

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies



Projet de Fin d'Etudes

THEME

ELECTROACTIVATION D'UNE ALUMINE ACTIVEE APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX FLUOREES

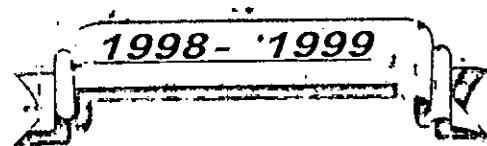
Proposé et dirigé par :
H. LOUNICI

Etudié par :
HACHLEF DJAMEL

Soutenu le 31 octobre 1999 devant le jury

Mme K. MOUSSAOUI
Mr. H. LOUNICI
Mme N. BELHANECHÉ
Mme O. KITOUS
Mr Ach. NAMANE

Présidente de jury
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinateur



يهدف هذا العمل إلى استعمال طريقة جديدة هي «اللاكترو-تنشيط» من أجل نزع مادة الفلوريد من ماء يحتوي على الفلوريد بالمبطنات، وتبين مدى نجاعة هذه الطريقة باقتصادياً. درسنا في البداية تأثير استعمال الجهد الكهربائي على الألومين المنشط المستعمل كصنارة، ثم درسنا بعدها تأثير بعض الوسائط الفيزيائية-كيميائية بحجرة الماء. مفاتيح الكلمات: الفلوريد، اللاكتروتنشيط، الألومين المنشط.

Résumé :

Le présent travail a pour objectif l'étude du procédé de défluoruration des eaux synthétiquement fluorées par une méthode novatrice qui est «l'électroactivation» et de montrer ses apports bénéfiques à la défluoruration.

Dans un premier temps nous avons étudié sur une eau fluorée, l'influence de l'application de potentiel électrique sur alumine activée servant comme adsorbant pour les ions fluorures. Ensuite nous avons étudié en présence du potentiel électrique obtenu, l'influence de certains paramètres physico-chimiques caractérisant une eau potable fluorée.

Mots clés : Electroactivation, Fluor, Alumine Activée.

Abstract :

The objective of this work consisted to study the effects of electro-activation of an activated alumina to adsorb the fluoride.

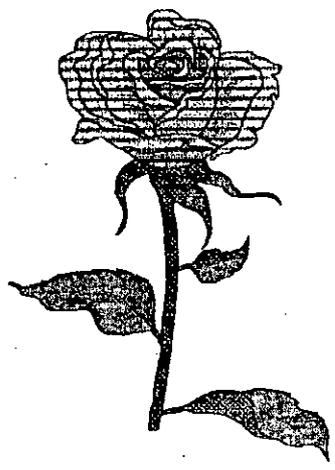
The study has concerned different parameters (electrical potential applied, electro-activation duration and other factors (pH, alkalinity, etc.)

Key words: Electroactivation, Fluoride, activated alumina.

أهل البيت

إلى النبي كان سببا في وجودي : لبي رحمة الله عليه
 إلى منبع الحنان الذي لا ينضب : لبي جوفها الكرم
 إلى رمز الأمل والصدق : الجليلي، عمر ورايح
 إلى أصل الأخلاق : أخواني
 إلى الذي وقرنا وفتح الشجرة : زرع
 إلى : جوعلاء، سمير، خالد، عبد الحفيظ، علي، عثمان...
 إلى جميعنا : الذي هذا العمل المستدام

جمال



Remerciements

Je tiens à remercier vivement mon prometteur Hakim Lounici pour avoir supervisé, conseillé et pour avoir été disponible tout au long de cette étude.

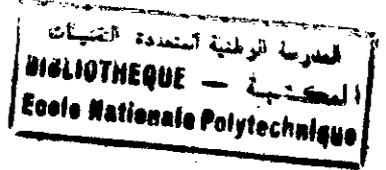
Mes remerciements vont également à Mme Moussaoui qui a accepté de présider le jury de soutenance. Sans toutefois oublier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les étudiants de ma promotion et tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à élaborer ce modeste travail.

Enfin que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation trouvent ici en quelques lignes l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Djamel

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, a titre de boisson vitale, mais aussi source d'énergie, moyenne de transport et d'irrigation.

Cependant, la qualité sanitaire de l'eau est fonction des substances minérales et organiques qu'elles véhiculent à l'organisme. De nombreuses substances minérales sont indispensables au maintien de la vie et de la santé : Calcium, Phosphate, Magnésium, Potassium, Sodium, Fluor, Fer...etc. Par ailleurs un apport par excès ou par défaut de certains sels peut avoir des effets néfastes sur la santé.

En Algérie, les problèmes de santé liée à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux sont dominées par la fluorose qui concerne toute la région du SAHARA septentrional. En effet, de très nombreux cas de fluorose ont été décelés parmi les habitants de cette région.

Pour pallier ce problème, plusieurs études sur la défluoruration ont été élaborées. Le but étant de chercher le procédé le plus économique et le plus efficace pour ces eaux.

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 proposer de mettre en œuvre un procédé novateur qui est «l'électroactivation », basé sur la combinaison de l'adsorption d'ions et l'application d'un potentiel électrique sur l'adsorbant utilisé(alumine activée).

Le présent travail a pour objectif l'étude de ce procédé et de montrer ses apports bénéfiques à la défluoruration. Dans un premier temps, nous avons étudié sur une eau artificiellement chargée en ions fluorures, l'influence de l'application du potentiel électrique sur l'alumine activée servant comme adsorbant pour les ions fluorures.

Ensuite nous avons étudié en présence du potentiel électrique optimal choisi précédemment, l'influence de certains paramètres physico-chimiques caractérisant une eau potable fluorée, ces paramètres sont : le pH, l'alcalinité, la salinité, la concentration initiale en ions fluorures et la teneur en alumine activée.

Table des matières

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE FLUOR	4
I-1 LE FLUOR DANS LA NATURE	4
I-2 LES TENEURS OPTIMALES D'IONS FLUORURES DANS LES EAUX POTABLES	4
I-3 EFFETS DES FLUORURES SUR L'ENVIRONNEMENT	4
I-3-1 Effets sur l'homme	5
I-3-2 Effets sur les animaux et la végétation	5
I-4 DÉFINITION DE LA FLUROSE	6
I-5 LA FLUROSE EN ALGÉRIE	6
I-5-1 Données épidémiologiques	8
I-5-2 Les taux des fluorures dans les nappes du sud algérien	8

CHAPITRE II

METHODES D'ELIMINATIONS DES FLUORURES	10
II-1 DÉFLUORURATION PAR PRÉCIPITATION	12
II-2 DÉFLUORURATION PAR ÉCHANGE D'ION	13
II-2-1 Phosphate tricalcique	13
II-2-2 Le charbon actif	14
II-2-3 La serpentinite	14
II-2-4 Bauxite activée	14
II-2-5 Alumine activée	15
II-4- AUTRES PROCÉDÉS DE DÉFLUORURATION	15
II-3-1- Défluoruration par électrolyse	15
II-3-2- Défluoruration par osmose inverse	16
II-3-3- Defluoruration par électrodialyse	16

CHAPITRE III

L'ENERGIE ELECTRIQUE ET LE TRAITEMENT DES EAUX	17
III-1 INTRODUCTION	18
III-2 LES EFFETS DU COURANT ELECTRIQUE	19
III-2-1-Electrolyse	19
III-2-1-1 Electrolyse directe	19
III-2-1-2 Electrolyse indirecte	19
III-2-2 Champ électrique	19
III-3 ELECTROCOAGULATION-FLOCULATION	19
III-4 ELECTRODÉTOXICATION	20
III-5 ELECTROCHLORATION	20
III-6 ELECTRODÉCANTATION	20
III-7 ELECTROADSORPTION	20
III-8 ELECTROACTIVATION	20

CHAPITRE IV	21
<u>PHÉNOMÈNES D'ADSORPTION</u>	<u>21</u>
IV.1 GÉNÉRALITÉS :	22
IV.2 LES DIFFÉRENTS TYPES D'ADSORPTION	23
IV.2.1. Adsorption physique	23
IV.2.2. Adsorption chimique	23
IV.3 MÉCANISME D'ADSORPTION :	23
IV.4 LES FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION	25
IV.4.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant	26
IV.4.2. Nature et caractéristiques de l'adsorbât	26
IV.4.3. Nature du solvant	26
IV.4.4. Les facteurs physiques	26
IV.4.5. Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange	26
IV.5 CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION:	26
IV.5.1. Isotherme de type I	27
IV.5.2. Isotherme de type II	27
IV.5.3. Isotherme de type III	27
IV.5.4. Isothermes de type IV et V	27
IV.6 EQUATIONS DÉCRIVANT LES ISOTHERMES D'ADSORPTION	28
IV.6.1. Adsorption en monocouche localisée	28
IV.6.1.1. Equation empirique de FREUNDLICH	28
IV.6.1.2. Equation de LANGMUIR	28
IV.6.2 Adsorption en multicouches	29
IV.6.2.1 Théorie de BRUNNER, EMET et TELLER (BET)	29
 <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	
CHAPITRE V	32
<u>PROTOCOLE EXPERIMENTAL</u>	<u>32</u>
V-1 CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINE ACTIVEE	32
V-2 MONTAGE EXPERIMENTAL	33
V-3 METHODOLOGIE DE TRAVAIL	34
V-4 METHODE D'ANALYSE DES IONS FLUORURES	37
 CHAPITRE VI	
<u>RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX</u>	<u>39</u>
VI-1 ETUDE DE L'INFLUENCE DU POTENTIEL ÉLECTRIQUE	39
VI-2 ETUDE DE INFLUENCE DU TEMPS D'ACTIVATION	44
VI-3 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN IONS FLUORURES	46
VI-4 L'INFLUENCE DE LA TENEUR EN ALUMINE ACTIVÉE	48
VI-4-1 L'influence de la teneur en alumine électro-activée	49
VI-5 ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ALCALINITÉ DE LA SOLUTION	53
VI-5-1 l'influence de l'alcalinité de la solution en absence d'activation	53
VI-5-2 L'influence de l'alcalinité en présence d'électroactivation	53

VI-6 ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITÉ DE LA SOLUTION	56
VI-6-1 L'influence de la conductivité en absence d'activation	58
VI-6-2 L'influence de la conductivité en présence d'activation	58
VI-7 ETUDE L'INFLUENCE DU pH:	62
VI-7-1 Etude de l'influence du pH en absence du potentiel électrique	62
VI-7-2 Etude de l'influence du pH en présence du potentiel électrique	64

La liste des principaux symboles utilisés :

AA : Alumine activée.

C : Concentration des ions fluorures en mg/l .

C₀ : Concentration initiales des ions fluorures en mg/l.

C_s : Concentration de saturation des ions fluorures en mg/l.

C.A : Capacité d'adsorption

d_{app} : Densité apparente de l'AA en g/cm³.

d_R : Densité réelle de l'AA en g/cm³ .

E_{col}/E_{cs} : Potentiel électrique de la colonne prise comme électrode de travail par rapport au potentiel de référence au calomel saturé en mv/Ecs.

E_{cs} : Potentiel de l'électrode en calomel saturé en mV.

M₀ : Masse des produits à analyser avant séchage en g.

M₁ : Masse des produits après séchage en g.

P₁ : Poids du xylène à ajouté à M₀ pour remplir le pycnomètre en g.

P₂ : Poids du xylène remplissant le pycnomètre en g.

pH : pH de l'eau fluorée.

pH_e : pH de l'électrolyte.

T : Température ambiante en °C.

T : Temps en min.

TAC : Titre alcalimétrique complet en mg de CaCO₃/l.

V : Volume de l'eau fluorée en ml.

V.P.T : Volume poreux total de l'AA en cm³/g d'AA.

X : Capacité d'adsorption en mg F/g d'AA.

CHAPITRE 1

Généralités sur le fluor

Chapitre I

GENERALITES SUR LE FLUOR

I.1 le fluor dans la nature :

Le fluor est un gaz jaune, corrosif, puissant oxydant, et est considéré comme étant le plus réactif de tous les éléments chimiques.

Du fait de sa très haute réactivité chimique, le fluor n'existe pratiquement jamais à l'état libre dans la nature, mais en combinaison avec des métaux alcalins ou alcalineux terreux sous forme de fluorures. Les minerais les plus importants contenant de fluor sont la fluorine CaF_2 , la cryolithe Na_3AlF_6 et l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2\text{F}_6$. [1]

Ces minéraux étant quasi-insolubles dans la plupart des eaux de surface, la concentration de l'ion fluorure F^- y est en général faible et inférieur à 0.3 mg/l.

Cependant, les eaux usées provenant de certaines usines qui produisent de l'acier, de l'aluminium, des composants électroniques et des fertilisants agricoles, ainsi que les usines qui exploitent les procédés galvanoplastiques peuvent contenir des concentrations importantes d'ion fluorures [2].

Ceci fait augmenter la teneur naturelle en fluor du cours d'eaux récepteur. Cette teneur peut également croître en période de sécheresse prolongée, alors que l'évapotranspiration y est importante [2].

Les caractéristiques physico-chimiques de certains sols favorisent la dissolution des minéraux qui contiennent du fluor. On retrouve ainsi, dans ces sols, des concentrations d'ions fluorures pouvant atteindre 14 mg/l [2].

I-2 Les teneurs optimales d'ions fluorures dans les eaux potables :

La concentration optimale d'ions fluorures étant environ de 1 mg/l, il faut en ajuster la concentration en fonction de la consommation quotidienne d'eau, laquelle varie selon la température de l'air ambiant. [2]. Le tableau ci-dessus (N°1) présente les concentrations d'ion fluorures F^- en fonction de la température ambiante.

Tableau N°1. : Concentration limites recommandées pour les fluorures en ions fluorures en fonction de la température [3].

Moyenne annuelle des températures diurnes maximales(°C)	Concentration limites recommandées pour les fluorures en F ⁻ (mg/l).	
	Limite inférieure	Limite supérieure
10.0-12	0.9	1.7
12.1-14.6	0.8	1.5
14.7-17.6	0.8	1.3
17.7-21.4	0.7	1.2
21.5-26.2	0.7	1.0
26.3-32.6	0.6	0.8

I-3 Effets des fluorures sur l'environnement :

I-3-1 Effets sur l'homme :

Jusqu'à présent les effets des fluorures sur l'homme ne sont pas encore connus parfaitement, les recherches effectuées ont montré que la consommation continue d'une eau fluorée peut être soit bénéfique, soit nuisible[3].

Une exposition régulière à des concentrations légèrement élevées de fluorures durant la période de formation des dents, soit entre la naissance et l'âge d'environ 6 ans, est associée à la fluorose dentaire, cette affection est caractérisée par des zones blanches, et parfois par l'apparition de taches brunes sur les dents.

Une exposition prolongée à des niveaux de fluorures dépassant 200 µg par Kg de poids corporel par jour, peut être associée à la fluorose de squelette. Dans les cas bénins, la fluorose de squelette peut se manifester par des symptômes comme des douleurs et des raideurs dans les articulations.

Les cas les plus graves peuvent se manifester par une réduction de l'amplitude des mouvements. Des personnes doivent en absorber des quantités beaucoup plus importantes avant que des symptômes de déformation apparaissent. [4]

Les ions fluorures dont la concentration varie entre 1 et 1.2 mg/l se transportent par les vaisseaux sanguins et se fixent uniquement dans les os et les dents, le surplus étant éliminé par les reins.

Au contact de l'émail, les ions fluorures se combinent avec certaines substances carbonatées pour former de nouveaux composés chimiques qui résistent bien aux attaques des acides et des bactéries responsables de la carie dentaire [3].

Au contraire, une eau dont la concentration d'ions fluorures est supérieure à 1.5 mg/l favorise la fluorose dentaire. Ce phénomène est connu sous le nom de « *Darmous* » en Algérie ou « *émail tacheté* ».

Une concentration supérieure à 5 mg/l peut provoquer des piqûres de l'émail des dents, et même entraîner la perte de ces derniers au bout d'un certain nombre d'années. Cette concentration provoque la fluorose osseuse caractérisée par :

- Une hypercalcification des os des tendons des articulations.
- La structure des os tend à s'épaissir réduisant ainsi le volume de la moelle osseuse et affectant la production des cellules rouges du sang.
- De troubles métaboliques divers.

L'âge est aussi un facteur important pour décider du point d'incorporation du fluor dans le squelette et dans les dents. Le besoin en fluor de l'émail dentaire cesse toutefois à partir de l'âge de 30 ans.

Les reins semblent également un lieu d'accumulation préférentielle des fluorures.

I-3-2 Effets sur les animaux et la végétation :

Les composés fluorés transportés par l'atmosphère sous forme de poussière provoquent de grands effets sur les animaux et sur la végétation.

Une dose de 2 ppb dans l'air crée des dommages sur la végétation. Ainsi le bétail nourri avec du fourrage sur lequel les poussières fluorées se sont déposées ou qui l'ont assimilé dans leurs tissus, sont soumis à un danger permanent de l'ingestion de ces fourrages.

L'intoxication chronique au voisinage de source importante d'émission de fluorures est largement répandue et connue sous le nom fluorose.

D'une manière générale, et quelle que soit la nature de dérivé du fluor considéré il est observé une calcification anormale des os et des dents caractérisées par l'apparition elle-même anormale du fluor dans la structure de ces tissus.

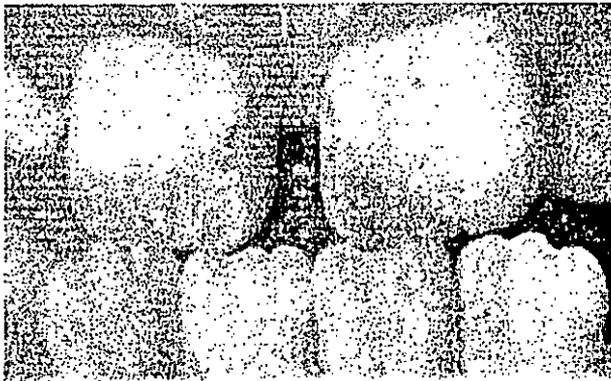
Principalement dans la partie où se trouvent des cristaux d'apatite ; il est observé, tout d'abord une diminution de la production de lait, des pertes de poids, d'apparition d'une certaine raideur des membres.

