

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

THESE

DE MAGISTER

Sujet

**AMELIORATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION
DES IONS FLUORURES SUR ALUMINE ACTIVEE
PAR APPLICATION DU POTENTIEL ELECTRIQUE**

Etudiée par Lydia ADOUR

Directeur de thèse : N. MAMERI
Co-promoteur : H.LOUNICI

Soutenue publiquement , le 02 Juillet 1996 devant le jury composé

R. KERBACHI
A. BENMAILI
D. MOHALLEBI
M. KERKAR
A. EL MIDAOUI
N. MAMERI
H. LOUNICI

Professeur, ENP
Maître de Conférences, USTHB
Chargée de Cours, ENP
Maître de Conférences, ENP
Professeur, Univ. De Kenitra
Maître de Conférences, ENP
Chargé de Cours

Président
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Examineur
Directeur de Thèse
Co-promoteur

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

- **A la mémoire de mes très chers grands parents maternels,**

- **A mes grands parents paternels,**

- **A mes parents,**

Qui m'ont toujours entourée de leur Amour et de leurs encouragements. Quelques mots ne pourront pas les remercier pour tout ce qu'ils ont fait pour moi.

- **A mon oncle Ait Kaci Hacène,**

En témoignage de ma gratitude pour son aide durant toute la période de mes études, son Affection, son Amitié.

- **A mes soeurs Acyna, Neila et Dahya ainsi qu'à mes frères ,**

Pour leurs encouragements.

- **A ma famille,**

- **A tous mes amis.**

LYDJA

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette étude a été réalisé au Laboratoire des Biotechnologies du Département de Génie de l' Environnement de L'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens particulièrement à remercier:

Monsieur MAMERI N. , Maître de Conférences, Directeur de Laboratoire des Biotechnologies, à L'Ecole Nationale Polytechnique, de m'avoir accueilli dans son Laboratoire, et de m'avoir permis par sa bienveillance de mener à bien mes recherches. Qu'il soit assuré de ma plus profonde reconnaissance.

Monsieur LOUNICI H., Chargé de cours et Chercheur au Laboratoire des Biotechnologies, dont la disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie et pour l'aide inestimable qu'il m'a apportée à toutes les étapes de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance ainsi que ma sincère amitié.

Monsieur GRIB H., Chargé de cours à L'Ecole Nationale Polytechnique, pour ses encouragements incessants et l'amitié qu'il me témoigne.

Je tiens également à remercier:

Monsieur KERBACHI R. , Professeur à L'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette Thèse,

Madame BENSMAILI, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B ;

Madame MOHALLEBI D. , Chargée de Cours à l'E. N.P

Monsieur KERKAR M., Maître de Conférences à l'E.N.P.

*Et Monsieur El MIDAOUI A., Professeur Université de Kenitra (Maroc);
qui ont accepté de m'honorer par leur présence dans le jury.*

Je veux exprimer aussi ma gratitude à tous mes camarades de Laboratoire ainsi que du Département de Génie Chimique sur le point de soutenir leur Thèse, pour leur concours amical et leur contact chaleureux.

Mes remerciements vont également aux enseignants de Génie Chimique, Pr. CHITOUR S.E, Madame CHARCHARI , Madame DERRICHE, et Monsieur Ahmed ZAID, pour leur aides précieuses et avisées ainsi que pour leurs conseils très pertinents.

Mes remerciements s'adressent à Mahfoud , Technicien au Département de Génie de l'Environnement de l'E.N.P. ainsi qu'à tous ceux, très nombreux et qui avec beaucoup de gentillesse, ont su m'apporter ces dernières années, le témoignage de leur amitié.

يرمي هذا العمل الى دراسة و تطبيق تقنية جديدة لازالة الفلوريد من المياه لكي تصبح صالحة للشرب الكيروسن تقنية تعتمد على عزج بين طريقتين: الامتزاز على عمود صلصالين و تطبيق الطاقة الكهروإيائية. تمكنت هذه الطريقة بتحسين مدى الامتزاز الى 60% اذا ما قريت بالطريقة الكلاسيكية. المحور الثاني اعتنى بدراسة مدى صلاحية تجديد الصلصالين بواسطة الطاقة الكهروإيائية. تبينت النتائج التي حصلنا عليها ان نسبة التجدد وصلت الى 95% مع تسرب ضعيف لشارد الفلوريد و كما سمحت من تخفيض نسبة استهلاك الصود الكاوية (بما يقرب عشر الكمية المستعملة في الطريقة الكلاسيكية). اخيرا، اهتمنا بايقام سلسلة من امتزازاتجند الفلوريد من مياه (مدينة تبيلة) بواسطة صلصالين لمعرفة سلوك سيرير صلصالين مع الوقت.

Résumé

Le présent travail a pour objectif l'étude et la mise en oeuvre d'une nouvelle technique de défluoruration des eaux potables l'*Electrosorption*, technique basée sur la combinaison de deux procédés: l'adsorption sur colonne d'alumine activée et l'application d'un potentiel électrique.

Les résultats obtenus sur les eaux synthétiques sont plus que prometteurs, l'amélioration des performances de la capacité d'adsorption est de l'ordre de 60 % par rapport au procédé classique sans potentiel électrique et avec une fuite ionique très réduite.

Le deuxième volet a concerné l'étude de faisabilité de régénération d'Alumine Activée par procédé électrique. Les résultats montrent que l'utilisation conjointe de la régénération classique et l'application d'un potentiel électrique optimisé fournit les meilleures performances, des taux de régénération de plus de 95 % sont atteints avec des pertes en eau extrêmement réduites et une réduction notable de la consommation de la soude caustique (près de $1/10^{ième}$ de la quantité utilisée dans le procédé classique) est obtenue.

Enfin le suivi du comportement du lit d'Alumine Activée au cours de deux séries de cycles adsorption-désorption avec de l'eau synthétique et de l'eau de forage prélevée à Debila (Région d'El Oued) a confirmé l'efficacité de notre cellule d'électrosorption dans les traitements des eaux fluorurées.

Abstract

The main purpose of this work is to establish a novel technique of defluorination of drinking waters based on the combination of two processes; the adsorption on Activated Alumina AA column and the application of the electrical potential.

The results obtained on synthetic waters show that this process is more efficient than the classical one. Indeed, the adsorption capacity of AA was increased by more than 60% when a electrical potential was applied (+100 mV/Ecs).

The second step of this study was based on the regeneration of AA by means of chemical products (Acid-Basis) coupled with the application of an electrical potential (-1200 mV/Ecs). A value of the regeneration ratio greater than 95% was easily obtained whilst the loss of water was extremely reduced.

The comportment of the AA Bed has been also studied during two adsorption-desorption cycles using synthetic and natural waters (Debila) and confirmed the efficiency of our Electrosorption cell.

La liste des principaux symboles utilisés

AA	Alumine Activée.
a_s	Capacité d'adsorption du lit calculée au temps de saturation en mg F ⁻ /g d'alumine activée.
C	Concentration instantannée des ions fluorures en mg/l.
C₀	Concentration initiale des ions fluorures en mg/l.
C_p	Concentration de percée des ions fluorures en mg/l.
C_s	Concentration de saturation des ions fluorures en mg/l.
D	Débit volumique de l'eau d'alimentation exprimé en V/V/h.
d_{app.}	Densité apparente de l'alumine activée en g/cm ³ .
d_R	Densité réelle de l'alumine activée en g / cm ³ .
E_{0a}	Potentiel de l'électrode anodique à l'équilibre en Volt.
E_{0c}	Potentiel de l'électrode cathodique à l'équilibre en Volt.
E_{col.}/Ecs	Potentiel électrique de la colonne prise comme une électrode de travail par rapport au potentiel de référence au Calomel Saturé en mV/Ecs.
Ecs	Potentiel de l'électrode au Calomel Saturé en mV (241 mV/E _{Hydrogène}).
F	capacité fractionnaire du lit d'alumine activée en pourcentage.
F⁻	Ion fluorure .
H	Hauteur du lit d'alumine activée en cm.
H	Humidité de l'AA en pourcentage.
H_Z	Hauteur de la zone de transfert de matière en cm.
I	Intensité de courant en Ampères.
I.A	Indice d'acidité de l'AA en mmol. BuNH ₂ /g d'AA.
M₀	Masse du produit à analyser et avant séchage en g.
M₁	Masse du produit après séchage en g.
m_a	Quantité d'ions fluorures F ⁻ adsorbée durant l'adsorption, en mg.
m_{AA}	Masse de l'adsorbant (alumine activée).
m_d	Quantité d'ions fluorures F ⁻ désorbée durant le temps de régénération, en mg.
N₀	Normalité du Buthylamine BuNH ₂ (N ₀ = 0.047 N).
N_R	Normalité du Buthylamine BuNH ₂ restante et obtenue par la titration avec de l'acide hydrochlorique (N _R = 0.049 N).
P₁	Poids du xylène à ajouter à M ₀ pour remplir le picnomètre en g.
P₂	Poids du xylène remplissant le picnomètre en g.
pH	pH de l'eau à la sortie de la colonne.
pH_a	pH de l'eau d'alimentation.
pH_{PCZ}	pH de l'adsorbant (alumine activée) au pont de charge zéro.
R	Taux de régénération du lit d'alumine activée (mg F ⁻ désorbé/ mg F ⁻ adsorbé)exprimé en pourcentage.
R_c	Résistance équivalente au sein de l'électrolyte .
T	Température dans l'eau d'alimentation en °C.
t	Temps en mn.
T_a	Température ambiante (20 °C en moyenne).
TAC	Titre Alcalimétrie Complet de l'eau d'alimentation exprimé en mg CaCO ₃ /l.
T_e	Température de l'eau dans le réservoir d'alimentation en °C.
t_p	Temps de percée en mn.
t_s	Temps de saturation en mn.
U₀	Potentiel de la cellule à l'équilibre en Volts.

- U_c Tension de la cellule en Volts.
- U_p Différence de potentiel entre deux électrodes, l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire en Volts.
- U_z Vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière en cm/h.
- V Volume de l'eau en litres.
- V.P.T** Volume poreux total de l'AA en cm^3/g d'AA.
- V_p Volume de l'eau traitée collecté au temps de percée en litres.
- V_s Volume de l'eau traitée collecté au temps de saturation en litres.
- X_p Capacité d'adsorption du lit calculée au temps de percée en $mg F/g$ d'alumine activée.
- ZTM** Zone de Transfert de Matière.
- ρ Masse volumique du xylène en g/cm^3 .
- ε Porosité de l'AA en pourcentage.
- χ Porosité total de l'AA en pourcentage.
- ϕ Potentiel électrique en Volt.
- Π_a Surtension anodique en Volt.
- Π_c Surtension cathodique en Volt.
- ϕ_{Ma} Potentiel électrique du métal au voisinage de l'anode en Volt.
- ϕ_{Mc} Potentiel électrique du métal au voisinage de la cathode en Volt.
- ϕ_s Potentiel électrique de la solution en Volt.

SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: LE FLUOR ET L'ENVIRONNEMENT

- I.1- Répartition des fluorures dans le monde.
- I.2- Le fluor et ses propriétés.
- I.3- Le fluor et les êtres vivants.

Chapitre II : LES METHODES DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES

II.1 Elimination des fluorures par précipitation

- II.1.1-Précipitation des fluorures par les sels de calcium.
- II.1.2-Coagulation-floculation aux sels d'aluminium.

II.2 Elimination des fluorures par échange d'ions.

- II.2.1-Les phosphates tricalciques.
- II.2.2-Les résines échangeuses d'ions.

II.3 Elimination des fluorures par adsorption.

- II.3.1-Adsorption sur phosphates d'aluminium.
- II.3.2-Adsorption sur charbon actif.
- II.3.3-Adsorption sur la serpentante.
- II.3.4-Adsorption sur l'argile.
- II.3.5-Adsorption sur la bauxite activée.
- II.3.6-Adsorption sur alumine activée.

II.4 Elimination des fluorures par application d'un potentiel électrique.

- II.4.1-Par électrolyse.
- II.4.2-Par électrodialyse.

II.5 Elimination des fluorures par une technique à membrane.

- II.5.1- L'osmose inverse.

Chapitre III: ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE

- III.1- Description physico-chimique de l'alumine activée.
- III.2- Travaux antérieurs de l'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.3- Interprétation du mécanisme d'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.4- Principaux résultats de l'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.5- Procédures de régénération du lit d'adsorbant d'alumine activée.

Chapitre IV : GENERALITES SUR L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE

- IV.1- Introduction.
- IV.2- Les phénomènes de transfert.
- IV.3- Les équilibres d'adsorption.
- IV.4- Les processus élémentaires d'adsorption.
- IV.5- Les phénomènes liés à l'écoulement des fluides.
- IV.6- La théorie d'adsorption dynamique en lit fixe.

Chapitre V : L'ELECTROSORPTION

- V.1- Revue bibliographique.
- V.2- La variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique.
- V.3- Electrorégénération.
- V.4- Les applications des cellules d'electrosorption comme méthode de séparation.
- V.5- Autres applications d'electrosorption.
- V.6- Stockage d'énergie électrique par électrosorption.

Chapitre VI :

PARTIE EXPERIMENTALE

- VI.1- Les cellules électrochimiques.
- VI.2- Les propriétés physico-chimiques de l'alumine activée.
- VI.3- Le montage expérimental.
- VI.4- La méthodologie de travail.
- VI.5- La méthode d'analyse des ions fluorures.

Chapitre VII : Etude de l'adsorption des fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique : Electroadsorption.

- VII.1- Influence du potentiel électrique sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.
- VII.2- Influence du pH de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.
- VII.3- Influence de la concentration initiale en ions fluorures de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.
- VII.4- Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.
- VII.5- Influence de l'alcalinité de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.
- VII.6- Influence du débit volumique sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.
- VII.7- Influence de la température d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence du potentiel électrique.

Chapitre VIII : Etude de la régénération du lit d'alumine activée saturé par application du potentiel électrique: Electrorégénération.

VIII.1- Dispositif expérimental.

VIII.2- Influence du potentiel électrique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.

VIII.3- Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique.

VIII.4- Influence du débit volumique de la solution de soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique.

VIII.5- La neutralisation du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique après l'électrorégénération à la soude caustique.

VIII.6- Régénération du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique seul en présence du potentiel électrique

Chapitre IX : Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique et d'une eau fluorurée naturelle sur alumine activée par application des potentiels électriques.

IX.1- Etude des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique sur alumine activée en présence des potentiels électriques.

IX.2- Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau naturelle fluorurée sur alumine activée par application des potentiels électriques.

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

I- Les caractéristiques de l'électrode spécifique aux fluorures.

II- Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alumine activée.

INTRODUCTION

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

L'alimentation en eau potable des villes est souvent une tâche ardue car aujourd'hui, l'homme rencontre des difficultés pour effectuer le transport des eaux potables de son point d'origine jusqu'au point de consommation. En effet, pour satisfaire les besoins de la population, on doit disposer d'eaux d'origine diverses: pluies, eaux superficielles, et eaux souterraines.

Mais cependant, vu la rareté actuellement grandissante des eaux de boisson de bonne qualité, des populations de différentes régions du globe terrestre (principalement au Sud d'Afrique et aux U.S.A) sont amenées à utiliser une eau fluorurée pour l'approvisionnement de ces habitants.

Les effets du fluor dans la prévention et le déterminisme des affections dentaires sont bien connus. De nombreux travaux épidémiologiques et expérimentaux ont contribué à faire connaître le rôle *protecteur* de cet élément [12, 14 et 15]. De faibles doses de l'ordre de 1 mg/l peuvent avoir un effet bénéfique en limitant l'apparition de la carie dentaire [14]. L'ingestion régulière d'une eau dont la teneur est supérieure à 1 mg/l semble être la principale cause de *fluorose dentaire*.

Si la concentration est supérieure à 4 mg/l, on observe une atteinte du squelette ou fluorose osseuse et, en particulier, des altérations dentaires connues sous le nom de «*Mottle Enamel*» chez les anglo-saxons, et de «*Darmous*» en Afrique du Nord. A un stade plus avancé, on note l'apparition d'ostéoscléroses et d'ostéophytoses pouvant entraîner une *ankylose partiellement invalidante* [1].

Bien que la fluorose soit un réel problème de santé publique dans de nombreux pays, on constate que peu d'entre eux disposent d'unités de défluoruration des eaux de boisson en raison de leur coût d'exploitation élevé [2].

En Algérie, les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux, notamment la fluorose qui concerne toute la région du Sahara Septentrional [4] est l'un des plus préoccupant. En effet, de très nombreux cas de fluorose ont été décelés parmi les habitants de cette région [5].

Dans la région d'El Oued, les eaux de consommation présentent un excès d'ions fluorures.

Près de 20 % de sa population est atteinte de la maladie de la *fluorose*.

Différents procédés ont été utilisés pour rendre la concentration en ions fluorures conforme aux normes de l'O.M.S.¹, nous citons: la précipitation, l'adsorption sur divers

¹ Organisation Mondiale de la Santé

adsorbants, les échanges ioniques, l'osmose inverse, l'électrodialyse et récemment l'électrocoagulation [24,,25].

La rareté de l'utilisation de ces méthodes est due au coût élevé de l'équipement, au manque de sélectivité de la méthode vis à vis du fluor, à la faible capacité de défluoruration, du problème de séparation (décantation, filtration), d'une régénération compliquée ou coûteuse, et des effets indésirables sur la qualité de l'eau [11,25].

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie, l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elle apporte, ont amené les industriels et les chercheurs, à préconiser dans beaucoup de cas, l'utilisation des procédés électrolytiques pour le traitement des eaux. En effet, l'utilisation d'une énergie électrique dans ces procédés permet de traiter une eau sans être obligé «*d'enrichir*» celle-ci en d'autres éléments chimiques indésirables. Pour cela, nous nous sommes proposés de mettre en oeuvre un procédé novateur qui est l'électroadsorption, basé sur la combinaison de l'adsorption d'ions et l'application d'un potentiel électrique sur une colonne d'alumine activée.

Le présent travail a pour objectif l'étude de ce procédé et de montrer ces apports bénéfiques à la défluoruration. Dans un premier temps, nous avons étudié, sur une eau artificiellement chargée en fluorures, l'influence du potentiel électrique sur l'efficacité de l'adsorption.

Ensuite, nous avons étudié en présence du potentiel électrique optimal choisi précédemment, l'influence de certains paramètres hydrodynamiques caractéristiques d'une colonne d'adsorption. De même l'influence des paramètres physico-chimiques caractérisant une eau potable fluorurée. Ces paramètres sont: la hauteur du lit, le débit volumique de l'eau d'alimentation, la concentration initiale en ions fluorures, le pH et l'alcalinité de l'eau d'alimentation TAC, et la température moyenne de l'eau.

Dans un second temps, nous avons étudié l'électrorégénération du lit d'alumine activée à la soude caustique(NaOH) en faisant varier la valeur du potentiel électrique.

En présence du potentiel électrique correspondant à un taux de régénération le plus élevé, nous avons étudié certains paramètres tels que : la teneur en soude caustique, le débit volumique, le type de régénérant et enfin, nous avons aussi optimisé l'étape de l'acidification du lit d'AA.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du lit d'alumine activée en présence des potentiels électriques au cours de deux séries de cycles adsorptions-désorptions. Cette étude réalisée avec de l'eau synthétique et de l'eau de forage prélevée à Débila nous permettra de prévoir la possibilité d'essais pilotes en vue de la production en grande quantité d'eaux potables nécessaires à l'alimentation des populations du Sud d'Algérie.

Chapitre I

LE FLUOR ET L'ENVIRONNEMENT

Plan

- I.1- Répartition des fluorures dans le monde.
- I.2- Le fluor et ses propriétés.
- I.3- Le fluor et les êtres vivants.

I.1- REPARTITION DES FLUORURES DANS LE MONDE

L'excès du fluorure dans les eaux naturelles est réparti dans plusieurs zones du globe terrestre [1,2,3]. Il est fréquemment rencontré dans divers pays d'Afrique tels que: Algérie, Libye, Maroc, Sénégal, Soudan, Tanzanie, Kenya [2]. Le record semble être détenu par le Kenya où une eau présentant une teneur en fluor de 2800 mg/l a été répertoriée [2]. Ce fléau existe en Amérique (USA) et aussi en Europe où les concentrations limites en fluor des eaux enregistrées dans quelques pays sont : France (7mg / l), Italie et Portugal (22 mg/l), Tchécoslovaquie (28mg/l) [2]. Tandis qu'en Asie, les nombreux gisements d'apatites riches en fluor se trouvent surtout en Afghanistan, en Irak, en Jordanie, en Chine et en Inde [2].

En Algérie, d'une manière générale, les eaux du Sahara septentrional sont caractérisées par des teneurs en fluorures très élevées et une minéralisation très excessive. Les plus importantes sources en eau du Sahara septentrional et plus particulièrement de la zone orientale sont constituées par la nappe phréatique et la nappe albiennne [4]. Ces nappes représentent une ressource considérable d'eau potable [5]et servent d'irrigation dans de nombreuses Oasis du Sud. Le taux du fluor dans ces nappes est donné sur le tableau I.1.

Tableau I.1: Le taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes [6].

Villes	Nappe Phréatique Taux du fluor , en mg/l	Nappe albiennne Taux du fluor, en mg/l
Ouargla	1.00 - 2.20	1.00 - 2.15
Touggourt	2.55 -5.90	/
El Oued	1.90- 4.55	1.00-2.15
Biskra	1.75-2.10	1.95-2.20
Ghardaia	0.2-1.30	1.10-1.25

L'origine du fluor des eaux septentrionales [4] peut être expliquée par divers phénomènes tels que :

- La dissolution des roches détritiques (sable, argile, grés), ce qui est le cas des nappes des sables [7,8].
- La précipitation des substances naturelles présentes dans les sols [7,8].
- Et les échanges anioniques rencontrés dans les intercalaires argileuses [7,8].

Il a été remarqué, que la présence du fluor dans les eaux du sud peut être aussi attribuée, d'une part, aux quantités de phosphates élevées contenues dans ces eaux [1,2], et d'autre part, à la concentration de l'ion sodium. D'après **Mameri.N & coll.** [6], les analyses faites sur les phosphates provenant des gisements de Djebel Onk (Tebessa) montre des teneurs de 63 % en phosphates, 16.2 % en carbonates de calcium, et 5.9 % en fluorures de calcium, ce qui correspond à 29 mg/l de fluorures.

D'après **Sholler** [6], les eaux ayant une concentration en ions sodium supérieure au rapport de la racine carrée de la concentration en ions Ca^{2+} sur trente, peuvent renfermer plus de 1 mg/l d'ions fluorures.

Au Sénégal, les eaux souterraines situées dans les principaux aquifères du bassin, constituent la seule possibilité d'approvisionnement de la population en eau potable [9].

Ces eaux proviennent de nappes semi-profondes (Eocène, Paléocène) ou profondes (Masstrichtien) [9] alimentant, soit des agglomérations de moyenne importance, soit de petits villages situés dans la zone comprise entre 15°30 et 17° de longitude et s'étendant entre les fleuves de Sénégal et Saloum (Bambey, Diourbel, Fatick, Fao, etc.). Le taux du fluor dans ces régions sénégalaises est donné dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Les teneurs en fluor rencontrées dans les régions sénégalaises [9]

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

Savinelli A. & Black A.P. [53] ont rapporté qu'en USA, plus de 600 prises d'eau potable desservant une population de 1.500.000 d'habitants ont une concentration en ions fluorures dépassant 1.5 mg/l.

En conclusion, le problème dû à la présence excessive des fluorures dans les eaux potables se pose dans différentes régions de notre globe. En effet, des centaines de milliers d'habitants vivent en danger permanent car ces derniers sont affrontés quotidiennement aux origines de la fluorose [2,5]. Parmi les principaux facteurs qui causent la fluorose, on distingue: [1]

- Les eaux souterraines comportant des teneurs en fluor supérieures aux normes admissibles alors qu'elles représentent les seuls moyens d'approvisionnement en eau potable.
- Les eaux de surfaces, qui généralement n'excédant pas 0.3 mg/l de fluorures, sont polluées par d'autres sources, lorsque celles-ci se trouvent proches de rochers volcaniques contenant une concentration en fluorures extrêmement élevée (supérieure à 1.000 mg/l) [2].
- La pollution par les poussières fluorurées près des zones de gisements.
- L'inhalation des fumées fluorurées.

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

I.2- LE FLUOR ET SES PROPRIETES

Le fluor (F_2) est un gaz diatomique verdâtre, de nombre atomique $Z=9$, de configuration électronique $1s^2, 2s^2 2p^5$, de poids atomique 19, de potentiel d'ionisation

+ 40.1 Kcal/g.atm., d'électronégativité $E_n(F) = 4.1$, de rayon atomique (r_a) = 1.36 Å, et c'est le 17^{ième} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (plus abondant que le chlorure) [10,11]. La grande réactivité de cet élément est dans une partie attribuable à la faiblesse de la liaison F-F dans la molécule de fluor, il n'est donc jamais rencontré à l'état libre ou gazeux F_2 , exception dans les processus industriels, ainsi il se trouve aussi à l'état de traces dans notre environnement.

À l'état naturel, on rencontre le fluor sous forme de fluorure CaF_2 , de la cryolite Na_3AlF_6 , et de fluoroapatite $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F_2)_3$ [11]. Ces minéraux sont quasi insolubles dans les eaux de surface, la concentration d'ions fluorures est en générale faible (0.3 mg/l). Cependant ces ions peuvent exister lorsque les conditions de solubilité les favorisent.

Données de solubilité [12]

CaF_2 : 2.0×10^{-4} mole/l

MgF_2 : 1.2×10^{-3} mole/l

Fluoroapatite $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F_2)_3$: 1.0×10^{-5} mole/l

Dean H.T. [13] a déterminé une formule généralisée donnant la concentration maximale des fluorures en fonction de la température. Elle est de la forme [13]:

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

T: température maximale annuelle (°F)

1.3- LE FLUOR ET LES ETRES VIVANTS

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

La question des effets du fluor sur la santé a fait l'objet d'une vaste revue d'ensemble de l'Organisation Mondiale de la Santé (1972)[1]. Le fluor s'accumule plus facilement dans les organismes jeunes que chez les adultes[1]. Il a été signalé que, dans une région où l'industrie provoquait de la pollution par les fluorures, les enfants présentaient une diminution du taux d'hémoglobines et un accroissement des érythrocytes; dans certains cas, la teneur en fluor des dents, des ongles, des cheveux et des urines était élevée [1]. À petites doses, le fluor (1mg/l dans l'eau de boisson) favorise la *santé dentaire*: la fréquence des caries et le nombre de cavités diminuent et la dégénérescence est plus lente.[14]

Au contraire, une eau dont la concentration d'ions fluorures est supérieure à 1.5 mg/l favorise la *fluorose dentaire*; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire provoquant des tâches jaune ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres. Ce phénomène est connu sous le nom de "*Darmous*" dans le Sud d'Algérie ou "*émail tâcheté*" et "*Emottel Enamel*" [2,11,15] dans les pays Anglo-Saxons. Une concentration supérieure à 5mg/l, peut provoquer la perte de ces dernières et au bout d'un certain nombre d'années elle provoque la *fluorose osseuse* caractérisée par une

hypercalcification des os[11,15]. Notons que les composés fluorurés transportés par l'atmosphère ou l'air sous formes de poussières provoquent des dommages sur la végétation et la mort des animaux.

Chapitre II

LES METHODES DE DEFLUORURATION DES EAUX POTABLES

Plan

II.1 Elimination des fluorures par précipitation

II.1.1-Précipitation des fluorures par les sels de calcium.

II.1.2-Coagulation-floculation aux sels d'aluminium.

II.2 Elimination des fluorures par échange d'ions.

II.2.1-Les phosphates tricalciques.

II.2.2-Les résines échangeuses d'ions.

II.3 Elimination des fluorures par adsorption.

II.3.1-Adsorption sur phosphates d'aluminium.

II.3.2-Adsorption sur charbon actif.

II.3.3-Adsorption sur la serpentante.

II.3.4-Adsorption sur l'argile.

II.3.5-Adsorption sur la bauxite activée.

II.3.6-Adsorption sur alumine activée.

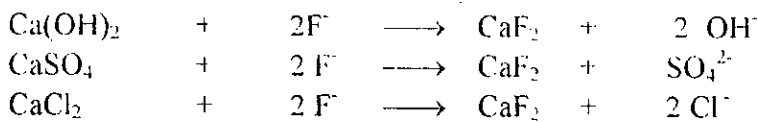
II.4 Elimination des fluorures par application d'un potentiel électrique.

II.4.1-Par électrolyse.

II.4.2-Par électrodialyse.

II.5 Elimination des fluorures par une technique à membrane.

II.5.1- L'osmose inverse.



La méthode de précipitation par le calcium ne permet pas, d'une part, l'obtention d'une concentration acceptable en ions fluorures (1 mg/l) lorsque la dureté est inférieure à 200 mg/l, et d'autre part, il y a formation de composés secondaires [22]. Mais néanmoins, cette technique peut réduire les fluorures à condition que l'eau présente une teneur suffisante en magnésium qui adsorbe le fluor. Dans le cas contraire, un enrichissement au magnésium est utile. Les chercheurs de **Dégremont** [22] ont estimé qu'il faut environ 50 mg/l de magnésium pour éliminer 1 mg/l de fluorures.

La méthode d'adoucissement à la chaux Ca(OH)_2 accompagnée de la précipitation de magnésie Mg(OH)_2 a été découverte en 1934 [16]. Cette dernière a été vérifiée par la suite par **Scott & coll.** [23] en établissant la formule empirique suivante:

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

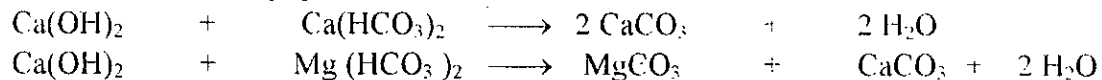
avec:

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

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

M_{Mg} Quantité de Magnésium précipitée, en g.

Les réactions accompagnant l'adoucissement sont les suivantes:



Le carbonate de magnésium relativement soluble (de l'ordre de 70 mg/l) [24] conduit à la réaction suivante lorsque un excès de chaux a lieu:



Cette méthode de précipitation a permis d'adoucir l'eau et de former de l'hydroxyde de magnésium à l'aide duquel les ions fluorures sont éliminés [11]. Elle est valable pour une teneur suffisante en magnésium et une eau faiblement chargée en fluorures. Une installation industrielle a été construite à Bloodale (Ohio, USA) où la teneur en fluorures est réduite de 2.2 à 1.2 mg/l sans conditionnement supplémentaire de magnésium [25].

II.1.2- Coagulation - floculation aux sels d'aluminium.

Un certain nombre d'auteurs **Boruff** en 1934 [16], **Kempf & coll** en 1936 [26], **Scott & coll.** en 1947 [23], **Culp & Stoltenberg** en 1958 [20]; ont mis en évidence la possibilité d'éliminer les fluorures par coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium.

Le sulfate d'alumine était l'un des premiers sels d'aluminium utilisé pour l'élimination des fluorures des eaux de boissons [21,27]. L'action coagulante du sulfate d'aluminium résulte de l'hydrolyse suivi de sa dissolution [22,24]:

Les techniques d'élimination du fluor dans les eaux destinées à l'alimentation humaine sont assez nombreuses, mais à la fois mal connues et peu appliquées en raison de leurs coûts d'exploitation élevés. Bien que les procédés de défluoruration aient fait l'objet d'un certain nombre de publications dans le monde et ce depuis les travaux de **Boruff** en 1934 [16], et après que la fluorose soit un réel problème de santé publique dans de nombreux pays, on constate que peu d'entre eux disposent d'unités de défluoruration des eaux de boisson. En effet, ces réalisations industrielles se trouvent toutes aux USA et les expérimentations effectuées en France, en Afrique (au Sénégal) et en Inde ont été menées principalement sur des eaux artificiellement chargées en fluorures à l'échelle laboratoire ou en station pilote.

Actuellement, on compte un nombre important de méthodes d'élimination des fluorures. On peut les séparer en deux groupes: les méthodes classiques et les méthodes récentes. Les méthodes classiques comportent la précipitation, la coagulation-floculation, l'adsorption et l'échange d'ions.

Les méthodes chimiques basées sur la précipitation, comprennent l'utilisation de la chaux soit seule soit mélangée à des produits chimiques. Parmi ces produits, on distingue:

- Le magnésium ou le sulfate de magnésium [16,17,18] et la magnésie [19],
- Le phosphate de calcium seul ou additionné à l'hydroxyapatite et le sulfate d'aluminium [20],
- Les bentonites, gel de silice, aluminat de sodium, silicate de sodium, les sels ferriques, carbonate de calcium et l'oxyde de magnésium ont été également utilisés comme précipitant et coagulant.

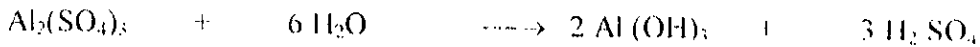
Toutefois, ces produits présentent une faible capacité d'adsorption, une régénération difficile et coûteuse, et un manque de sélectivité vis-à-vis de l'ion fluorure. Pour obtenir une élimination appréciable avec chacun de ces produits, un pH très faible (moins de 3.0) et une quantité excessive de produit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

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

II.1- ELIMINATION DES FLUORURES PAR PRECIPITATION

II.1.1- Précipitation des fluorures par les sels de calcium.

Les sels de calcium comme $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 et CaSO_4 sont les plus utilisés pour précipiter les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble CaF_2 (fluorine) dans l'eau. Les réactions mises en jeu sont les suivantes : [21]



En présence des fluorures, il y a co-précipitation de l'hydroxyde d'aluminium insoluble et des fluorures qui se traduit par la formation des oxyfluorures AlOF ou plus probablement $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}\text{F}_3$ [24]. Le sulfate d'aluminium le plus utilisé est $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$ technique, sous forme de poudre de granulométrie de 2,5 à 25 μm , et d'une solubilité à 30°C de 728 g/l.

Selon les expériences faites sur les eaux souterraines au Sénégal [9,28], l'emploi des sels tels que : le nitrate d'aluminium, l'acétate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le polychlorosulfate d'aluminium aboutissent à de bons résultats. Mais cependant, le sulfate d'aluminium paraît le mieux adapté en raison de son prix, son usage courant dans les processus de traitement des eaux [9,29], et de sa capacité de défluoruration élevée relativement aux autres coagulants[24].

Les expériences effectuées par divers chercheurs [9,16,20,25,28] ont abouti aux mêmes résultats qui peuvent être résumés comme il suit:

- La nécessité de mettre en oeuvre de fortes doses de sulfate d'alumine pour éliminer de faibles concentrations en fluorure. Toute fois, les capacités de rétention varient d'un auteur à un autre.
- Le pH optimum est de 6.5. La zone de pH où le procédé reste assez efficace se situe entre 6 et 7.
- La capacité de fixation des fluorures (X) augmente avec la teneur initiale en fluorures dans l'eau brute (C_0), à dosage d'aluminium constant. La relation est de la forme [25]:

$$\log(X) = \alpha \log(C_0) + \beta$$

où α et β sont des constantes expérimentales dépendantes des conditions opératoires.

- A une concentration initiale en fluorure et à un pH constants, la capacité de fixation diminue pour des doses croissantes d'aluminium.
- La capacité de fixation n'est pas fonction du titre alcalimétrique complet (TAC) de l'eau brute et ce au moins pour des valeurs allant jusqu'à 20°F.
- La teneur en silice de 20 mg/l, peut réduire la capacité de fixation de 10 %.

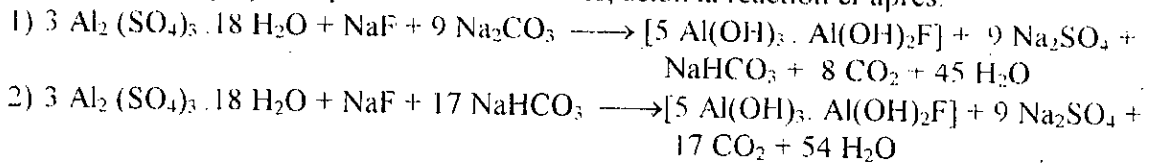
Les doses de sulfate d'alumine nécessaires pour l'obtention d'un résiduel en fluorures de 1 mg/l à pH =6.7 à différentes concentrations initiales en fluorures dans l'eau brute [25] sont données au tableau II.1.

Tableau II.1: Les doses de sulfates d'alumine en fonction de la concentration initiale en fluorure[25].

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

En Inde, le sulfate d'aluminium est très utilisé, la méthode est appelée: la technique de défluoruration de Nalgonda [9,11]. Elle implique l'addition d'un sel d'aluminium, de la chaux et d'une poudre décolorante dans une eau fluorurée. La technique comporte un mélange rapide suivi d'une floculation, d'une sédimentation et enfin d'une filtration. Le sel d'aluminium additionné peut être le sulfate, le chlorure d'aluminium ou la combinaison des deux.

Le mécanisme issu de la technique de Nalgonda est réduit à la précipitation des hydroxyaluminopolymériques avec les fluorures, selon la réaction ci-après:



L'alcalinité naturelle ou l'addition du carbonate de sodium ou du bicarbonate de sodium, assure une meilleure hydrolyse des sels d'aluminium. La technique de Nalgonda est efficace lorsque l'eau traitée présente une concentration en fluorures au dessus de 20 mg/l, des matières dissoutes au dessus de 20 mg/l, et une dureté au dessus de 250 mg CaCO_3/l [29].

II.2- Elimination des fluorures par échange d'ions

Les échangeurs d'ions les plus couramment utilisés sont les phosphates tricalciques et les résines se trouvant à l'état naturel ou synthétique. Ils servent à traiter les eaux *faiblement* chargées en fluorure [24].

II.2.1- Les phosphates tricalciques

Il a été remarqué depuis longtemps, l'affinité du fluor pour les composés phosphatés [25,27]. En effet, il existe des teneurs notables en fluor dans les phosphates naturels comme les apatites, les hydroxyapatites ainsi que dans les os [6,25].

- L'utilisation de l'apatite de formule $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{CaCO}_3$ dans laquelle l'ion carbonate CO_3^{2-} sera substitué par deux ions fluorures, aboutira à la formule du fluoroapatite: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CaF}_2$ qui est un composé insoluble dans l'eau.
- L'utilisation de l'hydroxyapatite de formule $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans lequel l'ion hydroxyde OH^- sera substitué par un ion fluorure, aboutira aussi à la formule de fluoroapatite.

L'utilisation des os de bétail était l'une des premières méthodes suggérées pour l'élimination des fluorures des eaux de boisson. Un nombre important de chercheurs ont utilisé une procédure de préparation de ces os comme agents à éliminer les ions fluorures et conduisant à différentes capacités de défluoruration [11]: les os dégraissés, séchés et pulvérisés donnent une poudre de granulométrie entre 40-60 mailles. Cette poudre carbonisée à température 748.8 -948.8 °C donne une capacité d'élimination de 1000 à 1500 mg de fluorures par litre en moyenne.

La régénération s'effectue par une solution d'hydroxyde de sodium suivie d'une recalcination à environ 400 °C sous un approvisionnement d'air frais afin de restaurer la capacité d'adsorption initiale [11]. Les os carbonisés de granulométrie entre 28-48 mailles ont été utilisés avec succès dans des installations à l'échelle pilote [21]. Les os calcinés préparés par calcination des os de poisson présentant une surface spécifique de 85 m^2/g , une granulométrie de 0.549 mm et une densité 1.8 g par cm^3 . Ces derniers sont composés de phosphates de calcium (78%), carbonates de calcium (9%), carbone (11%) fer et aluminium (0.5 %); magnésium (0.2 %) azote

(1%) et des résidus insolubles dans l'acide (0.3%)[30]. L'étude en système batch a permis d'établir plusieurs relations empiriques [30], liant les facteurs tels que la dose de l'adsorbant, la concentration initiale du soluté, le temps de contact et le pH [30].

Les os calcinés ont aussi été utilisés et ce en tant que filtre. Ces filtres ont été mis en oeuvre en Thaïlande pour défluorurer les eaux de consommation à l'échelle familiale [24]. Un filtre est conçu à partir d'un tube en PVC (75 cm de longueur, 9 cm de diamètre) et constitué de bas en haut de trois éléments: une première couche de charbon actif (300 g), une seconde couche d'os calcinés (100g) et une troisième couche de cailloux (200 g). Les essais ont montré qu'avec un débit de 4 l/h, on peut amener 480 l d'eau d'une concentration de 5 mg/l à moins de 1 mg/l. L'inconvénient majeur de ce procédé est la préparation des os calcinés [24].

En ce qui concerne les phosphates tricalciques synthétiques, ils sont préparés à partir d'un mélange soigneusement contrôlé d'acide phosphorique et de chaux [22,25,27 et 31]. Ils peuvent être employés soit sous forme de poudre en décantation-filtration, soit sous forme granulaire en filtration [24,25].

Les essais de **Mazounie** [25] ont montré que l'utilisation du phosphate tricalcique en poudre nécessite de fortes doses (250 mg pour éliminer 1 mg de fluorures) et qu'il est préférable d'utiliser la forme granulaire.

Adler & coll. dès 1938 [32], ont mis en évidence une capacité de fixation moyenne du matériau régénéré s'établissant à environ de 1.8 Kg par tonne pour une capacité initiale du matériau neuf de l'ordre de 3.7 Kg/tonne, et d'un relarguage non négligeable de phosphates dans l'eau traitée dont la teneur moyenne peut atteindre 1.5 mg/l [25]. Une installation industrielle de ce procédé existe à Britton (Dakota, USA) [24].

II.2.2 Les résines échangeuses d'ions

L'excès des fluorures dans les eaux de boisson peut être éliminé par l'utilisation des résines échangeuses d'anions ou de cations ou la combinaison des deux.

Les résines échangeuses d'anions éliminent les fluorures soit par des cycles hydroxydes soit par des cycles chlorures [11,29]. Cependant la quantité de fluorures par comparaison à d'autres anions est très faible, la capacité effective de telles résines est faible [11,29].

Parmi, les résines anioniques, **Bhakuni** [33] a étudié et comparé les différentes résines suivant leurs capacités d'élimination des fluorures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Elimination du fluor sur résine échangeuses d'anions [18]

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

Toutes ces résines ont été testées sur une colonne en verre de 32 mm de diamètre avec un débit d'écoulement de 0.49 l/mn, et régénérées avec 0.16 Kg de NaCl /litre ou 0.12-0.16 Kg de NaOH par litre.

Les résines échangeuses de cations imprégnées dans une solution d'alun peuvent agir comme des agents défluorurants.

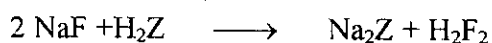
Parmi les résines cationiques, **Bhakuni** [33] a étudié et comparé plusieurs résines suivant leurs capacités d'élimination des fluorures. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Elimination du fluor sur résine échangeuses de cations [18]

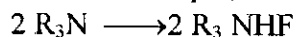
Résine	Capacité calculée mg F-/l	Test de fluor dans l'eau, mg/l
Carbion	320	4.3
Wasore sin-14	262	4.3
Résine polystyrène	420	4.3
Charbon carbonisé sulphonaté	370	4.3

Toutes ces résines ont été testées sur une colonne en verre de 33 mm de diamètre avec un débit de 270 ml/mn et régénérées avec une solution d'alun à 1 % [29].

Les échangeuses d'ions anionique et cationique peuvent être utilisées ensemble pour l'élimination des fluorures. **Benson & coll.** en 1940 [34], ont découvert deux étapes d'échanges. Au cours de la première étape, une résine cationique H_2Z élimine les ions sodium, selon la réaction:



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



Actuellement des recherches sont effectuées pour l'élaboration des résines sélectives de l'ion fluorures [25]. Parmi elles, on distingue:

- ◆ Les résines échangeuses chargées de métal (M= La, Ce, Zr et Al). Cependant celles-ci perdent leur activité après plusieurs utilisations [35].
- ◆ Les oxydes métalliques hydratées (M = Al, Fe, La, Ce et Zr) résistant aux attaques acides ou alcalins [35].

Toutes ces résines doivent être utilisées sous forme de grains sphériques poreux dans lesquels l'oxyde de Zr par exemple est incorporé.

II.3- ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION

II.3.1 Adsorption sur phosphates d'aluminium

Le phosphate d'aluminium [36] utilisé comme une phase stationnaire peut adsorber ou échanger de façon sélective les fluorures en réduisant leurs concentrations dans les eaux naturelles à un niveau acceptable.

L'élimination des fluorures par le phosphate d'aluminium est efficace car elle est indépendante de la concentration élevée des sels dissous. De même elle est valable dans un large domaine de pH et est moins sensible aux variations de températures, que d'autres méthodes.

Le phosphate d'aluminium est une poudre blanche, amorphe, à faible solubilité, très stable aux changements de pH et de température, et peut être obtenu par réaction des phosphates avec l'alun.

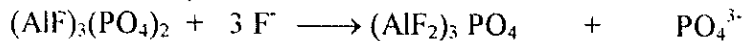
L'isotherme d'adsorption des phosphates d'aluminium [37] est décrite par l'isotherme de Freundlich. La capacité de défluoruration, lorsque la réaction d'échange se produit dans un mode monomoléculaire, est de 156 mg F⁻/g d'adsorbant[37].

C'est la théorie d'échange d'ions qui a permis d'expliquer le mécanisme de défluoruration[25].

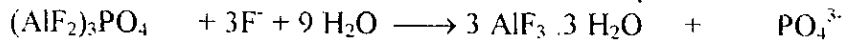
La première étape consiste à un échange d'ions sur la surface formant une couche monomoléculaire.



la seconde étape est la formation d'une seconde couche monomoléculaire.



La troisième étape consiste à la formation du composé AlF₃ en solution aqueuse.



La quatrième étape consiste à la formation d'un complexe soluble AlF₆³⁻



Seules les deux premières étapes permettent de réduire la concentration des fluorures [37].

La régénération est effectuée de préférence, par un acide, le lavage par une solution de 1 mole/l d'acide chlorhydrique élimine les composés (AlF)₃(PO₄)₂ et (AlF₂)₃ PO₄ adsorbés sur la surface[37].

II.3.2- Adsorption sur charbon actif

De nombreux matériaux (coques de fruit, noix de coco, enveloppe du riz; ...) utilisés pour la fabrication du charbon actif ont été testés pour l'élimination des fluorures des eaux potables. Il a été reporté selon **Mc Kee & Johnston** [38] une meilleure capacité d'élimination des fluorures par divers charbons actifs à pH 3 et au-dessus[20].

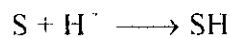
- **Hariharan** [39] a utilisé du charbon actif issu de l'enveloppe du riz après une opération de cuisson et en présence de la soude caustique sous pression. Ensuite ce charbon actif est imprégné dans l'alun par infiltration dans une solution alcaline.

- **Srinivason** [40] a préparé un charbon actif issu de l'enveloppe du riz par digestion dans 1 % de KOH suivi d'une infiltration durant une nuit dans 2 % d'une solution d'alun. Le matériel peut éliminer environ 320 mg F⁻/Kg (50 mg F⁻/l) et présente une efficacité maximale d'élimination à pH 7 [29]. La régénération est réalisée avec 2% de solution d'alun durant 12-14 heures [29]. Un pilote a été installé à Guntakal AndhraPradesh (Inde) pour traiter une eau contenant 2.8 mg/l [29].
- D'après **Mazounie** [25], l'adsorption sur charbon actif suivie d'une régénération à la soude et au gaz carbonique ne peut s'appliquer qu'à condition de travailler en milieu très acide (pH=3). La nécessité d'une recarbonation rend la méthode inapplicable [20,25].

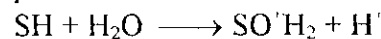
II.3.3- Adsorption sur la serpentinite

La serpentinite est une matière minérale qui élimine efficacement les ions fluorures des eaux potables de 10 mg/l à moins de 1 mg/l. Elle comporte une classe de minéraux telle que: Chrysolite, lizardite, antigorite[41]. La serpentinite destinée à la défluoruration doit subir un traitement chimique avant son utilisation. Ce traitement comporte [41]:

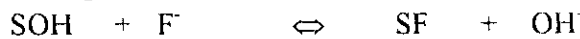
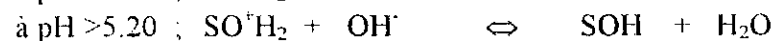
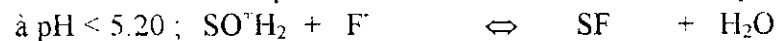
1) *Acidification et hydratation* : L'acidification produit de la serpentinite protonatée SH après lavage dans de l'eau distillée suivie d'une acidification à l'aide d'une solution chlorhydrique concentrée.



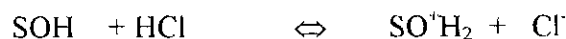
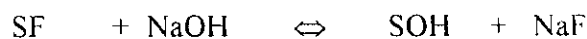
2) Le produit est séché et lavé dans de l'eau distillée et/ou une base diluée jusqu'à ce que le pH de la solution soit acide. Les groupes hydroxyles vont se localiser sur les sites de la serpentinite protonatée.



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



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



II.3.4- Adsorption sur l'argile

Divers types d'argiles ont été utilisés pour la défluoruration des eaux potables [42]. Des échantillons d'argile provenant de la région kaolinite à Pussellawa dans le Highlands de Sri Lanka, ont été testés dans un système d'adsorption en batch. La capacité maximale d'élimination se situe à pH 5.6 où un phénomène d'échange entre les ions OH⁻ du Kaolinite et les ions fluorures est établi de façon stoechiométrique. Ce résultat a été confirmé par **Vickman & Bray**[43].

Les isothermes d'adsorption sur l'argile obéissent aux types de Langmuir et Freundlich dans un domaine de concentrations allant de 5 à 25 ppm. La régénération est réalisée par une solution de soude caustique à 1 %. L'argile de Chine obtenue de Patharghatt , Bhagalpur (Inde)

est constituée principalement de 38.40 % d' Al_2O_3 et 46.22 % de SiO_2 , présente une surface spécifique de $13.50 \text{ m}^2/\text{g}$, de densité 2.69 g/cm^3 , élimine spécifiquement les fluorures des eaux potables. **Chaturvedi & coll.** [44] ont établi les résultats suivants:

Une capacité d'élimination hautement dépendante de la concentration initiale en fluorures.

La dynamique d'adsorption du système fluorure sur argile est caractérisée par une étape cinétique, comportant une adsorption sur les sites en surface et une diffusion interparticule à l'intérieur des pores de l'adsorbant[44].

- L'isotherme d'adsorption sur argile est de type *Langmuir*.
- Le calcul des différentes grandeurs thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) a permis de démontrer que le phénomène d'adsorption des fluorures sur argile est endothermique.

II.3.5- Adsorption sur la bauxite activée

La bauxite activée est constituée essentiellement par un mélange de composés Al-O-OH et FeO-OH . Le procédé de défluoruration par la bauxite est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais avec à une efficacité moindre. Cependant, il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau à traiter est situé entre 5.5 et 7.0 [45,46].

II.3.6- Adsorption sur alumine activée

Une étude détaillée de l'adsorption des fluorures sur alumine activée fait objet du Chapitre III

II.4- ELIMINATION DES FLUORURES PAR APPLICATION D'UN POTENTIEL ELECTRIQUE

II.4.1- Par électrolyse

La méthode de défluoruration par électrolyse a été mise au point par **Ming & coll.**[47]. Son principe est basé sur la précipitation des fluorures sous forme de complexes Na_3AlF_6 ou d'autres complexes contenant les ions AlF_6^{3-} [6,21].

Actuellement des travaux de recherche s'orientent vers l'utilisation d'un système d'électrolyse en continu sous forme d'électrodécanteur lamellaire à électrode bipolaire [6,48]. La défluoruration des eaux potables par électrocoagulation à anodes d'aluminium solubles lors de l'électrolyse de l'eau, consiste en l'apport des ions aluminium Al^{3+} en solution qui à des pH variant entre 5.5 et 7.0 forment de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui se polymérise en $\text{Al}_n(\text{OH})_{3n}$ [48]. On a, ainsi, d'une part la formation des complexes fluoro-aluminium insolubles au voisinage de l'anode et d'autre part celle des hydroxydes d'aluminium qui adsorbent les ions fluorures et les complexes fluoro-aluminium et qui par suite sédimentent. Ce phénomène qui en résulte est appelé: électrocoagulation.

Des essais d'électrocoagulation ont été effectués sur des eaux de forage de Ain Boukhial [48], en mode batch et en mode continu. L'étude en mode batch, a montré que l'utilisation des électrodes bipolaires à une faible densité de courant sont bénéfiques puisque on arrive à éliminer la quantité d'ions fluorures voulue avec une moindre consommation énergétique. L'étude en mode continu, a été abordée par le biais d'une relation obtenue lors de l'étude en mode batch, reliant l'intensité de courant et le débit d'alimentation. Les résultats obtenus sont satisfaisants puisque on arrive à atteindre une concentration en ions fluorures de 0.8 mg/l à la sortie de la cellule avec des rapports massiques Al/F meilleurs qu'en discontinu. Ils varient entre 14 et 16 [48].

II.4.2- Par électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé qui permet d'éliminer les sels dissous (les anions et les cations) et parmi eux les fluorures [6,24,25]. Cependant, des essais de défluoruration sur des eaux saumâtres montrent qu'il est beaucoup plus aisé de réduire les chlorures que les fluorures sur un pilote d'électrodialyse à membranes classiques[6,49].

II.5- ELIMINATION DES FLUORURES PAR UNE TECHNIQUE A MEMBRANE

II.5.1- L'osmose inverse

La défluoruration par osmose inverse permet de réduire les ions fluorures, en même temps, produit une minéralisation excessive des eaux saumâtres (salines). L'élimination des fluorures est fonction du pH de l'eau à traiter; le pourcentage de réduction augmente d'environ de 45 à 90 % lorsque le pH passe de 5.5 à 7 [25]. Ce procédé peut représenter une solution spécifique, néanmoins des traitements préliminaires visant à éliminer les ions calcium et sulfate afin d'éviter leur précipitation ainsi que le colmatage des membranes sont nécessaires.

Conclusion

Les meilleurs résultats acquis concernant la défluoruration des eaux potables sont ceux obtenus avec de l'alumine activée, que ce soit au niveau de l'efficacité ou bien au niveau du coût économique. Toutefois, le prix de revient demeure élevé. Nous rappelons que l'un des objectifs de ce travail sinon le principal est justement de réduire les coûts en améliorant les performances d'une colonne remplie d'alumine activée par l'adjonction d'un potentiel électrique.

Chapitre III

ELIMINATION DES FLUORURES PAR ADSORPTION SUR ALUMINE ACTIVEE

Plan

- III.1- Description physico-chimique de l'alumine activée.
- III.2- Travaux antérieurs de l'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.3- Interprétation du mécanisme d'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.4- Principaux résultats de l'adsorption des fluorures sur alumine activée.
- III.5- Procédures de régénération du lit d'adsorbant d'alumine activée.

III.1- DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ALUMINE ACTIVEE

L'alumine activée est considéré comme le meilleur adsorbant pour l'élimination des fluorures des eaux potables dans un procédé semi-continu car elle possède les qualités suivantes [18,53,54,55]:

- Une grande capacité d'adsorption ,
 - Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations,
 - Une sélectivité élevée,
 - Une grande résistance physique (chocs thermiques) et une grande inertie,
 - L'aptitude à être régénérée,
 - Un prix peu élevé.
- **Aspects physiques**
 Matériau léger, poreux, une surface concentrée en grande partie de sites actifs
 - ◆ Densité réelle : 3.0 g/cm³
 - ◆ Densité apparente : 0.72 - 0.82 g/cm³
 - ◆ Diamètre des pores entre 20 et 40 Å
 - ◆ Degré de vide externe : 40-50 %
 - ◆ Surface B.E.T : 200 -250 m²/g
 - ◆ Volume des pores 30-35 cm³/100 g
 - **Mode d'activation:** Calcination de l'alumine hydratée Al₂O₃.3 H₂O à une température inférieure à 500 °C, elle même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. [2]
 - **Classe:** Oxyde acide.
 - **Caractéristiques:** C'est un composé amphotère et possède une grande capacité de rétention d'humidité à des pH situés entre 6 et 7.
 - **Propriété:** déssiccateur commercial utilisé dans les procédés de séchage de gaz.
 - **Composition surfacique:** La surface de l'alumine activée est constituée principalement de sites actifs de type acides de Bronstéd. Ces sites sont représentés selon Hao[50] par des groupes hydroxydes positifs AlOH₂⁺, neutres AlOH, et négatifs AlO⁻.

$$=AlOH_2^+ \Leftrightarrow =AlOH + H^+ \quad pK_{a1} = 7.4$$

$$=AlOH \Leftrightarrow =AlO^- + H^+ \quad pK_{a2} = 10.0$$
 - **Force des groupes en surface:** Cette force est mesurée par les constantes d'acidités intrinsèques. Ces constantes sont intrinsèques sont définies P/R aux activités des constituants de la surface de l'AA.

$$K_{a_1}^{int} = \frac{[AlOH][H^+]}{[AlOH_2^+]}$$

$$K_{a_2}^{int} = \frac{[AlO^-]}{[AlOH]}$$
 - **Capacité d'acidité:** Elle est représentée par le nombre total de sites acides de Bronstéd et noté N_t:

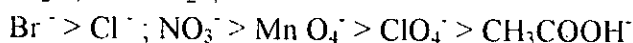
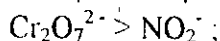
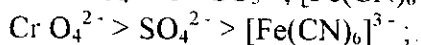
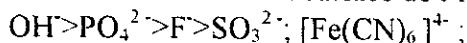
$$N_t = [=AlOH_2^+] + [=AlOH] + [=AlO^-]$$
 Pour des pH_{sol} < pH_{PCZ} ;
$$N_t = [=AlOH_2^+] + [=AlOH]$$
 Pour des pH_{sol} > pH_{PCZ} ;
$$N_t = [=AlOH] + [=AlO^-]$$
 Avec pH_{PCZ} est le pH de la solution au point de charge zéro.
 - **Composition Chimique:** L'alumine activée est composée chimiquement de composés suivants:

* L'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ avec $n < 0.5$. Elle représente 75 à 95 % de la composition de l'AA.

* La Bohémite $Al_2O_3 \cdot 1 H_2O$. Elle représente 25 à 5 % de la composition de l'AA.

* Et des impuretés qui se trouvent à l'état de traces (oxydes de fer, de Titane, de Sodium et de Silice).

- **Activité chimique:** L'activité chimique de l'AA résulte des groupes OH en surface et formation des liaisons fortement tendues Al-O-Al.
- **Adsorption préférentielle des anions:** selon Clifford & coll. [51], l'adsorption préférentielle des anions sur la surface de l'AA est représentée par l'ordre suivante:



III.2- TRAVAUX ANTERIEURS DE L'ADSORPTION DES FLUORURES SUR ALUMINE ACTIVEE

Au début des années 1930, **Boruff** [16] puis **Fink & Lindsay** [52] ont été les premiers à étudier les propriétés défluorantes de l'alumine activée. **Boruff** [16] a étudié l'élimination des fluorures sur alumine activée par deux techniques. Un contacteur de filtre de diamètre 35 mm, réduit la concentration des fluorures de 5 ppm à moins de 2 ppm. En batch, l'eau contenant 5 ppm de fluorures est traitée avec de la poudre fraîche d'alumine activée de 1.5 et 50 ppm. La concentration en ions fluorures est réduite à 4.2 et 2.0 ppm respectivement.

