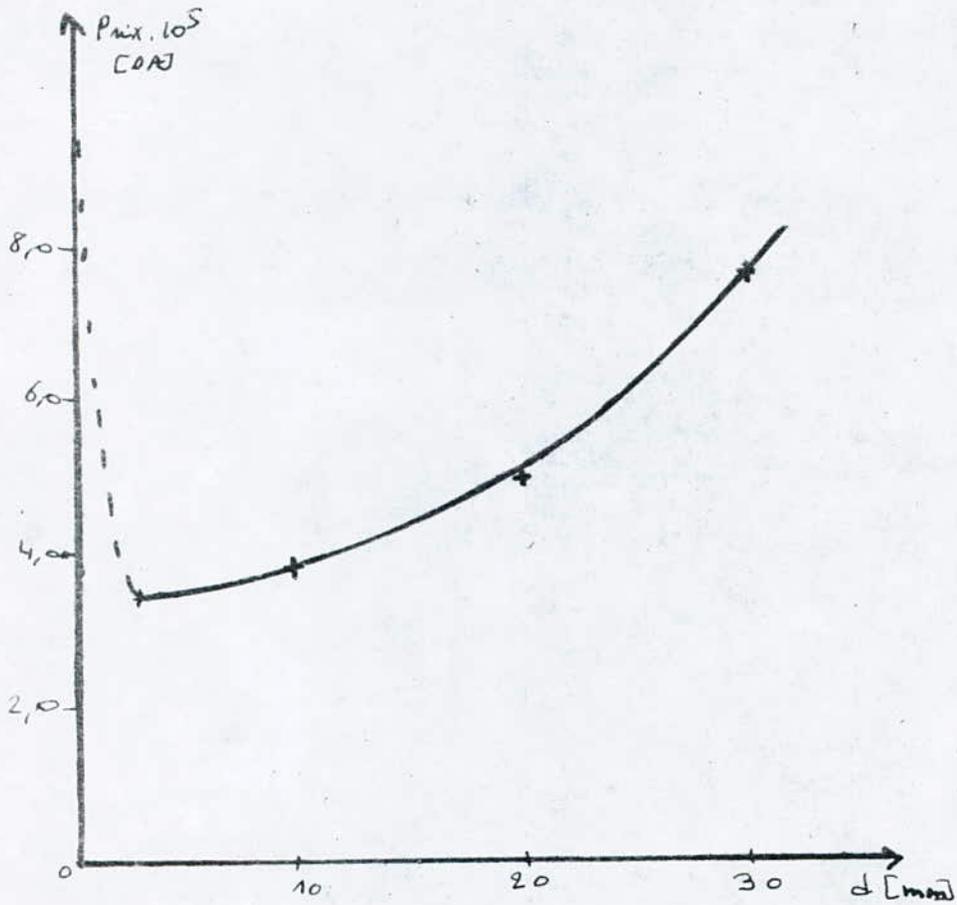


figure n°12: Evolution du prix en fonction de la distance inter-electrodes.



### 1-5-3- Influence de la température :

Vu que les eaux des forages profonds du Sahara septentrional étant caractérisées par des températures élevées, nous avons tenu à suivre l'influence de la température sur l'élimination du fluor par électrolyse.

Cette étude de l'influence de la température nous a conduit à entreprendre des essais de defluoration à des températures variées : 40 °C, 50 °C, et 60 °C; où pour chaque température, l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps est suivie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux n°22 à 25, nous avons ensuite porté sur le graphe l'évolution de la concentration du fluor en fonction du temps (figure n°13). Les courbes sont tracées en prenant une moyenne pour les points expérimentaux dispersés.

L'augmentation de la température se traduit d'après nos résultats expérimentaux par une croissance du temps nécessaire ( $t_n$ ) pour ramener la concentration de 5.28 mg/l à 1 mg/l de l'ion fluorure.

A première approche, il nous a semblé que le fait d'augmenter la température, permettrait de croître la vitesse d'électrolyse, d'où de réduire le temps  $t_n$ . Ce phénomène doit probablement contribuer à dissoudre les complexes fluoro-aluminium, d'où causer une durée d'électrolyse ( $t_n$ ) plus longue et cela malgré l'augmentation de la vitesse d'électrolyse due à la croissance de la température.

Notre explication pourrait être détaillée par une expérience sur la solubilité du complexe fluoro-aluminium que nous envisageons d'entamer ultérieurement.

Enfin, en vue de déterminer la température optimale, nous avons porté sur le graphe l'évolution du prix en fonction de la température (figure n°14).

Nous constatons que le prix augmente dans le même sens que la température. Toutefois, la courbe (figure n°14) nous permet de déduire que la température optimale est une température ambiante, qui est de l'ordre de 17 °C.