L'animal se met à boiter et son pelage se durcit, cela se termine par la mort. [3]

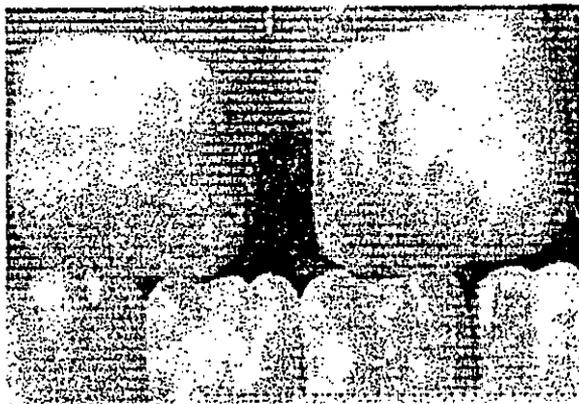
I-4 Définition de la fluorose :

La fluorose est une intoxication chronique caractérisée par une perte de poids, une asthénie, une fragilité osseuse, une augmentation de la densité des os décelables par radiographie, des troubles neurologiques, néphropathie

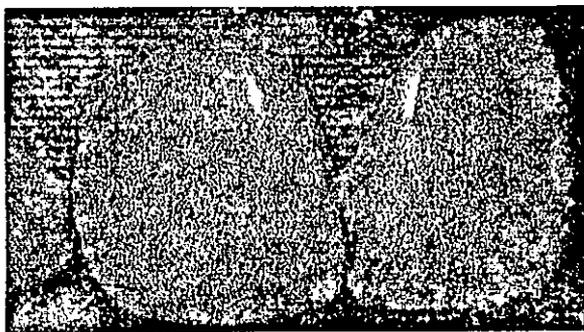
ajoutées aux tâches observées sur les dents lorsque l'exposition s'est produite pendant la formation de l'émail [3].



a)



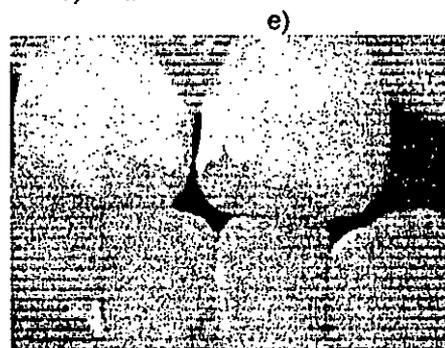
b)



c)



d)



e)

Figure N°1 « Photographies représentant des sujets atteints de fluorose (sujets a, b, c, d, e) suite à la fluoration des eaux de boissons » et une chinoise atteinte de fluorose à un stade avancé qui est l'ostéosclérose (source <http://www.cadvision.com>).

I-5 La fluorose en Algérie :

Churchill en 1931 et Dean en 1935 ont constaté que l'affection dentaire sévit à l'état endémique chez les populations s'alimentant avec des eaux à forte teneur en fluorures. [5]

La même maladie est observée en Afrique du Nord, tant chez l'homme que chez les animaux, mais l'eau n'est pas la seule source de cette maladie car les végétaux qui sont consommés par les habitants sont riches en fluorures (dattes, thé, ...). [6]

En Algérie, les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en sels minéraux sont dominés par la fluorose. [3]. Il est à noter que cette maladie a été signalée pour la première fois par l'Institut Pasteur d'Alger en 1936. [7] (figure N°2)

I-5-1 Données épidémiologiques :

Les recherches qui ont succédé [8] ont pu déterminer les origines de cette maladie qui sont de trois types :

- les eaux qui comportent des teneurs en fluor supérieures aux normes admissibles.

- Affection par les poussières fluorés près de zones de gisement.

- Inhalation des fumées fluorées.

Et tout les aliments qui ont des taux des fluorures élevés tel que : les dattes, les légumes, les fruits et le thé.

Une enquête faite par SGAND [8] de l'institut de d'hématologie dentaire d'Alger en 1966 a montré que 76% de la population de la ville d'El Oued sont porteurs de Dirmous et 98% des villageois du Souf en sont atteints.

Une autre enquête menée par l'Institut National de la Santé Publique (INSP) en 1980 [9] a relevé l'amplitude de l'étendue de la fluorose dans les villes de la région du Sahara septentrional, nous reproduisons dans le tableau N° 2 les principales villes :

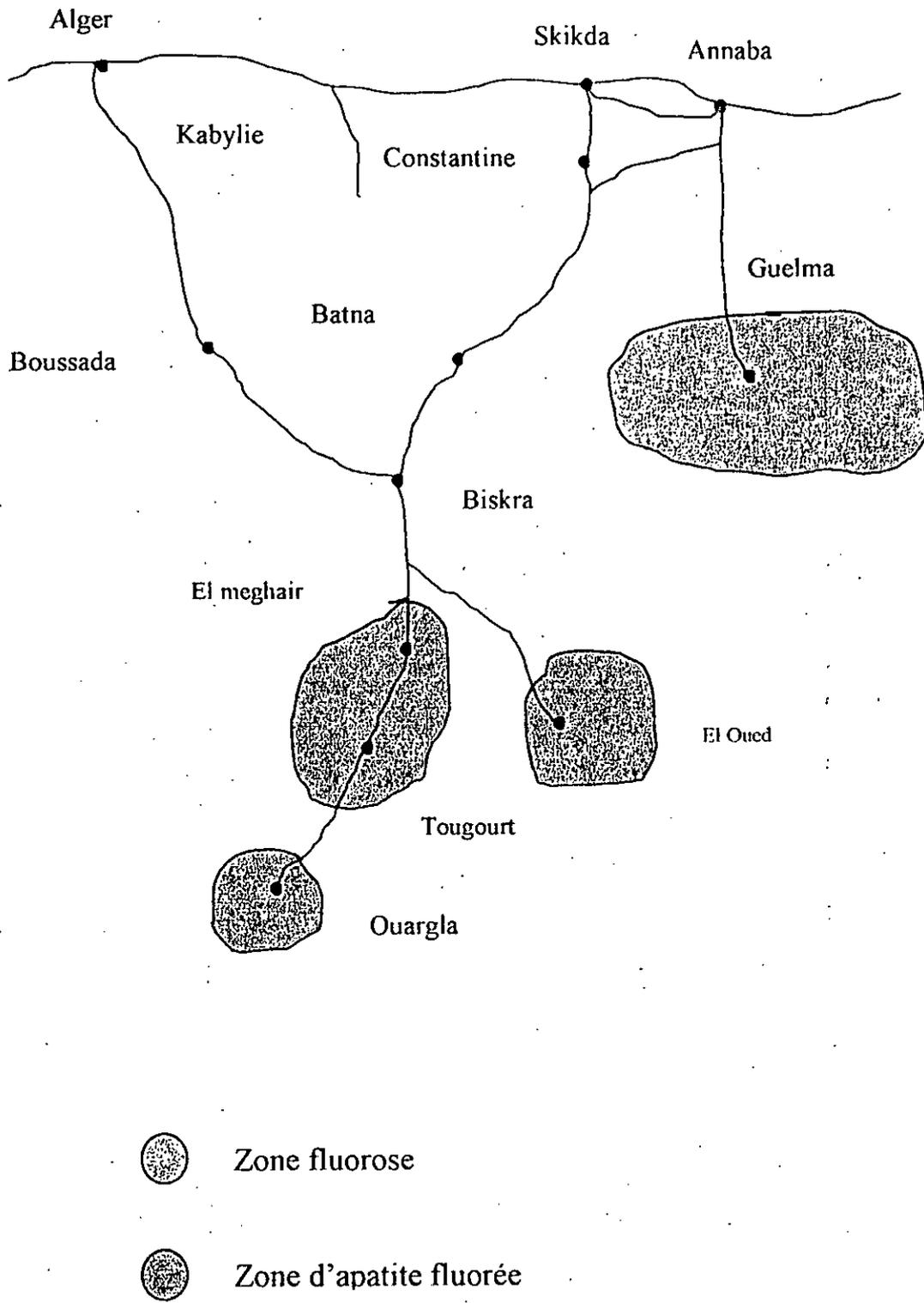


Figure N° 2 : Principales zones attaquées par la fluorose [5]

Tableau N°2. Taux d'atteinte de la population par la fluorose [10] :

Ville	Taux d'atteinte de la population par la fluorose.
Ouargla	44%
El Meghair	45%
Djemmaa	36%
El Oued	20%
Tougourt	18%
Ghardaia	1.3%
El goléa	1.5%
Laghouat	3.2%

I-5-2 Les taux des fluorures dans les nappes du sud algérien :

Dans les nappes phréatiques peu profondes qui sont utilisées depuis longtemps pour les boissons et pour l'irrigation dans de nombreuses oasis du sud, le taux de fluor est donné sur le tableau suivant :

Tableau N° 3 : Teneurs en ions fluorures dans quelques villes du Sahara septentrional, cas des nappes phréatiques [7].

Ville	Taux de fluor en (mg/l)
Ouargla	1.10 à 2.20
Touggourt	2.55 à 5.90
El Oued	1.90 à 4.55
Biskra	1.75 à 2.10
Ghardaia	0.20 à 1.30

Les nappes albiennes profonde qui semble d'étendre sur plus de 500.000 km² représente une ressource considérable d'eau et son exploitation se développe de plus en plus.[7]

Elle paraît être moins chargée comme le montre le tableau suivant :

Tableau N°4 : Teneurs en ions fluorures dans quelques villes du Sahara septentrional, cas des nappes phréatiques [4].

Ville	Taux de fluor en mg/l
Ghardaia	1.10 à 1.25
Ouargla	1.00 à 2.15
El Oued	1.00 à 2.15
Biskra	1.95 à 2.20

Chapitre

Méthodes d'éliminations **des ions fluorures**

Chapitre II

METHODES D'ELIMINATIONS DES FLUORURES

Si l'eau destinée à la consommation humaine présente des teneurs particulièrement élevées en ion fluorures, c'est-à-dire dépassant les normes recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la défluoruration totale ou partielle est nécessaire.

Elle vise à ramener la concentration naturelle des fluorures à la valeur optimale de façon à éviter les effets indésirables.

Plusieurs méthodes sont applicables pour la défluoruration des eaux, celles-ci se subdivisent en trois grands groupes :

- méthodes de précipitation,
- méthodes d'adsorption
- et autres méthodes comme l'électrolyse, électrodialyse et osmose inverse.

II-1 Défluoruration par précipitation :

C'est en 1934, que Borruff [11] a montré qu'un adoucissement à la chaux avec précipitation de manganèse s'accompagnait d'une élimination simultanée des fluorures.

D'autre part l'élimination du fluorure après addition de chaux, chlorure de calcium s'obtient lorsque le fluor est précipité sous forme de fluorure de calcium [8].

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



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

II -2 Défluoruration par échange d'ion :

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

Les résines échangeurs d'anions élimine les fluorures soit par des cycles hydroxyles soit par des cycles chlorures ; cependant la quantité de fluorures par comparaison à d'autres anions est très faible, la capacité effective de telles résines est faible. [8]

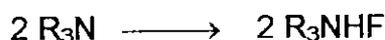
Les échangeurs d'ions anioniques et cationiques peuvent être utilisés ensemble pour l'élimination des fluorures.

Benonet *et al.* en 1940 ont mis en évidence 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 cationique R_3N élimine les fluorures selon la réaction :



Les résines anioniques fortes disponibles sur le marché ne présentent qu'une faible capacité de fixation vis-à-vis de l'ion fluorure, fonction notamment de la proportion des fluorures par rapport à la salinité initiale de l'eau à traiter.

Les recherches actuelles s'orientent vers l'élaboration de résines sélectives à l'ion fluorure[8].

II-3-1 Phosphate tricalcique :

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

L'explication probable de cette propriété réside dans le rôle d'échange d'ions que joue l'apatite de la formule $3 Ca_3 (PO_4)_2$, $CaCO_3$ dans laquelle l'ion carbonate est remplacé par l'ion fluorure pour donner la fluoro-apatite soluble.

Le même rôle d'échangeur d'ions est joué par l'hydroxyapatite de formule $3Ca_3 (PO_4)_2 Ca(OH)_2$ qui peut être régénéré par la soude qui retransforme la fluoro-apatite en hydroxyapatite.

II-3-2 Le charbon actif :

De nombreux matériaux (coque de fruit, noix de coco ...) utilisés pour la fabrication du charbon actif ont été testés pour l'élimination des fluorures des eaux potables.

Il a été reporté selon McKee et Johnston une meilleure capacité d'élimination des fluorures par divers charbon actif à pH 3 et au-dessus.[8]

Le charbon actif peut être régénéré par la soude et le gaz carbonique.

II-3-3 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. La serpentinite destinée à la défluoruration doit subir un traitement chimique avant son utilisation.

II-3-4 Bauxite activée :

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

Ce type de procédé a même effet que l'alumine activée mais à un degré moindre. Il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. Cependant, l'élimination du fluor par ce procédé est fonction du pH : quand le pH passe de 5.5 à 7, le pourcentage d'élimination est important. [5]

II-3-5 Alumine activée :

L'alumine activée est un matériau léger, poreux, contenant une surface spécifique condensée en grande partie de sites actifs.

Elle est obtenue par calcination à une température inférieure à $500^{\circ}C$ de l'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, elle-même obtenue par attaque alcaline de la bauxite. [3]

Il existe différents types d'alumine activée en fonction notamment de la température de calcination.

La composition de cette alumine est en générale la suivante :

- Alumine de transition Al_2O_3, nH_2O ($n < 0.5$) : 75 à 95 % qui est le constituant actif.
- Bohemite Al_2O_3, H_2O : 25 à 5 %, le constituant inactif.

Les impuretés ne sont présentes que l'état de traces, sous forme d'oxyde de fer, Ti, Na et silice [3].

La densité réelle est de 3.0 et la densité apparente est de 0.77 environ. Les diamètres des pores sont compris entre 20 et 60 \AA , la surface BET est de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{gr}$ et le volume des pores est de $30 \text{ à } 35 \text{ cm}^3/1000 \text{ gr}$.

L'adsorption sur alumine activée a donné lieu à la réalisation d'essais pilote sur des eaux naturelles à fortes teneurs en fluorures [8].

Plusieurs équipes de chercheurs ont étudié la défluoruration des eaux par alumine activée et ont montré l'existence de différentes capacités de défluoruration.

Cette variation est apparemment causée par :

- Les fluctuations de la qualité de l'eau à traiter (pH de traitement, concentration initiale en fluorure, alcalinité...)
- Des caractéristiques physico-chimiques de l'alumine activée (granulométrie)
- Des paramètres hydrodynamiques (hauteur du lit, débit d'écoulement...)
- Ainsi des procédures de régénérations.

Les meilleurs résultats acquis concernant la défluoruration des eaux potables sont ceux obtenus avec l'alumine activée, que ce soit au niveau de l'efficacité soit au niveau du coût économique. [8]

II-4- Autres procédés de défluoruration :

II-4-1- Défluoruration par électrolyse :

L'élimination de l'excès de fluor dans l'eau potable, avec coagulation causée par électrolyse en utilisant une anode en aluminium, a été appliquée en Chine (en Chang Zhou) dans les années 50 par Ming et al [ref].

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

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

Par conséquent, ce type de traitement ne donnera un bon rendement que si le pH de l'eau est compris entre 5.5 et 7 (selon Lin Ming et ses collaborateurs) car à ce stade la concentration des ions H^+ et OH^- qui sont en état libre, est plus basse [5].

II-4-2- Défluoruration par osmose inverse :

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

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

Cependant, dans ce procédé le pourcentage d'élimination de l'ion fluorure augmente d'environ 45 à 90 % lorsque le pH passe de 5.5 à 7 [9].

II-4-3- Defluoration par électrodialyse :

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

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

Cependant, dans ce procédé, les pourcentages de défluoration et de dessalement sont respectivement 50.4 et 90 % avec la réduction de l'ion fluorure de 4.5 mg/l à 1 mg/l.

En effet ces deux derniers procédés, qui éliminent partiellement les sels dissous, sont très coûteux mais efficaces dans le cas des eaux à forte minéralisation[x5].

Chapitre I

L'ENERGIE ELECTRIQUE ET LES TRAITEMENTS DES EAUX

Chapitre III

L'ENERGIE ELECTRIQUE ET LE TRAITEMENT DES EAUX

III-1 INTRODUCTION :

Le développement de l'électricité comme nouvelle source d'énergie l'aspect non polluant et les facilités d'automatisation qu'elles apportent, devraient permettre un développement dans les prochaines années.

Un certain nombre de techniques utilisant plus ou moins directement l'énergie électrique se sont déjà développées d'autres sont en cours d'étude et donnent de bons résultats en laboratoires.

L'électricité en tant que source d'énergie ou mode direct de traitement se prête bien à des associations avec d'autres techniques nouvelles, en particulier les techniques de membranes et échange d'ions.

C'est le cas de notre travail où nous voulons voir l'intérêt de ce couplage[x3].

III-2- LES EFFETS DU COURANT ELECTRIQUE:

III-2-1-Electrolyse :

III-2-1-1- Electrolyse directe :

Cette technique est devenue classique elle nous permet d'oxyder ou de réduire des petites molécules organiques ou minérales ainsi que certaines ions [3].

Les surtensions aux électrodes et la cinétique électrochimique jouent un rôle très important, il faut alors utiliser des électrodes à forte surtension, ce qui n'est pas économique à l'échelle industrielle.

Mais l'avantage de ce procédé, c'est qu'il peut oxyder des molécules non oxydables comme l'EDTA.

On a pu de même observer un effet électrochimique direct sur les virus [15]

III-1.1.2 Electrolyse indirecte :

Dans le cas où l'électrolyse directe serait inefficace ce qui est le cas pour les bactéries. Il est nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant dont l'action pour se prolonger même après la sortie de l'électrolyseur.

Pour cela il est possible d'oxyder des halogénures Cl^- , Br^- , I^- et c'est ici le système utilisant du brome qui donne les meilleurs rendements grâce à une meilleure cinétique électrochimique et chimique.

L'inconvénient de ce système est qu'il nécessite la présence ou l'ajout d'halogénures. [3]

III-2-2 Champ électrique :

Le champ 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'osmose ou d'électrophorèse bien connue.

Les champs électriques peuvent avoir d'autres effets :

- Effets bactéricides
- Modification de la structure des précipités
- Eviter le dépôt ou incrustation de matières insolubilisées sur les parois des réservoirs ou canalisation.

III-3 Electrocoagulation-floculation

L'action du champ électrique a pour effet de mettre en mouvement les particules colloïdales chargées.

Contrairement à ce qui se passe par agitation mécanique, ce sont ici les plus chargées qui sont mises en mouvement.

L'action du champ électrique et en général couplé avec une électrolyse.

III-4 Electrodétoxication :

Sous ce terme général, on peut classer toutes les méthodes électrochimiques de traitement de solutions de produits toxiques : on citera particulièrement l'oxydation des cyanures, la réduction des chromates et les destructions de certains insecticides qui peuvent être oxydés sur des électrodes de titane platiné pour donner une huile insoluble que l'on peut extraire facilement.

Il est également possible de réduire certains métaux lourds.

III-5 Electrochloration :

Ce procédé consiste à former un agent bactéricide par électrolyse d'halogénure et plus spécialement de chlorure, cette technique s'applique bien sur, tout particulièrement à l'eau de mer.

III-6 Electrodécantation :

Sont appelés ainsi tous les traitements électriques permettant de réduire les contaminations organiques ou biologiques d'une eau : diminution de la DCO ou du nombre de micro-organismes.

III-7 Electroadsorption :

Il a été prouvé que les électrodes de charbon actif peuvent par chimisorption catalyser un certain nombre de réactions qui peuvent être misés à profit pour oxyder divers polluants.

III-8 Electroactivation :

C'est une méthode nouvelle dans le domaine de traitement électrochimique des eaux, Aucune littérature ne fait mention de l'emploi de cette méthode. C'est une technique mise au point par notre laboratoire elle est toujours à l'échelle expérimentale, D'ailleurs, cette présente étude entre dans ce cadre.

Cette méthode consiste à activer l'adsorbant par un champ électrique, avant la mis en contact avec la matière qu'on veut éliminer(l'adsorbât) de façon à agir sur, ou améliorer les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant de manière considérable.