En ce qui concerne la régénération du lit saturé, elle est réalisée avec une solution de NaOH à 2 % suivie d'une neutralisation à l'acide chlorhydrique dilué.

- **Fink & Lindsay** [52], ont indiqué une capacité d'élimination de 1.24 mg F/ gramme d'AA. Depuis, l'adsorption sur alumine activée a été fortement recommandée par rapport aux autres adsorbants et aux autres procédés de défluoruration quand il s'agit d'éliminer spécifiquement l'ion fluorure et de produire une eau très faiblement fluorurée (inférieure à 0.1 mg/l).

Cependant, différentes capacités de défluoruration ont été trouvées par plusieurs auteurs dont **Salvinelli & Black** [53], **Zabbon & Jewitt** [18], **Rubel & Woolsey** [54], **Wu & Anan Nitya** [55], **Bulusu** [56] etc... Cette variation est apparemment causée par trois facteurs [57]:

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

Les travaux majeurs de la défluoruration des eaux potables par adsorption sur alumine activée sont cités ci-dessous sur les tableaux récapitulatifs III.2.1 et III.2.2.

- **Churchil** [58] a utilisé l'alumine activée obtenue par chauffage à température de 400-500 °C en présence des ions métalliques alcalins. Le pH optimum varie entre 5 et 6.5 et la régénération peut être effectuée par lavage par un acide ou un alcalin ou ensemble.
- **Goetz** [59], **Urbain & coll** [60] et **Salvinelli & coll** [53] ont utilisé l'alun filtré pour régénérer le lit d'alumine activée. Ils ont constaté que la capacité d'élimination des fluorures est approximativement de 5.5 g F/litre d'alumine activée [53] et que la régénération du lit d'AA saturé nécessite une quantité de 0.2 Kg d'alun par litre d'alumine.

Tableau III.2.1: Les Principaux travaux sur l'adsorption des fluorures sur Alumine Activée

Paramètres d'études	Résultats	Auteurs
Granulométrie	Relation linéaire existante entre la capacité de fixation des fluorures et la taille de l'alumine. Des résultats satisfaisants sont obtenus avec une alumine activée de taille effective de 0,27mm. La défluoruration des eaux est favorable à faible taille.	Mazouni & Barbier [57] Mazounie & Barbier [57] Bishop & Sansoucy [66] Shoeman & Mc Leod [64] Bulusu [11]
pH	pH optimum 5,5. La zone optimale du pH est entre 6 et 8.	Mazounie & Barbier [57] Bishop & Sansoucy [66] Wu & coll. [55] Savinelli & Black [53] Shoeman & Mc Leod [64] Bishop & Sansoucy [66] Shoeman & Mc Leod [64]
Concentration initiale en fluorures, mg/l	La capacité de fixation augmente lorsque la concentration initiale augmente. Les domaines de variation linéaire sont : • 2,5 et 80mg/l • 2,5 et 15mg/l Pour des teneurs comprises entre 2 et 20 mg/l, la fuite en fluorure reste inférieure à 0,4mg/l	Won-Wook & Kenneth [67] Bishop & Sansoucy [66] Shoeman & Mc Leod [64] Mazounie & Barbier [57] Sibony [62]
Capacité d'adsorption en mg de fluorures / m ³ d'alumine activée.	Pour une eau pauvre en ions bicarbonates, la capacité utile du matériau filtrant est de 3 à 4g/l d'alumine pour une eau fluorurée de 4mg/l. Pour une eau riche en ions bicarbonates, la capacité utile chute à 1mg/l d'alumine. Les capacités d'adsorption moyennes après une régénération du lit à la soude caustique sont de l'ordre de:	Sibony [62]

Tableau III.2.1 (suite) : Les principaux travaux sur l'adsorption des fluorures sur Alumine Activée.

Paramètres d'études	Résultats	Auteurs
Capacité d'adsorption en mg de fluorures / m ³ d'alumine activée .	<ul style="list-style-type: none"> • 1.53 mg F/g d'alumine pour une régénération à 1 % de NaOH et une neutralisation à l'acide sulfurique 0.05N. • 1.50 mg F/g d'alumine pour une régénération à 5 % de NaOH et une neutralisation à l'acide chlorhydrique 0.5 %. • 1.24 mg F/g d'alumine pour une régénération à 2 % de NaOH et une neutralisation à l'acide chlorhydrique dilué . • 2mg F/l d'alumine après régénération à l'alun avec une quantité de 0.2 Kg d'alun /litre d'alumine. • 2 mg F /g d'alumine pour une teneur initiale de 6 mg/l et pour une alumine activée de mailles 14-28. 	<p>Maier [17]</p> <p>Swope & Hess [61]</p> <p>Fink & Lindsay [52]</p> <p>Goetz [59] Urbain & coll. [60]</p> <p>Gunnar [65]</p>
Type d'isotherme d'adsorption des fluorures sur l'alumine activée	<p>Elle obéit à l'isotherme de B.E.T (alumine activée de granulométrie 88 à 105 µm).</p> <p>De type Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 673µmole F/g d'alumine.</p>	<p>Bulusu [56]</p> <p>Wu & coll. [55]</p>
Débit volumique en V/V/h	<p>Une bonne capacité d'adsorption entre 7 et 30 V/V/h</p> <p>Une bonne capacité d'adsorption entre 5 et 10 V/V/h , capacité constante entre 10 et 20 V/V/h.</p>	<p>Sibony [62]</p> <p>Mazounie & Barbier [57]</p>
Alcalinité , en mg CaCO ₃	<p>La capacité de fixation est réduite de 15% pour 60mg/l CaCO₃. Au delà de 360mg/l CaCO₃, il n'y a pas de réduction significative.</p>	<p>Shoeman & McLeod [64]</p>
La salinité, les sulfates, les chlorures et la silice dissoute	<p>il n'a pas d'effets sur l'efficacité d'élimination de l'alumine</p>	<p>Won-Wook & Kenneth [67]</p> <p>Shoeman & McLeod [64]</p>
Composition de l'eau après traitement	<p>les teneurs en: Al <0,2 µg/l; Pb<0,1µg/l, Cr<0,1µg/l, Ni<0,1µg/l</p>	<p>Gunnar [65]</p>

Tableau III.2.2: Les principaux travaux sur la régénération du lit d' Alumine Activée

Paramètres d'études	Résultats	Auteurs
Modes de régénération	1- Régénération au sulfate d'alumine.	Savinelli & Black [53]
	Régénération au sulfate d'alumine avec une capacité moyenne de 2,6 Kg/m ³ et une consommation en réactifs de 60 Kg/m ³ .	Mazounie & Barbier [57] Dernaucourt [2]
	2-Régénération à la soude caustique.	Savinelli & Black [53] Sibony [62]
	Régénération à la soude caustique avec une capacité moyenne de 3 Kg/m ³ et une consommation en réactifs NaOH et H ₂ S O ₄ 25/30 Kg/m ³ respectivement.	Mazounie & Barbier [57] Belle et Jersalé [63] Mazounie & Mouchet [25]
	Régénération à la soude caustique avec une capacité d'adsorption de 100 à 500 mg F ⁻ /m ³ d'alumine ; une teneur initiale allant de 2.3 à 3.7 mg/l et un pH de traitement de 6.	Belle et Jersalé [63]
	Régénération à la soude caustique avec une capacité d'adsorption de 0.5 Kg/m ³ .	Sibony [62]
3- Régénération à l'aluminate de soude.	Mazounie & Barbier [57]	
	Régénération à l'aluminate de soude avec une capacité moyenne de 2,4 Kg/m ³ et une consommation en réactifs de 108 Kg/m ³	

- **Swope & Hess** [61] ont employé l'alumine préparée selon la méthode suivie par **Churchill** [58] pour l'élimination des fluorures des eaux potables. Ces auteurs suggèrent la régénération du produit avec 5 % de NaOH suivi d'une neutralisation avec 0.5 % d'une solution d'acide chlorhydrique. La capacité d'échange de l'alumine ainsi préparée est de 1.50 mg F⁻/g d'alumine activée .
- **Maier** [27] a choisi la première méthode proposée par **Boruff** [16] dans laquelle l'eau est traitée en passant à travers un lit d'adsorbant. Plusieurs adsorbants ont été testés; l'oxyde d'aluminium déshydratée, alumine calcinée (alumine activée) et l'alumine partiellement hydratée.

La régénération de l'alumine activée après épuisement est réalisée avec 1% d'une solution de NaOH suivi d'un lavage avec de l'eau . Une solution diluée d'acide sulfurique

(0.05 N) permet de neutraliser les alcalins restants. La capacité d'élimination est de 1.53 mg F /g d'alumine activée.

- **Savinelli & Black** [53], ont relevé une capacité d'élimination de 7800 g F /m³ d'alumine activée, celle-ci est obtenue à pH de traitement de 5.6. Ils ont suggéré l'utilisation du sulfate d'aluminium pour la régénération du lit d'alumine activée épuisé.
- **Wu & coll.** [55] en étudiant la cinétique de la défluoruration par l'alumine activée, ont démontré que l'isotherme d'adsorption décrivant le système Fluorure/AA est de type Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale des fluorures de 673 µmoles de F/g d'alumine activée, le pH optimal est de 5.5 avec une diminution de la vitesse d'adsorption lorsque le rapport fluorure sur alumine augmente.
- La filtration des eaux fluorurées selon **Sibony** [62] sur des billes d'alumine activée, a donné des meilleurs résultats techniquement et économiquement. Pour des teneurs initiales comprises entre 2 et 20 mg/l, la fuite ionique reste inférieure à 0.4 mg/l avec des vitesses de percolation allant jusqu'à 30 V/V/h, soit un temps de contact de 2 mn. Pour une eau pauvre en ions bicarbonates, la capacité utile du matériau filtrant est de 3 à 4 g/l d'alumine activée pour une eau fluorurée de 4 mg/l. Alors que pour une eau bicarbonatée, celle ci chute à 1 g/l d'alumine activée.
- **Bulusu** [56] en étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption des ions fluorures, dans un réacteur en batch, a conduit aux résultats suivants et ce pour une alumine activée sous forme de poudre et de granulométrie de 105 à 88 µm.
La vitesse d'adsorption augmente avec la diminution du pH. le phénomène d'adsorption des ions fluorures est régie par l'étape la plus lente à savoir la diffusion du soluté à l'intérieur des pores de l'alumine activée. Ceci explique les temps assez lents lors de l'obtention de l'équilibre.
Lors de cette étude, il a été obtenu que l'isotherme d'adsorption n'obéit pas de façon efficace aux isothermes de Langmuir et Freundlich mais plutôt à l'isotherme de BET.
- **Belle & Jersalé** [63] ont étudié l'élimination des fluorures par filtration sur colonne d'alumine activée. L'alumine activée utilisée, se présente sous forme de billes de 1.5 à 2.5 mm de diamètre.
L'objectif recherché (teneur en fluorures en sortie de colonne inférieure à 0.7 mg/l) a été atteint pour différents temps de contact allant de 4 à 20 mn dans une colonne de diamètre intérieur de 25 mm. L'optimum se situe à un temps de contact de 18 mn.
- **Schoeman & McLeod** [64], ont étudié plusieurs paramètres pouvant influencer la capacité d'élimination des fluorures sur alumine activée. Les résultats obtenus sont les suivants :
 - ♦ La vitesse d'adsorption des fluorures sur des particules d'alumine activée à faibles tailles (0.5 à 1.0 mm) est plus significative résultant de la superficie spécifique élevée attribuée à des petites particules.
 - ♦ La quantité de fluorures adsorbée sur alumine activée augmente linéairement dans un domaine de concentrations initiales allant de 2.5 à 80 mg/l.

- ◆ L'efficacité d'élimination des fluorures de l'AA est réduite de 95 % en présence d'une concentration de CaCO_3 de 60 mg/l à 35 % pour une concentration de CaCO_3 de 360 mg/l. Au delà d'une concentration de CaCO_3 de 360 mg/l, il n'apparaît pas de réduction significative de l'efficacité.
 - ◆ L'efficacité de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée est aussi affectée par l'augmentation de l'alcalinité bicarbonatée à pH 7.
 - ◆ Les bicarbonates rentrent en compétition avec les fluorures sur les sites, ils peuvent être détruits lorsque le pH de traitement est de 5.
 - ◆ L'efficacité d'élimination ne varie pas lorsque le pH est situé entre 4 et 7 et ce pour une concentration en silice de 5 à 80 mg/l.
 - ◆ L'adsorption des silicates sur alumine activée est faible seulement pour des temps de contact faibles.
- Selon **Gunnar** [65], la capacité d'échange de l'alumine activée à l'équilibre est d'environ 2 mg F/ g d'adsorbant pour une quantité de fluorures de 6 mg/l et pour une alumine activée commerciale (taille 14 - 28 mailles) en provenance de Suède.
L'analyse de l'eau potable après traitement présente une teneur d'aluminium inférieure à 0.2 mg/l et de très faibles quantités de métaux lourds ; Pb < 0.1 µg/l, Cr < 1 µg/l, Ni < 0.1 µg/l et Cd < 0.06 µg/l.
 - **Ginocchio** [66] a proposé un filtre d'alumine activée pour éliminer les fluorures des eaux potables. La capacité d'adsorption est très dépendante du pH, et l'optimum est obtenu à 6.
 - **Bishop & Sancoucy** [67] ont étudié l'élimination des fluorures sur alumine activée par deux techniques. L'élimination des fluorures dans un réacteur en batch, a conduit aux résultats suivants:
 - ◆ La capacité d'élimination augmente avec la diminution de la taille des particules. L'augmentation de l'aire surfacique par unité de volume de petites particules suppose que l'élimination des fluorures sur alumine activée est *un phénomène de surface*.
 - ◆ Les capacités élevées d'élimination étaient obtenues à des valeurs de pH au dessous de pH 6, mais celles-ci restent raisonnables à des pH plus élevés et situés entre 6 et 8.
 - ◆ Une relation linéaire est établie entre la capacité d'élimination et la concentration initiale des fluorures.
- La seconde technique consiste à l'élimination des ions fluorures sur une colonne fluidisée à écoulement continu. Celle-ci offre une bonne capacité de défluoruration mais seulement pour des particules de granulométrie allant de 35 à 50 mailles.
- Selon **Won Wook & Kenneth** [67], l'augmentation de la capacité totale de l'adsorbant lorsque la concentration initiale augmente est due à l'augmentation de la diffusivité et à l'activité des ions fluorures résultant de leur adsorption non seulement sur les sites externes mais aussi sur les sites de la surface interne des pores. La salinité, les sulfates et la silice dissoute n'ont pas d'effets pour l'efficacité d'élimination de l'alumine activée.
 - **Mazounie & Barbier** [57] ont utilisé l'alumine activée comme adsorbant pour éliminer spécifiquement les ions fluorures. Leurs résultats montrent une rétention plus grande des fluorures à pH acide, l'optimum se situant à pH= 5.5. La préconsommation systématique

d'une acidification à pH optimum pour tout traitement de défluoruration sur alumine activée demande, d'une part, plus de 120 g d'H₂SO₄ par m³ d'eau. Ils ont conseillé de travailler à pH 5.5 que sur des eaux peu tamponnées (TAC initial faible). D'autre part, l'acidification nécessite un réactif alcalin dans l'eau traitée pour rétablir les conditions d'équilibre calco-carboniques.

III.3- INTERPRETATION DU MECANISME D'ADSORPTION DES FLUORURES SUR ALUMINE ACTIVEE

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer le mécanisme d'élimination des fluorures sur alumine activée ; dont nous donnerons ci-dessous:

- Selon **Huang** [50], l'adsorption des fluorures sur alumine activée dépend de sa densité de charge.

La densité de charge d'un solide est définie P/R à son pH au point de charge rétro et noté pH_{PCZ}.

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

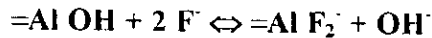
1^{ère} étape: $=Al OH + F^- \leftrightarrow =AlF + OH^-$; (pH de la solution > 7).

Il y a relâchement des ions OH⁻ et fixation des ions F⁻.

2^{ème} étape: $=AlOH_2^+ + F^- \leftrightarrow =AlF + H_2O$; (pH de la solution < 6).

Il n'y a pas de relâchement d'ions.

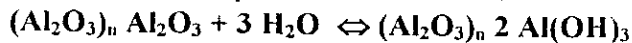
* Si la charge de la surface est positive et de densité élevée (pH_{sol.} < pH_{PCZ}), il y a formation de complexes polynucléaires résultant une réaction d'adsorption à couches multiples.



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

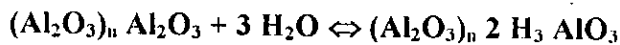
En conclusion, le pH_{PCZ} (pH de la solution au point de charge zéro) caractéristique de l'alumine activée est un paramètre important.

- Selon **Wu & Yean** [68], l'oxyde d'aluminium est le composé principal de l'alumine activée. Ce composé à caractère amphotère une fois mélangé à une solution acide, une réaction de surface se produit:



Le composé hydroxyde d'aluminium formé augmente le pH de la solution.

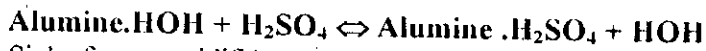
Dans le cas où le composé est mélangé à une solution basique, une autre réaction de surface se produit:



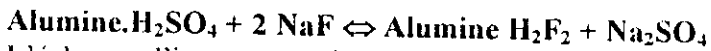
Le complexe d'aluminium formé abaisse le pH de la solution.

- **Shoeman** [69] propose un mécanisme d'élimination des fluorures en accordant l'analogie de **Clifford & coll.** [51] à des étapes suivantes:

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



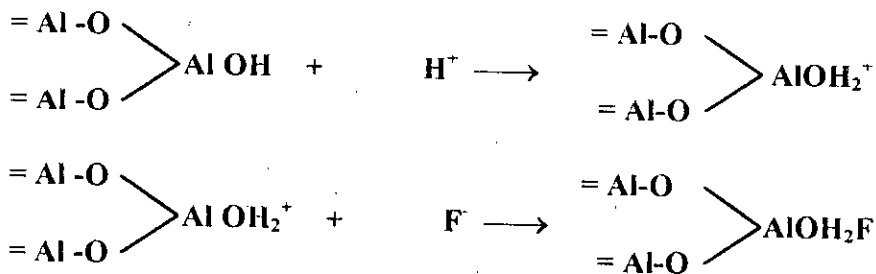
Si la forme acidifiée est portée en contact avec les ions fluorures, ils déplacent les ions sulfates:



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

- D'après **Sibony** [62], l'alumine est classée parmi les oxydes acides. Son activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la déshydratation, de cations Al^{3+} en position tétraédrique et des hydroxydes OH^- résiduels.

Traitée par une solution acide, l'alumine fixe un ion H^+ . Le groupement ainsi formé conserve une charge résiduelle positive capable de fixer un anion :



- **Won-Wook & Kenneth** [67] affirment que non seulement, les ions fluorures ont une grande affinité pour les ions métalliques mais que ces ions ne sont adsorbés que si la surface de l'adsorbant est chargée très positivement, d'où, la conclusion que le pH_{PCZ} est un paramètre très important pour l'explication du mécanisme d'adsorption. Pour l'alumine activée, la capacité d'élimination des ions fluorures diminue quand le pH de l'eau à traitée est soit inférieur à 4.5 ou soit supérieur à 8.5.

En conséquence pour une eau fluorurée de $\text{pH} < 4.5$, il se forme des complexes d'aluminium chargés positivement tels que AlF^{2+} et AlF_2^+ . Ces complexes présents sur la surface de l'alumine activée, vont créer une répulsion avec les sites positifs et d'où provoquent une diminution de la capacité d'élimination.

Tandis qu'à $\text{pH} > 8.5$, les ions OH^- vont interférer avec les fluorures sur les sites, et il en résulte que la surface se charge négativement. La répulsion entre les anions provoquent ainsi la diminution de la capacité de défluoruration.

III.4- Principaux résultats de l'adsorption des fluorures sur alumine activée à l'échelle pilote.

Les résultats d'essai en laboratoire montrent que l'adsorption sur alumine activée se prête bien à l'élimination des fluorures. Ces résultats ne peuvent être extrapolés directement à l'échelle industrielle. Il est donc indispensable qu'ils soient contrôlés et affinés en station pilote face à des situations variables et sans aucune limitation des quantités d'eau disponibles. Des installations pilotes ont été conçues en fonction des résultats obtenus en laboratoire et de manière à permettre l'examen de l'influence de certains paramètres.

L'expérimentation sur pilote de **Belle & Jersalé** [63], est réalisée sur deux colonnes placées en parallèles et alimentées d'une eau brute issue du forage profond du Nord Médoc en France de pH 7.7. Leur expérimentation a duré 4 mois, durant lesquels plus de 30 cycles ont été effectués sur chaque colonne.

L'obtention d'une eau dont la teneur en fluorures est inférieure ou égale à 0.7 mg/l pendant une durée de cycle supérieure à 20 heures a été atteinte et ce pour des teneurs en fluorures de l'eau à traiter allant de 2.3 à 3.7 mg/l.

La capacité de fixation de l'alumine activée s'est établie à des valeurs comprises entre 100 et 500 mgF⁻ / litre d'alumine activée et à un pH de 6.0 correspondant à la diminution des espèces bicarbonatées. L'expérimentation pilote a exigé les quantités de réactifs suivants:

- L'acide sulfurique à mettre en oeuvre pour atteindre le pH optimum est de 200 mg H₂SO₄ par litre d'eau à traiter.
- Les taux de produits régénérants et neutralisants nécessaires pour rétablir ensuite l'équilibre calco-carbonique, sont:
pour une régénération à la soude, les quantités sont optimisées à :
 - Soude 1 % : 0.75 Volume d'alumine activée (le pH varie de 7 à 7.6)
 - Rinçage à l'eau brute : 2.7 Volume d'alumine activée
 - Neutralisation par H₂SO₄ à 0.05 N: 5 Volumes d'alumine activée (le pH varie entre 5 et 7.6)
 - Rinçage à l'eau brute: 2.7 Volume d'alumine activée.

Selon **Mazounie & Mouchet** [25], les résultats obtenus sur des eaux artificiellement chargées en fluorures à l'échelle laboratoire ont été vérifiées sur des eaux de forage naturellement fluorurées dans le département de la Meuse (en France) en station pilote.

L'eau brute est une eau fortement minéralisée, principalement, sous forme de bicarbonates, chlorures et sulfates de Na, la teneur en fluorures est de l'ordre de 11,5 mg/l et un pH de 7.8.

Sur alumine activée neuve, une capacité de fixation de l'ordre de 5 Kg/m³ est obtenue à débit volumique de 7 V/V/h, elle diminue pour atteindre une valeur constante au voisinage de 2.8 Kg/m³ pour un débit volumique compris entre 10 et 20 V/V/h

Afin de procéder à l'expérimentation en seule journée diurne et de permettre la réalisation d'un cycle complet, les conditions opératoires suivantes ont été retenues:

- Hauteur de couche : 1.50 m
- Vitesse de filtration 20 m/h
- Débit volumique : 13.3 V/V/h
- Les résultats obtenus sont :
 - Une durée des cycles : 20-40 heures
 - Une production d'eau filtrée par cycle 400-480 m³/m² de surface du lit d'AA.
 - Des fuites, en fluorure 0.1 -0.2 mg/l, en Al < 0.1 mg/l et en Fe < 0.03 mg/l.

La consommation de réactifs à l'échelle pilote est très voisine de celle trouvée en laboratoire sur des eaux synthétiques.

L'installation à l'échelle pilote de **Shoeman & Botha** [69] a permis de réduire la concentration en fluorures de 8 mg/l à moins de 1 mg/l avec une production d'eaux potables approximativement de 400 Volume de Lit (BV).

Chaque cycle dure 72 heures (3 jours) i.e. 67 heures pour l'épuisement et 5 heures approximativement pour la régénération. Ce procédé permet de produire une quantité d'eau de 3626 m³ par semaine et une capacité d'échange de fluorures de 3.2 g de F/l d'AA.

Selon **Rubel & Woosley** [54], leur recherche s'est basée sur l'élimination des fluorures des eaux potables par adsorption sur alumine activée à l'échelle pilote. Plusieurs installations réparties en Arizona et en Californie utilisent l'alumine activée granulaire (taille 28 à 48 mailles). Les résultats de leurs essais ont conduit à une efficacité d'élimination maximale avec un pH de traitement de l'eau de 5.5 après ajustement à l'acide sulfurique et un temps de séjour au minimum de 5 mn. La régénération du lit est réalisée avec 1 % d'une solution de NaOH à vitesse de 1.7 mm/s. La consommation en produits chimiques dans chaque cycle de régénération nécessite 27 à 50 % de NaOH pour 1 m³ de volume d'eau traitée.

Dernancourt [2] a choisi l'échelle pilote de l'alumine activée de granulométrie comprise entre 0.3 à 1 mm, car cette fraction constitue un meilleur compromis entre la capacité de fixation et la perte de charge admissible.

Les résultats obtenus avec l'alumine activée broyées se sont révélés identiques à ceux avec l'alumine activée sous forme de billes

III.5- Procédures de régénération des lits d'adsorbants d'alumine activée

La littérature relate quatre modes de régénération [24,57,62] qui consiste à utiliser l'un des produits suivants: le sulfate d'alumine, l'aluminate, la soude caustique et l'acide sulfurique.

- La régénération au sulfate d'alumine a été décrite en 1958 par **Savinelli** [53], leur procédure rejoint celle de **Mazounie** [25]: Passage à co-courant d'une solution de sulfate d'alumine à 5 % et à un débit volumique de 15 V/V/h ce qui s'est traduit à 23 g de sulfate d'alumine consommé par gramme de fluor fixé. A la fin de la régénération, il est effectué le rinçage du lit à l'eau brute, à co-courant et à un débit volumique de 15 V/V/h.
- La régénération à l'aluminate de sodium [24,57,62] s'effectue dans les conditions suivantes: Le passage à contre courant d'une solution d'aluminate de sodium à 2 %, sur la base de consommation de 45 g de NaAlO₂ de fluor fixé, et enfin rinçage à l'eau brute à contre courant.
- La régénération à la soude peut être accomplie, selon **Belle & Jersalé** [63] dans les conditions suivantes:
- Extraction des fluorures à un volume de NaOH à 1 % égal à 1.8 fois le volume de la colonne.

Rinçage final à contre-courant avec de l'eau à traiter. L'ensemble de régénération entraîne une consommation d'eau à traiter d'environ 8 fois le volume du lit, ce qui représente une perte d'eau estimée à environ 12 %.

La régénération à la soude [63] a été utilisée dans presque toutes les opérations de défluoruration à échelle pilote afin de restaurer la capacité initialé du lit d'alumine activée. Les conditions optimales de régénération à la soude caustique obtenues par Belle & Jersalé [63] sont répertoriées dans le tableau III.5.1.

De nos jours, nous avons constaté que plusieurs travaux se basent sur ces conditions.

Tableau III.5.1 : Régénération à la soude (Capacité de fixation 3 Kg/m³ d'alumine activée)

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

* Contre-courant de l'épuisement.

Ces conditions conduisent à des consommations de soude caustique NaOH et d'acide sulfurique H₂SO₄ respectivement de 8.3 et 10 g par gramme de fluor fixé [25]. En conclusion, la soude caustique et l'acide sulfurique tout deux jouent un rôle très important dans la régénération d'un lit d'alumine activée.

Chapitre IV

GENERALITES SUR L'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE

Plan

IV.1- Introduction.

IV.2- Les phénomènes de transfert.

IV.3- Les équilibres d'adsorption.

IV.4- Les processus élémentaires d'adsorption.

IV.5- Les phénomènes liés à l'écoulement des fluides.

IV.6- La théorie d'adsorption dynamique en lit fixe.

IV.1- INTRODUCTION

Parmi les différents procédés de traitement, l'adsorption sur colonne s'avère le procédé le plus efficace et aussi le plus économique, à cause de son double rôle qui se résume d'une part dans l'adsorption des particules qui présentent une affinité à l'adsorbant et d'autre part, à un filtre, empêchant le passage des matières organiques et de nombreux composés résistants aux procédés conventionnels de traitement.

Le lit fixe est le procédé de contact solide-fluide le plus utilisé en adsorption. L'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes, et ses particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne peut se trouver entre 60 μm et 5 mm suivant les opérations.

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale du Génie Chimique, qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface, les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé **adsorbant** et la substance qui s'adsorbe est l'**adsorbat** ou plus couramment **soluté**[70,71,72].

En adsorption, la phase de l'adsorbat peut exister sous trois formes. Si elle est gazeuse, l'adsorption est en **phase gazeuse**, si elle est liquide et sous forme moléculaire, l'adsorption est en **phase liquide**, et si la phase de l'adsorbat est liquide et sous forme ionique, l'adsorption est appelée plus souvent : **échange d'ions**.

L'**échange d'ions** est un processus à base d'adsorption lors duquel les ions associés avec l'adsorbant solide sont échangés **réversiblement et stoechiométriquement** contre des ions présents en solution aqueuse[73].

Il existe deux catégories d'échangeurs d'ions. Les échangeurs d'anions et les échangeurs de cations. Les échangeurs d'anions qui possèdent des groupements de formule générale ROH sont capables d'échanger de **manière réversible** un anion quelconque Cl^- , SO_4^- , ... contre l'anion OH^- lié au groupement actif ou contre tout autre anion préalablement fixé sur ce groupement.

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par la nature de liaisons [70]:

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption appelée aussi adsorption active.

L'adsorption physique est un phénomène **réversible** qui résulte des forces **intermoléculaires** d'attraction entre les molécules solides et celle de la substance adsorbée. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide, mais elle reste à la surface. Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices[71,72].

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat[70]. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Ce procédé est un phénomène **irréversible**.

La régénération ou stripping de l'adsorbant est très importante dans l'industrie chimique. Puisque l'adsorption est exothermique, le stripping est endothermique. Elle peut être accomplie de différentes manières.

IV.2- LES PHENOMENES DE TRANSFERT

Nous nous intéresserons à l'étude de l'adsorption dynamique en lit fixe appliquée à un mélange binaire constitué par un fluide adsorbable dilué dans un fluide porteur non adsorbable [74]. Au cours de la traversée de la colonne adsorbante par le mélange, le soluté subissant l'adsorption est progressivement éliminé du courant de fluide et accumulé en phase solide. Pour comprendre le procédé de transfert de matière, considérons le lit d'adsorbant au bout d'un certain temps de fonctionnement, comme le décrit la figure IV.2.1.

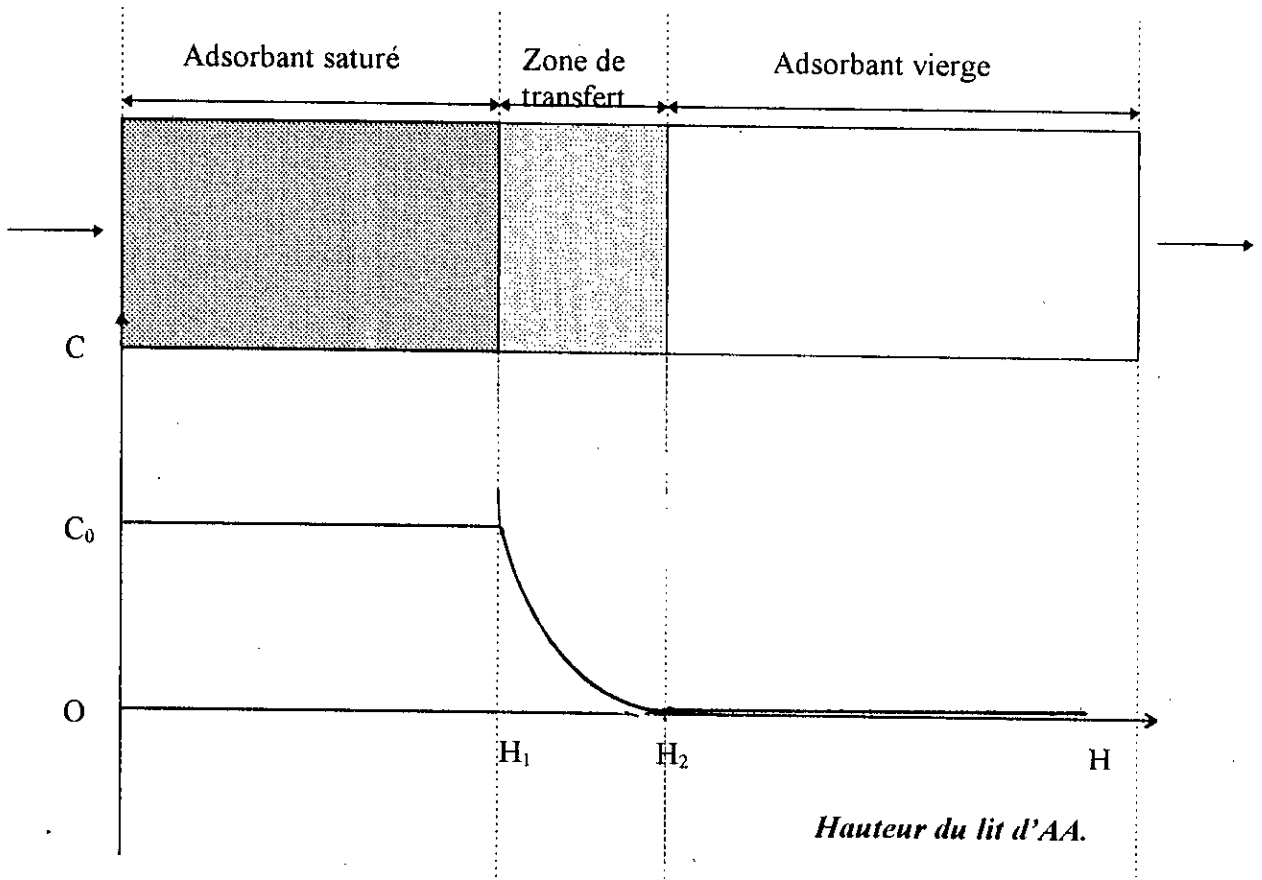


Figure IV.2.1 : Fonctionnement d'un lit d'adsorbant.

On peut distinguer trois zones dans le lit:

- Une zone d'adsorbant saturée par l'adsorbat dans laquelle la concentration " C " d'adsorbat en phase solide a atteint la valeur " C_0^* " d'équilibre avec la concentration C_0 du courant fluide d'alimentation. Cette zone se caractérise par une première couche saturée à l'équilibre (H_1)

- Une zone, appelée zone d'adsorption, où de transfert ou a lieu le transfert de matière et dans laquelle l'adsorbant est en cours de saturation ($0 < C < C^*$), le transfert cessant lorsque C vaut C_0^* .
 - Une zone d'adsorption « vierge » qui n'a pas encore été atteinte par l'adsorbat.
- Une zone d'adsorption avance ainsi progressivement dans la colonne jusqu'à saturation complète de l'adsorbant. Le déplacement de la zone d'adsorption notée H_z conformément au sens de l'écoulement, produit trois formes :

1^{ère} forme : déplacement parallèle où la hauteur d'adsorption H_z est constante.

$$\frac{dH_a}{d\tau} = 0$$

Cette forme est pratiquement la plus souvent rencontrée

2^{ème} forme : Elargissement de la zone d'adsorption.

$$\frac{dH_a}{d\tau} \geq 0$$

3^{ème} forme : Contraction du front d'adsorption.

$$\frac{dH_a}{d\tau} \leq 0$$

Dans les études classiques, on caractérise le phénomène de transfert de matière en adsorption dynamique par une courbe appelée courbe de perçage ou de rupture. Elle donne l'évolution au cours du temps, de la concentration de l'adsorbat en phase fluide à la sortie de la colonne. La courbe est décrite sur la figure IV.2.2. La caractéristique fondamentale qui distingue toutes les courbes est le temps de percée au bout duquel une concentration notable en soluté est obtenue.

Le diagramme de la courbe de percée peut être aussi représenté par la concentration de sortie en fonction du volume écoulé. La connaissance de ce diagramme est indispensable pour le calcul d'un " adsorbeur ". Généralement, les courbes de rupture ont une forme en S, comme le montre la figure IV.2.2.

- La forme des fronts de concentration pour un couple adsorbat-adsorbant donné dépend :
- Du type de l'équilibre d'adsorption.
 - Des processus physiques de transfert et de leurs caractéristiques.
 - Des phénomènes liés à l'écoulement du mélange fluide.

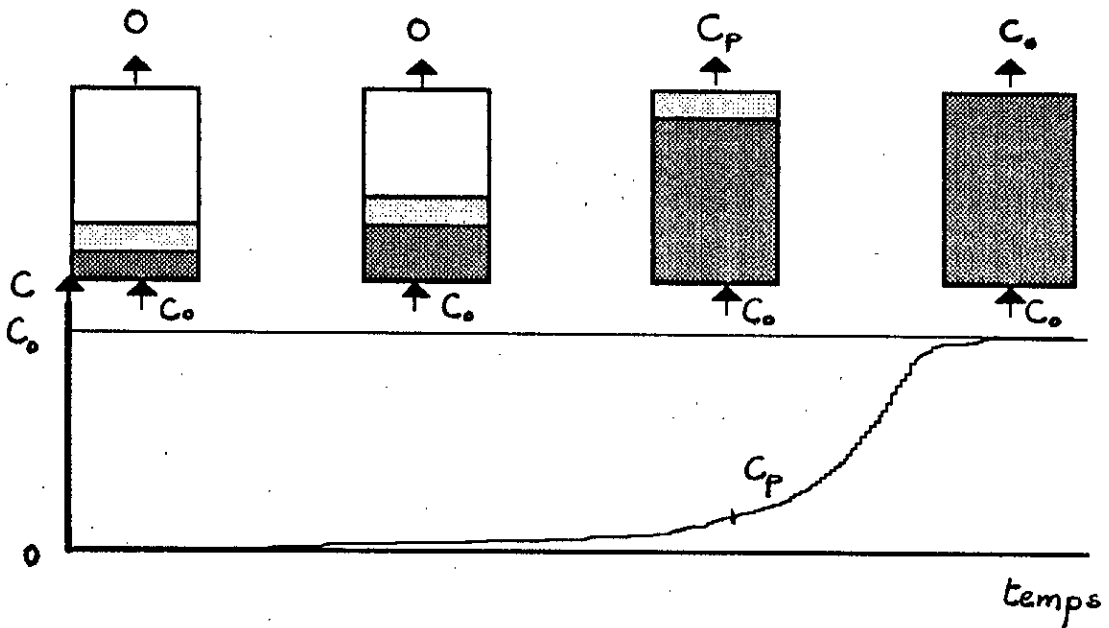


Figure IV.2.2 : Courbe de percée donnant l'évolution de la concentration à la sortie de la colonne en fonction du temps.

VI.3- LES EQUILIBRES D'ADSORPTION

Dés 1943, **De Vault** [75] mettait en évidence la relation existant entre la forme des courbes de perçage et celle de l'isotherme d'adsorption caractérisant le couple adsorbant-adsorbé correspondant. Simplifiant la classification de **Brunauer** [76], il proposait trois types d'équilibres. Les différentes courbes sont représentés sur la figure IV.3.1.a et IV.3.b.

- Equilibre favorable.
- Equilibre linéaire.
- Equilibre défavorable

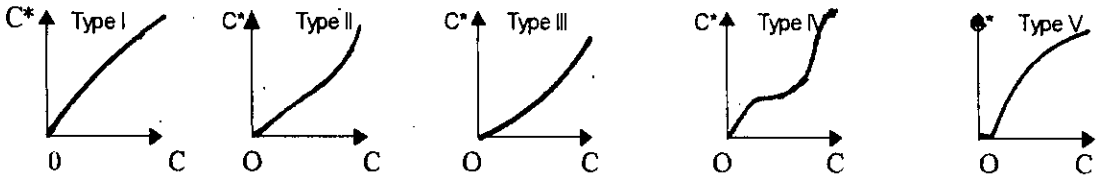


Figure IV.3.1.a : Classification de Brunauer [76].

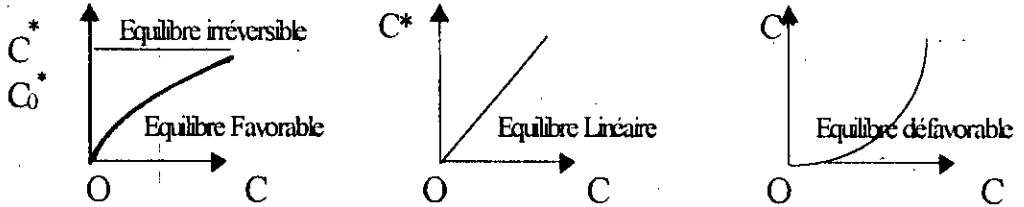


Figure IV.3.1.b : Classification de De Vault [7]

Dans les opérations d'adsorption dynamique ayant pour objet la séparation des constituants d'un mélange fluide, leur efficacité est d'autant plus grande que l'équilibre d'adsorption est plus favorable.

IV.4- LES PROCESSUS ELEMENTAIRES D'ADSORPTION

Le transfert de matière en adsorption dynamique comprend trois étapes [74]. Ces étapes sont décrites sur la figure IV.4.1.

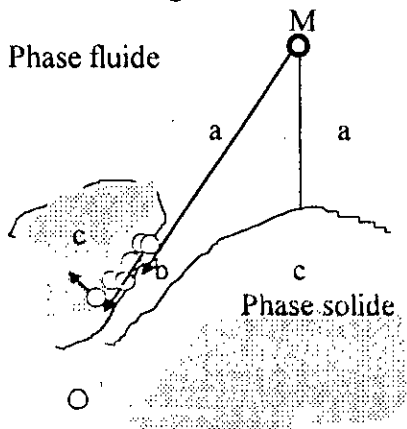


Figure IV.4.1 : Les processus élémentaires d'adsorption[74]

a) La diffusion externe en phase fluide: une molécule M d'adsorbat passe de la phase fluide au voisinage immédiat de la surface solide ou à l'entrée d'un macropore. Le transfert de

matière s'effectue par convection selon le schéma classique de diffusion à travers un film fluide entourant la particule solide.

- b) La diffusion en phase fluide contenue dans les macropores de l'adsorbant.
- c) La diffusion interne en phase solide de l'adsorbant.

IV.5- LES PHENOMENES LIES A L'ECOULEMENT DES FLUIDES

L'écoulement du fluide à travers le lit provoque un mélangeage dans les directions axiale et radiale dû à la turbulence de l'écoulement et à la diffusion moléculaire liée au gradient de concentration dans la colonne.

Ces phénomènes ont été longtemps négligés dans l'étude de l'adsorption dynamique. Les auteurs admettaient l'hypothèse d'un écoulement piston dans le lit fixe adsorbant; la vitesse et les propriétés des fluides sont uniformes dans toute section droite et les phénomènes de diffusion propres à la traversée du lit sont négligeables.

IV.6- LA THEORIE D'ADSORPTION DYNAMIQUE EN LIT FIXE

La méthode simple et efficace qui permet de trouver rapidement des corrélations pour les systèmes d'adsorption dynamiques en lit fixe a été élaboré par **Michaels** [77] pour des lits de résines échangeuses d'ions puis appliquée aux lits d'adsorbants par **Luckhis** [78].

Cette méthode appelée méthode de la zone de transfert de matière est basée sur différentes relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe obtenues à partir de la courbe de perçage. Ces relations sont rassemblées dans le tableau IV.6.1.

Tableau IV.6.1: Les relations décrivant le comportement d'une adsorption dynamique en lit fixe.

Relations	Notations	Définitions	Calculs mathématiques
La capacité fractionnaire d'un lit	F	Mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant	$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (C_o - C) dV}{C_o (V_s - V_p)}$
La hauteur de la zone de transfert de matière	H_z	Mesure la vitesse d'élimination du soluté par le lit	$H_z = \frac{V_s - V_p}{V_p + (F(V_s - V_p))}$
La vitesse de déplacement de la zone de transfert de matière	U_z	Mesure la vitesse de saturation du lit	$U_z = \frac{H}{V_p + F(V_s - V_p)}$
Volume au temps de percée	V_p	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de percée	$V_p = D \cdot t_p$
Volume au temps de saturation	V_s	Mesure la quantité d'eau traitée jusqu'au temps de saturation	$V_s = D \cdot t_s$
Capacité d'élimination au temps de percée	X_p	Mesure la quantité de soluté adsorbée, jusqu'au temps de percée en mg par unité de masse d'adsorbant	$X_p = \frac{\int_0^{V_p} (C_o - C) dV}{m}$
Capacité d'élimination au temps de saturation	a_s	Mesure la quantité de soluté adsorbée jusqu'au temps de saturation en mg par unité de masse d'adsorbant	$a_s = \frac{\int_0^{V_s} (C_o - C) dV}{m}$

Avec :

t_p : Temps de percée correspondant à la concentration de percée de 1mg/l en fluorures .

t_s : Temps de saturation correspondant à la concentration de saturation de 8mg/l en fluorures .

D: Débit d'écoulement .

m: Masse de l'adsorbant .

Chapitre V

L'ELECTROSORPTION

Plan

- V.1- Revue bibliographique.
- V.2- La variation de la capacité d'adsorption avec le potentiel électrique.
- V.3- Electrorégénération.
- V.4- Les applications des cellules d'electrosorption comme méthode de séparation.
- V.5- Autres applications d'électrosorption.
- V.6- Stockage d'énergie électrique par électrosorption.

V.1- INTRODUCTION

La notion d'électrosorption est employée pour décrire les phénomènes électriques et d'adsorption intervenant à une interface liquide solide électrisée. Deux applications de même phénomène sont illustrées; le stockage d'énergie électrique et la séparation moléculaire[79].

Le stockage d'énergie est amélioré en opérant en milieu organique, permettant d'atteindre des potentiels de plusieurs volts. Pour l'aspect séparation moléculaire, il a été montré que la modulation du potentiel électrique d'un lit de charbon permet de modifier la concentration d'une molécule percolant à travers le lit[79].

V.2- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Au voisinage d'une interface électrode-électrolyte, l'anisotropie des forces électriques induit une orientation des molécules de solvant (dipôles) ainsi qu'une adsorption d'ions. La zone de variation de potentiel, appelée double couche électrochimique, présente du fait de sa faible épaisseur (10 Å), un champ électrique considérable [79]. L'adsorption des ions est source d'une capacité de double couche qui permet d'envisager le stockage d'énergie électrique et la séparation par électrosorption d'ions ou de molécules[79].

L'électrosorption est un phénomène de surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la quantité de produits adsorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant ou bien c'est une adsorption en présence d'un voltage. Les études d'électrosorption permettent de contrôler le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat, ainsi que d'élucider les phénomènes d'adsorption classiques ou conventionnels [80]. Même en adsorption classique, un gradient de potentiel souvent existe à travers l'interface adsorbant /adsorbat [80]; cependant le potentiel est généralement inconnu et est souvent contrôlé assez au hasard par des constituants variés d'un système (exemple par des espèces actives faradiquement en solution ou par l'action des groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant).

L'adsorption en fonction du potentiel a été étudiée pour des adsorbants organiques en écoulement à travers des électrodes en fibres de charbon. Les adsorbats testés comprennent les composés aromatiques à faibles poids moléculaires, les acides aminés, les peptides et les protéines. Selon **Woodard & coll.**[80] l'électrosorption est promise surtout pour des applications pratiques telles que :

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

Selon **Woodard & coll.**[80]; les facteurs qui influent sur l'électroadsorption comprennent : la distribution des pores , la fonctionnalisation de la surface de l'adsorbant, l'aire de la surface de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de l'adsorbant, les dimensions moléculaires, la concentration, la solubilité et l'ionisation de l'adsorbant et le potentiel à l'interface adsorbant/adsorbat.

L'électrosorption est un procédé de séparation efficace et cyclique car ensemble l'adsorption et la régénération peuvent être accomplies par contrôle judicieux du potentiel électrique.

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

Les isothermes d'équilibre des cellules d'électrosorption sont de type de Freundlich modifié avec une constante d'équilibre dépendante du potentiel et ce pour le système phénol sur charbon actif [81]. Elles peuvent être de type Langmuir modifié avec une constante d'équilibre dépendante du potentiel et ce pour le système β -naphtol sur graphite selon **Einsinger & Alkire** [82]. Une isotherme d'électrosorption est mesurée comme pour une isotherme ordinaire mais avec une polarisation d'un lit fixe créée par application d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Un potentiostat est utilisé pour maintenir une polarisation désirée.

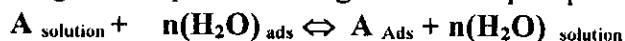
V.3- LA VARIATION DE LA CAPACITE D'ADSORPTION AVEC LE POTENTIEL ELECTRIQUE

Des explications ont été proposées pour comprendre la relation entre le potentiel électrique et l'adsorption des espèces neutres par **Frumkin** [83], **Butler** [84] et **Bockris & coll.** [85].

La variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique existe aussi bien pour des molécules chargées que pour des molécules non chargées [80]. Les variations induites du potentiel d'adsorption des composés organiques non polaires et non chargés (exemple; les composés aliphatiques) sont causées par la compétition entre les molécules d'eau et les molécules organiques sur les sites d'adsorption selon la théorie de **Bockris & coll.** [85]. Pour ces composés, les courbes de capacité d'adsorption en fonction du potentiel sont des courbes évasées avec des pics proches du potentiel zéro [i.e.; E_{PCZ}].

Au potentiel proche du potentiel de charge zéro E_{PCZ} , l'électrode (adsorbant) porte aucune charge nette, l'interaction avec l'eau est minimale et l'adsorption des composés organiques non polaires est forte[80].

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



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

En ce qui concerne les voltages positifs et négatifs à partir du potentiel de charge zéro E_{PCZ} , les capacités d'adsorption diminuent en fonction du potentiel [80]. Aux voltages positifs de E_{PCZ} , la molécule d'eau est attirée vers l'électrode avec l'orientation de l'atome d'oxygène

vers la surface, tandis qu'à des voltages négatifs de E_{PCZ} , les molécules forment une chiquenaude et les atomes d'hydrogène sont dirigés vers la surface[80].

Selon **Frumkin** [83], l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique résulte de la variation de la constante diélectrique et de l'orientation des molécules d'adsorbant.

Pour des composés chargés +1 et +2, l'effet de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique est dû à l'interaction électrostatique entre l'adsorbant et les composés ioniques[80].

V.4- ELECTROREGENERATION

L'adsorption de solution sur des solides est largement utilisée comme un procédé de séparation et habituellement de façon cyclique dans laquelle la phase d'adsorption est suivie par le renouvellement de l'adsorbant. Typiquement, et dépendant de l'échelle de l'opération, le renouvellement implique soit une installation d'un adsorbant frais ou la régénération d'un adsorbant saturé par lavage avec un solvant ou chauffage.

Un lit uniformément saturé peut être régénéré électrochimiquement par application d'un potentiel électrique. Un lit de charbon régénéré montre un temps de percée plus long que celui du lit régénéré sans applications d'une polarisation.

Une cellule d'électrorégénération peut être utilisée pour des études d'équilibre et d'écoulement dynamique. Dans une opération effectuée en mode dynamique, une fois que la courbe de percée du soluté est enregistrée, la colonne est remise pour opérer en mode d'équilibre avec une recirculation d'un solvant pur.

V.5- LES APPLICATIONS DES CELLULES D'ELECTROSORPTION COMME METHODE DE SEPARATION.

L'adsorption des composés organiques sur le mercure Hg a été observée pour la première fois dans la publication de **Gouy** en 1906 [86]. Par suite de très nombreuses études ont été poursuivies mais elles ont concerné quasiment des matériaux de très faibles surfaces spécifiques notamment le mercure et les métaux solides [87], l'objectif, était une meilleure connaissance de l'interface électrisée, et non une séparation. Ce n'est que récemment que les auteurs **Mc Guire & coll.** [81] et **Eisinger & Alkire** [82] ont proposé l'utilisation des matériaux carbonés en vue de faire de l'électrosorption une méthode de séparation. Nous présentons dans ce qui suit, les résultats de ces recherches.

♦ L'étude d'électrosorption du système o-nitrophénol sur charbon actif en grains CECA GAC 1240 (2.3 cm de long; 1.5 g) étudié par **Horbez & coll.** [79] a conduit aux résultats suivants:

Les mesures d'isopotentiels d'adsorption en système fermé ont été réalisées à pH 5.5 (pH naturel de la solution) et à pH 3.5 (par ajout de HCl). A pH 5.5, ils constatent un écart peu significatif et très faible entre les isopotentiels à + 405 mV et + 536 mV/potentiel de l'électrode au Calomel Saturé. A pH 3.5, l'adsorption semble également augmenter lorsque le potentiel diminue mais l'effet n'est pas mis en évidence.

- **Mc Guire & coll.** [81], ont utilisé une cellule pour les mesures d'isotherme, constituée d'un tube en verre de 9 mm de diamètre. La cellule est remplie par de charbon issu des noix de coco de tailles variant de 50 à 200 mailles et de provenance de Barney Cheny (Columbie, Ohio) Type UU. L'électrode en platine est utilisée comme la contre électrode (CE) et est séparée du charbon électrode de travail (ET) par une membrane en Nafion. Le lit est rempli à une hauteur de 1.3 cm et contient 0.5 g de charbon. Le contact électrique est produit sur le charbon par un fil en platine lequel couvre tout l'intérieur du mur de la cellule. Une électrode de référence au calomel saturée est utilisée. Les isothermes d'équilibre pour l'adsorption du phénol sur le charbon actif pour différentes valeurs de potentiels et de pH ont conduit **Mc Guire & coll.**[81] aux déductions suivantes:

L'application d'un potentiel sur le charbon actif influence la capacité d'adsorption du phénol. La polarisation cathodique diminue la quantité adsorbée tandis que la polarisation anodique apparemment augmente la quantité adsorbée.

Comme le point de charge zéro du charbon actif ne peut être calculé expérimentalement, la théorie de compétition entre l'eau et l'adsorbat selon **Bockris & coll.**[85] ne peut être utilisée pour interpréter le mécanisme d'électrosorption du système. En ce qui concerne, la régénération du lit, ces chercheurs ont noté qu'un lit de charbon actif saturé est régénéré par lavage avec un solvant et par application d'une polarisation négative.

- ♦ **Eisinger & Alkire** [82] ont publié des séries d'articles décrivant les caractéristiques d'équilibre et dynamique d'une cellule d'électrosorption du β -naphthol sur graphite. Les capacités d'adsorption en fonction du potentiel électrique pour l'adsorption du β -naphthol en solution aqueuse de sulfate de potassium (K_2SO_4) tamponnée (pH 6.6) sur un lit rempli de graphite en poudre ont été déterminées dans une cellule d'électrosorption [79,82]. La capacité maximale ne se situe pas au potentiel de charge zéro comme c'est le cas des autres alcools, mais l'adsorption du β -naphthol diminue à des potentiels très négatifs. Ainsi, ils suggèrent que l'influence du potentiel observée est due à une attraction électrostatique entre le β -naphthol de densité de charge négative et le graphite de densité de charge positive.
- ♦ **Khabalov & coll.** [88] ont étudié l'électrosorption de n-hexanol, cyclo-hexanol et nitrobenzène dans des solutions aqueuses de sulfate de potassium (K_2SO_4) sur le graphite. Il a été observé, que pour chaque adsorbat, l'adsorption maximum est obtenue au potentiel proche du potentiel de charge zéro, E_{PCZ} . Aux potentiels positif et négatif du potentiel de charge zéro, ils proposent que les molécules organiques adsorbées étaient déplacées suite à une adsorption préférentielle d'autres espèces polaires présentes dans la solution.
- ♦ Les propriétés d'électrosorption des ions p-Norborn-2-yl phénols en solutions alcalines sur le mercure ont été découvertes par les mesures polarographiques selon **Phillip & Dittrich** [89]. Deux régions d'électrosorption étaient trouvées:
 - A des concentrations faibles en surfactant, l'adsorption sur des électrodes chargées à potentiels $-0.6 \leq E \leq -0.2$ V est prédominante.
 - A des concentrations élevées en surfactant, l'adsorption sur des électrodes chargées à des potentiels $-1.0 \leq E \leq -0.6$ V est plus prononcée.

L'explication apportée à la dépendance du potentiel électrique sur l'adsorption est la réorientation ou la concentration des molécules selon le phénomène d'agrégation sur la double couche électrique ou dans la solution.

- ◆ **Hills [90]** a étudié l'adsorption de la pyridine sur un lit rempli de graphite en solution aqueuse et diluée. Selon ce chercheur, il a conclu que la désorption peut être effectuée à des extrêmes de la polarisation négative et positive.
- ◆ **Strohl & Dunlop [91]** ont étudié les caractéristiques de l'électrosorption dynamique des solutions de quinones. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption d'un mélange de quinones sur un lit de particules de graphites en solution de KCl à 0.01 M et dans un mélange de rapport d'acétonitrile et eau pouvait être fortement augmentée par application d'un voltage (autour de 1.0 V / Ag/AgCl /Cl⁻). Toutes les quinones sont adsorbées. Les quinones spécifiques pouvaient être ensuite séparées du mélange de quinones par application d'une polarisation. Pour cela, le lit est porté à un potentiel tel que tous les quinones sont fortement adsorbées, ensuite en portant le lit à différentes valeurs de potentiels négatifs, chaque quinone est désorbée. Ainsi, la séparation est effectuée.
- ◆ L'une des plus difficiles et coûteuses méthodes de séparations rencontrées dans l'industrie chimique est l'élimination des molécules organiques des solutions contenant du sel. D'après **Eisinger & Keller [92]** l'électrosorption du système éthylène diamine (EDA) dans une eau saumâtre à pH alcalin (pH 10.5) sur charbon actif dépend de deux facteurs. Le premier facteur est l'électrolyse de l'eau et le second est l'oxydation ou la réduction de l'éthylène diamine. Ainsi, le domaine de l'électrosorption se situe entre 0 et -1.0 V/ potentiel de l'électrode au Calomel Saturée. L'étude de l'isotherme d'adsorption du système, montre qu'à potentiels de -1.0 V/ potentiel de l'électrode au Calomel Saturée, la quantité de l'EDA adsorbée est plus importante qu'à potentiel 0.0 V/ potentiel de l'électrode au Calomel Saturée où la quantité de l'EDA adsorbée est faible. L'interprétation de l'existence de l'effet du potentiel sur l'adsorption de l'EDA, donnée par **Eisinger & Alkire [82]**, est que la surface du charbon actif chargée négativement attirera sous l'effet du potentiel les atomes d'azotes chargés positivement.
- ◆ Des études diverses de l'électrosorption des molécules biologiques sur des électrodes en charbon ont été reportées. **Lee & Kirwan [93]** ont découvert l'électrosorption des protéines sur un lit de carbone poreux. Dans l'intervalle de -0.15 à +0.3 V/potentiel de l'électrode au Calomel Saturée; l'adsorption de la bovine pancréatique ribonucléase était totalement irréversible.