De ce fait, les eaux du Sahara septentrional nécessitent un refroidissement lors de l'élimination du fluor par électrolyse.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ELIMINATION  
DU FLUOR

Tableau N°22 :

$T_a = 17 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;  $d_{op} = 3 \text{ mm}$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_{\infty} = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	15	30	45	60	90	120	150
U (V)	1.39	1.38	1.37	1.36	1.29	1.26	1.24
Ed (mV)	-30	-20	-10	-03	+15	+28	+35
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	3.53	2.34	1.51	1.17	0.56	0.33	0.24

Tableau N°23 :

$T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;  $d_{op} = 3 \text{ mm}$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_{\infty} = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	30	60	90	120	130
U (V)	1.26	1.24	1.23	1.30	1.30
Ed (mV)	-29	-16	+01	+12	+15
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	3.46	2.01	0.99	0.69	0.56

Tableau N°24 :

$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;  $d_{op} = 3 \text{ mm}$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_{\infty} = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	30	60	90	120	150	180
U (V)	1.04	1.02	1.02	1.02	1.05	1.07
Ed (mV)	-38	-25	-06	-02	+10	+14
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	5.00	2.91	1.32	1.12	0.69	0.59

Tableau N°25 :

$T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  ;  $i_{op} = 20 \text{ A/m}^2$  ;  $d_{op} = 3 \text{ mm}$  ;

$\text{pH} = 7.3$  ;  $v = 400 \text{ t/mn}$  ;

$[\text{F}^-]_{\infty} = 5.28 \text{ mg/l}$ .

t (mn)	30	60	90	120	150	180
U (V)	1.29	1.33	1.36	1.37	1.38	1.40
Ed (mV)	-36	-30	-15	-08	+01	+11
$[\text{F}^-]_{\infty} \text{ (mg/l)}$	4.57	3.53	1.95	1.45	0.99	0.66

Tableau N 26 : Evolution du prix en fonction de la temperature

T (°C)	17	40	50	60
t <sub>0</sub> (mm)	68	91	127	146
H <sub>0</sub> (°C)	293,76	393,12	543,64	630,72
$\bar{U}$ (CV)	1,36	1,24	1,03	1,35
Pc DA) . 10 <sup>5</sup>	3,440	4,198	4,838	7,33

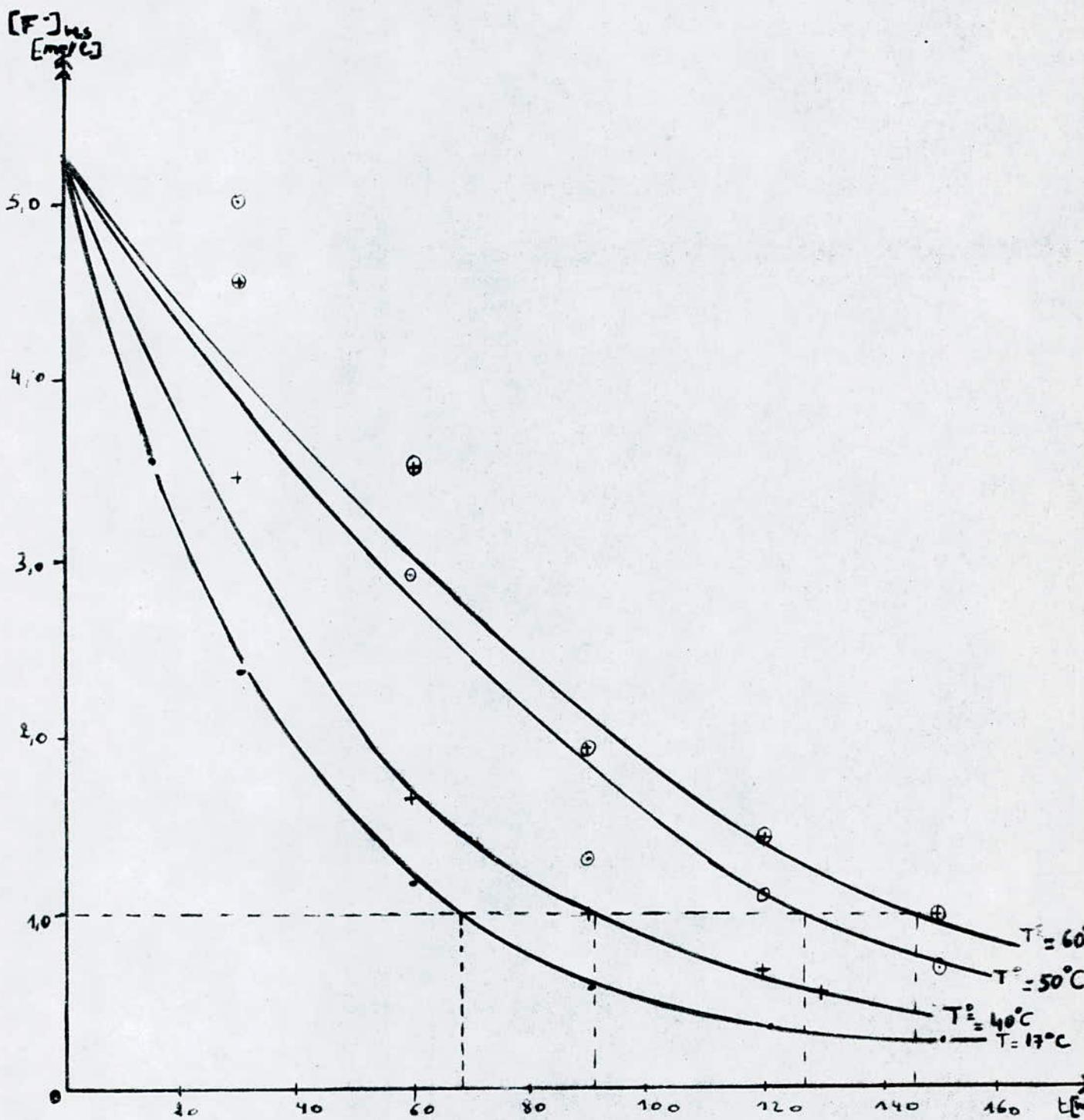


Figure 13: Evolution de la concentration du fluor en fonction du temps - Influence du temps.

