

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



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



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

Thème

**Dépollution des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques par adsorption
sur bentonites**

Proposé et dirigé par :

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

Etudié par :

**SLIMANI Houda
SALAKDJI Sana Nadjet**

Présenté et soutenu publiquement le 12/07/2021

Composition du Jury:

Mr N. MAMERI

Professeur, ENP

Président de jury

Mr M. DROUCHE

Professeur, ENP

Examineur

Mme O. KITOUS

MCA, ENP

Promotrice

Mme F. DJOUADI BELKADA

M.R /CRTSE

Co-promotrice

ENP 2021

Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des Procédés-Ecole Nationale Polytechnique (ENP)
10, Avenue des Frères Oudek, Hassen badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

www.enp.edu.dz

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



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



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

Thème

**Dépollution des rejets synthétiques des
industries photovoltaïques par adsorption
sur bentonites**

Proposé et dirigé par :

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

Etudié par :

**SLIMANI Houda
SALAKDJI Sana Nadjet**

Présenté et soutenu publiquement le 12/07/2021

Composition du Jury:

Mr N. MAMERI

Professeur, ENP

Président de jury

Mr M. DROUCHE

Professeur, ENP

Examineur

Mme O. KITOUS

MCA, ENP

Promotrice

Mme F. DJOUADI BELKADA

M.R /CRTSE

Co-promotrice

ENP 2021

Laboratoire de Biotechnologie Environnementale et Génie des Procédés-Ecole Nationale Polytechnique (ENP)
10, Avenue des Frères Oudek, Hassen badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

www.enp.edu.dz

ملخص

يمثل إنتاج الطاقة تحدياً رئيسياً في السنوات المقبلة، حيث أن احتياجات المجتمعات الصناعية والبلدان النامية مازالت قائمة. وفي هذا السياق، يبدو أن الطاقات المتجددة هي الحل الأفضل، ولا سيما الطاقة الشمسية الضوئية نظراً لمزاياها ولكن من ناحية أخرى، هناك مشاكل بيئية خطيرة تتعلق بطريقة تصنيع الألواح الشمسية في وقتنا الحالي.

تعتبر أيونات الفلوريد والنترات من الملوثات الرئيسية المتواجدة في النفايات السائلة للمصانع الكهروضوئية ويرجع وجودها في هذه الأخيرة إلى الاستخدام المكثف لحمض الهيدروفلوريك وحمض النيتريك أثناء عملية إنتاج الواح السيلسيوم. يتناول هذا العمل تطبيق الامتزاز لإزالة إحدى هذه الأيونات وهي الفلوريد وذلك باستخدام ثلاثة أنواع من البنتونيت الموجودة في أنحاء مختلفة من الجزائر.

وقد استخدمت الحلول الاصطناعية لرصد وتحسين عوامل التشغيل الرئيسية التي تؤثر على أداء العلاج؛ مثل تركيز حمض الكلوريدريك خلال عملية تنشيط البنتونيت، تركيز الملوثات الأولى وتركيز الممتزات وكذا درجة حموضة المحلول. تظهر النتائج أن الامتزاز الأقصى يكون في الوسط الحامضي. وهكذا فإن مقارنة أداء كل من المواد المازة المستخدمة بينت أن بنتونيت الشارج أفضل من بنتونيت الفوندرى و بنتونيت الفوراج مع قدرة امتزاز قصوى تساوي 57.69 مغ/غ.

الكلمات الدالة: الامتزاز، الفلوريد، البنتونيت، الصناعة الكهروضوئية.

Abstract

Energy production is a major challenge for the years to come, because the energy needs of industrialized societies and developing countries continue to grow.

In this context, renewable energies appear to be the best solution, especially solar photovoltaic energy because of its advantages.

On the other hand, there are serious environmental problems related to the way of the solar panels are currently manufactured.

Fluoride and nitrate ions are the main pollutants found in releases from photovoltaic industries. Their presence in the effluent is due to the intensive use of HF and HNO₃ acids during the production process of silicon platelets.

This work focuses on the application of adsorption to remove one of these main pollutants that is the fluoride ion using three types of bentonites from different localities in Algeria. Synthetic solutions were used to observe and optimize the main operational factors affecting the performance of this treatment, namely: the HCl concentration of the bentonite activation, the R ratio (R = the initial concentration of the pollutant / the concentration of the adsorbent), and the pH of the solution. The results show that the adsorption is favored in an acidic medium. Thus, the comparative study of the performances of the adsorbents used show that the activated charge bentonite is better than the foundry and the forage bentonite with a maximum adsorption capacity of 57.69mg/g.

Keywords : Adsorption, Fluoride, Bentonite, Photovoltaic industry.

Résumé

La production de l'énergie est un défi de grande importance pour les années à venir, car les besoins énergétiques des sociétés industrialisées ainsi que les pays en voie de développement ne cessent d'augmenter.

Dans ce contexte, les énergies renouvelables apparaissent comme la meilleure des solutions, notamment l'énergie solaire photovoltaïque en raison des avantages qu'elle présente.

En revanche, il existe de graves problèmes environnementaux liés à la façon dont les panneaux solaires sont actuellement fabriqués.

Les ions fluorures et nitrates sont les principaux polluants des rejets des industries photovoltaïques. Leur présence dans l'effluent est due à l'utilisation intensive d'acides HF et HNO₃ lors du processus de production des plaquettes de silicium.

Ce travail porte sur l'application de l'adsorption pour éliminer l'un de ces ions qui est l'ion fluorure en utilisant trois types de bentonite provenant de différentes localités d'Algérie. Des solutions synthétiques ont été utilisées pour l'observation et l'optimisation des principaux facteurs opérationnels affectant la performance de ce traitement, à savoir : la concentration d'HCl de l'activation de la bentonite, le rapport R ($R = \frac{\text{la concentration initiale du polluant}}{\text{la concentration de l'adsorbant}}$) et le pH de la solution.

Les résultats montrent que l'adsorption est favorisée en milieu acide. Ainsi, la comparaison des performances de chacun des adsorbants utilisés montre que la bentonite de charge activée est meilleure que la bentonite de fonderie et de forage avec une capacité d'adsorption maximale de 57.69 mg/g.

Mots clés : Adsorption, Fluor, Bentonite, Industrie photovoltaïque.

Dédicaces

« اللهم لك الحمد والشكر على ما أجمعته علينا »

Grâce à Dieu tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie à :

Mes parents

Ma famille

Mes amies

Mon binôme

Et à ceux qui me sont chers

Houda et Sana

Remerciements

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

Nous commençons par remercier le Bon Dieu, de nous avoir donné la force, la santé et le courage pour accomplir ce travail.

*Nous tenons à remercier notre promotrice Madame **Dr O. KITOUS** et notre copromotrice Madame **Dr F. BELKADA DJOUADI** de nous avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration. Nous leurs exprimons toute notre gratitude pour leur encadrement, leur encouragement, leur conseils pertinents, leur disponibilité, leurs suggestions et surtout pour leur patience.*

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

*Nos vifs remerciements vont également aux membres de jury **Pr N. MAMERI** et **Pr M. DROUCHE** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous tenons à adresser nos remerciements également aux membres du département de génie de l'environnement de l'ENP, enseignants, chercheurs, techniciens, ingénieurs avec qui nous avons eu plaisir de travailler.

Que toutes personne ait participé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail accepte nos sincères remerciements.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale..... 15

Chapitre 1 Industrie photovoltaïque 17

1.1. Généralités sur les systèmes photovoltaïques..... 18

1.2. Le photovoltaïque en Algérie 18

1.3. L'effet photovoltaïque 20

1.4. Fabrication des panneaux photovoltaïques..... 21

1.5. Principe de fonctionnement d'un panneau solaire..... 22

1.6. Rejets des industries photovoltaïques..... 23

Chapitre 2 Le Fluor..... 25

2.1. Généralités 26

2.2. Propriétés des fluorures 26

2.3. Origine de la pollution par les fluorures 27

2.3.1. Origine naturelle 27

2.3.2. Origine anthropique 27

2.4. Impact des fluorures 28

2.4.1. Sur la santé humaine 28

2.4.2. Sur l'environnement..... 28

2.5. Le fluor en Algérie 29

2.6. Normes et recommandations 30

2.7. Analyse des fluorures 30

2.7.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective)..... 30

2.7.2. Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique..... 31

2.8. Méthodes de défluoruration..... 31

2.8.1. Procédés classiques..... 32

2.8.1.1. Précipitation..... 32

2.8.1.2. Echange d'ions 32

2.8.1.3. Coagulation-floculation..... 33

2.8.1.4. Adsorption..... 34

2.8.2. Procédés membranaires 35

2.8.2.1. Osmose inverse.....	35
2.8.2.2. La nanofiltration	35
2.8.2.3. L'électrodialyse	36
2.8.3. Procédés électrochimiques	37
2.8.3.1. Electrocoagulation.....	37
2.8.3.2. Electrosorption	38
Chapitre 3 L'Adsorption	39
3.1. Généralités	40
3.2. Définition d'adsorption.....	40
3.3. Types d'adsorption	40
3.3.1. Adsorption physique « La physisorption »	40
3.3.2. Adsorption chimique « la chimisorption ».....	41
3.4. Mécanisme d'adsorption.....	41
3.5. Facteurs influençant l'adsorption	42
3.5.1. La nature de l'adsorbat	42
3.5.2. pH de la solution	42
3.5.3. La température	43
3.5.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée	43
3.6. Cinétique d'adsorption	43
3.6.1. Cinétique du premier ordre	43
3.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	44
3.6.3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....	44
3.6.4. Modèle de la diffusion homogène de surface	44
3.7. Classification des isothermes d'adsorption	45
3.8. Isothermes d'adsorption	45
3.8.1. Modèle de Langmiur.....	46
3.8.2. Modèle de Freundlich	47
3.9. Les adsorbants	47
3.9.1. Caractéristiques des adsorbants	48
3.9.2. Les adsorbants utilisés industriellement	48
3.9.3. Le charbon actif	48
3.9.4. Alumine activée	49
3.9.5. Gel de silice.....	49
3.9.6. Les zéolithes.....	49
3.9.7. Les tamis moléculaires.....	49

3.9.8. La bentonite	49
3.9.8.1. Propriétés de la bentonite	51
PARTIE EXPERIMENTALE	53
Chapitre 4 Matériel et méthodes	54
4.1. Produits utilisés.....	55
4.1.1. La bentonite de charge	55
4.1.2. La bentonite de fonderie	56
4.1.3. La bentonite de forage	57
4.2. Réactifs utilisés.....	58
4.3. Dispositif expérimental.....	59
4.4. Protocole opératoire.....	59
4.4.1. Isotherme d'adsorption	59
4.4.2. Influence de la concentration de l'HCl dans l'activation.....	60
4.4.3. Influence du rapport des concentrations d'adsorbat / adsorbant.....	60
4.4.4. Influence du pH de la solution	60
4.5. Méthode d'analyse.....	60
4.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	61
Chapitre 5 Résultats et Discussions	62
5.1. Isotherme d'adsorption	63
5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	64
5.2.1. Modèle de Langmuir.....	64
5.2.2. Modèle de Freundlich	66
5.3. Influence et optimisation des paramètres opératoires.....	68
5.3.1. Influence de la concentration d'HCl dans l'activation de la bentonite	68
5.3.1.1. La bentonite de charge.....	68
5.3.1.2. La bentonite de fonderie.....	69
5.3.1.3. La bentonite de forage	69
5.3.2. Influence du rapport des concentrations adsorbat-adsorbant.....	70
5.3.2.1. La bentonite de charge.....	71
5.3.2.2. La bentonite de fonderie.....	71
5.3.2.3. La bentonite de forage	72
5.3.3. Influence du pH de la solution	73
5.3.3.1. La bentonite de charge.....	73
5.3.3.2. La bentonite de fonderie.....	74
5.3.3.3. La bentonite de forage	75

CONCLUSION ET PERSPECTIVES	79
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	82
LES ANNEXES	89

Liste des tableaux

Tableau 1.1 Potentiel solaire en Algérie	19
Tableau 1.2 Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin	23
Tableau 1.3 Flux d'une usine de fabrication de cellules photovoltaïques	24
Tableau 2.1 Propriétés physiques du fluor	26
Tableau 2.2 Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau	28
Tableau 2.3 Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau.....	29
Tableau 2.4 Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes	33
Tableau 3.1 Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	41
Tableau 3.2 Principales Caractéristiques physiques des adsorbants	48
Tableau 4.1 Les principales caractéristiques de la bentonite de charge.....	55
Tableau 4.2 Les principales caractéristiques de la bentonite de fonderie	56
Tableau 4.3 Les principales caractéristiques de la bentonite de forage	57
Tableau 4.4 Formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés.....	58
Tableau 5.1 Les paramètres représentatifs du modèle de Langmuir	66
Tableau 5.2 Les paramètres représentatifs du modèle de Freundlich	67
Tableau 5.3 Les conditions optimales obtenues pour les trois types de bentonite.....	77

Liste des figures

Figure 1.1 Part de l'énergie solaire du total installé en énergies renouvelables en 2017	18
Figure 1.2 Nouvel Atlas solaire du monde.....	19
Figure 1.3 Programme de développement des énergies renouvelables en Algérie à l'horizon 2030	20
Figure 1.4 L'effet photovoltaïque	20
Figure 1.5 Etapes de fabrication d'un panneau solaire	21
Figure 1.6 Différents composants d'un panneau photovoltaïque	22
Figure 1.7 Principe de fonctionnement d'un panneau solaire.....	22
Figure 2.1 Schéma représentatif des procédés de défluoruration de l'eau.....	31
Figure 2.2 Principe de l'échange d'ions	33
Figure 2.3 Phénomène d'adsorption	34
Figure 2.4 Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse.....	35
Figure 2.5 Place de la nanofiltration entre l'osmose inverse et l'UF	36
Figure 2.6 Procédé d'électrocoagulation avec les électrodes d'aluminium	37
Figure 2.7 Principe d'électrosorption	38
Figure 3.1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	42
Figure 3.2 Représentation des différentes isothermes d'adsorption	45
Figure 3.3 Schéma de la particule de montmorillonite	50
Figure 3.4 Structure de la montmorillonite	51
Figure 4.1 La bentonite de charge	56
Figure 4.2 La bentonite de fonderie	57
Figure 4.3 La bentonite de forage	58
Figure 4.4 Dispositif utilisé pour l'adsorption.....	59
Figure 4.5 Dispositif d'analyse des ions fluorures.....	61
Figure 5.1 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge	63
Figure 5.2 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de fonderie	63
Figure 5.3 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de forage	64
Figure 5.4 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de charge	65
Figure 5.5 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de fonderie... ..	65
Figure 5.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de forage	65
Figure 5.7 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de charge	66
Figure 5.8 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de fonderie ..	67
Figure 5.9 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de forage	67
Figure 5.10 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge	68
Figure 5.11 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie	69
Figure 5.12 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge	70

Figure 5.13 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge	71
Figure 5.14 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie.....	72
Figure 5.15 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de forage.....	72
Figure 5.16 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge	73
Figure 5.17 Influence du pH sur la capacité adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie.....	74
Figure 5.18 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de forage.....	75
Figure 5.19 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge en fonction du pH.....	76
Figure 5.20 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de fonderie en fonction du pH.....	76
Figure 5.21 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de forage en fonction du pH.....	77
Figure 5.22 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur les trois types de bentonite	78

Liste des abréviations

- **Å** : Angstrom
- **TWh** : Téra watt heure
- **Kt** : kilo tonne
- **tr/min** : Tour par minute
- **ppm** : Partie par million
- **r_{Stokes}** : Rayon de Stokes
- **PV** : Photovoltaïque
- **HF** : Acide fluorhydrique
- **HNO₃** : Acide nitrique
- **pH** : Potentiel Hydrogène
- **INSP** : Institut national de santé publique
- **OMS** : Organisation mondiale de la santé
- **NF** : Nanofiltration
- **OI** : Osmose inverse
- **ED** : Electrodialyse
- **UF** : Ultrafiltration
- **EC** : Electrocoagulation
- **CEC** : Capacité d'échange cationique

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'énergie solaire est considérée comme l'énergie de l'avenir : c'est la plus prometteuse, la plus puissante et est potentiellement inépuisable à l'échelle humaine.

L'homme utilise l'énergie solaire pour la transformer en d'autres formes d'énergie : énergie chimique (les aliments que notre corps utilise), énergie cinétique, énergie thermique, énergie électrique ou biomasse à partir de la source énergétique primaire qui est le rayonnement solaire.

Actuellement, l'énergie solaire est exploitée principalement par le photovoltaïque (PV) qui transforme directement la lumière du soleil en électricité au moyen des cellules solaires.

Le photovoltaïque présente des options énergétiques attrayantes dont la disponibilité abondante en tout point du globe terrestre est l'avantage le plus captivant.

Le procédé de fabrication des cellules solaires génère des flux considérablement contaminés par les fluorures et les nitrates, présent dans les eaux de rinçage des plaquettes de silicium due à l'utilisation intensive d'acide fluorhydrique HF et d'acide nitrique HNO₃ qui sont néfastes pour l'homme et son environnement.

Toutefois, les procédés utilisés actuellement pour l'élimination de ces deux polluants sont coûteux, et génèrent des sous-produits (précipitation à la chaux) (**Aoudj S, Drouiche N., et al, 2012**).

L'objectif de ce travail est l'élimination des ions fluorures présents dans les rejets des industries photovoltaïques ; ainsi des eaux contaminées par les ions fluorures ont été préparés afin de simuler des rejets des industries photovoltaïque, et ont été traités par procédé d'adsorption sur trois types de bentonite, afin de comparer les performances de chaque type vis-à-vis des fluorures.

Le développement de ce travail est le suivant :

Une revue bibliographique renfermant trois chapitres :

- Chapitre 1 : portant sur des généralités sur les industries photovoltaïques, la fabrication des cellules photovoltaïques et les rejets générés par cette industrie.
- Chapitre 2 : regroupant des généralités sur les fluorures, leurs mécanismes de pollution, leurs origines, leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement, leurs méthodes d'analyses ainsi que les différentes méthodes d'élimination.
- Chapitre 3 : traitant la technique d'adsorption, un bref historique sur cette dernière, ses différents types, les isothermes et les cinétiques et leur modélisation, ses domaines d'application, ainsi que les différents types d'adsorbants existants.

Une partie expérimentale composée de deux chapitres :

- Matériel et méthodes : décrivant le matériel utilisé, les protocoles opératoires et la méthode d'analyse.
- Résultats et discussions : présente les résultats obtenus accompagnés des interprétations et discussions.

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

Chapitre 1

Industrie photovoltaïque

1.1. Généralités sur les systèmes photovoltaïques

La protection de l'environnement n'a cessé de prendre de l'ampleur ces dernières années. Ce concept est toutefois apparu après une longue réflexion sur les effets de la pollution qu'engendre l'utilisation des énergies conventionnelles. C'est ainsi que la nécessité de recourir à de nouvelles sources d'énergie dans le monde est devenue indispensable.

À cet effet, plusieurs pays se sont lancés à renforcer leurs politiques de transition énergétique visant à adopter ces sources propres et inépuisables d'une grande partie dans le mix énergétique.

Depuis peu, l'énergie solaire s'avère être l'une des solutions alternatives face à notre dépendance aux énergies fossiles (Cherifi S, 2019).

La croissance qu'a connue cette énergie dans le monde est due principalement à l'exploitation de la filière photovoltaïque qui n'a cessé de progresser tout au long de ces dix dernières années (Cherifi S, 2019).

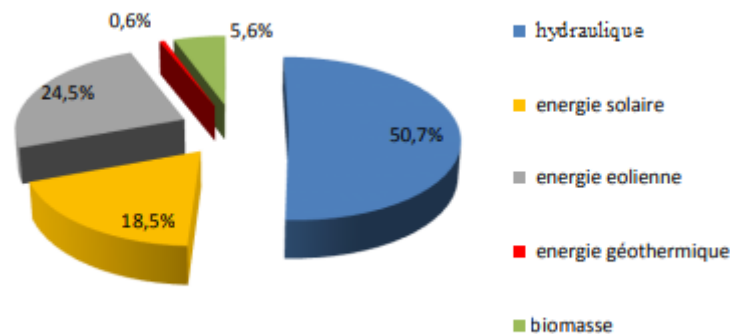


Figure 1.1 Part de l'énergie solaire du total installé en énergies renouvelables en 2017 (Cherifi S, 2019).

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

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

1.2. Le photovoltaïque en Algérie

En raison de sa situation géographique, l'Algérie est classée comme étant l'un des pays les mieux dotés en ressources solaires au monde et au bassin méditerranéen (Figure 1.1) soit 13,9 TWh/an pour le solaire photovoltaïque.