Dans notre travail, on essaye de voir l'effet du potentiel électrique sur la capacité d'adsorption de l'alumine activée en des utilisant des électrodes en inox.

On peut dire finalement, que les méthodes électrolytiques de traitement des effluents sont appelées à se développer dans les prochaines années ; elles ont pour avantage de ne pas nécessiter l'ajout de réactifs chimiques venant augmenter le volume des boues ou la salinité de milieu. Par ailleurs leur automatisation est très simple et fiable. Les résultats obtenus sont souvent nettement supérieurs à d'autres procédés[22].

Chapitre IV

Phénomènes d'adsorption

Chapitre IV

Phénomènes d'adsorption

IV.1 Généralités :

Les molécules, ion ou atomes formant la surface d'un solide sont soumis à des forces dissymétriques qui créent un champ de force attractif. Ce champ a une portée limitée à des distances de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (quelques Å), mais il est suffisant pour attirer les molécules de gaz ou de liquide situé au voisinage immédiat de l'interface. Ce sont ces forces qui provoquent la fixation des molécules à la surface et ce phénomène est appelé Adsorption.

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase gazeuse ou liquide vers la surface du matériau adsorbant à laquelle l'adsorbât a tendance à se lier, l'énergie de liaison se matérialisant par une chaleur d'adsorption propre au système considéré.

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants traitement des gaz et des eaux, récupération des produits organiques, séparation des mélanges, récupération des constituants coûteux, industrie textile et séchage des gaz. [12,13]

IV.2. Les différents types d'adsorption

Selon la nature des forces attractives, on distingue deux types d'adsorption par les solides : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

IV.2.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû aux liaisons de type «van Der Waals », lesquelles prennent forme dans le cas où les forces d'interaction moléculaire entre un solide et un gaz deviendraient supérieures aux forces reliant les molécules de gaz entre elles, sans modification des charges chimiques. L'adsorption s'effectue en monocouche et multicouches ; elle est due à de faibles énergies mises en jeu, inférieures à 20 Kj/mol. Ce type d'adsorption est réversible[13].

IV.2.2. Adsorption chimique

C'est le résultat des liaisons chimiques entre le solide et la substance adsorbée. Les forces d'adhésion dans ce cas sont assez grandes par rapport aux forces de «van Der Waals », et le processus est généralement irréversible, il n'y a donc pas de désorption[13].

Les molécules adsorbées subissent généralement des changements dans leurs structures chimiques, avec la formation d'une liaison chimique covalente et la mise en commun d'un électron ou d'une liaison ionique entre l'adsorbât et les fonctions de surface de l'adsorbant, les interactions chimiques sont monocouche et de forte énergie supérieure 40 KJ/mol.

Le tableau suivant résume les différences principales entre les deux types d'adsorption

<i>Tableau N° 5 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [12]</i>	
Adsorption physique	Adsorption chimique
Liaisons de Van der Waals	Liaisons chimiques
La désorption est facile	La désorption est difficile
Les énergies mises en jeu sont faibles	Les énergies mises en jeu sont élevées
L'individualité des molécules est conservée	destruction de l'individualité des molécules
Adsorption exothermique (5 Kcal/mol)	Adsorption exothermique (3 à 40 kcal/mol)
Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche
Processus non spécifique	Processus spécifique
Cinétique très rapide	Cinétique très lente

IV-3 Mécanisme d'adsorption :

L'ensemble des concepts d'adsorption d'un composé poreux dans des matériaux poreux peut être simulé simplement par le modèle présenté par la figure 2

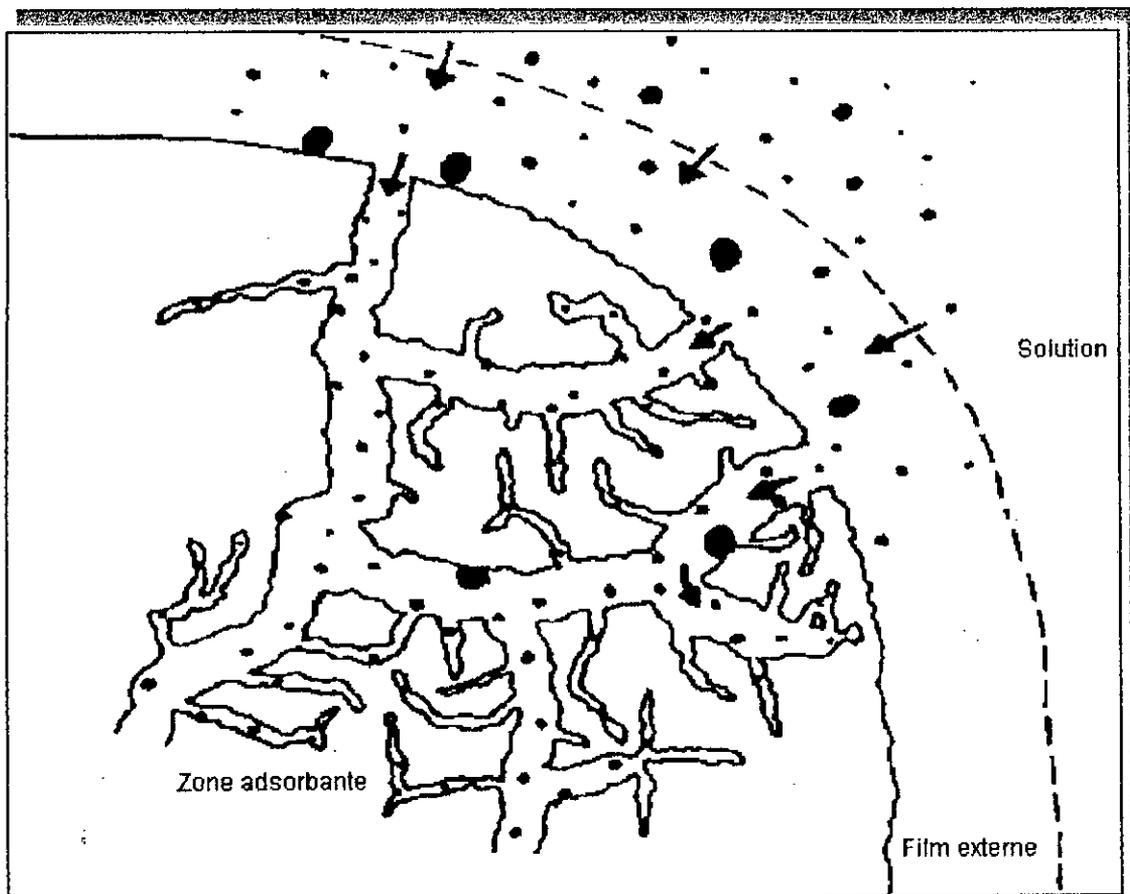


Figure N°3 : Les phases d'adsorption d'une molécule dans matériaux poreux [14]

1- Molécule dans la phase liquide, 2) Transfert de masse au travers la couche limite autour du matériau, 3) Transfert de molécule dans le volume poreux, 4) Adsorption en surface avec libération éventuelle de chaleur. 4) conduction thermique au travers de la particule poreuse
5) Conduction thermique dans la couche limite

V.4. Les facteurs qui influent sur l'adsorption [13]

L'adsorption des liquides par des solides est parfois difficile à interpréter du fait de l'existence de nombreux facteurs et paramètres influant sur cette opération.

Les connaissances acquises ont permis de mettre en évidence un certain nombre de ces facteurs, parmi lesquels nous citons

IV.4.1. Nature et caractéristiques de l'adsorbant

Généralement, les adsorbants se divisent en deux groupes :

- Les adsorbants polaires tels que le gel de silice, l'alumine. Ce sont des adsorbants énergiques avec l'eau et les alcools.
- Les adsorbants non polaires, tel que le charbon actif, ils adsorbent de préférence des substances non polaires.

Les principales caractéristiques d'un adsorbant sont : les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques, le volume total des pores, la distribution de la grandeur des pores et la surface spécifique. Cette dernière, varie généralement de 600 à 1500m²/g.

IV.4.2. Nature et caractéristiques de l'adsorbât

L'adsorption est aussi influencée par la polarité, la masse molaire et la structure moléculaire de l'adsorbât. La concentration de ce dernier joue également un rôle important. En effet, pour une concentration de soluté initiale donnée, il s'établit au bout d'un certain temps, un équilibre entre la concentration du soluté en solution et la masse de soluté.

IV.4.3. Nature du solvant

Un grand nombre d'expériences a montré que l'adsorption par des solides, de solutés présents en phase liquide étaient plus importants en solution aqueuse qu'en solution organique.

IV.4.4. Les facteurs physiques

La température ainsi que le pH de la solution jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

IV.4.5. Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

La vitesse relative entre les deux phases solide et liquide, ainsi que le temps de contact et le débit du fluide influent d'une manière considérable sur le phénomène d'adsorption.

IV.5. Classification des isothermes d'adsorption:

Les isothermes sont le plus souvent utilisées pour représenter le phénomène d'adsorption. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunauer, Emmet & Teller de proposer cinq types d'isothermes[11,16]

IV.5.1. Isotherme de type I

Elle représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètre inférieur à 25 \AA .

IV.5.2. Isotherme de type II

Elle s'obtient par la formation de couches polymoléculaires. Celles-ci n'apparaissent que si la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est valable pour les solides peu poreux ou à diamètres de pores supérieurs à 500 \AA .

IV.5.3. Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches polymoléculaires. Celles-ci n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. En fait, la surface n'est pas homogène et il existe des sites énergiques préférentiels sur lesquels les forces d'attraction sont plus intenses et seront donc les premiers à attirer les molécules de gaz ou de liquide. Généralement, les isothermes I, II, III sont réversibles, et la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

IV.5.4. Isothermes de type IV et V

Elles sont similaires respectivement aux isothermes de type II et III. Elles s'obtiennent pour des solides poreux (diamètre entre 15 et 500 \AA). Une fois que les pores sont complètement remplis, l'adsorption se localise à la surface des grains et ne varie plus que faiblement d'où apparition d'un palier. La courbe de désorption ne coïncide pas avec celle obtenue pendant l'adsorption, c'est le phénomène d'hystérésis observé aux concentrations élevées.

La figure N°5 regroupe les allures des courbes des différents types d'isothermes d'adsorption dans lesquelles, la quantité de masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant est portée en fonction de C/C_0 .

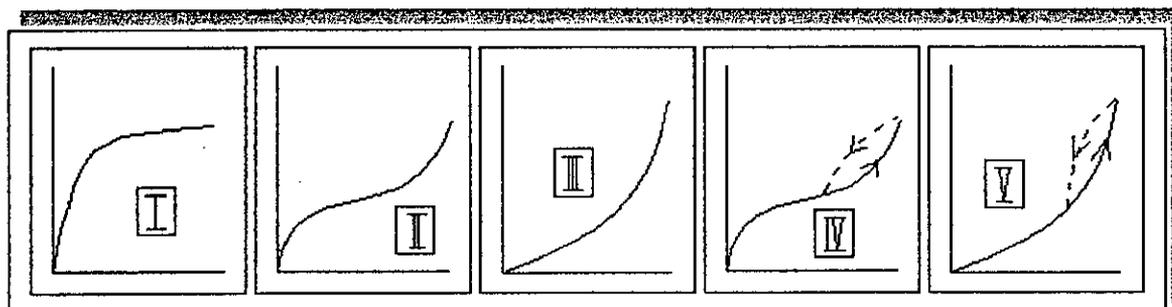


Figure N°4 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption[15]

IV.6. Equations décrivant les isothermes d'adsorption[12], [15] :

IV.6.1. Adsorption en monocouche localisée

Les équations qui seront utilisées dans ce chapitre concerneront l'adsorption en phase liquide.

Cette adsorption, caractérisée par la formation d'une couche monomoléculaire d'adsorbant est régie par les lois suivantes :

IV.6.1.1. Equation empirique de FREUNDLICH

L isotherme de type I peut être représentée par une équation du type :

$$\frac{x}{M} = kc^n \quad (1)$$

Avec:

$\frac{x}{M}$: quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/l ou mol/l)

C : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l ou mol/l)

n, k : constantes expérimentales positives, fonctions de la température et de la nature du couple adsorbant-adsorbant, dont la détermination se fait en passant à la forme logarithmique :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{M} \right) = \text{Log } k + n \text{ Log } c \quad (2)$$

IV. 6.1.2. Equation de LANGMUIR

LANGMUIR a émit les hypothèses suivantes :

1/ - les molécules s'adsorbent sur des sites déterminés, chaque site ne pouvant Adsorber qu'une seule molécule.

2/ - la surface est énergiquement uniforme, ainsi tous les sites sont identiques, et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.

3/ - Les molécules n'interagissent pas entre elles.

4/ - Le nombre de centres d'adsorption est une constante donnée caractéristique d'une surface donnée. Le nombre total de sites ne change pas avec la température et ne dépend pas du taux de recouvrement de la surface.

Ainsi l'équation est donnée par la formule suivante :

$$N = Q_m b C_e / (1+b C_e) \quad (3)$$

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

C_e : concentration de la matière dissoute à l'équilibre (mg/g ou mol/g).

b : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, elle indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbât (mg/g ou mol/g).

$1/b$ K_d : constante de dissociation de l'adsorbât.

La linéarisation de l'équation donne :

$$C_e/n = K_d/Q_m + C_e/Q_m \quad (4)$$

IV.6.2 Adsorption en multicouches :

IV.6.2.1 Théorie de BRUNNER, EMET et TELLER (BET) :

Elle est relative à une adsorption par couches multiples de différentes épaisseurs (monocouche, bicouche, etc....).

La théorie de BET a étendu le raisonnement de Langmuir à l'adsorption en multicouches en mettant les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- La coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible.

L'équation est donnée par la formule suivante :

$$n = Q_m A C / (C_s - C) [1 + (A - 1) C / C_s] \quad (5)$$

n : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/gr ou mol/ gr)

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

C : concentration de la matière dissoute à l'équilibre (mg/g ou mol/g).

C_s : concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg/l ou mol/l).

A : constante dépendante du couple : adsorbant - adsorbât.

Sous la forme transformée on obtient :

$$C/[X(C_s - C)] = 1/(Q_m A) + (A - 1) C / Q_m A C_s \quad (6)$$

Partie Expérimentale

Chapitre V :

Protocole Expérimental

CHAPITRE V

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V-1 CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINE ACTIVEE

Le matériau que nous avons choisi comme adsorbant des ions fluorures est l'alumine activée pour les diverses qualités qu'il présente (Voir Partie bibliographique). Avant d'entamer l'étude de l'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée (A.A), nous avons jugé utile de déterminer quelques caractéristiques physico-chimiques que nous avons jugé importantes, dont l'humidité, la porosité, la densité apparente et la densité réelle et le type d'activation chimique qu'elle a subi.

Le mode opératoire pour déterminer ces caractéristiques physico-chimiques est donnée dans la partie Annexes.

Tableau N°6 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Alumine activée

Propriété	Valeur
<i>Humidité en %</i>	0
<i>Densité réelle en g/cm³</i>	3.13
<i>Densité apparente en g/cm³</i>	1.05
<i>Porosité totale en %</i>	66
<i>Type d'activation</i>	Acide
<i>Surface spécifique en m²/g</i>	250*

* Déterminée par Adour et al [8].

Pour chaque série de manipulations, la méthodologie générale suivie est articulée en deux étapes. La première étape consiste d'abord à la préparation de l'alumine activée. On procède à l'opération du mouillage de l'alumine activée dans de l'eau déminéralisée la veille du jour de la manipulation, ensuite vient l'opération d'électroactivation de l'AA à un potentiel électrique voulu.

A la fin de cette étape, l'alumine est prête pour les essais de cinétique d'adsorption. La deuxième étape consistera à l'adsorption des ions fluorures.

V-2 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.

V.2.1 Montage d'électro-activation

Nous avons fait subir à l'alumine activée, une activation électrique (ou une électroactivation).

Cette cellule d'activation électrique est représentée dans la figure N°6.

Le montage expérimental est constitué des éléments suivants :

- Une cellule électrique d'activation qui est une colonne en acier inoxydable, dans laquelle est introduit l'échantillon de l'alumine activée. Cette colonne joue également le rôle d'électrode de travail (ET).
- Une tige en acier inoxydable, placée au centre de la colonne jouant le rôle d'électrode auxiliaire ou de contre-électrode (CE).
- Une électrode au calomel saturé servant de référence, est reliée à la cellule électrochimique par un pont salin à l'Agar-agar saturé en nitrate de potassium.
- Un potentiostat de marque *Tacussel, type PRT 20-2X* permet de contrôler le potentiel imposé au Alumine activée.

Un multimètre de marque *PHYWE, type 07-133.00*, placé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, permet une lecture plus précise du potentiel appliqué à l'alumine activée que celle relevé sur le voltmètre intégré au potentiostat.

V-3 METHODOLOGIE DU TRAVAIL :

La procédure suivie pour l'activation électrique d'un échantillon de l'alumine activée est la suivante :

- ◆ Une quantité de 4 g de l'AA est introduite dans la colonne.
- ◆ Une est ensuite remplie par l'eau déminéralisée.
- ◆ Le pont salin est placé comme indiqué dans la figure.
- ◆ Le potentiel de travail est fixé à la valeur voulue, l'activation peut alors commencer.

Une fois l'opération terminée, le mélange Alumine activé- eau déminéralisée est récupéré.

L'alumine est séparée de l'eau et elle est alors prête à être utilisée pour effectuer la cinétique d'adsorption de l'Alumine activée

V-3-1 Montage expérimental pour l'étude de la cinétique d'adsorption :

Cette partie de notre travail a consisté à étudier la cinétique d'adsorption de l'alumine électroactivée préalablement (ou non) sur les ions fluorures dans une solution synthétique.

Pour ce fait, on utilise des différentes concentrations des ions fluorures avec des masses d'Alumine activée désirées.

Notant premièrement, que nous avons opté pour l'adsorption en mode « Batch » ou on a utilisé un système dit « Jar test » qui est constitué d'un multi-agitateur de cinq places et qui nous permet d'entamer cinq expériences à la fois dans les mêmes conditions opératoires.

Ce système nous permet de fixer les cinq échantillons à des conditions opératoires bien précises et surtout les mêmes (vitesse d'agitation, pH du milieu, alcalinité de la solution... etc.) et de faire varier le paramètre qu'on veut étudier pour savoir son influence sur la capacité et la cinétique d'adsorption.

Le système est constitué de 5 fioles de capacité de 500ml d'eau synthétique fluorée de concentration de 10 mg/l.

Les solutions sont agitées à l'aide des barreaux magnétiques posés aux centres des fioles, ces barreaux permettent une agitation soutenue de façon à avoir une bonne homogénéisation de la solution et d'augmenter le contact entre les ions

fluorures et l'AA (couple adsorbant - adsorbat), et en conséquence, la rapidité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée sera accrue.