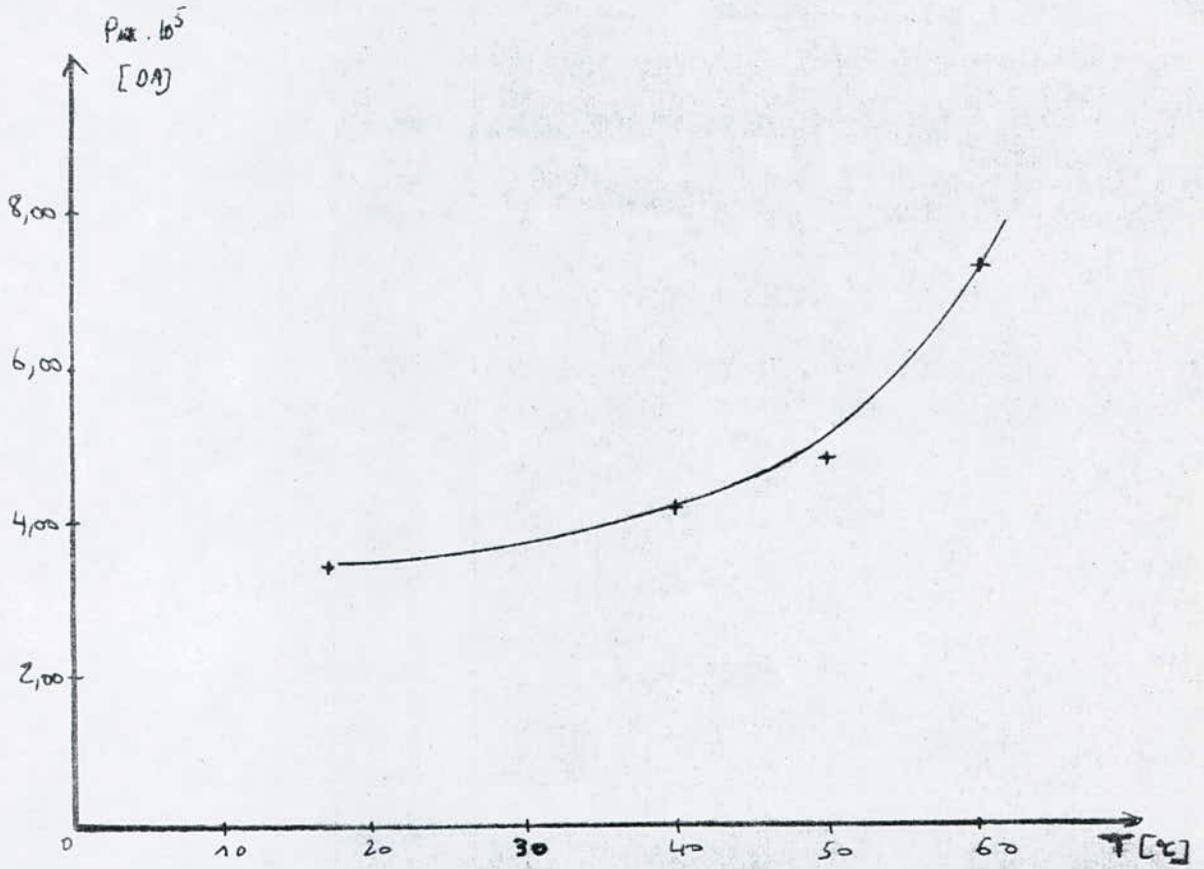


figure n°14: Evolution du prix en fonction de la température.

### Conclusion :

L'électrolyse permet d'aboutir, dans les conditions opératoires optimales c'est à dire à densité de courant  $20 \text{ A/m}^2$ , distance inter-electrodes 3 mm, et température de l'ordre de  $17 \text{ }^\circ\text{C}$ , à une bonne élimination du fluor.

Cependant ce procédé a un inconvénient : le pH, car d'après l'hypothèse, si l'eau est peu acide, le rendement d'élimination du fluor est efficace; par contre à pH basique, le fluor est toujours présent dans l'eau.

## II- DEFLUORATION DE L'EAU PAR LE CHARBON ACTIF.

### II-1- Introduction :

L'adsorption sur le charbon actif est un domaine particulièrement complexe qui agit sur une large gamme de substances par l'intermédiaire de phénomènes encore mal-expliqués. [2] [4]

Son rôle le mieux connu est l'élimination des matières organiques par adsorption, mais son utilisation pour l'élimination du fluor a été mise en évidence par différents auteurs. [21] [24] [30]

En effet, actuellement, l'utilisation d'unité de charbon actif est très répandue en traitement tertiaire de l'eau pour éliminer les substances résiduelles par des traitements conventionnels (floculation - coagulation, oxydation, traitements biologiques).

Cette utilisation est due à deux facteurs importants, à savoir :

- L'activation du charbon actif le rend plus performant.
- La réalisation de ce charbon après régénération.

D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène de fixation des molécules à la surface de l'adsorbant. Celui-ci constitue la phase solide qui peut agir ainsi en milieu gazeux ou liquide.