Ce gisement solaire dépasse les 5 milliards GWh par an avec une durée d'insolation sur la quasi-totalité du territoire national dépassant les 2000 heures annuellement et peut

atteindre les 3900 heures dans les hauts plateaux et au Sahara.

L'énergie reçue quotidiennement sur une surface horizontale de 1 m² est de l'ordre de 5 kWh sur la majeure partie du territoire national, soit près de 1700KWh/m²/an au Nord et 2263 kWh/m²/an au sud du pays.

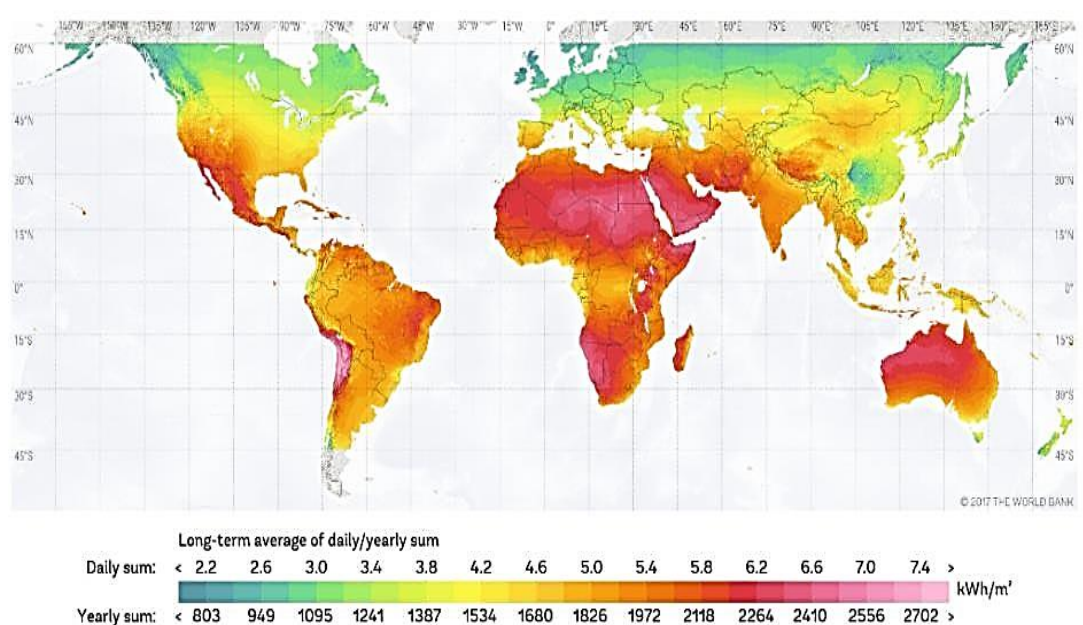


Figure 1.2 Nouvel Atlas solaire du monde (Cherifi S, 2019)

Tableau 1.1 Potentiel solaire en Algérie (Cherifi S, 2019)

Régions	Régions côtières	Hauts-plateaux	Sahara
Superficie (%)	4	10	86
Durée moyenne d'ensoleillement (Heure/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (KWh/m²/an)	1700	1900	2650

Ainsi, le gouvernement a adopté un programme ambitieux de développement des énergies renouvelables en Algérie en février 2011.

Ce programme actualisé en mai 2015, consiste à installer une puissance d'origine renouvelable de l'ordre de 22000 MW à l'horizon 2030 pour le marché national, avec le maintien de l'option de l'exportation comme objectif stratégique, si les conditions du marché le permettent. Cette capacité sera répartie sur les différentes filières des énergies renouvelables comme le montre la figure 1.3 :

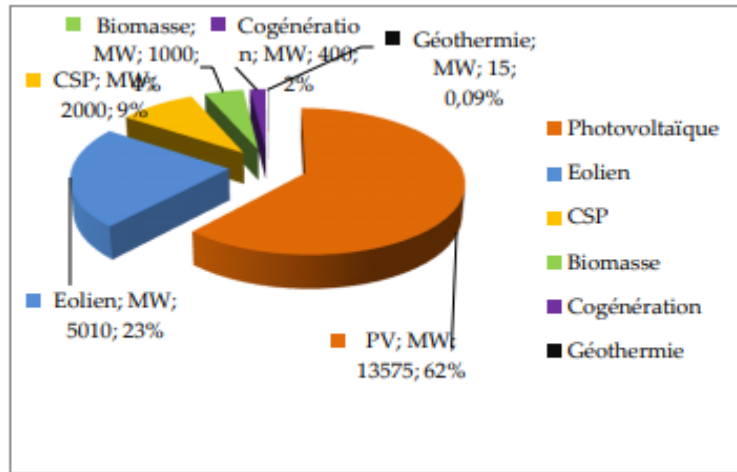


Figure 1.3 Programme de développement des énergies renouvelables en Algérie à l'horizon 2030 (Cherifi S, 2019)

Il est à constater qu'une part majoritaire, d'environ 62 % de la capacité totale installée à l'horizon 2030, sera fournie à partir de l'énergie photovoltaïque.

1.3. L'effet photovoltaïque

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique repose sur l'effet photovoltaïque, c'est-à-dire sur la capacité des photons à créer des porteurs de charges (électrons et trous) dans un matériau. Lorsqu'un semi-conducteur est illuminé avec un rayonnement de longueur d'onde appropriée, l'énergie des photons absorbée permet des transitions électroniques depuis la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur, générant ainsi des paires électrons-trous, qui peuvent contribuer au transport du courant (photoconductivité) par le matériau lorsqu'on le polarise (Bidi M, 2019).

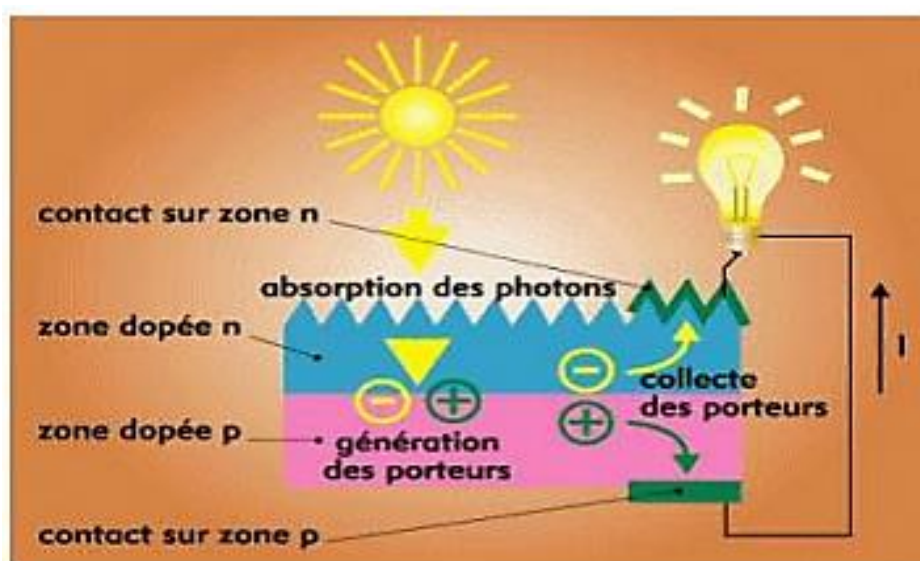


Figure 1.4 L'effet photovoltaïque (Bidi M, 2019)

1.4. Fabrication des panneaux photovoltaïques

La première étape de fabrication d'un panneau solaire consiste à produire des lingots de silicium, c'est-à-dire de grands blocs de silicium ultra pur (à 99,99 %).

Pour ce faire, on ajoute à des centaines de kilogrammes de fragments de silicium, une petite quantité de bore, élément semi-métallique assez dur qui permet de donner une polarité positive au silicium. Ces fragments « enrichis » sont ensuite cuits dans un four à plus de 1500 degrés. Le silicium est sorti du four sous forme de barres appelées « lingot ». Les lingots sont découpés en fines plaques appelées « wafers » à l'aide de scies à fil. L'épaisseur des wafers est inférieure à 200 microns d'épaisseur, soit l'équivalent d'une feuille de papier.

L'étape suivante consiste à traiter chimiquement le wafer pour lui permettre de moins réfléchir la lumière.

A l'issue de ce traitement, la surface des wafers, lisse au départ, est constituée de minuscules pyramides. Cette texture en relief permet d'augmenter la conversion de la lumière en électricité.

Pour que le wafer devienne une cellule photovoltaïque, du phosphore, corps simple non métallique et lumineux dans l'obscurité, est déposée à très haute température sur sa face avant. Cet apport de phosphore permet de donner une polarité négative à cette face avant. Le wafer est maintenant une cellule photovoltaïque, disposant d'une face arrière de polarité négative et d'une face avant de polarité positive.

Il reste à déposer des contacts métalliques sur les faces avant et arrière de la cellule pour collecter les électrons libérés dans le silicium. Chaque cellule photovoltaïque fonctionne donc comme une pile électrique, avec un pôle positif et un pôle négatif, à la différence près que la cellule photovoltaïque ne s'épuise jamais !

Les panneaux les plus courants sont composés de 60 cellules. Les cellules sont disposées entre deux pellicules de résine transparente. Un film en polyester est ensuite placé sur la face arrière. Ce sandwich est placé dans un tunnel dans lequel il est chauffé. Les deux pellicules de résine encapsulent les cellules de façon totalement étanche pour les protéger de toutes les agressions extérieures.



Figure 1.5 Etapes de fabrication d'un panneau solaire (Bidi M, 2019)

L'étape suivante consiste à placer un verre trempé, dont l'épaisseur est de 3 à 4 mm, en face avant. Le panneau est ensuite équipé de son cadre en aluminium dont la composition et le profil ont été étudiés pour offrir les meilleures qualités de résistance mécanique.

Enfin, une boîte de jonction est fixée à l'arrière du panneau solaire : il s'agit de la borne de sortie de l'électricité solaire. Chaque borne présente un câble « plus » et un câble « moins » équipé d'une connectique spéciale pour assurer la meilleure connexion électrique et une étanchéité parfaite (Bidi M, 2019).

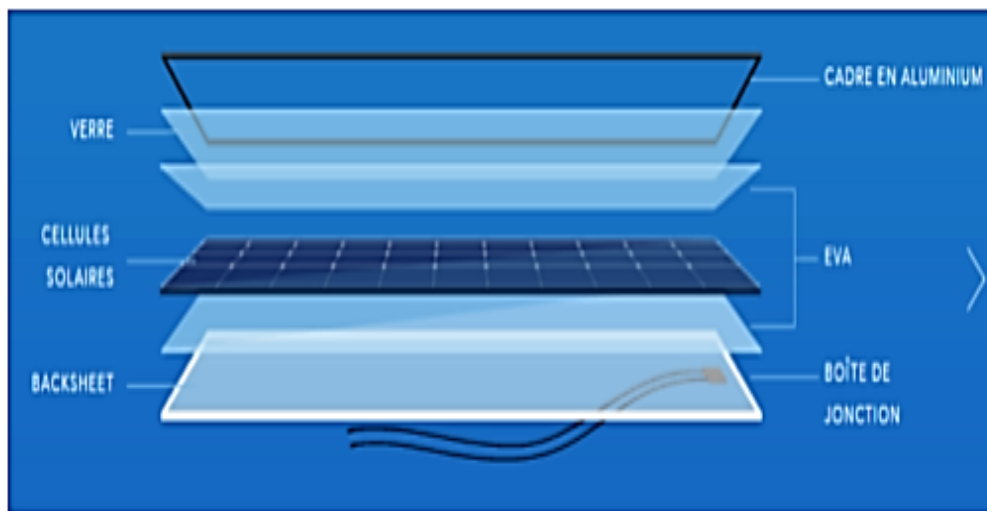


Figure 1.6 Différents composants d'un panneau photovoltaïque (Bidi M, 2019)

1.5. Principe de fonctionnement d'un panneau solaire

Lorsqu'un photon de la lumière arrive, son énergie crée une rupture entre un atome de silicium et un électron, modifiant les charges électriques. Les atomes, chargés positivement, vont alors dans la zone P et les électrons, chargés négativement, dans la zone N. Une différence de potentiel électrique, c'est-à-dire une tension électrique, est ainsi créée. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque à la surface, le contact électrique (électrode négative) est établi par la grille afin de permettre à la lumière du soleil de passer à travers les contacts et de pénétrer dans le silicium (Bidi M, 2019).

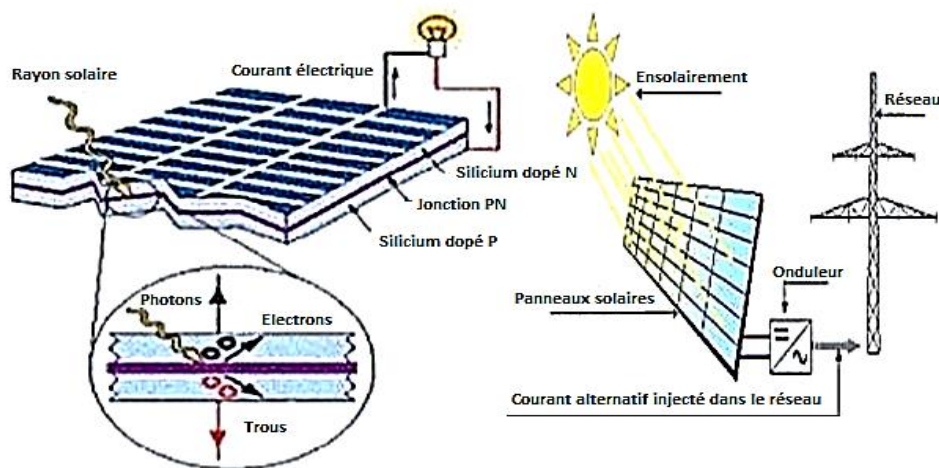


Figure 1.7 Principe de fonctionnement d'un panneau solaire (Bidi M, 2019)

1.6. Rejets des industries photovoltaïques

Le tableau 1.2 comprend les principaux composés chimiques utilisés lors de la fabrication des cellules photovoltaïques (Cécile M, 2009) :

Tableau 1.2 Principaux produits chimiques utilisés pour la fabrication des cellules au silicium cristallin (Cécile M, 2009)

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

Différents types de rejets sont générés durant la production des cellules PV fabriquées à partir du silicium cristallin, la distinction entre ces différents types peut se faire suivant leurs sources (les bains, le lavage), concentration (dilués, concentrés), produits chimiques (acides, bases) ou leurs composition (contenant le fluor, ne contenant pas le fluor).

Ces différents types sont généralement classés en deux groupes :

- Effluents de lavage : des concentrations faibles en produits chimiques.
- Effluents concentrés en acides : contenant des acides forts (**Drouiche N, et al., 2013**).

Le tableau 1.3 représente les flux d'une usine de fabrication des cellules :

Tableau 1.3 Flux d'une usine de fabrication de cellules photovoltaïques (Drouiche N, et al, 2013)

Type de rejets	Flux
HF-C	217.411/h
HF (49%)	63.311 /h
HCl (37%)	4.21 l/h
HNO ₃ (65%)	78.3 l/h
HF-D	6.275 l/h
CAW	2.531 l/h
IWW	508 l/h
PreWaCleaner Si 021	1.51 /h
CW-D	2.084 l/h
Si	2.90 g/l
SiC	0.26 g/l
PEG	3.67 g/l
CH ₃ COOH	1.79 g/l
InWaCleaner Si 011	20.0 l/h
CT-BW	480 l/h
SiO ₂	2.9 g/l

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

Les principaux polluants présents dans les effluents liquides sont les acides et bases inorganiques tels HF, HNO₃, HCl, NH₃ et NaOH qui sont traités par lavage des gaz : les polluants sont absorbés dans de l'eau ajustée en pH lors du passage des vapeurs dans des tours de lavage. S'ensuit un traitement de l'eau classique (**Cécile M, 2009**).

Les données concernant l'emploi de produits chimiques dans le cadre de la chaîne de fabrication des semi-conducteurs sont difficiles à obtenir et varient sensiblement selon les sources.

Les concentrations des fluorures et des nitrates sont les plus élevées, les industries ne donnent pas de valeurs exactes mais on estime que la concentration des fluorures dans les effluents de lavage varie entre 20 et 100 mg/L (**Aoudj S, Khelifa A., et al, 2012, Aoudj S, Drouiche N., et al, 2012**).

La présence de telles quantités importantes engendre des risques majeurs sur l'environnement lui-même et sur l'homme, c'est pour cette raison qu'elles doivent être traitées pour répondre aux normes internationales avant d'être rejetés au milieu naturel.

Chapitre 2

Le Fluor

2.1. Généralités

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, c'est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z = 9$ ($1s^2, 2s^2, 2p^5$) et de masse atomique $M = 18.998 \text{ g. mole}^{-1}$.

L'ion fluorure F^- a la même structure que le néon ($Z = 10$). Les rayons atomiques du fluor et celui de l'ion fluorure, sont plus petits que celui des autres halogènes et halogénures. Comme pour tous les halogènes, la molécule du fluor est diatomique F_2 . Le fluor est l'oxydant le plus fort de la famille des halogènes et même de tous les éléments simples, le seul qui soit plus électronégatif que l'oxygène. Le potentiel normal du couple F_2 / F^- est de 2.87 V. L'ion fluorure fait partie des petits ions ($r_{\text{stoke}} = 1.6 \text{ \AA}$) qui possèdent une haute densité de charge.

En solution, il s'entoure de molécules d'eau en modifiant localement la structure primitive de l'eau. Il forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. C'est un élément dit structurant. Son rayon hydraté est de 3.52 \AA (Annane O, 2008). Les propriétés physiques du fluor sont résumées dans le tableau 2.1:

Tableau 2.1 Propriétés physiques du fluor (Charlot, 1969)

Point de fusion (°C)	- 223
	- 187
Point d'ébullition (°C)	
Masse atomique	18.988
Structure électronique	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
Electronégativité	4.00
Rayon atomique (Å)	0.64
Rayon ionique (Å)	1.36

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

2.2. Propriétés des fluorures

L'ion fluorure F^- est la forme ionique du fluor. C'est un atome de fluor qui a gagné un électron pour avoir une couche saturée. Le fluorure forme un composé binaire avec un autre élément ou radical. C'est un réducteur extrêmement faible, ces électrons étant fortement liés (potentiel rédox de 2,87 V) à un noyau peu masqué. C'est aussi le plus petit anion, ce qui explique sa capacité élevée de fixation et de recombinaison à diverses molécules (y compris celles formant les dents et les os) et, en grande partie sa toxicité.

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

2.3. Origine de la pollution par les fluorures

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

2.3.1. Origine naturelle

En dehors des contaminations anthropiques, les sources naturelles ont, pour la plupart, une origine géologique. C'est le cas des eaux souterraines des réservoirs de granite, de gneiss, de certains bassins sédimentaires, ainsi que des eaux géothermales qui concentrent de fortes teneurs en ions fluorures. On trouve les ions fluorure dans de nombreux sites :

- Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes. Les principaux minerais contenant du fluor sont : la fluorine (CaF_2) ou spath-fluor, le fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et les phosphates.
- Dans l'eau de mer.
- Dans les sources d'eau qui traversent les roches à forte teneur en fluor. La concentration en fluorure augmente de la superficie à la profondeur. Elle augmente aussi au voisinage des exploitations minières et dans les zones à forte pollution industrielle.
- Dans les aliments d'origine végétale comme les fruits, le thé ou animale comme les produits de la mer (Nourou S, 2010).

2.3.2. Origine anthropique

L'utilisation intensive des engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides, contenant des fluorures, en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum), induit généralement une pollution des ressources en eau aux alentours des sols traités. Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre, de la fabrication de briques et de tuiles, de la poterie et du ciment, la production de substances chimiques fluorées, la fonderie, le soudage et le brasage des métaux, représentent également une source potentielle de contamination en fluorure. Les émissions gazeuses telles que, l' HF ou le SiF_4 peuvent se solubiliser au contact d'un milieu aqueux et intégrer le cycle de l'eau. Environ 23500 tonnes de fluorures inorganiques sont libérées des sources anthropiques chaque année au Canada, alors que l'estimation pour les sources volcaniques du monde entier est de 60 à 6000 Kt par an. Dans l'état de Washington, aux USA, des teneurs élevées en fluorure ont été constatées, dans les puits situés aux alentours du site industriel (Guilleux C, et al., 2015).

2.4. Impact des fluorures

2.4.1. Sur la santé humaine

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années. Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes (**Esmi C, 2014**).

