

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche
Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT D'HYDRAULIQUE ET GENIE CIVIL

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Hydraulique

Spécialité : Conception et diagnostic des Systèmes d'AEP et d'Assainissement

Thème

**Réduction des teneurs de fluor des eaux
souterraines par des filtres de charbon actif**

Devant le jury composé de :

Président Yahiaoui Khemissi
Examineur Khaledi leila
Encadreur Dr. Ouakouak Abdelkader
Co-promotrice Bouchemal Fattoum

Présenté par :

Chouaib Houmdi
Abdelhak Lachraf
Abdenmour Labbi

2021-2022

Dédicace

Je dédie cet humble travail à nos pères et mères, car ce sont eux qui ont travaillé dur pour nous amener à cette étape de notre vie. Les mots ne suffisent pas pour leur exprimer ma gratitude. Nous dédions également ce travail à nos sœurs et à toute notre famille, petite et grande. Aussi, nous n'oublions pas nos amis et tous ceux qui ont contribué à ce travail, même avec un mot gentil. Nous demandons à Dieu Tout-Puissant de vous accorder le succès

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Allah tout puissant, de nous avoir donné le courage, la patience et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science. Nous remercions en premier lieu Dr. Ouakouak Abdelkader notre encadreur pour nous avoir donné l'occasion de diriger ce mémoire de fin d'étude tout le long de sa réalisation.

Nos remerciements également la Présidente du jury, pour avoir accepté de juger et d'examiner notre travail scientifique. Nous remercions aussi tous les membres de Faculté des sciences et techniques.

Nous remercions enfin toute personne de près ou de loin ayant généreusement contribué à l'élaboration de ce travail.

Liste des figures

Figure (1): Effet des aliments, des repas à base de calcium et d'os SUR Absorption de fluor.....	11
Figure (2): Répartition du fluorure dans l'ÉMAIL et la DENTINE	13
Figure (3): Femail tacheté.....	14
Figure (4): Carte représentant les pays qui souffrent de fluorose endémique.....	15
Figure (5): Carte d'isoteneurs en fluorures (mg/l) dans la nappe du Miopliocène du Sahara septentrional. (▲) point de prélèvement.....	18
Figure (6): Termes de base pour l'adsorption	21
Figure (7): Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	22
Figure (8) : Différents types des isothermes d'adsorption (Sun et Meunier, 2003).....	26
Figure (9): Charbon actif	30
Figure (10): Représentations schématisées d'un grain poreux.....	32
Figure (11): Dispositif expérimental réalisé pour la filtration sur colonne.....	36
Figure (12): Domaine UV-Visible.....	37
Figure (13): spectrophotomètre UV-visible.....	37
Figure (14) : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.....	38
Figure (15): Lampes à hydrogène ou deuterium.....	38
Figure (16): filament tungstène.....	39
Figure (17): Le monochromateur.....	39
Figure (18): La cuve de spectrophotometer.....	40
Figure (19): Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.....	41
Figure (20) : exemple de courbe d'étalonnage des fluorures.....	43
Figure (21). Courbe de rupture traduisant la relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.....	45
Figure (22). Courbe de percée : effet de la hauteur du lit sur d'adsorption du fluorure.....	47
Figure (23). Courbe de percée : effet de débit d'eau sur d'adsorption du fluorure.....	48
Figure (24). Courbe de percée : effet de la concentration initiale du fluorure sur l'adsorption en lit fixe (H= 2 cm, Q= 6 mL/min, pH≈6,5).....	49

Liste des tableaux

Tableau (1): Table complète • Table étendue.....	4
Tableau (2): Informations générales.....	4
Tableau (3): Propriétés physique et chimiques	5
Tableau (4):Effet des aliments, des repas à base de calcium et d'os SUR Absorption de fluor (mg/kg).....	6
Tableau (5): Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien D'après l'INSP....	15
Tableau (6): Valeurs minimales et maximales des teneurs en fluor dans les différentes nappes de la zone orientale du Sahara septentrional	17
Tableau (7) : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau utilisée.....	35
Tableau (8). Tableau d'étalonnage.....	43

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	A
----------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I: Généralité sur le fluor

I-1-	
Introduction.....	2
I- 1-1-Un aperçu sur le fluor.....	2
I-1-2-Recherches sur l'isolement du fluor	2
I-2-	
Definition.....	3
I-3- Propriétés du fluor.....	4
I-4-Les sources de fluor.....	5
I-4-1- Les fluors dans les eaux de surface et les sediments.....	6
I-4-1-1 -Eau de surface.....	6
I-4-1-2 Eau de mer.....	6
I-4-2- Les fluors dans les eaux souterraines et dans les sols.....	7
I-4-2-1 Eau souterraines.....	7
I-5- Hydrogéologie et origine des eaux fluorées.....	7
I-6- Apport du fluor pour l'organisme.....	7
I-6-1- Les suppléments fluorés par voie locale.....	8
• Les pâtes dentifrices et les liquides de rinçage.....	8
I-6- 2- Les suppléments fluorés par voie générale.....	8
• Les comprimés et les solutés buvables.....	8
• Le sel de cuisine.....	8
• L'eau de boisson.....	9
I-7- Métabolisme des fluorures.....	9
I-7-1- Absorption	9
I-7-2-Indicateurs biologiques.....	9
I-7-3- Excrétion.....	10
I-7-4- Facteurs modificateurs.....	11
I-8- Effets du fluor sur la santé.....	11
I-8-1- Effets chez les êtres humains.....	12
I-8-2- Effets dentaires.....	12
I-8-3- Effets musculosquelettiques.....	13
I-9- Etat du problématique sur la fluorose	13
I-9-1- La problématique de la fluorose dans le monde.....	14
I-9-2-le problème de fluorose en algérie.....	14
I-10- Présence du fluor dans les eaux du sud algérien.....	15
I-11- Les Normes du fluor dans les eaux potables.....	16
I-11-1 - Normes de l'Organisation Mondiale et Santé (O.M.S).....	18
I-11-2-Normes algérienne.....	19
I-12- Conclusion.....	19

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

II.1 Adsorption.....	21
II.1.1 Définition.....	21
II.1.2 Type d'adsorption.....	21
• a/ Adsorption physique.....	21
• b/ Adsorption chimique	22
II.1.2 Etape d'adsorption.....	22
II.1.4 Les paramètres influençant l'adsorption.....	23
II.2. Modélisation de l'adsorption	24
II.2.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption	24
II.2.2 Equilibre d'adsorption.....	26
II.2.3 Classification des isothermes d'adsorption.....	26
II.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption	27
II.2.5 Application de l'adsorption en phase liquide.....	28
II.3 Charbon actif.....	29
II.3.1 définitions de Charbon actif	29
II.3.2 Origine de Charbon	30
II.3.3 Fabrication de Charbon actif.....	30
II.3.3.1 Fabrication industrielle.....	30
II.3.3.2 Fabrication du charbon végétal.....	31
II.3.3.3 Fabrication du charbon animal.....	31
II.3.4 Propriétés du charbon actif.....	31
II.3.4.1 Propriétés du charbon actif.....	31
II.3.4.2 Propriétés texturales.....	32
II.3.4.3 Propriétés chimiques.....	32
II.3.5 Traitement des eaux par le charbon actif	32
II.3.6 Régénération du charbon actif	33
II .4.Conclusion.....	33

CHAPITRE III: Matériels et Expérimentale

III.1. Introduction.....	35
III.2. Préparation des solutions.....	35
III.2.1 Produits et Réactifs.....	35
III.2.2 L'eau distillée	35
III.2.3 Charbon actif utilisé.....	35
III.3. Protocole opératoire.....	36
III.4 Dosage du fluorure par Spectrophotométrie	37
III.4.1. Domaine UV-Visible.....	37
III.4.2. Appareillage.....	37
➤ Le spectrophotometer.....	37
➤ Source de lumière monochromatique.....	38
➤ Monochromateur (sélection de la longueur d'onde)	39
➤ Cuve.....	40
III.4.3. Principe de fonctionnement.....	40

III.4.4. Allure du spectre d'absorption UV-visible :	41
III.4.5. Applications du spectrophotomètre UV-Visible	41
✓ Analyse qualitative.....	41
✓ Analyse quantitative.....	42
✓ Autres applications.....	42
III. 5 Dose de fluorures.....	42
• Méthode.....	42
• Courbe d'étalonnage.....	42
III. 6 Conclusion.....	43

CHAPITRE IV :Résultats et Discussions

IV.1. Introduction.....	45
IV.2. Suivi du front de concentration dans le lit.....	45
IV.3 Etude de la courbe de percée.....	46
I.3.1 Effet de la hauteur du lit sur l'élimination du fluor.....	46
IV.3.2 Effet de débit de la solution du fluor	47
IV.3.3. Effet de la concentration initiale du Fluor.....	48
IV.4 Conclusion.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	B

Résumé

Cette recherche a pour objective de réduire la concentration des ions fluorures dans l'eau soutirrain , qui affecte les humains dans le monde entier. Plusieurs méthodes sont utilisées pour la défluoruration de l'eau soutirrain , dont :Les processus d'adsorption sont généralement jugés intéressants en raison de leur efficacité, de leur commodité, facilitée d'utilisation, simplicité de conception et pour des raisons économiques et environnementales. La défluoruration par adsorption a été étudiée sur charbon actif. Les paramètres tels que : la masse d'adsorbant, le pH, la concentration initiale du fluor et la température ont été étudiés. Cette étude confirme que charbon actif est un adsorbant très intéressant pour la défluoruration des eaux.