La fixation de ces molécules à la surface de cet adsorbant est due au développement des forces de nature physique n'agissant que sur de très faibles distances : les forces de Van Der Waals.

Enfin, les principaux paramètres influençant sur l'élimination d'un polluant par le charbon actif sont les suivants :

- La taille des pores d'un charbon qui est un facteur déterminant de son efficacité
- Les molécules à faible polarité sont mieux adsorbées.
- L'abaissement de la température améliore la capacité d'adsorption.

### II-2- Dispositif expérimental et mode opératoire :

Dans le but de délimiter l'ion fluorure contenu dans l'eau, nous avons réalisé le montage suivant (figure n°15) qui nous a permis d'étudier l'adsorption dynamique du fluor sur un lit de charbon actif en grain.

Pour cela, nous avons utilisé :

- un bac d'alimentation de volume de un (01) litre, dans lequel nous avons préparé notre solution synthétique de concentration connue (voir tableau n°4 )(region de Tamellaht);
- une pompe péristaltique de débit variable;
- une colonne en verre de 40 cm de hauteur, et de diamètre intérieur de 2 cm, dans laquelle nous avons mis notre charbon actif aux caractéristiques suivantes :

<b>Humidité%</b>	<b>Porosité</b>	<b>Densité apparente <math>g/cm^3</math></b>
11.06	0.20	0.84

L'analyse des échantillons a été faite selon la méthode ionométrique (voir Annexe).

Pour mener à bien ce travail, nous avons choisi trois hauteurs de charbon (20, 30 et 40 cm), et deux débits différents (5 et 10 ml/mn)



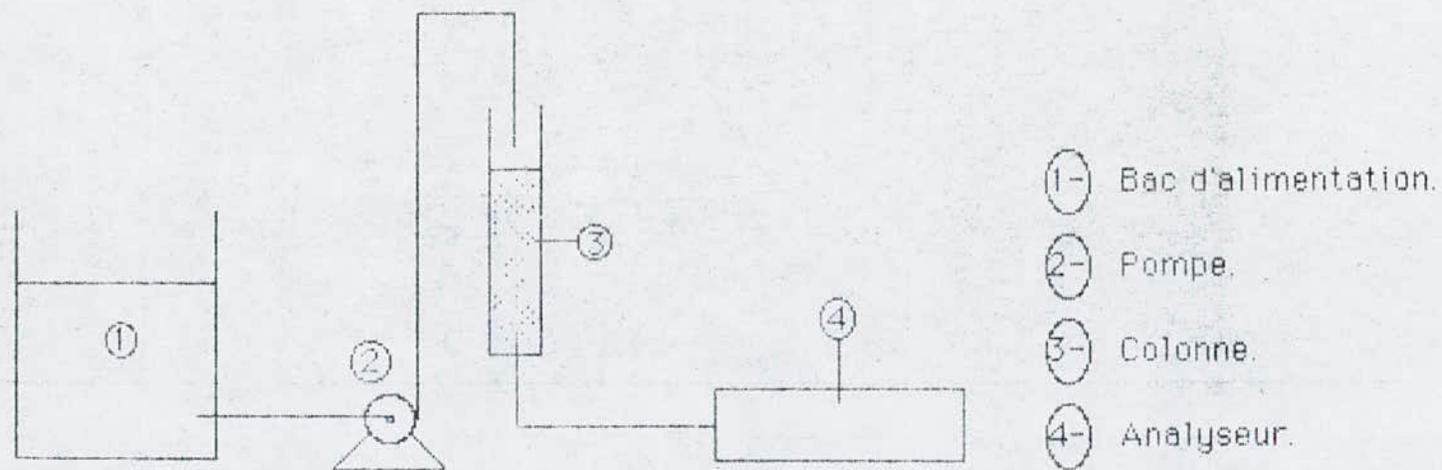


Figure n°15. dispositif expérimental

## II-3- Résultats expérimentaux :

### II-3-1- Influence du débit :

Habituellement, le dimensionnement de filtre de charbon repose sur des considérations hydrodynamiques (perte de charges, temps de rétention, temps de séjour, ...) et à l'échelle industrielle on travaille à des vitesses de passage permettant un compromis entre la surface d'échange et la perte de charge.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi les débits (5 et 10 ml/mn). Les différents résultats sont résumés dans les tableaux suivants :

### Influence du débit sur l'élimination du fluor.

Tableau n° 27 :

$v' = 84.88 \text{ m/h};$	$Q = 0.6 \text{ l/h};$	$H = 20 \text{ cm};$				
$m = 35.91 \text{ g};$	$T^\circ \text{ ambiante} = 19^\circ \text{C};$					
$\text{pH}_0 = 7.3,$	$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}.$					
<b>Temps <math>T_c</math> (mn)</b>	0	5	15	25	45	55
<b>Potentiel de dosage <math>E_d</math> (mV)</b>	-35	-40	-40	-40	-40	-40
<b>Fluor résiduel</b>						
<b><math>[\text{F}^-]_{\text{res}}</math> (mg/l)</b>	4.32	5.28	5.28	5.28	5.28	5.28
<b>Rendement <math>R</math> (%)</b>	18.18	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tableau n° 28 :

$v' = 42.44 \text{ m/h};$	$Q = 0.3 \text{ l/h};$	$H = 20 \text{ cm};$				
$m = 25.91;$	$T^\circ \text{ ambiante} = 19^\circ \text{C}$					
$\text{pH}_0 = 7.3,$	$[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ g}.$					
<b><math>T_c</math> (mn)</b>	0	5	15	25	45	55
<b><math>E_d</math> (mV)</b>	-29	-32	-40	-40	-40	-40
<b><math>[\text{F}^-]_{\text{res}}</math> (mg/l)</b>	3.46	3.88	5.28	5.28	5.28	5.28
<b><math>R</math> %</b>	34.47	26.51	1.00	1.00	1.00	1.00

Voir graphe n° 16.