Sous des conditions similaires, l'enzyme glucoamylase montre une adsorption réversible (et possibilité de multicouche). Alors qu'à pH élevé (i.e. 7.4 ou 9.0), l'enzyme est adsorbé irréversiblement suite à la dénaturation de la protéine ou probablement à la diffusion lente dans les pores.

- ◆ L'électrosorption a été montrée très utile pour l'élimination des bactéries des solutions aqueuses. **Oren & coll. [94]** ont trouvé qu'une réduction significative de la quantité de saline dans le Coli et dans les solutions tamponnées de phosphates peut être obtenue par filtration de la solution à travers une électrode en carbone poreuse chargée positivement. La désorption de la bactérie vivante est produite en inversant le potentiel de l'électrode.

- ♦ **Mayne & Shackleton** [95] ont étudié l'électrosorption d'un certain nombre de molécules biologiques en milieu aqueux sur le graphite. Ses sites actifs sont constitués d'arêtes de couches planes ou le pK des groupes fonctionnels est modifié par l'application d'un potentiel de contrôle de sorption de la manière analogue à celle d'une résine échangeuse d'ions. Les adsorbats utilisés sont: les acides aminés (tyrosine et tryptophan), la protéine (lysozyme), et une bactérie (*Serratia arrcescens*). Dans chaque cas, l'électrosorption est réversible. L'influence du potentiel sur les tendances d'adsorption et de désorption de ces molécules est contrôlé par la modification du pKa des groupes fonctionnels de surface plutôt que le pH du solvant d'elution:

V.5- AUTRES APPLICATIONS D'ELECTROSORPTION

Les études l'électrosorption sur des électrodes à lit de charbons n'ont pas été limitées seulement pour une cellule alimentée en continu en adsorbat. **Antrim & coll** [96] ont décrit une expérience effectuée dans une cellule à écoulement bouchons, appelée: l'électrochromatographie. Le temps de rétention dans une colonne chromatographique carbonneuse a été démontré variable quand le potentiel du lit varié. Lorsqu'un mélange constitué de toluène , phénol et pyridine était injecté dans la colonne en utilisant le perchlorate de sodium dans l'acétonitrile comme phase mobile, les temps de rétention de chaque soluté augmentaient quand le potentiel appliqué était positif.

V.6- STOCKAGE D'ENERGIE ELECTRIQUE PAR ELECTROSORPTION.

L'emploi d'électrodes en charbon actif, de surfaces spécifiques voisines de 1000 m²/g, permet d'obtenir des capacités très élevés, pouvant atteindre 300 Faraday/g d'électrode[79]. L'utilisation de stabilisateurs de tension à découpage devrait permettre de récupérer sous une tension constante la quasi totalité de l'énergie stockée dans un élément capacitif. Soit C la capacité massique de l'électrode , l'énergie massique stockée W s'écrit

$$W = \frac{1}{2} C (V/2)^2$$

où V est la tension de la cellule.

La tension de l'électrode (V/2) est limitée par le solvant et l'électrolyte utilisées.

En milieu aqueux, la tension est limité par l'électrolyse de l'eau et ne peut guère excéder 1 Volt. L'augmentation de la tension passe par l'utilisation de solvants organiques. Le domaine théoriquement utilisable en milieu organique (Type Li C10₄ - Acétonitrile) peut être supérieur à 5 Volt. L'énergie stockée dans ces conditions serait de plus de 250 Wh/kg de charbon[79].

Chapitre VI

PARTIE EXPERIMENTALE

Plan

- VI.1- Les cellules électrochimiques.
- VI.2- Les propriétés physico-chimiques de l'alumine activée.
- VI.3- Le montage expérimental.
- VI.4- La méthodologie de travail.
- VI.5- La méthode d'analyse des ions fluorures.

VI.1- LES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

L'électricité en tant que source d'énergie ou mode directe de traitement, se prête à des associations avec d'autres techniques nouvelles et a donné de bons résultats en laboratoire en particulier les techniques à membranes et échanges d'ions.

Notre travail consistera à la conception d'une nouvelle technique de couplage adsorption - potentiel électrique dont le but est le traitement des eaux potables fluorurées.

Le potentiel électrique peut avoir un effet électrocinétique en influant sur l'équilibre statique d'un solide chargé avec une solution; c'est le cas de l'électroosmose ou d'électrophorèse bien connues.

VI.1.1- LES SYSTEMES A DEUX ELECTRODES ET A TROIS ELECTRODES.

Le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé en appliquant une différence de potentiel entre cette électrode et une électrode de référence. La différence de potentiel mesurée comprend à la fois la tension d'électrolyse et la chute ohmique $R \cdot i$ dans la cellule, R étant la résistance équivalente dans la cellule. Ce dernier terme peut ne pas être négligeable, et l'on doit alors faire une correction de la chute ohmique différente pour chaque valeur de l'intensité. Pour palier cet inconvénient, il est préalable d'utiliser un montage à trois électrodes. L'électrolyse est effectuée entre l'électrode indicatrice et une électrode auxiliaire ou la contre-électrode; le potentiel de l'électrode indicatrice est imposé par rapport à une électrode de référence dans un circuit où il ne passe aucun courant. Entre les deux circuits, existe une faible chute ohmique qui peut être négligeable en plaçant l'électrode de référence aussi près que possible de l'électrode indicatrice.

L'électrode de travail étant traversée par le courant i au potentiel E imposé, la contre-électrode est portée automatiquement (par l'intermédiaire d'un potentiostat) à un potentiel tel que le courant I la traverse et il s'y déroule la réaction électrochimique.

VI.1.2- LE POTENTIEL D'UNE CELLULE

Dans une cellule électrochimique, deux profils de potentiel électrique au sein de l'électrolyte et aux voisinages des électrodes se présentent :

- Dans la situation d'équilibre (absence de courant $I = 0$), chacune des deux électrodes se trouve portée par rapport à la solution qui l'avoisine d'un potentiel E_{0a} ou E_{0c} (potentiels de l'anode et de la cathode) mesuré par rapport à une électrode de référence.

Au sein de la solution, le potentiel est constant. Cette situation est représentée sur la figure VI.1.2.1.

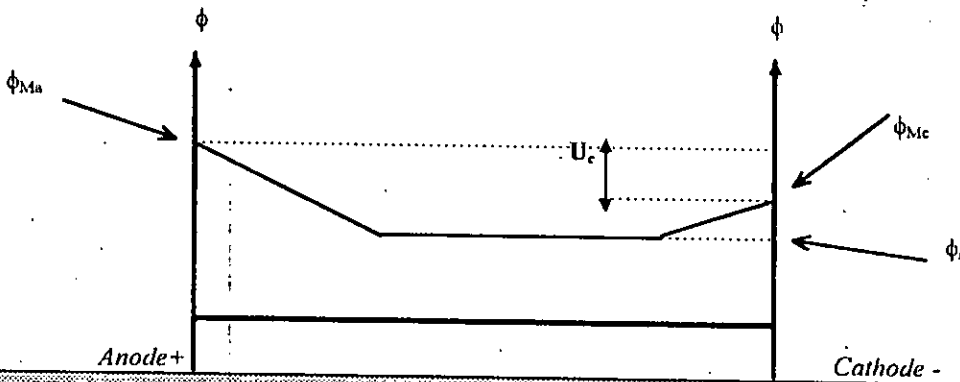


Figure VI.1.2.1. Evolution du potentiel électrique à l'intérieur d'une cellule à l'équilibre.

Le potentiel de la cellule s'écrit :

$$U_c = U_0 = U_{I=0} = E_{0a} - E_{0c}$$

↓

Potentiel de la cellule à l'équilibre.

↓

Potentiel de l'électrode anodique à l'équilibre.

↓

Potentiel de l'électrode cathodique à l'équilibre.

Dans ce cas, nous avons :

$$E_{0c} = \phi_{Mc} ;$$

$$E_{0a} = \phi_{Ma}$$

- Lorsqu'un courant i est imposé dans le circuit extérieur, les électrodes sont alors portées à des potentiels E_a et E_c qui se différencient des valeurs correspondantes E_{0a} et E_{0c} à l'équilibre, en raison des réactions qui se produisent au voisinage des électrodes se trouvant hors équilibre.

La circulation du courant ionique i à l'intérieur de l'électrolyte, modifie par ailleurs la répartition uniforme du potentiel électrique ϕ_s de la solution. Cette situation est représentée sur la figure VI.1.2.2.

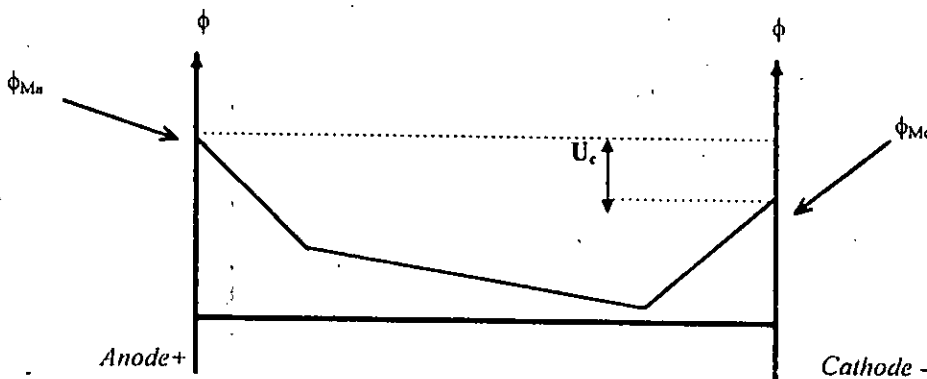


Figure VI.1.2.2. Evolution du potentiel électrique à l'intérieur d'une cellule lorsqu'un courant I est imposé par le circuit extérieur.

Le potentiel électrique de la cellule s'écrit :

$$U_c = U_0 + \Pi_a - \Pi_c + R_c I$$

↓	↓	↓	↓	↓
<i>Tension</i>	<i>Tension</i>	<i>Surtension</i>	<i>Surtension</i>	<i>Chute ohmique</i>
<i>de la cellule</i>	<i>réversible</i>	<i>anodique</i>	<i>cathodique</i>	<i>au sein de l'électrolyte</i>

VI.2- LES PROPRIETES PHYSICO-CIMIQUES DE L'ALUMINE ACTIVEE

a) Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée, il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de cet adsorbant, parmi elles, on note: l'humidité, la densité réelle, la densité apparente, le volume poreux total, la porosité, et l'indice d'acidité.

La méthode de détermination de chacun de ces paramètres, est donné dans la partie Annexe. L'alumine activée utilisée pour l'élimination des fluorures des eaux potables a été fournie avec des caractéristiques suivantes:

La provenance: Des laboratoires Merck - Clevenot en France.

De granulométrie : (63-200 μm); de qualité chromatographie.

De degré d'activité I correspondant à 0 % d'eau.

Point de fusion : 2050 ° C.

Insoluble dans l'eau et de masse molaire $M = 101.96 \text{ g/mol. en } \text{Al}_2 \text{O}_3$.

Valeur du pH d'une suspension aqueuse à 10 % : 4.0 ± 0.5 .

Sulfates : max. 0.1 %.

Chlorures : inférieures à 0.2 %.

Nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée sont regroupés dans le tableau VI.2.1.

Tableau VI.2.1: Les caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée.

Propriété	Valeur
Humidité , en %	0
Densité réelle , en g/cm ³	3.13
Densité apparente , en g/cm ³	1.05
V. P. T ⁽¹⁾ , en cm ³ /g	0.63
Porosité totale , en %	66
Porosité , en %	31
Surface spécifique , en m ² /g	250
Indice d'acidité : en mmol. Bu NH ₂ ⁽²⁾ / g d'alumine activée.	
- à l'état mouillée pendant 24 h	2.007
- à l'état sec après chauffage à 300 ° C	0.843
- à l'état humide	1.4

(1) V.P.T : Volume Poreux Total.

(2) BuNH₂ : Buthylamine

Les résultats des spectres obtenus par spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier ainsi que la diffusion des RX révèlent que l'alumine activée est bien un produit amorphe car les pics des spectres ne sont pas nets. L'explication que nous pouvons apporter à ces résultats, est que la structure cristalline de l'alumine activée a été détruite lors de son activation thermique et chimique dans le but d'augmenter sa réactivité d'où la surface spécifique [71-74]. L'alumine activée est préparée par calcination à une température inférieure à 500 °C de l'alumine hydratée Al₂O₃ .3H₂O, obtenue par attaque alcaline de la bauxite [2].

Sa composition chimique se résume à :

Al₂O₃ , nH₂O (n < 0.5) 75 - 95 % le constituant le plus actif.

Bohémite Al₂O₃ , 1H₂O 25 - 5 %

Impuretés à l'état de traces : oxydes de Fe , Ti , Na et Si.

L'alumine activée est un matériau léger, poreux, dont la surface est concentrée en grande partie de sites acides de Bronsted.

b) Détermination de la capacité d'adsorption des trois formes d'alumine activée

L'oxyde d'aluminium est présent sous trois formes à l'état activé:

- Oxyde d'aluminium activé **acide** dont le pH est de 4.3.
- Oxyde d'aluminium activé **basique** dont le pH est de 9.3.
- Oxyde d'aluminium activé **neutre** dont le pH est de 7.4.

Avant d'entamer notre travail, nous avons pensé utile d'étudier l'élimination des fluorures des eaux potables par les trois formes d'alumine activée afin de choisir la plus efficace.

Pour ce faire, nous avons effectué une expérience en mode batch permettant de déterminer la cinétique d'adsorption des fluorures sur les trois formes d'alumine activée.

Pour une quantité d'alumine activée de 2 g (acide, neutre, et basique); une concentration des ions fluorures de 10 mg/l; un pH initial de l'eau d'alimentation de 6.2; un volume d'eau de 500 ml à température ambiante de 20 °C; nous avons suivi la concentration des ions fluorures au cours du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.2.2.

Tableau VI.2.2 : Evolution du pH et de la concentration en ions F⁻ en fonction du temps et pour les trois formes d'alumine activée.

<i>Alumine acide</i>			<i>Alumine neutre</i>			<i>Alumine basique</i>		
t (mn)	pH	[F ⁻]mg/l	t (mn)	pH	[F ⁻]mg/l	t (mn)	pH	[F ⁻]mg/l
0	6.2	10	0	6.2	10	0	6.2	10
1	6.4	2.4	1	6.9	6	1	7.4	8
5	6.5	0.65	5	6.9	2.4	5	7.4	7
30	6.4	0.30	30	7	2.4	30	7.6	5.4
60	6.7	0.30	60	7	2.4	60	7.6	4.5
120	7.1	0.30	120	7	2.4	120	7.6	5

A partir des résultats expérimentaux, on peut déduire la capacité d'adsorption des ions fluorures sur les trois formes d'alumine activée. Les résultats sont donnés dans le tableau VI.2.3.

La quantité d'ions fluorures adsorbés par gramme d'alumine activée est calculée par la relation suivante:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m}$$

C₀: Concentration initiale en ions fluorures, mg/l.

C_f: Concentration en ions fluorures; à un instant t, mg/l.

V: Volume de la solution d'eau, l.

m: Masse de l'alumine activée, g.

Tableau VI.2.3 : Evolution de la capacité d'adsorption des ions fluorures en fonction du temps et pour les trois formes d'alumine activée.

<i>Alumine acide</i>		<i>Alumine neutre</i>		<i>Alumine basique</i>	
t (mn)	q _{ads.} (mgF ⁻ /gAA)	t (mn)	q _{ads.} (mgF ⁻ /gAA)	t (mn)	q _{ads.} (mgF ⁻ /gAA)
0	0	0	0	0	0
1	1.9	1	1	1	0.5
5	2.34	5	1.9	5	0.75
30	2.43	30	1.9	30	1.15
60	2.43	60	1.9	60	1.38
120	2.43	120	1.9	120	1.25

La quantité maximale d'ions fluorures adsorbés par gramme d'alumine activée acide est de l'ordre de 2.43 mg F⁻/gAA. Celle-ci est supérieure aux quantités d'ions fluorures pouvant être adsorbés sur les aluminés activés neutres et basiques.

On conclut que l'alumine activée acide est le meilleur adsorbant pour l'élimination des ions fluorures des eaux potables. Cet adsorbant sera utilisé pour toute la suite de notre travail.

c) Détermination de l'isotherme d'adsorption de l'alumine activée

Pour obtenir cet isotherme, on a travaillé dans les conditions suivantes:

- Température d'adsorption est égale à celle ambiante 20°C.
- Le volume de la solution d'eau à différentes quantités de l'alumine activée, V=1l.
- La concentration initiale en ions fluorures, $C_0 = 10$ mg/l.
- pH initial de l'eau 5.2.
- Les quantités d'alumine activée variables de 1 à 5 g.
- Le temps de contact est de 2 heures.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau VI.2.4.

Tableau VI.2.4 : Evolution de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée acide en fonction des différentes teneurs en AA.

Quantité d'alumine, g.	[F], mg/l	Quantité de F adsorbé, mg.	q_{ads} , mg F/gAA
0	10	0	0
1.750	3.6	6.4	3.66
2.800	1.23	8.77	3.13
3.600	0.8	9.2	2.56
4.600	0.7	9.3	2.02

Dans ce tableau VI.2.4, q_{ads} désigne la quantité d'ions fluorures adsorbés par unité de masse d'alumine activée. Elle s'écrit:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}$$

C_0 : Concentration initiale en ions fluorures, mg/l.

C: Concentration des ions fluorures à l'équilibre, mg/l.

V: Volume de la solution, l.

m: Masse d'alumine activée, g.

A partir des résultats du tableau VI.2.4, nous avons calculé $1/q_{ads}$ et $1/C$. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau VI.2.5.

Tableau VI.2.5 : Les résultats de calcul de $1/q_{ads}$ en fonction de $1/C$.

$1/q_{ads}$ (mg F ⁻ /gAA) ⁻¹	$1/C$ (mgF ⁻ /l) ⁻¹
-	0.10
0.273	0.28
0.319	0.81
0.391	1.25
0.495	1.43

L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée décrit une isotherme d'adsorption de Langmuir dont la forme s'écrit:

$$q_{\text{ads.}} = \frac{0.15 C}{1 + 0.25 C}$$

Nous concluons que l'adsorption des fluorures sur alumine activée obéit à l'isotherme de type I. Elle vérifie donc les hypothèses de la théorie de Langmuir. Parmi ces hypothèses, nous avons:

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- tous les sites sont identiques.
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire.
- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface de l'adsorbant.

VI.3- MONTAGE EXPERIMENTAL

Nos études ont été effectuées en laboratoire sur des eaux chargées artificiellement en fluor par ajout de fluorure de sodium (NaF) à des concentrations désirées.

Nous avons mis au point une cellule d'électrosorption du système NaF en solution aqueuse dans l'alumine activée. Elle est représentée sur la figure 1 en mode dynamique. La cellule est une colonne en acier inoxydable, de diamètre intérieur 1,5 cm et d'une hauteur de 20 cm remplie d'un lit d'adsorbant qui est de l'alumine activée.

L'alumine activée utilisée au cours de notre expérience doit satisfaire aux deux conditions; la première condition, est de tremper l'alumine dans de l'eau distillée durant au moins 24 heures afin d'assurer une bonne mouillabilité des particules et d'empêcher, ainsi le colmatage du lit.

La deuxième condition, est qu'elle doit présenter une granulométrie voisine de 0.27 mm. La granulométrie de notre alumine activée variant de (0.063- 0.200 mm) satisfait cette condition.

Les électrodes constituant notre cellule d'électrosorption sont les suivantes:

La colonne en acier inoxydable, qui joue le rôle d'électrode de travail est caractérisée par un potentiel $E_{\text{col.}}/E_{\text{cs}}$ mesurée par le circuit $E_{\text{col.}}, E_{\text{cs}}$ (potentiel de l'électrode au calomel saturée pris comme électrode de référence).

Ce potentiel de référence placé à l'extérieur de la cellule est relié à la colonne par un pont salin⁽³⁾.

La tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne, joue le rôle de la contre-électrode ou d'électrode auxiliaire.

Le potentiel de l'électrode de travail est régulé à l'aide d'un potentiostat *Tacussel* type *PRT 20-2X*. Ce potentiel est lu sur un milli-voltmètre de type *Metrohm Herisau E510*. Le courant I et la différence de potentiel U_p entre les deux électrodes (colonne et tige) sont lus directement sur le potentiostat.

Afin de mettre en évidence l'effet du potentiel sur l'adsorption, nous avons réalisé des expériences en système ouvert ; la cellule est alimentée de haut en bas par une solution de concentration constante non recyclée, avec application d'un potentiel constant et d'un débit maintenu constant à l'aide d'une pompe péristaltique *Watson Marlow 503U*.

La cellule d'adsorption de référence que nous avons utilisée pour le système NaF en solution aqueuse dans de l'alumine activée est une colonne d'adsorption classique et représentée sur la figure 2.

La cellule est une colonne en tuyau Néoprène, de diamètre intérieur de 1,5 cm et remplie d'un lit d'adsorbant. Cette colonne est utilisée comme colonne de référence.

(3): La composition du pont salin de jonction et son mode de préparation sont, comme il suit:

- 2 g d'Agar-Agar.
- 10 g de nitrates d'ammonium.
- 25 ml d'eau distillée.

Chauffer doucement le mélange et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution visqueuse. Remplir un tube en U de cette solution.

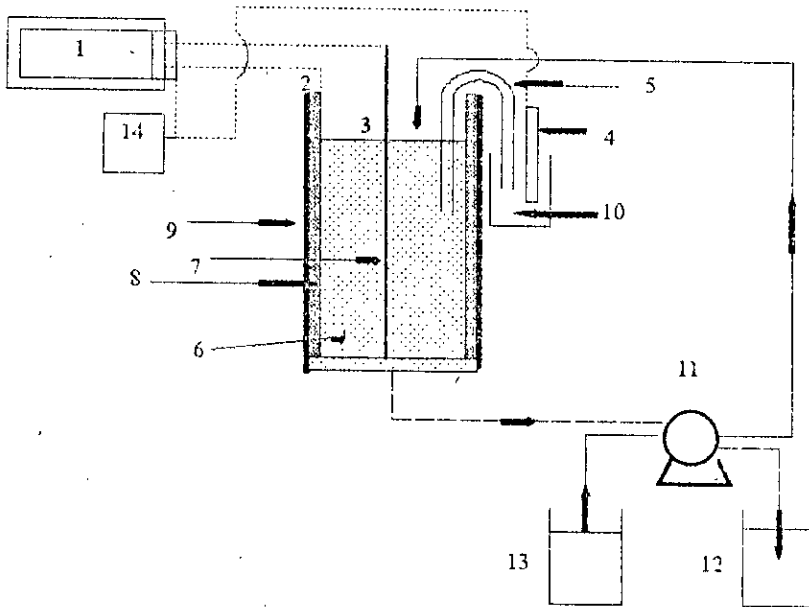


Figure 1 : La cellule d'électrosorption

1. Potentiostat, 2 Électrode de Travail, 3 Électrode auxiliaire, 4. Électrode de référence au calomel saturé, 5. Pont salin, 6 Adsorbant alumine activé 7. Tige en inox (électrode auxiliaire) 8. Colonne en inox 9. Colonne en Néoprène, 10 Solution de KCl (3M), 11 Pompe péristaltique, 12 Réservoir de sortie de l'eau 13. Réservoir d'entrée d'alimentation 14. Voltmètre

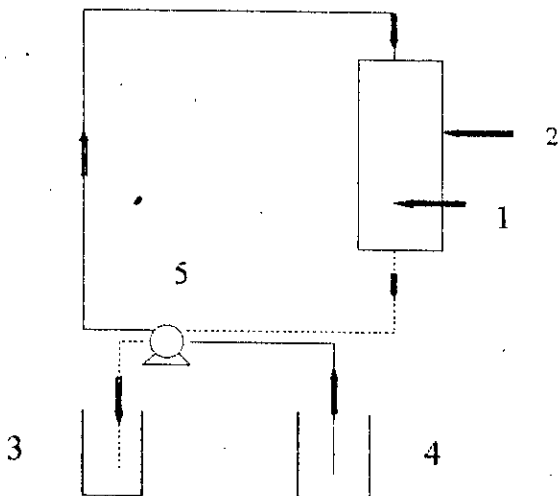


Figure 2. La cellule d'adsorption, cellule de référence.

1. Adsorbant Alumine Activé, 2. Colonne en Néoprène, 3. Réservoir de sortie de l'eau 4. Réservoir d'entrée d'alimentation, 5. Pompe péristaltique

VI.4- LA METHODOLOGIE DE TRAVAIL

La procédure suivie pour la préparation, le remplissage et le déroulement de toutes les manipulations entreprises est dans l'ordre chronologique comme il suit:

- 1- peser la quantité d'alumine activée correspondante à la hauteur de lit voulue.
- 2- remplir la colonne avec le mélange eau distillée-alumine activée préalablement mouillée.
- 3- mettre la pompe en marche, alimenter la colonne avec de l'eau distillée jusqu'à ce qu'une hauteur d'eau constante se forme et pour un débit volumique fixé.
- 4- le tuyau d'alimentation de la pompe est ensuite plongé dans la solution à traiter et le potentiel de l'électrode de travail est fixé au moyen d'un millivoltmètre placé en parallèle de la colonne et de l'électrode de référence. Le potentiostat se trouve **en position travail**.
- 5- prendre périodiquement un échantillon pour l'analyse des fluorures et du pH.

La mesure du potentiel d'hydrogène des échantillons est effectuée par un pH-mètre de type *Phywe*.

VI.5- LA METHODE D'ANALYSE DES IONS FLUORURES

Le dosage des ions fluorures se révèle particulièrement délicat en raison de son caractère fortement électronégatif. Il est effectué par une méthode appelée: méthode potentiométrique ou méthode ionique spécifique.

Une électrode spécifique aux ions fluorures de type *Tacussel PF4-L* à membrane monocristalline constituée d'un cristal de fluorure de Lanthane (La F).

Les caractéristiques de l'électrode spécifique aux ions fluorures sont données dans la partie Annexe.

Le principe de dosage de l'ion fluorure est de déterminer le potentiel de la membrane qui exprime la différence de potentiel entre la face interne de la membrane, celle-ci étant en contact avec une solution de référence d'activité constante, et la face externe de la membrane qui est en contact avec la solution à analyser.

Cette différence de potentiel est mesurée par de deux électrodes:

- Une électrode de référence au calomel saturé (E_{CS}) de type $Hg/Hg_2 Cl_2$, dans KCl saturé de concentration de 3 M.
- Une électrode spécifique aux ions fluorures.

L'avantage de cette méthode par rapport à d'autres, est l'absence des interférences entre les ions F^- et les autres ions (OH^- , SO_4^- , Cl^- , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , ...) présents dans l'échantillon et ce par l'utilisation d'une solution tampon.

Une courbe d'étalonnage est cependant nécessaire pour évaluer la concentration d'un échantillon expérimental.

Chapitre VII

Etude de l'adsorption des fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique : Electroadsorption.

Plan

- VII.1- Influence du potentiel électrique sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.
- VII.2- Influence du pH de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.
- VII.3- Influence de la concentration initiale en ions fluorures de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.
- VII.4- Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.
- VII.5- Influence de l'alcalinité de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.
- VII.6- Influence du débit volumique sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.
- VII.7- Influence de la température d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

Etude de l'adsorption des fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique : Electroadsorption.

VII.1- Influence du potentiel électrique sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.

L'étude de l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption des ions fluorures F^- sur alumine activée AA, a été réalisée en maintenant constant tous les paramètres (le débit volumique, la teneur initiale en ions fluorures C_0 , le pH d'eau d'alimentation et l'alcalinité). Pour chaque expérience d'adsorption, on applique la valeur du potentiel électrique appliqué E_{col}/E_{cs} à l'aide d'un potentiostat. Le montage expérimental utilisé pour l'étude d'électroadsorption est schématisé sur la figure 1.

Le domaine de variation du potentiel électrique E_{col}/E_{cs} , imposé par notre cellule d'électrosorption, est de -860 à $+1000$ mV/Ecs. Cette gamme a été choisie de façon à respecter les conditions que nous avons émises pour le système Fluorure en solution aqueuse- Alumine Activée :

- La valeur de E_{col}/E_{cs} ne doit pas conduire à l'électrolyse de l'eau (l'oxydation et la réduction de l'eau aient lieu à des potentiels anodiques et cathodiques élevées). Pourbaix [98] donne le diagramme d'équilibres tension - pH du système fluor - eau à 25 °C. Il précise les potentiels où ont lieu l'oxydation et la réduction de l'eau.
- Le potentiel électrique E_{col}/E_{cs} choisi doit aussi éviter la décomposition des complexes fluoro-aluminium formés à la surface de l'adsorbant (les réactions redox de l'adsorbat).

Le montage expérimental utilisé pour l'étude d'adsorption classique est schématisé sur la figure 2.

Afin de démontrer l'influence du potentiel électrique sur l'adsorption de l'ion fluorure F^- sur alumine activée, nous avons procédé à un essai d'adsorption sur colonne neutre sans présence d'électrodes.

Pour chaque expérience, nous avons suivi l'évolution de la concentration instantanée C en ions fluorures à la sortie de la colonne, et nous avons porté l'évolution de C en fonction du temps.

Les résultats obtenus en électrosorption sont présentés sur la figure VII.1.1., De même, la concentration des ions fluorures à la sortie de la colonne est suivie, tout les 15 mn et cela pour chaque valeur de potentiel électrique appliqué.

On retrouve les courbes en S caractéristiques de l'adsorption sur colonne. Pour toutes les valeurs de potentiels électriques appliqués, et dès le début des expériences, les teneurs en ions fluorures sont en dessous de la valeur de consigne (1mg F^-/l , valeur limite recommandée par la norme O.M.S).

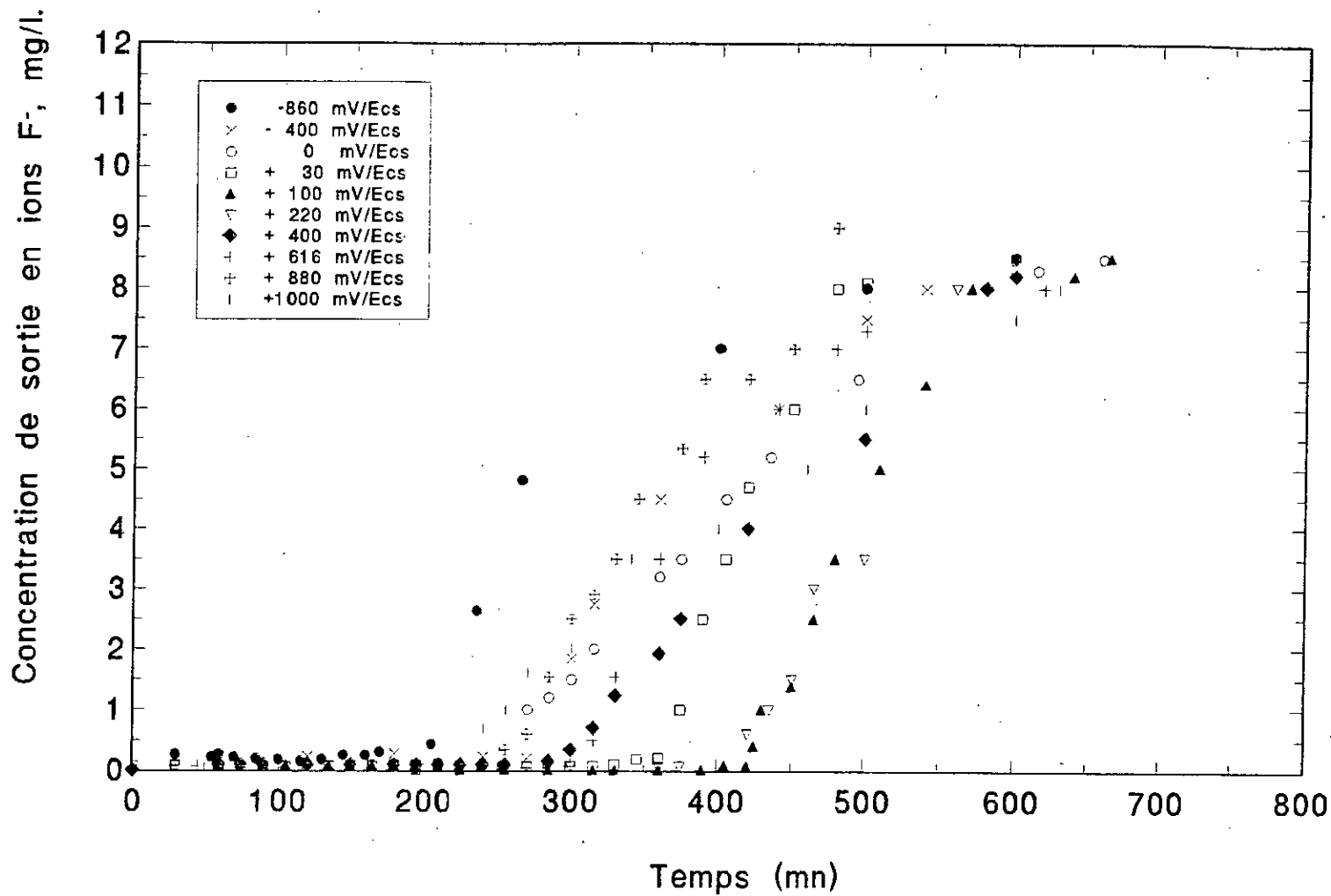


Figure VII.1.1 : Evolution de la concentration de sortie en F^- en fonction du temps et a differents potentiels electriques.
 $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $D = 56.6$ V/V/h.

Des premières observations qu'on a pu noter, en ce qui concerne l'influence du potentiel électrique sur la fuite ionique en fluorure sur l'adsorbant alumine activée, on peut citer:

- Pour des potentiels cathodiques (-860 et -400 mV/Ecs), la fuite ionique est de l'ordre de 0.2 mgF⁻/l, elle est de l'ordre de 0.06 mgF⁻/l pour des potentiels anodiques compris entre +30 et +880 mV/Ecs.
- Au potentiel électrique de +1000 mV/Ecs, la fuite ionique atteint une valeur supérieure à 0.2 mg F⁻/l.
- Sur la colonne de référence, la fuite ionique atteint dans ce cas un ordre de 0.1 mg F⁻/l.

De ces premiers résultats, nous constatons l'effet certain du potentiel électrique pour des valeurs anodiques, et son aptitude à augmenter efficacement l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.

La courbe de percée en forme de S, de la figure VII.1.1, décrit trois zones lors de l'adsorption des ions F⁻ sur alumine activée :

1^{ère} zone : C'est la zone du lit d'alumine activée se trouvant en équilibre avec l'eau fluorurée de concentration C₀ maintenue constante durant toute l'expérimentation. La concentration de sortie étant faible et inférieure à 0.1 mg/l. C'est dans cette zone que nous avons une adsorption favorable des ions F⁻ sur alumine activée.

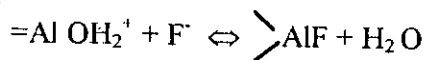
2^{ème} zone : C'est la zone de transfert de matière (Z.T.M), dans laquelle se déroule le processus d'échange d'ions (entre les F⁻ et les OH⁻). La concentration de sortie augmente à partir de la concentration de percée C_p jusqu'à atteindre la concentration de saturation C_s.

3^{ème} zone : C'est la zone " vierge " qui n'a pas subi l'adsorption des fluorures.

Nous nous sommes intéressés également à suivre pour chaque essai, l'évolution du pH de l'eau de sortie en fonction du temps pour chaque valeur de potentiel électrique fixé. Toutes les courbes obtenues ont une allure identique comme il est constaté par exemple pour les figures VII.1.2, VII.1.3, VII.1.4 et VII.1.5 représentant l'évolution du pH de sortie en fonction du temps et à différentes valeurs de potentiels électriques sans électrodes, +100 mV/Ecs, +616 mV/Ecs, -860 mV/Ecs respectivement.

L'allure qu'elles décrivent est identique à celle de la courbe de percée, mais de forme aplatie. On distingue aussi trois régions distinctes:

1^{ère} région : C'est la région comprise entre les valeurs de pH 4 et 6. Elle correspond à la phase où la concentration des ions fluorures est inférieure à 1 mg F⁻/l. Cette région est donc favorable à l'adsorption des fluorures puisque les complexes fluoroaluminium formés sont stables[48,49]. On peut supposer que la surface de l'alumine activée est concentrée en sites actifs de Bronstéd de charges positives Al OH₂⁺ et que la réaction la plus probable dans cette région est la suivante:



2^{ème} région : C'est la région comprise entre les valeurs de pH 6 et 7. Elle correspond au début de la fuite en fluorures, et pour laquelle la concentration de sortie dépasse 1 mg F⁻/l et augmente jusqu'à atteindre une concentration de saturation voisine de 8 mg F⁻/l.

On peut supposer que la surface de l'alumine activée est concentrée en sites actifs de Bronstéd de charges neutres Al OH, et que la réaction la plus probable est la suivante:



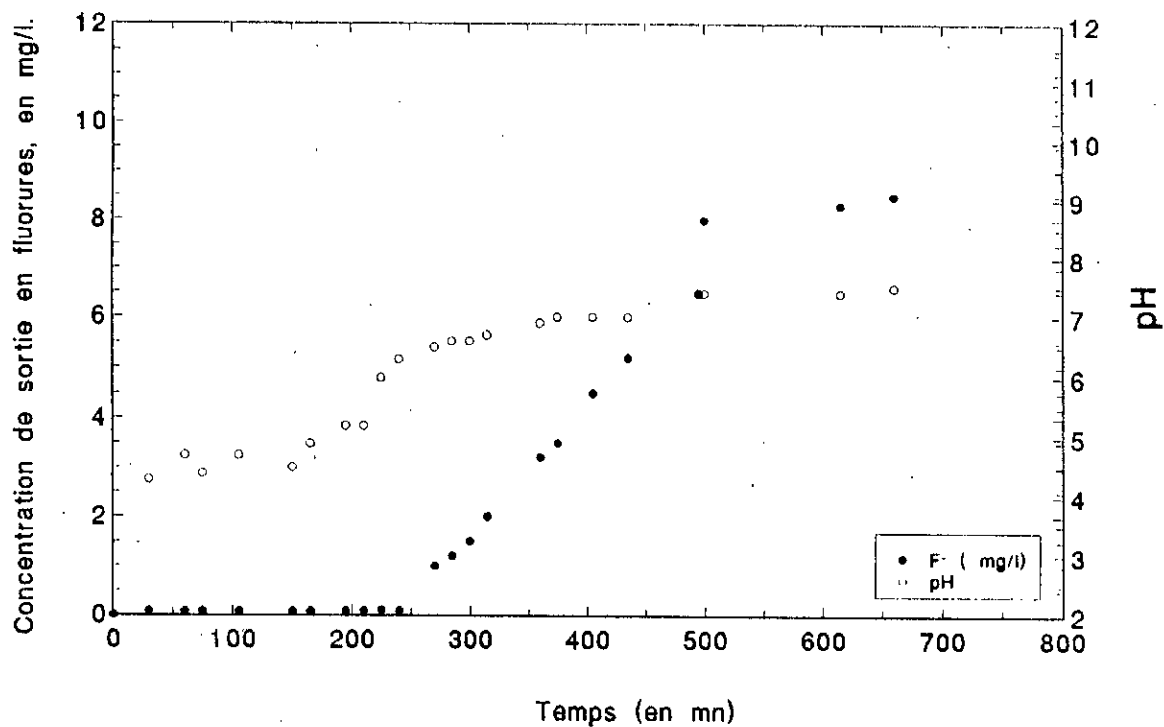


Figure VII.1.2 : Evolution du pH et de la concentration de sortie en F- en fonction du temps. $E_{col.} = 0$ mV/Ecs; $I = 0$ mA; $U_p = 0$ V; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

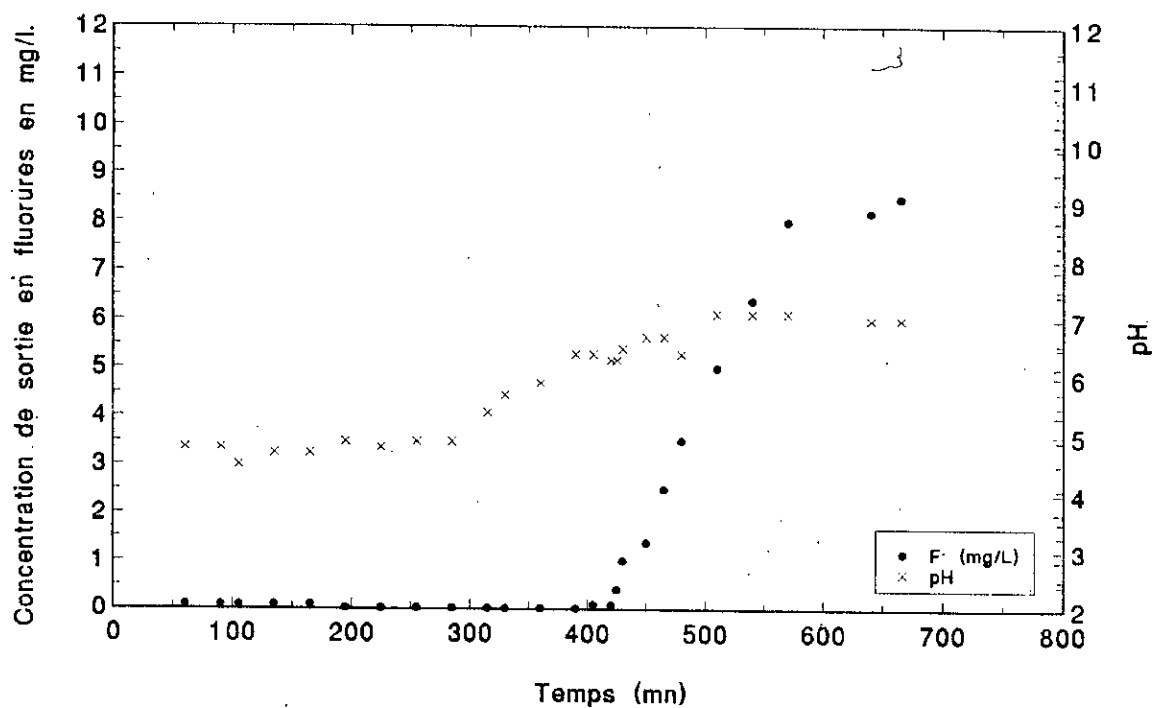


Figure VII.1.3 : Evolution du pH et de concentration de sortie en F- en fonction du temps. $E_{col.} = +100$ mV/Ecs; $I = 7$ mA; $U_p = +450$ mV; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

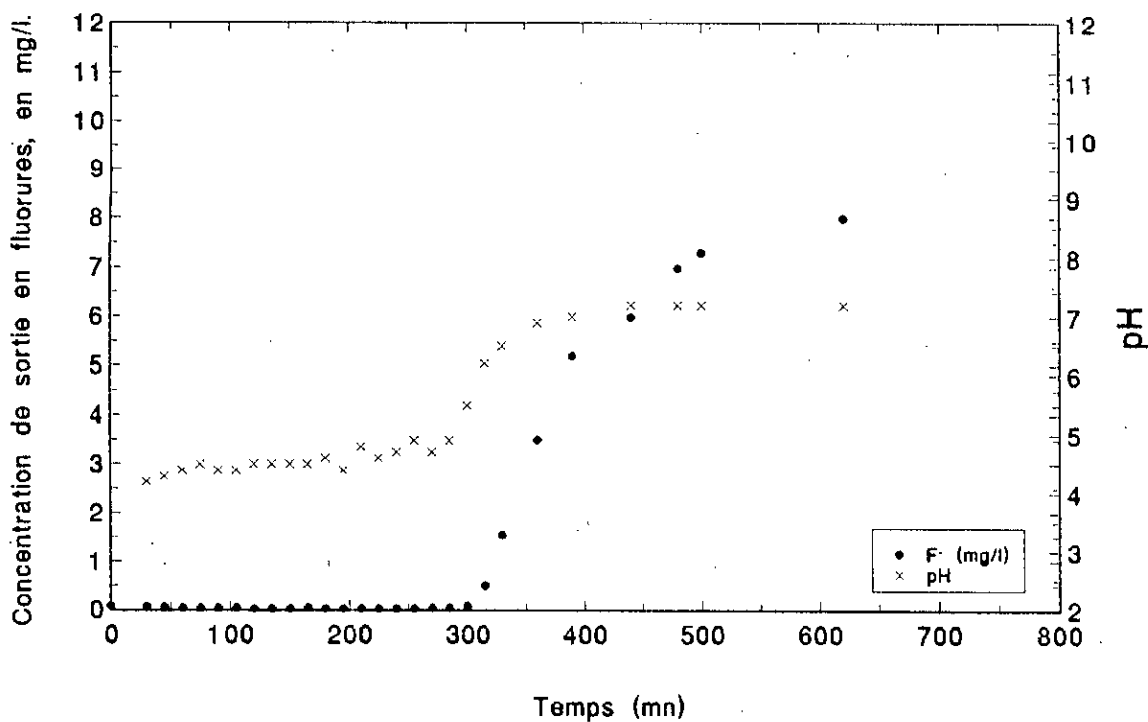


Figure VII.1.4 : Evolution du pH et de la concentration de sortie en ions F^- en fonction du temps. $E_{col.} = +616$ mV/Ecs; $I = 47$ mA; $U_p = 748$ mV; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a =$; $H =$ cm; $D = 56$ V/V/h

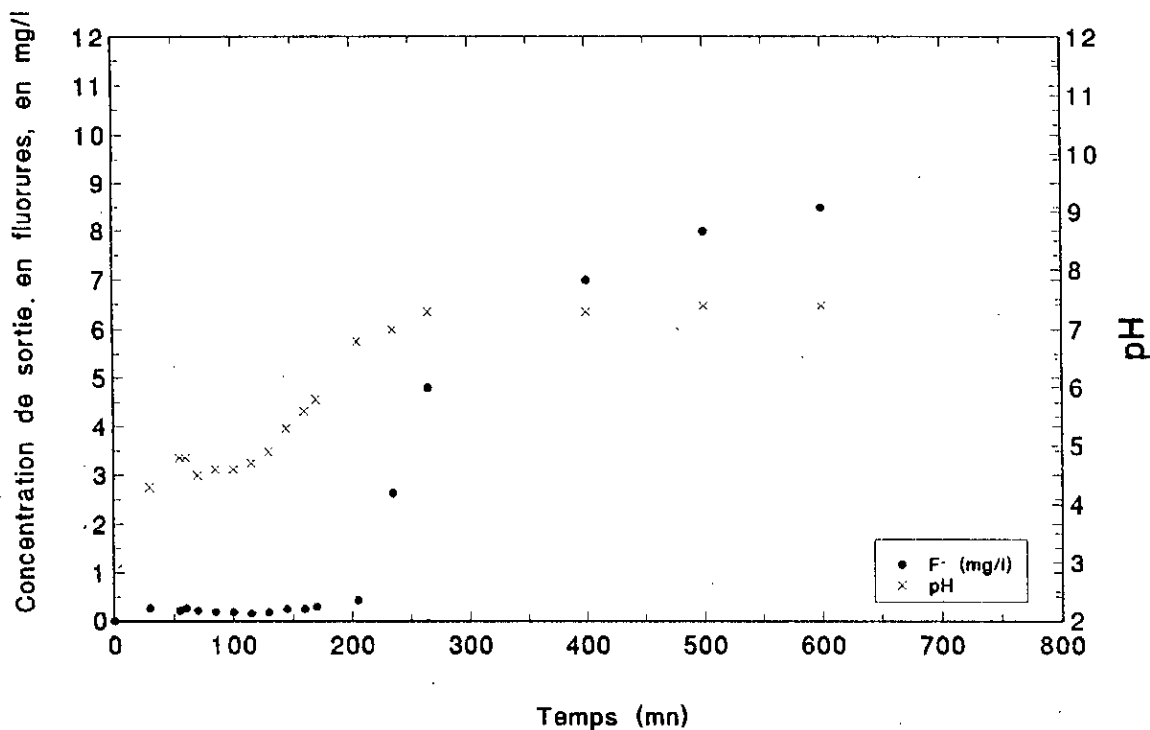


Figure VII.1.5 : Evolution du pH et de la concentration de sortie en ions F^- en fonction du temps

$E_{col.} = -860$ mV/Ecs; $I = -441$ mA; $U_p = -1.215$ V; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

Nous avons constaté lors des expériences que le pH de l'eau à la sortie de la colonne augmentait. Cette augmentation peut être expliquée par une libération des ions OH^- de la surface de l'AA. La réaction la plus probable est donnée précédemment.

3^{ème} région : Le pH dans cette région est supérieur à 7. Elle correspond à la concentration de sortie égale à 8 mg/l pour une concentration d'entrée $C_0 = 10$ mg/l. Tous les sites d'adsorption sont occupés, produisant ainsi une nette regression de la capacité d'adsorption.

Nous avons constaté que, la connaissance de l'évolution du pH de sortie de l'eau en fonction du temps permet de prévoir l'approche du point de percée. La valeur du pH qui en correspondrait est autour de 6.

Cette valeur de pH de 6 est retrouvée et confirmée durant tous les essais menés lors de l'étude des autres paramètres sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence ou en absence du potentiel électrique.

Enfin, en ce qui concerne la caractérisation du lit d'alumine activée sous l'influence du potentiel électrique, cette dernière est déterminée par le calcul des paramètres la capacité fractionnaire F , le volume percée V_p (ou le temps de percée t_p), le volume de saturation V_s (ou le temps de saturation t_s), la hauteur de transfert H_z , la vitesse de déplacement U_z , et la capacité d'adsorption au temps de percée X_p (ou la capacité d'adsorption au temps de saturation a_s).

1 - La capacité fractionnaire F

La capacité fractionnaire d'un lit mesure l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Elle indique quelle est la fraction de solide qui participe au phénomène d'adsorption. Le fait d'augmenter le potentiel électrique entre les deux électrodes : électrode de travail et l'électrode de référence, entraîne une légère amélioration de la capacité fractionnaire F aux potentiels positifs, comme le montre la figure VII.1.6. Quoique que la capacité F est une caractéristique du système (Fluorure - Alumine Activée), mais elle est légèrement influencée par le potentiel électrique.

2 - Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

Le volume de percée est le volume traité au bout duquel la concentration de sortie atteint une valeur de 1 mg/l. D'après nos résultats présentés dans la figure VII.1.7, on constate que le volume de percée augmente de 1.07 à 2.18 litres lorsque le potentiel électrique appliqué augmente de -860 à +200 mV/Ecs. Ce volume diminue de 2.18 à 1.3 litres lorsque le potentiel électrique augmente de +200 à +1000 mV/Ecs. La cellule d'électrosorption que nous avons mis en oeuvre pour le traitement des eaux potables fluorurées envisage l'existence d'un potentiel électrique optimum pour lequel la quantité d'eau traitée est maximale. Il se trouve dans la zone de +100 à +200 mV/Ecs.

Tandis que pour des potentiels extrêmes supérieurs à +1000 mV/Ecs et inférieurs à -860 mV/Ecs, on a remarqué que le phénomène d'électrolyse limite notre champ d'action. Exprimé en volume de lit (BV), l'application du potentiel électrique a permis de produire 400 BV alors que pour le processus classique, le volume produit est seulement de 255 BV. Soit un accroissement de 57 %.

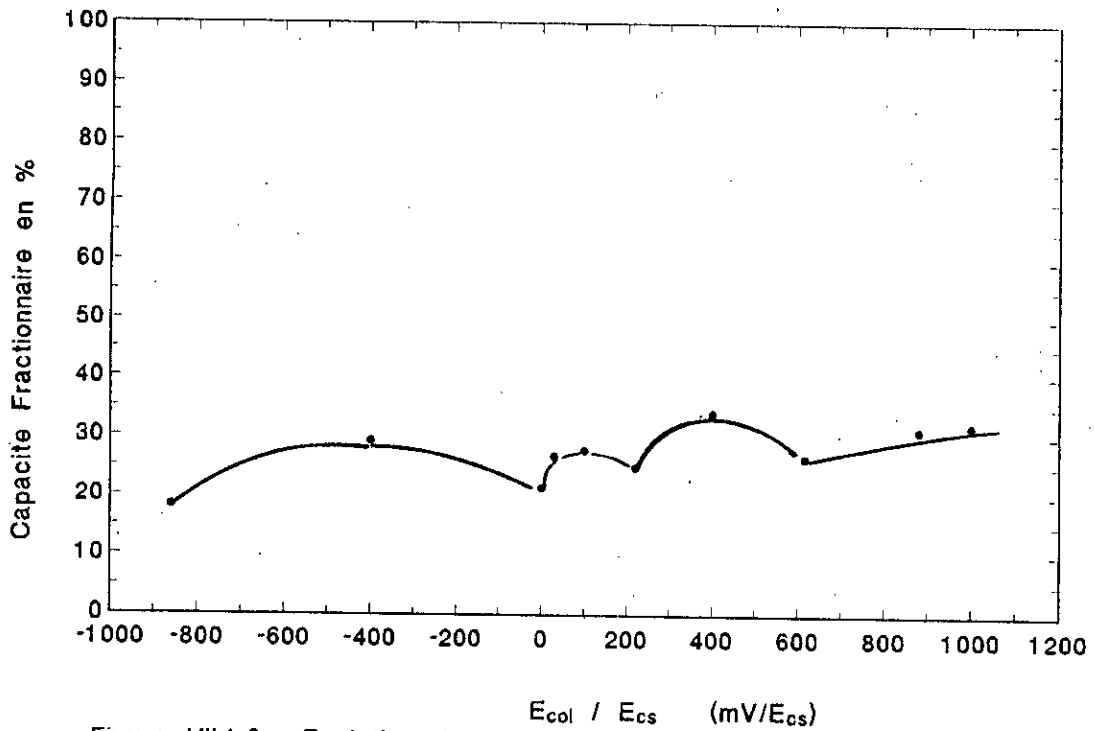


Figure VII.1.6 : Evolution de la capacite fractionnaire du lit en fonction du potentiel electrique applique. $C_0= 10\text{mg/l}$; $\text{pH}_a= 5.6$; $H= 3\text{cm}$; $D= 56.6 \text{ V/V/h}$.

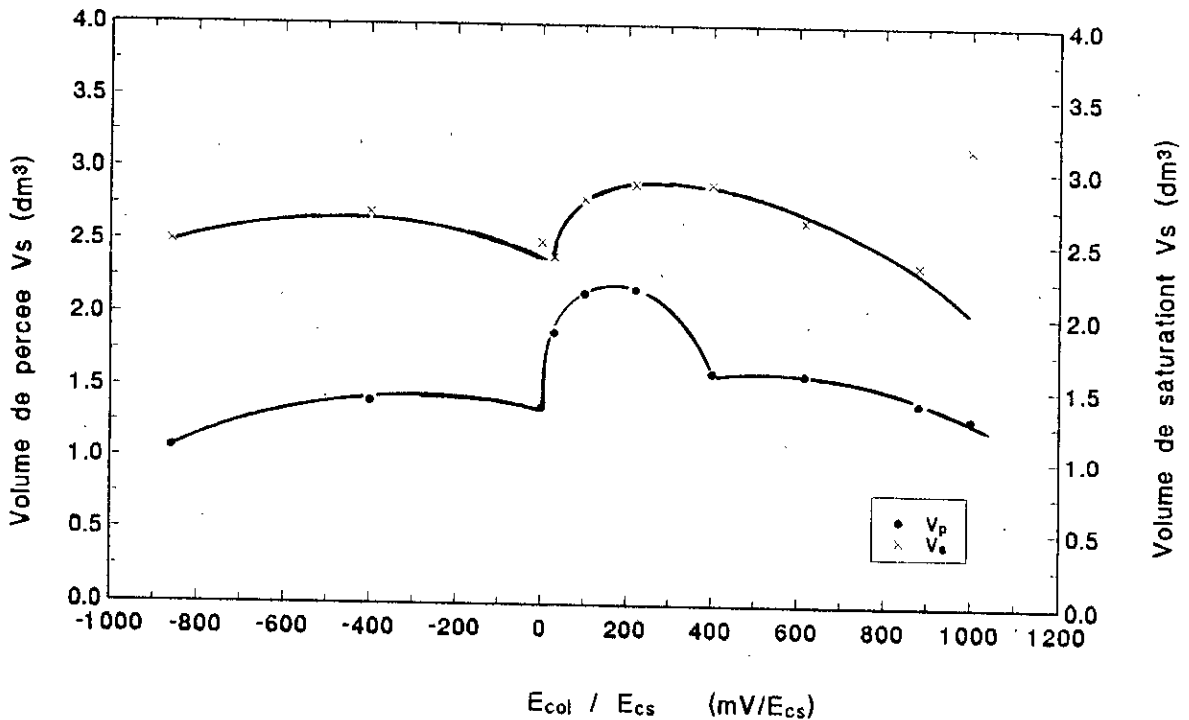


Figure VII.1.7 : Evolution des volumes de percee et de saturation en fonction du potentiel electrique applique. $C_0= 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH}_a= 5.6$; $H= 3\text{cm}$; $D= 56.6 \text{ V/V/h}$.

Etant donné que le débit volumique est constant, les mêmes constatations sont valables en ce qui concerne l'évolution du temps de percée en fonction du potentiel électrique.

3 - Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

Le volume de saturation nécessaire pour saturer le lit d'alumine activée varie en fonction du potentiel électrique appliqué, comme le montre la figure VII.1.7. Aux valeurs du potentiel électrique négatif, le volume de saturation est constant et de l'ordre de 2.6 dm^3 .

Ce paramètre n'a pas d'intérêt pratique en industrie car pour des raisons économiques évidentes on arrive jamais au volume V_s , mais cependant, sa détermination est nécessaire pour caractériser le lit d'adsorption.

Etant donné que le débit volumique est constant, les mêmes constatations sont valables en ce qui concerne l'évolution du temps de saturation en fonction du potentiel électrique.

4 - La hauteur de la Z.T.M, H_z

La hauteur de la Z.T.M mesure l'efficacité d'élimination des ions fluorures, plus la hauteur est faible, plus l'élimination des fluorures est favorable. Elle représente aussi la hauteur minimale nécessaire à mettre en oeuvre.

L'évolution de la Z.T.M en fonction du potentiel électrique représentée par la figure VII.1.8 montre des indications fortes intéressantes. Aux valeurs extrêmes de potentiels, une nette réduction de l'efficacité est observée vu les grandes valeurs de la Z.T.M. Cette réduction est de l'ordre de 38.5 % comparativement à la colonne de référence (sans électrodes).

Ces valeurs peuvent s'expliquer par la présence des réactions redox au niveau des électrodes, dégageant des micro-bulles réduisant ainsi le contact F^- et la surface d'adsorbant. Aux valeurs intermédiaires des potentiels électriques, la hauteur de la Z.T.M est pratiquement constante. Cependant, on observe à des potentiels légèrement supérieurs à 0 mV/Ecs et ce jusqu'à des valeurs avoisinant +200 mV/Ecs, une chute brutale de la Z.T.M de 2 à 0.75 cm. Ce " puit " indique que le potentiel a un effet certain sur la capacité d'adsorption d'AA à une gamme bien déterminée.