Mots clés : fluorure, défluoruration, adsorption.charbon actif

Abstract

This research aims to reduce the concentration of fluoride ions in groundwater, which affects humans worldwide. Several methods are used for defluoridation of groundwater, including: Adsorption processes are generally considered attractive due to their efficiency, convenience, ease of use, simplicity of design and for economic and environmental. Defluoridation by adsorption has been studied on activated carbon. Parameters such as: the mass of adsorbent, the pH, the initial concentration of fluorine and the temperature were studied. This study confirms that activated carbon is a very interesting adsorbent for water defluoridation.

Keywords: fluoride, defluoridation, adsorption.activated carbon

ملخص

يهدف هذا البحث إلى تقليل تركيز أيونات الفلوريد في المياه الجوفية مما يؤثر على البشر في جميع أنحاء العالم. تُستخدم عدة طرق لإزالة فلورة المياه الجوفية ، بما في ذلك: تعتبر عمليات الامتزاز بشكل عام جذابة نظرًا لكفاءتها ، وملاءمتها ، وسهولة استخدامها الاقتصادية والبيئية. تمت دراسة إزالة الفلورة عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط. ، وبساطتها في التصميم ولأغراضها تمت دراسة معاملات مثل: كتلة المادة الماصة ، ودرجة الحموضة ، والتركيز الأولي للفلور ودرجة الحرارة. تؤكد هذه الدراسة أن الكربون المنشط هو مادة ماصة مثيرة للاهتمام لإزالة فلورة الماء.

الكلمات المفتاحية: الفلورايد ، نزع الفلورة ، الامتزاز ، الكربون النشط

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La protection de l'environnement est devenue un enjeu sociétal majeur. Dans ce contexte, la recherche de moyens plus efficaces pour combattre la pollution de l'eau est un sujet incontournable.

Le fluor est un qui joue un rôle très important pour la santé, en particulier, lors de la formation des dents pour les enfants, mais néfaste s'il est en quantité suffisamment élevée, dépassant la limite admissible. L'absence de fluorure dans l'eau souterraines est un des facteurs responsable de la carie dentaire. Cependant, sa présence en excès dans l'eau souterraines provoque la fluorose dentaire et osseuse. En outre, la consommation excessive de fluorure peut aboutir à diverses maladies, telles que l'ostéoporose, l'arthrite, le cancer, des lésions cérébrales, le syndrome d'Alzheimer et les troubles de la thyroïde.

Il est opportun, si l'on ne dispose pas d'une autre source d'alimentation en eau souterrain de pratiquer alors une technique spécifique d'élimination du fluorure. Il existe plusieurs méthodes physico-chimiques classiques d'élimination des fluorures de l'eau : l'échange d'ions, le traitement par électrocoagulation électrochimique, les procédés membranaires, la nanotechnologie et l'adsorption. Parmi ces procédés, ce dernier est la technique la plus adaptée et la plus utilisée en raison de son fonctionnement simple, et de la disponibilité d'une gamme large d'adsorbants.

Depuis son introduction, la fluoration de l'eau a toujours suscité une discordance entre des militants favorables et ceux opposés, notamment au niveau de l'innocuité pour la santé et l'environnement et en éthique (médication forcée). Les avancées scientifiques et l'amélioration de l'efficacité de la diffusion de l'information au public entretiennent un débat qui persiste.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres

- **Le chapitre I:** est consacré à une étude bibliographique sur la problématique du fluor dans l'eau souterrain . Les problèmes liés au fluor, son utilisation et sa toxicité ont été, également, évoqué
- **Le chapitre II:** décrit les différentes méthodes de traitement et le matériel utilisé pour effectuer les essais de défluoruration avec le processus d'adsorption par le Charbon actif, qui permet de réduire de façon conséquente les teneurs en fluorures dans les eaux souterrain
- **Le chapitre III:** concerne la description de la procédure expérimentale et de la méthode d'analyse utilisée
- **Le chapitre IV:** est consacré aux interprétations adéquates des résultats expérimentaux obtenus.

Nous achevons avec une conclusion générale qui résume globalement notre travail.

CHAPITRE I:

Généralité sur le fluor

CHAPITRE I: Généralité sur le fluor

I-1-Introduction

La gestion de la ressource en eau est de nos jours l'un des principaux enjeux mondiaux, aussi bien au niveau des activités agricoles et industrielles que pour la consommation directe de la population. En effet, la croissance régulière de la demande, depuis plusieurs décennies, pose dorénavant, divers problèmes à la fois d'ordre qualitatif et quantitatif. Parmi eux, celui de la salinité de l'eau souterraine et parfois la présence de certains éléments tels que le fluor illustre parfaitement le besoin de gestion en tenant compte des conséquences sur la qualité de l'eau. Les concentrations excessives en fluor dans l'eau potable causent la fluorose dentaire et osseuse endémique dans la population et chez les animaux. De nombreux pays possèdent des eaux dont la concentration en fluorures dépasse largement la norme O.M.S. qui est de 1,5 mg/l. Des zones de fluorose endémique sont alors observées à travers le monde. Le nombre de personnes affecté est estimé à plus de 70 millions .[1]

I- 1-1-Un aperçu sur le fluor

Le fluorure ne se trouve pas à l'état élémentaire dans la nature, mais plutôt sous forme de sels regroupés sous le terme général de fluorure .

La particularité des fluorures réside dans la présence d'une concentration standard et optimale de cette substance. Le premier sert à protéger la population des dangers du fluor (fluorose dentaire et osseuse) (1,5 mg/l) tandis que le second assure la teneur en fluor, permettant de profiter de ses effets bénéfiques (prévention de la pourriture) (0,7m). Le fluorure est libéré dans l'environnement à partir de trois principales sources naturelles : l'altération des roches minérales riches en fluorures, l'activité volcanique et les aérosols des eaux marines .[1]

I-1-2-Recherches sur l'isolement du fluor

Gay-Lussac et Thénard sont les premiers à essayer d'isoler cet élément. Leur préparation d'acide fluorhydrique fumait fortement dans l'air, a dissout rapidement le verre et a causé de graves brûlures au contact de la peau. D'autres chercheurs ont fait des expériences qui ont eu des effets plus toxiques. Comme ils n'ont pas manipulé prudemment l'acide fluorhydrique, certains ont eu des maladies très graves ou en ont perdu la vie.

CHAPITRE I: Fluor en Général

En 1833, Aimé a soumis du fluorure d'argent (AgF) avec du chlore dans un vase de verre. Les résultats de ses expériences n'ont pas été plus satisfaisantes que celles de Davy. Les frères Knox ont fait la même expérience dans un appareil en fluorure de calcium (Ca_2F) mais il est très difficile de déshydrater le fluorure d'argent et leur expérience n'a pas marché. En 1848, Louyet reprend ces expériences analogues et remplace le fluorure d'argent par du fluorure de mercure. Toutes ces expériences n'auront pas permis d'isoler le fluor. Edmond Frémy démontrera ensuite que l'action du chlore sur le fluor ne l'isole pas. IL démontrera aussi l'existence de plusieurs fluorures.[1]

I-2-Definition

Le fluor est le treizième élément en abondance de la croûte terrestre, de symbole F, de numéro atomique $Z = 9$ et de poids atomique $A = 19$, c'est le premier élément de la famille des halogènes. Le fluor doit sa très forte réactivité à l'absence d'un électron sur une orbitale proche du noyau, lui procurant un niveau énergétique élevé et des propriétés chimiques et biologiques très remarquables. Il est, de ce fait, l'élément le plus électronégatif, très toxique et irritant qui a été isolé par le chimiste français Henri MOISSAN en 1886. Sa forme la plus stable est à l'état ionique F^- . Il est largement utilisé dans l'industrie de l'aluminium, mais aussi celles de la céramique et de verres, ainsi que dans la production de matières plastiques et isolantes [2]

C'est un élément chimique qui a une grande réactivité, de plus, on l'a toujours trouvé associé à un autre élément. Il a une forte puissance de 3,98. Il se classe 13e en termes d'abondance de croûte. L'isotope le plus stable est le ^{19}F . L'autre isotope, plus stable, est le ^{18}F , avec une demi-vie d'un peu moins de deux heures. Dans ce cas, il se transforme alors en oxygène dans 97% des cas par désintégration bêta et dans 3% des cas par capture d'électrons.