La consommation prolongée d'une eau riche en fluorure engendre de nombreuses complications allant de la fluorose dentaire à la fluorose osseuse aiguë. Bien qu'une certaine concentration du fluor (0.5-0.7 ppm) confère une bonne protection contre la carie dentaire. Un excès des ions fluorures est considéré comme un problème de santé publique car il peut provoquer des états pathologiques connu sous le nom de « Darmous » en Afrique du Nord (**Adour L, 1996**), ce type de fluorose a été observé dans les régions à gisement de phosphate qui contiennent souvent des teneurs élevées en fluoapatite (**Mameri N, et al., 1992**).

Les anomalies dentaires s'observent pour des concentrations hydriques supérieures à 2 mg/L, alors que les lésions osseuses sont notées à partir d'un taux variant entre 4 et 8 mg/L. Seul un traitement de défluoruration des eaux est capable de prévenir ces maladies, si tout le monde reconnaît la nécessité de traiter les eaux trop fluorées pour améliorer la santé publique.

La réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer et de la pression exercée sur la population (**BenNaser A, 2013**).

Tableau 2.2 Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau (Zobeidi A, 2010)

Dose (mg/L)	Effets
< 0,5	Déficiences en fluor pour prévenir les caries dentaires
Entre 0,5 et 1,5	Dose optimale pour prévenir les caries
Entre 1,5 et 4	Risque de fluorose dentaire : tache sur l'émail
> 4	Risque de fluorose osseuse : douleurs osseuses et articulaires accompagnées de déformations

2.4.2. Sur l'environnement

Lorsque le sol est emporté sous l'effet du vent, le fluor est dispersé dans l'air et il retombe finalement sur le sol ou dans l'eau puis il se dépose dans les sédiments. Une fois déposé sur le sol, le fluor se lie fortement aux particules. Quand le fluor est lié à de très petites particules, il peut rester dans l'air pendant une longue période. Dans l'environnement, le fluor peut changer de forme. Le fluor que l'on trouve dans le sol peut s'accumuler dans les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol et de la quantité

et la forme de fluor présent dans le sol. Pour les plantes qui sont sensibles aux expositions de fluorures, même des concentrations faibles peuvent entraîner des dommages et gêner la croissance. Les animaux qui consomment des plantes contenant du fluor peuvent accumuler des quantités importantes dans leur organisme. Les fluorures s'accumulent d'abord dans les os. Un animal exposé à des concentrations importantes de fluorure souffre de caries et de dégradation des os. Trop de fluor peut aussi perturber le développement des griffes (Beaudoin B, 2012).

2.5. Le fluor en Algérie

Pour le Sahara septentrional Algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (C.I) et du complexe terminal (C.T) constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde, dont les potentialités mobilisables sont estimées à 5 milliards de mètres cube d'eau. Les conditions lithologiques, hydrodynamiques et hydro-chimiques sont variées, notamment dans la partie Est de la région, et confèrent de ce fait un intérêt particulier à ces nappes. Par ailleurs, diverses études entreprises depuis une trentaine d'années, ont montré que les eaux de cette région sont caractérisées par une minéralisation totale excessive, le plus souvent associées à une dureté élevée et des concentrations élevées en fluorures (Lounici H, et al., 2000).

Une enquête menée par l'INSP (Institut National de Santé Publique) en 1980, dont quelques résultats apparaissent dans le tableau 2.3, a noté que la zone orientale du Sahara septentrional (El-Oued, Touggourt, Ouargla, Ghardaïa, etc.) est la plus atteinte de fluorose dentaire (Ayache S, et al., 2020).

Tableau 2.3 Effets des ions fluorures en fonction de sa concentration dans l'eau (Levy M, 2007)

Régions	Pourcentage (%)
Ouargla	44
Touggourt (Ville)	18
El-Meghaier	45
Djemmaa	36
El-Oued (Ville)	20
Ghardaïa	1.3
Laghouat	3.2
El-Goléa	2.5

2.6. Normes et recommandations

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

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

En Algérie, la norme des rejets industriels est fixée à 15mg/l. (**Aoudj S, Drouiche N., et al, 2012**).

2.7. Analyse des fluorures

2.7.1. Méthode potentiométrique (électrode sélective)

Basée sur le principe d'utilisation d'une électrode sélective, peut être utilisée pour la mesure des fluorures totaux solubilisés dans les eaux de boisson, les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux usées domestiques et industrielles et dans les extraits de sol. Cette méthode est utilisée dans ce travail expérimental.

Les fluorures sont mesurés à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures en conjonction avec une autre électrode de référence et un pH-mètre avec millivoltmètre intégré. L'électrode sélective utilise un module de détection remplaçable qui contient une membrane en polymère organique sensible aux ions fluorures. Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de fluorures, une tension se crée à travers la membrane. Cette tension est mesurée par rapport à un potentiel de référence constant et est proportionnelle à la concentration des fluorures dans la solution, et obéit à la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{2,3 R T}{n F} \log C$$

Avec :

- E : potentiel mesuré en mV
- E₀ : potentiel de référence
- R : Constante des gaz parfait
- T : Température absolue en K
- n : charge de l'ion
- F : Constante de Faraday

Les échantillons sont mélangés à une solution tampon d'ajustement total : Ionic Strength Adjuster Buffer (TISAB). TISAB a pour rôle d'ajuster la force ionique, et de régler le pH à [5 - 5,5]. Cette solution contient un agent chélateur qui est en mesure de détruire les complexes métal-fluorures. L'étalonnage est réalisé en analysant une série de solutions étalons et en traçant les potentiels ainsi mesurés en fonction de la concentration des fluorures.

Les cations polyvalents (Fe³⁺et Al³⁺ par exemple) interfèrent en formant des

complexes avec les fluorures. Ces complexes ne sont pas détectés par l'électrode sélective. Le pH de l'échantillon est très important, les hydroxydes peuvent interférer significativement si ces derniers sont présents à une certaine concentration. Cette interférence peut être évitée par ajout de TISAB en ajustant le pH à [5 – 5,5] (US EPA, 1996).

2.7.2. Chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique

Cette méthode est appliquée pour déterminer les fluorures dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux potables. Le domaine d'application pour les fluorures se situe entre 0,03 et 5 mg/L. L'échantillon d'eau contenant les fluorures est injecté et entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates dans une colonne chromatographique (échange d'anions). Les fluorures présents dans l'échantillon sont séparés des autres ions en fonction de leur affinité relative pour le matériel de la colonne. Ils sont identifiés à partir de leur temps de rétention et dosés à l'aide d'un détecteur conductimétrique. La conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration des fluorures dans l'échantillon (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2014)

Une variation du temps de rétention des analytes peut être observée lorsqu'un échantillon possède un fort potentiel ionique (forte concentration de minéraux ou dureté élevée). Cette variation est causée par une surcharge des sites échangeurs d'ions de la colonne de séparation. L'échantillon devra être conservé à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

2.8. Méthodes de défluoruration

L'opération de défluoruration (ou défluoration) devrait être effectuée dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités.

Son principe consiste à utiliser des réactions donnant lieu à la formation de complexes solubles ou insolubles, permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine (Bouamra F, 2018)

Les procédés utilisés pour l'élimination des fluorures sont décrits en trois catégories (figure 2.1) :

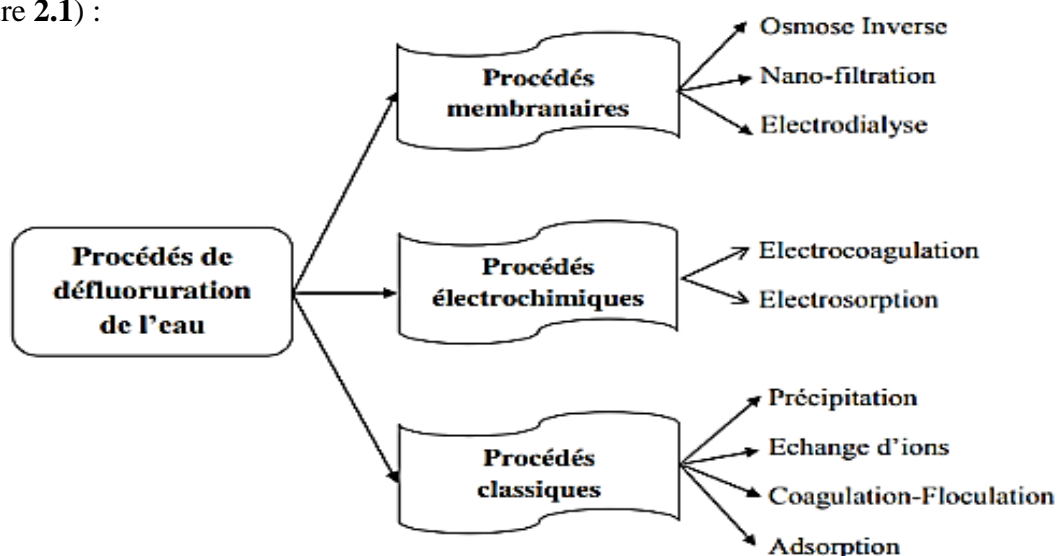
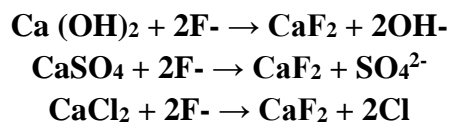


Figure 2.1 Schéma représentatif des procédés de défluoruration de l'eau (Linquette G, 2003)

2.8.1. Procédés classiques

2.8.1.1. Précipitation

Les procédés de précipitation des ions fluorures sont basés sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures présents dans l'eau à traiter. Ils sont souvent difficiles à mettre en œuvre, car ils nécessitent une décantation et une filtration après coagulation. Il faut, cependant, tenir compte des excédents de réactifs de précipitation dans l'eau traitée qui peuvent en altérer la qualité, ce qui nécessite des étapes supplémentaires de traitement. On peut favoriser la précipitation des ions fluorures sous forme de CaF_2 , en ajoutant des sels de calcium (Ca(OH)_2 , CaSO_4 ou CaCl_2). Les réactions mises en jeu sont les suivantes (BenNaser A, 2013) :



Cependant, du fait de la faible solubilité de la plupart des fluorures, il est difficile d'effectuer des traitements par précipitation de fluorures insolubles pour le traitement des eaux potables (Pontié M, et al., 2006).

Les différentes étapes cinétiques de la précipitation sont :

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

2.8.1.2. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé physico-chimique, par lequel l'eau ou toute solution aqueuse est mise en présence d'un échangeur d'ions qui a la propriété d'extraire de cette solution, par fixation, un type d'ions et de le remplacer par une quantité exactement équivalente d'un autre type d'ions, de même charge (figure 2.2). A la fin de l'opération, la résine doit être régénérée. Ce procédé utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Pour défluorurer une eau, on la fait passer sur un échangeur anionique, fortement basique. On décrit la réaction qui a lieu sur la résine par l'équation suivante (Ratier A, 2017) :



Où :

R : représente un site échangeur sur la résine.

S : représente un anion (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ...).

Malheureusement, les résines actuelles sont souvent peu spécifiques pour ce type d'application. En effet, l'affinité des échangeurs d'ions vis-à-vis de l'ion fluorure est, généralement, plus faible pour les autres ions, il s'en suit une élimination préalable de tous les

autres anions, ce qui n'est pas toujours souhaitable et provoque un surdimensionnement des installations, ainsi qu'une surconsommation de réactifs de régénération. Les problèmes du devenir ou de l'élimination des réactifs régénérant et des coûts de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé (**Guimard G, 2002**)

Cependant, les résines sont souvent peu spécifiques aux ions fluorures. Les résines anioniques, fortes disponibles sur le marché mondial, ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis des ions fluorures, comme le montre le tableau 2.4 :

Tableau 2.4 Sélectivités relatives des ions sur résines anioniques fortes (Pontié M et al., 2006)

Anion	Type 1 (-CH ₂ N(CH ₃) ³⁺)	Type 2 (-CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₂ H ₄ OH ⁺)
OH ⁻	1	1
I ⁻	175	17
Cl ⁻	22	2.3
NO ₃ ⁻	65	8
HCO ₃ ⁻	6	1.2
F ⁻	1	0.3

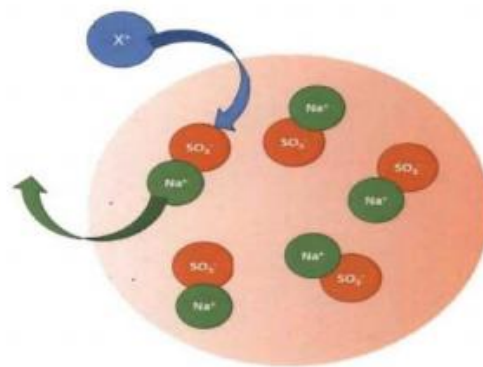


Figure 2.2 Principe de l'échange d'ions (Ratier A, 2017)

2.8.1.3. Coagulation-floculation

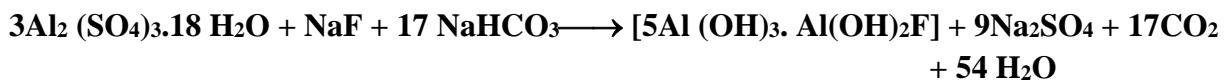
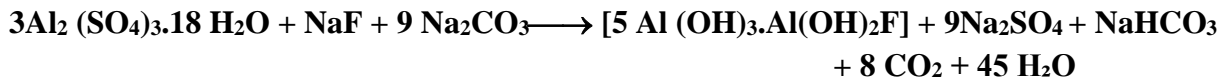
C'est un procédé physicochimique appelé aussi « technique de Nalgonda » (**Lounici H, et al., 2000**) par lequel les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables, nommées les flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

La coagulation a pour but principal de déstabiliser les particules en suspension, c'est à-dire, de faciliter leur agglomération.

L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une

clarification, utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Les fluorures sont éliminés sur le floc d'hydroxyde (**Annane O, 2008**).

Le sulfate d'aluminium, sous forme de poudre granulométrique de 2,5 à 25 μm , se dissout en milieu aqueux avec une apparition concomitante d'une co-précipitation d'hydroxyde et de fluorure d'aluminium, suivant ces réactions :



La technique de coagulation est efficace lorsque l'eau traitée présente une concentration en fluorures au-dessus de 20 mg/l, Ce procédé produit de l'eau dont la teneur résiduelle en fluor est comprise entre 1 et 1,5 mg/l (**Lounici H, et al., 2000**).

2.8.1.4. Adsorption

L'adsorption semble être une méthode plus attractive que les autres méthodes, en termes de coût, de la simplicité de la conception et de l'exploitation. L'adsorption est un phénomène de surface permettant à des molécules ou atomes (adsorbats) présents dans un liquide ou un gaz de se fixer à la surface d'un solide (adsorbant). Les procédés d'adsorption mettent en œuvre essentiellement un phénomène de physisorption très rapide qui peut être suivi, du fait de la diffusion dans les pores, d'un phénomène de fixation chimique beaucoup plus lent. Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite où l'ion carbonate peut-être remplacé par les ions fluorures pour donner une fluorapatite insoluble), mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, des poudres ou des charbons d'os et aussi des poudres de marbre (**Pontié M, et al., 2006**).

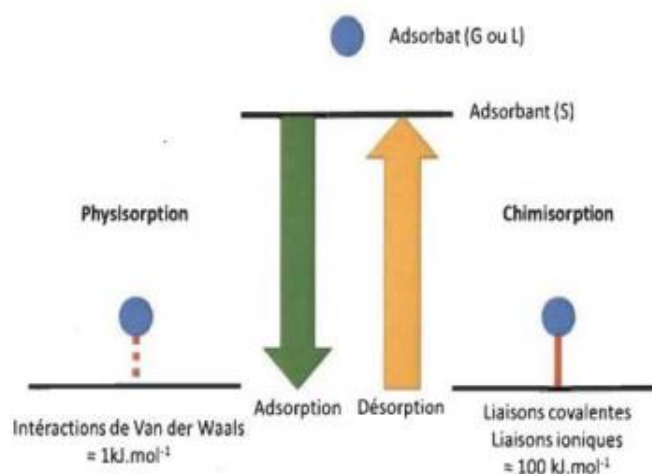


Figure 2.3 Phénomène d'adsorption (Pontié M et al., 2006)

2.8.2. Procédés membranaires

2.8.2.1. Osmose inverse

L'osmose inverse, phénomène important et connu depuis le XVIII^e siècle, n'a vu des applications que dans la deuxième moitié du XX^e siècle. C'est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression, permettant de travailler entre 8 et 100 bars (coût énergétique élevé). Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure 2.4). Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse c'est le phénomène d'osmose inverse (**Sagne C, 2008**).

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

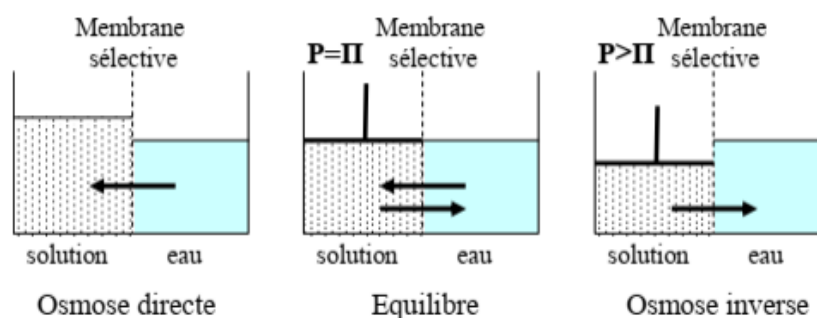


Figure 2.4 Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse (Sagne C, 2008)

2.8.2.2. La nanofiltration

Les membranes sont de type microporeux permettant des pressions ne dépassant pas 20 bars. La NF n'est pas à proprement parlé une nouvelle technique, mais son domaine d'application, compris entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, est particulièrement étudié depuis quelques années. La sélectivité est à la fois d'origine physique (convection) et chimique (solubilisation– diffusion). Sous certaines conditions, la nanofiltration permet non seulement une décontamination bactérienne totale, mais aussi d'éliminer préférentiellement les ions fluorures et de garder une minéralisation suffisante à l'eau (adoucissement partiel), pour qu'elle soit directement potable et ceci à un coût inférieur à celui de l'osmose inverse (**Lounici H, et al., 2000**).

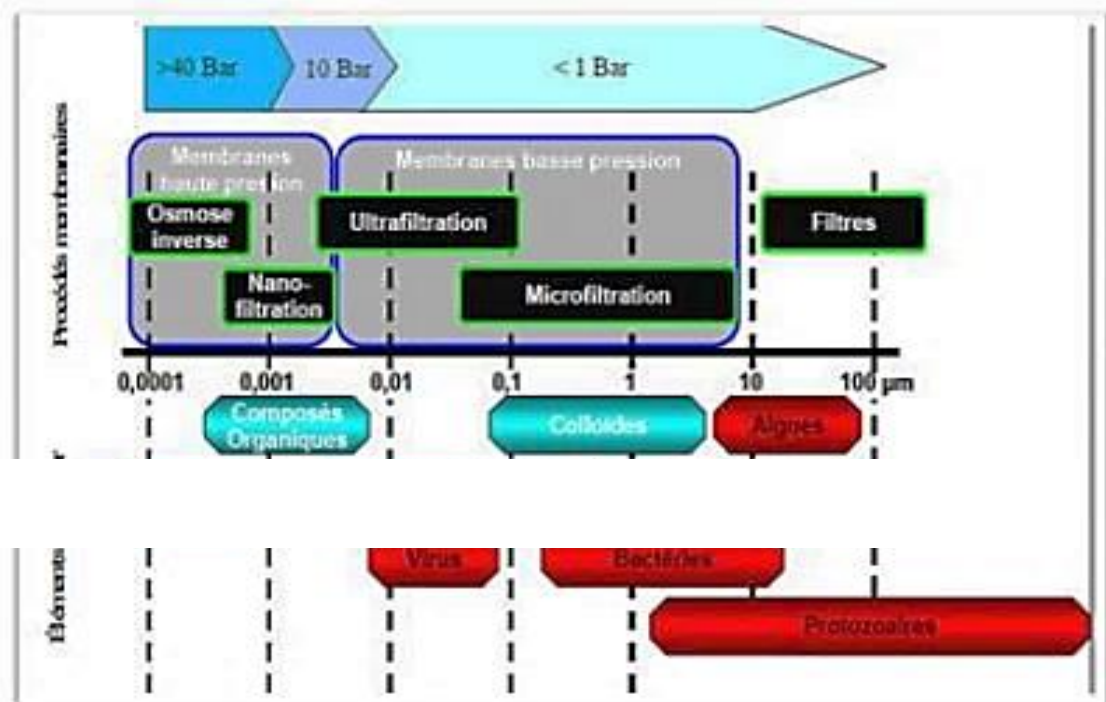


Figure 2.5 Place de la nanofiltration entre l'osmose inverse et l'UF
(Ahoulé M, 2016)

2.8.2.3. L'électrodialyse

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques, sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques. Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât) (Mansouri S, et al., 2020).