5 - La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

La vitesse de déplacement de la Z.T.M, est l'une des plus importantes caractéristiques la plus importante, car elle détermine le temps de fonctionnement du lit de l'AA. Nous constatons que le potentiel électrique appliqué augmente de -860 à +220 mV/Ecs, la vitesse de déplacement diminue de 0.67 à 0.4 cm/h. Alors qu'à des potentiels électriques supérieurs à +220 mV/Ecs, la vitesse augmente jusqu'à atteindre la valeur de 0.5 cm/h.

Les plus faibles valeurs sont obtenues dans la gamme] 0, +300 mV/Ecs [. Celles-ci augmentent le temps de fonctionnement du lit. Ce résultat est bien montré sur la figure VII.1.9.

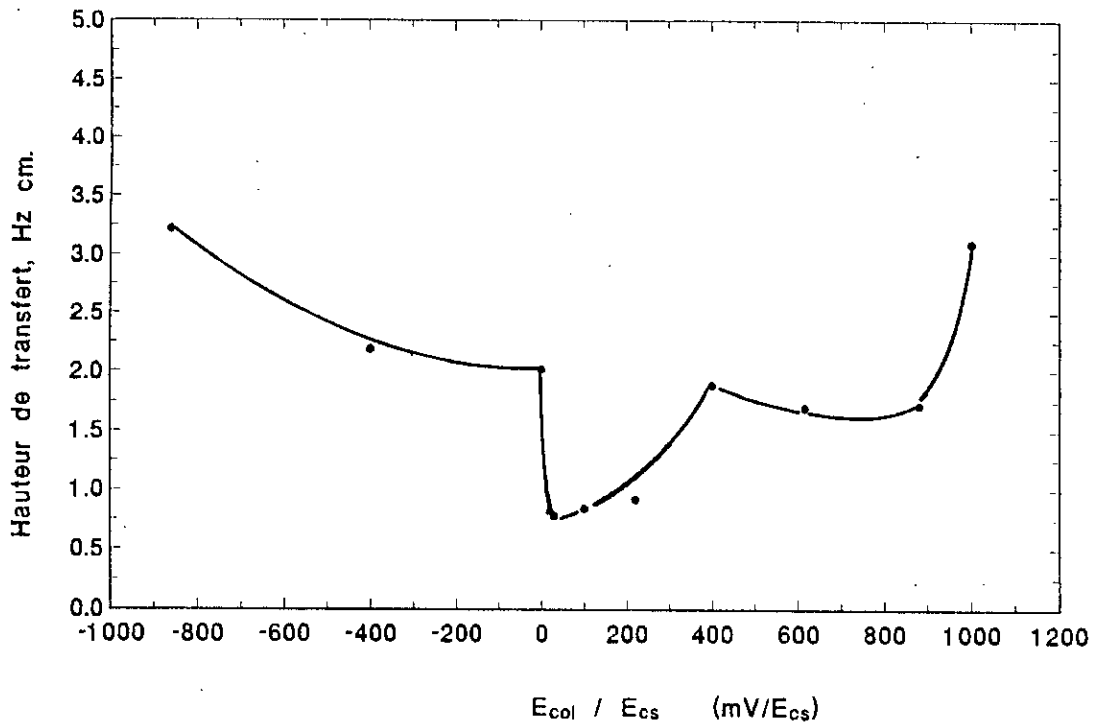


Figure VII.1.8 : Evolution de la hauteur de transfert Hz en fonction du potentiel électrique appliqué. $C_0 = 10\text{mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3\text{cm}$; $D = 56.6\text{ V/V/h}$

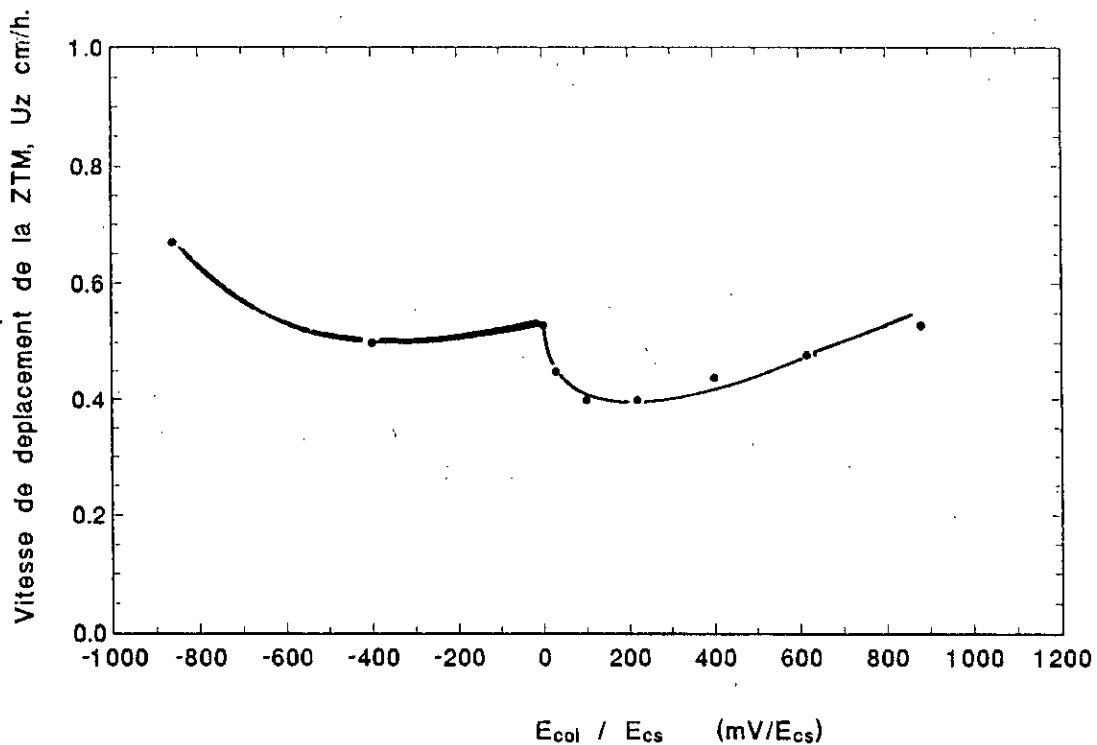


Figure VII.1.9 : Evolution de la vitesse de déplacement de la ZTM U_z en fonction du potentiel électrique appliqué. $C_0 = 10\text{mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3\text{cm}$; $D = 56.6\text{ V/V/h}$.

6 - Les capacités d'adsorption au temps de percée, X_p , et au temps de saturation, a ,

La capacité d'adsorption, au temps de percée, des ions fluorures sur alumine activée varie en fonction du potentiel électrique appliqué. Comme le montre les résultats obtenus présentés sur la figure VII.1.10, l'allure décrit une courbe parabolique présentant un maximum dans la gamme de potentiels électriques de +30 , +400 mV/Ecs. L'électroadsorption des ions F^- sur alumine activée définit 4 zones présentées succinctement sur la figure VII.1.11 :

La 1^{ère} zone est une zone d'électrosorption où le potentiel électrique varie de -860 à -400 mV/Ecs. Dans cette zone, appelée : zone à potentiel anodique, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée varie de 1.82 à 2.40 mg F^- /gAA respectivement. Comparativement à la colonne de référence, qui est de l'ordre de 2.36 mg F^- /gAA , cette zone est caractérisée par une faible capacité d'adsorption.

Cette zone de potentiels électriques, pourra être utilisée pour l'électrorégénération du lit d'alumine activée. Cette proposition sera discutée ultérieurement, elle fera l'objet du deuxième volet de notre travail.

La 2^{ème} zone : est une zone d'électrosorption est une zone où le potentiel électrique varie de -400 mV/Ecs à la colonne de référence (sans présence d'électrodes). Dans cette zone, appelée : zone à potentiels anodiques, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée est constante et de l'ordre de 2.36 mg F^- /gAA.

Dans les deux premières zones, la diminution de la capacité d'adsorption des ions F^- sur alumine activée est dûe, probablement à la création d'une charge négative à la surface de l'AA produisant ainsi une répulsion des ions fluorures chargés négativement.

3^{ème} zone : La troisième zone d'électrosorption est une zone où le potentiel électrique varie de +30 à +400 mV/Ecs. Dans cette zone, appelée : zone à potentiels cathodiques, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée augmente de 3.27 mg F^- /gAA à +30 mV/Ecs jusqu'à atteindre un maximum de 3.8 mg F^- /gAA entre +200 et +300 mV/Ecs. Puis diminue du point maximum jusqu'à la valeur de 2.81 mg F^- /gAA à +400 mV/Ecs. Comparativement à la capacité de la colonne de référence, qui est de l'ordre de 2.36 mg F^- /gAA. La capacité l'AA dans ce domaine de potentiel est plus importante dans cette zone.

De ces résultats, il ressort que c'est la zone comprise entre +100 et +200 mV/Ecs qui est efficace à l'électroadsorption des ions fluorures sur alumine activée. Dans la suite de notre travail, le potentiel électrique de +100 mV/Ecs qui sera choisi.

La particularité constatée sur notre courbe d'électroadsorption, est l'existence d'une pente nulle correspondante à la capacité d'adsorption maximale. Par analogie à la courbe d'électrocapillarité donnée par la littérature [52], mettant en évidence l'existence d'un maximum de tension superficielle correspondant à la pente nulle de la courbe de la tension superficielle en fonction du potentiel électrique, et pour laquelle le potentiel est appelé : potentiel de charge nulle (PCN) du système considéré. Pour notre cas, on peut supposer que le potentiel de +100 mV/Ecs serait le potentiel de charge nulle du système fluorure-alumine activée.

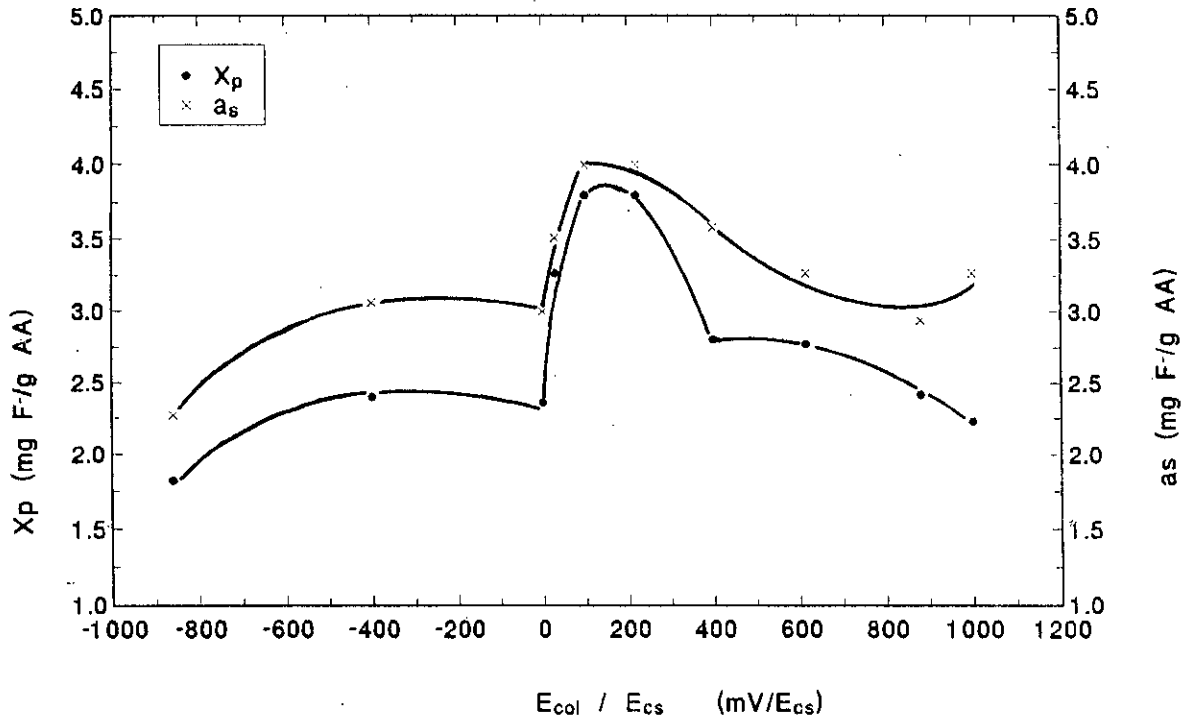


Figure VII.1.10 : Evolution des capacites d'adsorption au temps de percee et au temps de saturation en fonction du potentiel electrique applique. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

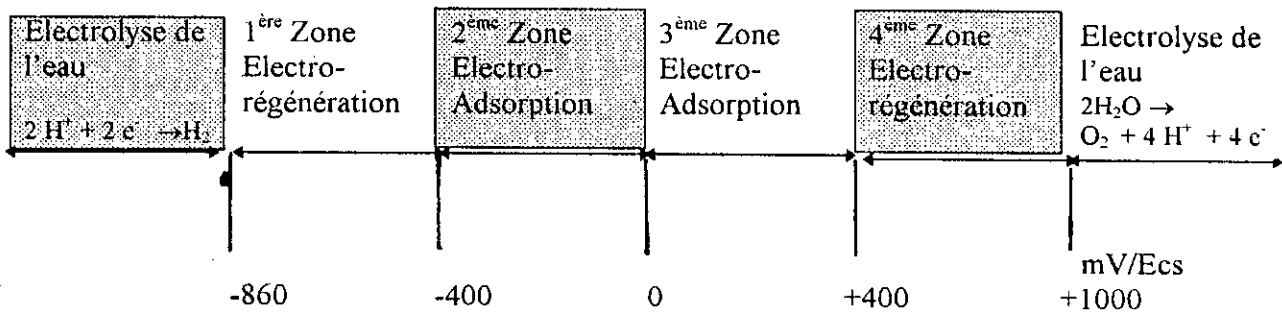


Figure VII.1.11 : Les différentes zones d'électroadsorption des ions fluorures sur alumine activée vierge.

L'amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de + 100mV/Ecs est de 61 % comparativement à celle obtenue sur une colonne de référence.

Ce résultat peut être expliqué, par la théorie de **BOCKRIS & coll.**[85] qui prévoit l'existence d'un phénomène d'adsorption compétitive entre les molécules d'eau à la surface de l'alumine activée et l'adsorbat fluorure se trouvant au sein de la solution, ou bien, par l'augmentation de la densité de charge positive à la surface de l'alumine activée sous l'effet du potentiel électrique créant ainsi une attraction plus importante des ions fluorures pour l'adsorbant.

La 4^{ème} zone : est une zone d'électrosorption est une zone où le potentiel électrique varie de +400 à +1000 mV/Ecs. Dans cette zone, appelée : zone à potentiel cathodique, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée diminue de 2.81 à 2.23 mg F⁻ /gAA. Cette diminution peut être dûe au phénomène d'électrolyse de l'eau empêchant ainsi l'adsorption des fluorures. Comparativement aux valeurs de la capacité obtenues dans la zone à potentiels anodiques, la zone de potentiels cathodiques est plus intéressante pour l'électroadsorption des fluorures sur alumine activée.

En ce qui concerne la variation de la capacité d'adsorption au temps de saturation en fonction du potentiel électrique appliqué, elle est identique à celle obtenue pour la capacité au temps de percée avec ses différentes zones, comme le montre la figure VII.1.10.

VII.2- Influence du pH de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

Les eaux du Sahara Septentrional ont un pH variant de 7.0 à 7.9, ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre.

Vu l'importance du pH de l'eau dans la formation et la stabilité des complexes fluoroaluminium [48], nous avons étudié l'influence du pH de l'eau d'alimentation (pH₃) sur l'élimination des fluorures sur alumine activée par le procédé d'électroadsorption.

L'étude de l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique optimal de +100 mV/Ecs, a été réalisée à différentes valeurs du pH d'alimentation allant de 4 à 9.

Pour des pH acides, l'eau d'alimentation fluorurée est ajustée par ajout de l'acide sulfurique dilué (H₂ SO₄ 0.1N). Tandis que pour des pH basiques, l'ajustement est effectué par de la soude caustique diluée (NaOH 0.1N).

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps sur la colonne d'électrosorption en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs et sur la colonne classique, est donnée respectivement sur les figures VII.2.1 et VII.2.2.

La caractérisation du lit d'alumine activée sous l'influence du pH de l'eau d'alimentation en présence du potentiel électrique de +100mV/Ecs, est déterminée par le calcul des paramètres F, V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_Z, U_Z, et X_p (ou a_s) et ce à partir des figures VII.2.1 et VII.2.2

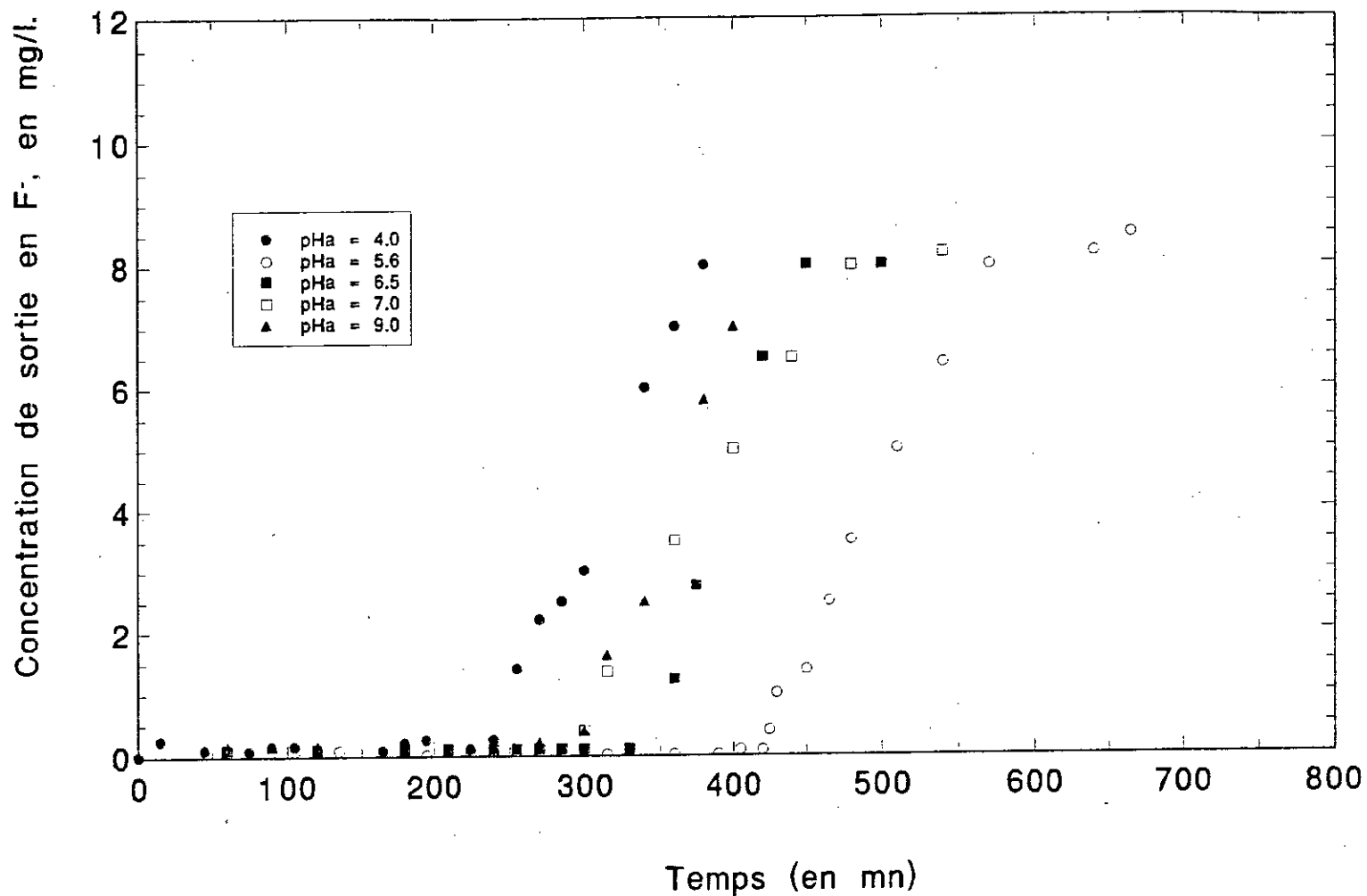


Figure VII.2.1 : Evolution de la concentration de sortie de F⁻ en fonction du temps et a differentes valeurs de pH d'alimentation. E_{col.} = +100 mV/Ecs; C₀ = 10mg/l; H = 3cm; D = 56.6 V/V/h.

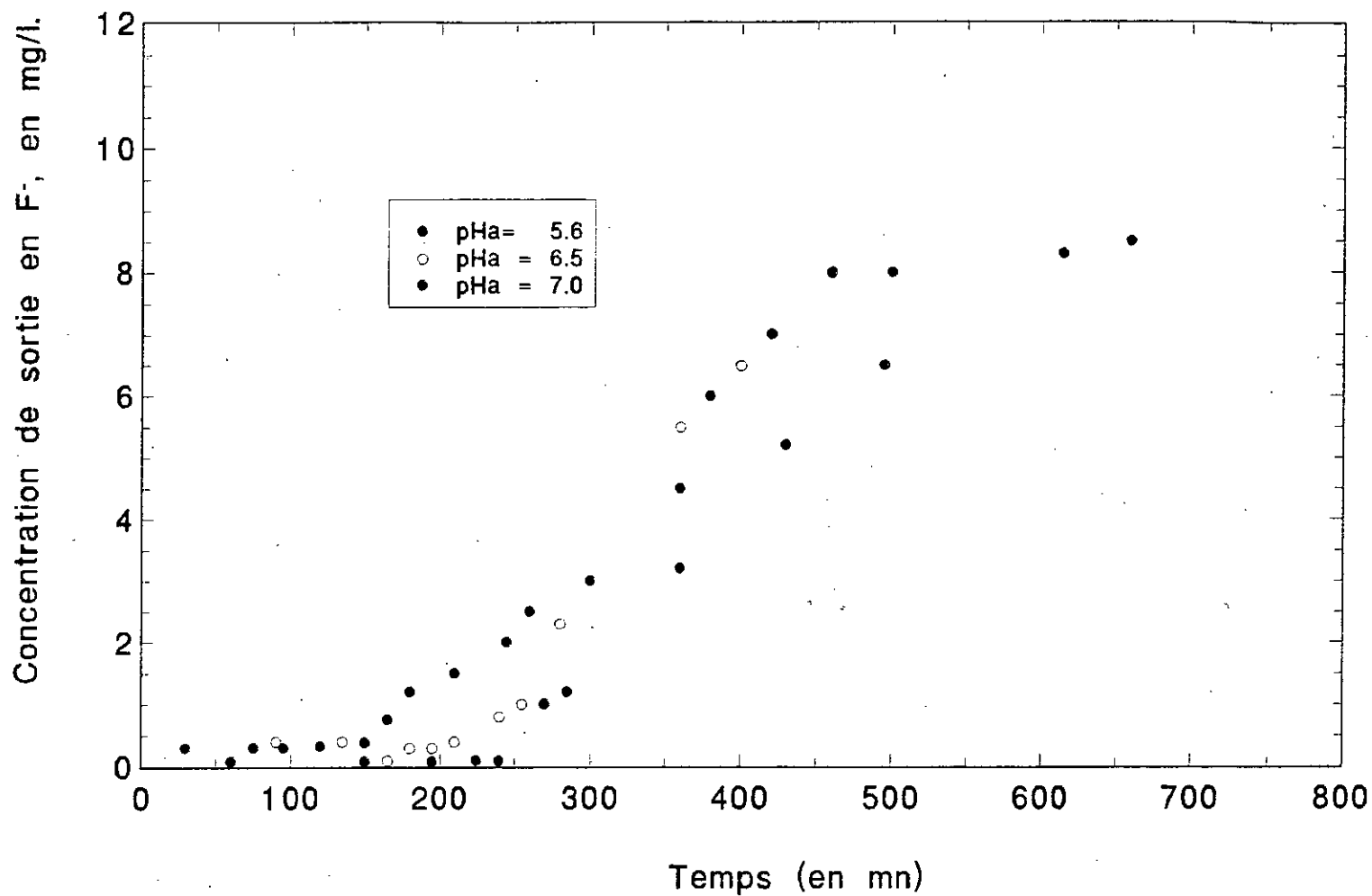


Figure VII.2.2 : Evolution de la concentration de sortie en F⁻ en fonction du temps et a differentes valeurs de pH d'alimentation. Sur cellule de reference, C₀= 10 mg/l; H= 3cm; D= 56.6 V/V/h.

1- La capacité fractionnaire, F

L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique +100 mV/Ecs, présente une capacité fractionnaire du lit de l'ordre de 30 % lorsque on fait varier le pH d'alimentation de 4 à 9. Les résultats obtenus en électrosorption et en colonne classique sont pratiquement de même ordre grandeur et cela dans la gamme de pH choisie, comme le montre le tableau VII.2.1. Ceci permet d'affirmer que le pH n'influe pas sur la capacité fractionnaire car ce dernier est une caractéristique physique de l'adsorbant.

Tableau VII.2.1 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit, F en fonction du pH d'alimentation pour la colonne de référence et la colonne d'électrosorption +100 mV/Ecs.

pH _a	F en % Cellule de référence	F en % E _{col.} /Ecs = +100 mV/Ecs.
4	-	34.2
5.6	31.30	27.7
6.5	29.3	26
7	34.8	33
9	-	36.2

2- Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

Les résultats de l'évolution du temps de percée en fonction du pH de l'eau d'alimentation sont les mêmes que ceux obtenus pour le volume de percée ou du fait de la constance du débit volumique. Nous nous contenterons de présenter l'évolution du volume de percée en fonction du temps en fonction du pH (figure VII.2.3)

L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, décrit une courbe donnant une variation du volume de percée lorsque le pH varie de 4 à 9. Cette courbe présente une zone optimale située entre pH 5.6 et 7 où une production d'eau traitée peut atteindre respectivement 2.15 à 1.55 dm³ aux conditions opératoires utilisées.

Le volume de percée diminue sensiblement à pH < 5 et pH > 7. CHEN Y. [67] explique cela par le fait qu'à pH < 5, la surface du lit devient chargée positivement (il y a dissolution de l'alumine activée en Al³⁺) conduisant à la formation de complexes cationiques AlF⁺ ou AlF²⁺ ce qui crée des forces répulsives entre la surface de l'alumine activée et les complexes positifs. Cela a pour effet de diminuer considérablement la quantité de fluorures adsorbés par le lit. D'autre part, à pH > 7, les ions hydroxydes (OH⁻) sont prédominants; ces derniers étant 5 fois plus mobiles que les ions fluorures vont occuper les sites actifs, ce qui diminue sensiblement la quantité de F⁻ retenue.

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par les chercheurs MAZOUNIE [57], CHURCHILL [58] et BULUSU [11] sur l'existence d'un domaine de pH optimal favorisant la production d'eau traitée.

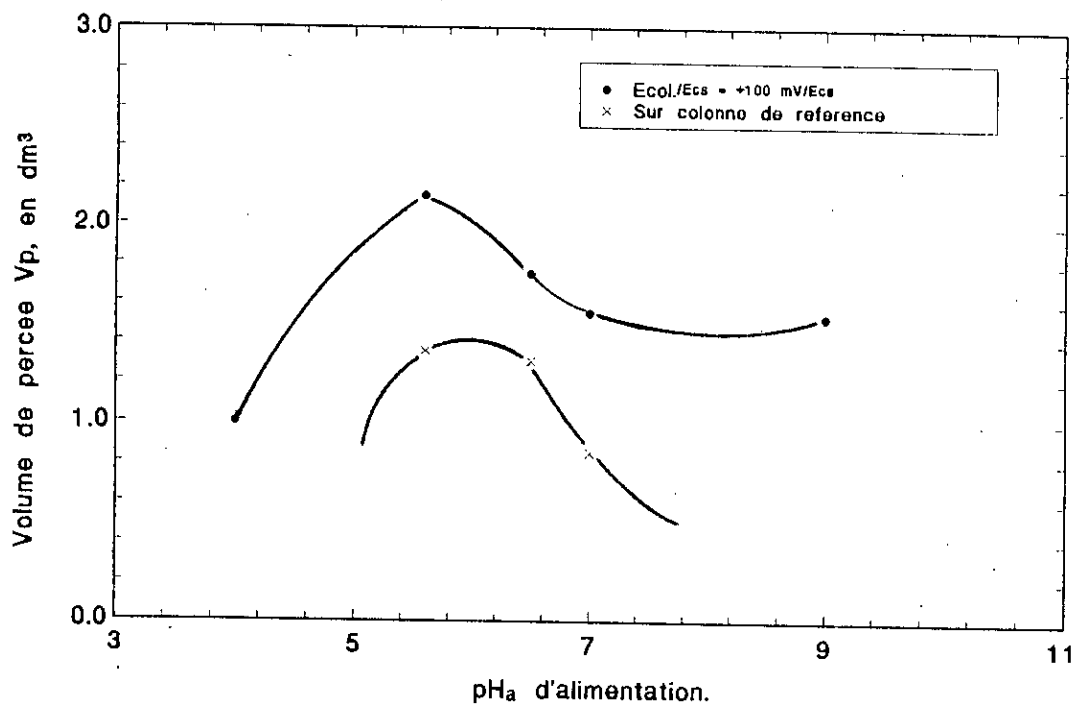


Figure VII.2.3 : Evolution du volume de perçee en fonction du pH_a en présence du potentiel de $+100 \text{ mV/Ecs}$ et sur la cellule de référence. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $H = 3 \text{ cm}$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$.

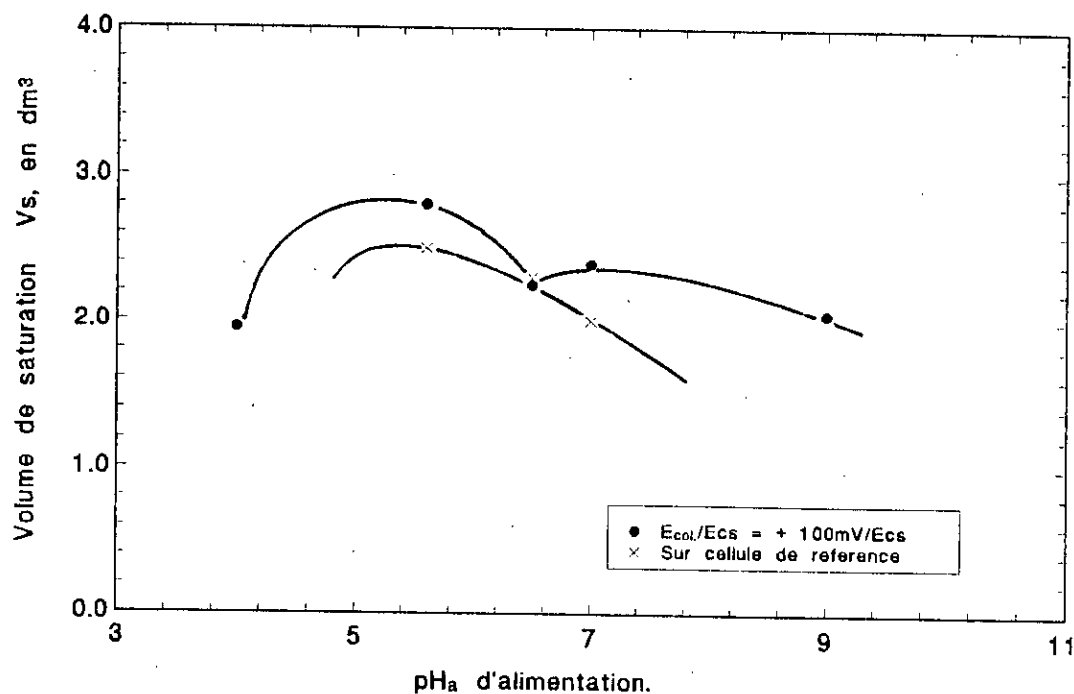


Figure VII.2.4 : Evolution du volume de saturation V_s en fonction du pH_a d'alimentation en présence du potentiel de $+100 \text{ mV/Ecs}$ et sur colonne de référence. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $H = 3 \text{ cm}$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$.

En adsorption classique des ions fluorures sur alumine activée (effectuée sur colonne de référence), les mêmes observations constatées sur la colonne d'électrosorption sont valables, la diminution du volume de percée est de 1.35 à 0.85 dm³ lorsque le pH augmente de 5.6 à 7, comme il est montré sur la figure VII.2.3. Cependant, quelque soit le pH d'alimentation, les valeurs obtenus en électrosorption sont supérieures à celles obtenues sur colonne classique.

- Par comparaison, le volume de percée s'accroît de 60 % lorsque un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est appliqué dans la zone du pH optimal.
- L'augmentation de la quantité d'eau traitée est de 38.7 % lorsqu'on passe du pH 7 à pH de 5.6, avec un potentiel de + 100 mV/Ecs
- En adsorption classique l'augmentation de la quantité d'eau traitée est de 68.82 % lorsqu'on passe du pH 7 à pH 5.6. D'où l'efficacité du procédé d'électrosorption dans le traitement des eaux potables fluorurées.

Dans tous les cas et sur toute l'étendue de la gamme du pH étudié, la capacité d'adsorption est meilleure avec application d'un potentiel que sans.

3- Le volume de saturation V_s (ou le temps de saturation, t_s)

L'évolution du volume de saturation V_s en fonction du pH est présentée sur la figure VII.2.4 L'adsorption des ions fluorurés sur alumine activée lorsqu'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est appliqué, nécessite une quantité d'eau fluorurée à traiter pour la saturation du lit de l'ordre de 2.8 litres à pH = 5.6. Cette quantité d'eau diminue à pH < 5.6 et à pH > 5.6, comme le montre la figure VII.2.4.

L'adsorption classique des ions fluorures sur alumine activée effectuée sur colonne de référence nécessite une quantité d'eau de 2.5 dm³ pour la saturation du lit à pH 5.6. Cette dernière diminue lorsque le pH augmente. Nous constatons que les volumes de saturation sont de même ordre de grandeur pour les deux modes de fonctionnement de la colonne.

Le débit volumique étant maintenu constant durant toute l'expérimentation, les résultats obtenus pour le volume de saturation rejoignent ceux du temps de saturation à une constante de proportionnalité près. Signalons toutefois qu'en pratique, nous arrêtons la manipulation dès atteinte de la concentration de percée.

4- La hauteur de la Z.T.M, H_z

Le calcul de la hauteur ZTM en fonction du pHa présenté dans le tableau VII.2.2 permet de déduire ce qui suit:

l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, crée une zone de transfert de matière favorable à l'adsorption pour des valeurs de pH comprises entre 5.6 et 6.5. Dans cette zone la hauteur de transfert de matière est faible et de l'ordre de 0.80 cm.

Tableau VII.2.2 : Evolution de la hauteur de transfert H_z du lit en fonction du pH d'alimentation sur la colonne de référence et en présence d'un potentiel de +100 mV/Ecs.

pH.	H_z en cm. (Cellule de référence)	H_z en cm. $E_{col.}/Ecs = +100$ mV/Ecs.
4	-	1.41
5.6	2.02	0.84
6.5	1.95	0.8
7	2.76	1.39

Par contre, à $pH < 5.6$ et $pH > 6.5$, la hauteur de transfert H_z augmente et l'adsorption des ions fluorures diminue.

En adsorption classique, la hauteur de la zone Z.T.M entre le pH 5.6 et 6.5 est plus grande comparativement à une adsorption en présence d'un potentiel électrique. Comme le montre les résultats présentés sur le tableau VII.2.2

On peut affirmer aussi que le pH n'interagit pas avec le potentiel électrique dans le domaine de travail; le gain apporté par l'application du potentiel reste sensiblement de même ordre de grandeur quelque soit le pH.

5- La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

L'évolution de la vitesse de déplacement U_z en fonction du pH est présentée sur la tableau VII.2.3.

Tableau VII.2.3 : Evolution de la vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z en fonction du pH d'alimentation sur la colonne de référence et en présence d'un potentiel de +100 mV/Ecs.

pH.	U_z en cm/h. Cellule de référence	U_z en cm/h. $E_{col.}/Ecs = +100$ mV/Ecs.
4	-	0.60
5.6	0.53	0.40
6.5	0.57	0.48
7	0.72	0.49
9	-	0.52

Nous constatons que lorsque l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée est réalisée en présence d'un potentiel électrique +100 mV/Ecs, la vitesse de déplacement de la Z.T.M est faible à pH 5.6 et est de l'ordre de 0.40 cm/h, Celle-ci augmente faiblement avec une croissance du pH

L'adsorption classique des ions fluorures sur alumine activée réalisée sur colonne de référence crée une vitesse d'adsorption qui augmente de 0.53 à 0.72 cm/h lorsque le pH augmente de 5.6 à 7.

La variation de la vitesse d'adsorption en présence d'un potentiel électrique, est plus faible que pour une cellule classique. cela peut s'expliquer par le fait que l'augmentation d'adsorption des ions sous l'effet du potentiel électrique réduit la vitesse de déplacement U_z

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s

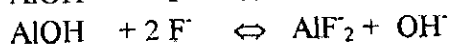
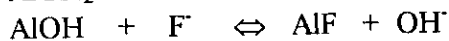
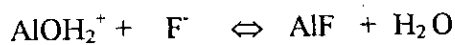
L'exploitation des courbes donnant la variation de la concentration de sortie en ions fluorures en fonction du temps à différents pH, mais a permis de tracer l'évolution de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en fonction du pH de l'eau d'alimentation. (figure VII.2.5). Les résultats obtenus confirment l'effet du potentiel électrique sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée ainsi qu'une rétention plus grande de fluorures à pH acide, l'optimum se situant à pH 5.6. Cependant, nous avons remarqué que la zone située entre 6 et 7 peut être aussi acceptable. Nos résultats obtenus concordent avec ceux rapportés par la littérature [16,23,24,25] sur l'existence d'un optimum à pH 5.6, cependant ce dernier est réalisé avec une amélioration de la capacité d'adsorption en présence d'un potentiel électrique.

En effet, on observe:

- - Une amélioration positive de la capacité d'adsorption au temps de percée voisine de 60 % entre un traitement à pH 5.6 avec potentiel électrique et un traitement à pH 5.6 sans potentiel électrique.
- - Une amélioration positive de la capacité d'adsorption au temps de percée voisine de 41 % entre un traitement à pH 5.6 avec potentiel électrique et un traitement à pH 7 avec potentiel électrique.
- - Une amélioration positive de la capacité d'adsorption au temps de percée voisine de 64 % entre un traitement à pH 5.6 sans potentiel électrique et un traitement à pH 7 sans potentiel électrique.

De ces constatations, on peut recommander vivement l'application du potentiel puisque ce dernier permettra d'éviter l'ajout de produits chimiques à l'eau du sahara déjà fortement minéralisée. Et d'autres part les phénomènes d'electrosorption donnera des capacités d'adsorption plus importantes et cela quelque soit la cas de figure.

L'augmentation de la capacité d'adsorption à pH 5.6 est due à l'absence des ions pouvant entrer en compétition avec les fluorures sur les sites d'alumine activée ainsi la formation des complexes fluoroaluminium stables est réalisable. Les réactions possibles qui peuvent se produire à la surface de l'alumine activée sont :



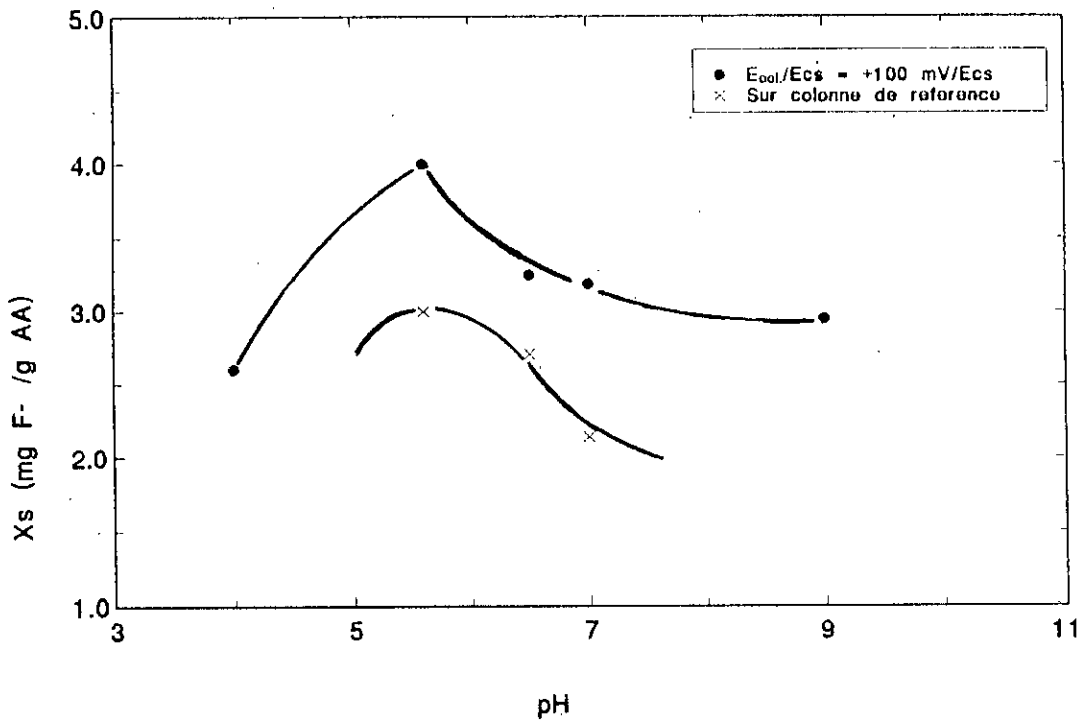


Figure VII.2.5 Evolution de la capacite d'adsorption X_p en fonction du pH_a d'alimentation en presence du potentiel de +100 mV/Ecs sur colonne de reference avec $C_0=10$ mg/l, $H=3$ cm; $D=56.6$ V/V/h

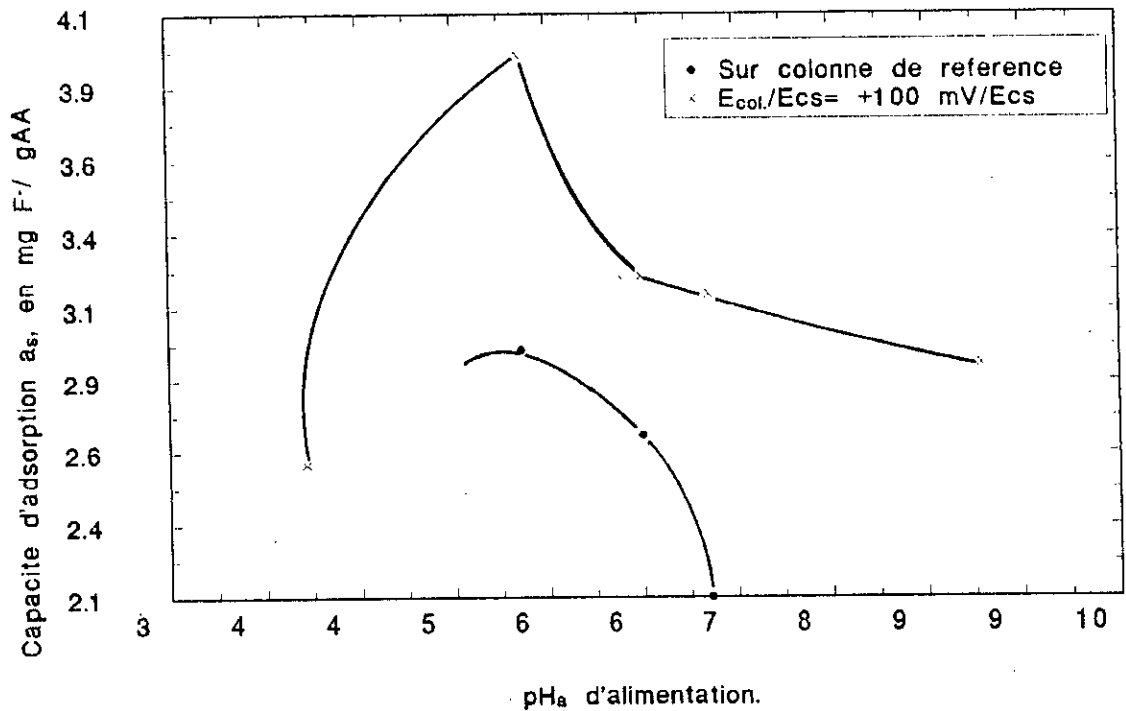


Figure VII.2.6 : Evolution de la capacite d'adsorption a_s en fonction du pH_a de l'eau d'alimentation en presence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0= 10$ mg/l; $H= 3$ cm; $D= 56.6$ V/V/h.

La rétention des fluorures sur les sites de l'alumine activée diminue dans deux régions extrêmes de valeurs de pH. A $\text{pH} < 5$, la solution est acide et la quantité d'ions H^+ est grande. Ils se forment avec les ions fluorures de l'acide fluorohydrique HF non dissocié ou des complexes de fluorures HF_2^- lesquels s'adsorbent sur l'alumine, Il sera formée une couche, empêchant l'adsorption d'autres ions fluorures. Ce qui explique la diminution de la capacité d'adsorption. A $\text{pH} > 7$, les ions OH^- entrent en compétition avec les ions fluorures sur les sites d'adsorption. Ce qui se traduit par la diminution de la capacité d'adsorption.

Nous avons remarqué, qu'à chaque valeur du pH d'alimentation la courbe de pH de sortie en fonction du temps suit la courbe de percée et présente les trois zones décrites lors de l'étude du paramètre potentiel électrique. L'augmentation du pH de sortie de 4 à 7 revient à la libération des ions OH^- par l'alumine activée suite à l'échange d'ions.

La préconisation systématique d'une acidification à pH optimum pour la défluoruration des eaux potables par électroadsorption est donc nécessaire malgré l'utilisation du potentiel électrique.

L'évolution de la capacité d'adsorption des ions fluorures au temps de saturation lorsqu'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est appliqué est présentée en figure VII.2.6. La courbe obtenue présente une valeur maximale et de l'ordre de 4 mg F^- /gAA à pH 5.6 puis diminue de 4 à 2.95 lorsque le pH augmente de 5.6 à 9. Tandis qu'à pH 4, la capacité d'adsorption des ions fluorures au temps de saturation en adsorption classique, diminue de 2.99 à 2.14 mg F^- /gAA lorsque le pH augmente de 5.6 à 7.

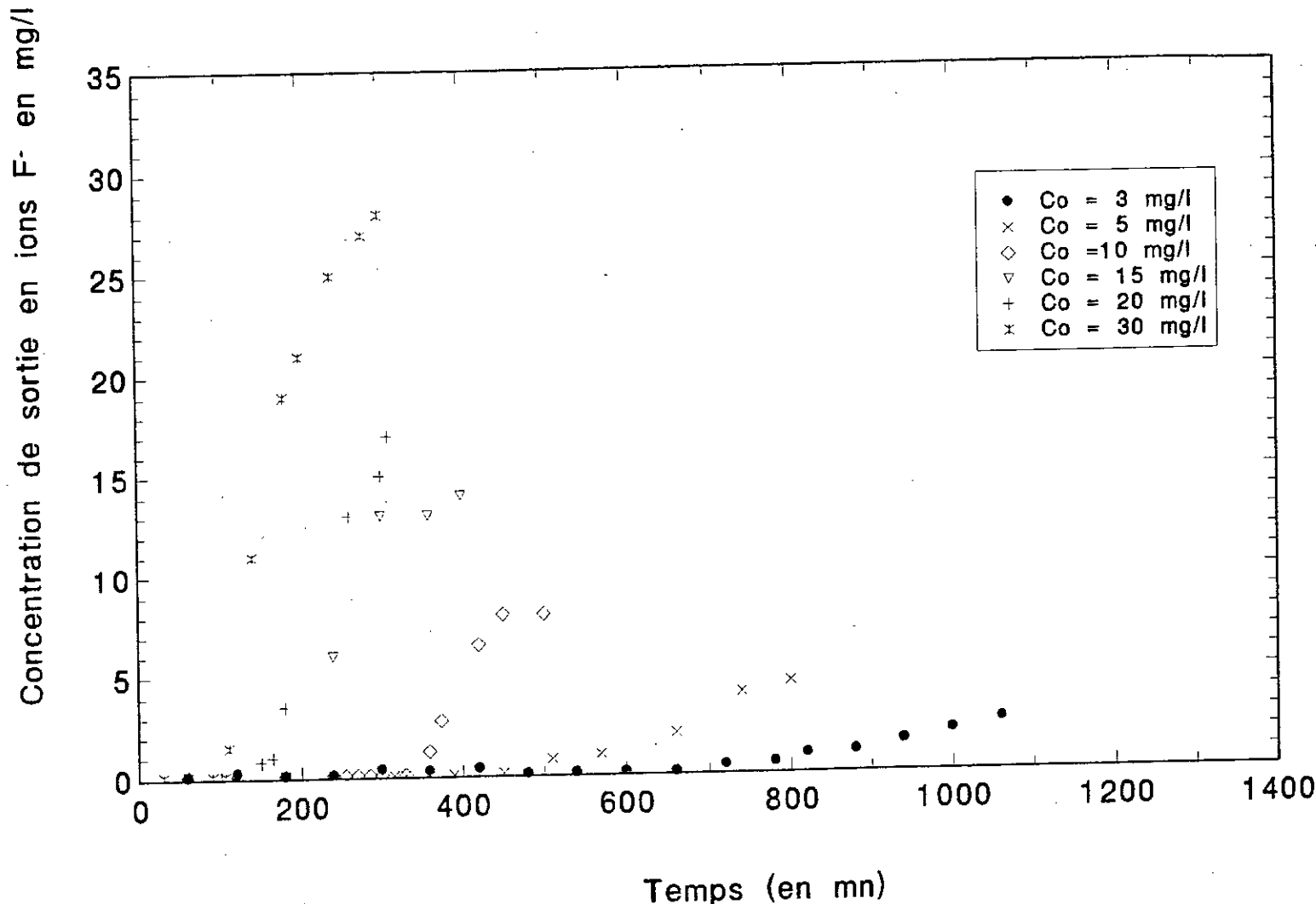


Figure VII.3.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a differentes concentrations initiales de l'eau d'alimentation. $E_{col.}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs; $pH_a = 5.6$; $D = 56.6$ V/V/h.

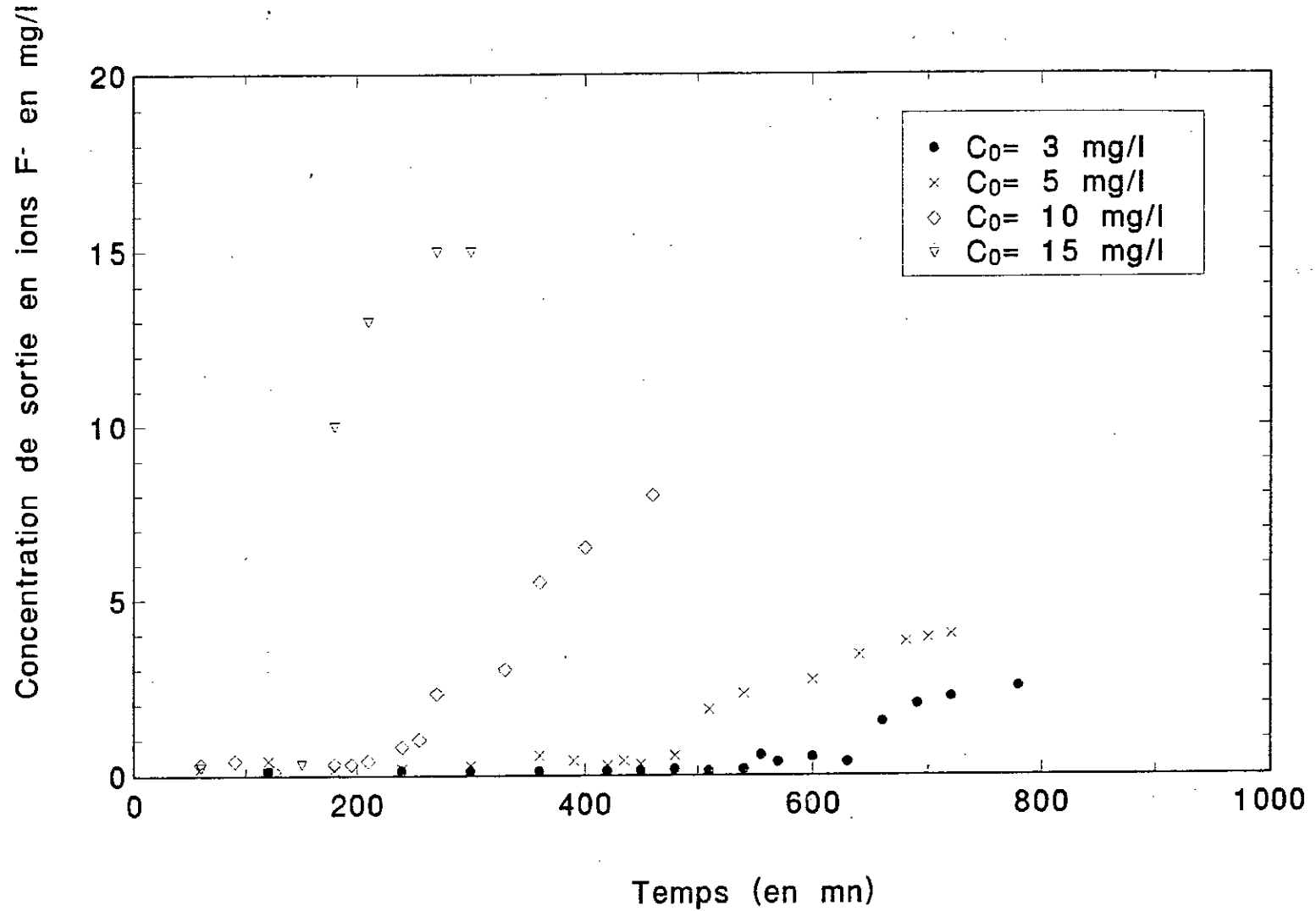


Figure VII.3.2 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a différentes concentrations initiales de l'eau d'alimentation. Sur colonne de référence; pH_a= 6.5; H= 3cm; D=56.6 V/V/h

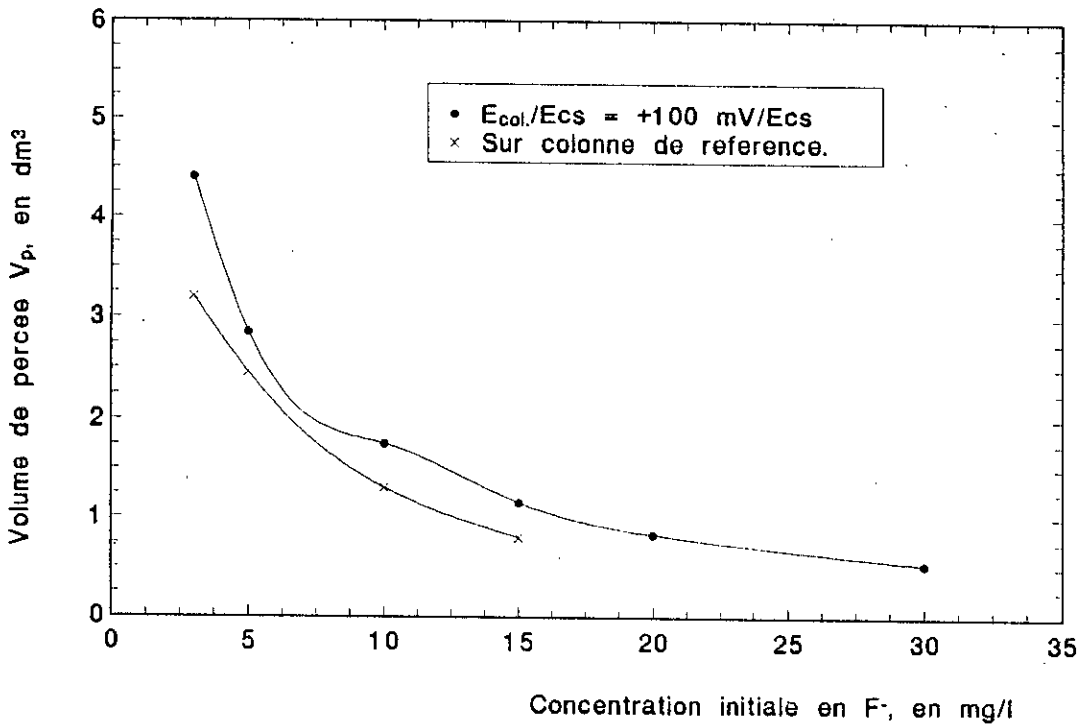


Figure VII.3.3 : Evolution du volume de percee en fonction de la concentration initiale en F^- en présence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de référence. $pH_a = 6.5$; $H = 3cm$; $D = 56.6 V/V/h$.

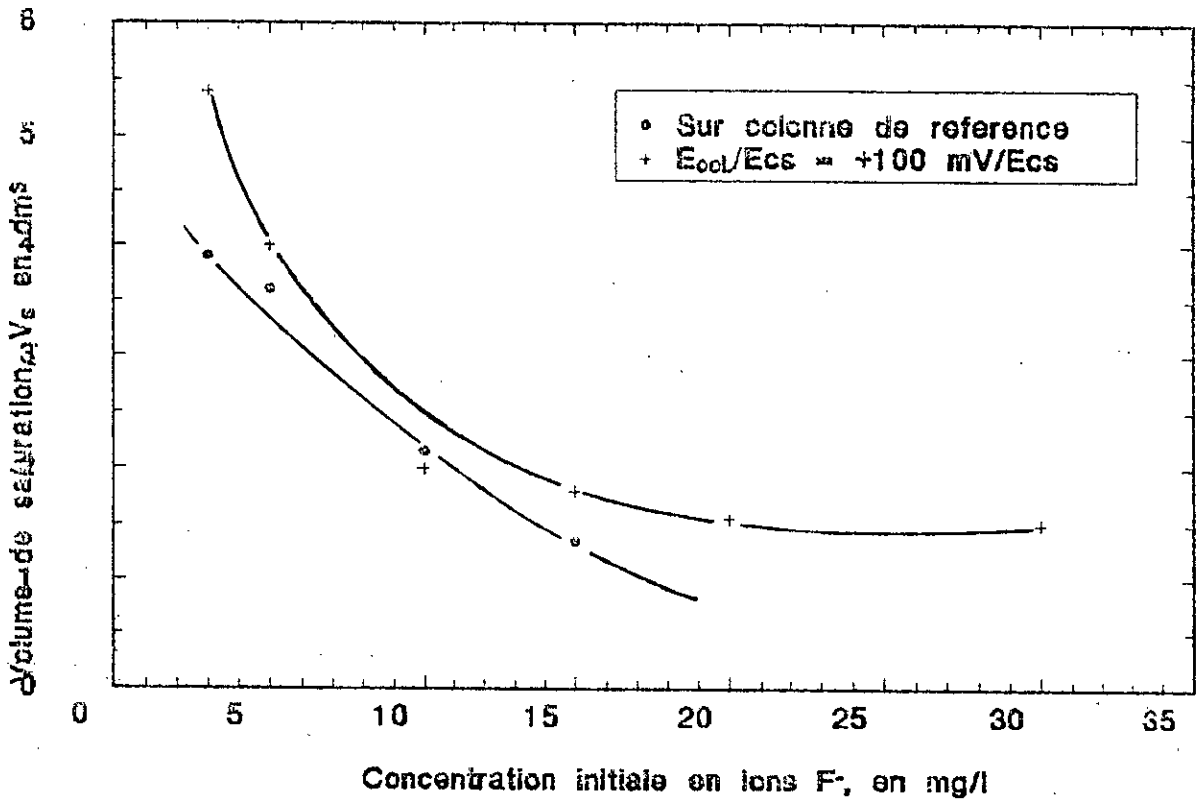


Figure VII.3.4 : Evolution des volumes de saturation V_s en fonction de la concentration initiale en ions F^- en présence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de référence. $C_0 = 10mg/l$; $pH_a = 6.5$; $H = 3cm$; $D = 56.6V/V/h$

Enfin, nous constatons que la capacité d'adsorption est plus faible en opérant en colonne classique comparativement à celle obtenue en présence d'un potentiel électrique.