Le fluor a un point de fusion élevé de -219°C et un point d'ébullition de -188°C , et un liquide d'une densité de $150\text{ cm}^3/\text{m}^3$. Dans des conditions normales de température et de pression, le fluor existe sous forme de difluor F_2 . Les caractéristiques du fluor sont qu'il s'agit d'un gaz diatomique jaune pâle, très toxique et hautement corrosif. Le fluor provoque de très graves brûlures au contact de la peau, des muqueuses et des os.[2]

Tableau (1): Table complète • Table étendue

Tableau (2): Informations générales. [3]

Informations sur le fluor	valeur
Nom, Symbole, Numéro	Fluor, F, 9
Série chimique	halogène
Groupe, Période, Bloc	17 (VII), 2, p
Masse volumique	1,696 g·l-1 (0 °C, 1 atm), 1,50 g·cm-3 (liquide, -188,12 °C)
Couleur	jaune verdâtre clair
N° CAS	14762-94-8

I-3- Propriétés du fluor

Le fluor a plusieurs propriétés et est le premier élément de la colonne halogène. C'est un gaz inflammable en plus d'être verdâtre et d'avoir une odeur piquante et irritante. C'est un élément chimiquement actif, rarement monoatomique.

CHAPITRE I: Fluor en Général

L'atome de fluor possède neuf électrons qui sont attirés autour du noyau, et sa configuration électronique peut s'écrire $1s^2 2s^2 2p^5$ ou $[\text{He}](2s)2(2p) 6$. Sa structure électronique s'écrit (K) 2 (L) 7. Pour que le fluor obéisse à la règle de l'octet, il acquiert un dixième d'électron en formant l'ion fluorure F^- pour avoir 8 électrons sur sa coque externe. L'ion fluorure possède des propriétés basiques faibles, il est capable de fixer un proton pour donner l'acide fluorhydrique de $\text{pK}_a 3,17$ à force ionique nulle. En milieu concentré et acide, il s'associe à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable HF_2^- . [3]

Tableau (3) : Les Propriétés physiques et chimiques [3]

Propriétés	Valeur
Masse atomique	$18,9984032 \pm 0,0000005 \text{ u}$
Rayon de covalence	$0,57 \pm 0,03 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
Structure cristalline	cubique
Point de fusion	$-219,67 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 atm)
Énergie de fusion	$0,2552 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température critique	$129,02 \text{ }^\circ\text{C}$
Volume molaire	$11,20 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

I-4-Les sources de fluor

Les fluorures, à de nombreuses concentrations, peuvent être trouvés naturellement dans les eaux souterraines et les eaux de surface en dissolvant les dépôts minéraux contenant du fluor (tels que la cryolite, la fluorite et la fluorapatite). Les fluorures sont également utilisés dans la fabrication de nombreux produits chimiques (tels que les engrais phosphatés et l'acide phosphorique) et dans la fusion de l'aluminium. Ainsi, les rejets industriels peuvent aussi contribuer à l'enrichissement en fluorures des milieux aquatiques [4]

Certains fluorures sont ajoutés à l'approvisionnement en eau potable pour prévenir la carie dentaire. Selon les données du ministère de la Santé et des Services sociaux (MSSS) en 2004, environ 7 % de la population est approvisionnée en eau additionnée de fluorures. Si l'on ajoute les municipalités qui disposent des équipements nécessaires mais qui sont temporairement fermées, ce pourcentage s'élève à environ 13 %.

I-4-1- Les fluors dans les eaux de surface et les eaux de mer

I-4-1-1 -Eau de surface

Les niveaux de fluorure inorganique dans les eaux douces de surface sont généralement régulés par le système de carbonate de calcium, de phosphate et de fluorure. Les concentrations normales de fluorure dans ces eaux peuvent dépasser 50 mg/L, mais sont généralement inférieures à 1 mg/L, plus précisément entre 0,1 et 0,2 mg/L. La principale forme de fluorure dissous dans l'eau douce est la forme ionique, F⁻. L'ion fluorure est le plus petit des halogènes et donc le plus électronégatif. Il forme des liaisons hydrogène très fortes avec l'eau (cinq molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse [4]

Les formes solides de fluorures les plus susceptibles d'être présentes dans les eaux naturelles sont le fluorure ou fluorite de calcium (CaF₂) et le fluorure de magnésium (MgF₂). Lorsque du phosphore est présent dans le milieu, on peut également trouver de la fluorapatite (Ca⁵(PO⁴)₃F), mais souvent dans des proportions très faibles [4]

I-4-1-2 Eau de mer

Dans l'eau de mer, malgré les apports constants de fluorures par les eaux continentales, les volcans sous-marins, etc., la concentration des fluorures reste constante soit environ 1,3 mg. L⁻¹

De fait sa concentration peut varier selon la salinité, mais le rapport fluorure/chlorure (F/Cl) reste constant.

Selon Les apports de fluorures sont équilibrés par différents processus, résumés comme suit :

- * l'incorporation au carbonate de calcium et au phosphate des tissus durs d'organismes marins
- * la sédimentation des matières non dissoutes
- * la formation de fluorapatite dans les sédiments
- * la libération dans l'atmosphère sous forme d'aérosols

Dans la mer, la spéciation des fluorures est différente de celle des eaux douces en raison de la prédominance du magnésium dans l'eau de mer : environ 50 % sont sous forme libre F⁻, 47 % sont complexés sous forme de MgF⁺, 2 % sous forme de CaF⁺ et 1 % sous forme de NaF₀. [4]

I-4-2- Les fluors dans les eaux souterraines et dans les sols

I-4-2-1 Eaux souterraines

Le contrôle potentiel exercé par la solubilité de la fluorite sur les fluorures est particulièrement associé aux eaux souterraines.

Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluorures est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. On peut donc s'attendre à de fortes concentrations en fluorure dans les eaux souterraines des aquifères particulièrement pauvre en calcium et dans les endroits où les minéraux de fluorures (minéraux fluoro-substitués) sont répandus. La concentration en fluorures augmentera aussi dans les eaux souterraines où s'opèrent des échanges de Ca par du Na. [4]

I-4-2-2 Les sols

Dans les sols, 90 % des fluorures sont insolubles ou étroitement liés à la phase particulaire (Larsen & Widdowson, 1971). Plus Plusieurs facteurs chimiques, tels que le pH, la force ionique, les constituants minéraux de l'argile, la matière organique, et les oxydes et hydroxydes d'aluminium, peuvent contrôler la solubilité des fluorures dans les sols.

En raison de la forte affinité de l'aluminium pour les fluorures, ces derniers s'adsorbent de préférence sur les oxyhydroxydes d'aluminium, en particulier sur les phases amorphes d'aluminium et sur les complexes hydroxo-aluminium solides hautement réactifs. [5]

Aux pH acides, les fluorures s'adsorbent aussi sur la goethite (FeOOH) et sur d'autres minéraux

I-5- Hydrogéologie et origine des eaux fluorées

Le fluor, d'origine naturelle, provient de la dissolution de certaines roches dans l'eau. Le fluor qui appartient à la famille des halogènes, est l'élément le plus électronégatif et par suite l'oxydant le plus puissant de la chimie. Du fait de sa grande réactivité, il ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature mais se trouve largement distribué. Communément présent dans la fluorine (ou spathfluor) CaF_2 , la cryolithe (ou alumino-fluorure de sodium) Na_3AlF_6 et la fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Les ions fluorures peuvent arriver dans le sol, dans l'air et dans l'eau par l'intermédiaire de sources naturelles et de sources anthropiques, on les trouve dans de nombreux sites: [5]

→ Certains gisements minéraux, au voisinage des roches volcaniques et dans les poussières environnantes ;

CHAPITRE I: Fluor en Général

→ Sous forme de particules détachées des sols et entraînées dans l'atmosphère par les vents ambiants. Ces particules contenant du fluor seront véhiculées dans les eaux naturelles ;

→ Dans l'eau de mer ;

→ Dans les sources d'eau qui traversent les roches à forte teneur en fluor. La concentration en fluorure augmente de la superficie à la profondeur. Elle augmente aussi au voisinage des exploitations minières et dans les zones à forte pollution industrielle ;

→ Dans les aliments d'origine végétale comme les fruits, le thé ou animale comme les produits de la mer. La présence naturelle du fluor dans les eaux souterraines dépend essentiellement :

→ De la nature des roches de l'aquifère ;

→ Du temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés ;

→ Du contrôle chimique des eaux .[5]

I-6- Apport du fluor pour l'organisme

Nous avons de nombreuses techniques de livraison locale ou systémique possibles, chacune avec ses propres avantages et inconvénients et certaines d'entre elles sont mentionnées .[6]