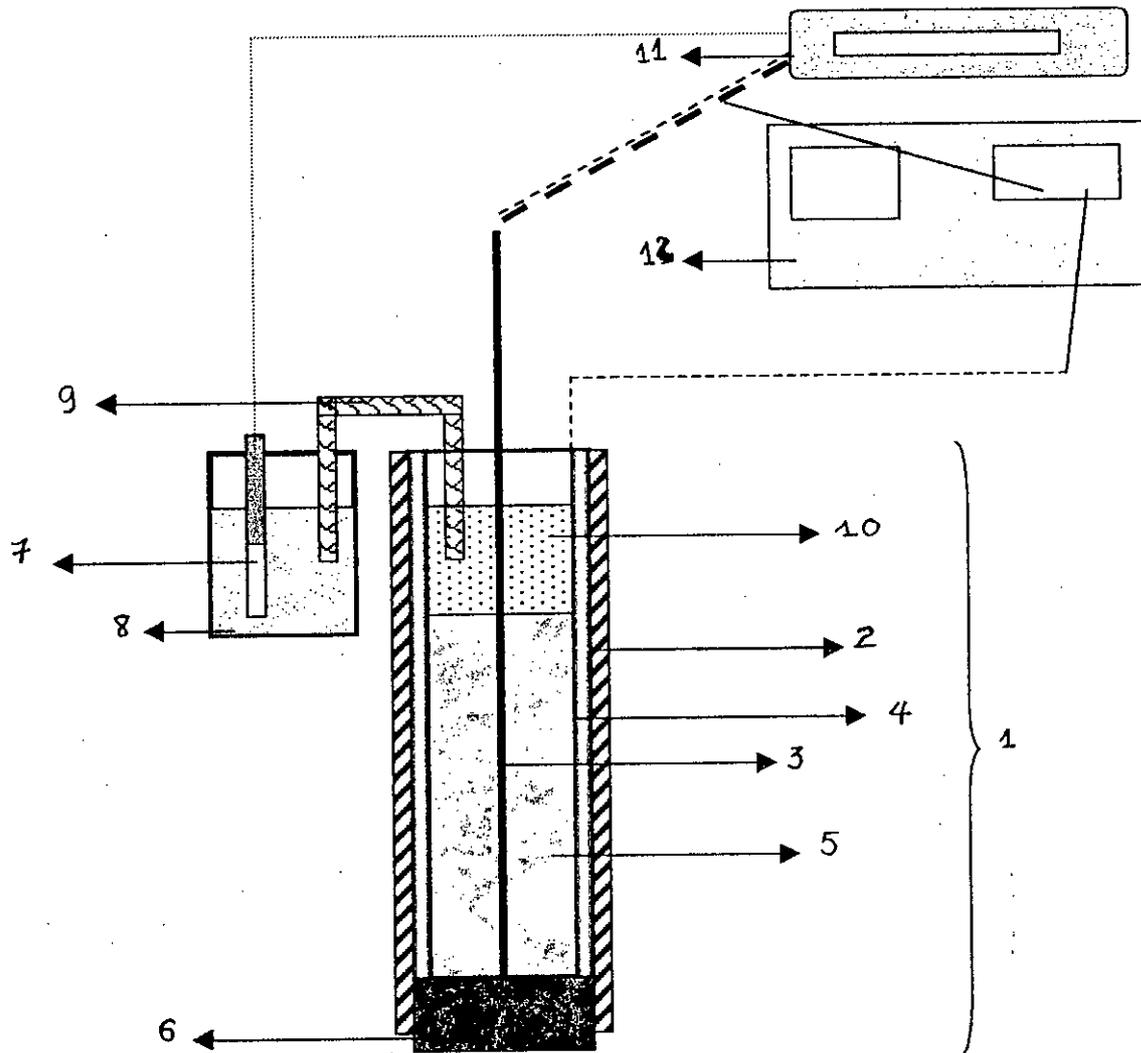


Figure N° 05 Dispositif expérimental d'électroactivation de l'alumine activée

1) Cellule d'Electroactivation, 2) Enveloppe externe de la cellule en Néoprène, 3) Electrode auxiliaire, 4) Electrode de travail
5) Adsorbant : Alumine Activée, 6) Bouchon en émerite, 7) Electrode de référence, 8) KCl 3M, 9) Pont Electrolytique Agar-
Agar, 10) Aléctroconducteur, 11) Milli-ohmmètre, 12) Potentiostat

Des lors, on met des quantités bien précises de l'AA (on utilise généralement 4g) dans les solutions synthétiques en même temps pour assurer le commencement identique de la cinétique dans tous les échantillons.

Au cours de la cinétique, nous procédons à des prélèvements réguliers de l'eau fluorée synthétique durant les deux heures que dure la manipulation à l'aide des pipettes de capacité de 5 ml (la distinction est faite entre les pipettes pour éviter de mélanger les eaux synthétiques lors du prélèvement et éviter donc de fausser les résultats).

Finalement, on passe les échantillons prélevés à l'analyse ionométrique expliqué précédemment pour déterminer les concentrations résiduelles des ions fluorures dans le milieu étudié.

La figure N°6 représente les accessoires utilisés dans notre expérience.

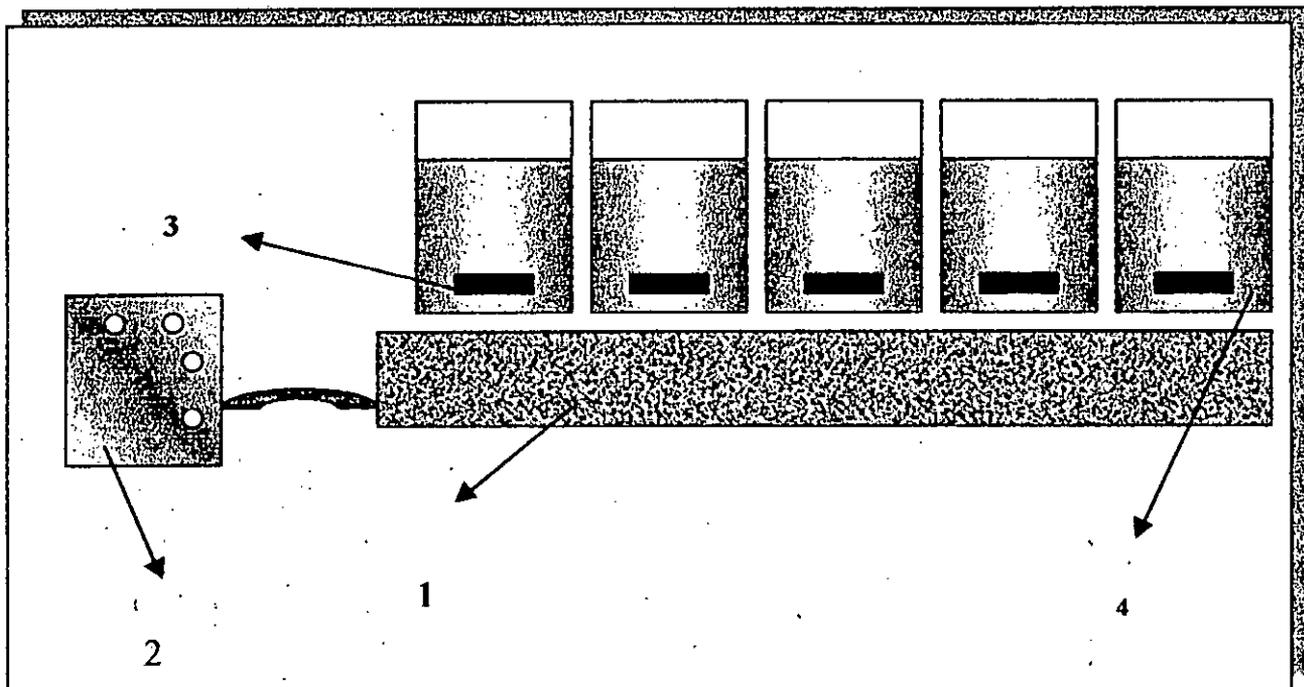


Figure N°06 : Système Jar-1 est utilisé pour les cinétiques d'adsorption

- 1) plaque d'agitation
- 2) Commande électronique de la plaque d'agitation
- 3) barreau magnétique
- 4) solution synthétique eau fluorée + Alumine activée

V-4 METHODE D'ANALYSE DES IONS FLUORURES :

Le dosage de l'ion fluorures se révèle particulièrement délicat en raison de son comportement différent des autres halogénures, du fait que l'ion hydrogène et de nombreux ions métalliques (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ...) complexent l'ion fluorure est diminuent de ce fait la quantité d'ions fluorures libres dans la solution a doser [5], c'est pour cela, nous avons choisi la méthode ionométrique pour analyser notre eau a traiter, qui est une méthode spécifique et prépondérante.

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

Cette électrode choisie est à membrane monocristalline constituée d'un cristal de fluorure de lanthane (LaF)

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

Le principe de dosage de l'ion fluorures 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 a analyser.

Cette différence de potentiel est mesurée de deux électrodes :

- Une électrode de référence au calomel saturé.
- 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^- , Cu^{2+} ...) présents dans l'échantillon et ce par l'utilisation d'une solution tampon.

La composition de la solution tampon est donnée dans la partie Annexe. Une courbe d'étalonnage est cependant nécessaire pour évaluer la concentration d'un échantillon expérimentale.

Chapitre VI

Résultats Expérimentaux

Chapitre VI

Résultats Expérimentaux

VI-1 Etude de l'influence du potentiel électrique :

Le premier paramètre étudié est la valeur du potentiel appliqué lors de l'électroactivation de l'alumine activée préparée pour l'adsorption des ions fluorures

Pour ce faire, nous avons préparé plusieurs échantillons d'alumine activée. Chacun des échantillons d'alumine activée a subi la phase décrite ci dessus à savoir le mouillage durant une nuitée, et l'électroactivation pendant une durée déterminée arbitrairement équivalente à une heure. Le potentiel appliqué au système alumine activée au déminéralisé varie à chaque fois d'un pas de 100 mV/Ecs et ceci dans l'intervalle de -800 mV/Ecs jusqu'à +800 mV/Ecs.

Dés lors nous avons pratiquement balayé tout le domaine possible d'application d'un potentiel électrique. Au-delà de cet intervalle cité ci dessus, il nous est pratiquement impossible de le faire, car nous remarquons l'apparition du phénomène de la formation des bulles conséquemment à l'hydrolyse de l'eau. Ceci provoque des perturbations pour le passage du courant électrique entre les deux électrodes (de travail et l'auxiliaire), d'ou la difficulté de stabilisation du potentiel.

Nous avons remarqué, aussi, que l'application des valeurs de potentiels élevées dépassant les ± 1000 mV conduit à l'effritement de l'alumine activée.

Il est utile de remarquer que le potentiel (0 mV/Ecs) ne correspond pas dans nos manipulations à l'application d'un potentiel de valeur 0 mV/Ecs, mais à un échantillon d'alumine activée n'ayant pas subi d'électroactivation.

Ce point de 0 mV/Ecs, d'ailleurs, nous sert comme point référentiel sur tous les changements apportés par l'électroactivation et sur la cinétique et ou sur la capacité d'adsorption de l'alumine activée.

Une fois, les échantillons d'alumine activée « électroactivés », ils sont considérés prêts à la phase de l'adsorption proprement dit.

Nous avons procédé aux essais d'adsorption en batch en système « Jar test », chaque fiole de 500 ml d'eau synthétique de fluor est ajouté l'échantillon

d'alumine activée. La durée de l'adsorption est de 120 minutes. La concentration initiale en ions fluorures est 10 mg/l. La cinétique de l'adsorption est suivie pour chaque essai, en procédant à des prélèvements réguliers de l'eau synthétique et en mesurons la concentration en ions fluorures résiduaire. En résumé, nous avons maintenu strictement les mêmes conditions opératoires pour tous les essais.

La figure N°7 représente justement l'évolution de la concentration résiduaire des ions fluorures en fonction du temps pour chaque potentiel utilisé.

On observe que pour tous les potentiels électriques appliqués une nette diminution de la concentration en ions fluorures, résultant de l'adsorption sur l'alumine activée. Cet effet est surtout visible les 30 premières minutes de la cinétique d'adsorption, ensuite des paliers ou des pseudo-paliers sont observés.

Mais le résultat le plus intéressant, sans doute, est l'effet observé induit de l'application du potentiel électrique sur l'alumine électro-activée au préalable. En effet, les courbes de cinétique obtenus, sont distinctes l'une des autres et surtout différentes de celle correspondante à l'alumine non électro-activée. Ce qui démontre que l'application d'un potentiel électrique sur l'alumine activée au préalable entraîne des changements réels sur la cinétique de l'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée.

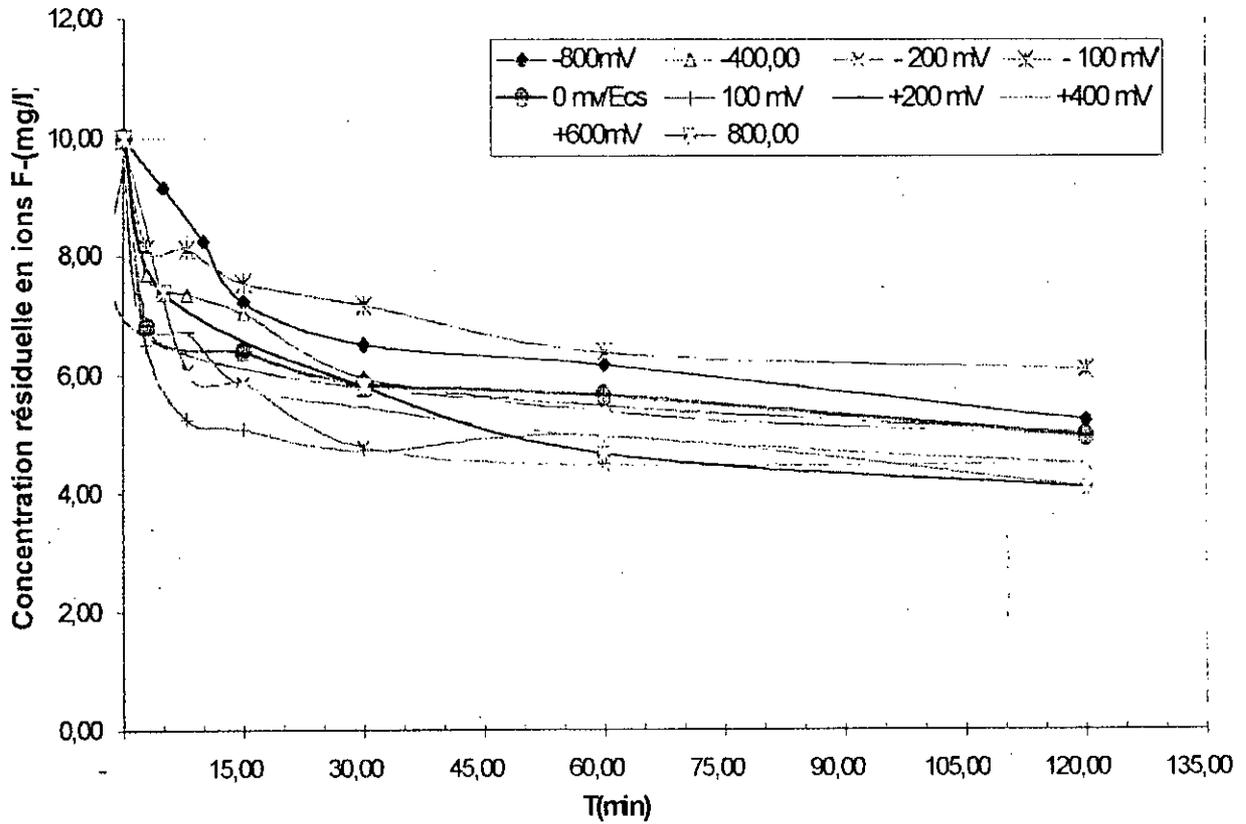


Figure N°7: l'influence du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée, Tactiv= 1heure; Co=10 mg FA;

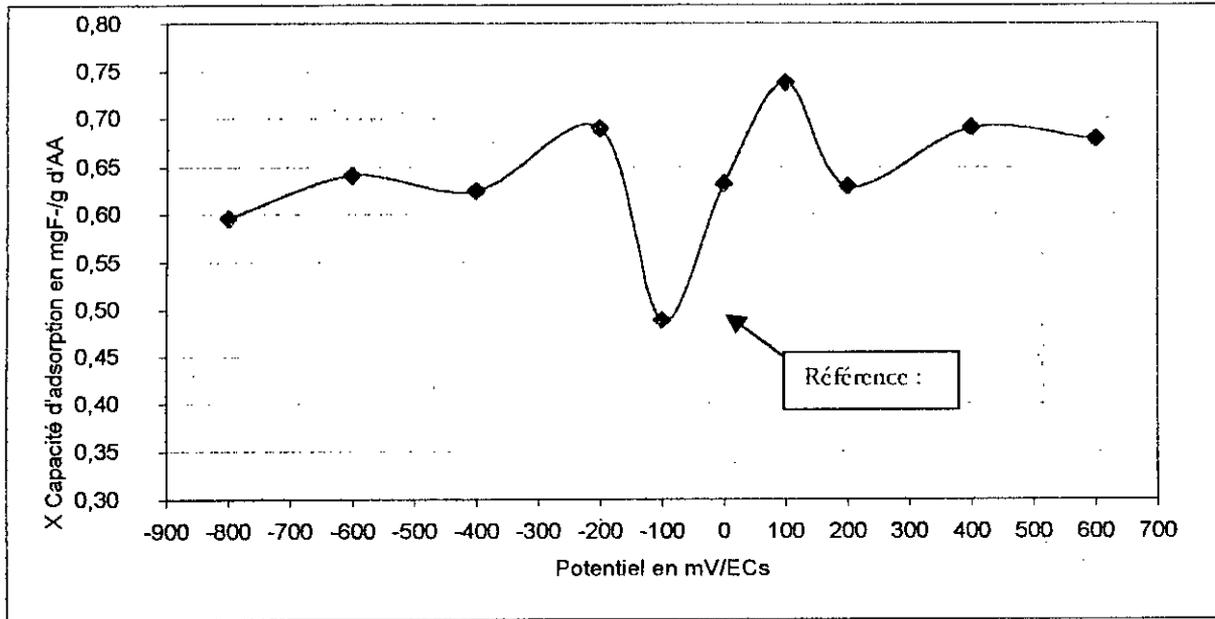


Figure N°8 : Evolution de la capacité d'adsorption des fluorures sur alumine en fonction du potentiel d'activation

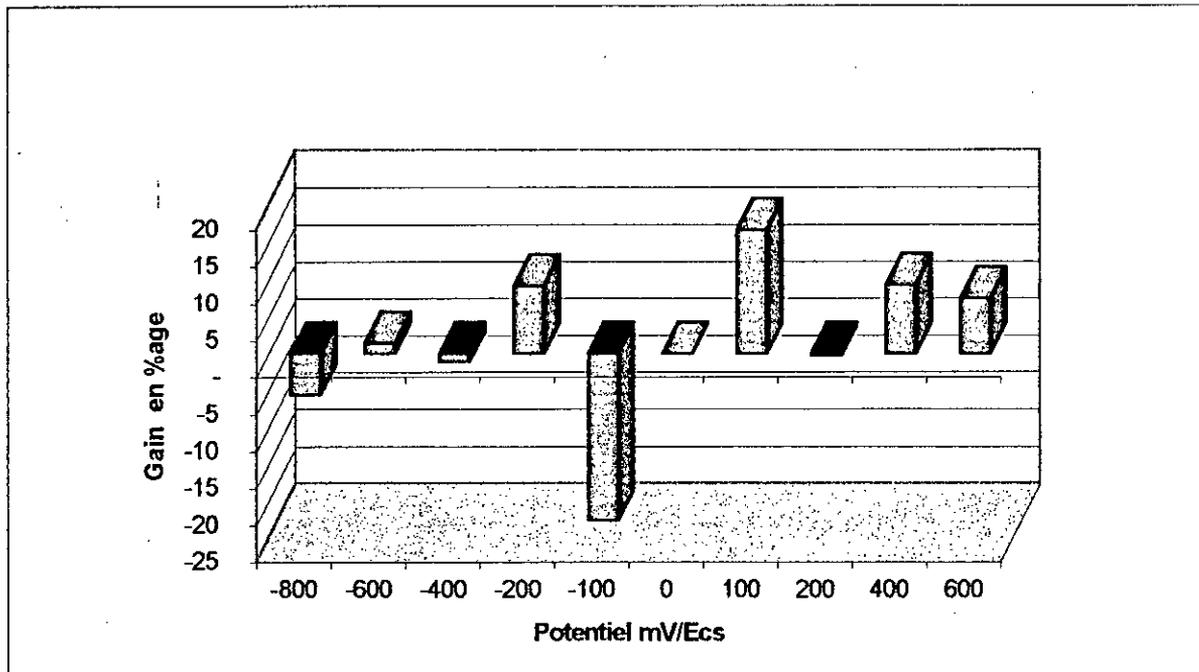


Figure N°9 : Taux d'amélioration de la capacité d'adsorption des fluorures sur AA en fonction du potentiel d'activation

Le potentiel le plus intéressant est celui de +100 mV/Ecs ou nous obtenons les plus basses concentrations résiduelles en ions fluorures:

Cependant pour mieux visualiser les changements apportés par l'application du potentiel électrique ; nous avons fait porter, sur la figure 8, la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée pour chaque essai en fonction du potentiel électrique appliqué.