VII.3- Influence de la concentration initiale en ions fluorures de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

Les eaux souterraines dans la région de Débila, wilaya d'El Oued, contiennent une concentration en ions fluorures de l'ordre de 3 mg/l, mais cependant nos recherches ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 30 mg/l en vue d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électroadsorption aux traitements des eaux potables.

Des essais ont été aussi réalisés dans ce domaine de concentration, en adsorption classique dans le but de mettre en évidence l'effet du potentiel électrique. La détermination du type d'isotherme d'adsorption auquel obéit notre système fluorure-alumine activée en présence et en absence d'un potentiel électrique a été réalisée.

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps est donnée par la figure VII.3.1 lorsqu'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est appliqué et par la figure VII.3.2 lorsque l'adsorption est réalisée sur une colonne de référence.

A chaque valeur de la concentration initiale C_0 , la teneur des fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l et la concentration de percée (1 mg/l) est effectivement obtenue à pH de 6.

La caractérisation du lit d'alumine activée sous l'influence de la concentration initiale en ions fluorures de l'eau d'alimentation en présence du potentiel électrique de +100 mV/Ecs, est déterminée par le calcul des paramètres F , V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_z , U_z , et X_p (ou a_s).

1- La capacité fractionnaire, F

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des fluorures sur alumine activée un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, la capacité fractionnaire du lit est de l'ordre de 32 % en moyenne pour des concentrations initiales en ions fluorures allant de 3 à 30 mg/l. Ce résultat est identique à celui obtenu en adsorption classique. Ces résultats permettent de confirmer que la capacité fractionnaire est une des caractéristiques du système alumine activée-fluorures dans des conditions hydrodynamiques bien définies et qu'elle n'est pas dépendante de la concentration initiale en ions fluorures.

2. Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.3.3 représentant l'influence de la concentration initiale en ions fluorures sur le volume de percée que ce dernier diminue sensiblement de 4.4 à 0.53 litres avec l'augmentation de la concentration initiale dans la gamme de C_0 3-30 mg/l. Sur la cellule de référence, on a observé une diminution de V_p de 3.2 à 0.8 litres pour la gamme de C_0 3-15 mg/l.

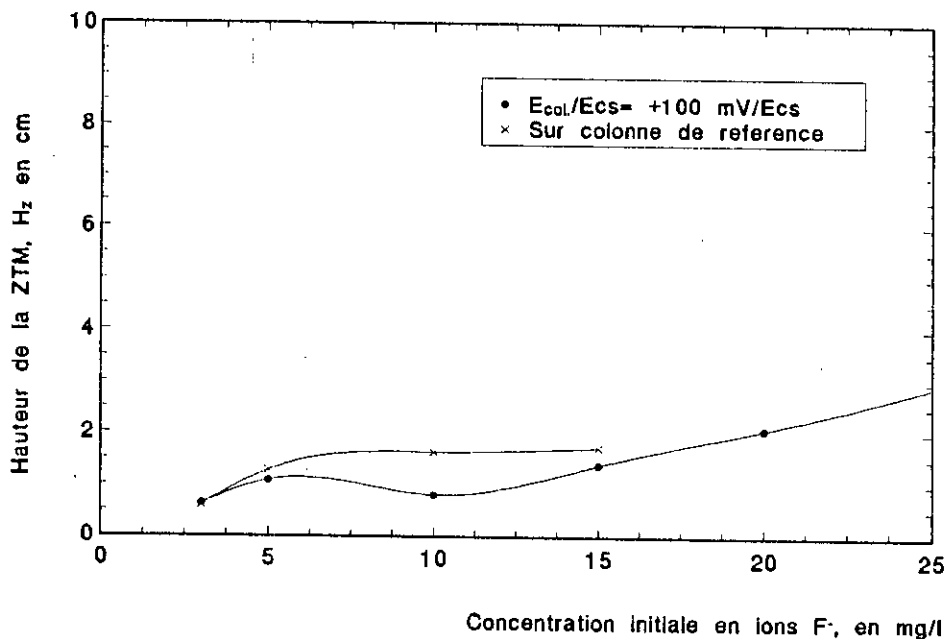


Figure VII.3.5 : Evolution de la hauteur de la ZTM, H_z en fonction de la concentration initiale en ions F^- en presence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 6.5$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

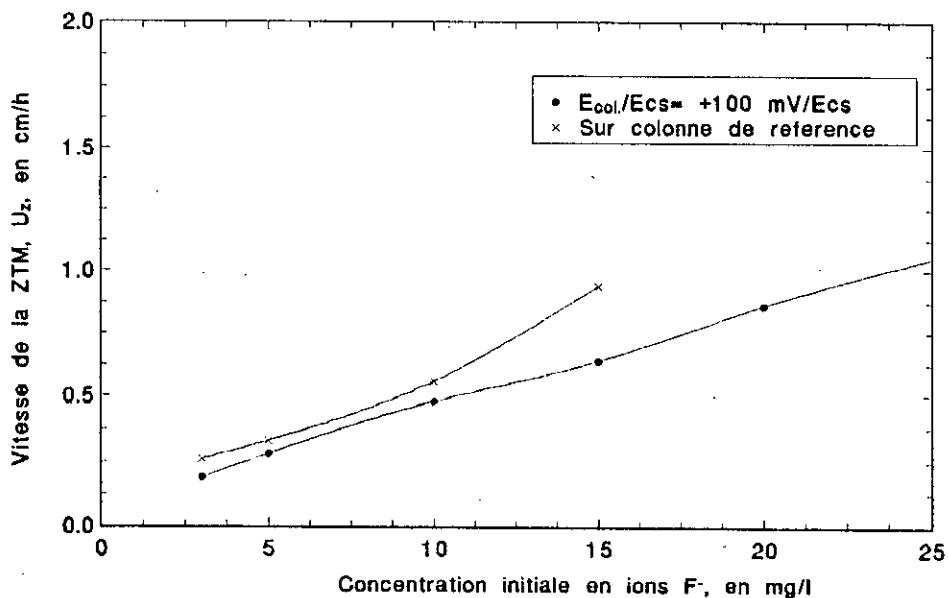


Figure VII.3.6 : Evolution de la vitesse de la ZTM U_z en fonction de la concentration initiale en ions F^- en presence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 6.5$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

Ce résultat est prévisible puisque l'augmentation de la concentration initiale entraîne une saturation plus rapide du lit d'où la diminution du volume de percée.

Le volume de percée obtenu sur la cellule d'électrosorption est plus important de 35 % comparativement à celui en adsorption classique. Cette étude met en évidence l'avantage du potentiel électrique à augmenter la quantité d'eau potable traitée.

Les résultats obtenus pour le volume de percée sont les mêmes pour le temps de percée vue qu'on travaille à débit volumique constant.

3- Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.3.4 représentant l'influence de la concentration initiale en ions fluorures sur le volume de saturation que ce dernier diminue sensiblement de 5.4 à 1.5 dm³ avec l'augmentation de la concentration initiale dans la gamme de Co 3-30 mg/l. Sur la cellule de référence, on a observé une diminution de V_s de 3.9 à 1.35 dm³ pour la gamme de Co 3-15 mg/l.

Le volume de saturation obtenu par la cellule d'électrosorption pour une concentration C_0 de 10 mg F⁻/l est plus important de 7 % comparativement à l'adsorption classique.

4- La hauteur de la Z.T.M, H_z

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.3.5 représentant l'influence de la concentration initiale en ions fluorures sur la hauteur de la Z.T.M que cette dernière augmente de 0.63 à 3.89 cm avec l'augmentation de la concentration initiale dans la gamme de Co 3-30 mg/l. Sur la cellule de référence, on a observé une augmentation de H_z de 0.60 à 1.72 cm pour la gamme de Co 3-15 mg/l.

La hauteur de transfert de la Z.T.M obtenue par la cellule d'électrosorption pour une concentration C_0 de 10 mg F⁻/l est plus importante de 51 % comparativement à celle en adsorption classique.

5- La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

La vitesse de déplacement de la Z.T.M est directement liée à sa hauteur H_z . Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.3.6 représentant l'influence de la concentration initiale en ions fluorures sur la vitesse de déplacement de la Z.T.M que cette dernière augmente de 0.19 à 1.2 cm/h avec l'augmentation de la concentration initiale dans la gamme de Co 3-30 mg/l. Sur la cellule de référence, on a observé une augmentation de U_z de 0.26 à 0.94 cm/h pour la gamme de Co 3-15 mg/l.

La vitesse de déplacement de la Z.T.M obtenue par la cellule d'électrosorption pour une concentration C_0 de 10 mg F⁻/l est améliorée de 14 % comparativement à la cellule de référence.

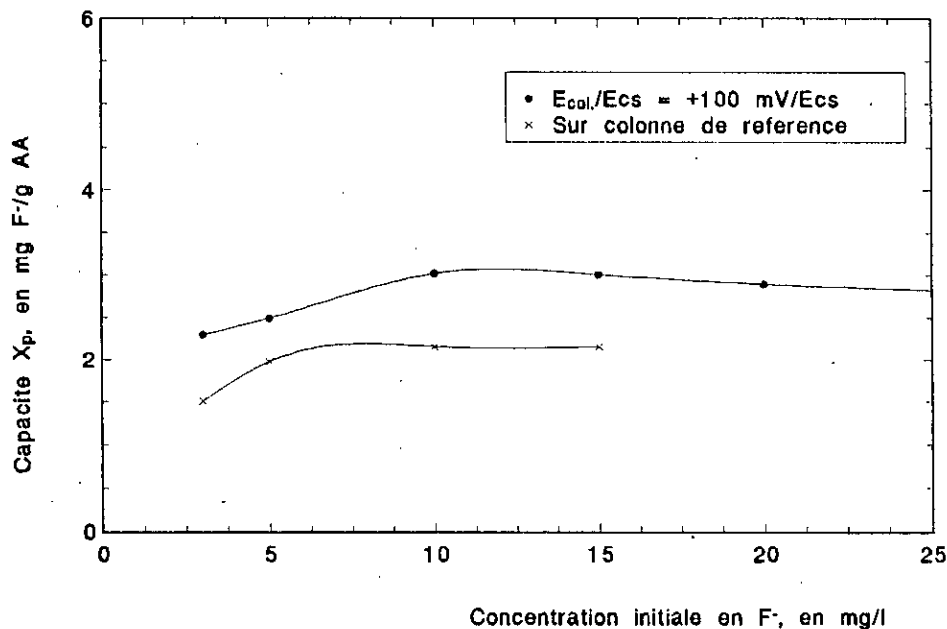


Figure VII.3.7 : Evolution de la capacite d'adsorption des ions F⁻ X_p en fonction de la concentration initiale en ions F⁻ en presence du potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH}_a = 6.5$; $H = 3 \text{ cm}$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$.

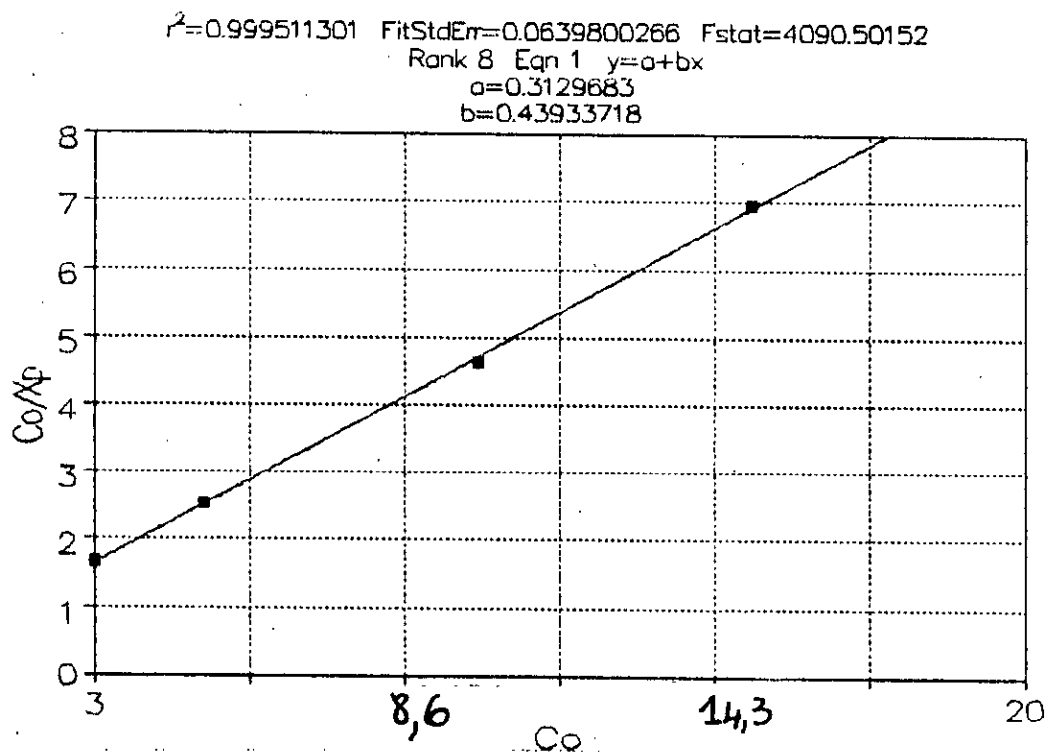


Figure VII.3.8 Evolution de $C_0/X_p = f(C_0)$ en presence du potentiel d'electro-

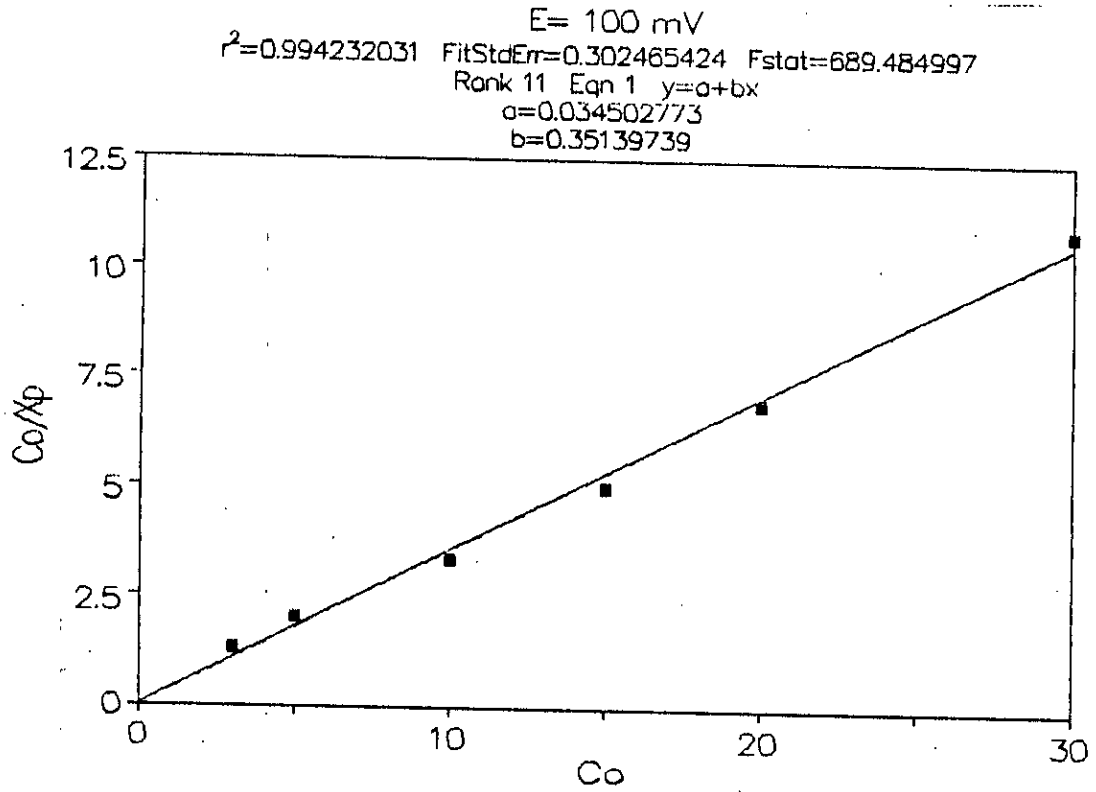


Figure VII.3.9 Evolution de $\frac{C_o}{X_p} = 10^3$ en fonction de la concentration initiale en ions F^- en présence du potentiel de $+100$ mV/Ecs.

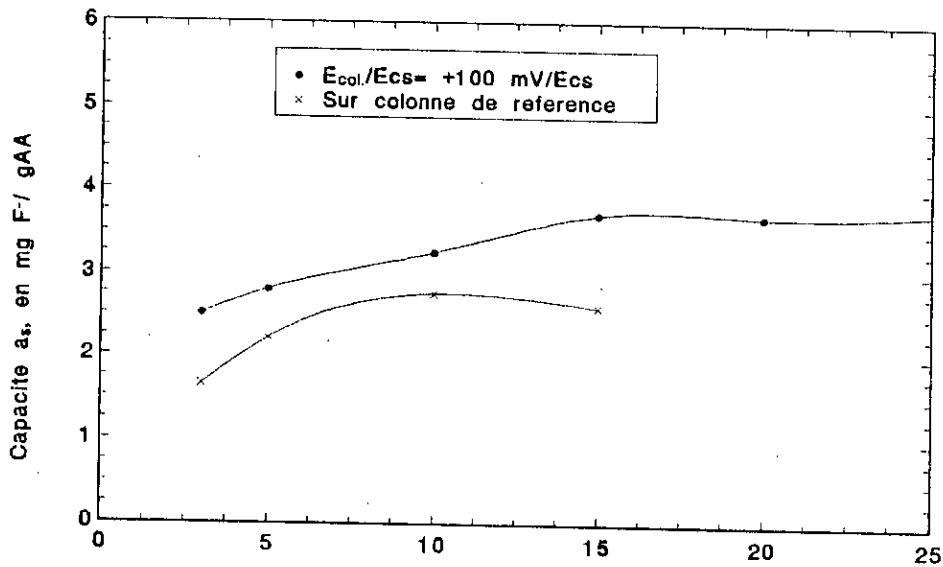


Figure VII.3.10 : Evolution de la capacité d'adsorption a_s en fonction de la concentration initiale en ions F^- en présence du potentiel de $+100$ mV/Ecs et sur colonne de référence. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 6.5$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

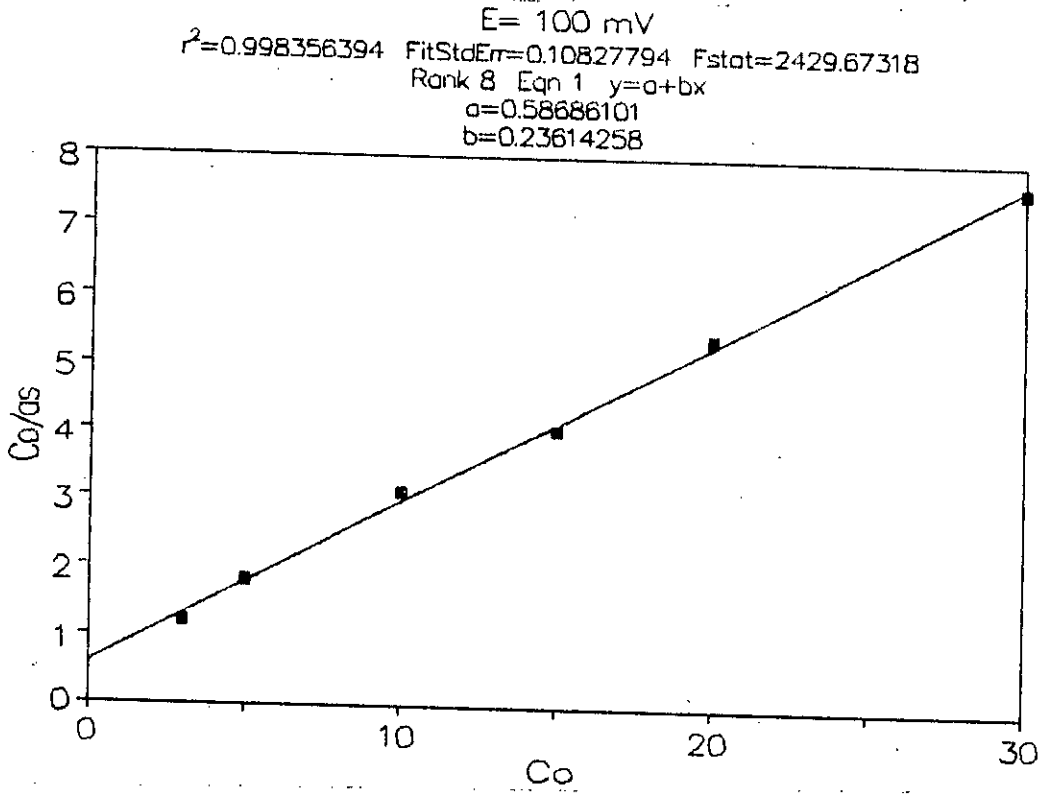


Figure 3.1: Variation de Co/as en fonction du potentiel d'adsorption $E = 100$ mV/ECS.

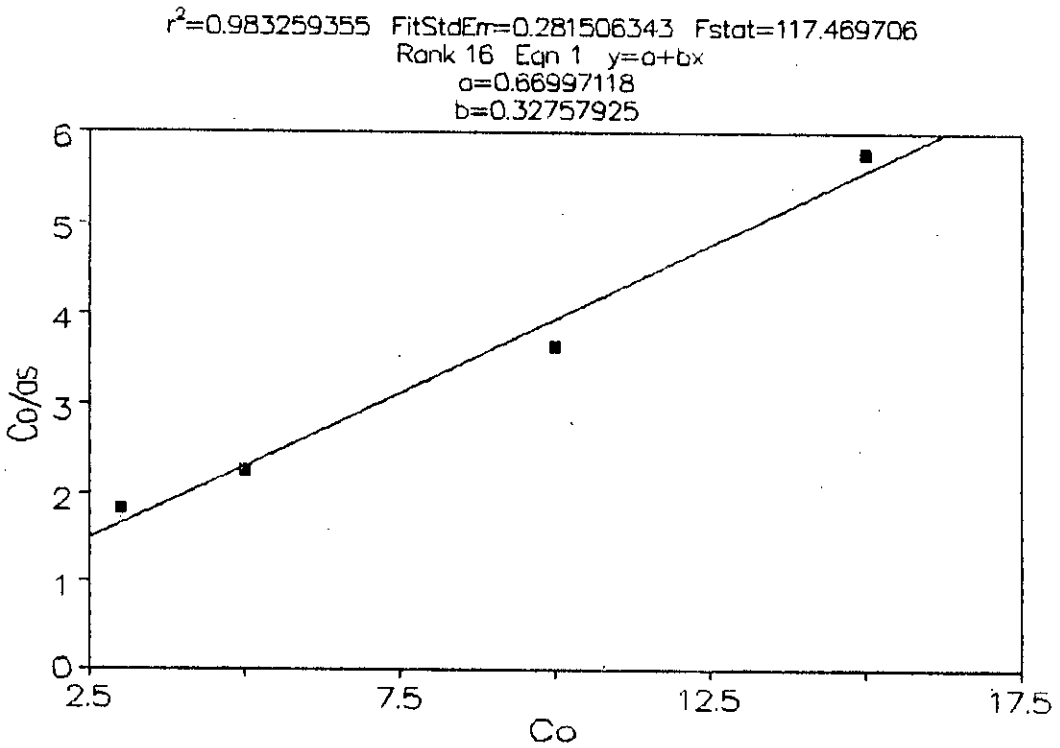


Figure 3.1: Variation de Co/as en fonction du potentiel d'adsorption $E = 100$ mV/ECS.

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s .

Les effets positifs du potentiel électrique choisi pour l'électroadsorption des ions fluorures sur alumine activée sont observés sur la figure VII.3.7 représentant l'influence de la concentration initiale en ions fluorures sur les capacités d'adsorption X_p et a_s comparativement à une adsorption classique (en absence d'électrodes). L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs fait augmenter la capacité d'adsorption de 2.30 à 3 mg F/g alumine activée pour des concentrations initiales allant de 3 à 15 mg F/l. Cependant, lorsque l'adsorption est réalisée sur une colonne de référence la capacité d'adsorption au temps de percée augmente de 1.51 à 2.16 mg F/g alumine activée pour des concentrations initiales allant de 3 à 15 mg F/l. Ces valeurs sont plus faibles de 60 % comparativement à celles obtenues par électroadsorption. La capacité d'adsorption, X_p obtenue sur la cellule d'électrosorption à une concentration C_0 de 10 mg F / l est améliorée de 40 % comparativement à celle obtenue sur la cellule de référence.

La variation de la capacité d'adsorption au temps de percée en fonction de la concentration initiale, lorsqu'on se trouve en présence ou en absence d'un potentiel électrique, est représentée sur les figures VII.3.8 et VII.3.9 respectivement. Ces dernières décrivent bien l'isotherme d'adsorption de Langmuir caractérisant ainsi l'adsorption des ions F^- sur alumine activée par formation d'une couche monomoléculaire et cela à partir de la concentration de 10 mg F^- / l. Nos résultats expérimentaux confirment ceux obtenus par **Mazounie** [57], **Bishop & Sansoucy**[66], et **Savinelli & Black** [53] sur le type d'isotherme d'adsorption des F^- sur alumine activée.

Il est constaté que l'électroadsorption des fluorures sur alumine activée par application d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est régit par l'isotherme de Langmuir mais avec des constantes d'équilibre différentes à celles obtenues lors d'une adsorption classique.

La modification des constantes d'équilibre de l'équation d'isotherme a aussi été obtenue par **Einsiger & Keller** [92] lors de l'étude de l'électrosorption du système β -naphтол sur graphite . Les isothermes d'équilibre obtenues à différentes valeurs de potentiels électriques sont de type Langmuir modifié avec des constantes d'équilibre dépendantes du potentiel.

L'isotherme d'adsorption des ions F^- sur alumine activée s'écrit de la forme:

- à potentiel électrique de +100 mV/Ecs et pour une gamme de C_0 varie de 3 à 30 mg/l.:

$$X_p = \frac{29 C_0}{1 + 10 C_0}$$

- en adsorption classique (en absence d'électrodes) et pour une gamme de C_0 varie de 3 à 15 mg/l.

$$X_p = \frac{3 C_0}{1 + 1.5 C_0}$$

En ce qui concerne l'influence de la concentration initiale C_0 sur la capacité d'adsorption au temps de saturation a_s du lit, la figure VII.3.10 montre une augmentation de a_s de 2.51 à 3.7 mg F^- /gAA pour la gamme de C_0 3-10 mg/l. Au delà de 10 mg/l (entre 10 et 30 mg/l), a_s semble être constante et de l'ordre de 3.70 mg F^- /gAA.

Sur la colonne de référence, la capacité d'adsorption au temps t_s augmente de 1.65 à 2.7 mg F^- /gAA pour C_0 allant de 3 à 15 mg/l. Mais cette dernière est plus faible

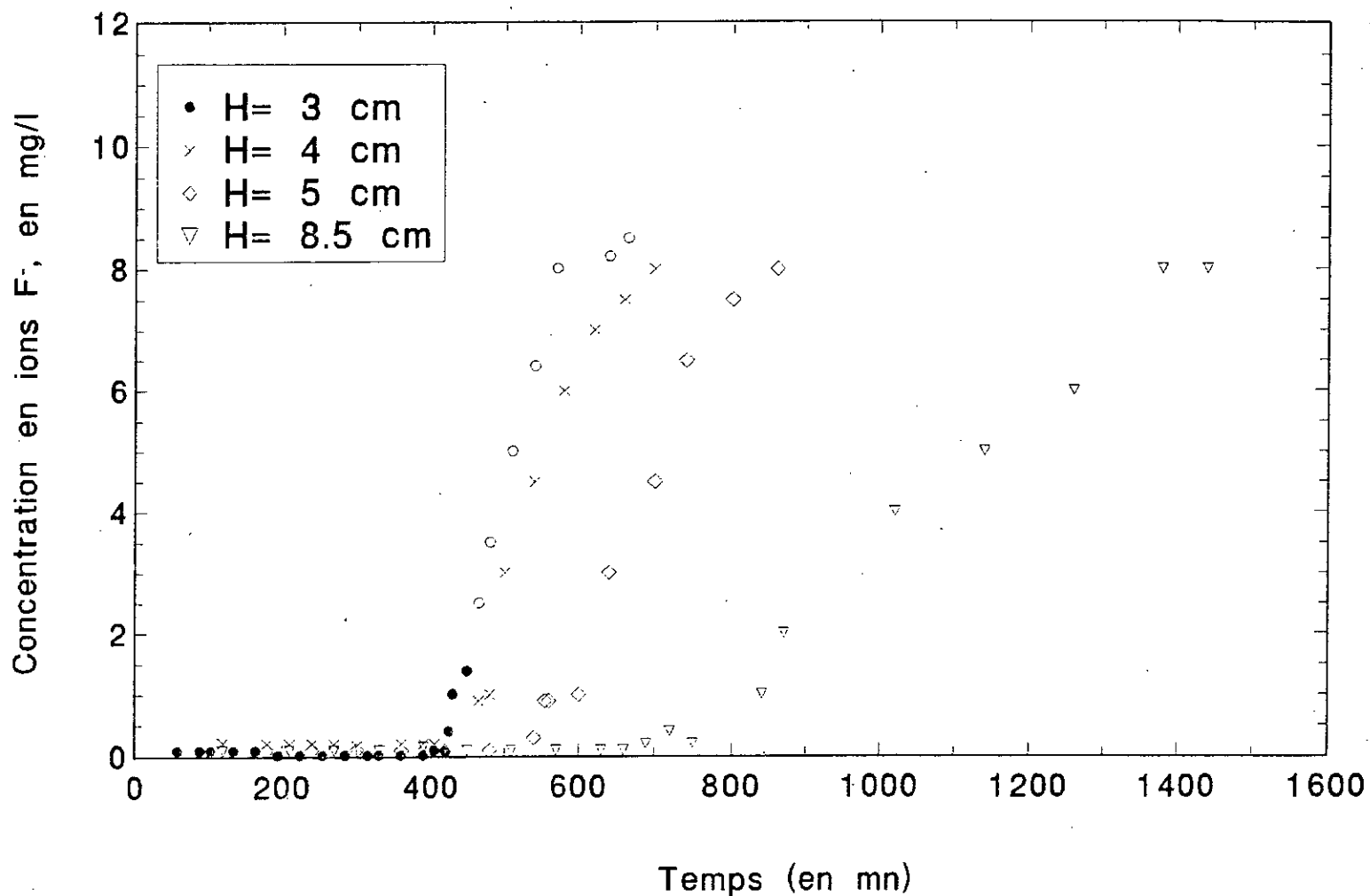


Figure VII.4.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a différentes hauteurs du lit d'AA.
 $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $D = 56.6$ V/V/h; $E_{col}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs.

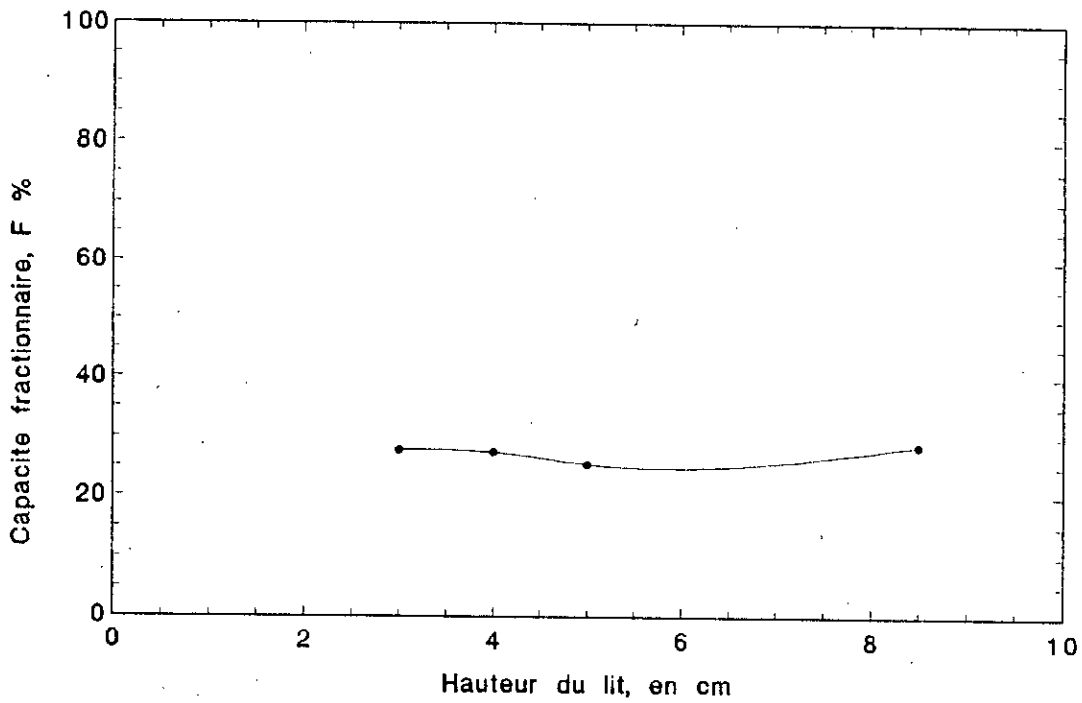


Figure VII.4.2 : Evolution de la capacite fractionnaire du lit d'AA en fonction de la hauteur du lit.

$C_0 = 10\text{mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$; $E_{\text{col.}} = +100 \text{ mV/Ecs.}$

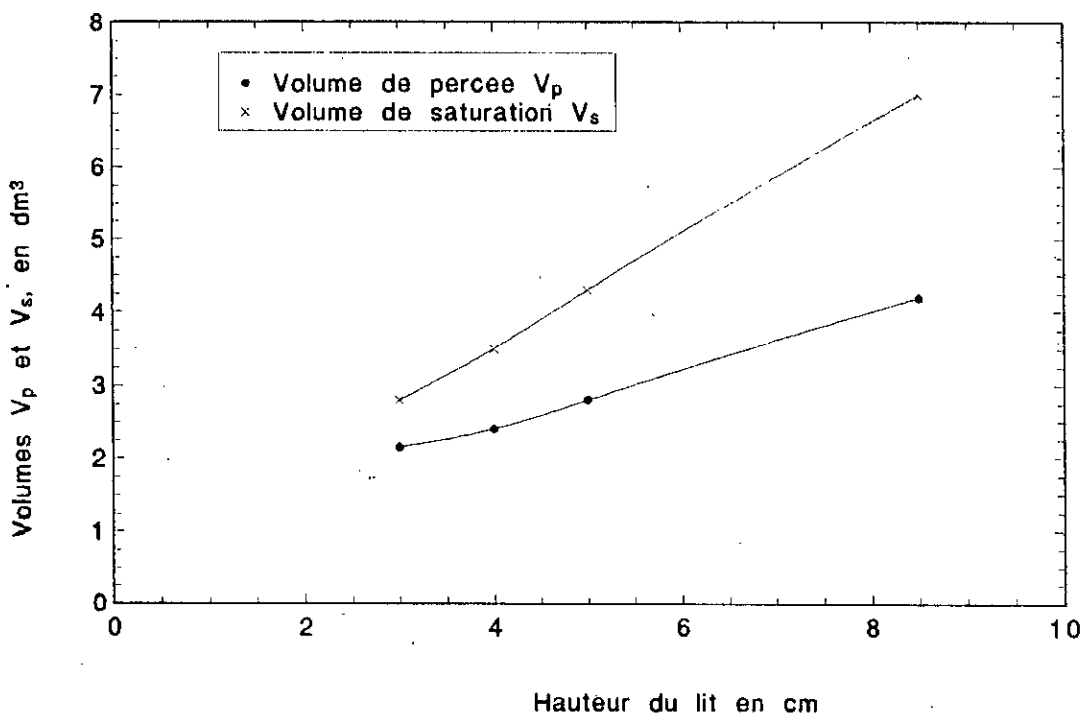


Figure VII.4.3 : Evolution des volumes V_p et V_s en fonction de la hauteur du lit. $C_0 = 10\text{mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3\text{cm}$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$

de 18 % pour une concentration C_0 égale à 10 mg/l, et comparativement à la cellule d'électroadsorption.

L'étude de l'influence de la concentration initiale en ions fluorures C_0 sur la capacité d'adsorption au temps t_s , (a_s) a conduit à l'obtention d'une d'isotherme de type Langmuir, (figures VII.3.11 et VII.3.12). Le calcul des constantes d'équilibre de cette équation sont pratiquement de même ordre grandeur dans les deux modes de fonctionnement avec un potentiel électrique de +100 mV/Ecs et en absence des électrodes. La forme des équations sont les suivantes:

- à potentiel électrique de +100 mV/Ecs l.

$$a_s = \frac{1.7 C_0}{1 + 0.41 C_0}$$

- en adsorption classique et dans la gamme de C_0 variant de 3 à 15 mg/:

$$a_s = \frac{1.5 C_0}{1 + 0.49 C_0}$$

VII.4- Influence de la hauteur du lit sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

La hauteur du lit est proportionnelle à la masse de l'adsorbant et d'où au nombre de sites disponibles pour l'adsorption.

L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a été étudiée pour différentes valeurs de hauteur d'alumine activée allant de 3 à 8.5 cm.

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps est décrite par la figure VII.4.1.

La caractérisation du lit d'alumine activée sous l'influence de la hauteur du lit d'AA en présence du potentiel électrique de +100 mV/Ecs, est déterminée par le calcul des paramètres F , V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_z , U_z , et X_p (ou a_s).

1- La capacité fractionnaire, F

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des fluorures sur alumine activée un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, on observe sur la figure VII.4.2 que la capacité fractionnaire du lit est de l'ordre de 28 % en moyenne lorsque la hauteur varie de 3 à 8,5 cm. La variation est de l'ordre de 5 % donc insignifiante. On peut dire que la capacité fractionnaire du lit d'AA est indépendante de la hauteur du lit dans la gamme de hauteur étudiée.

2- Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.4.3 représentant l'influence de la hauteur du lit d'AA sur le volume de percée que ce dernier augmente sensiblement de 2.15 à 4.2 dm³ avec l'augmentation de la hauteur du lit dans la gamme de 3-8.5 cm.

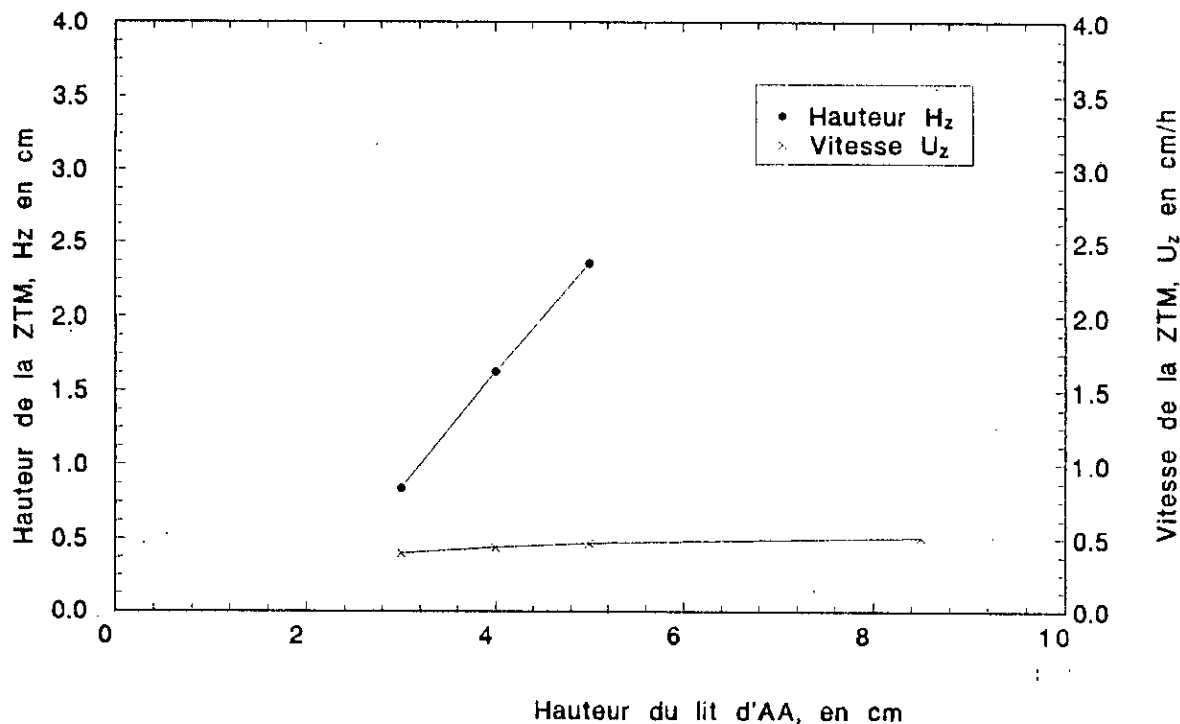


Figure VII.4.4 : Evolution de la hauteur H_z et de la vitesse U_z de la ZTM en fonction de la hauteur du lit d'AA.

$C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$; $E_{\text{col.}}/E_{\text{cs}} = +100 \text{ mV/Ecs}$.

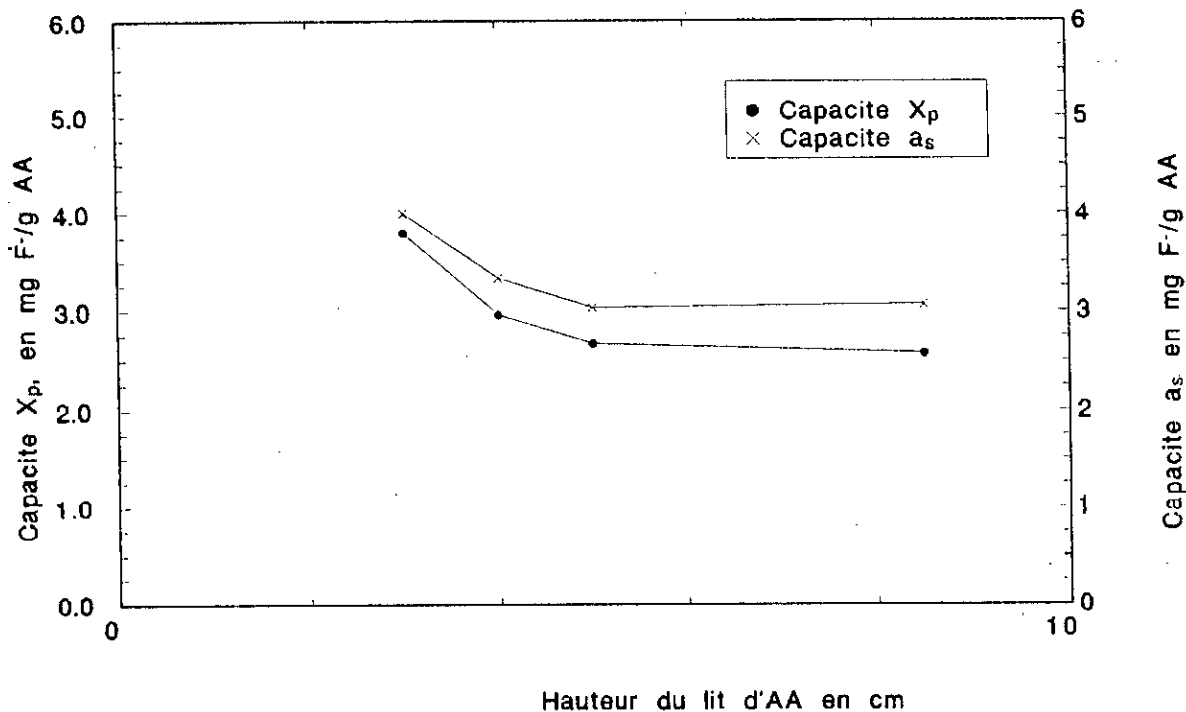


Figure VII.4.5 : Evolution des capacites d'adsorption X_p et a_s du lit fonction de la hauteur du lit d'AA.

$C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $D = 56.6 \text{ V/V/h}$; $E_{\text{col.}}/E_{\text{cs}} = +100 \text{ mV/Ecs}$.

L'augmentation de la quantité d'alumine activée entraîne donc une augmentation de la quantité d'eau fluorurée traitée.

3- Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

Le volume de saturation est le volume pour lequel la concentration de sortie en ions fluorures atteint la valeur de 8 mg/l.

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.4.3 représentant l'influence de la hauteur du lit d'AA sur le volume de saturation que ce dernier augmente de 2.8 à 7 dm³ avec l'augmentation de la hauteur du lit dans la gamme de 3 à 8.5 cm.

Les résultats obtenus pour le volume de saturation sont les mêmes pour le temps de saturation vu qu'on travaille à débit volumique constant.

4- La hauteur de transfert de la Z.T.M, H_z

La hauteur de la Z.T.M mesure la vitesse d'échange du soluté entre phases. Plus rapide est cette vitesse, plus efficace est l'adsorption. Notons que la vitesse d'échange est rapide si la hauteur de la Z.T.M est faible.

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.4.4 représentant l'influence de la hauteur du lit d'AA sur la hauteur de la Z.T.M que cette dernière augmente sensiblement de 0.84 à 4.76 cm avec l'augmentation de la hauteur du lit dans la gamme de 3-8.5 cm.

Ce résultat peut être expliqué par le fait d'augmenter la hauteur du lit on augmente le temps de séjour des ions fluorures dans la colonne.

5- La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

La vitesse de déplacement de la Z.T.M détermine le temps de fonctionnement du filtre. La rapidité de cette vitesse entraîne une diminution du temps de fonctionnement.

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.4.4 représentant l'influence de la hauteur du lit d'AA sur la vitesse de déplacement de la Z.T.M que cette dernière est pratiquement constante et de l'ordre de 0.44 cm/h. On peut dire que la hauteur du lit n'influe pas sur la vitesse de déplacement U_z ou bien qu'elle ne change pas d'une manière notable des caractéristiques hydrodynamiques du système.

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.4.5 représentant l'influence de la hauteur du lit d'AA sur la capacité d'adsorption des ions F⁻, X_p que cette dernière diminue de 3.8 à 2.6 mg F⁻/gAA lorsque la hauteur augmente de 3 à 8.5 cm. Cette diminution est importante, cela est dû probablement au compactage du lit sous l'effet de son propre poids, réduisant ainsi la surface de contact adsorbant-adsorbant disponible. Cette valeur obtenue est proche de celle qu'on devrait retrouver à l'échelle pilote et/ou industrielle.

En conclusion, l'augmentation de la hauteur du lit d'adsorbant ne permet pas d'améliorer suffisamment l'efficacité de la défluoruration de l'eau sur colonne d'AA vu l'augmentation de la hauteur de la Z.T.M et d'où la diminution de la capacité d'adsorption, X_p .

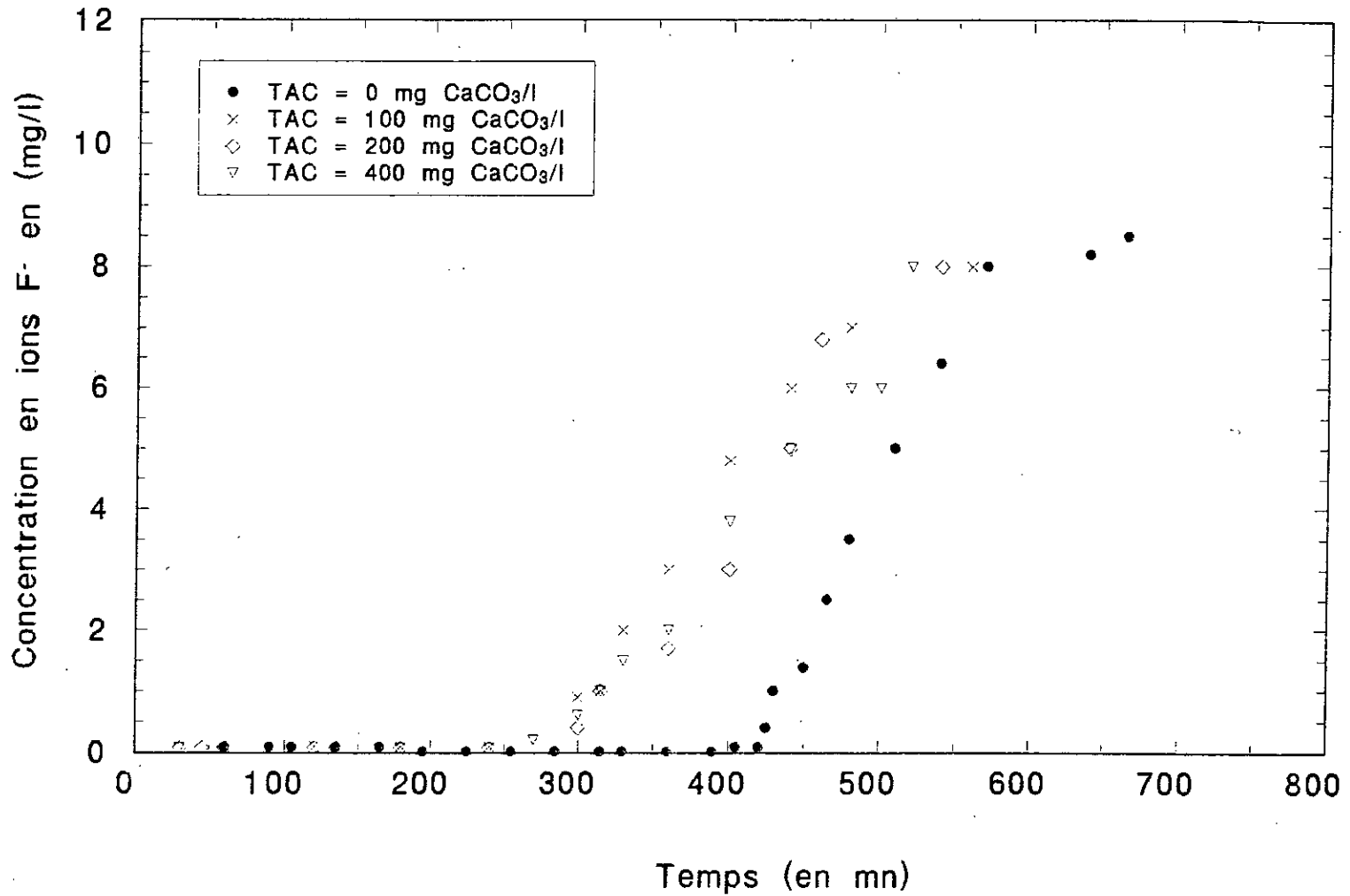


Figure VII.5.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a differentes valeurs de TAC.
C₀= 10 mg/l; H= 3cm; D= 56.6 V/V/h.

En ce qui concerne l'influence de la hauteur du lit d'AA sur la capacité d'adsorption au temps de saturation a_s , cette dernière comme le montre la figure VII.4.5 diminue de 4 à 3.03 mg F⁻/gAA lorsque la hauteur varie de 3 à 8.5 cm. Ce résultat est dû aussi à l'augmentation de la hauteur de la Z.T.M.

VII.5- Influence de l'alcalinité de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

L'alcalinité d'une eau représente les quantités d'ions carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- présentes dans l'eau. Par exemple, une eau naturelle de la région de Débila contient une teneur en bicarbonates de 80 mg CaCO_3/l .

L'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a été réalisée pour différentes valeurs de titre d'alcalinité de l'eau à traiter allant de 0 à 400 mg CaCO_3/l (0 à 80 °F respectivement).

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps est donnée par la figure VII.5.1. L'exploitation de ces résultats expérimentaux nous a permis de caractériser notre lit d'adsorbant en présence d'un potentiel électrique en calculant les paramètres F , V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_z , U_z , et X_p (ou a_s).

1- la capacité fractionnaire, F

Nous avons constaté lors de l'étude de l'influence de l'alcalinité de l'eau sur la capacité fractionnaire F (figure VII.5.2), que cette dernière est pratiquement constante lorsque l'alcalinité de l'eau varie. La capacité fractionnaire du lit est indépendante des teneurs en ions bicarbonates et carbonates présentes dans l'eau à traiter.

2- Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.5.3 représentant l'influence de l'alcalinité de l'eau sur le volume de percée que ce dernier diminue sensiblement de 2.15 à 1.58 litres avec l'augmentation de l'alcalinité de l'eau dans la gamme de 0-400 mg CaCO_3/l .

Le débit volumique étant constant, les résultats obtenus pour le volume de percée sont identiques pour le temps de percée.

3- Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.5.3 représentant l'influence de l'alcalinité de l'eau sur le volume de saturation que ce dernier est constant et de l'ordre de 2.8 litres lorsque l'alcalinité de l'eau varie dans la gamme de 0 à 100 mg CaCO_3/l . Au fur et à mesure que l'alcalinité de l'eau devient importante (supérieure à 200 mg/l), le volume de saturation diminue. Cette diminution est due à la compétition des ions carbonates et bicarbonates avec les ions fluorures sur les sites d'adsorption de l'alumine activée.

4- La hauteur de la Z.T.M, H_z

L'étude de l'influence de l'alcalinité de l'eau sur la hauteur de la Z.T.M effectuée sur la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs montre une efficacité d'élimination pour de faibles valeurs d'alcalinité.

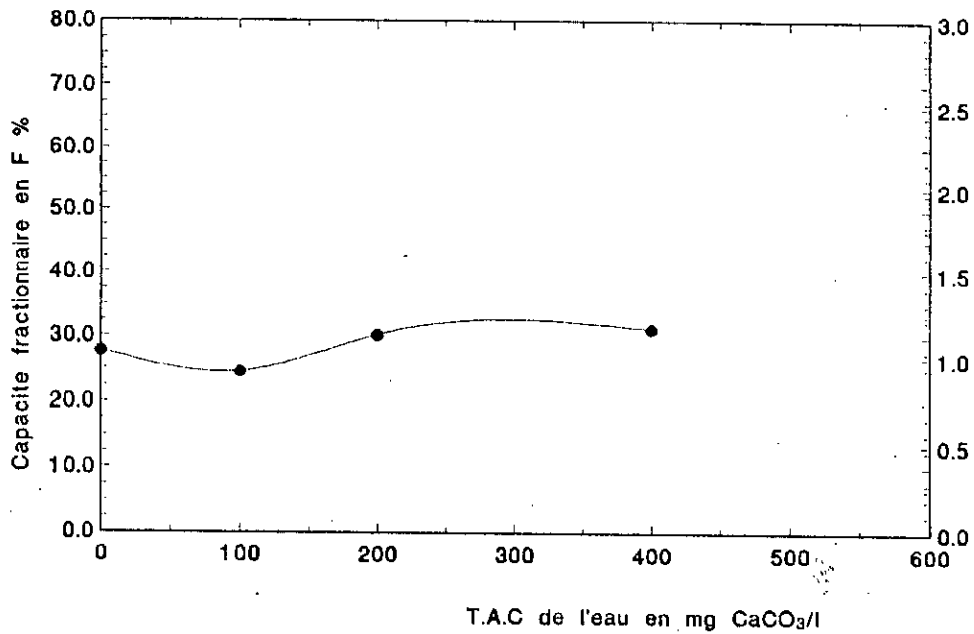


Figure VII.5.2 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit d'AA en fonction du T.A.C de l'eau d'alimentation. $E_{col}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 7$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

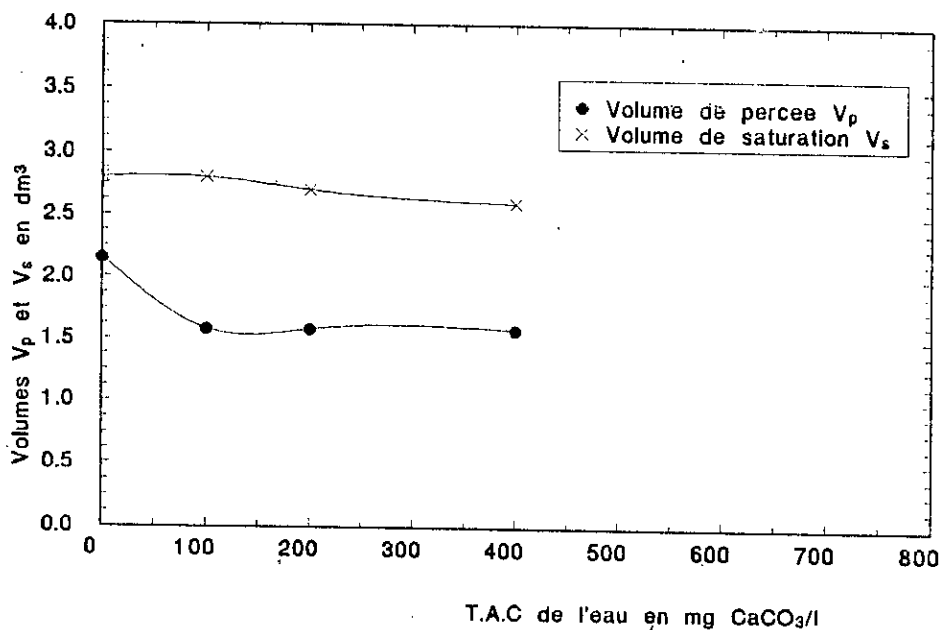


Figure VII.5.3 : Evolution des volumes V_p et V_s en fonction de T.A.C de l'eau d'alimentation. $E_{col}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs; $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 7$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

La hauteur de la Z.T.M H_z est de l'ordre de 0.84 cm pour un T.A.C nul puis augmente au fur et à mesure que l'alcalinité devient plus importante.

Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition des ions carbonates CO_3^{2-} et des ions fluorures sur les sites acides d'adsorbant.

5- La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

La vitesse de déplacement de la Z.T.M calculée lors de l'adsorption des ions F^- sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs est presque constante (0.40 cm/h) lorsque l'alcalinité augmente de 0 à 400 mg CaCO_3/l (figure VII.5.4).

Ce résultat, nous conduit à dire que la vitesse de déplacement U_z est indépendante de la présence d'autres ions pouvant entrer en compétition avec les ions fluorures dans l'eau à traiter.