I-6-1- Les suppléments fluorés par voie locale

***Les pâtes dentifrices et les liquides de rinçage**

C'est un moyen simple et économique qui peut être utilisé par une large population. Une part importante de la population utilise couramment des dentifrices fluorés ayant une teneur en fluorures généralement égale à 1,0 mg/kg .[6]

I-6- 2- Les suppléments fluorés par voie générale

*** Les comprimés et les solutés buvables**

Cette méthode est largement utilisée chez les nourrissons et les jeunes enfants car elle permet d'adapter la dose à l'âge et au poids. C'est une méthode sûre et efficace. Mais elle est lourde car elle nécessite une administration quotidienne .[6]

* Le sel de cuisine

Le sel fluoré contient 250 mg/kg de fluorures sous forme de fluorures de potassium, la quantité de sel ingérée par jour et par personne se situe entre 1 et 3 grammes, ce qui représente un apport fluoré de 0,5 mg/j

* L'eau de boisson

Les eaux contiennent des quantités très variables des fluorures. Dans le sud Algérien, Les teneurs en fluorures rencontrés dans les principaux aquifères dépassent fréquemment les normes de l'O.M. S et peuvent atteindre en majorité 3 mg/L.[6]

I-7- Métabolisme des fluorures

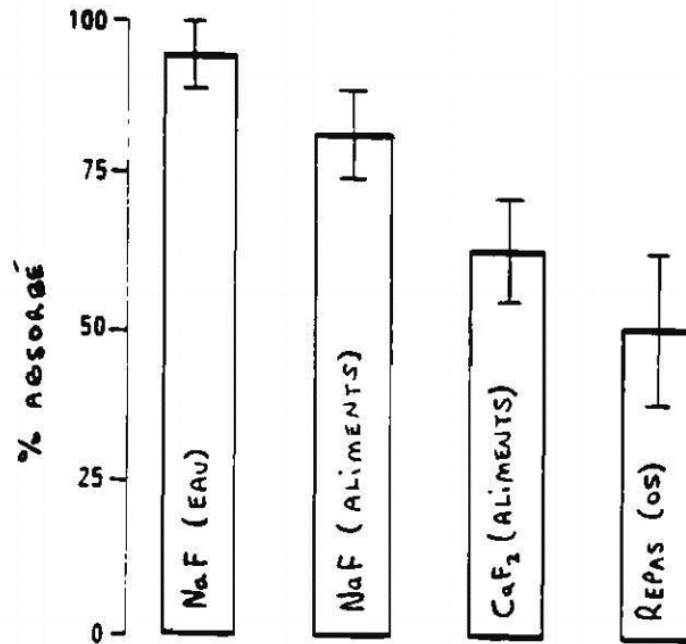
I-7-1- Absorption

L'absorption du fluor est passive au niveau de l'estomac, c'est-à-dire il ne semble pas y avoir d'intervention de mécanisme de transport actif. L'absorption est rapide dans l'estomac, différemment des autres halogènes et substances, ce qui n'est pas consommé dans l'estomac le sera au niveau de l'intestin. . [7]

Le fluor soluble dans l'eau (ex : NaF) est absorbé complètement, tandis que le fluor ingéré avec des aliments l'est de 50 à 80% . [7]

Le fluor avec le lait est le moins bien consommé (60-70%) car la présence de cations bivalents et trivalents provoque la formation de complexes insolubles et précipités. [7]

Tableau (4) : Effet des aliments, des repas à base de calcium et d'os SUR Absorption de fluor .[7]



I-7-2-Indicateurs biologiques

Il existe de nombreux indicateurs biologiques d'absorption (sang, salive, lait, plaque, dents et os) et pour l'excrétion (urine, matières fécales et sueur). Chez l'homme, cela Il se compose principalement de sang, d'urine et de matières fécales; Dans les organismes animaux, les tissus durs tels que des dents ou des os. [7]

De 95 à 99% du fluor dans le corps humain est lié aux tissus durs (os et dents) en raison de la forte affinité du fluor envers l'hydroxyapatite qui est ensuite convertie en fluoroapatite. Le fluorure s'accumule tout au long de la vie dans les os et la concentration osseuse est un indicateur fiable de l'exposition au fluorure. Les os peuvent contenir jusqu'à 5000-6000 ppm de fluorure et sont sans danger Physiologie La teneur en fluorure est beaucoup plus faible dans la dentine et l'émail que dans l'os. La dentine montre quatre fois plus de fluor que l'émail, mais des études en coupe ont montré des différences de profondeur. L'émail poreux absorbe plus de fluor (comme les débuts de carie). La concentration de fluorure est plus importante sur la face externe de l'émail et sur la face interne de la dentine. Voir Figure 1. [7]

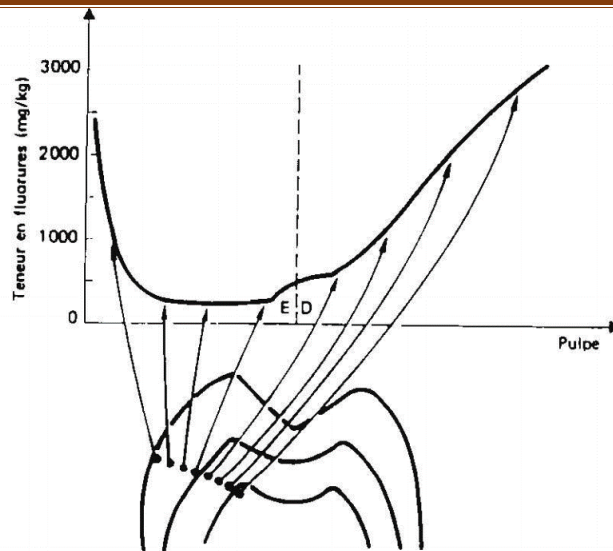


Figure (1): Répartition du fluorure dans l'ÉMAIL et la DENTINE. [7]

I-7-3- Excrétion

Les modes d'excrétion du fluorure sont les reins (90-95%), les matières fécales (5-10%) et la sueur (très peu). L'excrétion est rapide, on la retrouve dans les urines 3 heures après l'ingestion (33%), et après 24 heures 50 à 60% de celle-ci est excrétée. Les régimes riches en calcium et en phosphore augmentent l'excrétion fécale de fluorure). . [7]

C'est par diffusion passive au niveau du tube. La diurèse et le pH sont les principaux régulateurs de la clairance rénale. Une diurèse élevée et une urine alcaline augmentent l'excrétion de fluorure, tandis qu'une diurèse faible et une urine acide diminuent le débit. Par conséquent, la régulation du fluor sur une courte période est due aux reins, tandis que sur une longue période, le système osseux se fait par l'homéostasie du fluor.[7]

I-7-4- Facteurs modificateurs

énumère huit facteurs qui sont très susceptibles d'influencer la biodisponibilité ou la consommation de fluorure, et donc également ses effets :

1. Troubles acido-basiques chroniques. Les raisons sont : la composition de l'alimentation (principal déterminant de l'état acido-basique), les médicaments, certains troubles métaboliques et respiratoires, le niveau d'activité physique et l'altitude. Les perturbations du pH modifient les concentrations plasmatiques de fluorure.

2. Troubles acido-basiques aigus. Par acidose respiratoire (arrêt volontaire de la respiration, plongée, réduction involontaire de la ventilation alvéolaire ex : asthme) ces troubles entraînent des modifications de l'équilibre des fluides intracellulaires et extracellulaires
3. Hématocrite ; un plus. Lorsque l'hématocrite augmente, la concentration plasmatique
4. Équilibre Agit pour augmenter la concentration plasmatique des ions lors de l'ingestion.
5. Pratique du sport. L'exercice réduit le taux et le degré d'absorption intestinale en raison de l'activité accrue du système nerveux sympathique et d'une augmentation du volume de diffusion du fluorure due à l'hypertrophie de la couche capillaire musculaire. De plus, au niveau rénal, la vasoconstriction et l'acidification du liquide tubulaire dues à une production accrue de l'acide par les muscles nécessitent une réabsorption rénale du fluor. Ensuite, une diminution de l'excrétion rénale entraîne une augmentation de la concentration plasmatique
6. Rythme circadien. Ce sont les variations quotidiennes liées aux schémas d'exposition au fluor. Lorsque l'apport dépasse le débit, les concentrations plasmatiques augmentent.
7. Stade de développement squelettique. A ce stade, l'excrétion urinaire de fluor augmente avec l'âge.
8. Le lieu de la prise de sang. Il existe une différence notable entre les concentrations artérielles et veineuses, qui sont plus élevées dans les veines en raison de l'extraction du fluor au niveau osseux. [7]