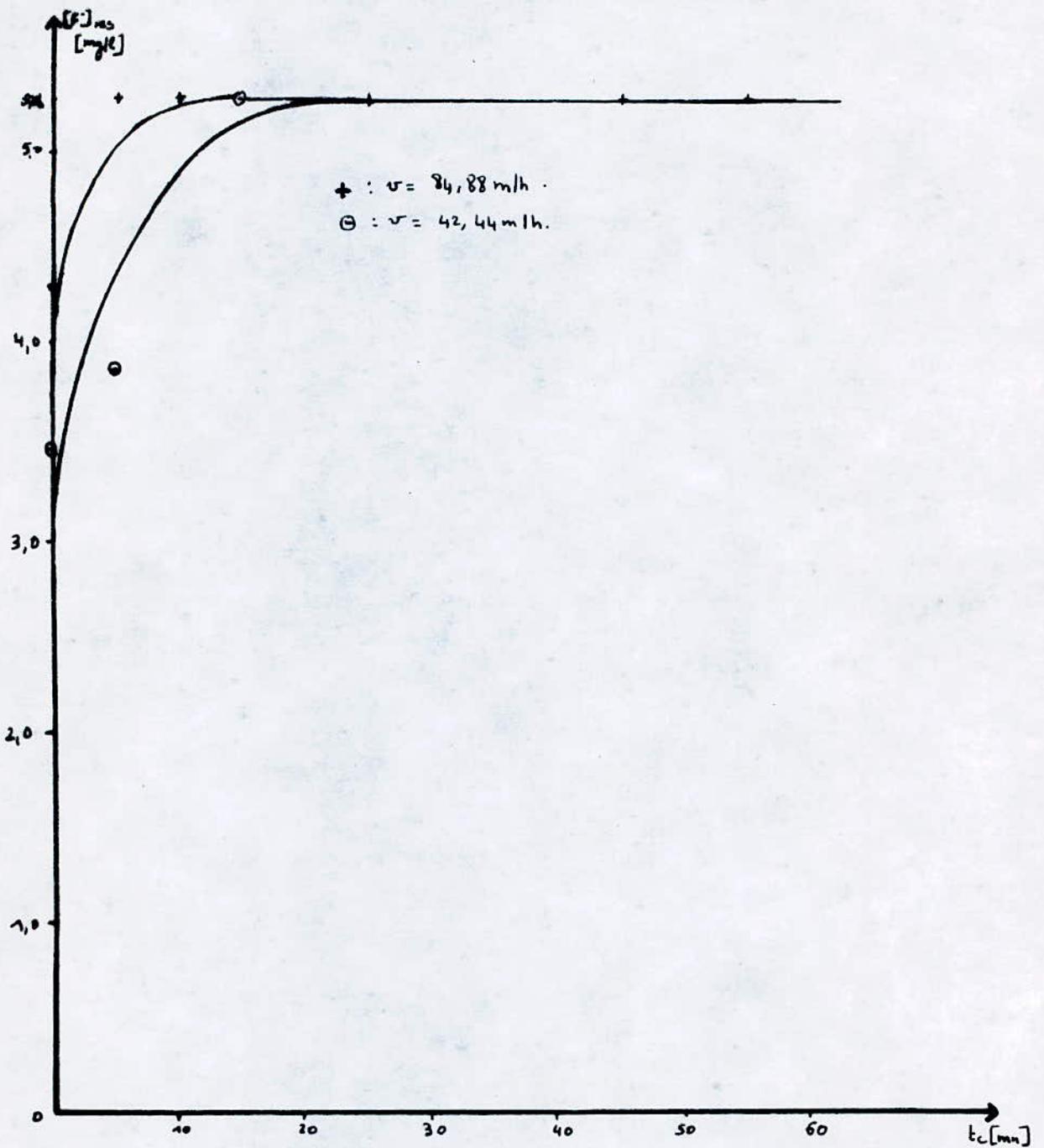


figure n° 16: variation de La quantité de fluor  
 éliminée en fonction du débit pour une hauteur  $H = 20 \text{ cm}$ .

### Interprétation :

On constate d'après nos résultats expérimentaux :

- que le charbon est saturé dès les premières gouttes de solution;
- que le fait d'augmenter le débit entraîne un abaissement du rendement. Ceci s'explique par une diminution du temps de contact entre adsorbant et adsorbat.

### 11-3-2- Influence de la hauteur :

L'étude de defluoration, aux différentes hauteurs (20, 30 et 40 cm) et un débit de 5 ml/mn, nous donne les résultats suivants :

#### Influence de la hauteur sur l'élimination du fluor :

Tableau n° 29 :

H = 20 cm,      m = 35.91 g;      Q = 0.3 l/h;  
pH<sub>0</sub> = 7.3      T° ambiante = 19 °C;  
[F<sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 5.28 mg/l.