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.5.5 représentant l'influence de l'alcalinité de l'eau sur la capacité d'adsorption des ions F^- , X_p , que cette dernière est maximale et de l'ordre de 3.8 mg F^-/gAA pour une alcalinité nulle et que celle-ci diminue pour se stabiliser à la valeur de 2.75 mg F^-/gAA au fur et à mesure que l'alcalinité augmente à partir des TAC supérieurs à 100 mg CaCO_3/l , la réduction est dans ce cas de 28 %.

Mazounie [57] affirme lors de ces essais, que la capacité de fixation des fluorures diminue lorsque le TAC augmente, et que ceci est dû au fait que les ions bicarbonates entrent en compétition avec les fluorures sur les sites. Cependant, selon Savinelli & Black [53], l'influence de ce paramètre est très importante dans une zone de TAC allant de 0 à 150 mg CaCO_3/l , au delà de cette valeur elle devient pratiquement négligeable. Les résultats obtenus au cours de nos manipulations confirment ceux des auteurs précités mais une amélioration de X_p est constatée.

L'étude de l'évolution de la capacité d'adsorption des fluorures au temps de saturation, (a_s) sur alumine activée et en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs en fonction du TAC (la figure VII.5.5) montre qu' une capacité (a_s) maximale et de l'ordre de 4 mg F^-/gAA est obtenue pour un TAC nul. La capacité d'adsorption diminue pour atteindre une valeur constante de 3.30 mg F^-/gAA dans la gamme d'alcalinité de 100 mg CaCO_3/l , La réduction est de 28 %.

En conclusion, le traitement des eaux potables ayant une alcalinité importante n'est envisageable que si une acidification à pH 5.6 est réalisée. Toutefois, du point de vue économique, l'acidification à pH 7 est possible. La diminution de la capacité d'adsorption est de 28 % entre le traitement à pH 5.6 et le traitement à pH 7 (pH de l'eau d'alcalinité élevée après ajustement).

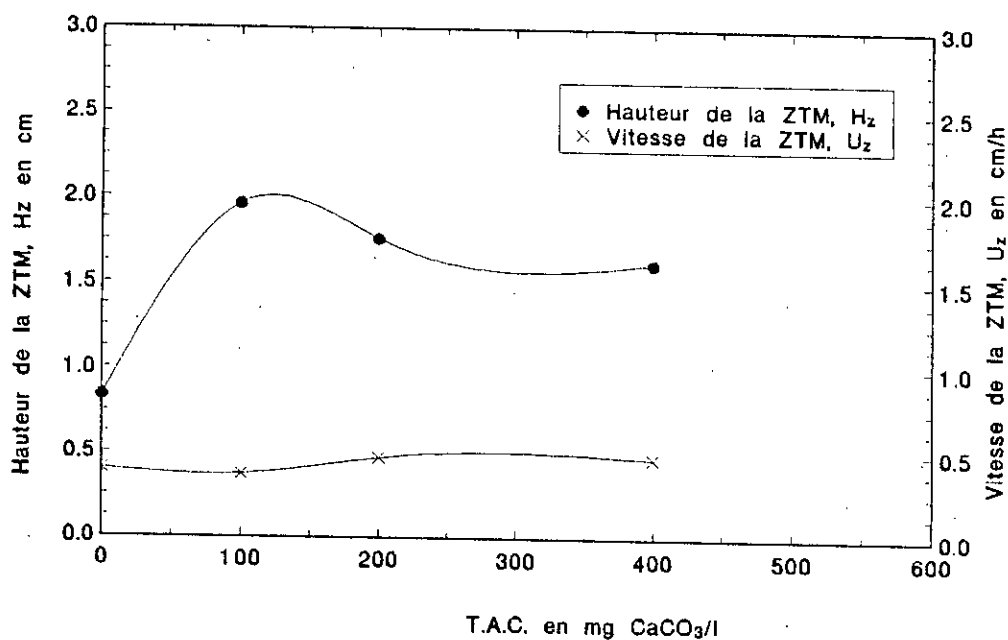


Figure VII.5.4 : Evolution de la hauteur H_z et de la vitesse U_z de la ZTM en fonction de T.A.C de l'eau d'alimentation. $E_{col}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 7$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

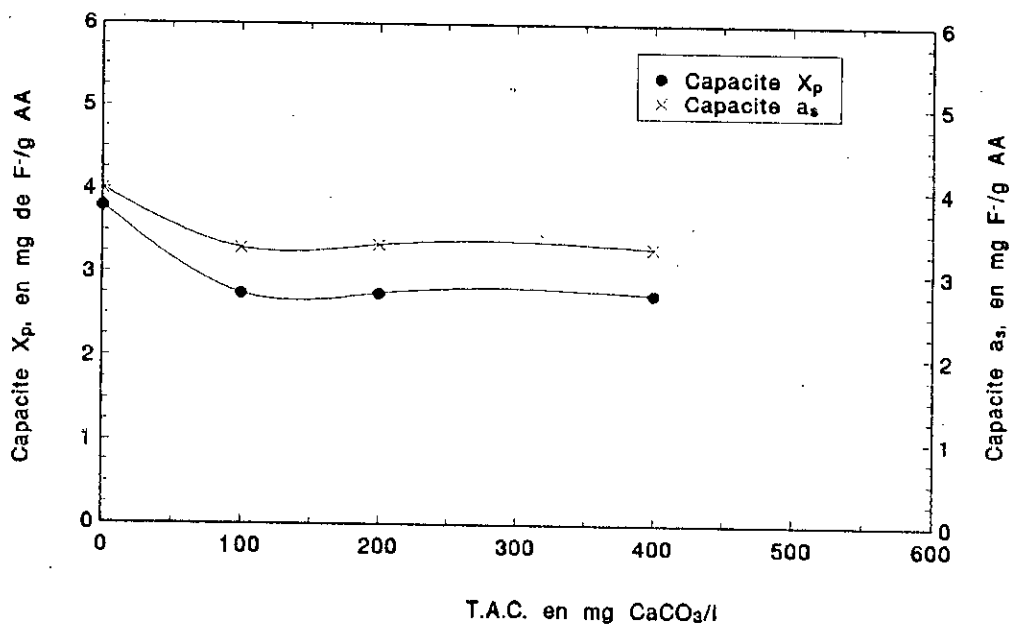


Figure VII.5.5 : Evolution des capacites X_p et a_s en fonction de T.A.C de l'eau d'alimentation. $E_{col}/E_{cs} = +100$ mV/Ecs; $pH_a = 7$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

VII.6- Influence du débit volumique sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

Le débit volumique de l'eau à traiter dans une colonne d'adsorption est exprimé par unité de volume du lit. Selon la littérature, les domaines de débits volumiques, ont été trouvés variables d'un auteur à un autre [11,24,57]. Pour cette raison nous avons jugé utile d'étudier ce paramètre sur ce procédé novateur.

L'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, a été réalisée à différentes valeurs de débits volumiques allant de 34 à 280 V/V/h.

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps est donnée par la figure VII.6.1.

L'exploitation des résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence encore une fois l'amélioration de l'électroadsorption à l'adsorption classique.

La caractérisation du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique sous l'effet du débit volumique, est déterminée par le calcul des paramètres F , V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_z , U_z , et X_p (ou a_s).

1- La capacité fractionnaire, F

On observe d'après la figure VII.6.2 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur la capacité fractionnaire, F que cette dernière est de l'ordre de 28 % pour un débit volumique compris entre 56,6 à 169,8 V/V/h.

Nous avons constaté que pour un faible débit volumique de 34 V/V/h, la capacité fractionnaire est grande et de l'ordre de 38 %. Et que celle-ci diminue à 28 % lorsque le débit volumique augmente. Ce résultat est dû au temps de séjour des ions fluorures dans le lit à savoir qu'il existe un temps de séjour minimum (de 4 mn) pour une meilleure adsorption des fluorures.

Sur colonne de référence, l'adsorption des ions F^- sur alumine activée à différents débits volumiques allant de 34 à 113.2 V/V/h présente comme le montre la figure VII.6.2 une capacité fractionnaire de l'ordre de 27 %. L'utilisation de la cellule d'électroadsorption pour une meilleure capacité fractionnaire est envisagée à faibles débits volumiques.

2- Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.6.3 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur le volume de percée, que cette dernière diminue de 2.15 à 1 dm^3 pour des débits volumiques compris entre 56.6 et 283 V/V/h. A des débits volumiques faibles compris entre 34 et 56.6 V/V/h, le volume de percée est presque constant et de l'ordre de 2 dm^3 .

Lorsqu'on effectue une adsorption classique des ions F^- sur alumine activée on note que le volume V_p diminue de 1.65 à 0.9 litres avec l'augmentation du débit de 34 à 113.2 V/V/h.

Quand on travaille à grand débit volumique, on entraîne une augmentation de la vitesse des fluorures ainsi que de la quantité de ces ions entrant dans la colonne. L'adsorption est donc rapide.

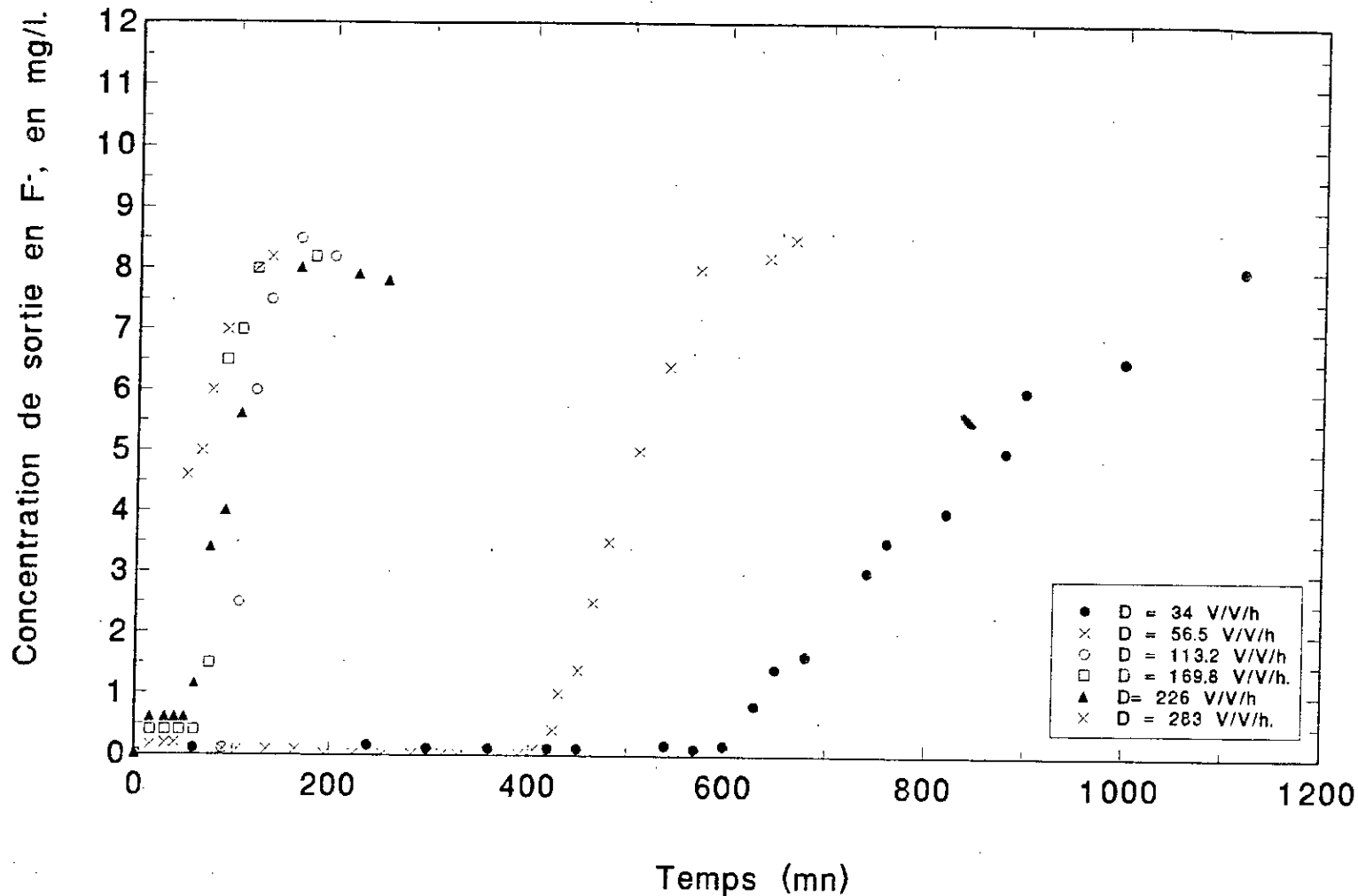


Figure VII.6.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a differentes valeurs de debits volumiques. E_{col.} = +100 mV/Ecs; C₀ = 10mg/l; pH_a = 5.6; H = 3cm.

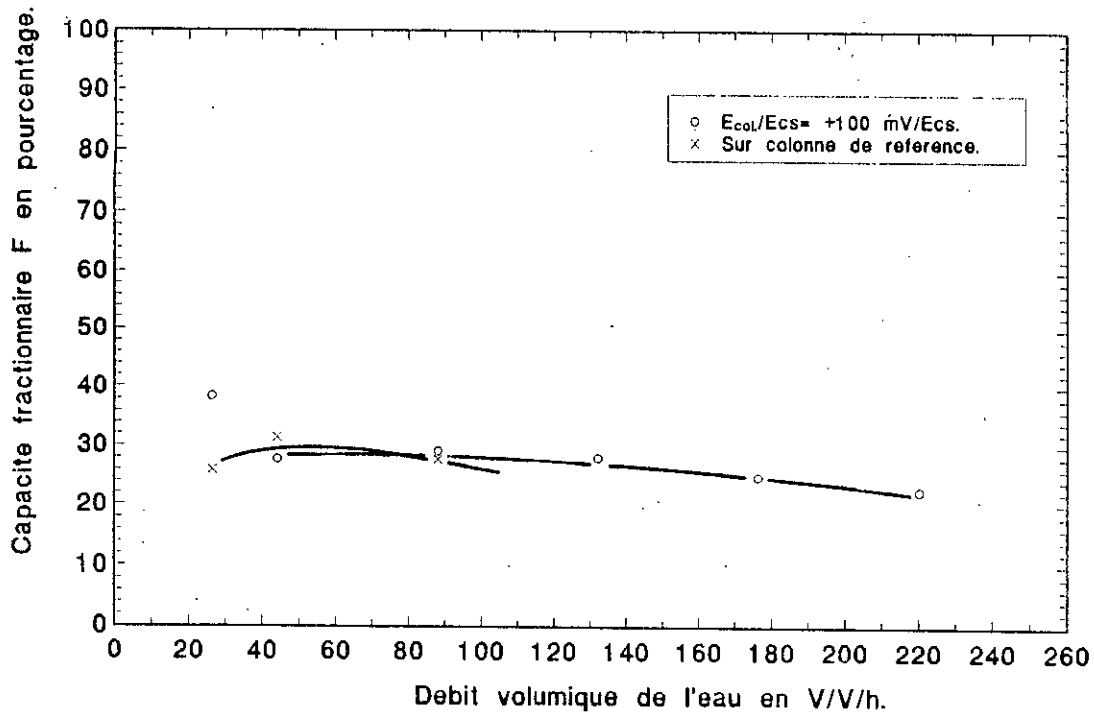


Figure VII.6.2 : Evolution de la capacité fractionnaire F du lit en fonction du débit volumique à potentiel de $+100$ mV/Ecs et sur colonne de référence. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm.

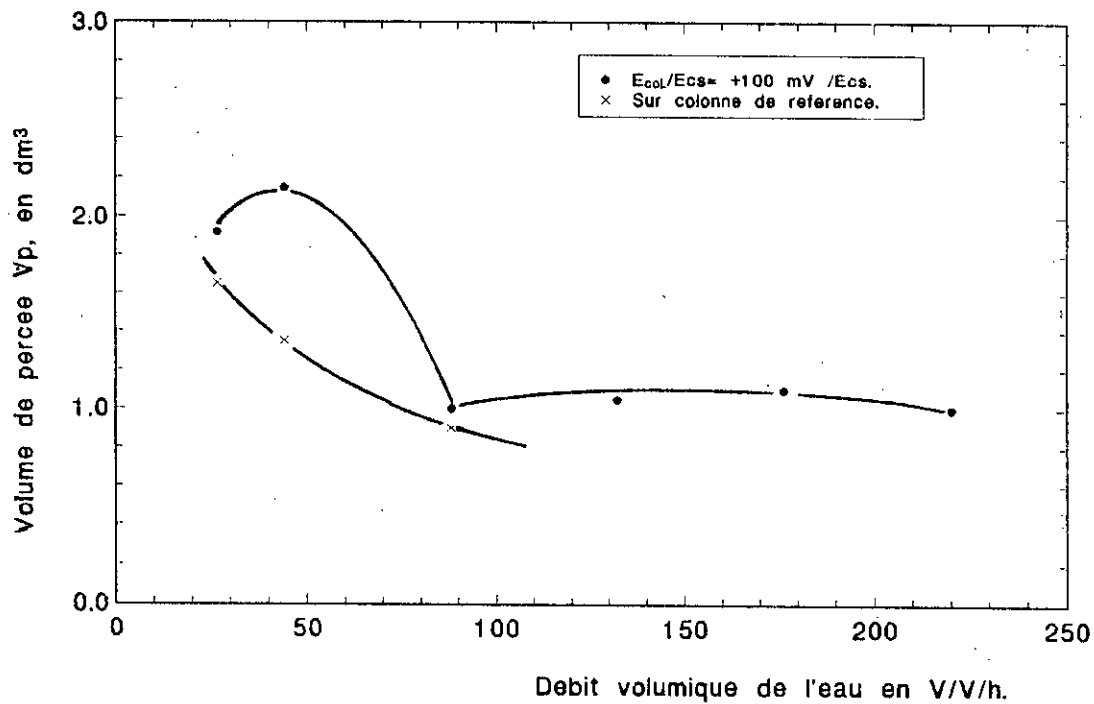


Figure VII.6.3 : Evolution du volume de perçee en fonction du débit volumique à potentiel de $+100$ mV/Ecs et sur colonne de référence. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm.

La cellule d'électroadsorption que nous avons mis en œuvre présente une amélioration de la quantité d'eau traitée au point de percée de 60 % comparativement à la cellule classique et à un débit volumique de 56.6 V/V/h. D'où l'effet du potentiel électrique sur l'adsorption des F⁻ sur alumine activée.

Comme on travaille à débit constant, les résultats obtenus pour le volume de percée sont identiques pour le temps de percée.

3- Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

On observe d'après la figure VII.6.4 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur le volume de saturation que ce dernier augmente de 1.55 à 3 dm³ pour un débit volumique compris entre 113.2 et 226 V/V/h. Alors que pour des débits volumiques faibles, la saturation du lit nécessite une grande quantité d'eau qui est de l'ordre de 3 dm³.

Tandis qu'en adsorption classique, le volume de saturation diminue légèrement pour atteindre une valeur de l'ordre de 2.5 dm³ dans une gamme de débits volumiques de 34-113,2 V/V/h.

La cellule d'électroadsorption nécessite une quantité d'eau pour saturer une hauteur d'AA environ la même que celle utilisée en adsorption classique.

Comme on travaille à débit constant, les résultats obtenus pour le volume de saturation sont identiques pour le temps de saturation.

4- La hauteur de transfert de la Z.T.M, H_z

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.6.5 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur la hauteur de déplacement de la Z.T.M que cette dernière diminue de 1.75 à 0.84 cm pour un débit volumique compris entre 34 et 56.6 V/V/h. Mais au delà de 56.6 V/V/h la capacité d'échange diminue ce qui traduit par l'augmentation de H_z et surtout à partir du débit de 226 V/V/h. Ce résultat est dû à l'encombrement stérique et aux conditions hydrodynamiques.

Le débit volumique de 56.5V/V/h apparait comme un débit optimal pour traiter une eau fluorurée par le procédé d'électroadsorption sur alumine activée. Ce débit réalise un temps de séjour des ions fluorures optimum.

L'étude de l'influence du débit volumique sur la hauteur H_z réalisée sur colonne d'adsorption classique, montre qu'à des débits volumiques compris entre 34 et 113.2 V/V/h la hauteur de la Z.T.M augmente de 1.48 à 3.1 cm. L'application du potentiel électrique à notre cellule se traduit par une faible vitesse d'adsorption des fluorures comparativement à celle obtenue par la cellule classique.

5- La vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z

Lorsqu'on applique à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.6.6 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur la vitesse de déplacement de la Z.T.M, U_z que cette dernière augmente de 0.22 à 3.1 cm/h avec une augmentation pour des débits volumiques compris entre 56.6 et 283 V/V/h.

En adsorption classique, la vitesse U_z augmente de 0.286 à 1.43 cm/h pour des débits allant de 34 à 113.2 V/V/h. L'amélioration de la vitesse par électroadsorption est de 25 % comparativement à une adsorption classique et ce pour un débit volumique de 56.6 V/V/h.

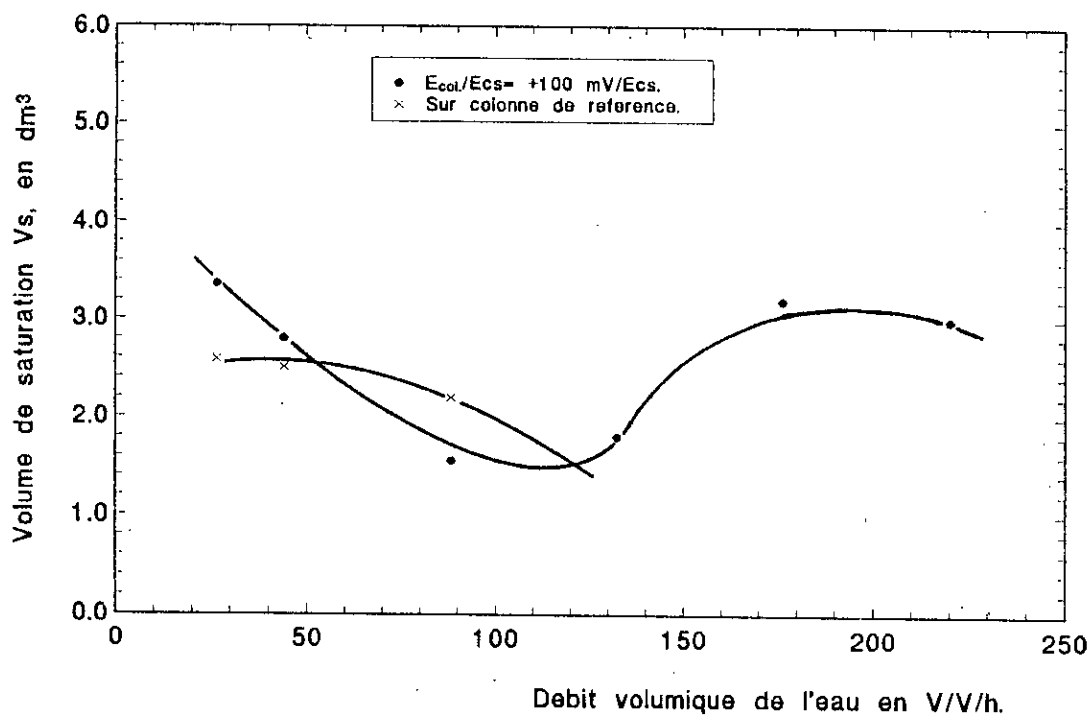


Figure VII.6.4 : Evolution du volume de saturation V_s en fonction du debit volumique a potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $pH_a = 5.6$; $H = 3 \text{ cm}$.

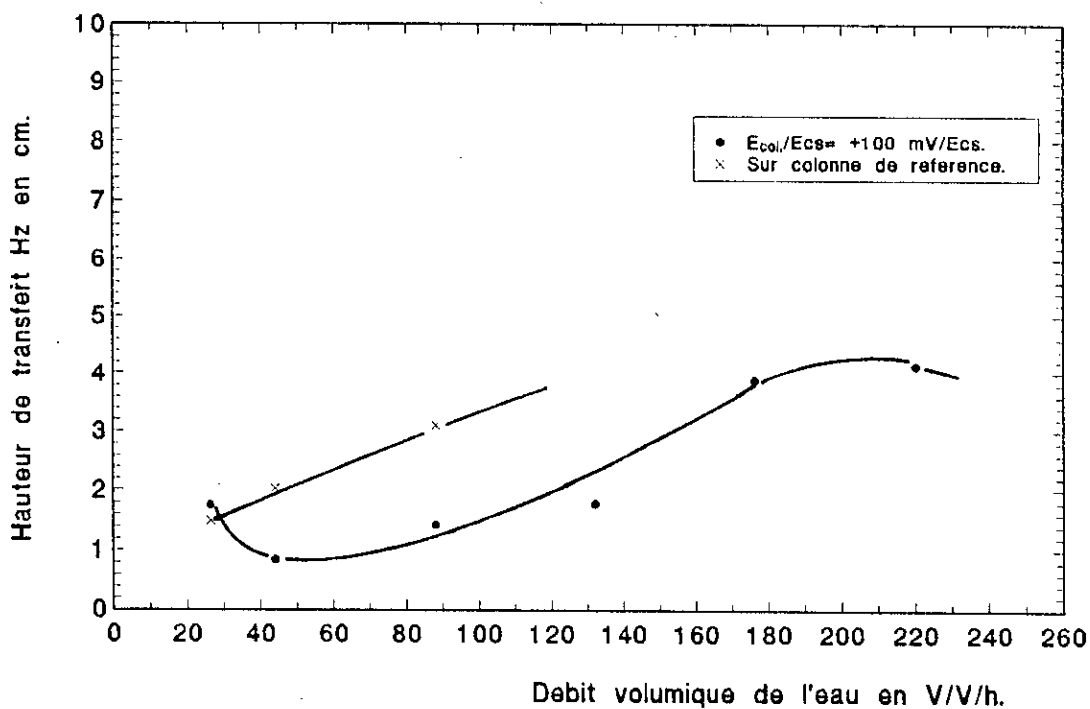


Figure VII.6.5 : Evolution de la hauteur de transfert H_z en fonction du debit volumique a potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $pH_a = 5.6$; $H = 3 \text{ cm}$.

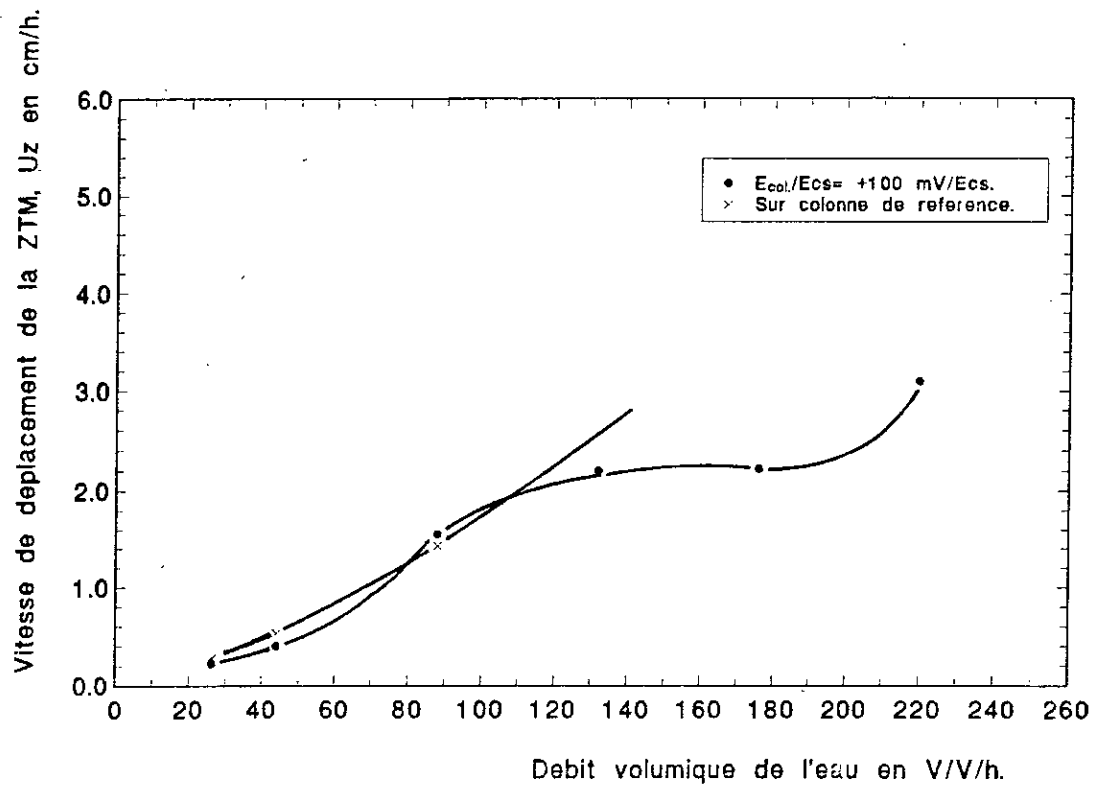


Figure VII.6.6 : Evolution de la vitesse de transfert de la ZTM en fonction du débit volumique a potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de référence. $C_0 = 10 \text{ mg/l}$; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3 \text{ cm}$.

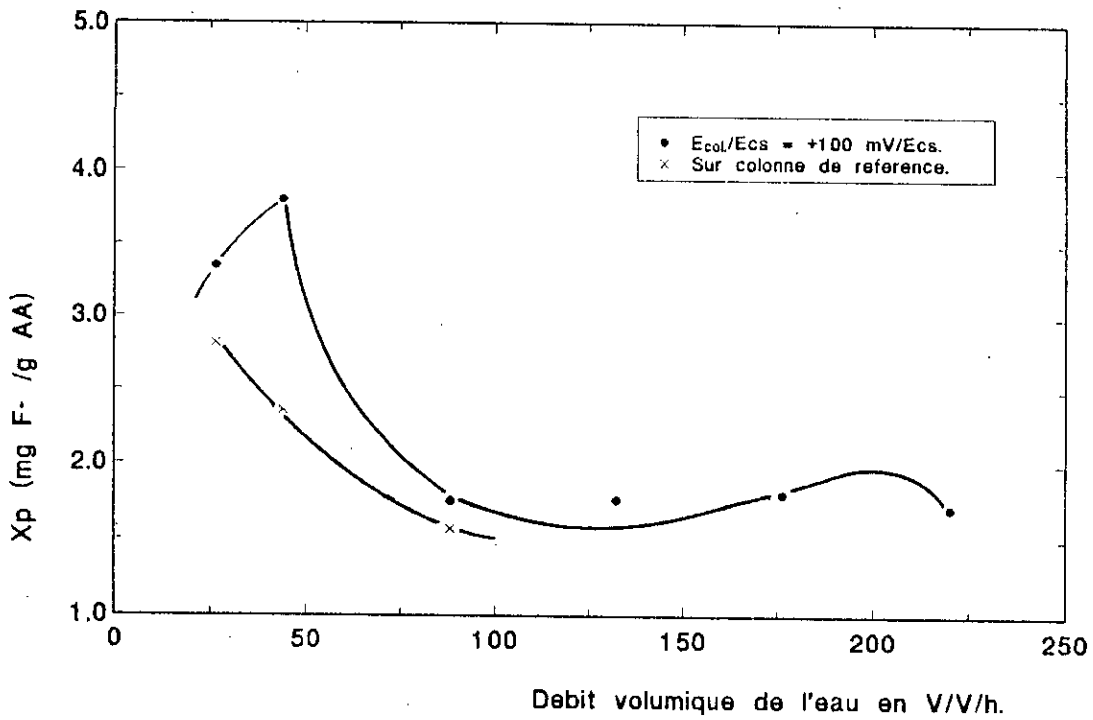


Figure VII.6.7 : Evolution de la capacite d'adsorption X_p en fonction du debit volumique a potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm.

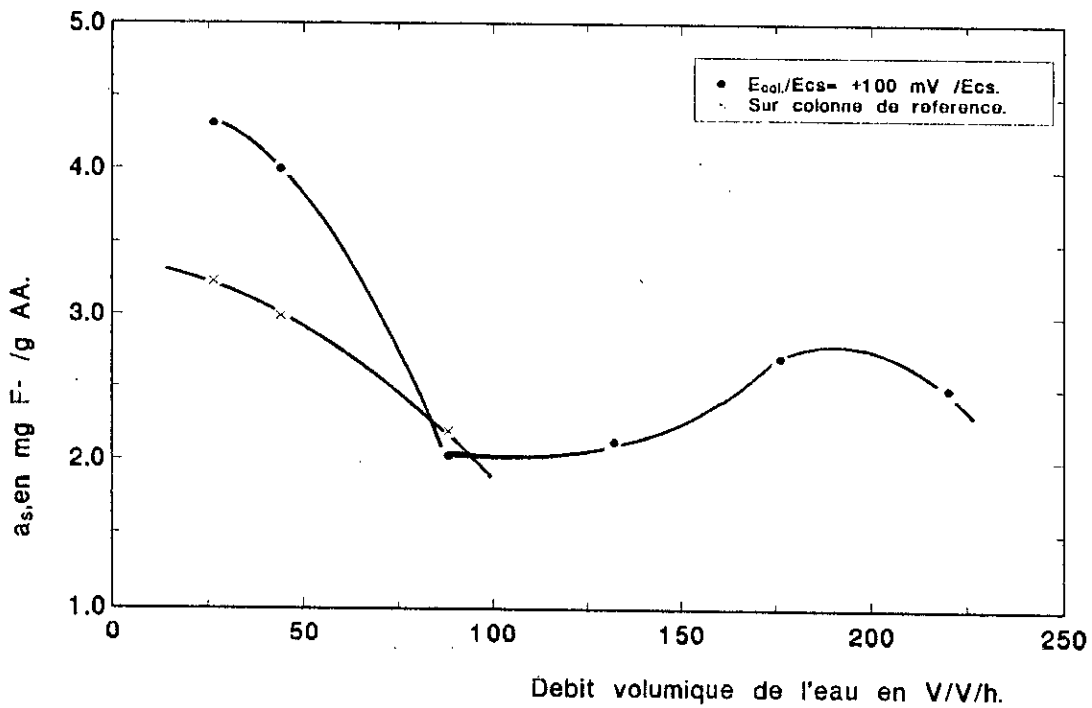


Figure VII.6.8 : Evolution de la capacite d'adsorption a_s en fonction du debit volumique a potentiel de +100 mV/Ecs et sur colonne de reference. $C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm.

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.6.7 représentant l'influence du débit volumique de l'eau sur la capacité d'adsorption des ions F^- , X_p , que cette dernière augmente de 3.35 à 3.8 mg F^- /g alumine activée pour des débits volumiques allant de 34 à 56.5 V/V/h, puis diminue de 3.8 mg F^- /g alumine activée à débit volumique de 56.5 V/V/h pour se stabiliser enfin à la valeur de 1.75 mg F^- /g alumine activée au delà du débit volumique de 113.2 V/V/h.

Alors qu'en adsorption classique, comme le montre la figure VII.6.8, la capacité d'adsorption au temps de percée diminue de 2.81 à 1.57 mg F^- /g alumine activée pour des débits volumiques allant de 34 à 113.2 V/V/h. Au delà de ce domaine, la capacité est constante et de l'ordre de 1.57 mg F^- /g alumine activée.

Nous avons constaté que l'augmentation de la capacité d'adsorption en présence d'un potentiel électrique, est observée surtout à de faibles débits volumiques, où on suppose qu'il se produit une distribution uniforme du potentiel électrique sur la surface de l'adsorbant. En ce qui concerne sa diminution pour de grandes valeurs de débits volumiques, elle est dûe probablement au faible temps de séjour des ions fluorures à l'intérieur de la colonne.

La zone optimale d'électroadsorption des fluorures sur alumine activée est située à débits volumiques compris entre 34 et 113.2 V/V/h. Pour des raisons de commodité et de temps, nous avons opté de travailler à 56.5V/V/h pour la suite des expériences.

En ce qui concerne l'influence du débit volumique sur la capacité d'adsorption des fluorures au temps de saturation, il est montré sur la figure VII.6.8, que cette dernière atteint une valeur de 4 mg F^- /gAA pour des débits volumiques compris entre 34 et 56.6 V/V/h. Puis elle diminue et se stabilise jusqu'à la valeur de 2.5 mg F^- /gAA lorsque le débit augmente.

En adsorption classique, la capacité d'adsorption au temps t_s varie de la même manière que la capacité d'adsorption au temps t_p . La capacité a_s diminue de 3.23 à 2.2 mg F^- /gAA, (figure VII.6.8).

VII.7- Influence de la température d'alimentation sur l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

Du fait de la plage des températures de 20°C à 40 °C que présentent les eaux du Sahara septentrional, et l'importance de l'effet de la température dans tout processus physico-chimique, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de ce paramètre sur le processus de l'électrosorption fluorures - alumine activée.

L'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, a été étudiée pour différentes valeurs de température d'alimentation allant de 10°C à 70 °C.

L'évolution de la concentration des ions fluorures à la sortie de la colonne en fonction du temps est donnée par la figure VII.7.1. Les différentes courbes obtenues de la figure démontrent l'influence de la température sur l'efficacité d'électrosorption des fluorures sur alumine activée.

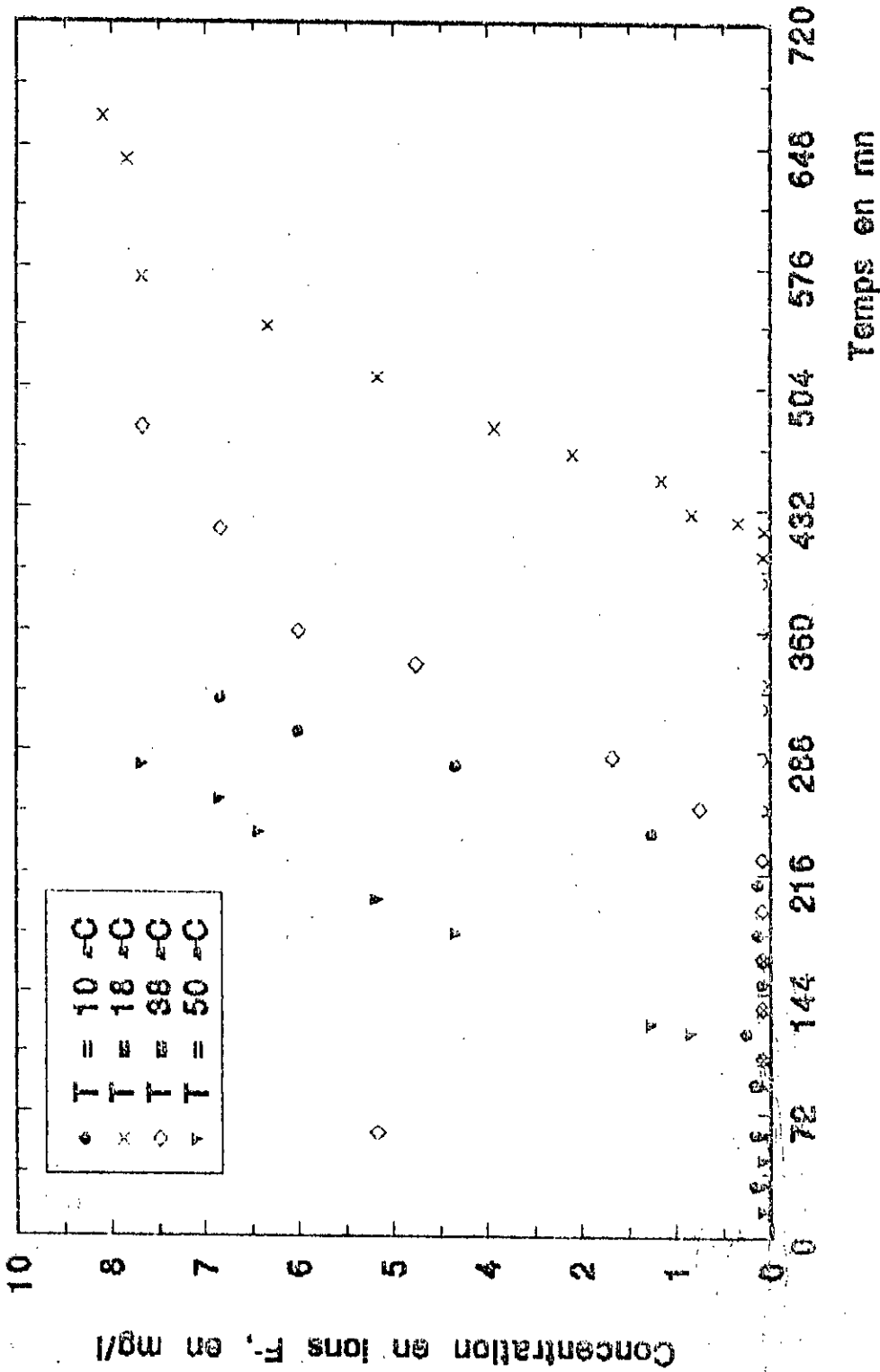


Figure VII.1. : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a differentes temperatures d'alimentation. C₀=10 mg/l E_{ad}/E_{cs} = +100 mV/E_{cs}; pH = 5.6; H = 3 cm; D = 56.6 V/h.

La régulation de la température d'alimentation est faite pour des valeurs élevées, à l'aide d'une plaque chauffante de type **IKAMAG RET** couplée à un thermomètre et pour des valeurs inférieures, elle se fait à l'aide d'un cryostat de type **MK 70**.

L'ensemble de la cellule d'électrosorption (eau + alumine activée) ne pouvant être chauffé à la température d'alimentation, et se trouvant à la température ambiante (20°C), nous avons préféré définir une température moyenne comme paramètre d'étude

$$T_m = \frac{T_e + T_a}{2}$$

T_e : Température de l'eau dans le réservoir d'alimentation en °C.

T_a : Température ambiante en °C (20 °C en moyenne).

La caractérisation du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique sous l'effet de la température, est déterminée par le calcul des paramètres F , V_p (ou t_p), V_s (ou t_s), H_z , U_z , et X_p (ou a_s).

1- La capacité fractionnaire, F

En appliquant à la cellule d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée un potentiel de +100 mV/Ecs, on observe d'après la figure VII.7.2 représentant l'influence de la température de l'eau sur la capacité fractionnaire, F que cette dernière est de l'ordre de 29 % pour les différentes températures d'alimentation fixées. Ce résultat nous permet d'affirmer que la capacité fractionnaire F du lit est indépendante de la température de l'eau à traiter.

2- Le volume de percée, V_p (ou le temps de percée, t_p)

On observe d'après la figure VII.7.3 représentant l'influence de la température de l'alimentation sur le volume de percée, V_p que ce dernier est important à températures comprises entre 15 et 25 °C. La quantité maximale d'eau traitée est de 2.15 dm³ à température proche de la température ambiante (20 °C). Par contre elle est plus faible et de l'ordre de 0.6 dm³ à température très élevée (50 °C) et de l'ordre de 1.1 dm³ à température faible (10 °C). Ce résultat rejoint ceux trouvés par **Ming** [47] et **Yeddou** [48] dans leurs études sur l'électro-coagulation des fluorures par des électrodes d'aluminium, où ils l'ont imputé à la non stabilité des complexes fluoro-aluminium à des températures élevées.

Le débit volumique étant maintenu constant durant notre travail, les résultats obtenus pour le volume de percée sont identiques pour le temps de percée.

3- Le volume de saturation, V_s (ou le temps de saturation, t_s)

On constate d'après la figure VII.7.3 représentant l'influence de la température de l'eau d'alimentation sur le volume de saturation, que la quantité d'eau traitée à la saturation du lit atteint un maximum à une température proche de 20 °C. Alors qu'à des températures élevées et faibles 50 °C et 10 °C respectivement cette dernière diminue à 1.4 et 1.65 dm³ suite à la désorption des fluorures des hydroxydes d'aluminium.

Le débit volumique étant maintenu constant durant notre travail, les résultats obtenus pour le volume de saturation sont identiques pour le temps de saturation.

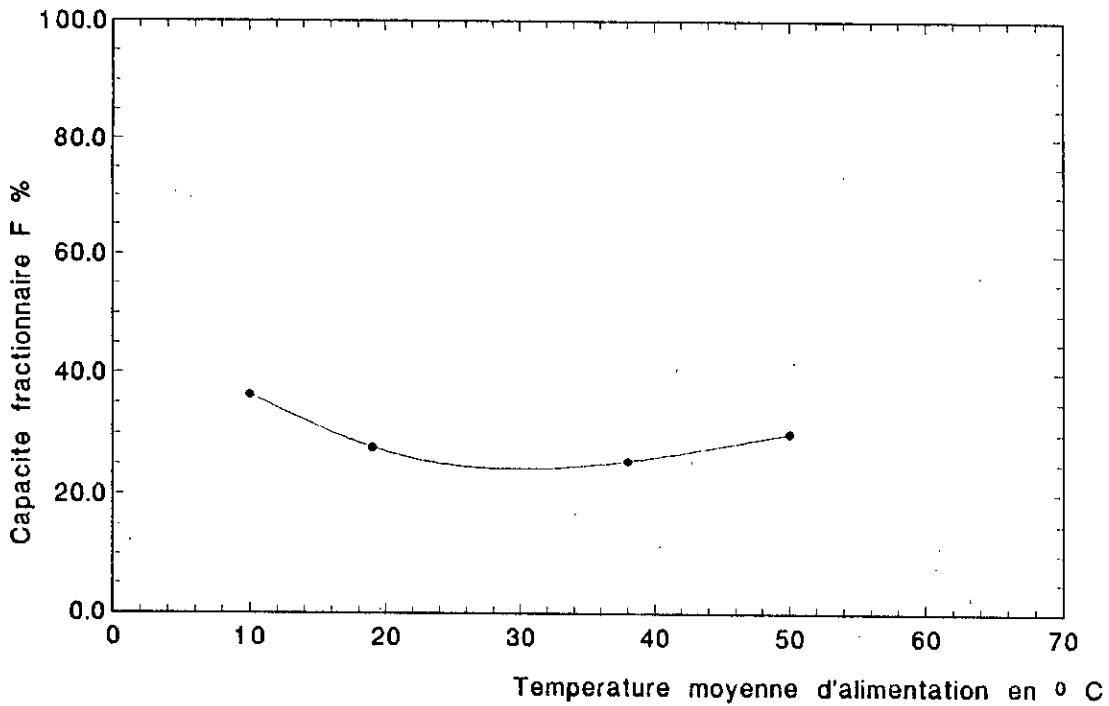


Figure VII.2 : Evolution de la capacité fractionnaire du lit F

en fonction de la température d'alimentation.

$C_0 = 10$ mg/l; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

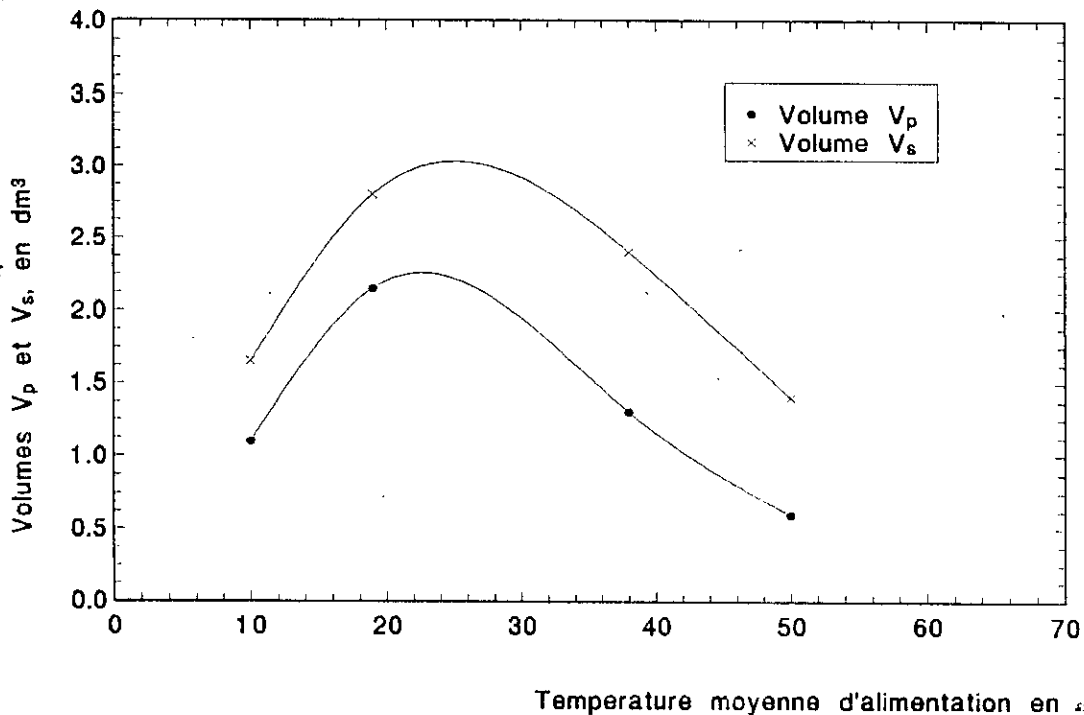


Figure VII.3 : Evolution des volumes de perçee V_p et de saturation

V_s en fonction de la température moyenne d'alimentation.

$C_0 = 10$ mg/l; $\text{pH}_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

4- La hauteur de déplacement de la Z.T.M, H_z

Il est constaté sur la la figure VII. 7.4 représentant l'influence de la température de l'eau d'alimentation sur la hauteur de déplacement de la Z.T.M que cette dernière présente une hauteur maximale de 0.84 cm à température de 20 °C. Cette hauteur diminue à températures inférieures et supérieures à 20 °C . Aux températures élevées, la désorption des fluorures des hydroxydes d'aluminium est favorisée ce qui explique la croissance de la ZTM.

5- La vitesse de déplacement de la Z.TM, U_z

L'étude de l'influence de la température de l'eau d'alimentation sur la vitesse de déplacement (figure VII 7.1) nous permet de constater que la vitesse de déplacement est faible à températures comprises entre 15 et 25 °C. A température élevée et de l'ordre de 50°C, la vitesse U_z croit avec la température . Il se produit une désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium.

6- Les capacités d'adsorption des fluorures au temps de percée, X_p et au temps de saturation, a_s

On observe d'après la figure VII.7.5 représentant l'influence de la température de l'eau d'alimentation sur la capacité d'adsorption des ions F^- , X_p , que cette dernière diminue de 3.8 à 2.27 mg F^- /gAA à des températures comprises entre 15 et 25 °C respectivement. De part et d'autre de cette zone, la capacité d'adsorption diminue. A température de 10 °C elle est de l'ordre de 1.86 mg F^- /gAA et à température de 50 °C elle est de l'ordre de 1.05 mg F^- /gAA.

L'influence de la température d'alimentation sur le procédé d'électroadsorption peut être expliquée par le fait qu'à des températures élevées (supérieure à 20 °C), il se produit, d'une part, une désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium, et d'autre part, une destruction des complexes fluoroaluminium [48]. Et qu'à températures inférieures à 20°C, la diminution de la capacité d'adsorption X_p est dûe peut être à l'instabilité des complexes fluoro-aluminium. Il apparaît d'après nos résultats, qu'opérait à température d'alimentation égale à 20 °C aboutit à de meilleur traitement.

Cependant, comme la température ambiante dans les régions du sud, est élevée et proche de 50°C, nous préconisons d'introduire dans notre procédé un système de refroidissement capable d'abaisser la température de l'eau et cela seulement dans la journée, soit à une température de 40 °C , soit à une température de 30 °C. Dans ces cas, les réductions de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée sont respectivement de 21 et 8 %. Ces pertes sont négligeables comparativement à la consommation d'énergie électrique qui est exigée par notre procédé.

En ce qui concerne l'influence de la température de l'eau d'alimentation sur la capacité d'adsorption des fluorures au temps de saturation a_s , on observe sur la figure VII. 7.5, que cette dernière est maximale température de l'eau d'alimentation proche de 20 °C et que la capacité d'adsorption a_s atteint la valeur maximale de 4 mg F^- /gAA à cette température.

De part et d'autre de la température optimale, la capacité a_s diminue pour favoriser la désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium.

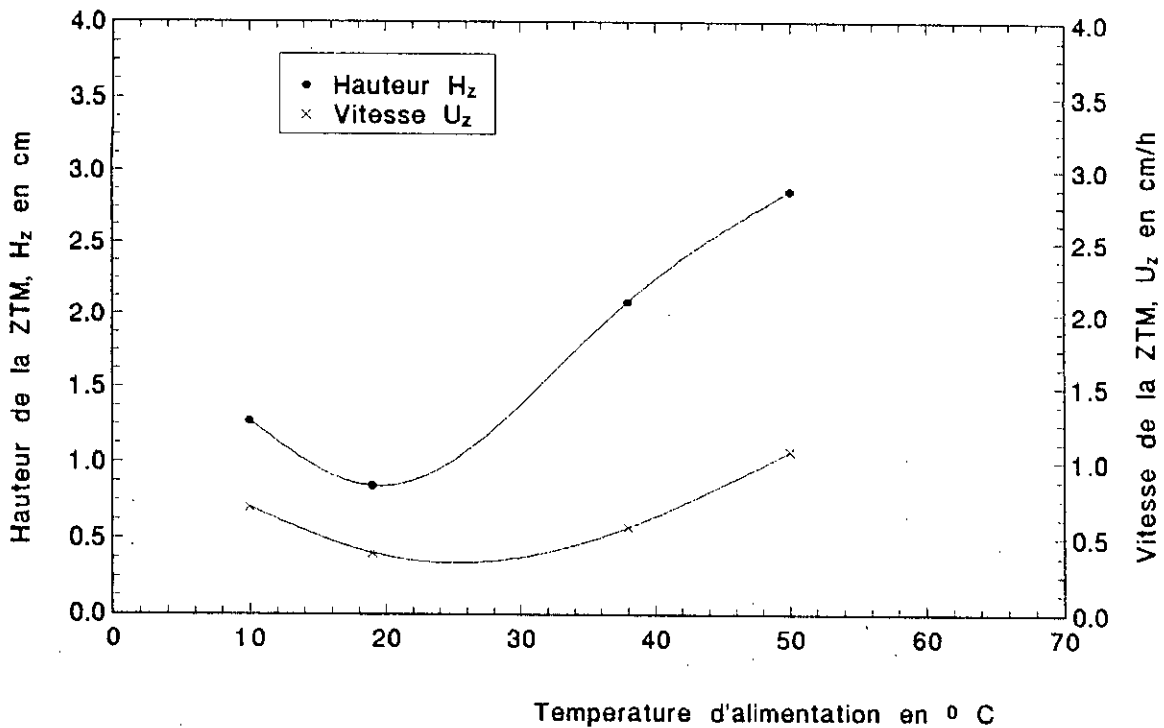


Figure VII.7.4 : Evolution de la hauteur de la ZTM H_z et de sa vitesse U_z en fonction de la température d'alimentation.

$C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

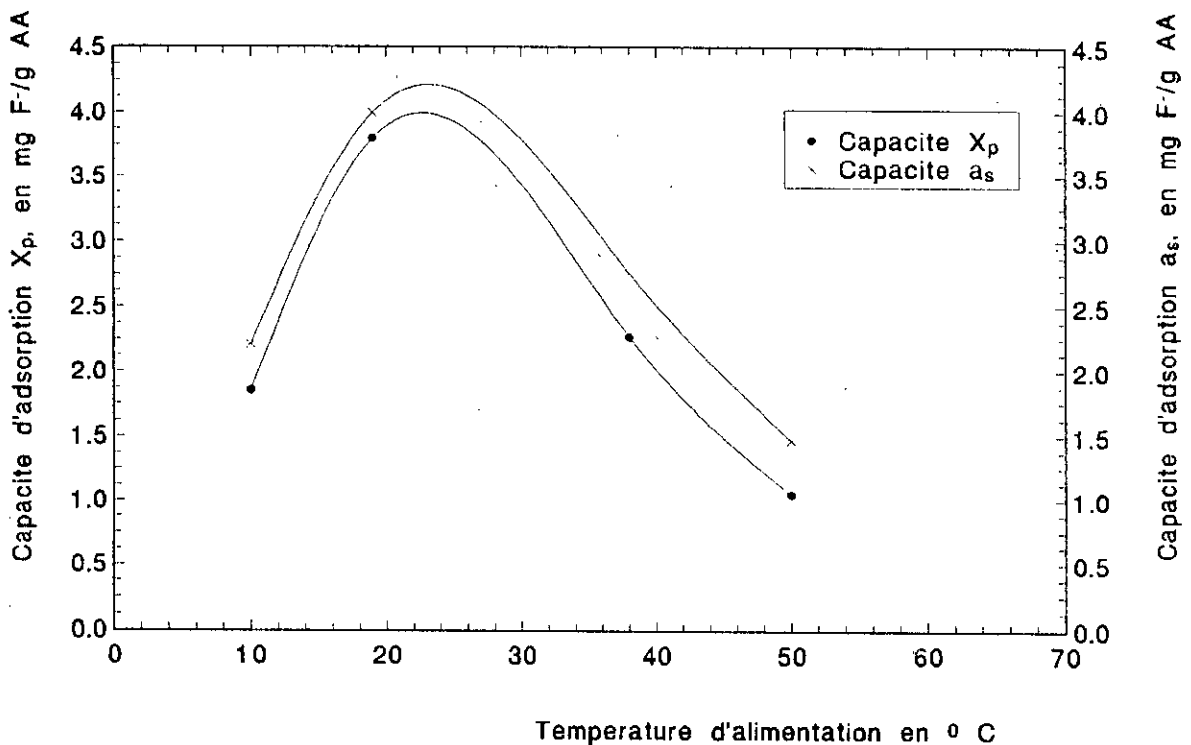


Figure VII.7.5 : Evolution des capacités d'adsorption X_p et a_s en fonction de la température d'alimentation.

$C_0 = 10$ mg/l; $pH_a = 5.6$; $H = 3$ cm; $D = 56.6$ V/V/h.

Chapitre VIII

Etude de la régénération du lit d'alumine activée saturé par application du potentiel électrique: Electrorégénération.

Plan

VIII.1- Dispositif expérimental.

VIII.2- Influence du potentiel électrique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.

VIII.3- Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique.

VIII.4- Influence du débit volumique de la solution de soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence du potentiel électrique.

VIII.5- La neutralisation du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique après l'électrorégénération à la soude caustique.

VIII.6- Régénération du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique seul en présence du potentiel électrique.

Chapitre VIII

Etude de la régénération du lit d'alumine activée saturé par application du potentiel électrique: Electrorégénération.

Tous les essais concernant l'électrorégénération du lit d'AA ont été réalisés en procédant de la manière suivante:

◆ effectuer l'électroadsorption des ions fluorures F^- sur colonne d'AA dans les conditions opératoires rigoureusement maintenues constantes à chaque essai. Ces conditions sont résumées ci-dessous:

$E_{col.}/Ecs = +100$ mV/Ecs.

pH de l'eau d'alimentation = 5.6.

Concentration initiale en ions $F^- = 10$ mg/l.

Débit volumique de l'eau = 97.01 V/V/h.

Alcalinité de l'eau à traiter = 0 mg $CaCO_3/l$.

Température égale à la température ambiante (20°C).

L'alimentation de la colonne en ions fluorures cesse dès qu'on note à la sortie la concentration de percée. La quantité des ions fluorures adsorbée est alors calculée.