I-8- Effets du fluor sur la santé

I-8-1- Effets chez les êtres humains

Les effets des ions fluorures sont connus depuis de nombreuses années. Sur le plan physiologique le fluor est un oligo-élément nécessaire et bénéfique pour l'organisme. Certains pays ont connu pendant plusieurs années la supplémentation systématique en fluor chez les enfants, voire même les femmes enceintes (C.F. Esmi,2014). La consommation prolongée d'une eau riche en fluorure engendre de nombreuses complications allant de la fluorose dentaire à la fluorose osseuse aiguë. Bien qu'une certaine concentration du fluor (0.5-0.7 ppm) confère une bonne protection contre la carie dentaire. Un excès des ions fluorures est considéré comme un problème de santé publique, tel que rapporté au Sénégal. Les anomalies dentaires s'observent pour des concentrations hydriques supérieures à 2 mg/L, alors que les lésions osseuses sont notées à partir d'un taux variant entre 4 et 8 mg/L. Seul un traitement de défluoruration des eaux est capable de prévenir ces maladies, si tout le monde reconnaît

CHAPITRE I: Fluor en Général

la nécessité de traiter les eaux trop fluorées pour améliorer la santé publique. La réalisation du traitement choisi dépend des conditions économiques locales, des quantités d'eau à distribuer et de la pression exercée sur la population [8]

I-8-2- Effets dentaires

La fluorose dentaire est une hypominéralisation permanente de l'émail des dents causée par une perturbation du développement de la dent attribuable au fluorure).

On la reconnaît depuis le début du siècle chez des personnes exposées au fluorure naturel dans l'eau potable. La fluorose dentaire survient seulement lorsque l'exposition aux fluorures se produit dépend de la formation des dents et devient évidente au moment de l'éruption de la dent. Dans ses formes les plus bénignes, elle touche seulement la couche extérieure de l'émail et provoque l'apparition de lignes blanches diffuses sur la surface de la dent. À mesure que la gravité de la fluorose augmente, les couches plus profondes sont atteintes et la porosité s'accroît, ce qui donne une apparence d'un blanc crayeux). [8]

La mastication et autres forces finissent par provoquer l'érosion de l'émail de surface, entraînant l'apparition de puits qui peuvent devenir tachés par divers constituants alimentaires. Comme l'image ci-dessous montre une personne affectée par la proportion de fluorure dans l'eau. . [8]



Figure (2) : L'émail tacheté. [8]

I-8-3- Effets musculosquelettiques

La plupart des études disponibles au sujet des effets non-néoplasiques potentiels sur la santé humaine attribuables à l'ingestion prolongée de fluorure ont porté avant tout sur les effets néfastes sur le squelette, et principalement sur la fluorose squelettique et les fractures. Les données proviennent principalement de rapports de cas portant sur des personnes exposées à de l'eau potable contenant des

CHAPITRE I: Fluor en Général

concentrations élevées naturelles de fluorure, d'études cliniques portant sur des patients atteints d'ostéoporose traités au fluorure de sodium et d'études épidémiologiques portant sur des populations exposées à diverses concentrations de fluorure dans l'eau potable. L'image montre également certaines zones du corps humain qui sont les plus touchées par le fluorure.

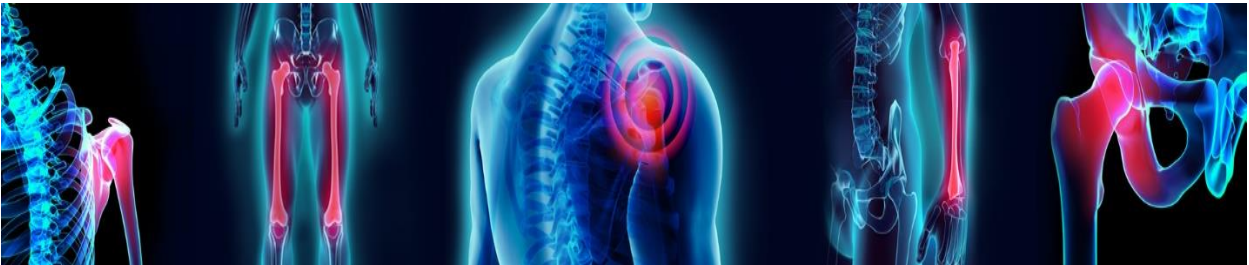


Figure (3) : Quelques zones sensibles. [9]

L'exposition prolongée à une concentration en ion fluorure supérieure à dix fois la norme admise représente un danger important gravement handicapant, une anémie sévère et la limitation des capacités motrices.[9]

I-9- Etat du problématique sur la fluorose

I-9-1- La problématique la fluorose dans le monde

Il y a 27 pays dans le monde qui ont un cas de fluorure excessif dans leur eau potable. Cela touche des dizaines de millions de personnes. Par exemple (6% de la population) au Mexique. La concentration de fluorure dans l'eau dépend des caractéristiques géologiques locales. Boire de l'eau riche en fluorure est le risque le plus courant de fluorose. La photo montre les pays touchés par le fluorure. .[10]

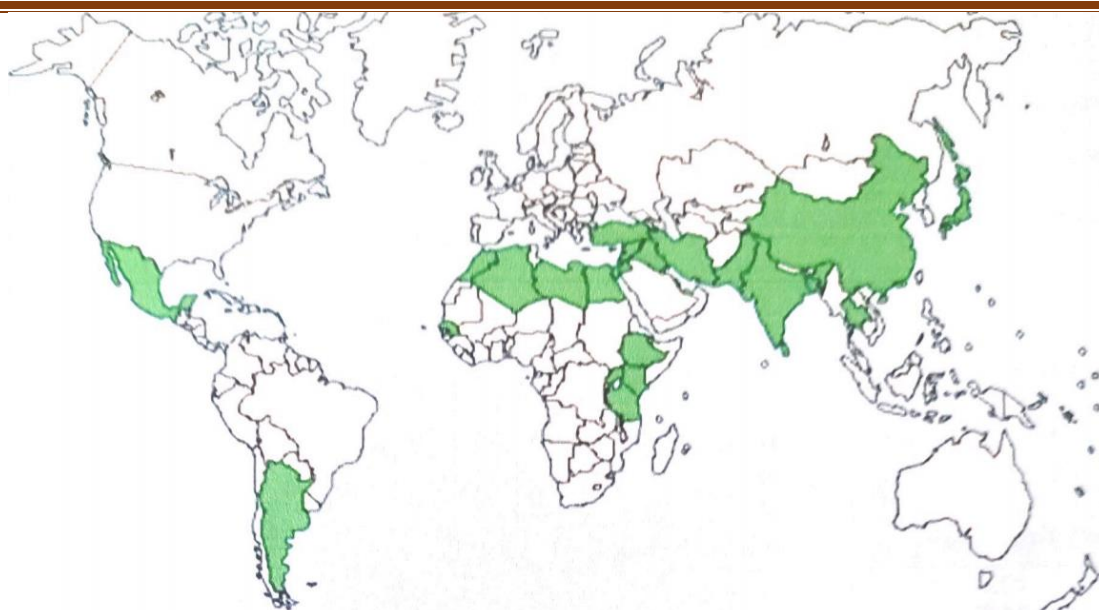


Figure (4): Carte representant les pays qui souffrent de fluorose endemique [10]

I-9-2-le problème de fluorose en algérie

Une étude de l'Institut national de santé publique algérien (I.N.S.P) en 1980 identifie l'importance du fluor dans le nord du Sahara en distinguant les régions orientales et occidentales (tableau 5)

Tableau (5): Pourcentage d'habitants atteints de fluorose dentaire au sud algérien D'après l'INSP

Localité	Pourcentage (%)
Ouargla	44
Touggourt (ville)	18
M'riar	45
Djemaa	36
El-Oued (ville)	20
Ghardaïa	1,3
Laghouat	3,2
El-Goléa	2,5

CHAPITRE I: Fluor en Général

En 1986, une étude épidémiologique a été menée sur de nombreux jeunes enfants âgés de 7, 9 et 12 ans, garçons et filles, dans les localités de Ghamra (El-Oued) et de la ville d'El-Oued. Cette étude a été dirigée vers les caractéristiques cliniques dans les zones endémiques de fluorose. Les résultats ont montré que malgré l'excès de fluorure, l'immunité contre la carie dentaire est faible, bien que l'on sache que le fluorure a un effet contre les bactéries buccales. Selon cette étude, sur les 246 cas examinés, quarante enfants sont apparus dans la vallée et vingt et un enfants présentaient des signes radiologiques. Les enfants de sept ans sont les plus susceptibles d'avoir un taux de récurrence de 50 %..[10]

I-10- Présence du fluor dans les eaux du sud algérien

Le pourcentage le plus élevé de fluor en Algérie se trouve dans les régions désertiques du nord. Certaines études sur les eaux souterraines du bassin oriental du désert du Nord révèlent qu'elles contiennent des niveaux élevés de fluorure dépassent généralement 1 mg/L. Les résultats des analyses présentés dans le tableau 6 indiquent que la plus faible teneur en fluor est présente dans l'aquifère albienne.[10]

Tableau (6): Valeurs minimales et maximales des teneurs en fluor dans les différentes nappes de la zone orientale du Sahara septentrional.[10]

Région	Nature de la nappe	Fluor (mg/l)	
		Valeur minimale	Valeur maximale
Ouargla	Phréatique	0,14	3,05
	Miopliocène	1,22	2,26
	Sénonien	1,22	2,20
	Albien	0,56	0,65
El Oued	Phréatique	2,56	5,21
	Albien	0,36	0,80
Touggourt	Miopliocène	2,04	3,01
	Albien	0,50	0,70
Biskra	Phréatique	1,07	2,94
	Miopliocène	1,33	1,49
	Eocène	2,01	2,63
	Albien	0,65	-

Pour illustrer les dangers du fluor, a généré des cartes de fluor à l'équilibre des aquifères ne montrant aucune discontinuité dans la zone d'étude dans l'aquifère du Miopliocène (Fig. 4). Cette carte montre des teneurs élevées en fluor entre 1 et 3 mg/L.