La technique d'ED peut être affecter par plusieurs facteurs citant comme exemple : intensité du courant, concentration initiale des polluants et le pH (Djouadi F, et al., 2018). Mais le désagrément de ce procédé est qu'il faut entièrement déminéraliser l'eau traitée, avant de pouvoir éliminer les fluorures et la compétition avec les autres anions reste, cependant, l'inconvénient majeur de cette technique ainsi que son coût énergétique, qui est directement fonction de la quantité de sel à éliminer.

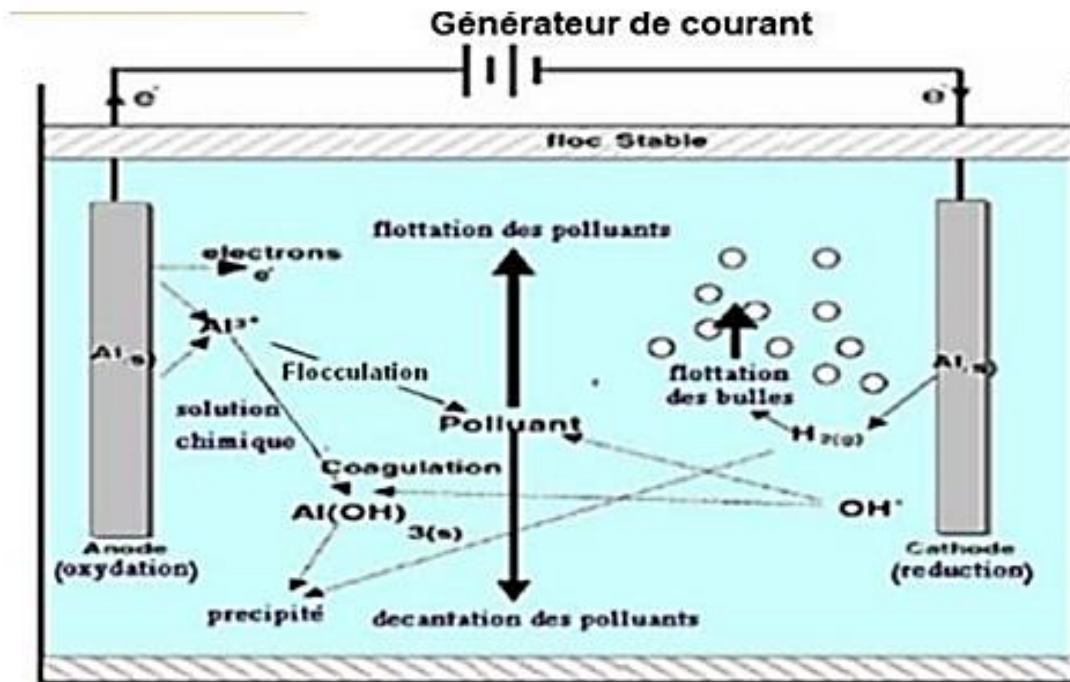
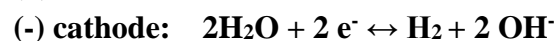
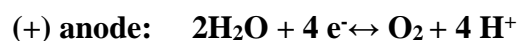


Figure 2.6 Procédé d'électrocoagulation avec les électrodes d'aluminium (Bennajah M, 2007)

2.8.3. Procédés électrochimiques

2.8.3.1. Electrocoagulation

C'est un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorurées, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant ces réactions :



En remontant à la surface, ces bulles finement divisées ($< 10 \mu\text{m}$) vont entraîner les matières en suspension (les hydrocarbures et les colloïdes) sous forme de floc, qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration, etc.) et arriver ainsi à une clarification totale des solutions (Pontié M, et al., 2006).

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-flocculation des polluants qu'on souhaite éliminer.

(Drouiche N, et al., 2012) ont étudié le pH initial, le potentiel appliqué et la distance entre les électrodes dans le but d'obtenir une efficacité d'élimination des fluorures plus élevée. En outre, Les résultats ont montré une grande efficacité de la méthode d'EC pour éliminer le fluorure des solutions aqueuses.

2.8.3.2. Electrosorption

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbés dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant.

(Lounici H, et al., 1997) ont étudié cette technologie fondée sur la combinaison de la colonne à l'alumine activée et d'un système électrochimique qui crée un champ électrique dans la colonne et augmente la sorption du fluorure dans les milieux. Les facteurs comme le pH, la température, la concentration initiale de fluorure et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité du procédé. Appliqué à la défluoruration des eaux souterraines, ce procédé d'électrosorption a réduit une concentration moyenne de 3 mg/l à une concentration de moins de 0,4 mg/l.

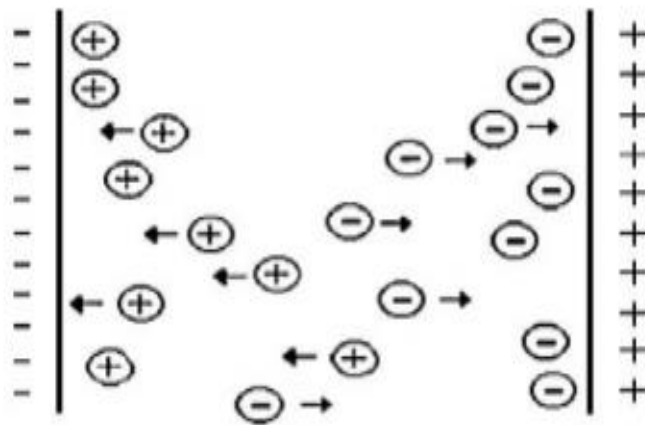


Figure 2.7 Principe d'électrosorption (Bunch M, et al., 2003)

Chapitre 3
L'Adsorption

3.1. Généralités

Depuis longtemps les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensable. En 1977, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz. La même année, Scheele a noté que l'air qui se dégage du même charbon, lorsqu'on chauffe, pouvait être piégé à nouveau en refroidissant le solide. (**John L. 2001**). Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège ...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon (**Rouquerol F et al, 2013**). En 1843, Mitscherlich introduisit les notions de surface spécifique exposée et de volume poreux, qui sont de nos jours couramment employées. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface (**John L, 2001**).

3.2. Définition d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Au cours de ce processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc...) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) (**Desjardins, 1990 ; El Azzouzi, 1999 ; Arias et al, 2002**).

3.3. Types d'adsorption

3.3.1. Adsorption physique « La physisorption »

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physiques entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase liquide se trouvant au contact du solide.

Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou l'adsorbat sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique (**Park B, 2000**).

3.3.2. Adsorption chimique « la chimisorption »

Dans ce cas, l'adsorption met en évidence des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique.

Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 40 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible (**Park B, 2000**).

Tableau 3.1 Différences entre la physisorption et la chimisorption (Gorden M, et al, 1996)

Adsorption physique	Adsorption chimique
Enthalpie d'adsorption inférieure à 40 kJ/mole	Enthalpie d'adsorption supérieure à 80 kJ/mole
L'adsorption est favorisée par de basses températures	L'adsorption se manifeste à haute Température
Accroissement de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.	Diminution de l'adsorption avec la pression de l'adsorbat.
La quantité adsorbée sur la surface dépend davantage de l'adsorbat que de l'adsorbant.	La quantité adsorbée sur la surface dépend autant de l'adsorbat que de l'adsorbant
Adsorption multicouche.	Adsorption monocouche
Processus généralement réversible.	Processus généralement irréversible.
Pas d'énergie d'activation impliquée dans le processus	Une énergie d'activation peut être impliquée dans le processus

3.4. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (**Oubagha N, 2012**).

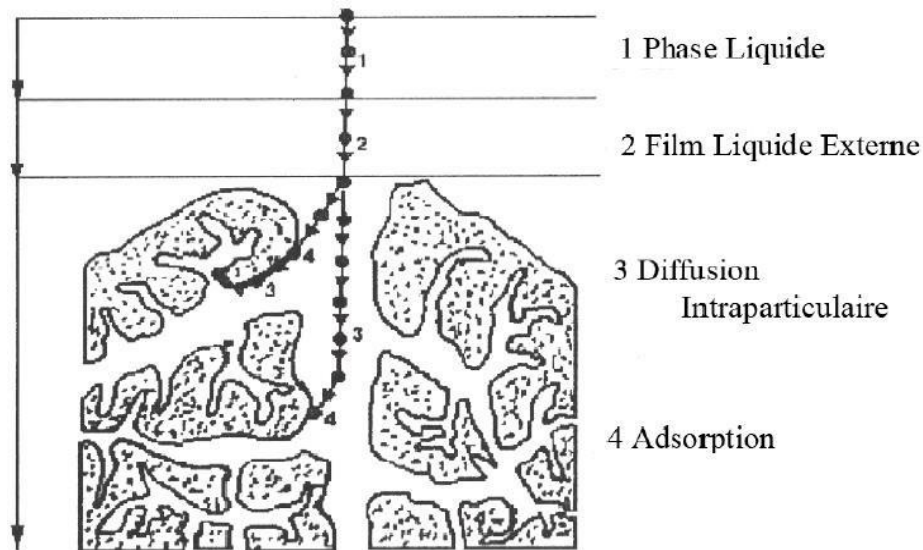


Figure 3.1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert D., 2000).

Avant son adsorption, le soluté va passer par 3 étapes (Cardot C, 2010 ; Kaouah F, 2001) :

- **Etape 1** : Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- **Etape 2** : Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- **Etape 3** : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

3.5. Facteurs influençant l'adsorption

3.5.1. La nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires.

Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat (Lopez-Ramon M, et al.,2000).

3.5.2. pH de la solution

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, il influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par la suite sur la charge globale de l'adsorbant. L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales (Chitour C E, 1992).

3.5.3. La température

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

3.5.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués (**Dahmane Z, et al., 2018**).

3.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide (**Djelloul C, 2014**).

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

3.6.1. Cinétique du premier ordre

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren (1898) :

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

Avec :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})

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

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

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $Q_t = 0$ et Q_t , l'équation devient :

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

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

3.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (HO Y, et al., 1999). Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t)^2$$

Avec :

K_2 : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo seconde ordre (g/mg min)

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

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

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t.

3.6.3. Modèle de la diffusion intra particulaire

Ce Modèle est proposé par Weber et Morris (Weber J, 1972). Il permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$Q = K_d t^{1/2} + C_d$$

K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g min^{1/2}),

C_d : ordonné à l'origine (mg/g).

Si $Q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d

3.6.4. Modèle de la diffusion homogène de surface

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

seconde un coefficient de diffusion superficielle (Crittenden J C, et al., 1978 ; Sontheimer H, et al., 1988).

3.7. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée. L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par (Giles C, et al., 1974) en quatre principales classes :

- **Les isothermes de type S** (sigmoïde) : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.
- **Les isothermes de type L** (Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.
- **Les isothermes de type H** (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- **Les isothermes de type C** (partition constante) : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

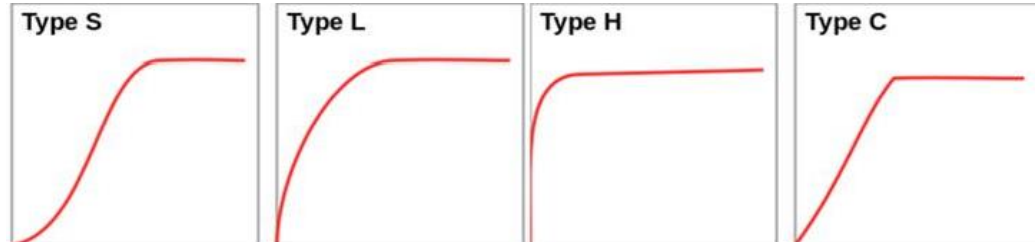


Figure 3.2 Représentation des différentes isothermes d'adsorption (Giles et al., 1974)

3.8. Isothermes d'adsorption

Dans le cadre de la théorie de l'adsorption, l'étude de l'équilibre d'adsorption et sa modélisation mathématique sont d'une importance exceptionnelle. La connaissance des données d'adsorption d'équilibre fournit la base pour l'évaluation des processus d'adsorption et, en particulier, pour la conception des adsorbants. Chaque équilibre d'adsorption est défini de manière unique par les variables suivantes :

- La concentration de l'adsorbat
- La quantité adsorbée (également désigné comme la charge de l'adsorbant)
- La température

En pratique, la température est toujours maintenue constante et la relation d'équilibre s'exprime sous la forme d'une isotherme d'adsorption :

$$Q_{eq} = f(C_{eq}, T) = \text{Constante}$$

Avec :

C_{eq} : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

Q_{eq} : la quantité adsorbée (charge de l'adsorbant) à l'équilibre.

T : la température.

Les isothermes les plus connues sont ceux proposés par Langmuir et Freundlich. Elles font partie des équations typiques du groupe des isothermes à deux paramètres. Elles sont également les équations des isothermes les plus utilisés (**Didouh M, 2019**).

3.8.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz ou de liquide sur des surfaces complètement homogènes (**Weber W, 1991**).

Elle repose sur les hypothèses suivantes (**Freundlich H, 1906**) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e}$$

Avec :

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

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

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (Q_m) et la constante de Langmuir $K_d = 1/b$ (K_d indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbat),

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

En portant $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{K_d}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

3.8.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique.

Dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène, on utilise le modèle d'adsorption de Freundlich :

$$Q = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}}$$

Avec :

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

K_f, n_f : les constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich.

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique (Stumm W, et al., 1981) :

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

Cette dernière équation est celle d'une droite ayant pour ordonnée $\ln Q_e$ et pour abscisse $\ln C_e$. L'ordonnée à l'origine est donc $\ln K_f$ et la pente est $\frac{1}{n_f}$.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $\frac{1}{n_f}$, on distingue (Karthikeyan T, et al., 2005) :

$1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C.

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S.

$1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L.

$1/n \ll 1$: l'isotherme est concave de type H.

3.9. Les adsorbants

Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ou méso poreux) qui ont des surfaces spécifiques considérables, typiquement comprises entre 200 et 2000 m²/g.

Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà 100 m²/g.

Les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées qui sont représentés dans le tableau 2.1 avec leurs propriétés physiques. (Sun L, et al., 2016)

Tableau 3.2 Principales Caractéristiques physiques des adsorbants (Sun L, et al., 2016)

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8
Tamis moléculaire Carboné	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5
Zéolithe	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4
Gel de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5
Alumine activée	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6

3.9.1. Caractéristiques des adsorbants

Un adsorbant doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Capacité importante d'adsorption,
- Adsorption réversible permettant de régénérer l'adsorbant,
- Bonnes propriétés mécaniques (résistance à l'écrasement),
- Une inertie chimique,
- Densité élevée (occupe un volume faible dans la colonne),
- Pas d'effet de dilatation de volume avec la température,
- Faible dégradation des performances en fonction de la durée de service (**Zonbot Z, 2012**).

3.9.2. Les adsorbants utilisés industriellement

Les adsorbants utilisés industriellement sont généralement de synthèse : charbon actifs, alumine activée, gel de silice, terres décolorantes, tamis moléculaires. Ils sont souvent sous forme de billes, extrudés, pastilles, de taille appropriée à l'application envisagée (**Zonbot Z, 2012**).

3.9.3. Le charbon actif

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé. Il est préparé afin d'accroître son pouvoir adsorbant. En effet, les charbons actifs sont fabriqués à partir de matériaux de bases telles que le bois, le charbon, la noix de coco, le noyau de datte et résidus pétroliers (**Sun L, et al., 2016**)

Les propriétés typiques du charbon actif sont reliées à sa surface qui, contrairement à celle des principaux autres adsorbants, est non polaire ou faiblement polaire, ce qui lui confère une faible affinité pour l'eau. Sa grande surface spécifique agrée l'adsorption de grandes quantités de produits non polaires, même en présence d'eau. Ceci explique son utilisation privilégiée pour l'adsorption des produits organiques dans des procédés de

traitement d'eau et de gaz humides (Zonbot Z, 2012).

3.9.4. Alumine activée

C'est un adsorbant préparé par l'hydratation partielle de certains bauxites (minerais d'aluminium contenant des hydrates d'alumine). Leurs régénérations se font par traitement thermique entre 200 et 250°C, ils sont stables jusqu'à 500°C.

Ils sont disponibles en commerce sous forme de poudre granulée et utilisés comme déshydratant pour le gaz et les liquides dans le but d'éliminer des acides et des peroxydes dans les milieux organiques (Bouziane T, 2005).

3.9.5. Gel de silice

Il s'agit d'une forme synthétique amorphe de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ce sont des réseaux rigides et continus de particules sphériques de silice colloïdale (Slimani N, et al., 2016).

Ces gels ont des structures poreuses très riches en SiO_2 . Comme l'alumine, c'est un bon adsorbant pour le séchage (Zonbot Z, 2012).

3.9.6. Les zéolithes

Les zéolithes existent en une quarantaine de structures différentes. Cependant, seules 7 sont présentes en quantité suffisante pour constituer une ressource minérale.

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de la composition chimique, cela permet leur utilisation dans divers secteurs industriels. En général, les solides utilisés industriellement sont synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on trouve dans les zéolithes naturelles. Les propriétés adsorbantes des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs :

Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules dans les cavités,

La taille des pores est importante, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane,

L'existence d'un puissant champ électrostatique au sein des cavités de la zéolithe, dû à la présence des cations (Djelad A, 2012).

3.9.7. Les tamis moléculaires

Ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Ils diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Ils sont utilisés pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques (Slimani N, et al., 2016).

3.9.8. La bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite. Elle

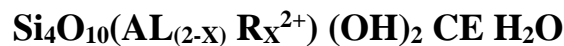
contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) (Bouras O, 2003).

La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. C'est un phyllosilicate dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale des cations échangeables situés principalement entre ces couches silicates.

Ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité. Ils sont donc considérés comme cations échangeables avec d'autres en solution.

Une autre caractéristique importante de ce minéral est son grand pouvoir d'hydrophilie dû à la présence, entre feuillets, d'un certain nombre de couches d'eau.

La formule générale pour une demi-maille de montmorillonite peut s'écrire :



Où R^{2+} est constituée par le magnésium dans les montmorillonites type.

On trouve de très nombreuses variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , ce dernier se loge dans la couche octaédrique mais uniquement quand il est présent en petites quantités.

Les propriétés de la bentonite sont liées aux caractéristiques minéralogiques (nature de l'argile, rapport montmorillonite pure / impuretés) et physico-chimiques (taille et surface des particules argileuses, nature des cations, CEC (capacité d'échange ionique), électrolyte contenu dans l'eau). Les particules argileuses présentent une structure en feuillets chargés électriquement qui s'accrochent et qui s'enchevêtrent. L'espace inter foliaire contient des cations compensateurs qui sont échangeables, la capacité d'un sol d'adsorber et d'échanger les cations définit la CEC (Bouziane T, 2005).

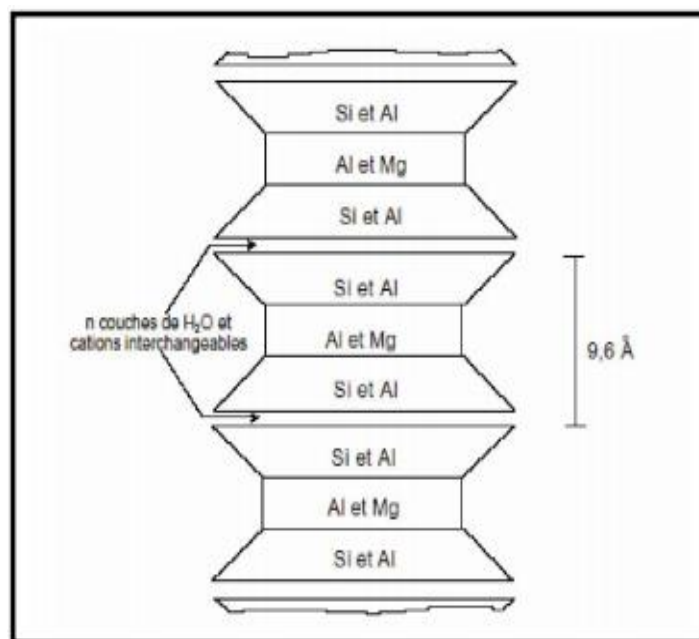


Figure 3.3 Schéma de la particule de montmorillonite (Zonbot Z, 2012)

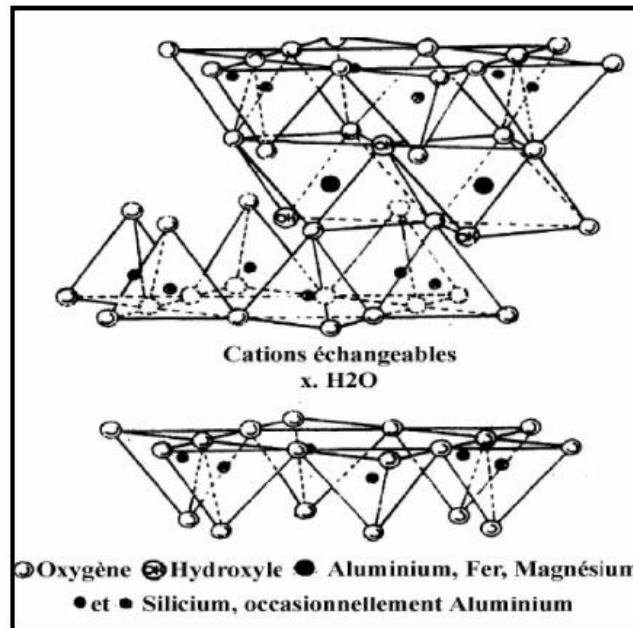


Figure 3.4 Structure de la montmorillonite (Bouras O, 2003).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation avec des acides, la porosité augmente par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans les régions d'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Zonbot Z, 2012).