L'étude de l'électrorégénération du lit d'AA a été établie en déterminant l'influence des paramètres expérimentaux susceptibles d'influer sur le taux de régénération du lit. Parmi ces derniers, on a proposé:

- le potentiel électrique.
- la teneur en régénérant NaOH.
- le débit volumique du régénérant.
- le choix du type de régénérant.

VIII.1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental de la cellule d'électrorégénération du lit d'alumine activée est identique à celui utilisé pour l'électroadsorption (figures 1 et 2).

VIII.2- Influence du potentiel électrique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée.

La régénération du lit d'alumine activée par la soude s'est avérée la méthode la plus efficace parmi les autres techniques, vu la restauration intégrale de la capacité initiale de ce matériau. Ce résultat est confirmé par plusieurs travaux antérieurs [2,25,53,57,62,63].

Suite aux résultats d'électroadsorption affirmant qu'à des valeurs de potentiels électriques cathodiques et anodiques élevées, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée sont faibles comparativement à une adsorption classique, l'idée de la mise en

oeuvre du procédé d'électrorégénération a été envisagée. De ce fait, nous avons couplé la méthode de régénération par la soude caustique au potentiel électrique. Le principal but que nous nous sommes fixés dans cette partie est d'améliorer la technique de régénération du lit d'alumine activée comparativement à la méthode classique avec l'emploi de plus faibles quantités possible de régénérant et des pertes en eau aussi minimales que possible.

Le principe de la régénération du lit d'alumine activée consiste à désorber les fluorures adsorbés sur les sites à la surface par un phénomène d'échange anionique effectué entre les ions fluorures et les ions OH⁻ provenant de la soude caustique. La réaction de désorption est la suivante:



La régénération du lit d'alumine activée par la soude à une teneur de 0.1 % a été étudiée à différentes valeurs de potentiels électriques allant de -1200 à +1200 mV/Ecs.

La variation de la concentration de sortie en fluorures en fonction du temps et à différents potentiels électriques est représentée sur la figure VIII.2.1.

La régénération du lit d'alumine activée en présence d'un potentiel électrique et en absence de ce dernier est bien basée sur un phénomène d'échange anionique. Cet échange est établi entre les ions OH⁻ et les ions fluorures F⁻ comme le suggère la figure VIII.2.2. Quelque soit le potentiel appliqué, le pH est voisin de 7, signe que les ions OH⁻ apportés par la solution caustique sont consommés et échangés avec les ions F⁻ adsorbés. Le pH augmente graduellement par le fait qu'il y a en plus moins de F⁻ à échanger, d'où la fuite des ions OH⁻. Une fois que les ions fluorures F⁻ sont pratiquement désorbés (au temps 8-15 mn) la valeur du pH de sortie est équivalente à celle de la solution caustique d'alimentation. Au delà, toute consommation de NaOH supplémentaire s'avérera fort inutile.

Le taux de régénération (R) est défini de la manière suivante:

$$R = \frac{m_d}{m_a} \times 100$$

Avec

- ♦ m_d : Quantité d'ions fluorures F⁻ désorbée durant le temps de régénération, en mg .
 - ♦ m_a : Quantité d'ions fluorures F⁻ adsorbée durant l'adsorption, en mg.
- Les deux termes m_d et m_a sont calculés graphiquement.

Pour chaque potentiel électrique, on a reporté sur la figure VII.2.3, l'évolution du taux de régénération du lit d'alumine activée en fonction du temps d'éluion des ions fluorures. On constate que c'est pour les valeurs extrêmes du potentiel électrique qu'on parvient à des meilleurs taux de régénération et que pour toutes les courbes, un palier est constaté de sorte qu'un temps de 8 mn est suffisant pour éluer les 95 % de F⁻ adsorbés. On remarque que des temps supérieurs, n'apportent que des améliorations insignifiantes pour une consommation en

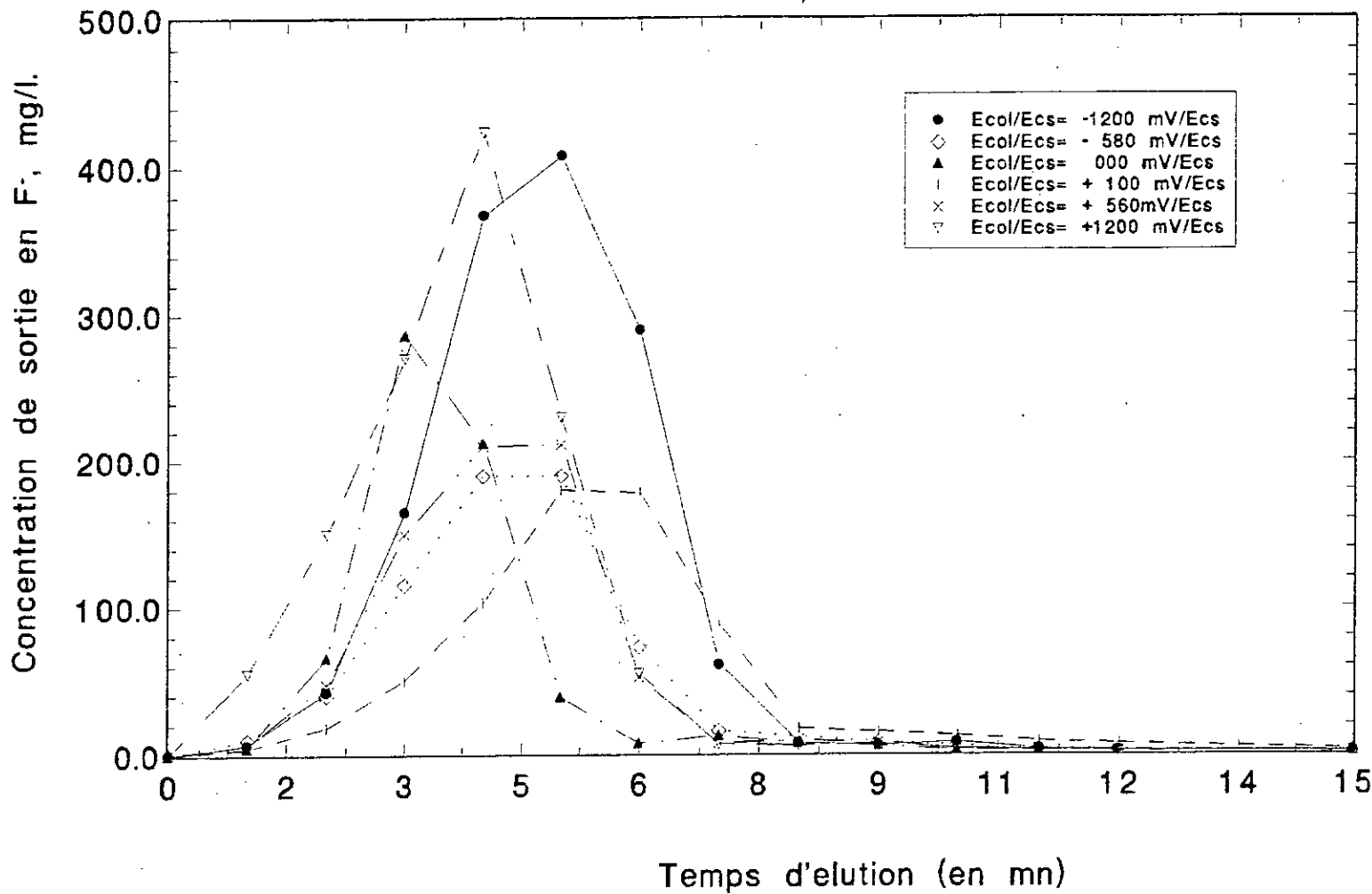


Figure VIII.2.1 : Evolution de la concentration de sortie des ions en fonction du temps a 0.1 % NaOH et a differents potentiels electriques.

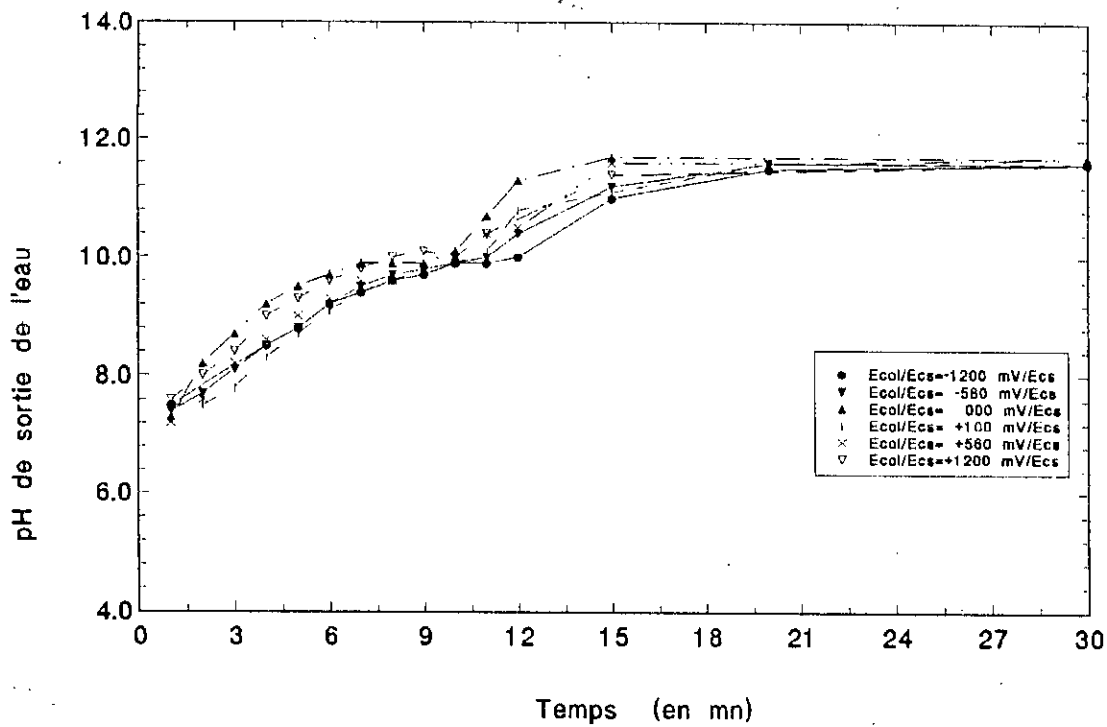


Figure VIII.2.2 : Evolution du pH de sortie de l'eau en fonction du temps et a differents potentiels electriques.

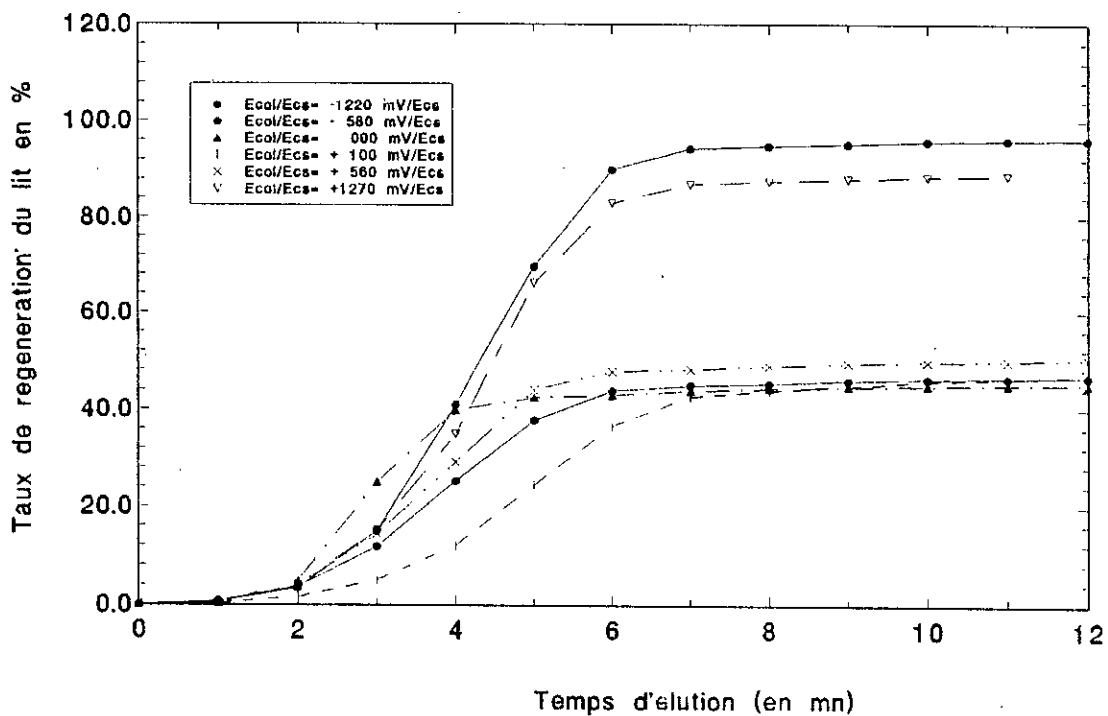


Figure VIII.2.3 : Evolution du taux de regeneration du lit en fonction du temps et a differents potentiels electriques.

réactifs (soude) et énergie électrique pratiquement inutiles. Pour la suite de notre travail, le temps de 8 minutes sera choisi comme temps de régénération du lit d'alumine activée par NaOH.

Pour mieux visualiser l'effet du potentiel électrique sur la régénération d'alumine activée, nous avons porté les taux de régénération R obtenus à un temps d'éluion égal à 8 mn, en fonction du potentiel appliqué sur la figure VIII.2.4. Elle présente trois zones principales. Ces zones sont représentées sur la figure VIII.2.5.

1^{ère} zone : Zone comprise entre -1200 et -600 mV/Ecs, elle est caractérisée par une diminution du taux de régénération lorsque le potentiel électrique augmente dans cette zone. Le taux de régénération (R) varie de 95 à 43 %.

2^{ème} zone : Zone comprise entre -600 et +600 mV/Ecs, elle est caractérisée par un taux de régénération faible comparativement à celui trouvé dans la première zone, et il est évalué à 43 %.

3^{ème} zone : c'est une zone comprise entre +600 et +1200 mV/Ecs, caractérisée par une augmentation du taux de régénération de 43 à 95 %.

Ainsi, nous remarquons que le taux de régénération le plus élevé est atteint à deux valeurs de potentiels électriques -1200 et +1200 mV/Ecs. Il est de l'ordre de 95 % au bout d'un temps de régénération de 8 mn. Il est à noter que, ces valeurs de potentiels électriques sont proches des valeurs de potentiels électriques où a lieu l'électrolyse de l'eau puisque nous avons remarqué durant les expériences un dégagement important des gaz. Sur le diagramme de **Pourbaix** [97], ce gaz correspondrait, soit à l'hydrogène si le potentiel appliqué est de -1200 mV/Ecs; soit à l'oxygène si le potentiel appliqué est de +1200 mV/Ecs.

Le taux de régénération de l'alumine calculé par la méthode classique est amélioré de 98 % par application d'un potentiel électrique de -1200mV/Ecs et de 100 % par application d'un potentiel électrique de +1200 mV/Ecs. Nous avons choisi pour la suite de notre travail un potentiel électrique de -1200mV/Ecs car la puissance fournie par le potentiostat est faible comparativement à celle obtenue avec le potentiel électrique de +1200mV/Ecs et cela pour des taux de régénération presque identiques.

L'influence du potentiel électrique sur l'augmentation du taux de régénération de l'alumine peut être expliquée par une désorption des fluorures non seulement sur la surface mais aussi jusqu'aux sites situés au profondeur des pores, inaccessibles lors d'une régénération classique à la soude caustique.

VIII.3- Influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence d'un potentiel électrique.

L'étude de l'optimisation de la teneur en soude caustique sur l'efficacité d'électrorégénération du lit d'alumine activée est le deuxième but que nous nous sommes fixé car elle est d'une importance cruciale d'un point de vue économique. Plusieurs chercheurs [2,53,57,63] ont signalé que la teneur de 1 % de soude caustique était nécessaire pour régénérer en totalité le lit d'alumine activée, ils n'ont en fait que repris les résultats des travaux de **BORUFF** en 1934 [16] qui selon lui, le taux de NaOH doit être de 1 %. Il n'y a pas vraiment d'étude systématique et rigoureuse concernant ce volet, de la technique de défluoruration par alumine activée. De ces faits, nous avons décidé d'étudier dans le cadre de ces travaux l'influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération.

La régénération du lit d'alumine activée en présence d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs a été réalisée à différentes teneurs en soude caustique variant de 0.025 à 1 %.

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps à différentes teneurs en NaOH est présentée sur la figure VIII.3.1.

Pour chaque teneur en soude caustique, l'allure de la concentration instantanée présente un maximum, enregistré à des temps d'éluion différents. En fait, ce point maximum correspond à la quantité maximale d'ions fluorures pouvant être éliminée par la soude dont la teneur est maintenue constante durant toute l'expérimentation.

L'exploitation des courbes de la figure VIII.3.1, nous a permis de déduire deux observations de grandes importances du point de vue économique :

1- L'évolution du taux de régénération du lit d'alumine activée en fonction de la concentration en NaOH, en présence d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs, a été établie pour différents temps d'éluion. Les courbes tracées sont représentés sur la figure VIII.3.2. Elles montrent qu'il existe un temps que nous l'avons appelé: temps de régénération nécessaire et suffisant pour atteindre un taux de régénération proche de 100 %. Ce temps est de 8 mn. Il est donc constaté à partir de nos résultats, que l'électrorégénération du lit d'alumine activée favorise les échanges entre les ions OH^- et F^- à la surface de l'AA durant un temps de contact faible (de 8 mn).

2- L'évolution du taux de régénération du lit d'alumine activée en fonction du temps en présence d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs a été établi pour différentes teneurs de soude caustique allant de 0.025 à 1 %. Le tracé des différentes courbes déduites sont représentées sur la figure VIII.3.3. Ces courbes nous a permis d'en tirer une seconde observation. La teneur en soude caustique de 0.1 % est suffisante pour régénérer en totalité le lit d'alumine activée au bout de 8 mn. Au delà de cette teneur, la régénération n'est plus efficace.

A partir des résultats obtenus, nous concluons qu'à de faibles teneurs en soude caustique (0.025; 0.05; et 0.15 %), les quantités d'ions OH^- entrant dans la colonne ne sont pas suffisantes pour éliminer tous les fluorures adsorbés.

A de grandes teneurs en soude caustique (0.5 et 1 %), les ions OH^- entrant dans la colonne sont présents en quantité suffisante. Mais comme ces ions OH^- sont doués d'une

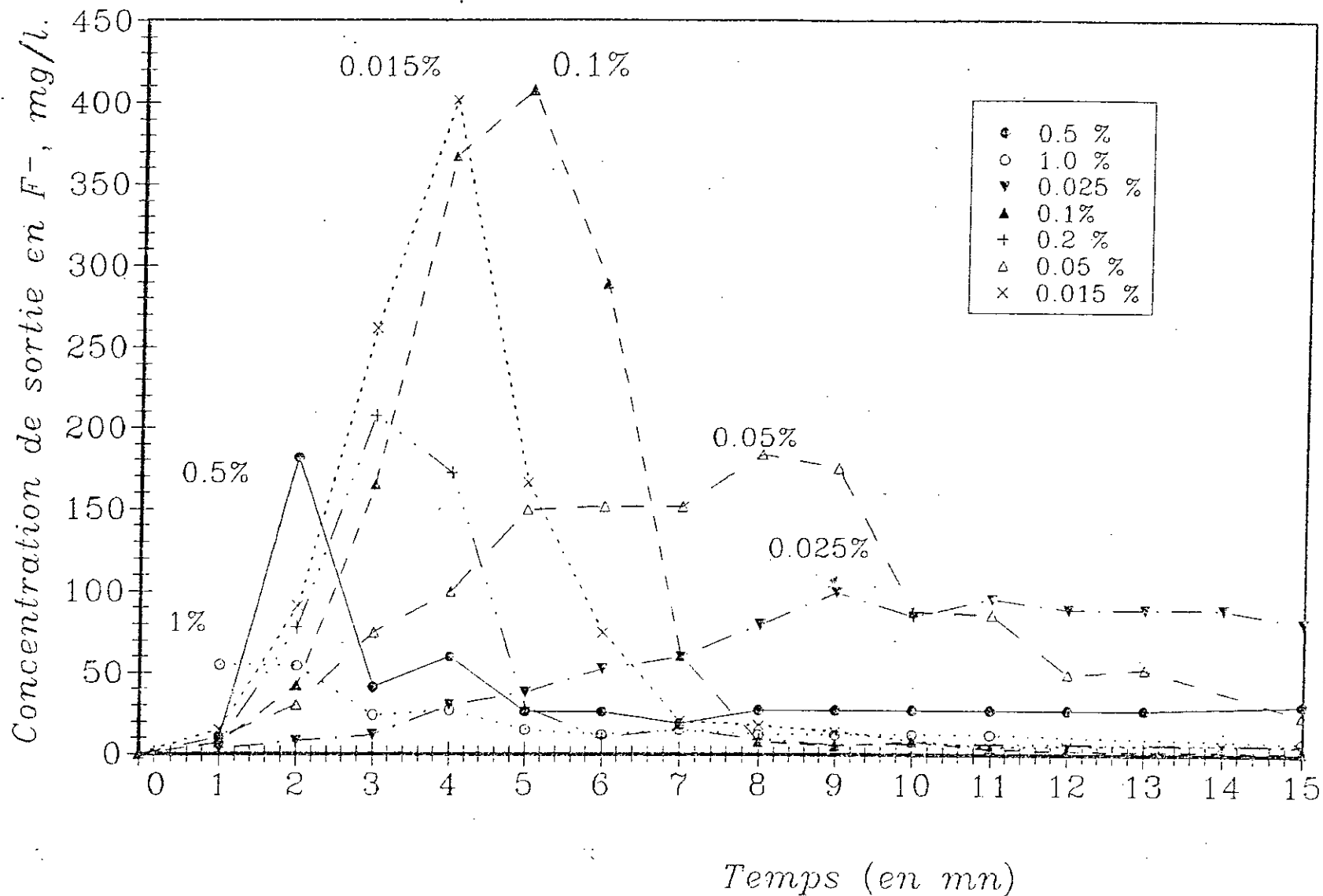


Figure VIII.3.1: Evolution de la concentration de sortie en F^- en fonction du temps et a différentes teneurs en NaOH.

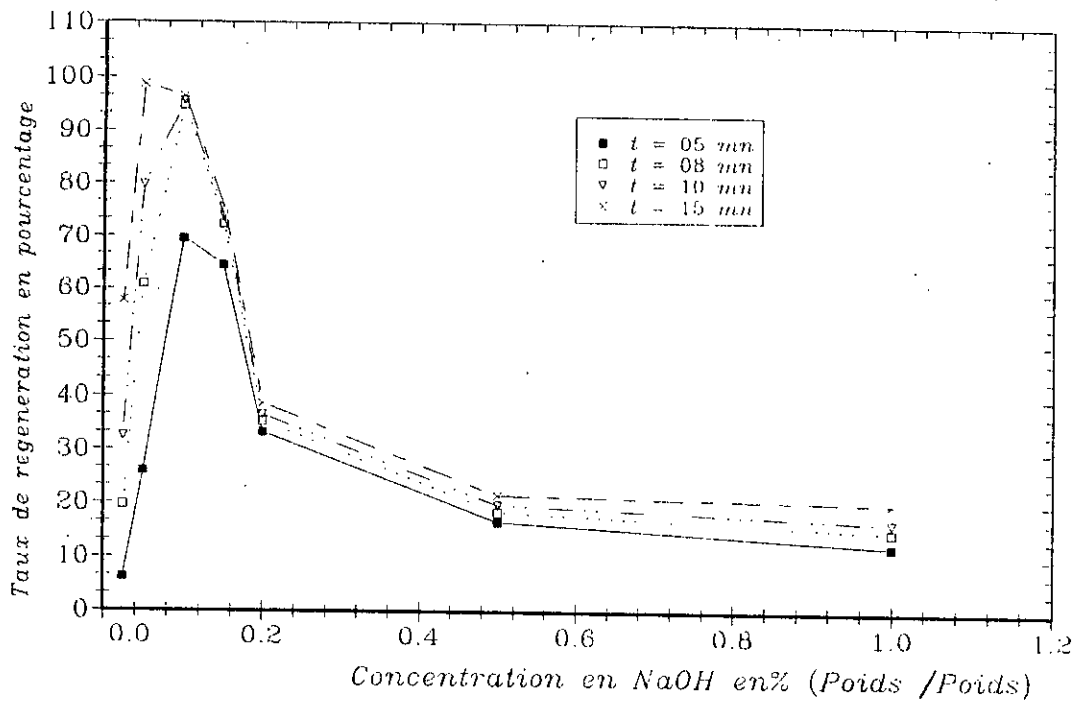


Figure VIII.3.2 : Evolution du taux de regeneration du lit en fonction de la concentration en NaOH et a differents temps d'elution.

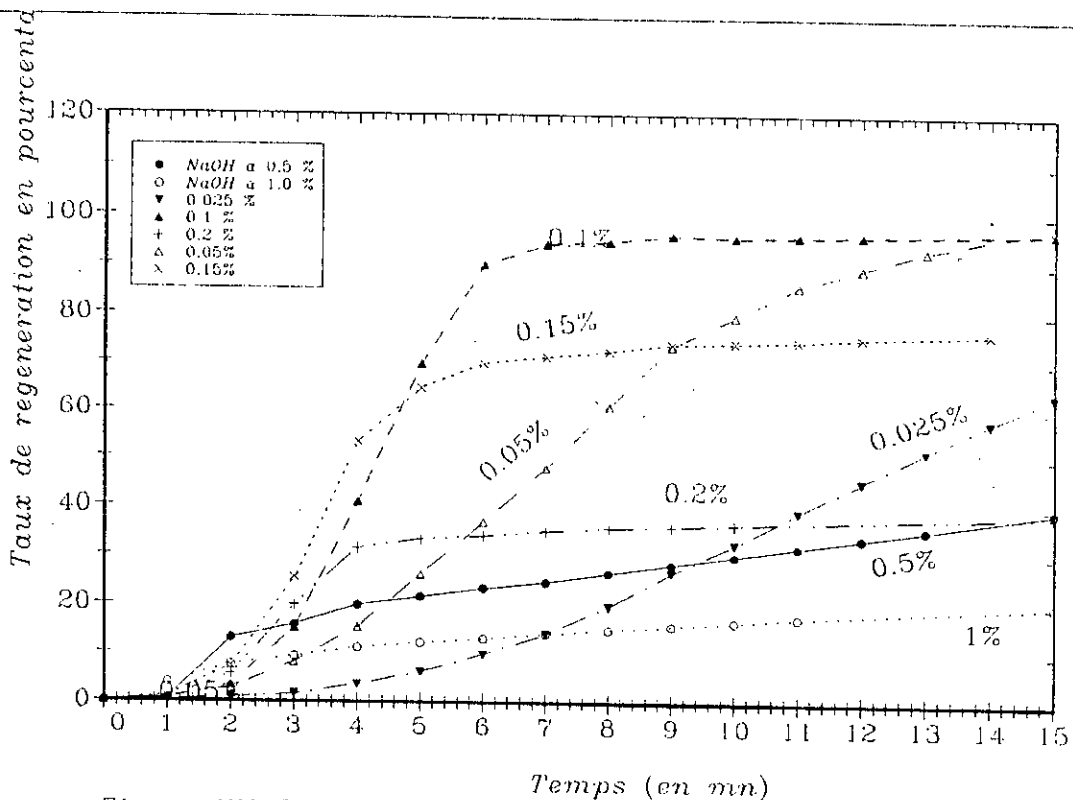


Figure VIII.3.3 : Evolution du taux de regeneration du lit en fonction du temps et a differentes teneurs en NaOH.

grande mobilité ionique vont pénétrer à l'intérieur des pores de l'alumine activée.

Les explications que nous pouvons apporter, en ce qui concerne la chute du taux de régénération du lit d'AA lorsque la concentration en NaOH augmente sont:

- La teneur en soude caustique de 1 % a été adoptée par tous les chercheurs jusqu'à de nos jours. En effet, ces derniers se sont basés sur les travaux de **Boruff**[16]. L'optimisation de ce paramètre dans la régénération du lit d'AA n'a pas été effectuée.

- L'augmentation de la teneur en NaOH ne favorise pas le phénomène d'échange entre les ions OH^- et les ions fluorures. Ce résultat peut aussi être dû soit à la instabilité des complexes $=\text{AlOH}$, soit à une mauvaise diffusion des ions OH^- résultat de leur concentration élevée.

En conclusion, la teneur de 0.1 % en NaOH est suffisante pour l'électrorégénération du lit d'alumine activée avec les meilleures performances pour cette opération. Elle sera adoptée pour la suite de nos travaux.

L'application d'un potentiel électrique a permis d'abaisser la quantité de NaOH nécessaire à la régénération de l'alumine activée à $1/10^{\text{ième}}$ de la valeur rapportée par la littérature [2,53,57,63].

Afin de mettre en évidence de façon plus nette, l'effet du potentiel électrique sur l'augmentation du taux de régénération du lit d'alumine activée comparativement à une régénération classique (sans présence d'électrodes), nous avons proposé d'étudier la régénération du lit d'alumine activée, d'une part, dans la cellule d'électrorégénération en présence d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs à différentes teneurs en NaOH allant de 0.025 à 1 %, et d'autre part, dans une colonne de référence (sans électrodes) dans la même gamme de concentrations.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure *VIII.3.4*.

L'exploitation de la courbe de la figure *VIII.3.4*, nous a permis de confirmer nos résultats:

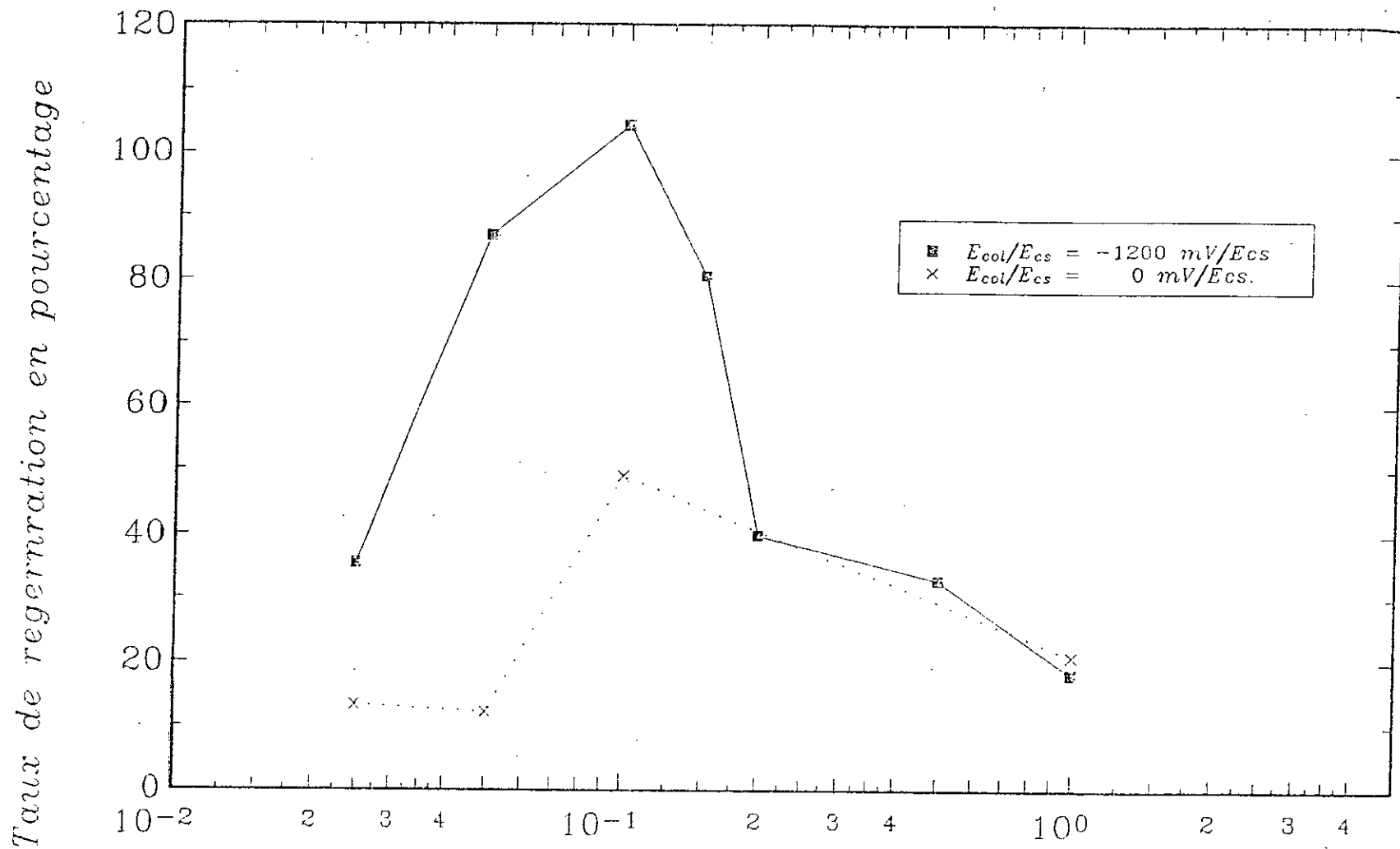
- La valeur du potentiel électrique optimisé à -1200 mV/Ecs, favorise la régénération du lit d'alumine activée comparativement à la régénération classique à la soude, seulement pour des teneurs en soude allant de 0.025 à 0.2%.

Le taux de régénération de 96% est obtenu en présence du potentiel électrique de -1200 mV/Ecs alors que ce taux diminue pour atteindre la valeur de 45% lorsque la régénération du lit est de type classique avec de la soude d'une teneur de 0.1 %.

Au delà de la teneur en soude de 0.2 %, l'influence du potentiel électrique sur l'augmentation du taux de régénération du lit d'AA est insignifiante.

- Un taux de régénération maximum de 96 % est atteint seulement si on utilise une teneur en soude caustique de 0.1 % et cela par application d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs. Cependant, une teneur en NaOH de 1 % comme il a été préconisé par un certain nombre de chercheurs produit un faible taux de régénération de notre lit d'AA.

En conclusion, la cellule d'électrorégénération que nous avons proposé est donc très efficace car elle nécessite une faible quantité de régénérant NaOH (0.1 %). A cette teneur en soude caustique, un taux de régénération de 96 % est obtenue, un taux à comparer aux taux rapportés par la littérature où le meilleur rendement ne dépasse pas 71 % dans des conditions maximales de fonctionnement les plus optimales.



Teneur en NaOH, en % massique.

Figure VIII.3.4 : Evolution du taux de regeneration du lit en fct de la teneur en NaOH en absence et en presence du potentiel.

VIII.4- Influence du débit volumique de la solution de soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence d'un potentiel électrique

L'étude de l'influence du débit volumique sur le procédé d'électrorégénération a pour but essentiel la détermination du temps de séjour optimal à la favorisation du phénomène d'échange anionique entre les ions OH^- et les ions fluorures à l'intérieur du lit. Ainsi, le débit volumique optimum sera celui qui offre une consommation de la solution caustique la plus faible et accompagné d'un taux de régénération maximum.

La régénération du lit d'alumine activée par la soude caustique à 0.1 % en présence d'un potentiel électrique de -1200 mV/Ecs a été étudiée à différents débits volumiques allant de 24.25 à 194 V/V/h.

L'évolution de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps à différents débits volumiques est représentée sur la figure VIII.4.1. L'exploitation de ces résultats, nous a permis de tracer le taux de régénération du lit d'AA en fonction du temps, comme il est représenté sur la figure VIII.4.2, ainsi que le taux de régénération du lit en fonction du nombre de volumes de lit (BV), comme il est représenté sur la figure VIII.4.3.

Le nombre de volume de lit est un paramètre économique important à évaluer. Il est exprimé par la relation suivante:

$$\text{B.V} = \frac{\text{Volume d'eau fluorurée traitée (litres)}}{\text{Volume du lit d'alumine activée (litres)}}$$

La lecture des figures précédentes, nous laisse entrevoir qu'il y a une plage de débit volumique optimale où des taux de régénération (R) de 100 % sont aisément atteints avec une consommation d'eau très réduite (10-15 B.V), cette plage s'étend de 48.5 à 97.0 V/V/h. Par contre au dehors de ce domaine, le taux de régénération n'est que d'environ 60 %.

Nous pouvons affirmer que la plage optimale 48 - 97 V/V/h offre un meilleur compromis entre les paramètres hydrodynamiques du fonctionnement du lit et l'aspect physico-chimique du phénomène d'échange. Des débits volumiques plus grands donne un temps de contact lit AA-Fluorure et la solution de NaOH trop court donc insuffisant pour un échange optimal. Des débits plus faibles offrent des régimes pas assez turbulents pour favoriser le contact alumine activée et NaOH.

Quant au débit volumique à recommander, et que nous avons opté pour la suite des travaux, il est de l'ordre de 97 V/V/h car il offre une perte en eau minimale (10-12 BV).

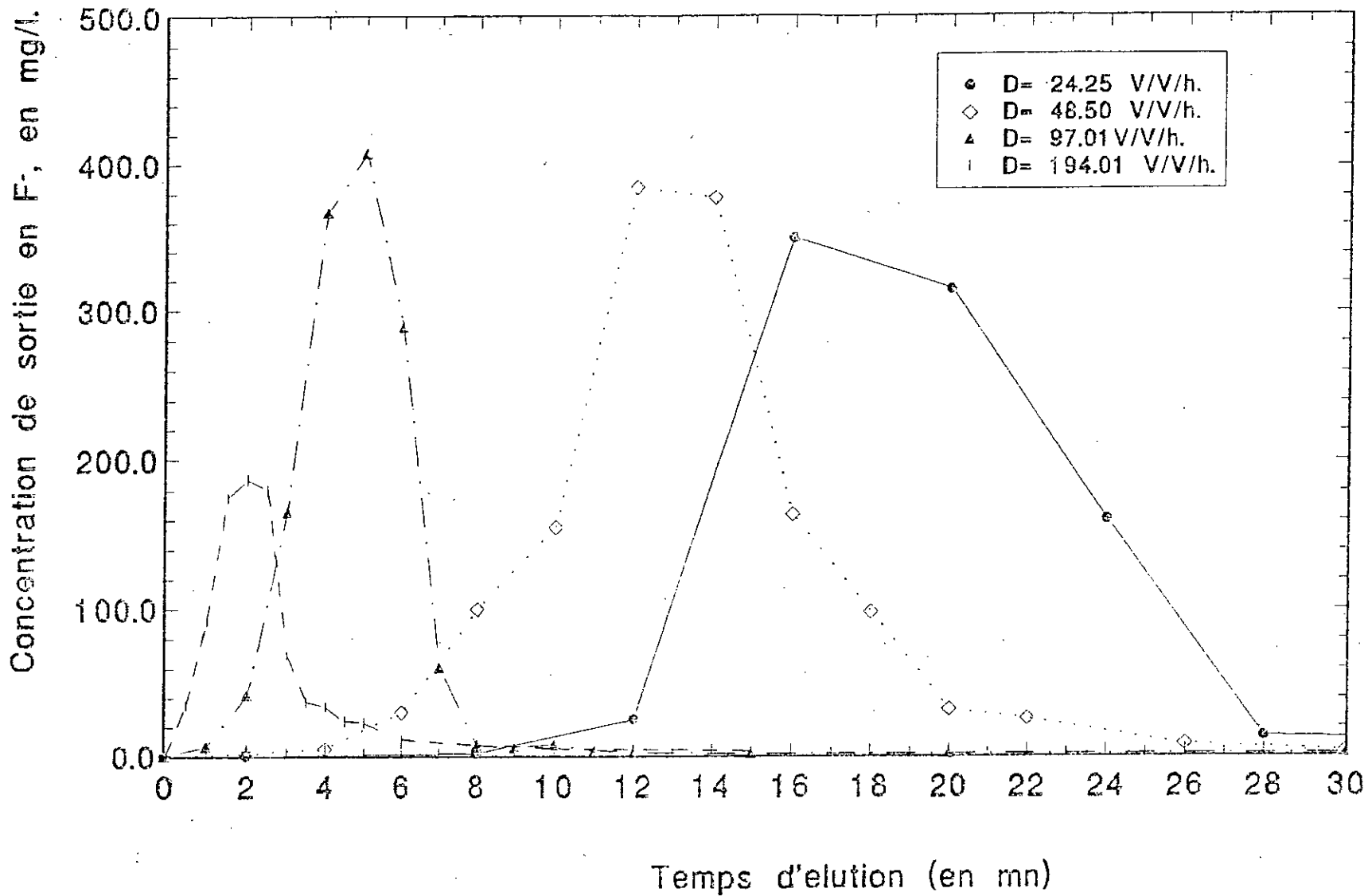


Figure VIII.4.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ en fonction du temps et a differents debits volumiques.

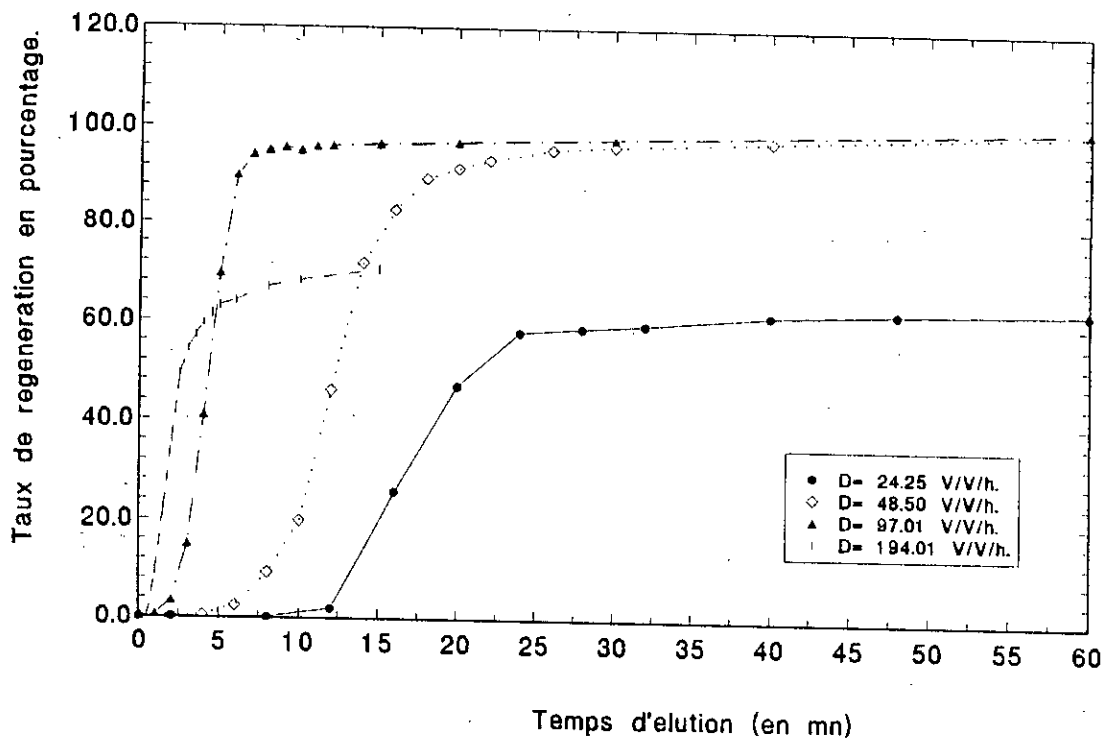


Figure VIII.4.2 : Evolution du taux de regeneration du lit d'AA en fonction du temps d'elution et a differents debits volumiques.

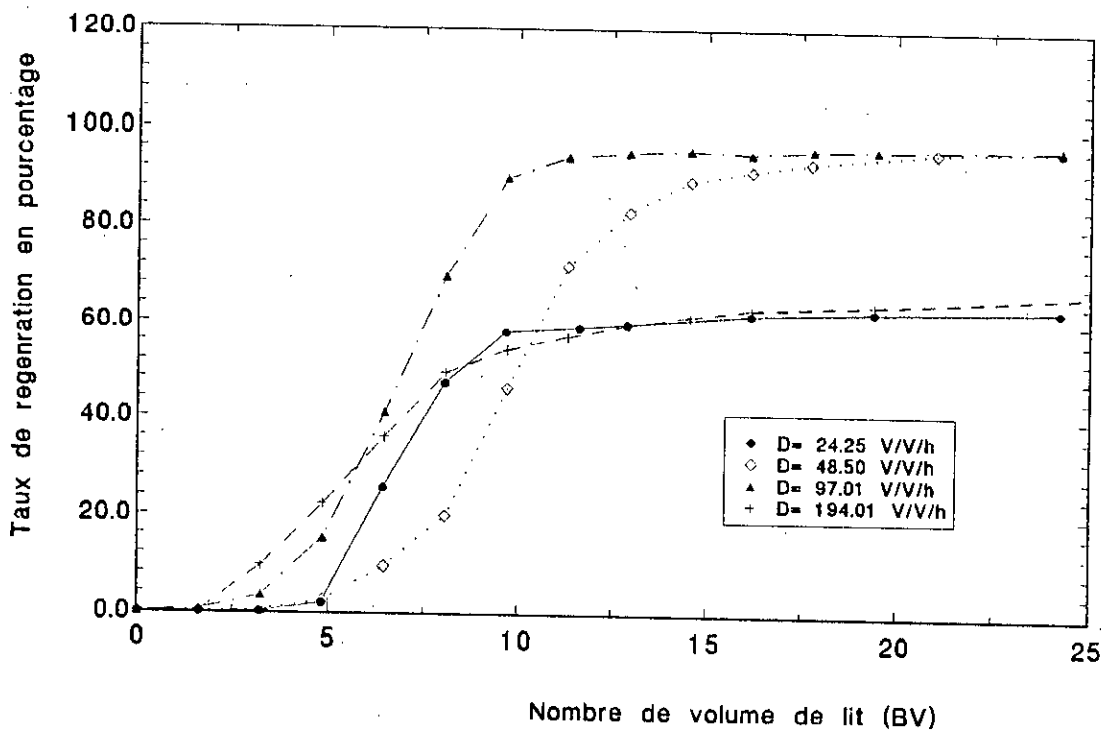


Figure VIII.4.3 : Evolution du taux de regeneration du lit d'AA en fonction du nombre de volume de lit (BV).

VIII.5- La neutralisation du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique après l'électrorégénération à la soude caustique.

L'électrorégénération du lit d'alumine activée par de la soude caustique à 0.1 % produit un éluat à la sortie de la colonne avec un pH de 12. L'acidification du lit avant d'entreprendre le cycle d'adsorption est nécessaire. Pour cela, nous avons essayé deux méthodes de neutralisation.

La première consiste à acidifier le lit avec un débit volumique de 97 V/V/h à l'aide d'acide sulfurique à 0.2 N sans prétraitement au préalable. Pour la deuxième méthode, on effectue un lavage du lit avec de l'eau distillée avant l'acidification dans le but d'éliminer les ions OH⁻ restants dans la colonne lors de la régénération.

Nous avons suivi lors de l'expérience, l'évolution du pH de sortie de l'eau en fonction du temps. La courbe obtenue montre que le lit d'alumine activée nécessite un temps d'acidification de 60 mn pour atteindre un pH de 3. Cette méthode n'est donc pas efficace vu le temps long qui entraîne donc une perte en eau considérable qui est de l'ordre de 600 ml.

Nous avons alors procédé au rinçage du lit d'alumine activée avant d'entreprendre l'étape de la neutralisation. Le lavage du lit à l'eau distillée, réalisé à un débit de 48.5 V/V/h durant un temps de 2 mn suffit pour réaliser la neutralisation.

L'acidification du lit effectuée à un débit faible de 24.25 V/V/h et à une teneur d'acide de 0.2 N a bien montré une réduction du temps de neutralisation de 12 mn est suffisant pour acidifier le lit à un pH de 3 avec une consommation d'eau assez faible (60 ml).

Les essais effectués en cycles adsorptions-désorptions confirment nos résultats. Ils seront présentés dans le chapitre IX.

VIII.6- Régénération du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique seul en présence d'un potentiel électrique

Beaucoup de chercheurs [53,57,66] se sont aperçus, qu'il était possible de régénérer le lit d'alumine activée à l'acide sulfurique seulement en moyennant un certain nombre de précautions.

Dans notre travail, nous avons essayé d'améliorer la régénération du lit d'alumine activée électrosaturé par de l'acide sulfurique seul. Cet essai a été effectué par de l'acide sulfurique à 0.2 % en présence d'un potentiel électrique de -1200mV/Ecs.

L'évolution de la concentration de sortie en ions fluorures en fonction du temps, nous a permis de calculer le taux de régénération du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique. Ce taux comme le montre la figure VIII.6.1, donnant la variation du taux de régénération en fonction du nombre de volume du lit BV, est très faible comparativement à l'électro régénération à la soude caustique.

Notre procédé est donc efficace lorsque la soude est utilisée comme un régénérant pour désorber les fluorures de la surface de l'alumine et ce à co-courant de l'épuisement.

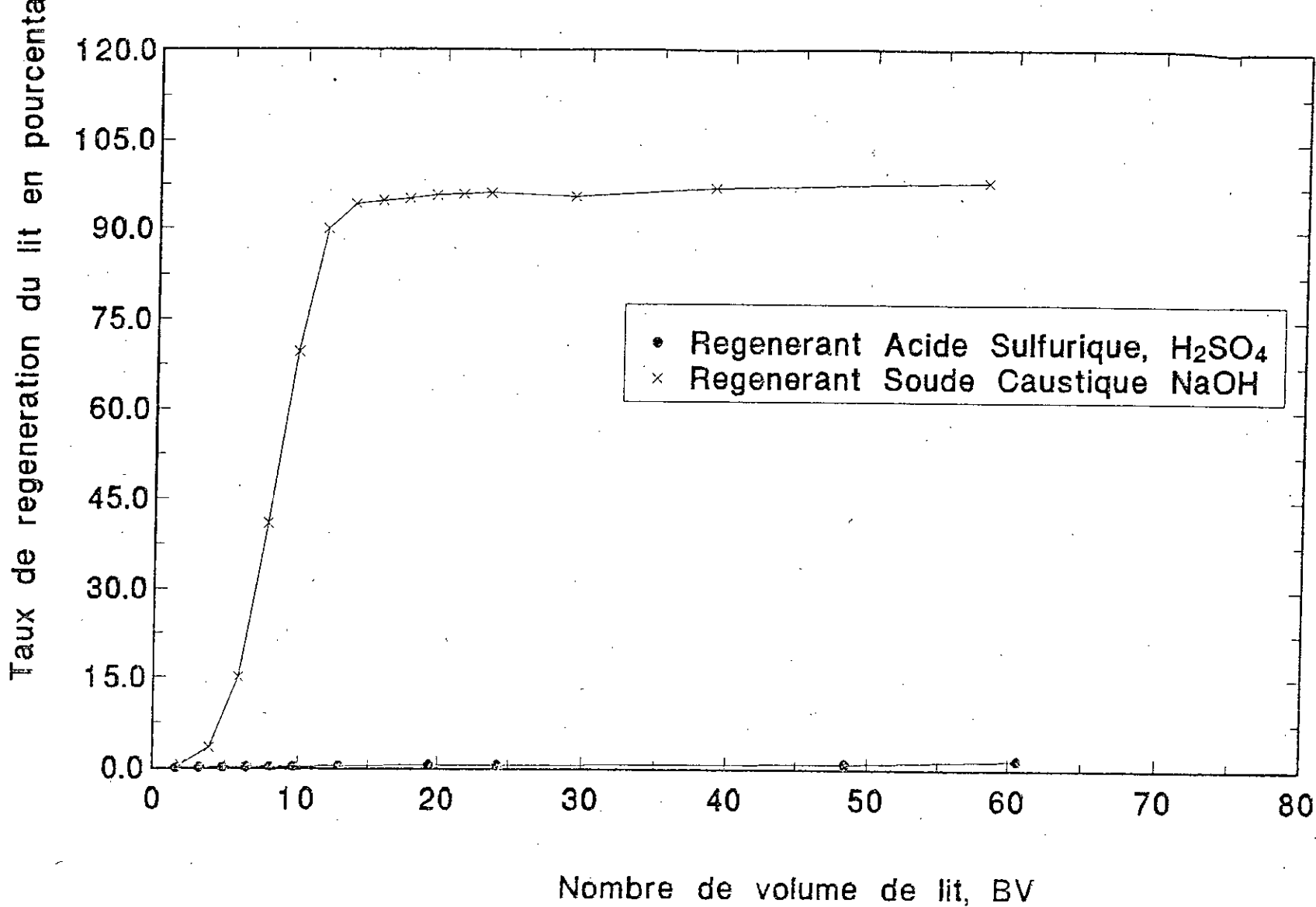


Figure VIII.6.1 : Evolution du taux de regeneration du lit d'AA en fonction du nombre de volume de lit par regeneration a la soude NaOH et a l'acide sulfurique.

Chapitre IX

Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique et d'une eau fluorurée naturelle sur alumine activée par application des potentiels électriques.

Plan

- IX.1- Etude des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique sur alumine activée en présence des potentiels électriques.
- IX.2- Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau naturelle fluorurée sur alumine activée par application des potentiels électriques.

Chapitre IX

Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique et d'une eau fluorurée naturelle sur alumine activée par application des potentiels électriques.

IX.1- Etude des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau fluorurée synthétique sur alumine activée en présence des potentiels électriques.

Avant d'entamer l'application de notre cellule d'électrosorption au traitement d'une eau naturelle, il a été jugé utile d'effectuer des essais sur une eau synthétique de concentration en ions fluorures de 10 mg/l par utilisation des conditions opératoires d'électroadsorption et d'électrorégénération que nous avons préalablement optimisées.

Une colonne remplie d'alumine activée jusqu'à une hauteur de 3.5 cm ($m_{AA} = 7.14$ g) et dans laquelle circule en sens descendant une eau fluorurée synthétique de concentration 10 mg/l a été utilisée pour un certain nombre de cycles (figure 1).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie, sont les conditions que nous avons optimisé lors de l'étude des parties précédentes sauf pour le débit. Nous avons opté de travailler à un débit de 97 V/V/h au lieu de 48.5 V/V/h pour des raisons de commodité afin de pouvoir terminer en une journée un cycle adsorption - désorption.

Pendant le déroulement de chaque cycle, des échantillons sont prélevés à la sortie de la colonne afin de mettre en évidence l'allure de la courbe de défluoruration ainsi que l'évolution du pH. Pour chaque cycle, l'élimination des fluorures sur alumine activée est réalisée dans les conditions suivantes et en quatre étapes.

1^{ère} étape : Les conditions d'électroadsorption (épuisement du lit d'alumine activée en présence d'un potentiel électrique).

- $E_{col.} / E_{cs} = +100$ mV/Ecs .
- $pH_0 = 5.6$ pour le premier cycle ;
- $pH_0 = 7$ pour les cycles suivants.
- $D = 97$ V/V/h.

La durée d'adsorption : nécessaire à l'obtention d'une concentration de percée

2^{ème} étape : Les conditions d'électrorégénération (désorption des fluorures fixés sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique).

- $E_{col.} / E_{cs} = -1220$ mV/ Ecs .
- La soude caustique à 0.1 % : égale à 12.93 Volume du lit d'alumine.
- $D = 97$ V/V/h.
- La durée de régénération est de : 8 mn.
- Le sens d'écoulement à co-courant de l'épuisement .

On constate que le pH de sortie est de : 9.

3^{ème} étape: Elle correspond au rinçage du lit d'AA à l'eau distillée.

- D= 48.5 V/V/h.
- Le potentiostat se trouve en position stand by.
- Durée de rinçage 2 mn ; temps suffisant pour éliminer les ions restants dans la colonne.
- Quantité d'eau est égale à 1.62 Volume du lit d'alumine.

4^{ème} étape: Elle correspond à la neutralisation ou à l'acidification du lit d'alumine par l'acide sulfurique.

- D= 24.25 V/V/h.
- Teneur en H₂SO₄ : 0.2 N : 6.46 Volume du lit d'alumine.
- Sens de l'écoulement à co-courant de l'épuisement.
- Durée de neutralisation : 12 mn à 16 mn jusqu'à atteindre un pH de sortie ≤ 4.4
- Le potentiostat se trouve en position stand by.

Nous avons pu suivre la variation de la concentration de sortie des ions fluorures en fonction du temps pour chaque cycle. Les principaux résultats que nous avons obtenus sont présentés sur la figure IX.1.1. Nous ressortons les constatations suivantes:

- L'objectif recherché, c'est-à-dire l'obtention d'une eau dont la teneur en fluorures est inférieure à 1 mg/l est atteint, et ce pour chaque cycle d'adsorption.
- L'élimination des fluorures par notre cellule d'électroadsorption a donc permis d'obtenir une capacité d'adsorption pratiquement constante durant les trois cycles.
- La quantité d'eau traitée obtenue durant les trois cycles sont pratiquement constantes.
- La régénération du lit d'alumine activée par de la soude caustique en présence du potentiel électrique de -1200 mV/Ecs et à une teneur de 0.1 % durant un temps de 8 mn est donc à envisager avec succès pour le cas d'une eau naturelle.

Les principaux résultats obtenus après calcul de la capacité de fixation des fluorures ainsi que de la quantité d'eau traitée jusqu'au point de percée à chaque cycle sont représentées sur le tableau IX.1.1.