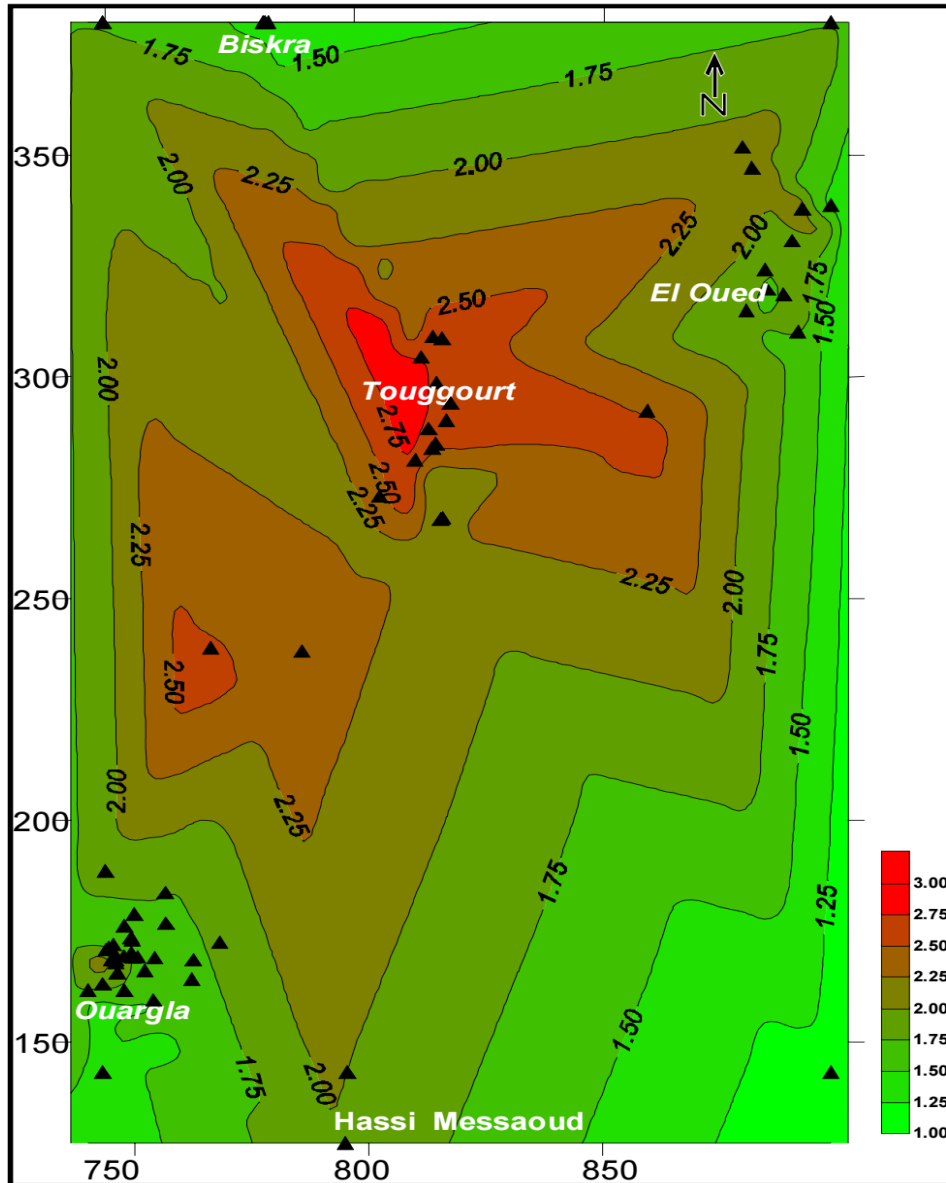


Figure (5): Carte d'isoteneurs en fluorures (mg/l) dans la nappe du Miopliocène du Sahara septentrional. (▲) point de prélèvement. [11]

I-11- Les Normes du fluor dans les eaux potables

I-11-1 - Normes de l'Organisation Mondiale et Santé (O.M.S)

Toutes les normes (européennes, canadiennes, américaines ou internationales) s'accordent à assigner une concentration proche de 1 mg/L de fluor comme niveau optimal dans l'eau potable pour le corps

CHAPITRE I: Fluor en Général

humain (dents, os). Selon la troisième édition de l'Organisation mondiale de la santé (2004), Qualité de l'eau potable, le niveau limite indicatif pour l'ion fluorure est de 1,5 mg/L. [10]

I-11-2-Normes algérienne

En Algérie, la concentration maximale de fluorure dans l'eau potable est de 2 mg/l à 20°C et le niveau indicatif est de 0,3 mg/l et c'est la limite maximale autorisée (Algerian Standard, 1992). [10]

I-12- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons discuté de nombreuses propriétés du fluor et de ses effets sur la population. Le fluor peut avoir un effet bénéfique dans la prévention du risque de carie dentaire lorsqu'un faible pourcentage est consommé. Cependant, à doses excessives, il peut provoquer des effets toxiques aigus ou chroniques. Il apparaît que la fluorose (atteinte du système dentaire et osseux) et d'origine hydrique touche une grande partie de la population du sud algérien, et plus précisément de la région orientale du nord du Sahara. La fluorose peut être causée par une consommation excessive de certains aliments qui contiennent des niveaux élevés de fluor, comme les dattes, le thé et surtout l'eau potable.

Chapitre II:
Adsorption par le Charbon
actif

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

II-1- Adsorption

II-1-1 Définition

C'est un phénomène physico-chimique qui a été découvert pour la première fois dans les liquides en 1785 par le scientifique [11].

Ce phénomène dépend du rassemblement de molécules, d'atomes ou d'ions d'une substance spécifique (liquide ou gazeuse) appelée adsorbat à la surface d'une substance solide poreuse appelée adsorbant et il se produit à la suite des forces de liaison qui se produisent entre la surface du solide et la surface de l'adsorbate (Figure 7).

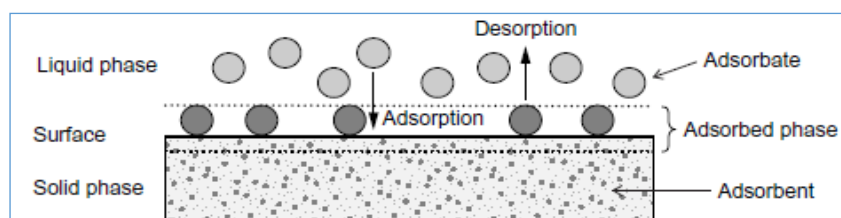


Figure (6): Termes de base pour l'adsorption .[12]'

Il est soit monocouche, où dans ce cas l'adsorption peut se limiter à la formation d'une couche moléculaire sur la surface du solide, mais dans le cas de la formation de plusieurs couches moléculaires sur l'adsorbant, le processus est appelé adsorption multicouche [12].

II-1-2 Type d'adsorption

Il est utile de distinguer deux grandes catégories d'adsorption (adsorption physique et sorption chimique) selon la nature des forces attractives de surface.

a/ Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des substances (adsorbat) sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électro-statiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique [13].

Ce type se caractérise par sa grande efficacité dans des conditions normales et à basses températures et appartient à l'adsorption multicouche [14]

b/ Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide.[15] La formation de liaisons de forte énergie (25-400 kcal/mole) se déroule entre des composés ionisables et des groupements fonctionnels présents en bordure de microcristaux de graphite.[16]

L'adsorption chimique se caractérise par sa spécificité, qui se produit dans certaines conditions sur une surface et ne se produit pas sur une autre surface dans les mêmes conditions. Il appartient à l'adsorption monocouche et se produit sur des surfaces actives électroniquement insaturées à des températures élevées [14].