Temps Tc (mn)	0	5	15	25	45	55
Potentiel du dosage Ed (mV)	-29	-32	-40	-40	-40	-40
Fluor résiduel [F <sup>-</sup> ] <sub>res</sub> (mg/l)	3.46	3.88	5.28	5.28	5.28	5.28
Rendement R (%)	34.47	26.51	1.00	1.00	1.00	1.00

Tableau n° 30 :

H = 30 cm,      m = 53.86 g;      Q = 0.3 l/h;  
pH<sub>0</sub> = 7.3,      T° ambiante = 19 °C;  
[F<sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 5.28 mg/l.

Tc (mn)	0	5	10	20	40	50
Ed (mV)	-21	-30	-38	-40	-40	-40
[F <sup>-</sup> ] <sub>res</sub> (mg/l)	2.47	3.53	5.00	5.28	5.28	5.28
R (%)	53.22	33.14	5.3	1.00	1.00	1.00

Tableau n° 31

$H = 40 \text{ cm}$                        $m = 71.61 \text{ g}$ ;                       $Q = 0.3 \text{ l/h}$ ;  
 $\text{pH}_0 = 7.3$                                $T^\circ \text{ ambiante} = 19^\circ \text{ C}$ ;  
 $[\text{F}^-]_0 = 5.28 \text{ mg/l}$ .

Tc (mn)	0	5	10	20	40	50
Ed (mY)	-19	-25	-26	-30	-40	-40
$[\text{F}^-]_{\text{res}}$ (mg/l)	2.24	2.91	3.29	3.53	5.28	5.28
R (%)	57.57	44.87	37.70	33.14	1.00	1.00

Voir graphe n° 17.

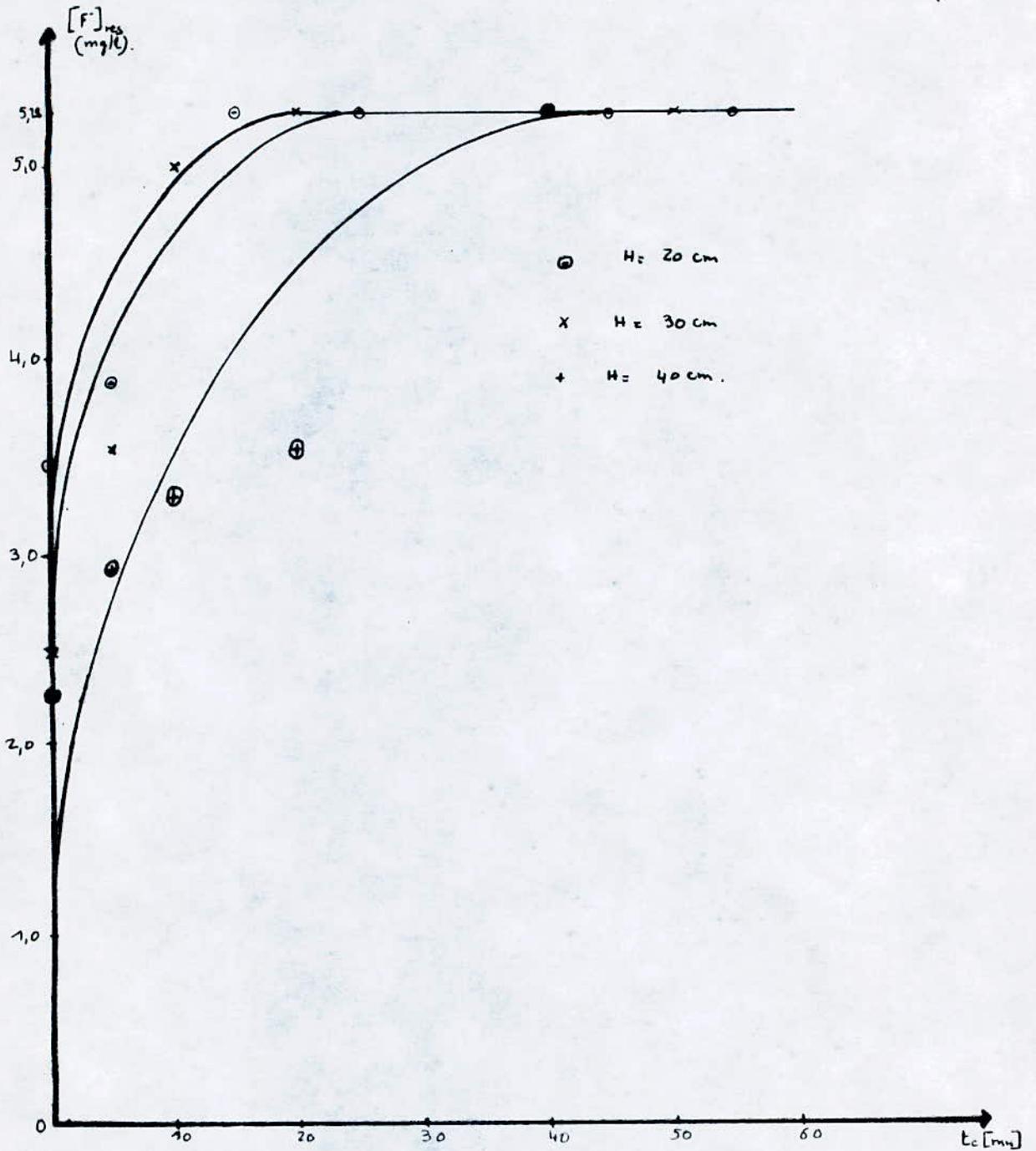


figure n° 17 : Variation de la quantité du fluor éliminé en fonction de la hauteur pour un débit de 5 ml/min.