3.9.8.1. Propriétés de la bentonite

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales (Zonbot Z, 2012) :

➤ La forme et la surface spécifique

En flocon, latte ou aiguille, Les argiles sont définies depuis le XIX^{ème} siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules.

➤ La capacité d'adsorption d'eau et de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau. Ce qui a pour effet d'écarter les particules les unes des autres en traduisant ainsi un gonflement.

➤ **Les multiples possibilités d'échanges ioniques**

Les liaisons entre les particules des sols formant les minéraux argileux sont influencées par la magnitude de la charge négative résiduelle des minéraux (dus aux substitutions iso morphiques) dans le réseau cristallin, de la concentration et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre 4
Matériel et méthodes

Ce travail a été effectué dans le but de comparer l'élimination des ions fluorures présents dans les rejets des industries photovoltaïques par procédés d'adsorption sur différents types de bentonites, à savoir la bentonite de charge, de fonderie et de forage fournies par l'entreprise ENOF.

La teneur en ions fluorures dans les rejets des industries PV est très variable selon le rejet et selon qu'il soit prétraité ou pas encore (**Drouiche N, et al, 2013**). Les premiers rejets sont très concentrés en ions fluorures, leurs concentrations peuvent dépasser les 3000 mg/L (**Aoudj S, Khelifa A., et al, 2012**), pour d'autres rejets prétraités à la chaux, et pour les eaux ultra pures rejetées après rinçages des plaquettes de silicium les concentrations en ions fluorures varient entre 10 et 150 mg/L (**Aoudj S, Khelifa A., et al, 2012, Aoudj S, Drouiche N., et al, 2012**).

Dans ce présent travail, des eaux contaminées en ions fluorures ont été simulées en utilisant des solutions synthétiques dont les concentrations en ions fluorures se rapprochent des différents rejets des industries photovoltaïques. Ce chapitre portera sur la description des produits et matériels utilisés, les dispositifs expérimentaux de ce présent travail, ainsi que les modes opératoires et la méthode d'analyse.

4.1. Produits utilisés

Les principales caractéristiques des bentonites utilisées lors des expériences sont représentées dans les tableaux **4.1, 4.2, 4.3** :

4.1.1. La bentonite de charge

Tableau 4.1 Les principales caractéristiques de la bentonite de charge (Entreprise ENOF Spa)

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



Figure 4.1 La bentonite de charge

4.1.2. La bentonite de fonderie

Tableau 4.2 Les principales caractéristiques de la bentonite de fonderie (Entreprise ENOF Spa)

Provenance	Maghnia- Algérie -	-
Composition chimique	SiO ₂	55 -65%
	Al ₂ O ₃	12 -18 %
	Na ₂ O	1 -3%
	CaO	1 – 5%
	K ₂ O	0,76-1,75%
	MgO	2 – 3%
	PAF	6.9%
Caractéristiques physique	Humidité	10 %
	Absorption au bleu de méthylène à 25°C	25 ML
	Compression à vert	1047 g / cm²
	Compression à sec	3200 g / cm²
	Cisaillement	190 g / cm²
Granulométrie	74 µm granulométrie	98% min
	Résidu sur tamis 74µg	2% du poids max



Figure 4.2 La bentonite de fonderie

4.1.3. La bentonite de forage

Tableau 4.3 Les principales caractéristiques de la bentonite de forage (Entreprise ENOF Spa)

Provenance	Mostaganem- Algérie -	-
Composition chimique	SiO ₂	55 -65%
	Al ₂ O ₃	12 -19 %
	Na ₂ O	1 - 3.4%
	CaO	1 – 2%
	K ₂ O	0,5 - 1,8%
	MgO	2 – 3.4 %
	PAF	8.2 %
	Fe ₂ O ₃	1- 3.4%
	TiO ₂	0.2%
Caractéristiques physique	Humidité	10 %
	Viscosité	30 cp min
	Ratio (yield point / viscosité plastique)	6 max
	Perte au filtrat	16 cm² max
Granulométrie	74 μm granulométrie	98% min
	Résidu sur tamis 74μg	2% du poids max



Figure 4.3 La bentonite de forage

Afin d'activer la bentonite chimiquement selon le protocole cité en référence, 200 g d'échantillon de bentonite ont été mélangés à 1 L d'une solution d'acide HCl et ont été bien agités dans un bain thermostaté durant 3 heures à 80°C. Le mélange a été ainsi filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH constant. Puis il a été séché au four à 105°C jusqu'à ce que la masse devienne constante. L'échantillon a été passé au tamis de 160 µm et conservé pour des utilisations ultérieures (Al-Khatib L, et al., 2012).

4.2. Réactifs utilisés

Le tableau 4.4 comprend les formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés durant toutes ces expériences.

Tableau 4.4 Formules chimiques et les masses molaires des réactifs utilisés

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

4.3. Dispositif expérimental

Sous une agitation fournie par un appareil de type jar test (WiseStir) (Figure 4.4) constitué d'un multi-agitateur de six places, les essais d'adsorption ont été réalisés dans des béchers de 500 mL contenant des eaux synthétiques contaminées par les ions fluorures à concentrations désirées. Ainsi, une solution mère de 15 g/L par ajout de fluorure de sodium (NaF) a été préparée, et les solutions à concentrations désirées ont été préparées par dilution de la solution mère.



Figure 4.4 Dispositif utilisé pour l'adsorption

4.4. Protocole opératoire

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

4.4.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier à l'équilibre l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en fluorures. Elles représentent la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Les essais d'adsorption sont effectués en mode batch, dans des béchers de 500ml contenant des solutions synthétiques de différentes concentrations en F^- , avec les mêmes conditions opératoires (concentration d'adsorbant, $pH_{initial} = 6.4 \pm 0.2$; température ambiante ; vitesse d'agitation de 150 tr/min).

Au cours de la cinétique, des prélèvements réguliers d'échantillons ont été réalisés à

l'aide des seringues. Les échantillons prélevés ont été filtrés ensuite analysés pour déterminer les concentrations résiduelles des fluorures. Pour le tracé de l'isotherme d'adsorption, des prélèvements à $t=24h$ ont été réalisés, une fois l'équilibre est atteint.

4.4.2. Influence de la concentration de l'HCl dans l'activation

Les conditions d'optimisation de ce paramètre sont :

- Rapport de la concentration des ions fluorures par la masse d'adsorbant (R) constant,
- Température ambiante (21 ± 1 °C),
- Vitesse d'agitation fixe (150 tr/min),
- Concentration d'HCl variable, pour :
 - La bentonite de charge : brute, lavée¹, 0,1N, 0,2N et 2N,
 - La bentonite de fonderie : brute, lavée, 1N et 2N,
 - La bentonite de forage : brute, lavée, 1N et 2N.

4.4.3. Influence du rapport des concentrations d'adsorbat / adsorbant

L'une des concentrations a été gardée fixe et l'autre a été variée de telle façon à avoir un rapport de la concentration des ions fluorures par la concentration de bentonite variable, avec :

- Un $pH_{initial}$ de 6.4 ± 0.2 .
- Une température ambiante.
- Une agitation fixe de 150 tr/min.

4.4.4. Influence du pH de la solution

Le pH a été balayé de 2 à 12. Les valeurs du pH acides et basiques ont été obtenues après ajout d'un certain volume des solutions d'HCl et de NaOH respectivement à 1N avec :

- Une valeur optimale du rapport R constante.
- Une température ambiante.
- Une vitesse d'agitation fixe de 150 tr/min.

4.5. Méthode d'analyse

La détermination de la concentration résiduelle des ions fluorures a été déterminée par la méthode potentiométrique. Le dispositif nécessite un ionomètre (HANNA, HI 4222), une électrode spécifique aux ions fluorures (Electrode combinée : 9655C) et une solution tampon d'ajustement de la force ionique totale TISAB (*Total Ionic Strength Adjustment Buffer*). Cette dernière a pour rôle d'augmenter la force ionique, de stabiliser le pH et d'assurer que les autres ions n'interfèrent pas avec les ions fluorures lors des mesures. Ainsi, 5ml de l'échantillon et 1ml de la solution TISAB ont été mélangés et agités à une vitesse modérée à l'aide d'un barreau magnétique ; la lecture du potentiel se fait directement sur l'ionomètre après l'introduction de l'électrode dans le mélange.

¹ Le terme bentonite lavée désigne un lavage à l'eau distillée. Elle est séchée par la suite à 105°C.

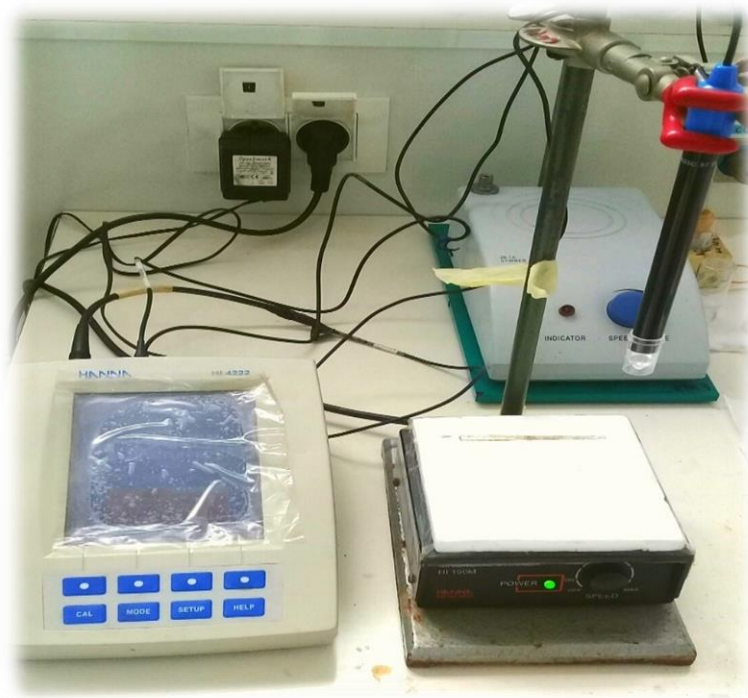


Figure 4.5 Dispositif d'analyse des ions fluorures

4.6. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est établie avant chaque série d'analyse en déterminant le potentiel électrique des solutions étalons dont les concentrations sont connues : 10, 20, 50, 75, 100, 200, 300, 500 et 1000 mg/L en F⁻. Ces solutions sont préparées après une série de dilutions de la solution mère de concentration 1000mg/L de F⁻. La courbe tracée représente le potentiel électrique en fonction du Logarithme décimale de la concentration des échantillons :

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

Les différentes courbes obtenues sont illustrées en annexe 3.

Chapitre 5

Résultats et Discussions

5.1. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier, à l'équilibre, l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration en fluor à température constante. Ces courbes représentent la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (Q) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre (C_e). L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Les figures 5.1, 5.2 et 5.3 représentent les variations des quantités des fluorures adsorbées par gramme d'adsorbant en fonction des concentrations à l'équilibre sur les trois bentonites :

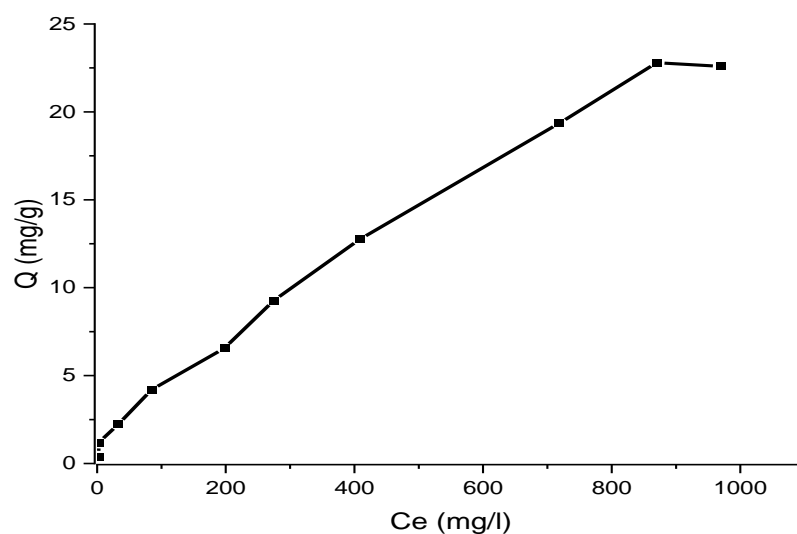


Figure 5.1 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge ($C_b=15$ g/l ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6.4 \pm 0.2$)

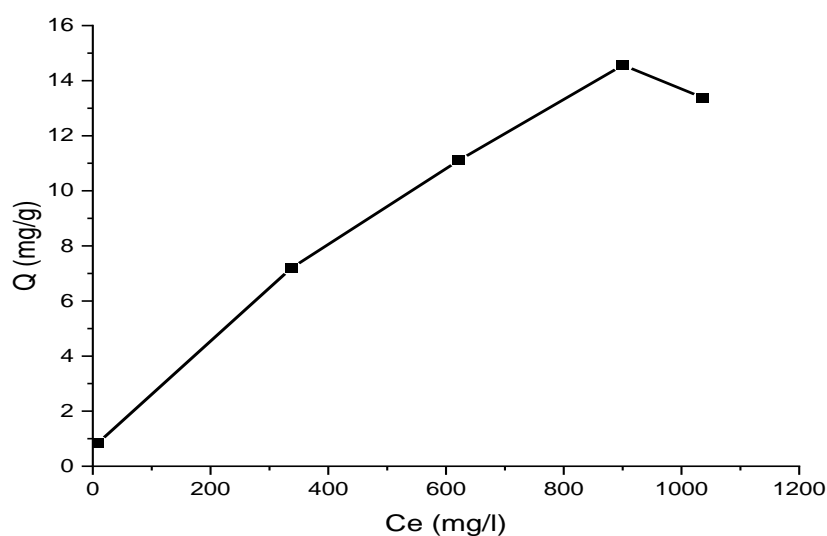


Figure 5.2 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de fonderie ($C_b=15$ g/l ; $V=500$ mL ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6.4 \pm 0.2$)

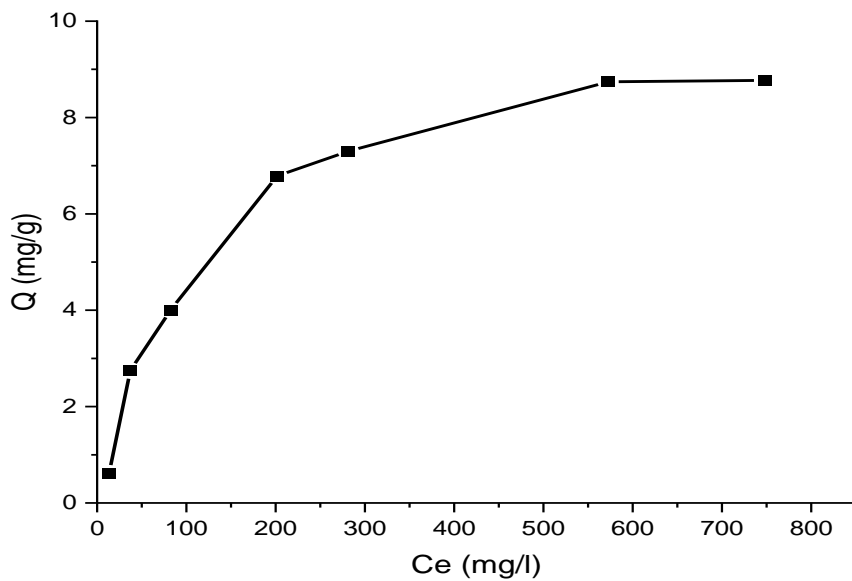


Figure 5.3 Isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de forage ($C_b=15\text{g/l}$; $V=500\text{ mL}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$; $\text{pH}=6.4 \pm 0.2$)

Les allures de ces courbes indiquent que les isothermes d'adsorption des fluorures sur les bentonites activées sont de type L selon la classification de (Giles et al 1974). La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre un plateau correspondant à une saturation, ceci est bien visible dans notre courbe. Ainsi nous pouvons conclure que notre adsorption est en monocouche.

5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

5.2.1. Modèle de Langmuir

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

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

Les représentations graphiques de ce modèle pour la bentonite de charge, fonderie et forage sont données par les figures 5.4, 5.5 et 5.6 respectivement :

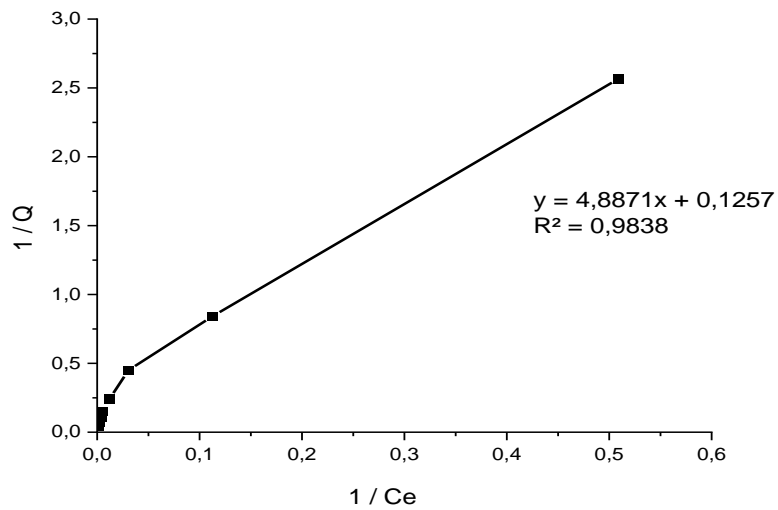


Figure 5.4 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de charge

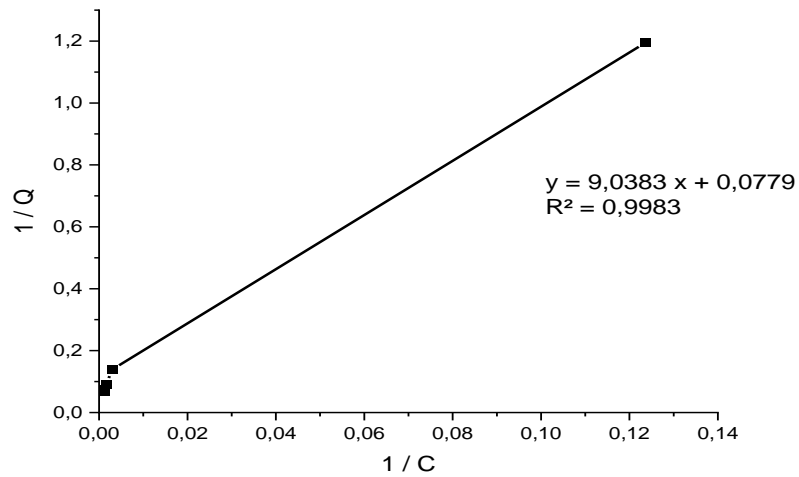


Figure 5.5 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de fonderie

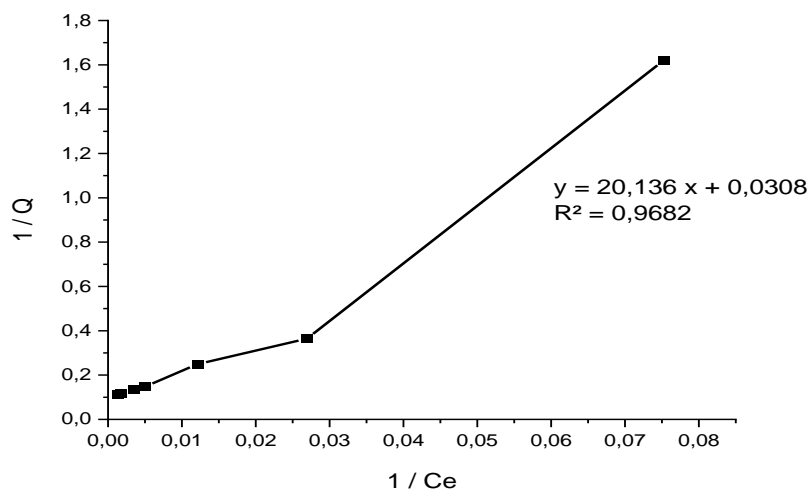


Figure 5.6 Isotherme d'adsorption de Langmuir des fluorures sur la bentonite de forage