La figure N° 9 nous permet de délimiter des zones bien distinctes, la plus intéressante est celle de voisinage de +100 mV/Ecs, ou nous constatons une réelle amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée. Une autre zone remarquable est celle au voisinage de -100 mV/Ecs ou au contraire ; nous avons obtenu une nette diminution des performances au niveau de la capacité d'adsorption des ions fluorures.

Pour une meilleure clarté de nos propos, nous avons porté sur la figure N°10, les gains obtenus (positifs ou négatifs) apportés par l'application d'un potentiel électrique en fonction de la valeur utilisée de ce dernier. Des gains de l'ordre de 18 % sont constatés.

De premier abord, il peut apparaître ce gain comme non spectaculaire, mais comme premier résultat, ceci est très encourageant pour la suite des travaux . ce qui nous apparaît comme le point le plus important de cette étude est d'avoir répondu à la question principale est que électroactivation a un effet réel sur la capacité d'adsorption de l'alumine activée . (C.Q.F.D.)

Pour la suite de notre travail et l'étude des autres paramètres, nous avons adopté la valeur de +100 mV/Ecs comme valeur du potentiel d'électro-activation.

En revanche, on peut exploiter le résultat qui concerne la diminution des performances au niveau de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur AA pour un potentiel électrique appliqué à +100mv/Ecs dans le domaine de la régénération de l'alumine activée on basant sur ce potentiel qui nous permet (selon nos résultats obtenus lors de l'électroactivation de l'AA) d'inhiber l'affinité d'adsorption des ions fluorures sur AA.

Notant que l'effet du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des ions fluorures sur AA, ainsi que les résultats obtenus lors de nos essais concernant

l'optimisation du potentiel qui possède les meilleures performances d'activation de AA ; ont été confirmés par des études antérieures :

- ◆ WOODARD *et al* [23] confirment que 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.
- ◆ Lounici H. *et al.* [8] confirme que «la zone comprise entre +100mv/Ecs et +200mv/Ecs est efficace à l'électrosorption des ions fluorures sur AA » Ils ont choisi le potentiel de +100mv/Ecs comme potentiel optimal.
- ◆ Selon FRUMKIN [24], l'effet de la variation de la capacité d'adsorption en fonction du potentiel électrique résulte de la variation de la constante diélectrique et l'orientation des molécules d'adsorbant.
- ◆ Selon S. AZZI - [16] : un potentiel de +300 mV/Ecs est un potentiel optimum pour réaliser l'adsorption des eaux phénolées sur charbon actif électroactivé préalablement.

VI-2 Etude de l'influence du temps d'activation :

Dans cette partie de notre travail, on aura à étudier d'une part l'influence du temps d'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption, d'autre part de confirmer l'effet du potentiel électrique ou «l'électroactivation» sur des périodes d'activations plus grandes ou plus courtes

Notant que le temps d'activation est le temps de séjour de notre échantillon dans la cellule d'activation. Le temps d'activation 0mn correspond de l'AA qui ne subit aucune électroactivation préalable.

Pour ce faire, nous avons passé nos échantillons dans la cellule d'activation, où le procédé d'activation expliqué précédemment est suivi. Le potentiel électrique est dorénavant fixé à la valeur de 100 mV/Ecs valeur optimisée précédemment

Les échantillons sont électroactivés à des temps d'activation compris entre 0 et 120 mn.

Des lors, on a suivi avec chaque temps d'activation imposé, l'évolution de l'influence du temps d'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption des ions fluorures sur AA.

La figure N°10 représente les résultats obtenus, on observe en effet que pour tout les temps d'activations appliqués une diminution de la concentration en ions fluorures résultant de l'adsorption sur AA est remarquée.

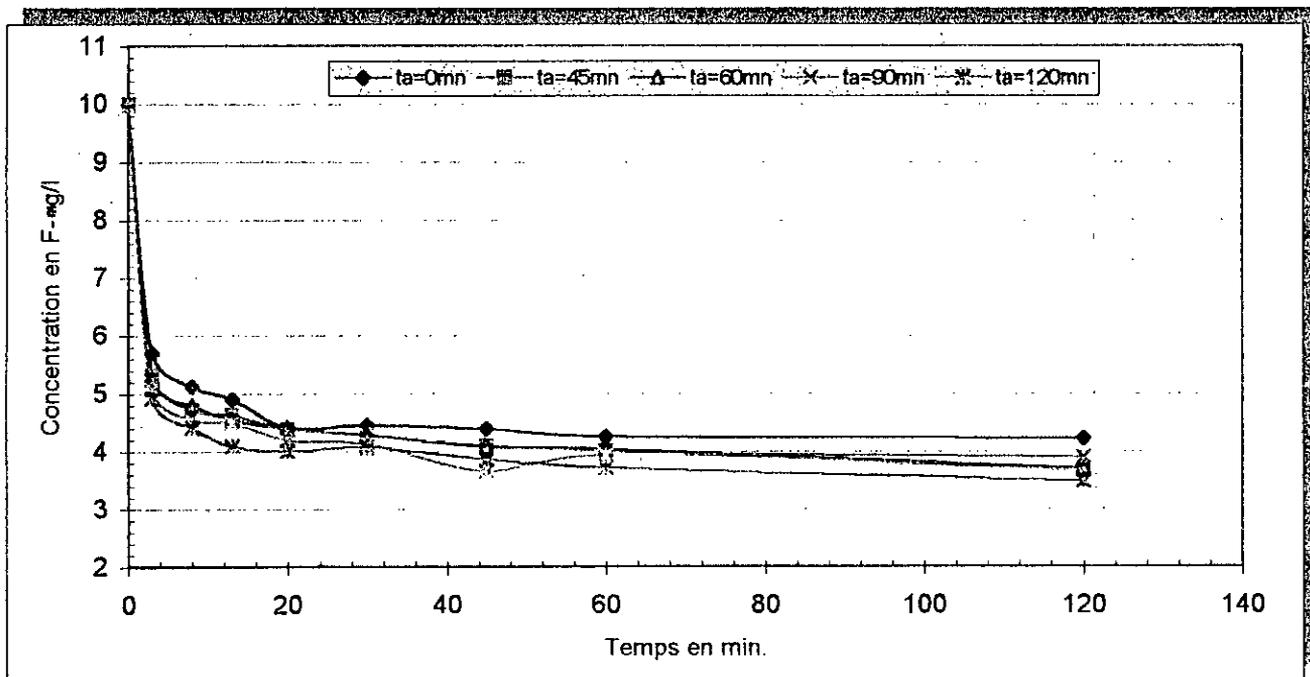


Figure N° 10 : Influence du temps d'activation du potentiel électrique sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

Cette diminution est notable surtout dans les 20 premières minutes, au-delà de cet intervalle, des paliers sont observés dénotant que la saturation des sites d'adsorption de l'AA en ions fluorures ait lieu.

Le meilleur résultat est obtenu pour un temps d'électroactivation de 120 min. où l'élimination des ions fluorures lors de la phase d'adsorption est plus grande

La figure N°11 représente l'évolution de la capacité d'adsorption X en fonction du temps d'activation imposé à chacun échantillon, montre clairement l'effet du temps d'activation sur la cinétique et la capacité d'adsorption de l'AA. On observe que la capacité d'adsorption augmente au fur et à mesure que le temps d'activation de l'AA augmente, ce qui confirme que l'effet de électroactivation est réel.

De ce fait, nous avons opté électroactivation de nos échantillons à un temps d'activation de 120 mn avant le passage à la phase de l'adsorption proprement dit.

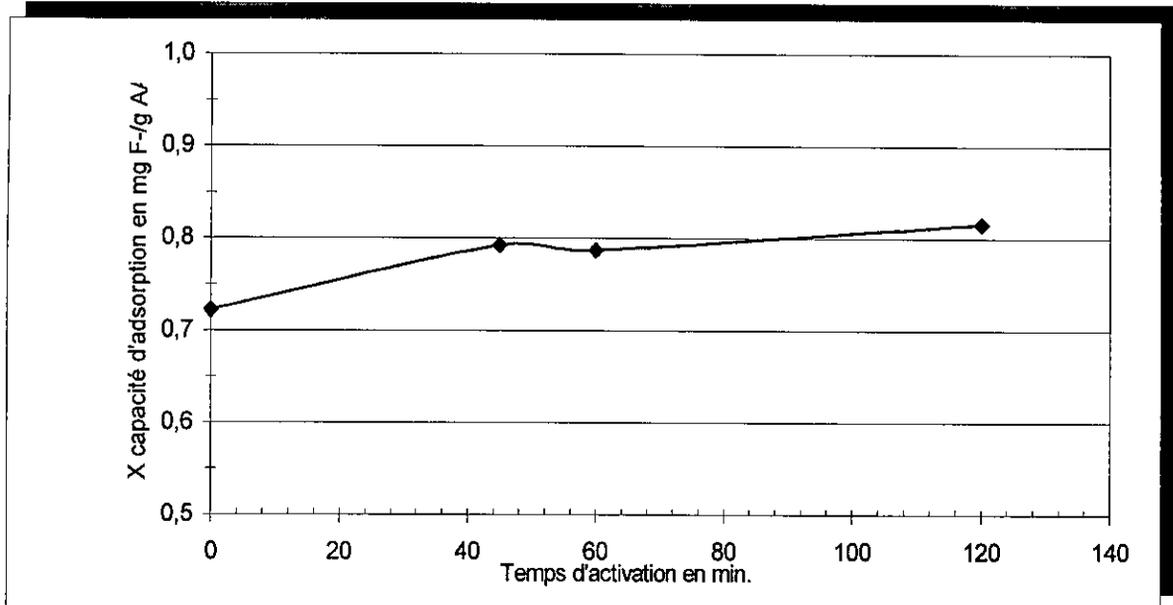


Figure N° 12: Influence du temps d'activation sur la capacité d'adsorption des ions fluorures

VII- Etude de l'influence de la concentration en ions fluorures :

Pour étudier l'influence de la concentration en ions fluorures sur la cinétique d'adsorption des ions fluorures sur AA en présence d'un potentiel électrique de +100mV/Ecs, nous avons choisi différentes concentrations en ions fluorures allant de 2 à 15 mg/l. Les eaux souterraines dans la région de SAHARA septentrional, contiennent une concentration en ions fluorures de l'ordre de 4 mg/l, mais cependant nos expériences ont été élargies à un domaine de concentrations élevées jusqu'à 15mn en vue d'étudier l'efficacité de notre procédé d'électroactivation aux traitements des eaux fluorées.

Le procédé suivi pour réaliser la cinétique de notre expérience est expliqué précédemment.

La figure N°13 exprime l'évolution de la concentration en ions fluorures en présence d'une électroactivation préalable de l'AA à un potentiel électrique de +100 mV/Ecs en fonction du temps.

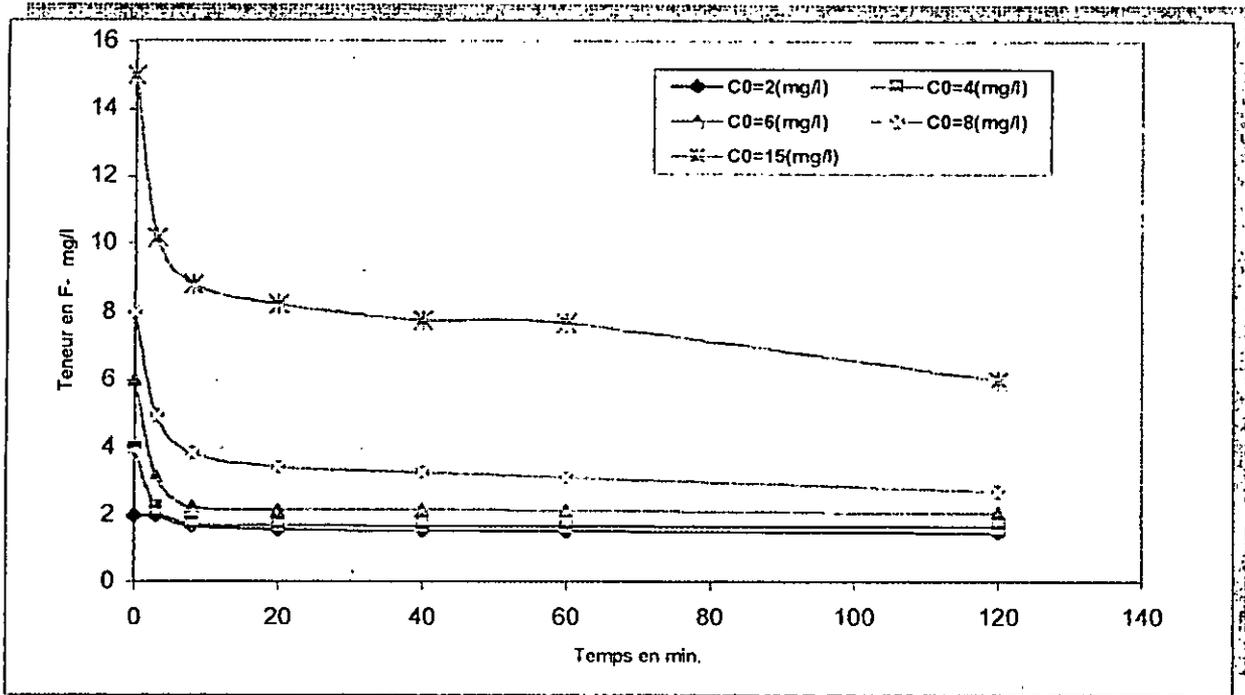


Figure N°12 : Influence de la teneur en ions fluorures sur la capacité d'adsorption de l'alumine activée

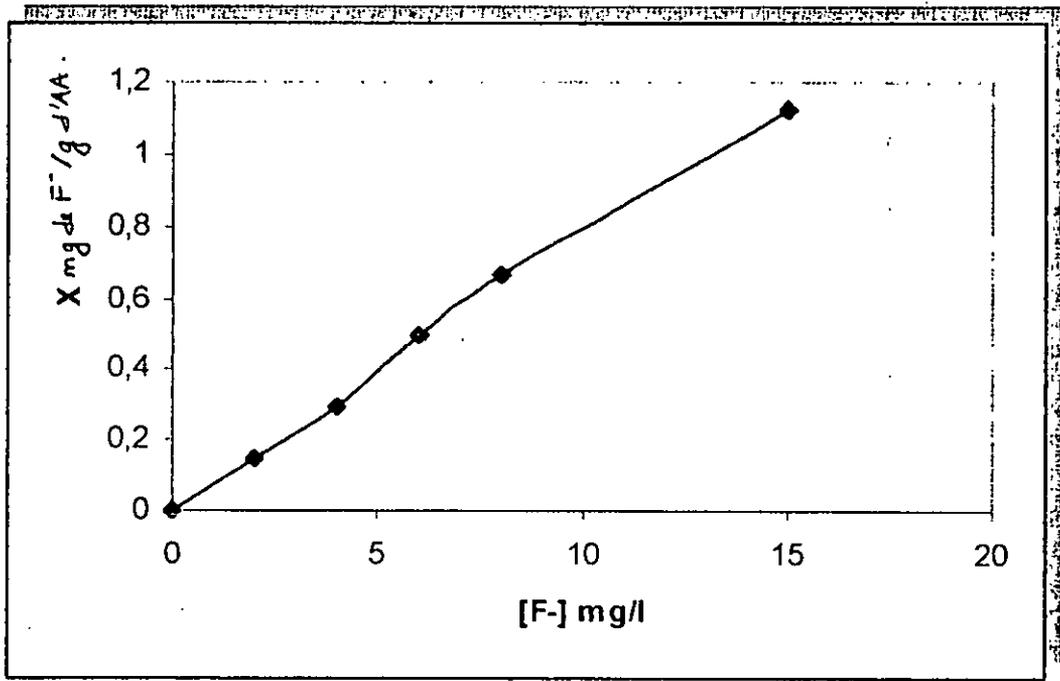


Figure N°13 : Evolution de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en fonction de la teneur initiale en ions fluorures

On observe que pour chacune des concentrations en ions fluorures utilisées, une nette diminution de la concentration en ions fluorure, en effet, la capacité d'adsorption augmente de 0.15 mg (F⁻)/g (AA) (fig.14) pour une concentration initiale de 2 mg/l en fluorures à 1.12 mg (F⁻)/g (AA) pour une concentration initiale de 15 mg/l en fluorures.

Pour des raisons de commodité, nous avons préféré de continuer le reste de nos manipulations en utilisant une concentration initiale en ions fluorures de 10 mg/l.

VI-5 L'influence de la teneur en alumine activée :

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires du phénomène d'adsorption des fluorures sur AA en présence et en absence d'une électroactivation préalable de l'AA, on a étudié un facteur important qui va nous permettre de déterminer le meilleur rapport (adsorbant- adsorbât) pour une bonne élimination des fluorures et ce par l'étude de l'influence de la teneur en AA sur la cinétique et l'efficacité d'élimination de l'AA.

Pour ce faire, on a suivi le même procédé que celui utilisé lors de l'étude des autres facteurs étudiés précédemment. On procède toujours à deux expériences indépendantes, l'une en absence de toute électroactivation préalable de l'AA et l'autre avec une électroactivation de l'AA avec un potentiel électrique de +100mV/Ecs pendant deux heures.