### Interprétation :

On constate d'après nos résultats (tableaux n° 29 à 31 et graphe (figure n° 18 )) une amélioration de la quantité éliminée. C'est à dire le rendement de defluoration a augmenté dans le même sens que la hauteur.

Par conséquent, la variation de cette hauteur a permis de ramener la concentration du fluor uniquement de 5.28 mg/l à 2.24 mg/l au maximum, alors qu'il est reconnu (selon les normes) qu'à partir de 1 mg/l le fluor agit au niveau des dents en provoquant l'émail tacheté. [9]

Ce mauvais rendement peut être expliqué probablement d'après certains auteurs [30] par la forte salinité de l'eau à traiter.

### II-4- Conclusion :

Les résultats obtenus par la defluoration de l'eau sur charbon actif nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- L'emploi de charbon actif est conseillé dans le cas de la defluoration seulement puisqu'il permet une réduction notable de la concentration initiale.

- Le choix optimal des conditions opératoires n'a pu être atteint dans notre cas, ce qui nous a poussé à poursuivre le premier procédé de traitement et d'éliminer le troisième procédé de defluoration par électro-adsorption sur charbon actif.



## CONCLUSION GENERALE.

Ce travail expérimental est loin d'être achevé, en raison du temps qui nous a été imparti, et à défaut de moyens appropriés.

Il nous a été, cependant, permis d'aborder les principaux facteurs influençant sur la defluoration.

En effet, les essais sur solution synthétique nous ont permis de tester l'efficacité du traitement par voie électrochimique et d'entamer les essais sur la defluoration par adsorption sur charbon actif.

De l'ensemble de ces manipulations, nous avons pu déterminer les conditions opératoires optimales du procédé de defluoration par électrolyse :

- La densité de courant est de l'ordre de  $20 \text{ A/m}^2$ .
- La distance inter-électrodes est de l'ordre de 3 mm.
- La température ambiante est de l'ordre de  $17^\circ\text{C}$ .

L'influence de la température devra être approfondie lors d'une étude ultérieure.

L'essai de defluoration sur charbon actif nous a permis de constater :

- L'influence notable du débit.
- L'influence notable de la hauteur de la colonne.

En effet, en faisant varier la hauteur et le débit, la diminution maximale de l'ion fluorure dans la solution est amenée à 2.24 mg/l. Toutefois, cette valeur est trop élevée au regard des normes internationales, qui considèrent qu'à partir d'une concentration de 1 mg/l de l'ion fluorure, la fluorose peut atteindre les consommateurs.

De ce fait, on a décidé de poursuivre le premier procédé et d'orienter notre choix vers d'autres adsorbants tels que : alumine activée.

**E**nfin, il sera souhaitable d'aborder ultérieurement l'influence de la température sur l'élimination du fluor, en approfondissant l'étude de la température sur la solubilité des complexes fluoro-aluminium. De même, une étude

analytique sur la composition des eaux après électrolyse nous semble importante pour évaluer l'éventuelle coprecipitation de certains cations :  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,... qui après leur séparation partielle avec l'hydroxyde d'aluminium, entraînent une certaine diminution des sels minéraux dans l'eau.

Toutefois, l'influence de l'agitation pourra faire l'objet d'une étude particulière.

ANNEXE.

## ANNEXE :

### DOSAGE DU FLUOR PAR METHODE IONOMETRIQUE [7][35]

#### Principe :

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

#### Matériel :

- Un pHmètre type PHYWE, muni d'un Voltmètre pour l'évaluation du potentiel des solutions.
- Un agitateur magnétique.
- Un barreau magnétique.
- Une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.) du fabricant Tacussel.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures type PF4-L du fabricant Tacussel.

#### Réactifs :

##### **- Solution TISAB :**

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

Ajuster la solution à pH 5 - 5.5, avec une solution NaOH 5M.  
Refroidir la solution à la température ambiante.

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

##### **- Solution-mère étalon de fluor à 0.1 g/l :**

Fluorure de sodium .....	0.221 g.
Eau distillée .....	1 000 ml.

A conserver dans un flacon en polyéthylène, et à renouveler tous les deux mois.

#### Préparation des solutions étalons à analyser :

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, préparer une série de dilutions allant de 0.1mg/l à 10 mg/l.

Introduire dans un becher 25 ml de chaque dilution et ajouter 25 ml de solution TISAB. Agiter au moyen d'un agitateur magnétique.

Effectuer les mesures au bout de trois minutes par les solution les plus diluées pour éviter l'effet de mémoire.

Tracer la courbe d'étalonnage (voir figure n° 2 et tableau n° 7).

### **Analyse des échantillons :**

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

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

Se reporter à la courbe d'étalonnage.

BIBLIOGRAPHIE.