Les paramètres du ce modèle sont représentés dans le tableau 5.1 :

Tableau 5.1 Les paramètres représentatifs du modèle de Langmuir

	Qm (mg/g)	Kd (g/l)	R ²
Bentonite de charge	7.9554	50.5817	0.9838
Bentonite de fonderie	12.8370	96.9107	0.9983
Bentonite de forage	32.4675	762..2266	0.9682

5.2.2. Modèle de Freundlich

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

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

Les représentations graphiques de ce modèle pour la bentonite de charge, fonderie et forage sont données par les figures 5.7, 5.8 et 5.9 respectivement :

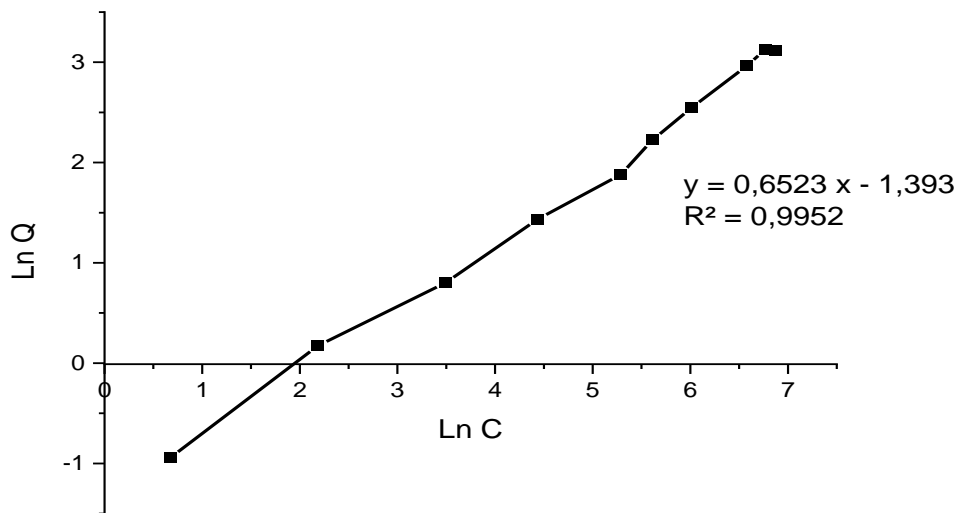


Figure 5.7 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de charge

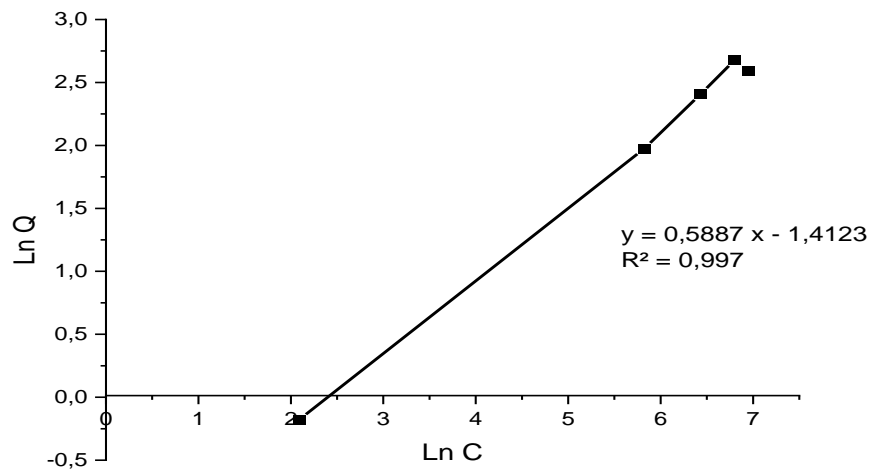


Figure 5.8 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de fonderie

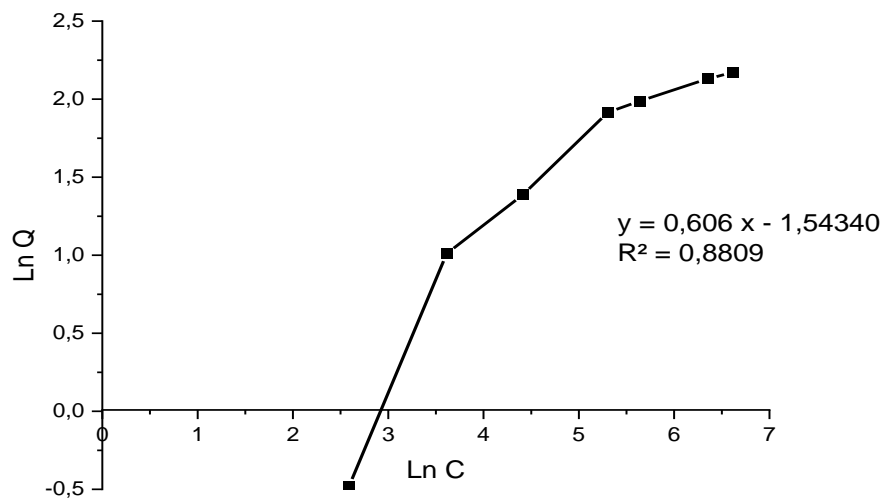


Figure 5.9 Isotherme d'adsorption de Freundlich des fluorures sur la bentonite de forage

Les paramètres de ce modèle sont représentés dans le tableau 5.2 :

Tableau 5.2 Les paramètres représentatifs du modèle de Freundlich

	$1/n_f$	K_f	R^2
Bentonite de charge	0.6523	0.2481	0.9952
Bentonite de fonderie	0.5887	0.2436	0.9970
Bentonite de forage	0.6060	0.2137	0.8809

Les résultats de la modélisation des isothermes permettent de conclure que pour la bentonite de charge et de fonderie, le modèle de Langmuir et de Freundlich sont valables pour décrire l'isotherme d'adsorption des fluorures car les coefficients de corrélation des deux modèles sont proches. Toutefois, l'isotherme d'adsorption de la bentonite de forage est mieux modélisée par le modèle de Langmuir avec un coefficient $R^2 = 0.9682$.

5.3. Influence et optimisation des paramètres opératoires

5.3.1. Influence de la concentration d'HCl dans l'activation de la bentonite

5.3.1.1. La bentonite de charge

Les cinétiques d'adsorption des fluorures par la bentonite de charge brute (BB), lavée (BL) et activée à différentes concentrations (BA) sont représentées dans la figure 5.10 :

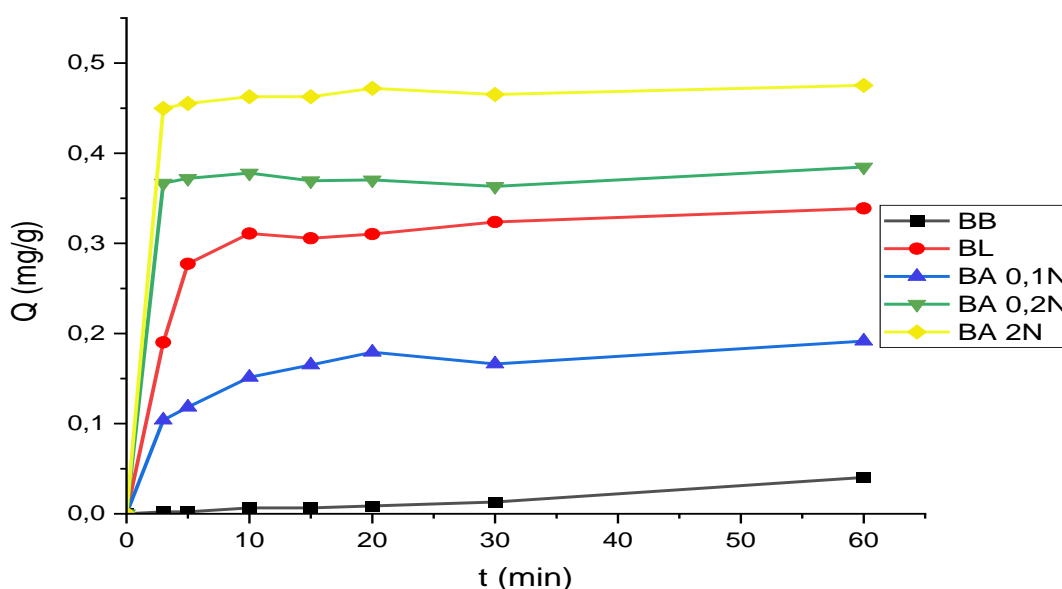


Figure 5.10 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge ($C_0 = 7.5 \text{ mg/l}$, $C_b = 15 \text{ g/l}$; $V = 500 \text{ ml}$; $V_{\text{Agitation}} = 150 \text{ tr/min}$; $\text{pH} = 6.4 \pm 0.2$)

Nous constatons que la meilleure capacité d'adsorption a été obtenue à une concentration d'activation de 2N, qui correspond à un rendement maximal de 81%.

La BL présente un rendement non négligeable de 73% et est plus efficace en termes de capacité d'adsorption que celle activée à 0.1 et 0.2N.

La cinétique d'adsorption par la BB forme un plateau, ce qui prouve que l'activation améliore la capacité d'adsorption.

5.3.1.2. La bentonite de fonderie

En faisant suivre l'évolution de la capacité d'adsorption des fluorures par la bentonite de fonderie brute, lavée, activée à 1N et 2N, on a obtenu les résultats représentés par la figure 5.11 :

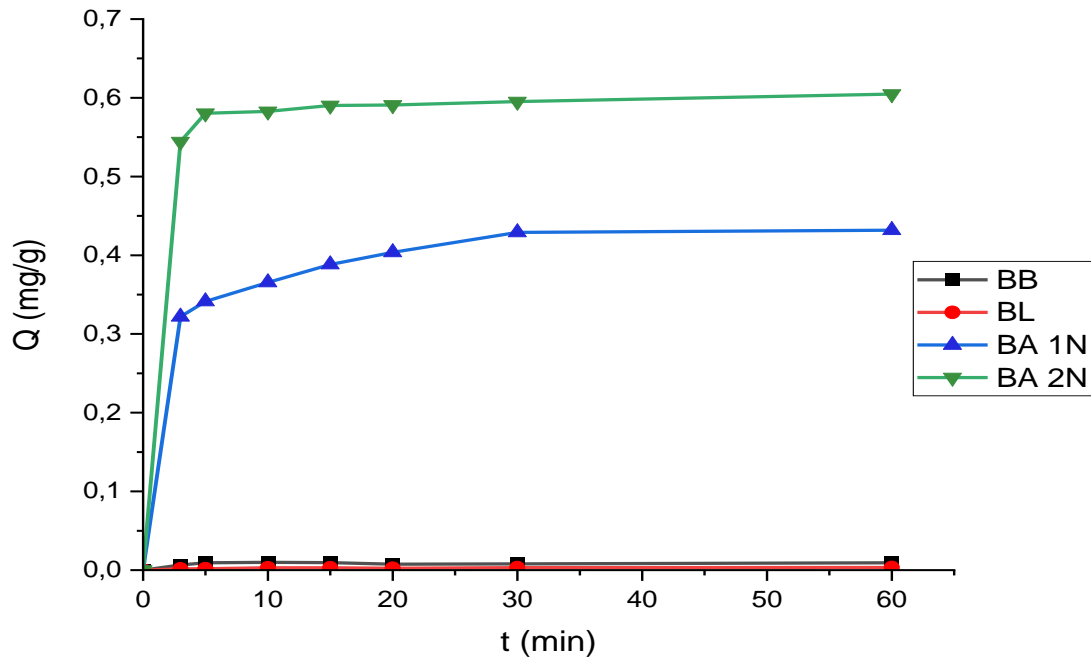


Figure 5.11 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie ($C_0=7.5$ mg/l, $C_b=15$ g/l ; $V=500$ ml ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6.4 \pm 0.2$)

5.3.1.3. La bentonite de forage

De même que la bentonite de fonderie, Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.12 :

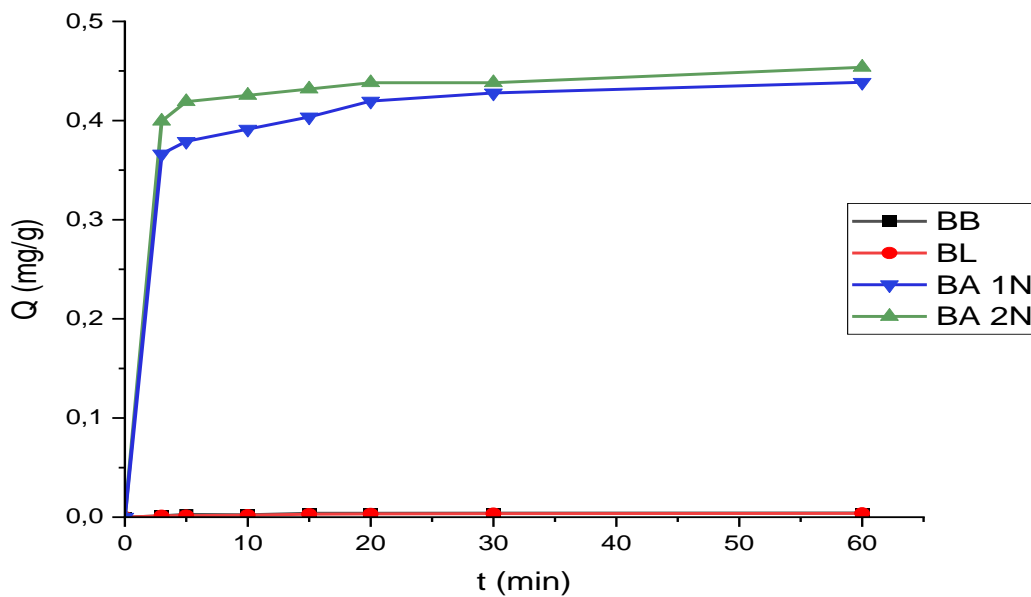


Figure 5.12 Influence de la concentration d'HCl d'activation sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge ($C_0=7.5$ mg/l, $C_b=15$ g/l ; $V=500$ ml ; $V_{Agitation}=150$ tr/min ; $pH=6.4 \pm 0.2$)

Pour la bentonite de fonderie et de forage, nous observons qu'un meilleur rendement d'élimination des fluorures est atteint à une concentration d'activation de 2N (57.11% et 51.49% respectivement), suivi par une concentration de 1N.

Pour ce qu'est de la BL, l'adsorption n'a pas eu lieu contrairement à la bentonite de charge.

L'activation de la bentonite améliore nettement le rendement d'élimination des fluorures : ceci est dû à une très grande accessibilité des sites actifs positivement chargés, augmentant ainsi l'interaction électrostatique entre la bentonite et les ions fluorures chargés négativement.

D'après ces résultats, l'expérience est poursuivie avec les bentonites activées à 2N.

5.3.2. Influence du rapport des concentrations adsorbat-adsorbant

Afin d'obtenir la meilleure élimination des fluorures, le rapport $R = \frac{C_{F^-}}{C_{bent}}$ est étudié dans le but de l'optimiser.

Les résultats représentant la capacité d'adsorption en fonction du temps pour les différents types de bentonite sont illustrés dans les figures 5.13, 5.14, 5.15 :

5.3.2.1. La bentonite de charge

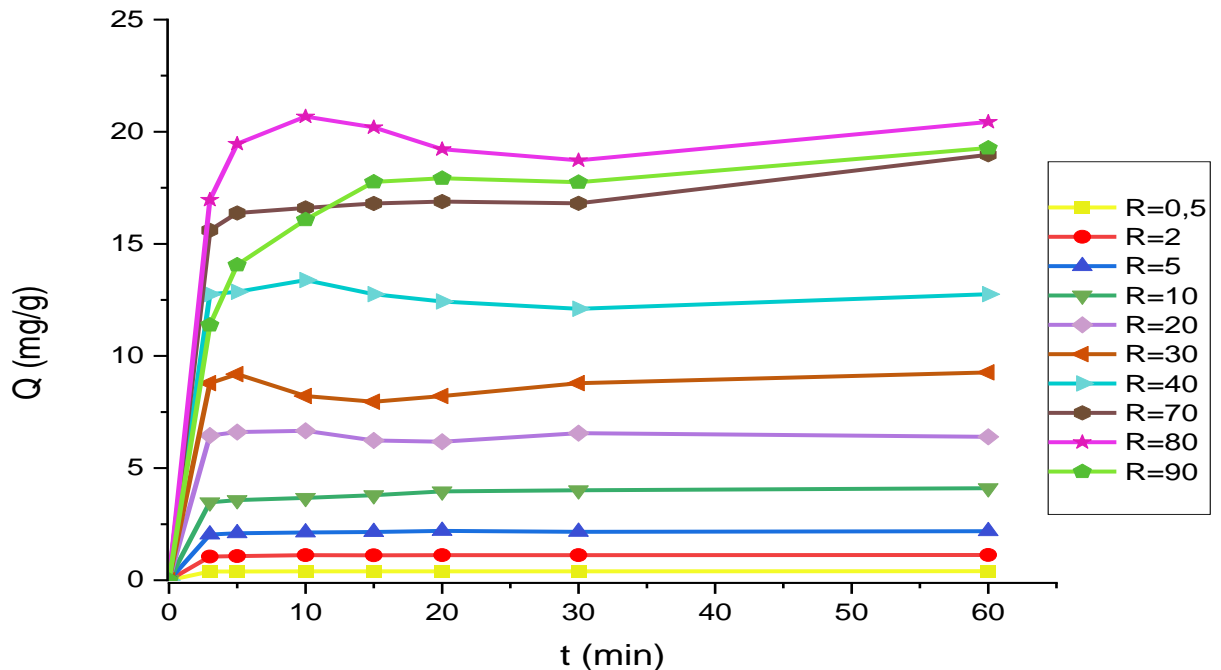


Figure 5.13 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge ($C_b=15\text{ g/l}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$; $\text{pH}=6.4 \pm 0.2$)

Les résultats présentés sur la figure 5.13 montrent une augmentation relativement rapide pendant les premières minutes, (au bout de 10 minutes). La rapidité de cette étape est due à l'accessibilité des sites actifs de l'adsorbant aux fluorures, les ions peuvent se fixer plus facilement. Au-delà de ce temps, l'adsorption se poursuit plus lentement, elle se fait sur des sites moins accessibles. Un palier apparaît à l'issue de ces deux étapes indiquant la saturation des sites de l'adsorbant, l'équilibre est atteint.

De plus, nous remarquons que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la concentration de l'adsorbat, c'est-à-dire que l'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration des fluorures. A $R=80\text{ mg/g}$, on obtient la meilleure capacité d'adsorption qui est de l'ordre de $20,4\text{ mg/g}$.

5.3.2.2. La bentonite de fonderie

La figure 5.14 montre que la capacité d'adsorption est d'autant plus importante quand la concentration en fluorures est élevée. Elle atteint sa valeur maximale de 12 mg/g pour un $R=70\text{ mg/g}$.

Ce comportement résulte du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est plus important jusqu'à saturation.