II-1-2 Etape d'adsorption

L'adsorption d'une substance sur un solide poreux à lieu selon quatre différentes étapes (figure 8). Il s'agit de transfert de la substance lors de son adsorption sur le solide microporeux. Au cours de ce processus, l'adsorbat adsorbée va passer par les étapes suivantes:

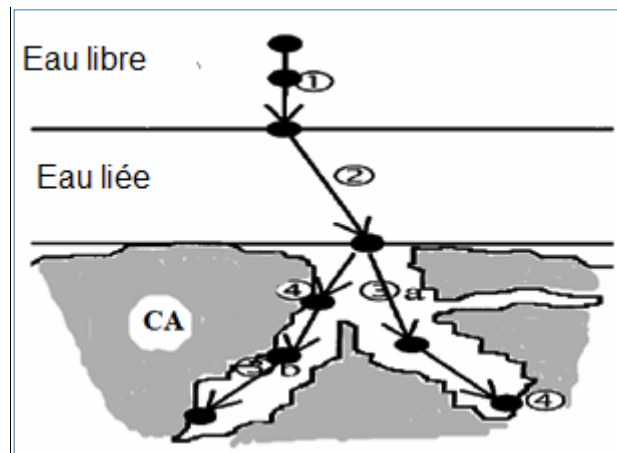


Figure (7): Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

- Étape 1(très rapide) : transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne.
- Étape 2 (rapide) : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.

On détermine lors de cette étape, un coefficient de transfert k_f qui dépend de l'agitation du milieu. Sa valeur est de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Celle-ci augmente si la granulométrie diminue. Par

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

contre, elle chute si la masse moléculaire des solutés progresse car la diffusibilité moléculaire est restreinte. Cette étape limite la vitesse d'adsorption.

- Étape 3 (lente) : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.

Cette étape fait intervenir un coefficient de diffusion dont les valeurs extrêmes sont $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les composés simples comme le phénol et $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les macromolécules du type acide humique.

- Étape 4 (très rapide) : l'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant (dans les micropores).

II-1-4 Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption des différents solides dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

Surface spécifique : L'efficacité d'un adsorbant est liée au rapport surface/masse exprimé en (m^2/g). Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. L'aire spécifique d'un solide est généralement déterminée par la méthode BET. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse S_m , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme.

Les argiles, comme la bentonite ont une surface spécifique variant de (40 à 800 m^2/g). Par contre les charbons actifs peuvent développer des surfaces spécifiques très importantes (400 à 2000 m^2/g), les zéolites (500 à 800 m^2/g), les alumines activés (200 à 400 m^2/g) et les gels de silice (600 à 800 m^2/g)

Porosité de l'adsorbant: La porosité d'un solide est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm

La sélectivité géométrique des substances à adsorber dépend de la porosité du matériau adsorbant. En effet, la plus ou moins grande diffusion dans les pores sera influencée par le diamètre des pores.

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

Polarité : Une substance polaire présente plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. La surface du charbon actif est essentiellement non polaire et adsorbent de préférence les composés non polaires ou faiblement polaires.[15]

Facteurs liés à l'adsorbat : la capacité d'adsorption dépend :

- ⇒ La structure de la molécule qui influence sa capacité d'adsorption.
- ⇒ L'augmentation de la masse moléculaire qui accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores.
- ⇒ La solubilité étant inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- ⇒ La quantité d'adsorbat augmente avec l'augmentation de la concentration, en raison de l'augmentation de la vitesse de diffusion et du transfert de masse sur la surface de l'adsorbant.

Autres facteurs

- ⇒ *Température* : l'adsorption est souvent considérée comme une réaction exothermique, elle préfère donc les basses températures, où dans le cas de l'adsorption physique, la capacité d'adsorption augmente avec une diminution de la température, mais dans le cas de l'adsorption chimique, elle préfère les températures élevées
- ⇒ *pH* : le pH d'une solution peut affecter la stabilité structurale de la molécule ainsi que la charge de surface de l'adsorbent
- ⇒ *Temps de contact* : La quantité de substance adsorbate est affectée par le temps nécessaire au processus d'adsorption pour augmenter avec le temps jusqu'à atteindre le stade d'équilibre, ce point est appelé temps d'équilibre..[17]

II-2-Modélisation de l'adsorption

II-2-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit l'évolution de la quantité d'adsorbants fixés sur la surface de l'adsorbent en fonction du temps. Elle permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption en fonction de l'adsorbant utilisé à des conditions opératoires déterminées et les réactions à proximité ou sur la surface de l'adsorbant. En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.[18]

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

❖ Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle suppose que le taux d'adsorption au temps (t) est proportionnel à la différence entre la quantité d'adsorbate à l'équilibre et la quantité d'adsorbate au temps (t) c'est-à-dire $q_e - q_t$.

Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où : k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation 11 pour les conditions aux limites : ($q_t = 0$ à $t = 0$, et $q_t = q$ à $t = t$), nous donne l'équation (12) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être

obtenus en traçant la droite :

$\log(q_e - q_t) = f(t)$, avec $(-\frac{k_1}{2,303})$ est la pente de cette droite.[17]

❖ Modèle de pseudo-seconde ordre

Dans ce cas, la cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (Ho et Mc Kay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Où : k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

En intégrant l'équation (13) entre les instants initiaux (à $t = 0$, $q_t = 0$) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite :

$t / q_t = f(t)$, où $1/q_e$ est la pente de cette droite.[19]

II-2-2 Equilibre d'adsorption

La quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbé – adsorbant est généralement caractérisée par une isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Elle est donnée par l'équation suivante.[20]

$$q_e = (v/m) \cdot (C_0 - C_e) + q_0$$

Où :

v : volume de solution,

m : masse de solide adsorbant,

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse,

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

Les données expérimentales sont corrélées par ces modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique.[5]

II-2-3 Classification des isothermes d'adsorption

Selon Brunauer et al. (1943), la plupart des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types (figure 9) [21]

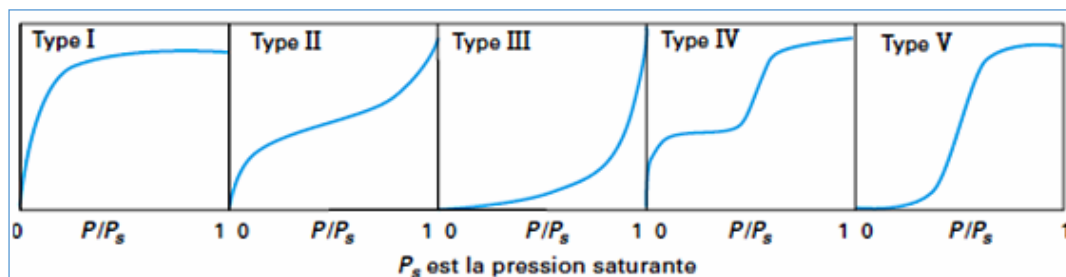


Figure (8) : Différents types des isothermes d'adsorption .[15]

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

Les isothermes de type I, sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III, indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorptions de la seconde couche ne commencent à ce remplir que quand la première couche est à peu près complète.

L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible.

II-2-4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer.[17]

a) Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$q = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e)$$

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

b : la constante d'équilibre d'adsorption (parfois nommé k_L).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

Le développement de l'équation précédente a conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées:

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

$$m/x = 1/q_m + ((1/q_m \cdot b) \cdot (1/C_e)) \quad \text{Langmuir forme I}$$

$$C_e/q_e = (1/q_m \cdot b) + (C_e/q_m) \quad \text{Langmuir forme II}$$

L'équation de la forme I est celle d'une droite de pente $(1/q_m \cdot b)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/q_m)$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et b .

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/L, la constante b est exprimé en L/mg.[12]

b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est fréquemment utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est donnée par l'équation suivante :

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

avec : x : la quantité d'adsorbat, et m : est la quantité d'adsorbant.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f , n : constantes caractéristiques de l'adsorbant.

C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Ou : C_e : est souvent exprimé en mg/l et q_e en mg/g,

n : constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Les valeurs de n comprise entre $(0,1 < n < 0,5)$ sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée $(0,5 < n < 1)$ ou faible $(n > 1)$. [16]

II-2-5 Application de l'adsorption en phase liquide

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir:

- La rétention de très petites particules telles que les colloïdes.
- L'élimination des substances même à très faible concentration (comme les métaux lourds).
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Deux parties des applications de l'adsorption en phase aqueuse peuvent être distinctes : la première c'est le traitement des solutions contaminées et la deuxième c'est le fractionnement des mélanges liquides.