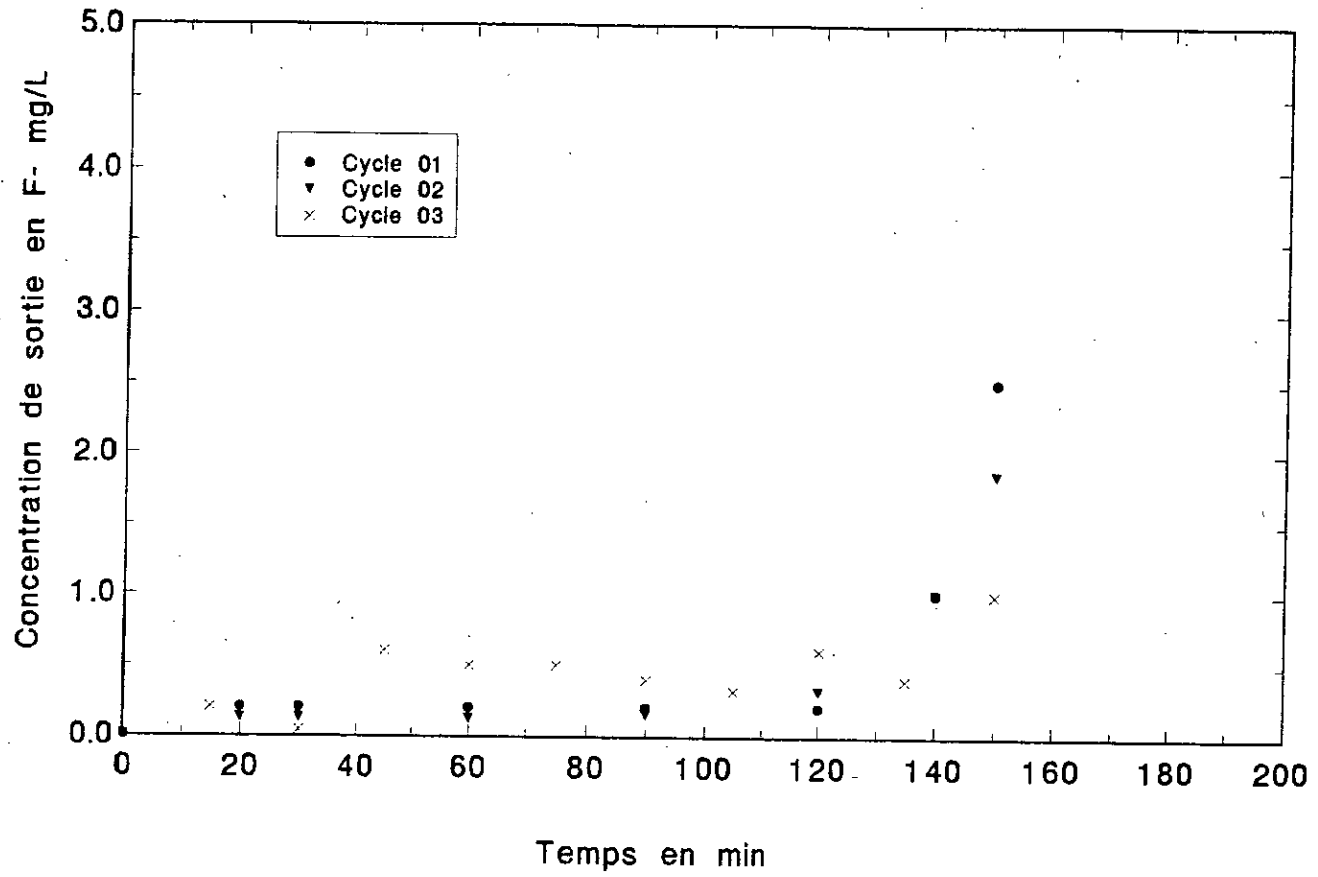


Figure XI.1.1 : Evolution de la concentration de sortie en ions F⁻ d'une eau synthétique en fonction du temps et pendant 3 cycles adsorption - desorption en présence des potentiels électriques.

Tableau IX.1.1 : Les capacités d'adsorption et les quantités d'eau traitée au point de percée à chaque cycle.

N° du cycle	La capacité d'adsorption en mg F ⁻ / g d'AA.	La quantité d'eau fluorurée traitée en Volume de lit (BV).
1	2.02	242.5
2	2	242.5
3	2	274.8

Nous avons jugé utile, de calculer les quantités de régénérant NaOH et d'acide sulfurique consommées au cours des cycles, ainsi que la quantité d'eau totale épuisée au cours du traitement d'une eau fluorurée, et cela en vue d'estimer le coût économique de notre procédé.

Le tableau IX.1.2, rassemble les principaux résultats.

Tableau IX.1.2 : Les quantités de soude caustique, d'acide sulfurique et la quantité d'eau, consommées durant chaque cycle.

N° Cycle	1	2	3
Quantité de NaOH consommée en Kg NaOH / m ³ alumine activée	12.95	12.95	12.95
en g NaOH / g F ⁻ fixé.	5.55	5.55	5.55
Quantité de H ₂ SO ₄ consommée en Kg d'acide / m ³ alumine activée.	63.43	63.43	63.43
Quantité d'eau totale consommée, en %	8.67	8.67	8.67

IX.2- Etudes des cycles d'adsorption et de régénération d'une eau naturelle fluorurée sur alumine activée par application des potentiels électriques.

Nous avons proposé à la fin de notre travail, d'utiliser notre procédé d'électrosorption pour traiter une eau naturelle fluorurée provenant de la région d'El Oued. Il s'agit d'une eau de forage de Débila, caractérisée par une forte minéralisation, principalement sous forme de chlorures, sulfates, sodium, et calcium. Elle présente une faible teneur en carbonates et une teneur en ions fluorures moyenne de 3 mg/l. Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau fluorurée de Débila avant son traitement sont rassemblées dans le tableau IX.2.1.

Notre but est de ramener la concentration en fluorures à une valeur inférieure à 1 mg/l, teneur maximale admissible en ce qui concerne le Sud Algérien. Cette eau, une fois traitée, sera utilisée pour l'alimentation de la population de Débila en eau potable.

Tableau IX.2.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Débila avant et après traitement.

Paramètres	Unités	Valeurs moyennes avant traitement de l'eau.	Valeurs moyennes après traitement de l'eau.
pH	-	7.8	4.3
F ⁻	mg/l	3	0.4
HCO ₃ ⁻	mg/l	80	< 80
SO ₄ ²⁻	mg/l	570	470
Cl ⁻	mg/l	1100	1976.6
Na ⁺	mg/l	450	410.5
K ⁺	mg/l	40	19.61
Ca ²⁺	mg/l	245	4.38
Mg ²⁺	mg/l	120	66
Conductivité	µS/cm	4070	3650

Dispositif expérimental et mode opératoire:

La cellule d'électrosorption est remplie d'un lit d'alumine activée d'une hauteur de 3 cm, et dont laquelle circule en sens descendant et en continu, une eau fluorurée de concentration 3 mg/l, un pH de 7.8, à un débit maintenu constant et à un potentiel électrique constant fixé par le potentiostat.

L'expérimentation a duré **40 heures**, durant lesquelles **5 cycles** ont été effectués sur la même colonne (figure 1).

L'étude du comportement du lit d'alumine activée, vis-à-vis d'une eau fluorurée synthétique caractérisée par l'absence des ions (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, ...) pouvant rentrer en compétition avec les ions F⁻ sur les sites d'adsorption de notre adsorbant, a conduit à des résultats satisfaisants. Les paramètres hydrodynamiques de la cellule d'électrosorption et physico-chimiques de l'eau à traiter, que nous avons optimisé, produisent une capacité de fixation des ions F⁻ pratiquement constante durant chaque cycle. Les essais sur une eau

naturelle est nécessaire car la présence d'autres ions dans l'eau peuvent réduire et même modifier, de façon considérable, les conditions optimales trouvées.

La cellule d'électrosorption, que nous avons mise au point, se prête bien à l'élimination des ions fluorures des eaux potables provenant du forage de Débila. La teneur en ions F^- diminue de 3 mg/l à 0.4 mg/l pendant une durée de cycles d'adsorption supérieure à 40 heures.

Nous avons constaté lors du suivi du comportement du lit d'alumine activée, tout au long des cycles, et en opérant dans les conditions optimales d'électroadsorption et d'électrorégénération, qu'il était indispensable à certaines étapes des cycles d'apporter des modifications aux paramètres tels que : le temps de contact, le débit volumique, le pH. La régulation apportée à ces dernières, a pour but de s'approcher des conditions où la capacité d'adsorption soit la plus élevée possible et la production d'eau traitée soit importante et de bonnes qualités.

L'évolution de la concentration de sortie en ions fluorures en fonction du temps, est représentée sur la figure IX.2.1 pour chaque cycle adsorption - régénération. Tout au long des essais expérimentaux, nous avons apporté différentes modifications dans le protocole opératoire. Ces dernières semblent être satisfaisantes vue les performances réalisées au cours du traitement de notre eau fluorurée sur alumine activée.

Les conditions opératoires que nous avons utilisé pour chaque cycle, ont été choisies de manière à améliorer la capacité d'adsorption du lit d'AA et à minimiser les quantités de réactifs mises en jeu. Les résultats de chaque cycles sont présentés dans ce qui suit.

1^{er} cycle

Les conditions d'adsorption :

$E_{col.} / E_{cs} = +100 \text{ mV}/E_{cs}$; $I = 0.180 \text{ A}$;

$U_p = 0.870 \text{ V}$

$pH_0 = 7.7$; $C_0 = 3 \text{ mg/l}$; $D = 113.2 \text{ V/V/h}$.

La durée d'adsorption : 420mn.

La quantité d'ions fluorures adsorbée jusqu'au point de percée : $Q = 1.76 \text{ mg } F^- / \text{g alumine activée}$.

La teneur en fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l.

Les conditions de régénération :

$E_{col.} / E_{cs} = -1200 \text{ mV}/E_{cs}$; $I = -2.86 \text{ A}$;

$U_p = -4.85 \text{ V}$

teneur en NaOH : 0.1 % ; $pH_0 = 12$

$D = 56.59 \text{ V/V/h}$.

La durée de régénération : 16 mn.

On note un pH de sortie de 8 et on observe un fort dégagement de gaz à la sortie.

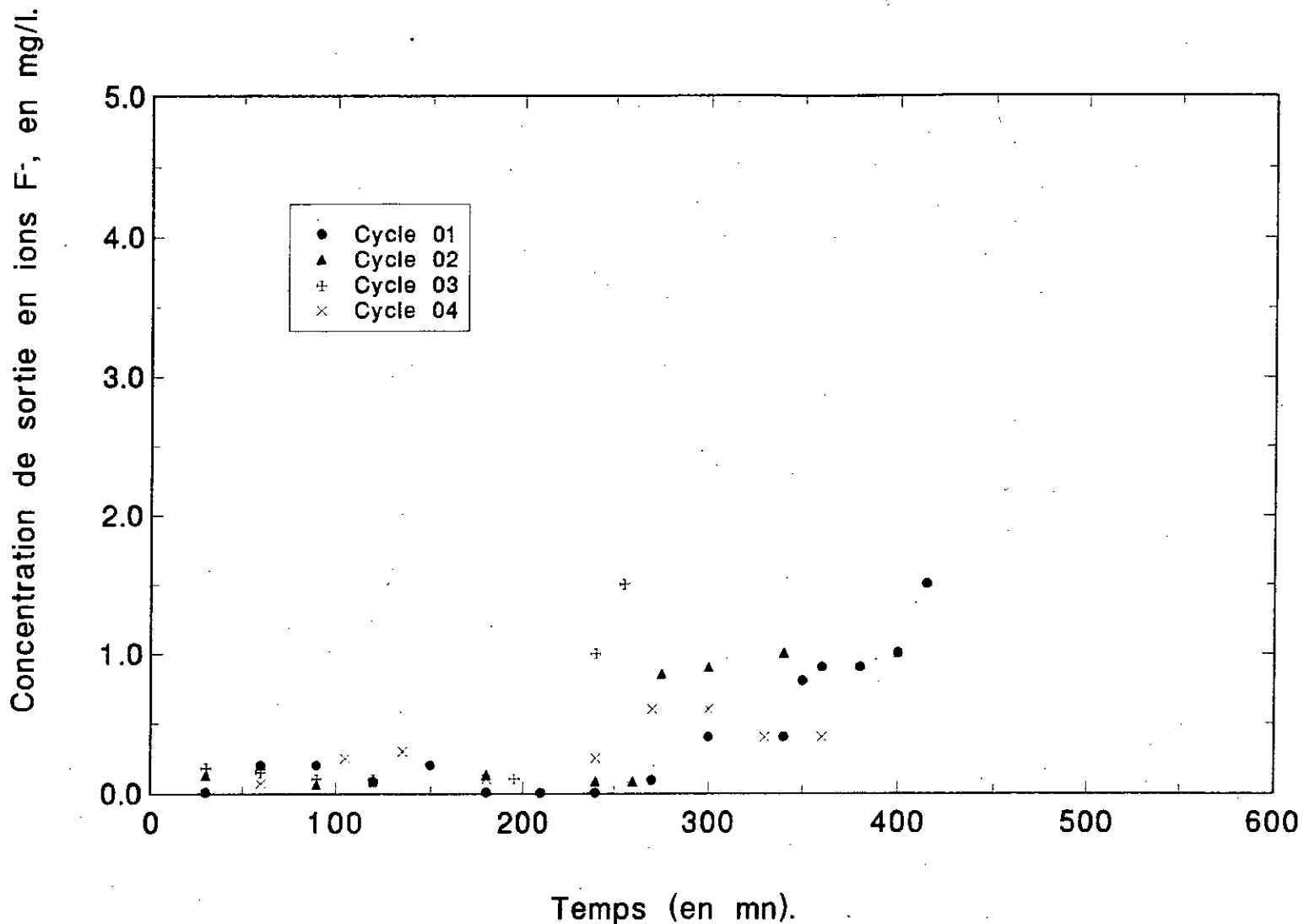


Figure XI.2.2 : Evolution de la concentration de sortie en ions F^- d'une eau naturelle de Debila en fonction du temps et pendant 4 cycles d'adsorption et de desorption en presence des potentiels electriques.

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante avec potentiostat en position stand by :

$$D = 38.29 \text{ V/V/h.}$$

Durée : 4 mn.

On note un pH de sortie de 10.

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$$D = 28.29 \text{ V/V/h.}$$

La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 16 mn.

On note un pH de sortie de 3.

Nous constatons que dans un premier cycle, le taux de régénération du lit n'a pas atteint 100 % dans les conditions opératoires optimales. Alors, nous avons proposé d'améliorer le traitement du lit d'AA en opérant de la manière suivante:

- Soit augmenter la teneur en soudecaustique,
- Soit augmenter le temps de régénération du lit.

Les résultats de ces propositions, sont discutés dans les prochains cycles.

2^{ème} cycle :

Les conditions d'adsorption : $E_{\text{col.}} / E_{\text{cs}} = +100 \text{ mV/Ecs} ; I = 0.360 \text{ A} ;$

$$U_p = 1.13 \text{ V}$$

$$\text{pH}_0 = 7.7 ; C_0 = 3 \text{ mg/l} ; D = 113.2 \text{ V/V/h.}$$

La durée d'adsorption : 340 mn .

La quantité d'ions fluorures adsorbée jusqu'au point de percée : $Q = 1.43 \text{ mg F}^- / \text{g alumine activée.}$

La teneur en fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l.

Les conditions de régénération : $E_{\text{col.}} / E_{\text{cs}} = -1200 \text{ mV/Ecs} ; I = -2.29 \text{ A} ;$

$$U_p = -4.68 \text{ V}$$

La teneur en NaOH : 0.5 %; $\text{pH}_0 = 13$

$$D = 113.2 \text{ V/V/h.}$$

La durée de régénération : 8 mn.

On note un pH de sortie de 13.

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante, avec potentiostat en position stand by :

$$D = 56.59 \text{ V/V/h.}$$

Durée : 2 mn.

On note un pH de sortie de 12.5.

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$$D = 28.29 \text{ V/V/h.}$$

La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 4 mn.

On note un pH de sortie de 3.

L'augmentation de la teneur en soude caustique n'a pas amélioré le taux de régénération du lit d'AA. D'où cette proposition est à éliminer dans ce procédé.

Ce résultat affirme encore une fois que la teneur optimale en soude caustique doit être inférieure à 0.5 % (elle est de 0.1 %).

La seconde proposition est donc envisagée dans le troisième cycle.

3^{ème} cycle :

Les conditions d'adsorption :

$$E_{col.} / E_{cs} = +100 \text{ mV}/E_{cs} ;$$

$$I = 0.230 \text{ A} ;$$

$$U_p = 0.952 \text{ V}$$

$$pH_0 = 7.7 ; C_0 = 3 \text{ mg/l} ;$$

$$D = 113.2 \text{ V/V/h.}$$

La durée d'adsorption : 255 mn.

La quantité d'ions fluorures adsorbée jusqu'au point de percée : $Q = 1.07 \text{ mg F}^- / \text{g alumine activée.}$

La teneur en fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l.

Les conditions de régénération : $E_{col.} / E_{cs} = -1200 \text{ mV}/E_{cs} ; I = -5.95 \text{ A} ;$

$$U_p = -5.02 \text{ V}$$

La teneur en NaOH : 0.1 %; $pH_0 = 12$

$$D = 56.59 \text{ V/V/h.}$$

La durée de régénération : 32 mn.

On note un pH de sortie de 11.2.

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante, avec potentiostat en position stand by :

$$D = 56.59 \text{ V/V/h.}$$

Durée : 2 mn.

On note un pH de sortie de 11.

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$$D = 28.29 \text{ V/V/h.}$$

La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 16 mn.

On note un pH de sortie de 3.

Effectivement, l'augmentation du temps de régénération du lit d'AA, améliore de façon considérable le taux de régénération (R).

Dans les prochains cycles, l'augmentation du temps de régénération est envisageable.

4^{ème} cycle :

Les conditions d'adsorption : $E_{col.} / E_{cs} = +100 \text{ mV}/E_{cs} ; I = 0.278 \text{ A} ;$

$$U_p = 1.265 \text{ V}$$

$$pH_0 = 7.7 ; C_0 = 3 \text{ mg/l} ; D = 113.2 \text{ V/V/h.}$$

La durée d'adsorption : 400 mn.

La quantité d'ions fluorures adsorbée jusqu'au point de percée : $Q = 1.68 \text{ mg F}^- / \text{g alumine activée.}$

La teneur en fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l.

Les conditions de régénération : $E_{col.} / E_{cs} = -1200 \text{ mV}/E_{cs} ; I = -6.49 \text{ A} ;$

$$U_p = -4.61 \text{ V}$$

La teneur en NaOH : 0.1 %; $pH_0 = 12$

$$D = 113.2 \text{ V/V/h.}$$

La durée de régénération : 16 mn.

On note un pH de sortie de 11.5.

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante, avec potentiostat en position stand by :

$D = 56.59 \text{ V/V/h.}$

Durée : 2 mn.

On note un pH de sortie de 11.5.

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$D = 28.29 \text{ V/V/h.}$

La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 16 mn.

On note un pH de sortie de 3.

Nous remarquons qu'à partir du quatrième cycle nous arrivons à atteindre la capacité d'adsorption obtenue sur un lit neuf.

5^{ème} cycle :

Les conditions d'adsorption :

$E_{\text{col.}} / E_{\text{cs}} = +100 \text{ mV/Ecs} ; I = 0.304 \text{ A} ;$

$U_p = 0.905 \text{ V}$

$\text{pH}_0 = 5.6$ (ajusté par l'acide sulfurique H_2SO_4 1 N)

$C_0 = 3 \text{ mg/l} ; D = 113.2 \text{ V/V/h.}$

La durée d'adsorption : 820 mn.

La quantité totale d'acide sulfurique nécessaire pour abaisser le pH de 7.8 à 5.6 est de **20 g H_2SO_4 / l d'eau à traiter.**

La quantité d'ions fluorures adsorbée jusqu'au point de percée : $Q = 3.44 \text{ mg F}^- / \text{g alumine activée.}$

La teneur en fluorures à la sortie de la colonne est inférieure à 0.4 mg/l.

Les conditions de régénération :

$E_{\text{col.}} / E_{\text{cs}} = -1200 \text{ mV/Ecs} ; I = -5.98 \text{ A} ;$

$U_p = -4.81 \text{ V}$

La teneur en NaOH : 0.1 %; $\text{pH}_0 = 12$

$D = 113.2 \text{ V/V/h.}$

La durée de régénération : 20 mn.

On note un pH de sortie de 11.7.

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante, avec potentiostat en position stand by :

$D = 59.56 \text{ V/V/h.}$

Durée : 2 mn.

On note un pH de sortie de 11.7 .

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$D = 28.29 \text{ V/V/h.}$

La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 16 mn.

On note un pH de sortie de 3.

Le cinquième cycle confirme que la capacité d'adsorption du lit d'AA est maximale à pH 5.6.

Le contrôle des conditions opératoires lors du traitement d'une eau naturelle est obligatoire à cause des interférences provoquées par les ions présents dans l'eau, ainsi, les

modifications apportées au protocole, devront être prises en considération par des Ingénieurs, lors de la mise à l'échelle pilote du procédé dans une région du sud. Parmi ces modifications, on distingue :

- augmenter le temps de la régénération à la soude caustique du lit d'alumine activée à 2 fois la valeur optimisée, dans le cas où le pH de l'éluat à la sortie de la colonne n'est pas proche de 12.
- augmenter le temps de rinçage du lit à l'eau distillée, nécessaire pour éliminer les ions F⁻ restant dans la colonne.
- acidifier l'eau d'alimentation au pH optimum, permet de produire une capacité de fixation maximale du lit. Ainsi, nos essais ont conduit à opter aux conditions suivantes, spécifiques à une eau proche des caractéristiques d'une eau de Débila.

• **Les conditions d'adsorption :**

$E_{col.} / E_{cs} = +100 \text{ mV/Ecs}$; $I = 0.304 \text{ A}$; $U_p = 0.905 \text{ V}$; $pH_0 = 5.6$ (ajusté par l'acide sulfurique $H_2SO_4 \text{ 1 N}$; $D = 113.2 \text{ V/V/h}$.

La quantité totale d'acide sulfurique nécessaire pour abaisser le pH de 7.8 à 5.6 est de : 20 g H_2SO_4 / l d'eau à traiter.

• **Les conditions de régénération :**

$E_{col.} / E_{cs} = -1200 \text{ mV/Ecs}$; $I = -5.98 \text{ A}$; $U_p = -4.81 \text{ V}$

La teneur en NaOH : 0.1 % ; $pH_0 = 12$; $D = 113.2 \text{ V/V/h}$.

La durée de régénération : 20 mn. ;

Le rinçage du lit à l'eau distillée est réalisée à la manière suivante, avec potentiostat en position *stand by* :

$D = 59.56 \text{ V/V/h}$. Durée : 2 mn.

La neutralisation du lit à l'acide sulfurique H_2SO_4 est réalisée à la manière suivante :

$D = 28.29 \text{ V/V/h}$. ; La teneur en acide sulfurique : 0.2 N .

Durée : 16 mn.

Du point de vue financier, les quantités de réactifs que nous avons mis en jeu durant les cycles sont faibles comparativement au rendement fourni. Un bilan global des principaux résultats sont présentés dans le tableau IX.2.2.

Tableau IX.2.2 : Les capacités de fixation des fluorures sur alumine activée, les quantités d'eau traitée, de NaOH , de $H_2 SO_4$ et d'eau consommable mises en jeu durant les 5 cycles.

N° cycles	1	2	3	4	5
Quantité de NaOH, en Kg de soude/m ³ Alumine Activée.	15	75.5	30	30	30
en mg de soude/mg Fluorures.	8	49	26	16.6	10.16
Quantité de H ₂ SO ₄ en Kg/m ³ AA.	74	18.5	74	74	74
Quantité d'eau consommée en %.	2.65	2.5	7	4.5	2.6
Quantité de F ⁻ fixée, en mg/gAA.	1.76	1.43	1.07	1.68	3.44
Quantité d'eau traitée, en BV	792	643	481	754	1546

D'après les résultats du tableau, les pertes en eau provoquées par notre procédé, sont peu importantes par comparaison à la quantité d'eau traitée. Mais cependant une possibilité d'augmenter la production d'eau de bonnes qualités existe. Comme la fuite ionique atteinte par le procédé d'électrosorption, n'étant que de 0.4 mg/l, bien au-dessous de la concentration permise par la norme. Nous proposons de mélanger l'eau à faible teneur en F^- et à pH 4.5 avec une eau non traitée et de pH basique pour produire une consommable.

CONCLUSION GENERALE

La mise en oeuvre du procédé novateur qui est l'électroadsorption, basé sur la combinaison de l'adsorption d'ions et l'application du potentiel électrique sur une colonne d'AA, a conduit à éliminer les ions fluorures contenus dans l'eau potable et à augmenter le rendement de la défluoruration par adsorption classique.

En effet, les résultats obtenus sont assez satisfaisants et bénéfiques pour une réalisation d'essais pilotes dans la région de Débila (Sud d'Algérie).

Les résultats d'essais réalisés au laboratoire, montrent que l'utilisation du potentiel électrique conjointement avec l'adsorption sur une colonne remplie d'alumine activée, se prête bien à l'amélioration de la capacité d'élimination des ions fluorures. En effet, on observe une amélioration de l'efficacité de la cellule d'électrosorption à plus de 60 % par application d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, comparativement à une adsorption classique. Ces performances sont obtenues avec une fuite ionique très réduite. L'application d'un potentiel lors de la défluoruration sur colonne d'alumine activée a permis de constater ce qui suit:

- Pour des potentiels cathodiques (-860 et -400 mV/Ecs), la fuite ionique est de l'ordre de 0.2 mg F/l. Elle est de l'ordre de 0.06 mg F/l pour des potentiels anodiques compris entre +30 et +880 mV/Ecs.
- Au potentiel électrique de +1000 mV/Ecs, la fuite ionique atteint une valeur supérieure à 0.1 mg F/l.
- Sur la colonne de référence, la fuite ionique atteint une concentration de l'ordre de 0.1 mg F/l.

De ces résultats, nous déduisons l'aptitude certaine du potentiel électrique, pour des valeurs anodiques, à améliorer efficacement l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.

L'étude de la variation de la capacité d'adsorption au temps de percée X_p , des ions fluorures sur alumine activée en fonction du potentiel électrique appliqué a été réalisée. La courbe obtenue a une allure parabolique présentant un maximum de 3.8 mg F⁻/g alumine activée dans la gamme des potentiels électriques de +30 à +400 mV/Ecs. L'amélioration de cette capacité d'adsorption peut s'expliquer sous l'effet du potentiel optimal par, d'une part, l'existence d'un phénomène d'adsorption compétitif entre les molécules d'eau à la surface de l'alumine activée et l'adsorbat l'ion fluorure se trouvant au sein de la solution. D'autre part, nous pouvons attribuer cette amélioration du performance à l'augmentation de la densité de charge positive à la surface de l'alumine activée et cela sous l'effet du potentiel électrique créant ainsi une attraction plus importante des ions fluorures par l'adsorbant.

Les études sur l'influence de la hauteur du lit, du débit volumique et le pH de l'eau d'alimentation, de l'alcalinité et de la température sur l'efficacité de l'électroadsorption en

présence du potentiel électrique optimal de +100 mV/Ecs ont été menées à l'échelle laboratoire. L'optimisation de chacun de ces paramètres a été effectuée en vue d'accroître les performances du procédé.

Lors de l'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, il a été retenu, que la concentration de percée (1 mgF⁻/l) est obtenue à pH de 6. De même une plus grande rétention des fluorures est obtenue à pH acide, l'optimum se situant à pH 5.6. Cependant, la gamme des pH entre 6 et 7 peut être aussi retenue.

En ce qui concerne la capacité d'adsorption au temps de percée, nous avons obtenu une amélioration positive voisine de 60 % entre un traitement à pH 5.6 avec potentiel électrique et un traitement à pH 5.6 sans potentiel électrique. D'où l'effet positif du potentiel électrique dans l'amélioration du procédé de défluoruration des eaux potables.

L'augmentation de la capacité d'adsorption à pH 5.6 est due principalement qu'à ce pH, la majorité des ions fluorures présents dans l'eau d'alimentation, se trouvent sous forme d'ions libres. Ainsi, la formation des complexes fluoroaluminium dans un état stable est dominante et optimale dans ce domaine.

L'étude de l'influence de la concentration initiale en ions fluorures dans l'eau d'alimentation lors de l'adsorption des fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a mis en évidence que le phénomène d'adsorption dans le système Fluorures-AA obéit aux hypothèses de Langmuir.

Nous avons constaté, que l'adsorption classique des ions F⁻ sur l'alumine activée obéit aussi à l'isotherme de Langmuir mais la forme de leurs équations est différente. L'application du potentiel électrique au cours d'une adsorption modifie les constantes d'équilibres de l'isotherme.

Quelque soit, la concentration initiale C₀, la teneur en ions fluorures à la sortie de la colonne obtenue est inférieure à 0.4 mg/l et la concentration de percée (1mg/l) est effectivement obtenue à un pH de l'ordre de 6. Il a été remarqué aussi, une augmentation de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée avec la concentration initiale suite à l'augmentation de l'activité des ions fluorures.

L'influence de la hauteur du lit sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a montré une meilleure capacité d'adsorption lorsque la hauteur du lit est petite. La capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée diminue avec l'augmentation de la hauteur du lit. Cette diminution est la résultante du compactage du lit sous l'effet de son propre poids, réduisant ainsi la surface de contact adsorbant-adsorbat.

L'influence de l'alcalinité de l'eau à traiter sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a montré les effets d'interférences entre les ions carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- avec les ions F^- sur l'alumine activée.

Pour une alcalinité de l'eau à traiter allant de 0 à 100 mg CaCO_3 /l, nous avons constaté une réduction de 28% sur la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée. Au delà de ce domaine, la capacité d'adsorption est constante (2.75 mg F^- /g d'alumine). Il a été aussi observé une diminution en ce qui concerne la quantité d'eau traitée au point de percée de 27 %, comparativement à une adsorption classique. Ceci peut-être expliqué par le fait que les ions carbonates entrent en compétition avec les ions fluorures sur les sites d'adsorption de l'alumine activée.

L'influence du débit volumique de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, a montré que la capacité d'adsorption au point de percée des ions F^- , augmente de 3.35 à 3.8 mg F^- /g alumine activée pour des débits volumiques allant de 34 à 56.5 V/V/h, puis diminue à partir du débit volumique de 56.5 V/V/h pour se stabiliser enfin à la valeur de 1.75 mg F^- /g alumine activée au delà du débit volumique de 113.2 V/V/h.

Alors qu'en adsorption classique, la capacité d'adsorption au temps de percée diminue de 2.81 à 1.57 mg F^- /g alumine activée pour des débits volumiques allant de 34 à 113.2 V/V/h. Au delà de ce domaine, la capacité est constante et de l'ordre de 1.57 mg F^- /g alumine activée.

L'augmentation de la capacité d'adsorption en présence d'un potentiel électrique est observée surtout à de faibles débits volumiques car dans ces conditions, on suppose qu'il se produit une distribution uniforme du potentiel électrique sur la surface de l'adsorbant. En ce qui concerne sa diminution pour de grandes valeurs de débits volumiques, elle est due probablement au faible temps de séjour des ions fluorures à l'intérieur de la colonne.

La zone optimale d'électroadsorption des ions fluorures sur alumine activée est située pour des débits volumiques compris entre 34 et 113.2 V/V/h.

L'influence de la température moyenne de l'eau d'alimentation sur l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, a montré qu'à des températures supérieures à 20 °C, la désorption des ions fluorures des hydroxydes d'aluminium est favorisée car l'adsorption est exothermique. La capacité d'adsorption au temps de percée ainsi que la quantité d'eau traitée sont inférieures à 3.8 mg F^- /g alumine activée et 2.15 dm³.

En ce qui concerne les températures inférieures à 20 °C, l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée n'est pas favorable. Ceci est dû à l'insolubilité des complexes fluoroaluminium à basses températures ce qui résulte leur destruction.

Pour des températures situées entre 18 °C et 22 °C, proches de 20 °C, l'électroadsorption des ions fluorures sur alumine activée est optimale. La capacité d'adsorption au point de percée ainsi que la quantité d'eau traitée sont maximales et de l'ordre de 3.8 mg F^- /g alumine activée et 2.15 dm³.

Il apparaît d'après nos résultats, qu'opérait à température d'alimentation égale à 20 °C aboutit à de meilleurs performances du procédé.

Du point de vue économique, la régénération du lit d'alumine activée est indispensable après chaque cycle d'adsorption. Pour cela, nous avons utilisé notre procédé novateur pour régénérer le lit en vue de son réutilisation. Les résultats obtenus sont satisfaisants.

L'étude de l'influence du potentiel électrique sur la régénération du lit d'alumine activée a établi qu'un potentiel de -1200 mV/Ecs pouvait régénérer le lit avec un taux de régénération de 96 % avec une perte en eau de 10 % seulement, alors qu'en régénération classique à la soude caustique, ce taux n'est que de 60 %.

Nous avons constaté que pour les valeurs extrêmes du potentiel qu'on parvenait à des meilleurs taux de régénération et que pour toutes les courbes expérimentales donnant le taux de régénération en fonction du temps, un palier était obtenu au bout d'un temps ne passant pas les 8 mn. Et cela permettait d'éluer pratiquement 95 % d'ions fluorures adsorbés. Des temps supérieurs apportent que des améliorations insignifiantes pour des consommations en réactifs (soude) et en énergie électrique importantes.

L'influence de la teneur en soude caustique sur le taux de régénération du lit d'alumine activée en présence du potentiel de -1200 mV/Ecs, permet d'affirmer que la teneur de 0.1 % en NaOH est suffisante pour régénérer en totalité le lit et cela au bout de 8 mn. Au delà de cette valeur, la régénération n'est plus efficace.

En conclusion, l'application du potentiel électrique permet d'atteindre de meilleures performances avec des pertes en eau extrêmement réduites et une réduction notable de la consommation en NaOH (1/10^{ième} de la quantité utilisée dans le procédé classique).

L'étude de l'influence du débit volumique du régénérant NaOH sur le taux de régénération a permis l'obtention du temps de séjour optimal des ions OH⁻ favorisant le phénomène d'échange anionique entre les ions hydroxyles et les ions fluorures à l'intérieur du lit.

Ainsi, le débit volumique choisi s'étend, entre 48-97 V/V/h avec un taux de régénération de 96 % au bout d'une période de 8 minutes.

Cette plage optimale offre un meilleur compromis entre les paramètres hydrodynamiques du fonctionnement du lit et l'aspect physico-chimique du phénomène d'échange.

Après régénération du lit d'alumine activée, une étape d'acidification est nécessaire car elle permet de neutraliser les ions OH⁻ restants dans la colonne. Nous avons constaté, qu'un prétraitement préalable est utile. Ce traitement consiste au lavage du lit pendant 2 mn avec de l'eau distillée suivie ensuite d'une acidification rapide (10-12 mn) du lit d'AA à l'acide sulfurique. Sur la cellule d'électrosorption que nous avons mis en oeuvre, nous avons vérifié que la régénération du lit d'alumine activée à l'acide sulfurique n'était pas efficace comparativement aux résultats obtenus par la régénération à la soude caustique.

Enfin, nous avons pu suivre le comportement du lit d'alumine activée au cours des cycles d'adsorption et de désorption avec de l'eau synthétique et de l'eau de forage prélevée à Débila. Le traitement de l'eau synthétique par la cellule d'électrosorption a confirmé que les conditions d'adsorption et de régénération que nous avons déterminées préalablement restent acceptables et performantes. Par contre, pour une eau naturelle où il a été constaté des interférences dues aux ions présents dans l'eau avec les ions fluorures, nous avons été incité à recourir à des rectifications aux changements des conditions opératoires. En effet, nous avons été amenés d'une part, à augmenter le temps de régénération du lit à la soude caustique à deux fois la valeur optimisée et d'autre part, à acidifier l'eau d'alimentation à un pH 5.6 par ajout de l'acide sulfurique. Dans ces cas, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée augmente.

Finalement, nous suggérons suite aux résultats de nos essais, qu'il est possible de réduire la consommation en réactifs (acide sulfurique) en effectuant un mélange de l'eau traitée de teneur 0.4 mgF⁻/l (de pH 4.5) avec celle non traitée (de pH 7.8). Ainsi, on augmente la production d'eau non fluorurée.

En conclusion, les résultats prometteurs obtenus nous permettent d'envisager dans un proche avenir une extrapolation à l'échelle pilote sur le site.

Bibliographie

- [1] **O.M.S.** « *Risques pour la santé du fait de l'environnement* » .Edition OMS,Genève, (1972).
- [2] **Dernaucourt J.C.** « *La défluoruration des eaux potables* » T.S.M - L'EAU , N° 3, (1980), pp.135-139.
- [3] **Chapat M., Couder J., Baylet R., Fournez P., Bonfils M., Gazagne J.-M., Therond G.**, « *Cartographie du Fluor* »T.S.M.-L'EAU, N°12, (1983), pp.605-609.
- [4] **Kettab K.** « *Traitement des eaux* » Editions O.P.U, Alger, (1993).
- [5] **Achour S.** « *La qualité des eaux du Sahara Septentrional en Algérie* » Tribune de l'eau , 42,452, (1990), pp.53-57.
- [6] **Mameri N.,Mazighi A.,Bariou B.,Marchand A.**, « *Défluoruration des eaux du sud Algérien* » Communication Journée Mondiale de l'Environnement, Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger, 5 Juin 1992, (1992).
- [7] **Bower C.A.,Hatcher J.T.**, « *Adsorption of fluoride by soils and minerals* » Soil Science , 103, 3, (1967),pp.151-154.
- [8] **Barrow N.J.,Ellis A.S.**, « *Testing a mechanistic model. The effects of pH on fluoride retention by a soil* » Journal of soil Science , 37,(1986),p.287-293.
- [9] **Lagaude A.,Kirsche C.,Travi Y.**, « *Défluoruration des eaux souterraines au Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau de Forage de Fatick* » T.S.M-L'EAU, N°9,(1988) pp.32-39
- [10] **Dessart A.,Jodogne J.,Paul J.**, « *Chimie Minérale, Notions de Chimie Nucléaire* » Ed. Ade Boeck , (1979).
- [11] **Bulusu K.R. , Sundaresan B.B. , Pathak B.N. , Nawlakhe W.G. , Kulkarni D.N. , Thergaonkar V.P.** , « *Fluorides in water , Defluoridation .Methods and Limitations* » Journal of the Institution of Engineers, INDIA, 60 ,Oct. (1979), pp.1-25.
- [12] **OMS** ,« *Fluorides and Human Health* » Editions OMS , Genève, (1970).
- [13] **Dean H.T.**,Journal of Dentist's Association, 21,(1934),pp.1421-1427.
- [14] **Yam A.A.,Diouf/Ndiaye M.,Badiane M.,Sawa Dogo G.**,« *Détermination de la dose optimale de fluor dans l'eau de boisson au Sénégal* » T.S.M. N°6 , (1995), pp.488-490 .
- [15] **Charles F., Lynch M.D.**, « *Relationship of Fluoride in drinking Water to other Drinking Water Parameters* » Archives of Environmental Health , 42,1, (1987) pp.5-13.
- [16] **Boruff C.S.** , « *Removal of Fluorides from Drinking Waters* » Ind.Eng.Chem., 26,1,(1934), pp.69-71.
- [17] **Maier F.J.** « *Methods of Removing Fluorides From Water* » Am.J.Pub.Health , 37,(1947), pp1559-1565.
- [18] **Zabbon W., Jewett H.W.**, Proceedings of the 23 rd Purdue Industrial Wastes Conference, (1968).
- [19] **SorgT.J.**,« *Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics* »J.Am.Wat.Wks.Ass.70,(1978),pp.105-112.
- [20] **CulpR.L.,StoltenbergH.A.**, « *FluorideReductionatLaCrosse,Kansas* »Jour. A.W. W.A.,50,3,(1958),pp.427-431.
- [21] **Desjardins E.**, « *Le traitement des eaux* » Ed. Lavoisier, (1988).
- [22] **Dégremont**, « *Mémento Technique de l'Eau* » 8 Edition, Edition Lavoisier, (1989).
- [23] **Scott R.D.** «*Fluoride in Ohio water supplies. Its effects occurrence and Reduction* » Jour.A.W.W.A,1,9, (1937), pp.29-34.

- [24] **Abdoulaye Diéye , Codou Mar , Michel Rumeau .** « *Les procédés de défluoruration des eaux de boisson* » . Tribune de L'eau . N° 568,2,(1994).
- [25] **Mazounie P. et Mouchet P.** « *Procédés d'élimination du fluor dans les alimentaires.* » Sciences de L'EAU. 3(1984),p.29-51.
- [26] **Kempt C.A.,** « *Studies on the Removal of Fluoride from Drinking Water in the State of Iowa* » Iowa Acad. Of Sci.,43,(1936),p.191-195.
- [27] **Maier F.J.,** « *Defluoridation of Municipal Water Supplies* » Jour. A.W.W.A., 57, 3, (1965), pp 879-888.
- [28] **Ibrahima N'dao, Lagaude A. & Yves Travi,** « *Défluoruration expérimentale des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium* » Techniques. Sciences & Méthodes.,26, 3, (1992), pp.243-249.
- [29] **Nawlakhe W.G. & Paramasivam R.,** « *Defluoridation of potable water by Nalgonda technique* » Current Science,65,10, (1993), pp.743-748.
- [30] **Devendra S. Bhargava, Shri D.J. Killedar,** « *Batch Studies of Water Defluoridation using fishbone Charcoal* » Research J. Water Pollut. Control Fed., 63,6,(1991),pp.848-858.
- [31] **Judson A. Harmon & Samuel G. Kalichman,** « *Defluoridation of Drinking Water in Southern California* » J.A.W.W.A.,57,3,(1965), pp.245-255.
- [32] **Adler H.,Klein G.,Lindsay F.K.,** « *Batch Studies of Water Defluoridation using fishbone charcoal* » Research J. Water Pollut. Control Fed., 63, 6,(1991), pp.848-857.
- [33] **Bhakuni T.S.,** « *Studies on Removal of Fluorides from drinking Water by Different Ion Exchange Materials Developed Indigenously* » Ph.D. Thesis, University of Nagpur,(1970).
- [34] **Benson D.L., Porth D.L., & Sweeney O.R.,** « *The Removal of Fluorides from Water by Ionic Exchange* » Proc. Iowa Academy of Science, 47,(1940),p.221-227.
- [35] **Toshishige M. Suzuki, Chiyoko Chida, Masatoshi Kane Sato & Toshiro Yokoyama,** « *Removal of Fluoride Ion by a porous Spherical resin loaded with hydrous zirconium oxide* » Chemistry Letters , (1989), pp.1155-1158.
- [36] **Okutani T., Tanaka C., Yamaguchi Y.,** « *Determination of fluoride in naturel waters by ion-selective electrode potentiometry after co-precipitation with aluminium phosphate* » Talanta, 36,(1989), pp.973-976.
- [37] **Zhang Qianjie & Liang Hanwen,** « *Aluminium phosphate for the Defluorination of potable water* » Environement International, 18, (1992),pp.307-310.
- [38] **Mc Kee R.H. & Johnston W.S. ,** « *Removal of Fluorides from Drinking Waters* » Industrial Engineering Chemistry »,26,1(934),pp.848-853.
- [39] **Hariharan A.S.,** Souvenir 13 th Annual Conference, Madras, Indian Public Health Association, Tamil Nadu Branch, (1969), pp.57-61.
- [40] **Srinivasan T.G.,** Cent. Pub. Hlth. Eng. Res. Inst. Bull.,1,(1959), pp.30-54.
- [41] **Weerasoor Iya S.V.R., Jinadasa K.B.P.N., & Cissanayake C.B.,** « *Decontamination of Fluoride from Community Water Supplies* » Environmental Technology Letters,10,(1989), pp.23-28.
- [42] **Jinadasa K.B.P.N., Weerasooriya S.W.R., & Dissanayake C.B.,** « *A rapid Method for the Defluoridation of Fluoride-Rich Drinking Waters at Village Level* » Intern. J. Environmental Studies, 31,(1988), pp.305-312.
- [43] **Vickman S.R. & Bray R.H.,** « *Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride* » Soil Science, 52,(1941),pp.263-273.

- [44] **Chaturvedi A.K., Pathak K.C. & Sing V.N.**, «*Fluoride Removal from Water by Adsorption on China Clay*» Applied Clay Science, **3**,(1988),pp.337-346.
- [45] **Touati M.**, Projet de Fin d'Etudes , Ecole.Nationale.Polytechnique,Alger (1993).
- [46] **Chelghoum M.**, Projet de Fin d'Etudes, Ecole. Nationale. Polytechnique, Alger, (1994).
- [47] **Ming.L.**, «*Elimination of excess fluoride in potable water with coacervation by electrolysis using an aluminium anode*» Fluoride, **20,2**,(1983),pp.54-63.
- [48] **Yeddou R.**, Thèse de Magister , Ecole.Nationale.Polytechnique,Alger, (1995).
- [49] **Diéye A.**, «*Défluoruration des eaux saumâtres par électrodialyse*» D.E.A SPF Paris XII ,(1991), 130 pages.
- [50] **Hao O.J., ASCE A.M., Huang C.P.**, «*Adsorption Characteristics of Fluoride Onto Hydrous Alumina*» Journal of Environmental of Engineering , **112,6**,(1986), pp.1054-1069.
- [51] **Clifford D.,Matson J.,& Kennedy R.**, «*Activated Alumina : rediscovered adsorbent for fluoride, humic acids and silica*» Ind.Water Engrg.,**15**,(1978), pp.6-12.
- [52] **Fink G.J., Lindsay F.K.**, «*Activated Alumina for Removing Fluorides From Drinking Water*» Ind.Eng.Chem., **28**,(1936), pp 947-953.
- [53] **Savinelli Emilio A., Black A.P.**, «*Defluoridation of Water with Activated Alumina*» Jour. AWWA , **50,30**,(1958), pp.33-44.
- [54] **Rubel Federick Jr., P.E., Dale Woosley R.**, «*The Removal of Excess Fluoride From Drinking Water by Activated Alumina*» Jour. AWWA , **71,1**,(1979), pp.47-49.
- [55] **Wu Y.C. , Nitya A. ,** «*Water Defluoridation with activated alumina*» J. Environ. Engrg. Div., ASCE , **105**,(1979), pp.357-367.
- [56] **Bulusu K.R. & Nawlahhe W.G.**, «*Defluoridation of water with Actlvated Alumina. Batch operations*» Indian J. Environ. Hlth., **30**, 3,(1988),pp.262-299.
- [57] **Mazounie P., Barbier J.B. ,** «*Fluoride Removal Methods - Filtration Through Activated Alumina*» A Recommanded Technique, Tribune de l'eau, (1984). pp 25-32
- [58] **Churchill H.V.**, U.S. Patent 2.059,553, 1936, (1936).
- [59] **Goetz , P.C.** US Patent N° 2,139,227, Dec.6,1938, (1938).
- [60] **Urbain O.M., & Stemen W.R.**, US Patent N° 2,268,1942,(1942).
- [61] **Swope H.G., Hess R.H.**, «*Removal of Fluorides From Natural Waters by Defluorite*» Ind.Eng.Chem.,**29**:(1937), pp 424-429.
- [62] **Sibony J.**, «*Perspectives pour l'application de l'alumine activée en traitement d'eau potable*» T.S.M. -L'EAU , Mars (1983), pp.109-114.
- [63] **Belle P. , Jersalé C.**, «*Elimination des fluorures par adsorption -échange sur alumine activée*» T.S.M. - L'EAU , Fév.(1984),p.87-93.
- [64] **Shoeman J.J. , Mc Leod H. ,** «*The effect of particle size and interfering ions on fluoride removal by activated alumina*» Water SA. **13**, 4, (1987),pp.229-234.
- [65] **Gunnar Svedberg** , «*Defluoridation of Drinking Water in Home Units*» Department of Chemical Engineering , Royal Institute of Technology , Stockholm. Tribune de l'eau, (1984). pp 25-32
- [66] **Bishop Paul L., Sansoucy George**, «*Fluoride Removal From Drinking Water by Fluidized Activated Alumina Adsorption*» Water Technology Quality,Oct. (1978), pp.554-560.
- [67] **Won-Wook , Kenneth Y.Chen** , «*The Removal of Fluoride From Waters by Adsorption*» Water Technology /Quality , Oct.(1979),p562-570.

- [68] **Yeun Wu C., W. ASCE**, « **Activated Alumina Removes Fluoride Ions From Water** » *Water and Sewage Works*, (1978), pp.76-81.
- [69] **Schoeman J.J. & Botha G.R.**, « **An evaluation of the Activated Alumina process for fluoride removal from drinking water and some factors influencing its performance** » *Water SA*, 11, 1, (1985), pp.25-32.
- [70] **Chitour S.E.**, « *Physico-Chimie des surfaces* » Vol.2, Editions O.P.U., Alger, (1992).
- [71] **Oscik J.**, « **Adsorption** » John Wiley et Sons, (1982).
- [72] **Fripiat J., Chaussidon J., Jellia A.**, « *Chimie physique des phénomènes de surface* » Ed. Masson & Cie. (1971).
- [73] **Arden T.V., Dardel F.**, « *Echange d'ions* » *Technique d'Ingénieur*, (1985).
- [74] **Ozil P.**, « *Transferts de matière et de chaleur dans un lit fixe adsorbant* » Thèse Docteur ès Sciences Physiques. (1981).
- [75] **De Vault**, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, (1943), pp. 532-539.
- [76] **Brunauer**, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, (1940), pp. 1723-1729.
- [77] **Michaels A.S.**, « *Simplified Method of Interpreting Kinetic Data in Fixed-bed Ion-Exchange* » *Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 8, (1952), pp. 1922-1929.
- [78] **Lukchis G.M.**, *Chem. Eng.*, 80, 6 (1952), pp. 11-15.
- [79] **Horbez D., Valentin G., Chue K.T. & Grévillot G.**, « *Deux mises en oeuvre de l'électrosorption: Stockage d'énergie électrique et séparation moléculaire* » *Progrès dans les techniques de séparation et de mélange*, 12, (1987), pp. 271-277.
- [80] **Woodard F.E., Mc Mackins & Jansson R.E.W.**, « *Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes* » *J. Electroanal. Chem.*, 214, (1986), pp. 303-330.
- [81] **Mc Guire J., Dwiggins C.F. & Fedkiw P.S.**, « *The electrosorption of phenol onto activated carbon* » *Journal of Applied Electrochemistry*, 15, (1985), p. 53-62.
- [82] **Eisinger R.S. & Alkire R.C.**, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1, (1983), pp. 85-93.
- [83] **Frumkin A.**, *Z. Physik*, 35, (1926), p. 792-788.
- [84] **Butler J.**, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 122, (1929), p. 299-305.
- [85] **O'M Bockris J., Gileadi E. And Muller K.**, *Electrochim. Acta* 12, (1967), pp. 1301-1310.
- [86] **Gouy G.**, *Ann. Chim. Phys.*, 8, (1906), pp. 291-300
- [87] **Damaskin B., Petril O. & Batrakov V.**, « *Adsorption of organic compounds on electrodes* » E. Uvarov, Translator, Plenum Press, New York, (1971).
- [88] **Khabalov V.V., Pershko A.A., Gorchakov N.K., Glushchenko V.Yu.**, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.*, 2, 1984, p. 263.
- [89] **Philipp R. & Dittrich J.**, « *Electrosorption and Inhibition properties of p-Norborn-2-yl phenolate ions at the mercury/solution interface* » *Electrochimica Acta*, 36, 12, (1985), pp. 1603-1610.
- [90] **Hills G.J.**, *Chem. Br.*, 12, (1976), p. 291-298.
- [91] **Strohl J.H., Dunlap K.L.**, *Anal. Chem.*, 44, (1972), pp. 2166-2172.
- [92] **R. Eisinger S., G Keller E.**, « *Electrosorption: A case Study on Removal of Dilute Organics from Water* » *Environmental Progress*, 9, 4, (1990), pp. 235-244.
- [93] **Lee K.C. & Kirwan D.J.**, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 14, (1975), pp. 279-285.
- [94] **Oren Y., Tobias H., Soffer A.**, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 11, (1983), pp. 347-353.
- [95] **Mayne P.J. & Shackleton R.**, *J. Appl. Electrochem.*, 15, (1985), p. 745-754.
- [96] **Antrim R.F., Scherrer R.A., & Yacynych A.M.**, *Anal. Chim. Acta*, 16, 4, (1984), p. 283-291.

[97] **Pourbaix M.**, « *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C* » Gauthiers-Villars & C^{ie}, Editeur Paris, (1963).

ANNEXES

Plan

I- Les caractéristiques de l'électrode spécifique aux fluorures.

II- Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alumine activée.

1- Les caractéristiques de l'électrode spécifique aux fluorures

Une électrode spécifique aux ions fluorures est caractérisée par trois points suivants:

- 1) la limite de détection et de sensibilité est de 0.001 mg/l.
- 2) un domaine de température de 0 à 50 °C.
- 3) le temps de réponse est de 1 à 2 mn pour les concentrations relativement élevées (supérieures à 0.1mg/l) mais peut atteindre 10 à 15 minutes dans le domaine de concentration correspondant à la limite de sensibilité de l'électrode.

Son vieillissement provoque une modification de la valeur du potentiel de l'électrode de référence E_0 ce qui nécessite d'opérer des ré-étalonnages régulières de l'électrode.

Les conditions opératoires pour les mesures:

1- pH

Lors du dosage des échantillons, on doit vérifier que le pH est compris entre 5 et 8. Dans le cas contraire, on traite l'échantillon de la manière suivante:

* A **pH > 8**; les ions OH^- sont susceptibles de former avec le lanthane des complexes du type LaOH^{2+} ou $\text{La}(\text{OH})_2^+$.

Les ions OH^- présents dans la solution répondent de la même manière que les ions F^- . Il est donc nécessaire de réajuster le pH à 6 à l'aide de l'acétate d'ammonium avant le dosage potentiométrique.

* A **pH < 5**; les ions H^+ complexent les ions fluorures sous formes de HF ou HF_2^- auxquels l'électrode ne réagit pas.

Pour des solutions fortement acides, il est nécessaire d'ajuster le pH à 5 à l'aide d'une solution d'acétate de sodium, avant addition de la solution.

2- Les ions métalliques

En raison de sa réactivité, l'ion fluorure peut être complexé par plusieurs éléments Al^{3+} ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Cr^{3+} qui sont susceptibles de fausser les résultats des dosages. Pour éviter l'influence de ces ions, une solution tampon TISAB est ajoutée à l'échantillon avant analyse.

Préparation de la solution TISAB

Réactifs

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

Ajuster le pH à 5.3 avec une solution de NaOH 5 molaires.

Refroidir la solution à température ambiante.

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

II- Détermination des propriétés physico-chimiques de l'alumine activée

I- Humidité

L'alumine activée de masse M_0 est mise à l'étuve à 110 °C, à sécher jusqu'à une masse constante M_1 . L'humidité est calculée par la relation suivante:

$$H = \frac{M_0 - M_1}{M_1} \quad (\%)$$

M_0 : Masse de l'alumine activée avant séchage, en g.

M_1 : Masse de l'alumine activée après séchage, en g.

II- Densité réelle

Les alumines activées se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air. Nous avons pour éviter cet inconvénient adopté la méthode suivante pour mesurer la densité de notre échantillon.

Nous mettons l'alumine activée dans une étuve à 110 °C, pour le déshydrater. Une petite quantité de cette alumine sèche est mise dans un picnomètre taré. Elle est remplie ensuite de xylène, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller l'alumine activée. Elle est ensuite pesée. La connaissance de la tare et de la masse volumique du xylène, nous permet d'accéder au poids de l'alumine activée utilisé, et connaissant le volume du picnomètre, nous déduisons la densité. Soit:

M_0 : Masse du produit à analyser, en g.

ρ : Masse volumique du xylène, $\rho = 0.860 \text{ g/cm}^3$.

P_1 : Poids du xylène à ajouter à M_0 pour remplir le picnomètre, en g.

P_2 : Poids du xylène remplissant le picnomètre ($V = 25 \text{ ml}$).

La densité réelle de l'échantillon est donnée par:

$$d_R = \frac{M_0 \times \rho}{P_2 - P_1} \quad (\text{g/cm}^3)$$

III- Densité apparente

La méthode consiste à mettre une quantité de l'alumine activée correspondant à un volume V ($V = 25 \text{ ml}$), dans une éprouvette préalablement lavée et séchée. Il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des grains, et éviter l'adhésion des particules sur les parois de l'éprouvette. La connaissance de la tare et de la masse totale, nous permet de connaître la masse de l'échantillon M .

La densité apparente est calculée par:

$$d_{app.} = \frac{M}{V} \quad (\text{g/cm}^3)$$

IV- Volume poreux total

Le volume poreux total est déterminé à partir de la densité volumique apparente ($d_{app.}$) du solide adsorbant et de la densité volumique réelle (d_R) de la phase constitutive de l'adsorbant par:

$$V.P.T = \frac{1}{d_{app.}} - \frac{1}{d_R} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

V- Porosité totale

La porosité totale (χ) est égale au rapport du volume poreux total au volume externe, soit:

$$\chi = \frac{V.P.T}{1/d_{app.}} = 1 - \frac{d_{app.}}{d_R}$$

VI- Porosité

La porosité est définie comme étant le rapport du volume du vide (V_1) sur le volume total (V_T). Pour la mesure de la porosité (ϵ), nous utilisons une éprouvette de 10 ml que nous remplissons d'alumine activée jusqu'à un volume de 2 ml, soit la masse M_1 .

Nous ajoutons du xylène jusqu'à un volume V_T de 4 ml, soit alors la masse M_2 .

La porosité se calcule par la relation suivante:

$$\epsilon = \frac{V_1}{V_T} = \frac{M_2 - M_1 - V_2 \rho}{V_T}$$

$$V_T = 4 \text{ ml.}$$

$$V_2 = (4-2) \text{ ml.}$$

$$\epsilon = 0.860 \text{ g/cm}^3.$$

VII- Surface spécifique

Les moyens de notre laboratoire ne nous ont pas permis de mesurer la surface spécifique, mais notons que la surface B.E.T de l'alumine activée est de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$.

VIII- Indice d'acidité

Les techniques de mesure de l'acidité d'un adsorbant sont diverses. Parmi elles, nous avons choisi une méthode appelée la titration. Elle est effectuée dans le laboratoire de synthèse organique du H.C.R (Haut Commissariat de la Recherche).

La titration de l'alumine activée nous a permis de donner une idée sur la force d'acidité totale de cet adsorbant.

Principe

Une quantité d'alumine activée de 0.1 g est mélangée à 2 ml de buthylamine (base) pendant 24 heures sous une agitation. Après filtration, 0.1 g d'alumine activée est mélangée à 10 ml de méthanol auquel on rajoute 2 gouttes d'indicateur méthyl-rouge.

La titration par de l'acide hydrochlorique (HClO_4) consiste à neutraliser le buthylamine restant et non adsorbé sur l'alumine activée.

L'indice d'acidité totale peut être calculée par la relation:

$$I. A = \left(\frac{N_0 (\text{BuNH}_2) - N_R (\text{BuNH}_2)}{m (\text{adsorbant})} \right) \times 5 (\text{mmol. BuNH}_2 / \text{g})$$

$N_R (\text{BuNH}_2)$: Normalité du Buthylamine restante et obtenue par la titration avec de l'acide hydrochlorique de normalité $N = 0.049\text{N}$.

$N_0 (\text{BuNH}_2)$: Normalité du Buthylamine ($N_0 = 0.047\text{N}$).

M : Masse de l'alumine activée.

IX- Spectroscopie Infra-Rouge de l'alumine activée par la méthode des bases adsorbées

La spectroscopie IR des adsorbées permet à plusieurs adsorbants de déterminer la force d'acidité totale. Cependant, la difficulté qu'elle rencontre est la préparation de l'échantillon.

La méthode consiste à additionner une base, la plus fréquemment utilisée la pyridine, à l'adsorbant acide. Après une longue période de contact, il se forme avec les sites acides de Bronstéd et les sites acides de Lewis constituants de l'alumine activée, respectivement, de l'ion pyridinium et de la pyridine par liaisons de coordinations.

L'analyse de l'alumine activée par spectroscopie IR a été effectuée par un spectromètre Infra-Rouge à transformée de Fourier de type PHILIPS ANALYTICAL PU9800 de l'I.N.I.T.A.

X- Diffraction des Rayons X

La diffusion des RX par les particules chargées électriquement de la matière (alumine activée), nous permet d'obtenir des informations d'ordre géométrique telles que: la structure de la matière et les propriétés morphologiques.

L'alumine activée a été analysée par un appareil de référence : PHILIPS PW 1710 CUKA FN 40KV 30MA ADS.2MM 1D. MONO.GRAPH.DET.GAZ.