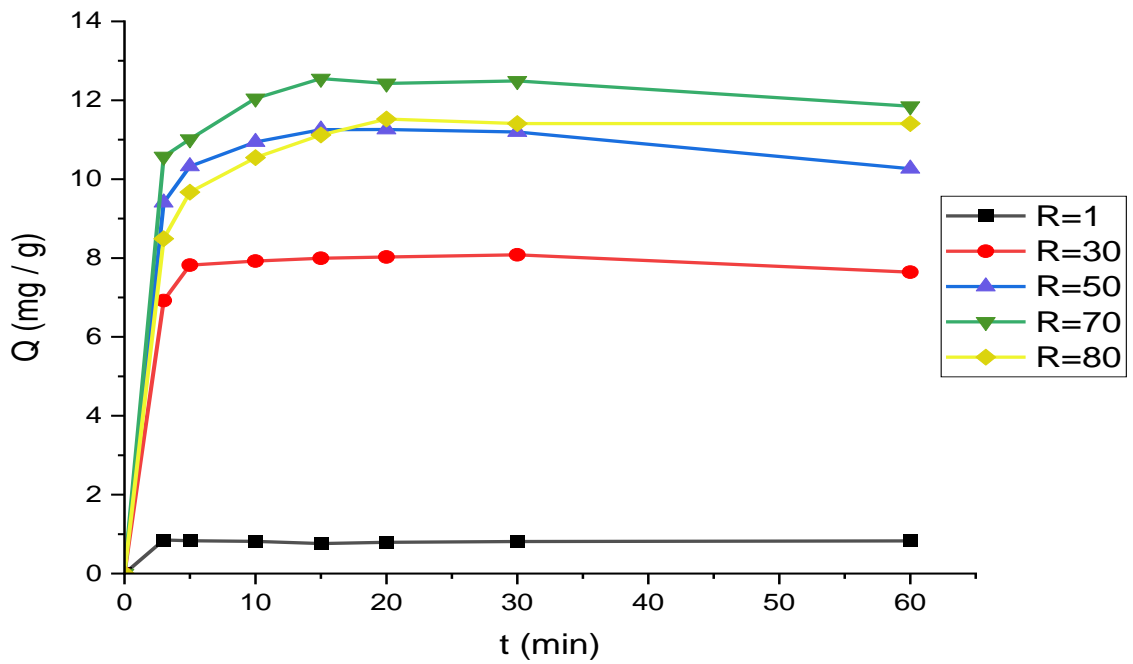


Figure 5.14 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie ($C_b=15\text{g/l}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{Agitation}=150\text{ tr/min}$; $\text{pH}=6.4 \pm 0.2$)

5.3.2.3. La bentonite de forage

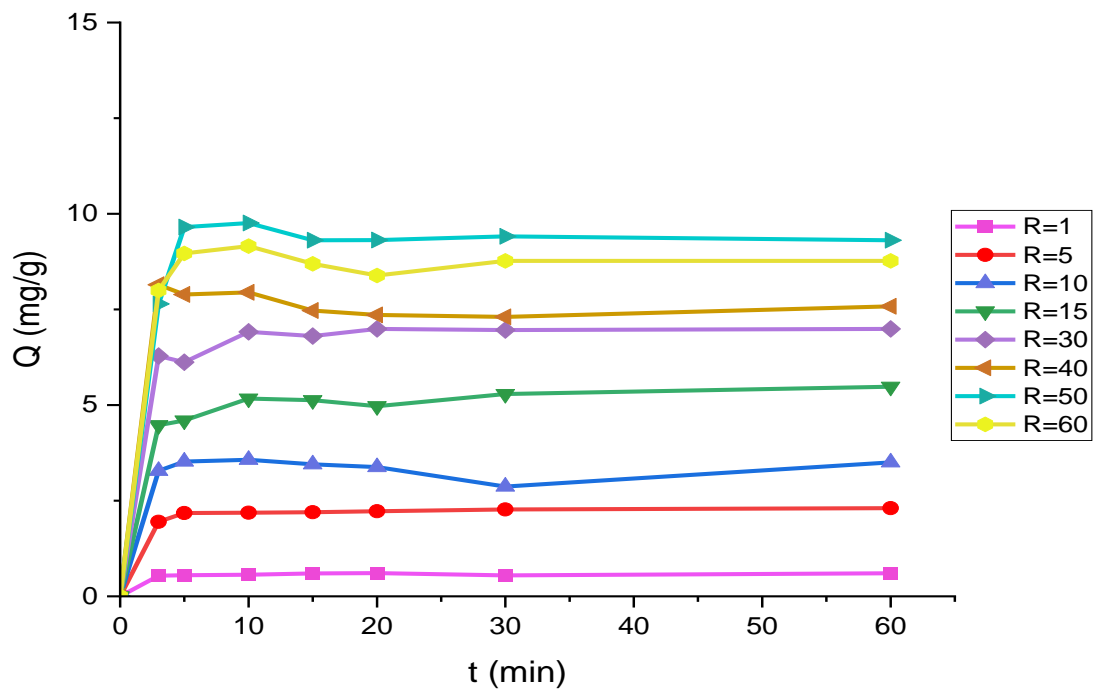


Figure 5.15 Influence du rapport R sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de forage ($C_b=15\text{g/l}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{Agitation}=150\text{ tr/min}$; $\text{pH}=6.4 \pm 0.2$)

Au regard de ces résultats, nous observons très clairement que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport adsorbat/adsorbant jusqu'à atteindre le plateau où les sites actifs de ce dernier deviennent saturés. Cette grande capacité est due à la grande surface spécifique que présente la bentonite.

Pour cette bentonite, la capacité maximale est de 9.3mg/g pour un R=50 mg/g.

5.3.3. Influence du pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition des cations.

L'effet de ce paramètre sur l'élimination des fluorures par les bentonites a été étudié sur une plage de pH allant de 2 à 12 et en prenant pour chaque adsorbant le rapport optimal déterminé précédemment.

5.3.3.1. La bentonite de charge

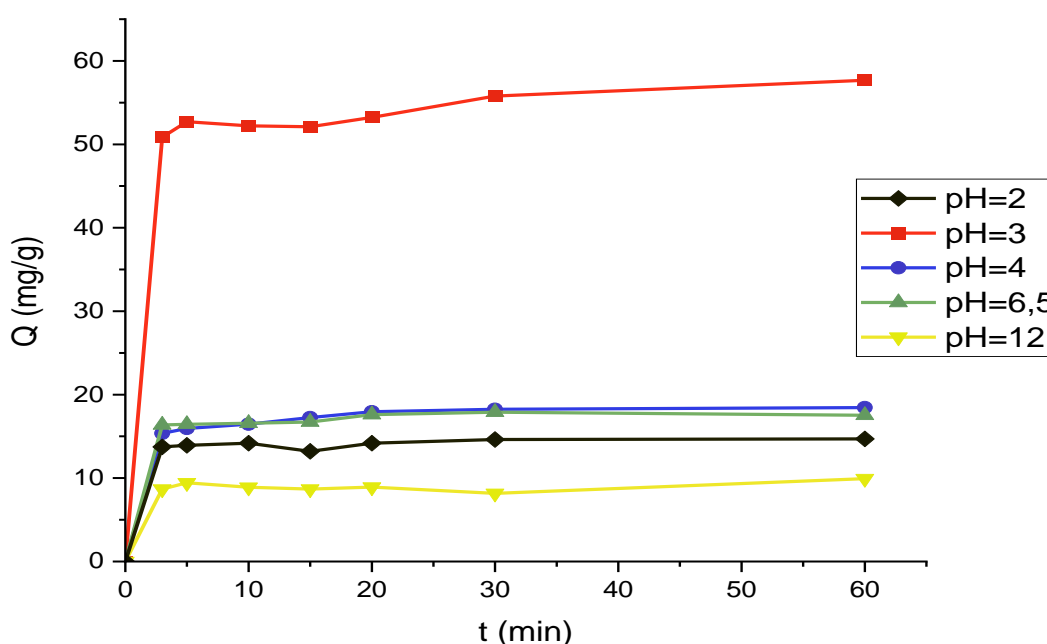


Figure 5.16 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de charge ($R=80\text{mg/g}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$)

D'après ces courbes, on constate que la meilleure capacité d'adsorption est de 57,7 mg/g qui correspond à un rendement de 74,4%. Ces résultats sont obtenus à un pH=3.

Cependant, un pH fortement acide ou fortement basique défavorise l'adsorption. En

effet, en milieu acide, les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés, donc la surface acquiert une charge positive. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions (H^+) de la surface des adsorbants et la forme anionique des fluorures (F^-). Ce qui par conséquent favorise l'adsorption des fluorures.

5.3.3.2. La bentonite de fonderie

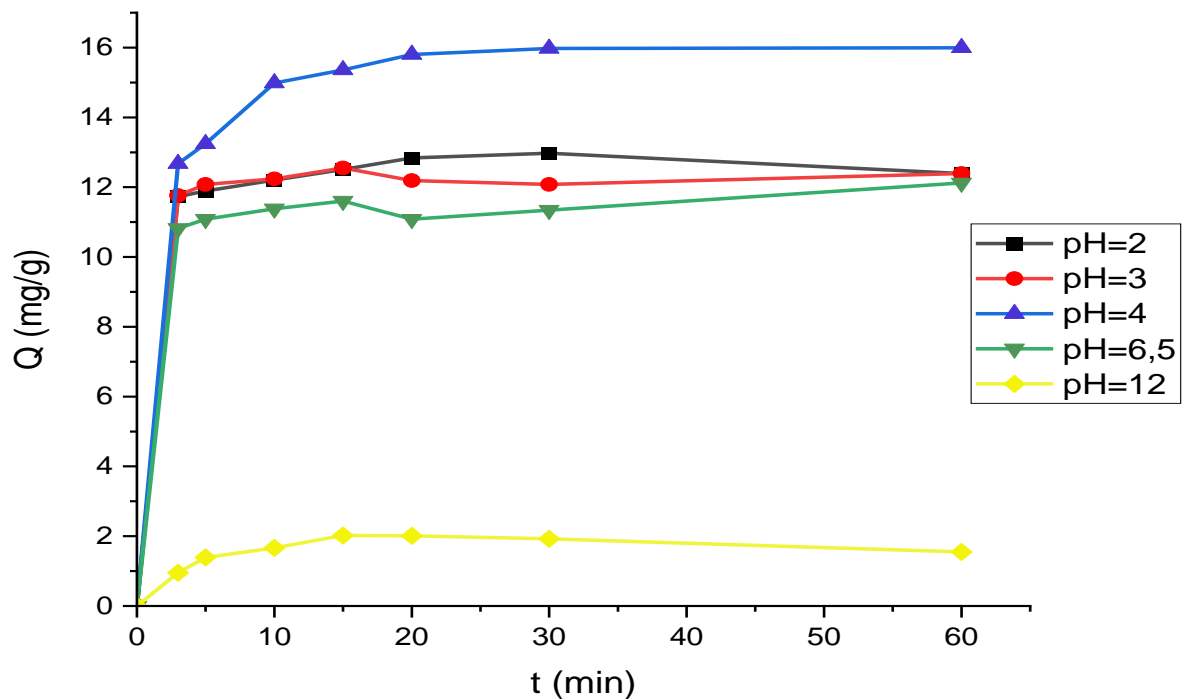


Figure 5.17 Influence du pH sur la capacité adsorption des fluorures pour la bentonite de fonderie ($R=70\text{mg/g}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$)

Les résultats présentés sur la figure 5.17 indique que la capacité optimale 15.19 mg/g qui correspond à un rendement d'élimination de 22.6% est obtenue à pH= 4.

Cependant, à des pH très acides (pH= 2) ou très basiques (pH= 12) la capacité diminue et atteint 12 mg/g et 1.55 mg/g respectivement.

5.3.3.3. La bentonite de forage

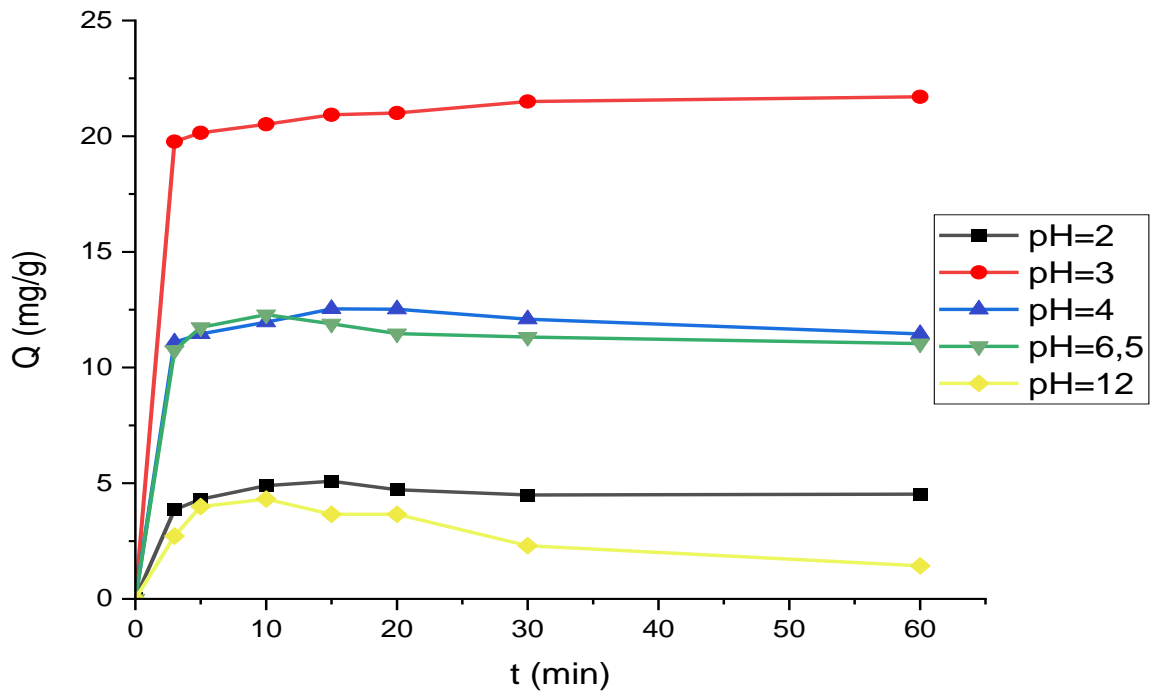


Figure 5.18 Influence du pH sur la capacité d'adsorption des fluorures pour la bentonite de forage ($R=50\text{mg/g}$; $V=500\text{ ml}$; $V_{\text{Agitation}}=150\text{ tr/min}$)

Nous remarquons que l'adsorption sur la bentonite de forage est optimale à un $\text{pH}=3$. Cette valeur a permis d'obtenir un rendement de 43,9% correspondant à une capacité de 21,7 mg/g.

Il convient de mentionner que pour tous les types de bentonite étudiés, l'élimination des fluorures est favorisée par le milieu acide.

Afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour chaque adsorbant, nous avons optimisé, le rapport R qui est de 80mg /g pour la bentonite de charge, 70mg/g pour la bentonite de fonderie, 50mg/g pour la bentonite de forage, ce qui correspond à 15g/L de bentonite, avec lesquels nous avons optimisé le pH.

Les figures 5.19, 5.20 et 5.21 serviront à déterminer le couple (R , pH) pour chaque type de bentonite.

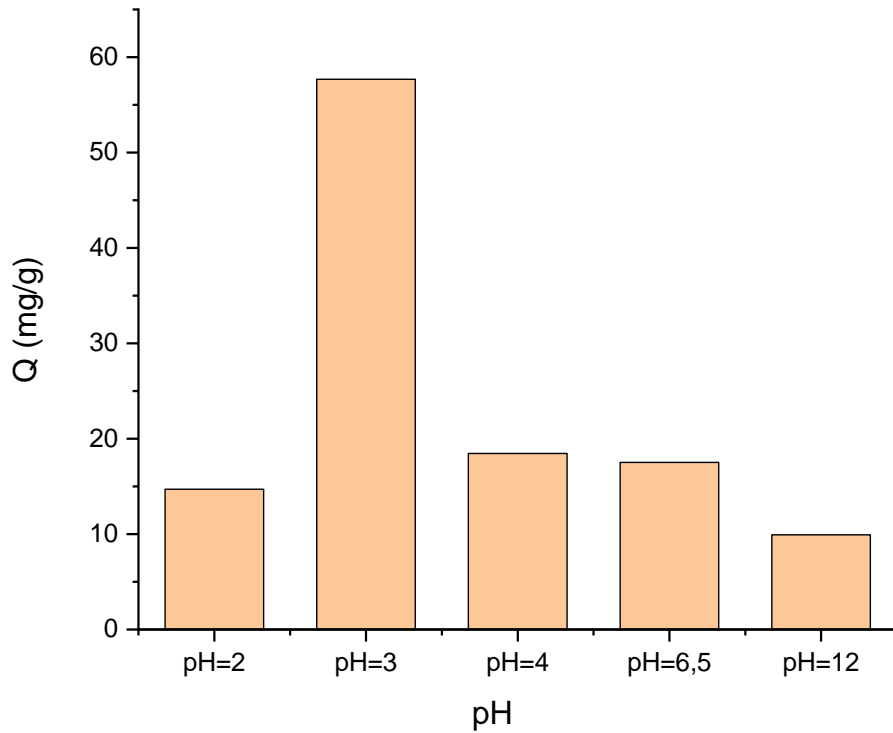


Figure 5.19 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge en fonction du pH avec $R=80\text{mg/g}$; $t=60\text{ min}$

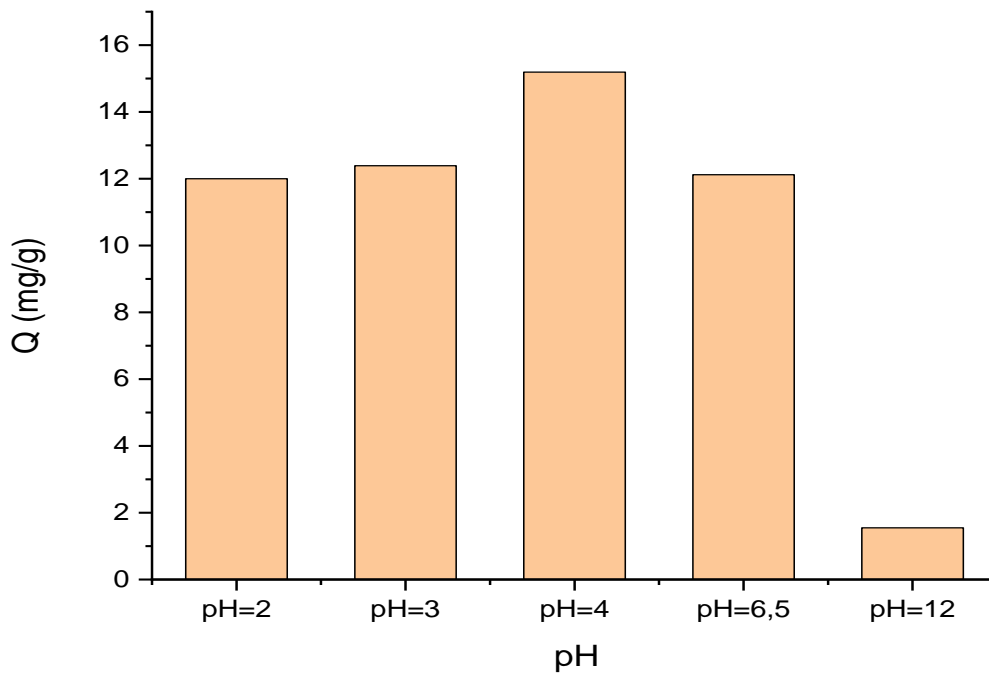


Figure 5.20 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de fonderie en fonction du pH avec $R=70\text{mg/g}$; $t=60\text{ min}$

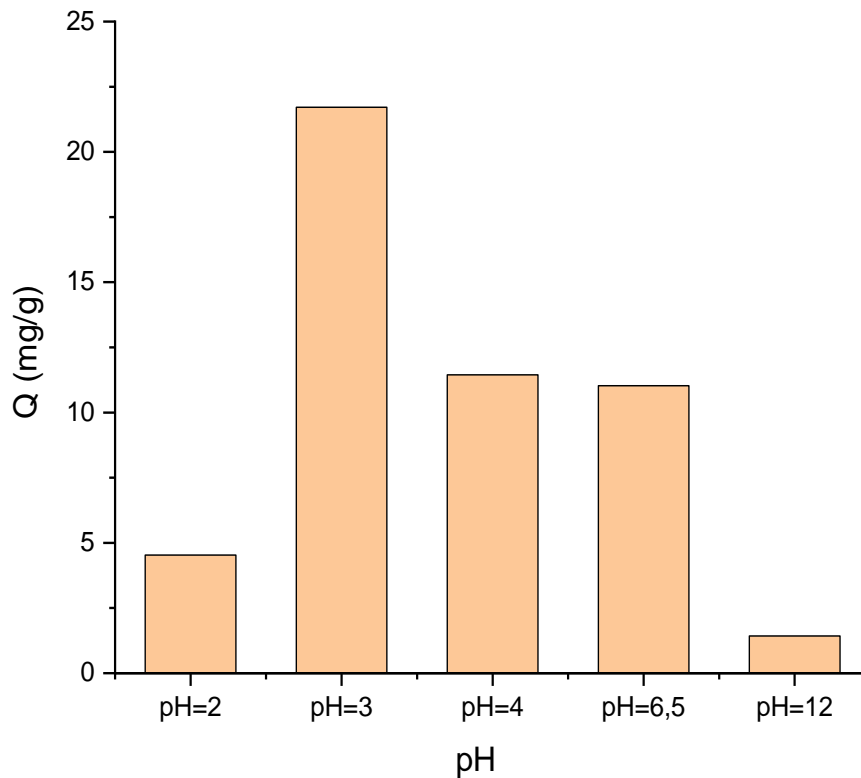


Figure 5.21 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur la bentonite de forage en fonction du pH avec $R=50\text{mg/g}$; $t=60\text{ min}$