Différentes concentrations allant de 1 à 12 g en AA ont été choisies arbitrairement. Ces échantillons sont exposés à des conditions opératoires identiques : une concentration initiale de 10 mg/l en fluorures, un pH de la solution de 4.6, un volume de solution de 500 ml et une température ambiante de 28°C.

VI-5-1 L'influence de la teneur en alumine activée en absence d'une activation :

Dans cette expérience, on a étudié l'influence de la concentration en AA sur le taux d'élimination des ions fluorures ainsi que la rapidité de la cinétique d'adsorption et ce en absence du potentiel électrique.

Les résultats obtenus lors de cette expérience montre que la quantité des fluorures éliminés augment au fur et mesure que la teneur de l'AA augmenté.

La figure N°14 représente l'influence de la teneur de l'AA sur la teneur résiduelle en fluorures exprime bien ce résultat.

En effet, on observe une concentration résiduelle minimale pour un teneur de 12 g alors que cette concentration diminue pour prendre la valeur maximale pour un teneur de 1 g.

La figure N°15 représente la variation de la capacité d'adsorption X des ions fluorures sur AA en fonction de la teneur en AA, nous donne une représentation de l'effet ce dernier :

L'efficacité d'élimination dépasse 1 mg de F⁻/g de AA pour une teneur de 12 g alors qu'elle ne dépasse pas 0.71mg de F⁻/g de AA pour une teneur de 1g.

L'amélioration suivie de cette augmentation est d'environ 70% lorsque la concentration en AA passe de 1 à 12 g.

VI-5-2 L'influence de la teneur en alumine électro-activée

Dans cette expérience, après une électroactivation de l'AA à un potentiel électrique de +100mv/Ecs pendant deux heures. On a étudié l'évolution de l'influence de l'électroactivation sur la capacité et la cinétique d'adsorption en fonction de la teneur en AA imposée.

Selon la figure N°16 qui représente l'influence de l'application du potentiel électrique sur l'efficacité d'élimination des ions F⁻, les mêmes remarques citées lors de l'adsorption classique restent valables, mais avec des teneurs d'élimination élevées que celle obtenus dans le cas précédent.

Nous observons que des améliorations apportées par l'effet de l'électroactivation sur l'alumine activée quelque soit la teneur en alumine activée ; exception faite pour la teneur en alumine activée correspondant à 1 g/l. Mais ceci peut s'expliquer par le volume de la cellule d'électroactivation qui est volumineux par rapport au volume occupé par ces 1 gramme d'AA. ; l'AA se tasse en fond de la cellule ce qui entraîne une mauvaise électroactivation d'où une quantité minimale de l'AA qu'il faut pour réunir pour le procédé d'électroactivation .

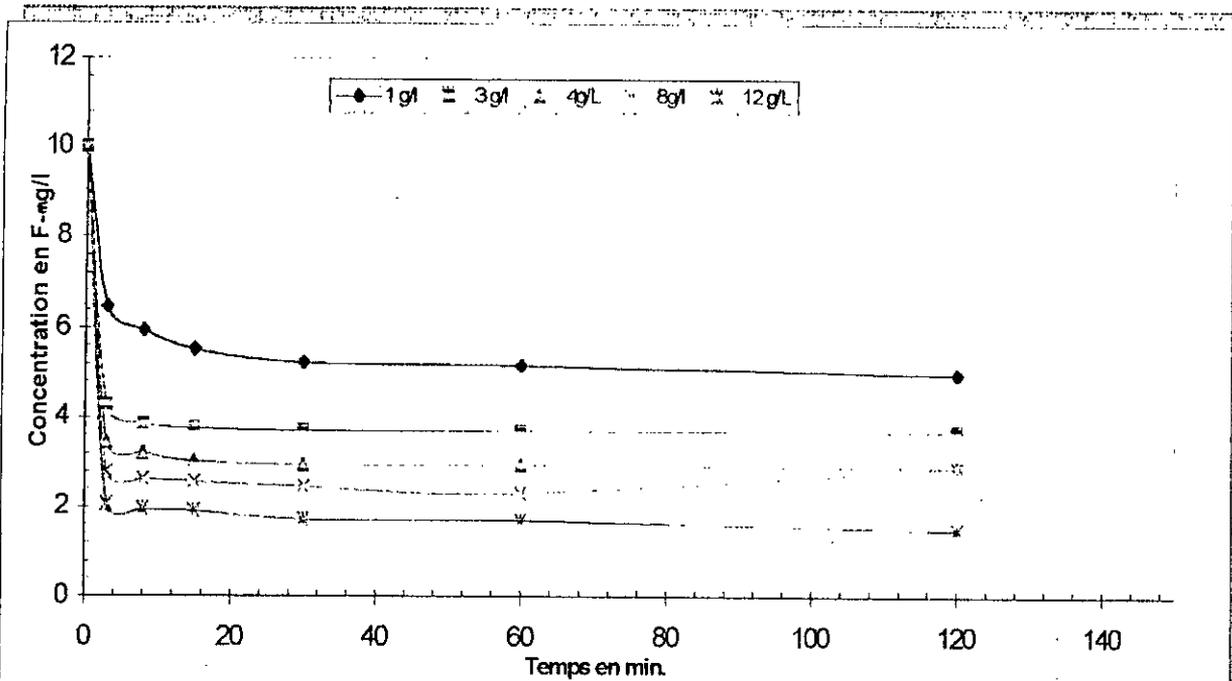


Figure N° 14 : Influence de la teneur en Alumine non électro-activée sur la cinétique d'adsorption des fluorures (SA).

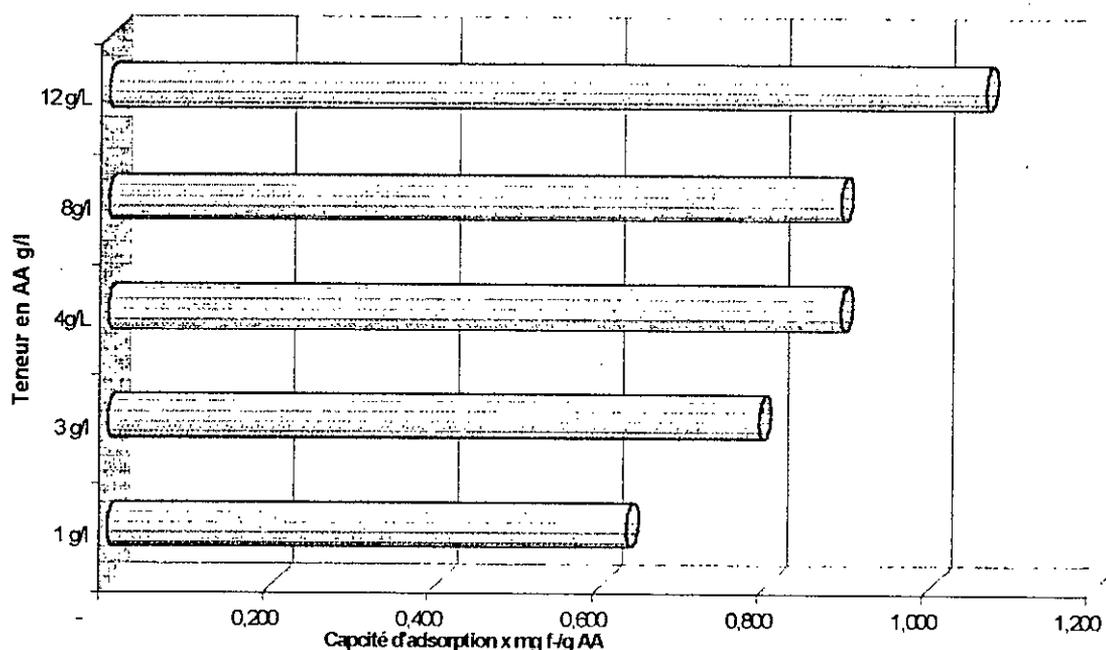


Figure N° 15 : Influence de la teneur en AA électroactivée sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée(SA).

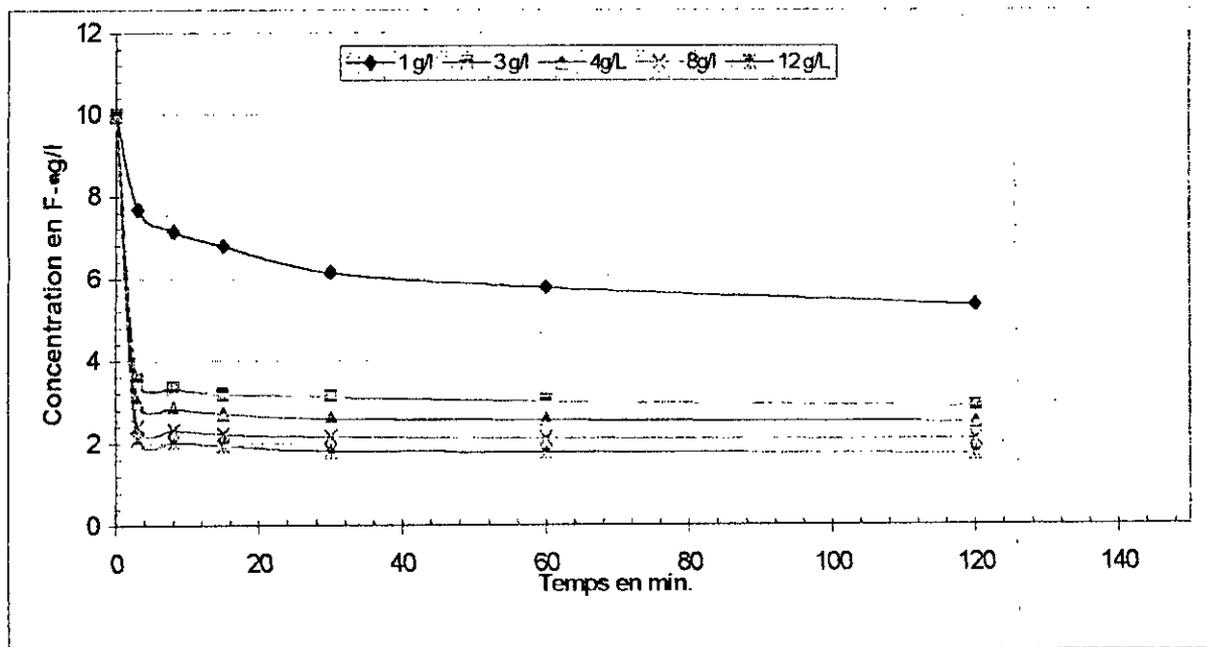


Figure N°16 : Influence de la teneur en Alumine électroactivée sur la cinétique de l'adsorption des fluorures sur AA

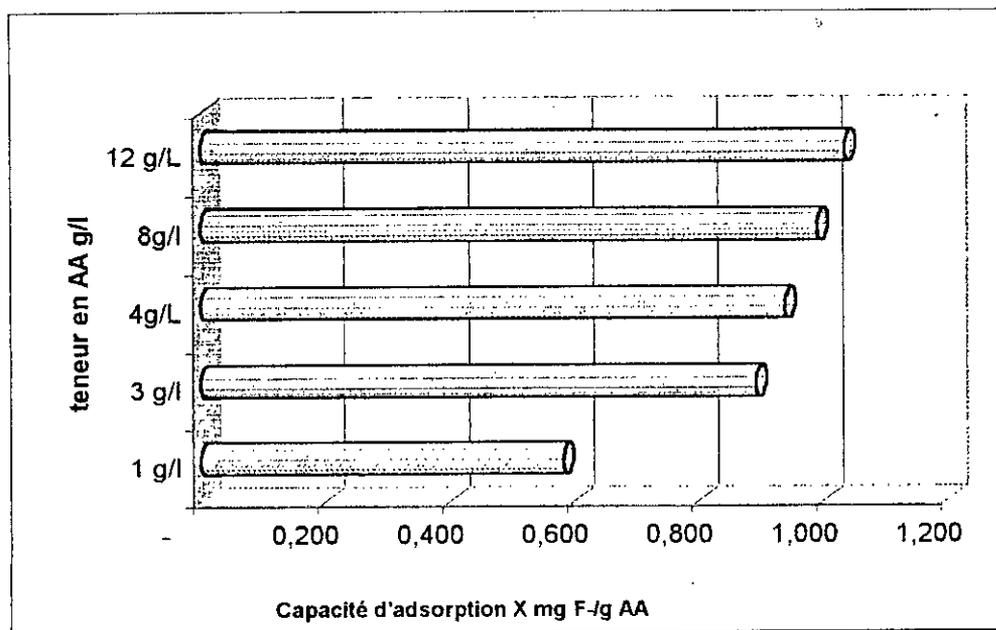


Figure N° 17: Influence de la teneur en alumine électro-activée sur la capacité d'adsorption des fluorures

Cette amélioration est au voisinage de 17 % pour une teneur de l'AA de 3 g, et ce en comparant le cas de l'étude de l'adsorption classique et celle après une électroactivation préalable de l'AA.

Nous relevons que le rapport 10 mg/l de F^- sur 4 g d'AA soit un facteur de 2.5×10^{-3} constitue le meilleur rapport de travail ; d'ailleurs c'est ce rapport qu'on adopte pour la suite du travail.

VII-5 Etude de l'influence de l'alcalinité de la solution :

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

L'étude de l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée en présence et en absence d'un potentiel électrique de +100 mV/Ecs, a été réalisé pour différentes valeurs de titres alcalimétrique de l'eau synthétique a traiter allant de 50 jusqu'à 400 mg/l.

On note qu'on a effectué deux expériences indépendantes dans les même conditions opératoires. Dans la première expérience on a entamé l'adsorption classique, alors que dans la deuxième expérience on a effectué l'adsorption après une électroactivation de l'AA avec les même teneurs utilisées en bicarbonates.

Cette distinction entre les deux expériences, nous permet d'une part d'évaluer l'effet du potentiel électrique sur l'adsorption des ions F^- sur AA en présence d'une concentration désirée en CaCO_3 et d'une autre part de confirmer l'influence de l'électroactivation que ce soit cette influence positive ou négative sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus pour les deux cas sont rapportés par les figures N° 18 -21

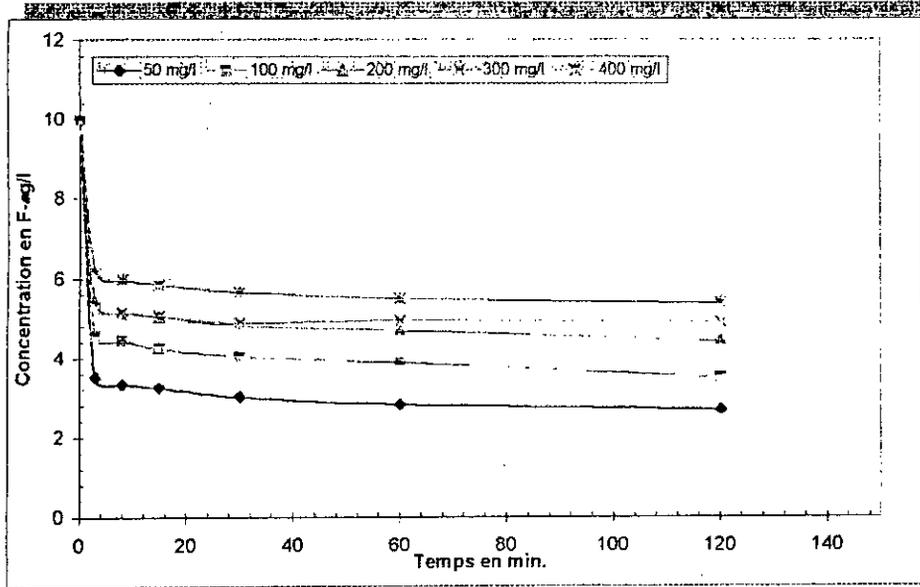


Figure N°18 Influence de l'alcalinité sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

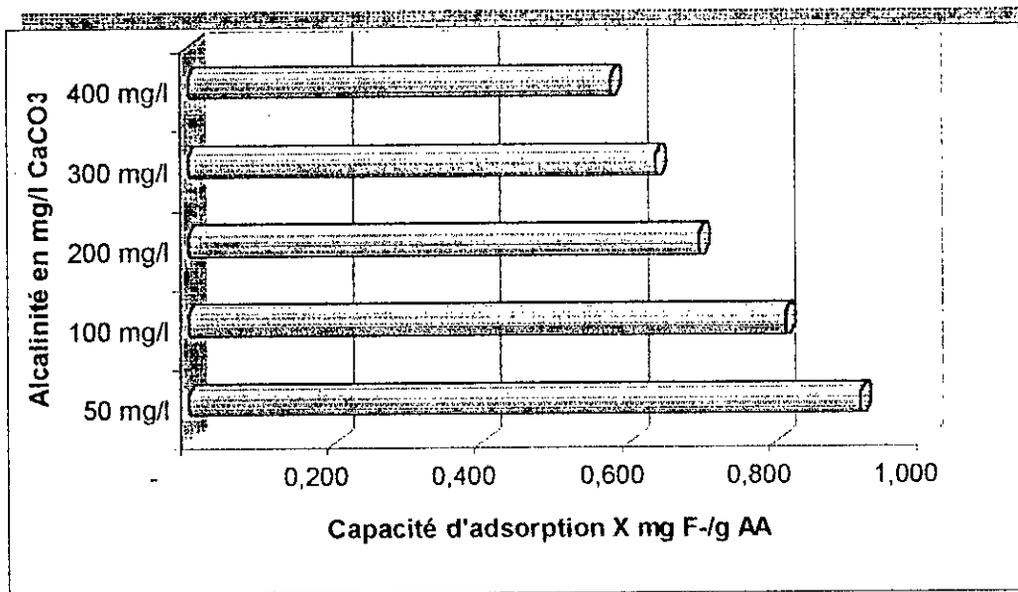


Figure N°19 : Influence de l'alcalinité sur la capacité d'adsorption des fluorures sur alumine activée

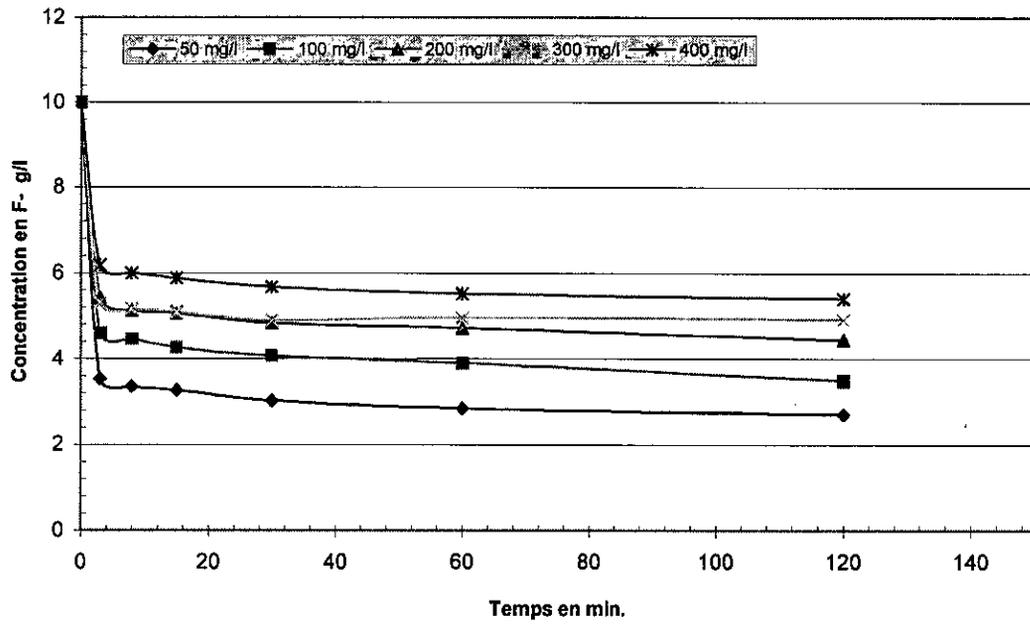


Figure N° 21 Influence de l'alcalinité sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine électro-activée