## BIBLIOGRAPHIE.

- 1- J.J. MURRAY.  
Le bon usage des fluorures pour la santé de l'homme.  
O.M.S., Genève., 1986.
- 2- J.C. DERNANCOURT.  
La defluoration des eaux potables.  
T.S.M., Mars 1980.
- 3- O.M.S.  
Fluor et santé.  
Monographie n° 59., 1972.
- 4- Association Française d'Etude des Eaux.  
Les micropolluants minéraux des eaux continentales.  
Rapport n° 5., 1978.
- 5- B. AZOUT.  
Contribution à la recherche des causes de fluorose  
d'origine alimentaire dans la région d'El Oued.  
I.N.A., 1972.
- 6- C.R. COX.  
Technique et contrôle du traitement des eaux.  
O.M.S., monographie n° 47., 1967.
- 7- J. RADIER.  
Analyse de l'eau.  
Ed. Dunod., septième édition., 1984.
- 8- O.M.S.  
Fluor et fluorures.  
Monographie n° 36., Genève., 1985.



- 9- H. GALAL - GORTCHEV.  
Aspects sanitaires de la déminéralisation des eaux  
de boisson et ses avantages pour la santé.  
O.M.S., 1981.
- 10- R. BOUSSENADJI.  
Etude physico-chimique des eaux de distribution en Algérie.  
Annales de l'I.N.A., 1987.
- 11- P. GODEAU.  
Traité de médecine.  
Deuxième édition., Tome II.
- 12- MEZGHRANI.  
Defluoration d'une eau de consommation  
par adoucissement sur la chaux.  
Projet de Fin d'Etudes., 1982.
- 13- R. TRUHAUT.  
Les fluoroses.  
1948.
- 14- A. AROUA.  
Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation  
de certaines eaux en Algérie.  
Séminaire O.M.S. sur la technologie appropriée  
à la déminéralisation de l'eau potable., Novembre 1981.
- 15- U.N.E.S.C.O.  
Etude des ressources en eau du Sahara septentrional.  
Rapport., 1972.
- 16- S. ACHOUR.  
La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie.  
Tribune de l'eau., 42 (542), 53-57, Mars 1990.
- 17- O.N.U.  
Les eaux souterraines de l'Afrique.  
Rapport., 1971.

- 18- E.P.E.A.L.  
Analyse et qualité de l'eau.  
Rapport., 1989.
- 19- AUDEON-MARC  
Elimination du fluor par osmose inverse et électrodialyse.  
RAPPORT DE RECHERCHE., 1990.
- 20- O.M.S.  
Normes internationales pour l'eau de boisson.  
Troisième édition., Genève., 1972.
- 21- P. MAZOUNIE. - P. MOUCHET.  
Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires.  
Sciences de l'eau., 3 (1), 29-51., 1984.
- 22- DESJARDIN.  
Traitement des eaux.  
1988.
- 23- DEGREMONT.  
Mémento technique de l'eau.  
Huitième édition., 1978.
- 24- A. LAGAUDE.  
Defluoration des eaux souterraines au Sénégal.  
T.S.M., Septembre 1988.
- 25- T.K. JOOK.  
La coopération technique en matière de defluoration.  
Rapport sur un séminaire de l'O.M.S., 1981.
- 26- S. JANKOVIC.  
Fluoration des eaux de boisson, manuel de chimie de  
l'environnement.  
O.M.S., 1974.
- 27- W. YEUNC.  
Activated alumina removes fluoride ions from water.  
125 (6), 76-78. et 80-82., Juin 1978.

- 28- J.M. ROVEL.  
Principaux traitements spécifiques relatifs  
à certains composés minéraux indésirables.  
Séminaire de l'O.M.S., 1961.
- 29- J.P. BELLE.  
Elimination des fluorures par adsorption -  
échange sur alumine activée.  
T.S.M., Février 1984.
- 30- Che. KENNETHY.  
The removal of fluoride from waters by adsorption.  
71 (10), 54-63., October 1979.
- 31- L. MING.  
Elimination of excess fluoride in potable water with  
concentration by electrolysis using an aluminium anode.  
1987.
- 32- Sun Li CHANG.  
Electrochemical method to remove  
fluorine from drinking water.  
3 (1), 177-186., 1985.
- 33- F. PERSIN. - M. RUMEAU.  
Le traitement électrochimique des eaux et des effluents.  
42 (539), 45-55., 1990.
- 34- R. AUDUBERT.  
Electrolyse.  
1953.
- 35- H. MONIQUE. - TARDAT.  
Chimie des eaux.  
Première édition., 1964.
- 36- TACUSSEL.  
Electrode à membrane monocristalline spécifique  
aux ions fluorures.  
Catalogue.

- 37- V. ALEXEEV.  
Analyse quantitative.  
Ed. Mir., Moscou., Troisième édition., 1980.
- 38- G. MICHARD.  
Equilibres chimiques dans les eaux naturelles.  
Ed. Publisud., 1989.
- 39- I.N.A.P.I.  
Procédé de régulation automatique du processus  
d'épuration électrochimique des eaux usées et  
dispositif pour mise en oeuvre.  
Demande de brevet d'invention n° 2566783., 1984.
- 40- Technique de l'ingénieur.
- 41- D.R. BROWNING.  
Méthodes électrochimiques d'analyse.  
Ed. MASSON. & Cie., 1972.
- 42- F. FIESSINGER.  
Le charbon actif granulé : un surdoué mal-aimé.  
Naissances et environnement., 1979.
- 43- Z. FERHATI.  
Elimination des phénols sur un lit de charbon actif.  
Projet de Fin d'Etudes, 1983.