Ainsi, d'après les expériences effectuées, les conditions optimales d'élimination des fluorures par adsorption sont résumées dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3 Les conditions optimales obtenues pour les trois types de bentonite

Paramètres	Bentonite	Bentonite de charge	Bentonite de fonderie	Bentonite de forage
Concentration d'HCl de l'activation (N)		2	2	2
Rapport d'adsorbat/adsorbant mg F- / g bentonite		80	70	50
pH de la solution		3	4	3

Il à été déduit que la bentonite de charge est plus performante en terme de capacité d'adsorption (57.69 mg/g). La figure 5.22 visualise mieux ce résultat :

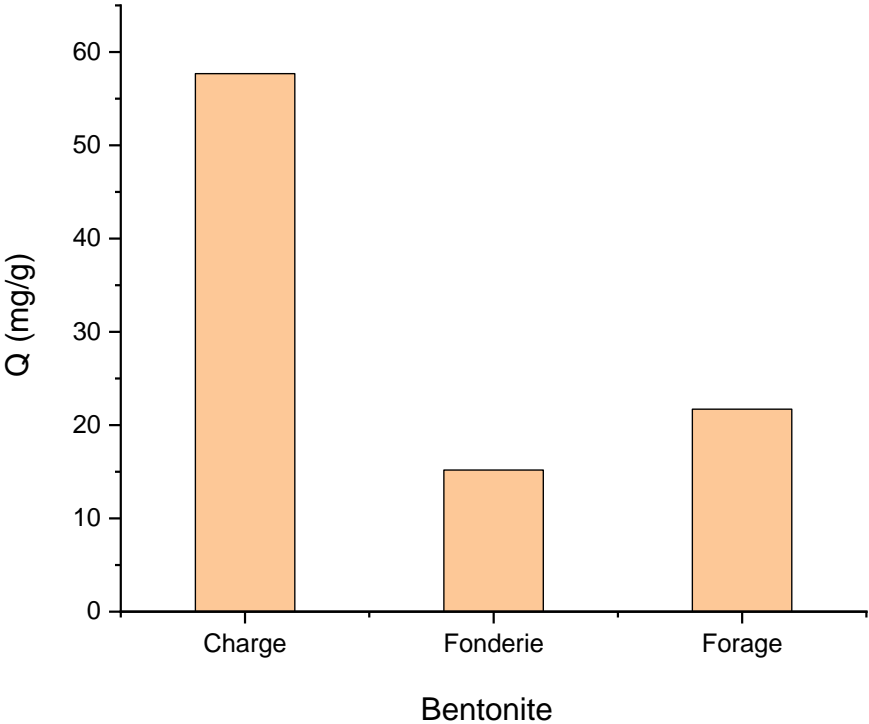


Figure 5.22 Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur les trois types de bentonite

***CONCLUSION ET
PERSPECTIVES***

Conclusion et perspectives

L'étude expérimentale réalisée dans ce présent travail a été consacrée à déterminer les paramètres opératoires optimaux qui permettent une élimination efficace des ions fluorures des rejets des industries photovoltaïques par technique d'adsorption. L'effet de différents paramètres tels que : la concentration d'HCl de l'activation de la bentonite, le rapport des concentrations d'adsorbat / adsorbant et le pH de la solution sur les performances du système de traitement ont été étudiés. De l'ensemble des résultats obtenus, il a été conclu que :

- Les isothermes d'adsorption, en se référant à la classification de Giles, sont de type L.
- L'isotherme d'adsorption des fluorures sur la bentonite de charge et de fonderie est décrite par le modèle de Freundlich et Langmuir à la limite des erreurs de manipulation. Cependant, celle de la bentonite de forage concorde mieux avec le modèle de Langmuir.
- Le temps d'équilibre est le même pour les trois adsorbants et est atteint au bout de 10min.
- Les bentonites sont plus efficaces après activation, les meilleurs rendements sont obtenus à une concentration d'HCl 2N.
- Pour des rapports des concentrations d'adsorbat/adsorbant élevés, la capacité d'adsorption est beaucoup plus importante. A 15g/l d'adsorbant, les rendements d'élimination optimaux ont été obtenus pour des concentrations en fluorures de 1200 mg/l, 1050mg/l et 750mg/l pour la bentonite de charge, fonderie et forage respectivement.
- L'adsorption est favorisée en milieu acide où les capacités ont atteint leurs valeurs maximales qui sont de 57.69 mg/g, 15.19 mg/g, 21.71 mg/g correspondantes à des rendements d'élimination de 74.4 %, 22.6 % et 43.9 % pour la bentonite de charge, fonderie et forage respectivement.
- La bentonite de charge est la plus efficiente. Sa capacité est 2,6 fois plus importante que celle de la bentonite de forage et 3,8 fois plus que celle de la bentonite de fonderie.
- En plus du faible coût, la bentonite de charge activée est 100 fois plus performante en termes de capacité d'adsorption, en se référant à des travaux antérieurs, que le charbon actif en grain et à l'alumine activée (Atik A, et al, 2020).
- L'étude de l'influence du pH a montré que les capacités d'adsorption ont diminué pour des $\text{pH} < 3$ pour les trois bentonites étudiées, et que cette étude a été réalisée sur des eaux synthétiques en utilisant le sel NaF, ainsi les résultats obtenus à des concentrations initiales élevées en ions fluorures seraient intéressants à proposer comme traitements des eaux de rinçages et non pas pour les autres rejets des acides HF contaminés, car dans le cas de rejets réels acides (qui n'est pas bien représenté par le sel NaF utilisé), l'adsorption peut ne pas avoir lieu car la structure de la bentonite pourrait être endommagée par le fort

caractère acide du rejet.

En perspective :

- Cette étude mérite d'être approfondie en déterminant l'influence d'autres paramètres tels que la température, la vitesse d'agitation. Ainsi que la possibilité de tester ces bentonites sur le rejet réel, particulièrement la bentonite de charge vu son efficacité à l'état non activée et lavée, et cela en commençant par des essais à l'échelle pilote et en continue pour les eaux contaminées (eaux des rinçages de plaquettes de silicium).
- Il serait aussi intéressant d'envisager à tester les trois types de bentonites sur d'autres polluants dominants des rejets des industries photovoltaïques tels que les ions nitrates et autres co-polluants (métaux lourds).
- Pour les résultats obtenus avec des concentrations initiales élevées en ions fluorures, une étude comparative avec des traitements proposés antérieurement (précipitations à la chaux) est souhaitable avant de le proposer à une application aux rejets concentrés en ions fluorures des industries photovoltaïques.
- L'exploitation de la bentonite de charge lavée en industries, où les teneurs en fluorures sont faibles, est intéressante du point de vue économique, car l'activation nécessite de grandes quantités d'eau distillée et d'acide.
- De plus, une étude de désorption est à considérer afin d'étudier la réversibilité du phénomène et la régénération de la bentonite.
- Et enfin, une étude d'un plan d'expériences est à envisager.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- **Adour L.** *Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique.* Mémoire de Magister : génie de l'environnement. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 1996.
- **Adsorption ED 4263**, INRS 2005 consultable en ligne sur : <http://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-4263/ed4263.pdf>
- **Ahoulé D. G. M.** *Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso.* Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France. 2016.
- **Al-Khatib L, Fraige F, Al-Hwaiti M, Al-Khashman O.** *Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite.* American Journal of Environmental Science. 8(5): 510-522. 2012.
- **Annane O.** *Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé de l'électrocoagulation bipolaire.* Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2008.
- **Aoudj S, Drouiche N, Hecini M, Ouslimane T, Palaouane B.** *Coagulation as a Post-Treatment Method for the Defluoridation of Photovoltaic Cell Manufacturing Wastewater.* 30, 111-120. 2012.
- **Aoudj S, Khelifa A, Drouiche N, Hecini M.** *HF wastewater remediation by electrocoagulation process.* 51, 1596-1602. 2012.
- **Arias M, Barral M. T, Mejuto J. C., J.** *Chemosphere*, 48,1081–1088. 2002.
- **Atik- Hamoud A, Boukroutt N.** *Etude comparative de différents adsorbants dans l'élimination des ions fluorures des rejets synthétiques des industries photovoltaïques.* Mémoire de fin d'étude, ENP, 2020.
- **Ayache S, Hamsi F.** *Elimination des ions fluorures dans l'eau potable.* Mémoire, Génie des procédés, Université A. M. Oulhadj – Bouira, 2020.
- **Barbier O, Arreola-Mendoza L, Del Razo L M.** *Molecular mechanisms of fluoride toxicity.* *Chemico-Biological Interactions*, vol. 2, n° 188, 2010.
- **Beaudoin B.** *Problématique écotoxicologique actualisée des fluorures dans les eaux municipales.* Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, 2012.
- **Bennajah M.** *Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/ électroflotation en réacteur airlift.* Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France, 2007.
- **BenNasr A.** *Performances des procédés physico-chimiques et membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application aux eaux tunisiennes.* Thèse de Doctorat. Université de Sfax, Tunisie, 2013.
- **Bidi M.** *Conception d'une centrale photovoltaïque pour recharge de voitures.* Thèse de Master : génie mécanique. M'sila, 2019.

- **Bouamra F.** *Déphosphatation des eaux par de nouveaux procédés.* Thèse de Doctorat : génie de l'environnement. Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, 2018.
- **Bouras O.** *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation.* Thèse de Doctorat : chimie microbiologique de l'eau. Limoges, 2003.
- **Bouziane T.** *Caractérisation d'une argile "Bentonite" de la région de Meghnia pour adsorption de phénol.* Thèse de Master : génie chimique. Ouargla, 2005.
- **Bunch M.J, Suresh V.M, Kumaran T.V.** *Fluoride and environment- a review. Procédure de la troisième conférence internationale sur l'environnement et la santé.* Université de Madras, Inde, 2003.
- **Cardot C.** *Les traitements de l'eau Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus.* 2e édition, Paris : Ellipses Marketing : p 302, 2010.
- **Cécile M.** *Systèmes photovoltaïques : fabrication et impact environnemental.* HESPUL ENERGIES Renouvelables et Efficacité Energétique. Villeurbanne, 2009.
- **Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.** *Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique,* ma. 303 – anions 1.1, rév. 1, Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs du Québec, 9 p, 2014.
- **Charlot A.** *Réactions chimiques en solution. Analyse qualitative minérale.* Editions Masson 1969.
- **Cherifi S.** *L'énergie solaire : un moteur du développement durable en Algérie.* Les Cahiers du Cread, vol.35, n°3, pp.104-114, 2019.
- **Chitour C.E.** *Physico-chimie des eaux,* OPU, V02. 1992.
- **Crittenden J.C., Weber W.G.** *A predictive model for design of fixed bed adsorbers, parameter estimation and model development. Journal of environmental engineering.* Div. Am. Soc. Civ. Eng., 104, pp 185-195, 1978.
- **Dahmane Z, Khiter S.** *Rétention des colorants textiles par adsorption sur charbons actifs élaborés à partir de la luffa.* Mémoire : Génie des procédés : Université de BLIDA 1. 2018.
- **Desjardins R.** *Le traitement des eaux.* 2^{ème} édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- **Didouh M.** *Etude, modélisation et optimisation de l'écoulement à travers une membrane de biosorbant nanofibreux pour la séquestration de métaux lourds dans l'eau.* Mémoire. Université du Québec, Trois - Rivières. 2019.
- **Djelad A.** *Préparation des matériaux composites chitosane-zéolithes : Application dans l'adsorption du cuivre.* Thèse de Doctorat : chimie des matériaux. Oran, 2012.
- **Djelloul C.** *Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles.* Thèse de Doctorat : chimie industrielle, Université Mohamed khider, Biskra, 2014.

- **Djouadi Belkada F, Kitous O, Drouiche N, Salaheddine A, Bouchelaghem O, Abdi N, Grib H, Mameri N.** *Electrodialysis for fluoride and nitrate removal from synthesized photovoltaic industry wastewater.* 204,108-115. 2018.
- **Drouiche N, Aoudj S, Lounici H, Drouiche M, Ouslimane T, Ghaffour N.** *Fluoride Removal from pretreated Photovoltaic Wastewater by Electrocoagulation: An Investigation of The Effect of Operational Parameters.* 33,385-391, 2012.
- **Drouiche N, Djouadi-Belkada F, Ouslimane T, Kefaiji A, Fathi J, Ahmetovic E.** *Photovoltaic solar cells industry wastewater treatment .* 51, 5965–5973, 2013.
- **Drouiche N, Hecini M, Maallemi A.** *Traitement des effluents issus des opérations technologiques de décapage et de dégraissage des plaquettes de silicium en salle blanche par un procédé d'électrocoagulation.* Revue des Energies Renouvelables Vol. 9 N°1, 107 – 112 2006.
- **El Azzouzi M.** *Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau,* Thèse d'état. Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc. 1999.
- **Entreprise ENOF Spa.** *Entreprise Nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles.* Disponible à l'adresse : <http://enof.dz/v/unites-substances-utiles/>
- **Esmi C.F.** *Etude d'un procédé de type " rejet zéro " appliqué aux effluents chargés en métaux lourds et radionucléides par couplage nanofiltration et électro-élution contrôlée.* Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, France, 2014.
- **Freundlich H.** *Ueber die adsorption in loesungen.* Engelmann, Leipzig. 1906.
- **Giles C, Smith D, Colloid J.** *Interf Sci.* 47,755-765. 1974.
- **Gordon M. Barrow.** *Physical Chemistry 6th edition,* The McGraw-Hill Companies, Inc. 1996.
- **Guilleux C, Kochoni E, Campbell P.G.C, Blais J-F, Fortin C.** *Géochimie et écotoxicologie des fluorures dans les écosystèmes terrestres et aquatiques et méthodes de traitement.* Revue de la littérature scientifique. Institut national de la recherche scientifique. Centre Eau Terre Environnement de Québec, Canada, 2015.
- **Guimard G.** *La fluorose dentaire : données actuelles et évaluation.* Thèse de Doctorat. Université de Nancy 1, France, 2002.
- **Ho Y.S, Mckay G.** *Pseudo-second order model for sorption processes.* Proc. Biochem., 34, 451-465 .1999.
- **Kaouah F.** *Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local.* Thèse de Doctorat. Génie de procédés : USTHB, Alger, 2001.
- **Karthikeyan T, Rajgopal S., Lima R.M.** *Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon.* Journal of Hazardous Materials, vol.124, p 192-199. 2005.

- **Lagergren S.** *Zurtheorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. handlingar, vol 24, No 4, pp 1–39. 1898.
- **Levy M, Corbeil F.** *Fluoruration de l'eau : analyse des bénéfices et des risques pour la santé*. Institut National de santé de Québec, Canada, 2007.
- **Linquette G.** *Production, qualité, gestion et prix de l'eau potable : application à la ville de Nantes*. Thèse de Doctorat. Université de Nantes, France, 2003.
- **Lopez-Ramon M, Stoeckli V, Moreno-Castilla F., Carrasco-Marin C.F.** *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. Carbon 37, pp 1215-1221. 1999.
- **Lounici H, Adour L, Belhocine D, Grib H, Nicolas S, Bariou B, Mameri N.** *Study of a new technique for fluoride removal from water*. Journal of Desalination. 114, 241–251. 1997.
- **Lounici H, Adour L, Grib H, Belhocine D, Mameri N.** *Le fluor dans l'eaux potable et la fluorose*. 20000605 fluor.ppt. 2000.
- **Lounici H, Adour L, Grib H, Belhocine D, Mameri N.** *Le fluor dans l'eau potable et la fluorose*. Laboratoire des Biotechnologies Environnementales, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Alger, 2000.
- **Mameri N, Mazighi A, Belhocine D, Bariou B.** *Défluoruration des eaux du sud Algérien*. Communication Journée Mondiale de l'environnement. Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger. 1992.
- **Mansouri S, Sadi Z.** *Defluoruration par adsorption sur la poudre de marbre*. Mémoire, Génie des procédés. Université A. M. Oulhadj, Bouira, 2020.
- **Nourou Diop S.** *Elimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argiles*. Thèse de Doctorat. Université de Dakar, Sénégal, 2010.
- **O.M.S.** *Normes internationales applicables à l'eau de boisson*. Genève. 1972.
- **Oubagha N.** *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique*. Thèse de Doctorat. Université mouloud Mammeri, Tizi Ouzou. 2012.
- **Park B, Y.** *Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*. Water Research. Vol 36, pp.350-355. 2000.
- **Pontié M, Schrotter J.C, Lhassani A, Diawara C.K.** *Traitement des eaux destinées à la consommation humaine - Elimination domestique et industrielle du fluor en excès*. Revue Fluor et environnement, 2006.
- **Ratier A.** *Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres lignocellulosiques phosphorylées*. Thèse de Doctorat, Université de Québec à Trois-Rivières, Canada, 2017.
- **Robert D, Parra S, Pulgarin C, Krzton A, Weber J.V.** Appl. Surf. Sci, Vol 167, p 51-58. 2000.

- **Sagne C.** *Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse. Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distilleries.* Thèse de Doctorat. Université de Montpellier, France, 2008
- **Slimani N, Zamime F.Z.** *Mise au point d'adsorbants composites à base de sels et leurs application énergétique.* Mémoire de Master. Génie chimique. Blida, 2016.
- **Stumm W, Morgan J.J.** *Aquatic chemistry.* Wiley inter-science J. Wiley & sons, Ed 2. 1981.
- **Sun L.M, Meunier F, Brodu N, Manero M.H.** *Adsorption-Aspects théoriques : Techniques de l'ingénieur,* 2016. Disponible à l'adresse :
<https://www-techniques-ingenieur-fr.snd11.arn.dz/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>
- **United States Environmental Protection Agency,** *National primary drinking water regulations Fluoride; Final rule,* In Federal Register (40 CFR Part 141, November 1985), p 47142-47155, 1985.
- **US EPA.** *Potentiometric determination of fluoride in aqueous samples with ion selective electrode.* Method 9214, Revision 0, pp 1-8, 1996.
- **Weber W. J.** *Adsorption in physical process for water quality control.* Ed. By Metacalf, 1972.
- **Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E.** *Sorption phenomena in effects on contaminant transport.* Water Research, 25, p 499-528. 1991.
- **Zonbot Z.** *Caractérisation physico-chimique d'une argile locale pour usage comme support d'adsorption.* Thèse de Master : génie des procédés. Laghouat, 2012.
- **Zobeidi A.** *Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans la willaya d'El-Oued.* Mémoire de Magister. Université d'El-Oued, 2010.

LES ANNEXES

Annexe 1 : Matériels

- Verrerie courante de laboratoire (pipettes, fioles, béchers, ...)
- Plaques chauffantes : Heat-Stir SB162, Stuart
- PH mètre : (HANNA instruments, pH 211)
- Agitateur:(HANNA, HI190M)
- Ionomètre : (HANNA, HI4222)
- Etuve : Fisher Bioblock Scientific
- Jar test: DAIHAN SCIENTIFIC WISESTIR JTM6C
- Balance analytique : KERN ALS 220-4N
- Balance analytique OhausPA224
- Support Métallique
- Electrode sélective aux ions fluorures (combinaison fluoride electrode) LZW9655
C.97.00F- I.S Electrode (9655C) Made in UK.

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

Préparation de la solution TISAB

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

Conditions de l'échantillon

- Tous les échantillons doivent être aqueux et ne pas contenir de produits organiques qui peuvent se dissoudre dans la membrane.
- La température des solutions étalons et des solutions témoin doit être la même et en dessous de 40 °C. Environ 2% d'erreur possible pour une différence de 1°C.
- Les échantillons doivent être collectés dans des flacons en verres ou en polyéthylène.
- Les échantillons à analyser doivent être mélangés avec la solution TISAB c'est-à-dire prendre 5ml de chaque solution étalon et les mélanger à 1ml de solution TISAB, ce mélange-là est stable environ 1 mois ; de préférences après un mois il vaut mieux refaire les préparations des échantillons.
- L'électrode de référence est celle de Ag/AgCl, (remplie d'une solution interne de KCl 3M) on doit garder la même électrode de référence ou si on la change on doit refaire la courbe d'étalonnage, il y a aussi des électrodes combinées qui existent c'est-à-dire que l'électrode de références est déjà incluse.

Conseils de mesure

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

Annexe 3 : Les courbes d'étalonnage