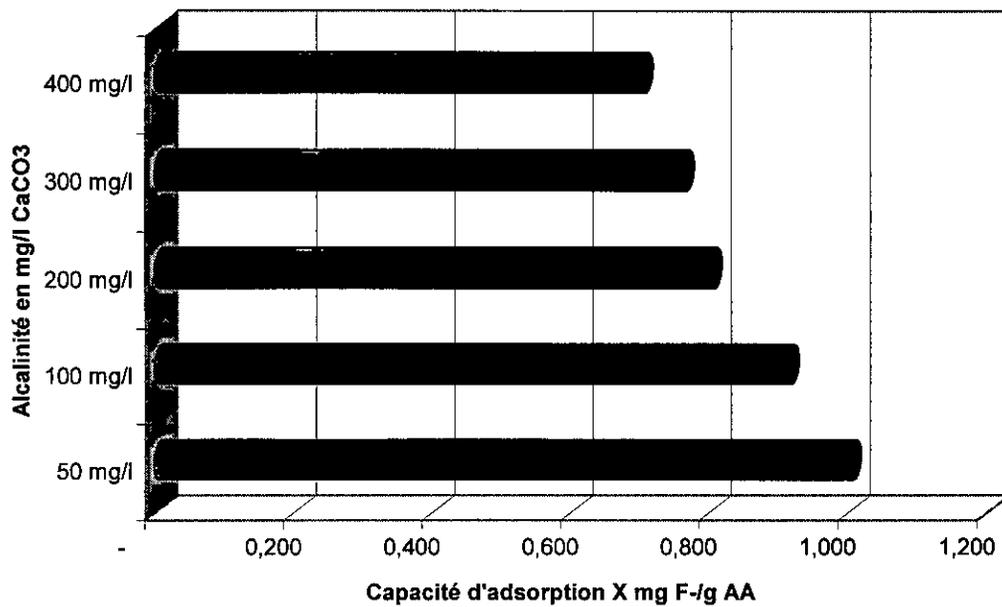


Figure N° 22: Influence de l'alcalinité sur la capacité d'adsorption des fluorures sur alumine électro-activée

VI-7. L'influence de la salinité de la solution :

Pour étudier l'influence de la conductivité de la solution sur la cinétique d'adsorption des ions fluorure sur l'alumine activée en présence et en absence de potentiel électrique de + 100mv /Ecs, des différentes concentrations en NaCl sont ajoutées aux solutions fluorées avant le début de la manipulation. On note à titre d'exemple qu'une eau de la région de TAMLEHT (OUARGLA). [27] possède une teneur de 18 meg/l environ en Na^+ et en Cl^-

Le procédé suivi est le même que celui utilisé dans l'étude de l'influence de l'alcalinité. Deux expériences en été menées, l'une en présence d'une activation électrique à +100mv/Ecs et l'autre en absence de ce dernier.

VI-7-1. L'influence de la salinité en absence d'activation :

Dans ce cas, on a effectué une adsorption classique en mode «Batch» sur les échantillons préparés préalablement avec des concentrations bien déterminées en NaCl dans (comme tous les cas étudiés précédemment) les mêmes conditions opérations.

La figure N° 23, représente l'évolution de la concentration en ions F^- en fonction de la conductivité du milieu, et ce en absence du potentiel électrique.

On observe que pour toutes les concentrations utilisées en NaCl, une diminution presque identique de la concentration en ion F^- , résultant de l'adsorption sur l'AA. Cet effet est sur tout visible dans les deux premières minutes d'adsorption, ensuite des paliers représentant la saturation des pores de l'adsorbant sont observés.

Cependant, pour mieux visualiser les changements apportés lors de cette adsorption nous avons fait porter sur la figure N° 24, La capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée pour chaque essai en fonction de la conductivité du milieu (teneur en NaCl mg / l).

On observe que la capacité d'adsorption prend sa valeur maximale dans la gamme où la concentration en NaCl se situe entre 200 et 400 mg/l.

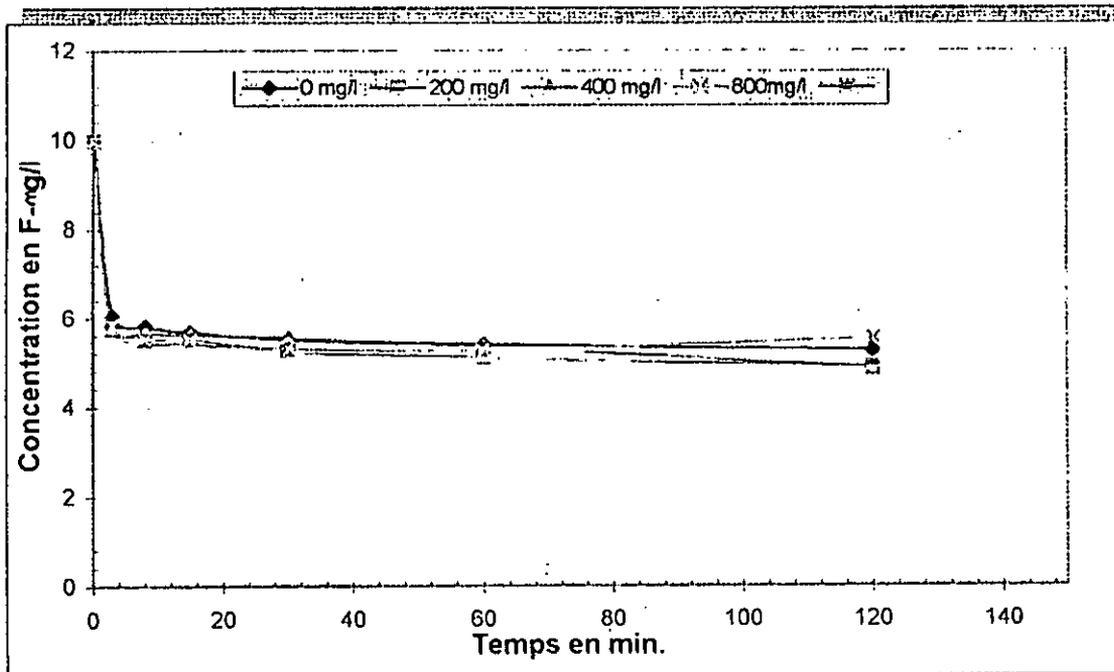


Figure N° 22 : Influence de la salinité sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

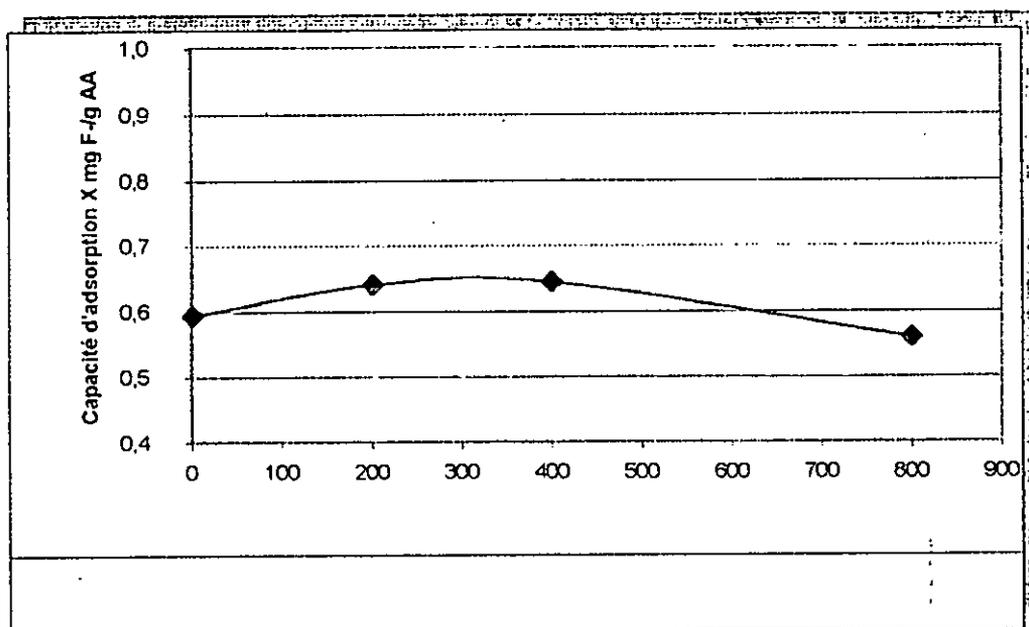


Figure N° 23: Influence de la salinité sur la capacité d'adsorption des fluorures sur alumine activée

En effet, dans cette gamme des salinités moyennes, on observe une meilleure mobilité ionique des fluorures, ceci va favoriser le contact alumine activée - ion fluorure donc favoriser l'adsorption. Au delà de cet intervalle, l'effet stérique des molécules chlorures, de plus en plus nombreuses, interfèrent sur la mobilité des ions fluorures ce qui entraîne un léger tassement au niveau de la capacité d'adsorption.

VI-7-2 L'influence de la conductivité en présence d'activation :

Après une activation électrique de l'AA à un potentiel de +100 mV/Ecs pendant 2 heures. On procède à la cinétique d'adsorption. La figure N° 25 représente l'évolution de la concentration en ions F^- en fonction du temps, et ce en présence à des salinités différentes. Contrairement dans le cas de l'adsorption classique où on a observé des cinétiques presque superposées ; on observe dans ce cas une nette diminution de la concentration en ions F^- selon la concentration en NaCl mise en jeu.

Une adsorption très rapide est observée durant les 20 mn premières, pour tous les échantillons étudiés, ensuite des paliers de saturation de l'AA sont observés. Le résultat le plus intéressant où la concentration résiduelle en ions F^- est minimale est celle obtenue pour une concentration en conductivité de 800 mg / l. Alors que sa valeur minimale est celle correspond à une concentration nulle en conductivité.

En revanche, pour mieux illustrer les changements apportés de l'application du potentiel électrique en présence des teneurs différentes en NaCl ; nous avons porté la salinité du milieu en mg/l en fonction de la capacité d'adsorption exprimé en mg de F^- /g AA (Fig. N° 26) . Nous relevons que la capacité d'adsorption est de 0.9 mg de F^- /g AA pour une concentration en NaCl de 800 mg/l, et que cette valeur diminue jusqu'à 0.7 mg de F^- /gAA pour une salinité de milieu nulle.

L'amélioration de la capacité d'adsorption dans ce cas est de 28 %. (Par rapport à une salinité nulle),.

Du fait que les eaux du Sahara septentrional sont très riches en sels, ceci au lieu de d'agir comme facteur limitant dans de l'adsorption classique, aura un effet inverse. Ce résultat est hautement intéressant

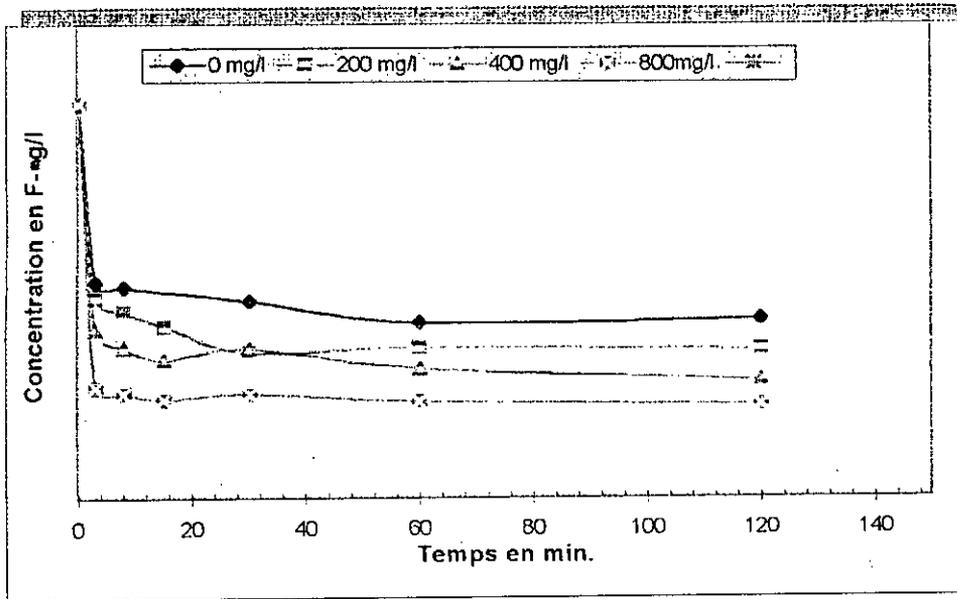


Figure N° 24 : Influence de la salinité sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine électro-activée

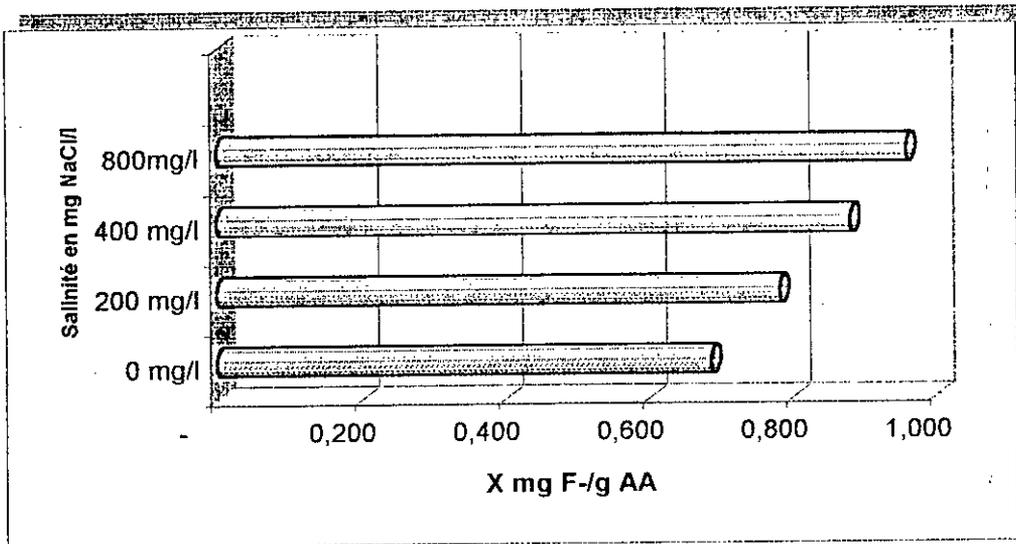


Figure N° 25 : Influence de la salinité sur la Capacité d'adsorption des fluorures sur alumine électro-activée

On note que la capacité d'adsorption remarquée dans ce cas (c- à - d en présence d'une électroactivation) est plus élevée que celle obtenue dans l'adsorption classique et ce sur toute la gamme de salinité.

En effet on observe une amélioration de la X de 15% pour une concentration NaCl nulle. Alors que cette amélioration atteint la valeur de 72% pour une concentration en NaCl de 800 mg/ l.

L'amélioration de X en présence d'une teneur en NaCl de 800 mg/ l par rapport à celle qui possède une salinité nulle est de 28 %.

VI-7 Etude l'influence du pH:

Les eaux du SAHARA septentrional ont un pH variant de 7 à 7.9, ce qui montre l'existence d'un équilibre entre les carbonates de calcium et l'acide carbonique libre (CO₂).

Vu l'importance du pH de l'eau dans la formation et la stabilité des complexes fluoro-aluminium (AlF et AlF₂⁻)[19], nous avons étudié l'influence du pH du milieu sur l'élimination des fluorures sur Alumine activée ou électroactivée.

L'étude de l'adsorption des fluorures sur AA en présence et en absence d'un potentiel électrique a été réalisée à différentes valeurs du pH allant de 2 à 11.

Pour des pH acides, l'eau synthétique fluorée est ajustée par l'ajout de l'acide chlorhydrique diluée (HCl 0.1N). Tandis que pour des pH basiques, l'ajustement est effectué par la soude caustique diluée (NaOH 0.1N).

Deux expériences ont été effectuées pour voir l'effet de l'électroactivation sur le pH du milieu, l'un avec activation électrique préalable de l'AA et l'autre sans activation.

VI-7-1 l influence du pH en absence du potentiel électrique :

Dans ce cas, on a étudié l'influence du pH du milieu sur la tendance et la vitesse de la cinétique d'adsorption des ions fluorures sur AA, et ce en absence de toute électroactivation préalable de cette dernière. L'expérience est faite avec une concentration initiale en fluorures de 10 mg/l et à température ambiante de 28°C avec une masse de l'AA de 4g. La figure N°26 représente l'évolution de la concentration en fluorures en fonction du temps à des pH différents.

Une cinétique et une capacité d'adsorption bien distinct bien sont observées. La capacité d'adsorption augmente au fur et mesure que le pH du milieu diminue.

Dans le domaine des acides ($2 < \text{pH} < 5.5$): on observe une diminution rapide de la concentration en fluorures et elle peut atteindre une concentration de 3.6 mg dans les 3 premières minutes pour une concentration initiale de 10 mg/l en fluorures.

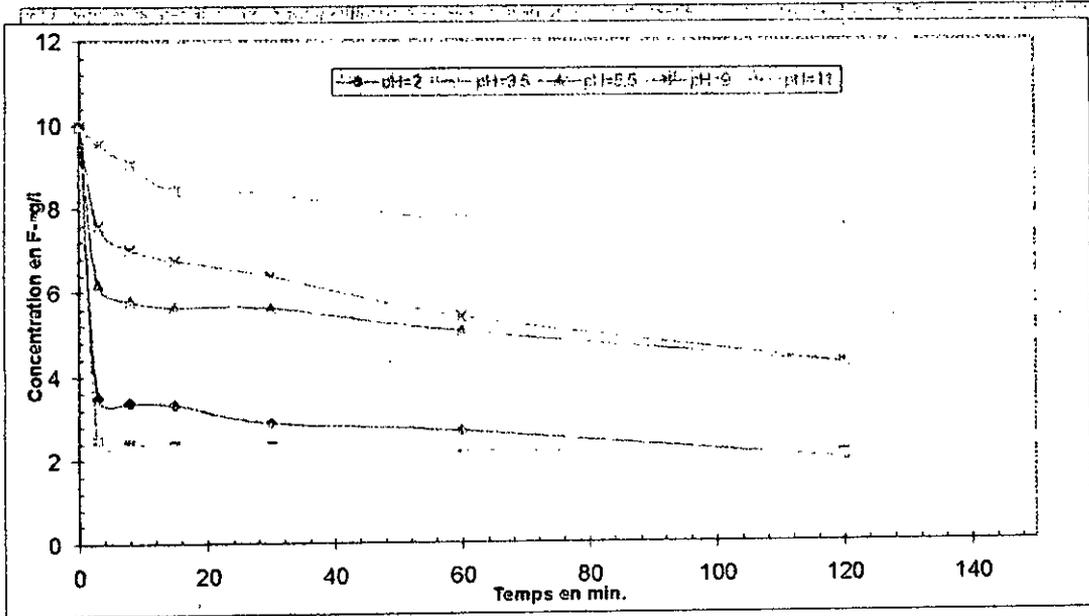


Figure N° 28 Influence du pH sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

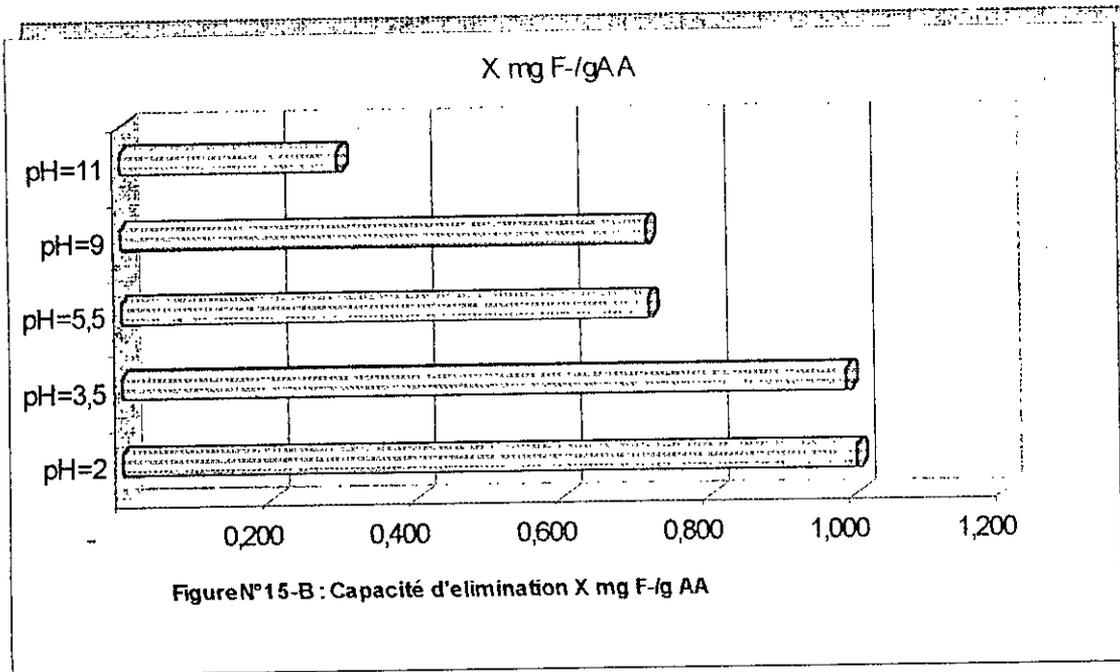


Figure 29 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption sur de l'alumine électro-activée

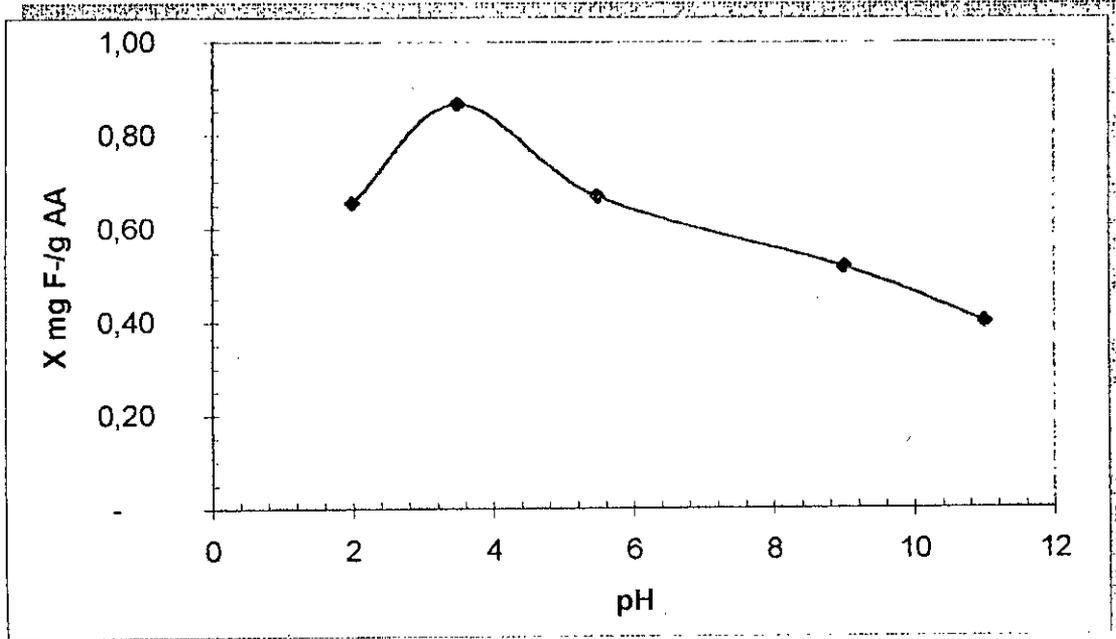


Figure N°27 : Influence du pH sur la capacité d'adsorption des ions fluorures

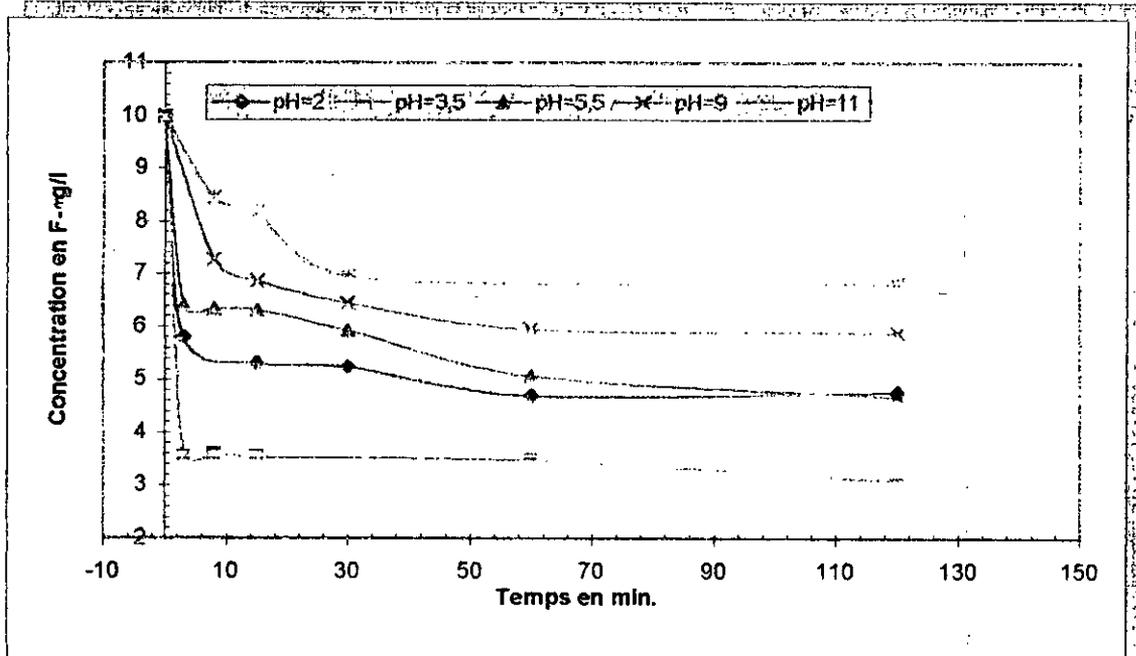


Figure N°26 : Influence du pH sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

- ❖ La troisième zone correspond à un pH du milieu très basique (pH = 11), dans ce cas la cinétique est très lente ainsi que la C.A ne dépasse pas 0.3 mg de F⁻/g de AA et la concentration finale est de 7.63mg/l.

La figure N° 28 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction du pH du milieu appliqué, il est clair selon cette figure que la C.A prend sa valeur maximale pour les pH acides et que cette valeur diminue au fur et à mesure que le pH augmente.

L'amélioration de la C.A est de 40% quand le pH du milieu passe de 9 à 2. L'effet de l'électroactivation sur l'efficacité d'élimination est bien visible et ceci en prenant compte les C.A résultantes de l'adsorption classique et les C.A résultantes de l'adsorption après l'électroactivation de l'AA à un potentiel électrique de +100mv/Ecs.

On remarque selon la figure N° 29 que l'amélioration existe dans tous les pH appliqués que ce soit cette amélioration positive ou négative. Elle prend sa valeur maximale (52%) pour un pH du milieu de 2.

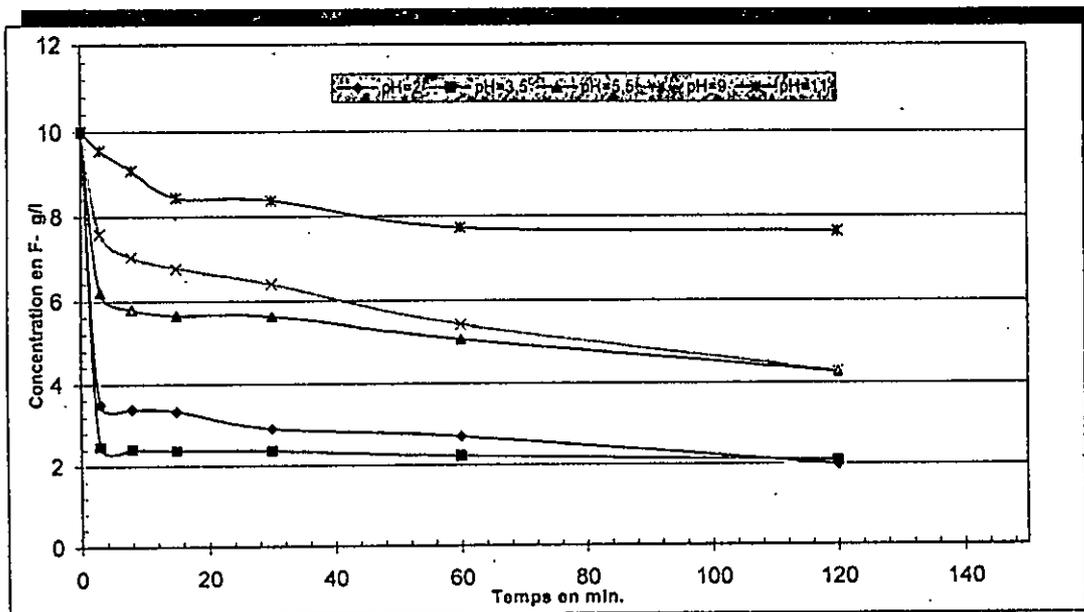


Figure N° 28 Influence du pH sur la cinétique d'adsorption des fluorures sur alumine activée

Conclusion

L'objectif de cette étude est d'améliorer le procédé de défluoruration des eaux chargées artificiellement en ions fluorures par une technique novatrice qui est l'électro-activation.

Les résultats d'essais réalisés au laboratoire, montre que l'utilisation du potentiel électrique conjointement avec l'adsorption de l'alumine activée sur ions fluorures, se prêtent bien à l'amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures.

En effet, des taux d'amélioration de l'efficacité d'adsorption de 17 à 71 % sont observés lors de l'électroactivation de l'alumine activée à +100 mV/Ecs comparativement à une adsorption classique.

Nous déduisons donc, l'aptitude certaine du potentiel électrique pour une valeur optimale de +100 mV/Ecs à améliorer efficacement l'adsorption des ions fluorures sur alumine activée.

Pour s'approcher les caractéristiques de la solution d'adsorption de celles des eaux généralement traitées, les paramètres physico-chimiques ont été étudiés. L'étude de ces paramètres ont permet de déterminer l'influence du potentiel électrique sur l'efficacité d'adsorption en présence de ces paramètres, que ce soit cet influence : positif ou négatif.

En effet, on observe :

- *Une diminution de la capacité d'adsorption de 40% dans le cas d'une solution fluorée non chargée en sel (NaCl) par rapport à la même solution chargée de 800mg/l, et ce en présence d'une électroactivation à +100 mV/Ecs.*

- Une augmentation de la CA de 70% quand le pH du milieu passe de 11 à un pH de 5.5 en présence d'un potentiel électrique de +100mv.

On note finalement, que la CA est diminuée de 23% dans le cas d'une électroactivation à -100mv/Ecs , et ce en absence de toutes les caractéristiques physico-chimiques permettant d'augmenter considérablement cette proportion.

On peut exploiter ce résultat dans le domaine de régénération de l'alumine activée en utilisant un potentiel électrique optimal de -100mv/Ecs . L'étude de la régénération de l'AA en présence d'un potentiel électrique ou l'électrorégénération est digne d'être une étude indépendante et profonde.

Bibliographie

- 1) **A. Mc Quarrie DONALD et A. ROCK PETE** "general chimistry", Freeman W. Hand company . NEW YORK, 1989.
- 2) Consultation au site internet : <http://www.cadvision.com>.
- 3) **DESJARDINS. E**, "le traitement des eaux", édition Lavoisier 1988.
- 4) **M. CHELGHOU**M, "défluoruration par électro-adsorption à laide d'une colonne d'alumine activée" PFE, ENP, 1994.
- 5) **N. MENNAD**, "defluoration des eaux potables par procédés électrochimiques", PFE, ENP, 1991.
- 6) **A.AROUA**., "Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie", séminaire O.M.S. sur la technologie appropriée a la déminéralisation de l'eau potable, Novembre 1981.
- 7) **KETTAB.K**, "traitement des eaux, " OPU, Alger 1993.
- 8) **L .ADOUR**, "amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumine activée par application du potentiel électrique", thèse de magister, ENP, 1996.
- 9) **MAMERI. N, MAZIGHI. A, BARIOU. B, MARCHAND. A**, " défluoruration des eaux du sud algérien", communication EPEAU 1992.
- 10) **TOUATI. M**, "défluoruration des eaux potables par adsorption sur alumine activée". PFE, ENP, 1993.
- 11) **S.E CHITOUR**. " Chimie des surfaces "; introduction à la catalyse, 2^{ème} édition, OPU 1981.
- 12) **S.E CHITOUR** "physico-chimiques des surfaces", volume II, édition OPU, 1992.
- 13) **Activated carban division CE CA. INC** : Back wash technical information, 1998 (cité par [16]).
- 14) **G. MARTIN et P. LAFFORT**, "odeurs et désodorisation dans l'environnement", TEC et DOC Lavoisier, 1991.

- 15) **S. BOUCHTAOUI** : cours de chimie physique, ENP. 1994.
- 16) **S. AZZI** "Electroactivation d'un charbon actif de grignons d'olive. Application au traitement des eaux phénolées". PFE, ENP, 1999.
- 17) Association française d'étude des eaux "les micro-polluants minéraux des eaux continentales" ,rapport n°5 , 1978.
- 18) **H. MONIQUE. TARDAT**, "chimie des eaux", première édition, 1984.
- 19) **YEDDOU. R**, thèse de magister, ENP, 1995.
- 20) **HAO O.J, ASCEA.M, HUANG C.P**, "adsorption characterization of fluoride onto hydrous alumina", journal of environmental of engineering, 112, 6, 1986, (cité par [8]).
- 21) **J.SIBONY**, " perspectives pour l'application de l'alumine activée en traitement d'eau potable", T.S.M, Mars1983.
- 22) **RUMEAU.M** "le traitement électrochimique des eaux et des effluents", pp55, département des eaux- énergie.
- 23) **Woodars F.E, Mc Makins et jansson R.E.W.**, « electrosorption of organics on three dimentionel carbon fibre electrodes » j. electronal. Chem.,214, (1986), p303-330.
- 24) **Frumkin A.**, Z. Physik, 35, (1926), p. 788 - 792.

Annexe 1

Caractéristiques de l'électrode spécifique au fluorure :

Une électrode spécifique aux ions fluorures est caractérisée par trois points suivants :

1. La limite de détection est de sensibilité est de 0.001mg/l
2. Un domaine de température de 0 à 50°C
3. Le temps de repose est de 1 à 2mn pour les concentrations relativement élevées (supérieures à 0.1 mg/l) mais peut atteindre 10 à 15 mn dans le domaine de concentration correspond à la limite de sensibilité de l'électrode.

Son vieillissement provoque une modification de la valeur du potentiel de l'électrode de référence E0 ce qui nécessite d'opérer des re-étalonnage réguliers de l'électrode.

Conditions opératoires pour les mesures :

1-pH :

Lors d'un 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 :

- pH > 8 : les ions OH⁻ sont susceptibles de former avec le lanthane des complexes du type LaOH²⁺ ou La(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 ionométrique.

- pH < 5 : les ions H⁺ complexent les ions fluorures sous forme de HF et HF₂⁻ 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 complexe par plusieurs éléments : Al³⁺ ; Fe³⁺ ; Cu²⁺ ; Cr³⁺ 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 tampon :

- Acide acétique glacial 57ml
 - Chlorure de sodium 58g
 - Citrate de sodium 0.3g
 - Eau distillée 500ml
- Ajuster le pH à 5.3 avec une solution de NaOH (5M).
 - Refroidir la solution à température ambiante.
 - Placer la solution dans une fiole de 1 litre et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

Annexe2 :

Mode opératoire de détermination des paramètres physico-chimique de l'alumine activée :

Humidité :

L'alumine activée de masse de 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 :

$$H = (M_0 - M_1) / M_1 \quad (\%)$$

M_0 : masse de l'AA avant séchage en g.

M_1 : masse de l'AA après séchage en g.

Densité réelle :

Les alumines activées se mouillent irrégulièrement et tendent facilement à emprisonner de l'air.

La méthode suivante peut être utilisée pour éviter cet inconvénient. On met l'alumine activée dans une étuve à 100°C , pour le déshydrater une petite quantité de cette alumine sèche est mise dans un pycnomètre taré. Elle est remplie en suite de xylène, ce dernier a la propriété de ne pas mouiller L'AA, celle est en suite.

La connaissance de la tare de la masse volumique de xylène, nous permet d'accéder au poids de LAA utilisée, et connaissons le volume de pycnomètre, nous déduisons la densité.

La densité réelle de l'échantillon est donnée par :

$$d_R = (M_0 \cdot \rho) / (P_2 - P_1) \quad (\text{g/cm}^3)$$

Tel que :

M_0 : Masse du produit à analyser (g).

ρ : La masse volumique de xylène, $\rho = 0.860 \text{ (g/cm}^3\text{)}$.

P_1 : Poids de xylène à ajouter à M_0 pour remplir le pycnomètre (g).

P_2 : Poids de xylène remplissant

Densité apparente :

La méthode consiste à mettre une quantité préalablement lavée et séchée, il est nécessaire de secouer l'ensemble pour avoir un bon tassement des gains, et éviter l'adhésion de 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 :

$$d_{app} = M/V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

porosité totale :

la porosité totale (X) est égale au rapport de volume poreux total au volume externe, soit :

$$X = V.P.T / (1/d_{app}) = 1 - d_{app}/d_R$$