Les applications industrielles se rapportant aux traitements des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants sont :

- La décoloration la décoloration (des jus sucrés).
- Le traitement des eaux (élimination des odeurs, de la matière organique, etc.).
- La purification de divers produits pétroliers de matières grasses animales et végétales.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz. [23]

II-3- Charbon actif

II-3-1 définitions de Charbon actif

Le Charbon actif, aussi nommé charbon activé ou carbone activé, est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines substances amenées à son contact. Il possède une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température.

Un charbon actif présente en général une surface spécifique élevée qui lui confère un très bon pouvoir adsorbant. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles : forces de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène, etc.



Figure (9): Charbon actif .

II-3-2 Origine de Charbon

Le charbon vient de la matière organique végétale. Cette biomasse, fortement chargée en carbone, s'enfonce petit à petit dans le sol par l'accumulation de la boue et du sable en surface. Elle se transforme ensuite en matière combustible fossile, le charbon, sous l'effet d'une température et d'une pression croissantes.

Les charbons actifs produits à base de houille, de charbon de bois et de noix de coco qui sont les plus utilisées. Actuellement, l'utilisation des déchets agricoles comme supports d'adsorption fait l'objet de nombreux travaux de recherches relatifs à la préparation des charbons actifs

En fonction de leur stade de maturité, on trouve également :

- le lignite (50 à 60 % de carbone) et les sous-bitumeux (60 à 75 % de carbone) utilisés dans les chaufferies industrielles ;
- les bitumeux (jusqu'à 90 % de carbone) dont on se sert pour fabriquer du coke en métallurgie [24].

II-3-3- Fabrication de Charbon actif

II-3-3-1- Fabrication industrielle

La fabrication du charbon se décompose en deux étapes :

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

Une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituants. Une première porosité est créée par cette étape, en effet les éléments autres que le carbone laissent des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent ;

- ✓ Une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce, selon deux procédés distincts :
- ✓ L'activation physique, nouvelle combustion avec choc thermique (900 à 1000 °C), effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption. Ce procédé donne un charbon à pores étroits,
- ✓ L'activation chimique, en utilisant des acides (acide sulfurique, acide phosphorique, etc.) entre 400 °C et 500 °C. Ce procédé donne un charbon avec texture développée [24].

II-3-3-2 Fabrication du charbon végétal

Le charbon végétal se fabriquait à partir du bouleau, du chêne, du hêtre, du peuplier, du pin, du saule. En France, il existe une usine de fabrication de charbon actif à partir de bois de pin, à Parentis-en-Born (Landes).

Le charbon de peuplier, aussi connu sous le nom de « charbon de Belloc », se prépare à partir de pousses d'arbres de trois à quatre ans. Les pousses sont calcinées en vase clos. Le charbon est bouilli dans de l'acide chlorhydrique dilué. Il est ensuite lavé, séché et pulvérisé. Il se conserve à l'abri de l'air pour lui éviter d'absorber les gaz atmosphériques et l'humidité [25].

II-3-3-3- Fabrication du charbon animal

Le charbon d'origine animal est produit à partir d'os frais d'animaux. Les arêtes de poissons sont à exclure. La graisse est extraite par ébullition ou à l'aide d'un solvant. Les os sont broyés puis carbonisés. Pendant la carbonisation il s'en dégage une huile et un gaz. Le gaz est lavé pour en retirer l'ammoniac. L'opération dure en moyenne huit heures [26].

II-3-4- Propriétés du charbon actif

II-3-4-1 Propriétés du charbon actif

La capacité d'adsorption des charbons actifs est déterminée par leur structure physique ou poreuse, mais elle est fortement influencée par la structure chimique.

II-3-4-2 Propriétés texturales

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par l'aire spécifique et la porosité. Ces paramètres jouent un rôle important au niveau de la capacité d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories, macropores, mésopores (ou pores de transition) et micropores (figure 11). Chacun de ces groupes de pores joue un rôle spécifique dans le processus d'adsorption.

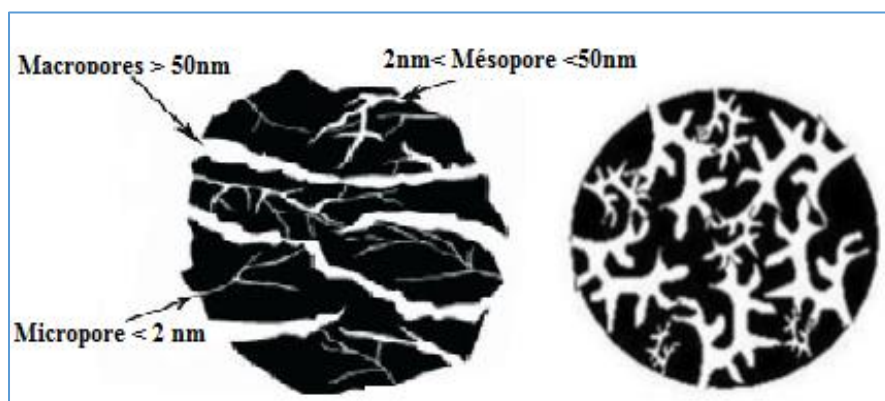


Figure (10): Représentations schématisées d'un grain poreux.

II-3-4-3 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles .

Ces fonctions oxydées peuvent être acides, basiques, ou neutres.

Les groupes acides rendent la surface de charbon hydrophile et polaire. Ils peuvent être des groupes carboxyliques, lactone ou phénoliques.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph').[20]

II-3-5 -Traitement des eaux par le charbon actif

Le processus d'adsorption consiste en l'élimination de substances solubles à la surface d'un solide. La surface spécifique du solide est un paramètre essentiel, car le composé soluble à éliminer doit être concentré à sa surface. Le besoin d'amélioration de la qualité de l'eau fait que ce traitement est en

Chapitre II: adsorption par le Charbon actif

plein essor. Il est considéré comme un traitement d'affinage, et à ce titre, est appliqué à l'issue des filières de traitement les plus courantes, notamment après un traitement biologique ou physicochimique [27].

II-3-6-Régénération du charbon actif

La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs de le régénérer après usage. Le charbon actif en grains est régénérable. Par contre, le charbon actif en poudre est incinéré ou placé en décharge après utilisation.

Le procédé de régénération dépend de l'origine du charbon actif, de la méthode d'activation et des molécules précédemment retenues par le charbon. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

- ❖ La régénération à la vapeur : cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbé des produits très volatils.
- ❖ La régénération thermique (par pyrolyse) : cette opération est réalisée en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs.
- ❖ La régénération chimique : Il s'agit d'une régénération acide ou basique, ou par oxydation chimique ou par utilisation d'un solvant d'extraction.

II-4-Conclusion

Dans ce chapitre Nous avons passé en revue les principaux aspects de la théorie de l'adsorption comme une technique de choix dans le domaine de purification des eaux.

Les charbons actifs semblent être les adsorbants les plus utilisés à cause de leur performance très élevés. La fabrication du charbon actif s'effectue en deux étapes ; carbonisation suivie par une activation. Nous avons également indiqué que les caractéristiques texturales et physico-chimiques de charbon lui confèrent une capacité d'adsorption importante. Cependant, la diminution du pouvoir adsorbant du charbon actif au fur et à mesure de son utilisation exige sa régénération.

CHAPITRE III:

Matériels et Expérimentale

CHAPITRE III: Matériels et Expérimentale

III-1- Introduction

Plusieurs méthodes d'élimination du fluorure des eaux sont testées jusqu'à présent. Dans notre travail, nous avons étudié l'adsorption du fluor des solutions synthétiques par filtration sur le charbon actif. Nous allons donner dans le présent chapitre le protocole expérimental suivi au cours de nos essais expérimentaux. Les méthodes de dosage des ions fluorures dans l'eau seront décrites.

III-2- Préparation des solutions

III-2-1- Produits et Réactifs

Nous avons utilisé le sel de fluorure de sodium (NaF). C'est un solide incolore et est utilisé comme source d'ions fluorure pour la préparation de la solution mère. Cette solution a été utilisée dans la préparation des solutions étalons pour le dosage des fluorures ainsi que pour les essais d'adsorption.

III-2-2-L'eau utilisé

Nous avons utilisé l'eau distillée dont les caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau (7) : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau utilisée.

Paramètre	PH	Conductivité (mS/cm)	TH (°F)	TAC (°F)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)
Valeur	7,78	3,7	177	14	1200	933,7	166	325	1,32	7,7	481

III-2-3-Charbon actif utilisé

C'est un charbon commercialisé (en poudre) ayant une surface spécifique égale à 658 m²/g et une granulométrie de 20 µm. Il est caractérisé par un pH légèrement acide.

III-3- Protocole opératoire

L'appareil expérimental utilisé a consisté en une colonne en verre d'une hauteur de 20 cm et d'un diamètre intérieur de 1 cm. Une quantité de petites billes en verre trempé est placée au bas de la colonne et une autre quantité de billes est placée au-dessus du charbon actif pour éviter le gonflement et la dispersion du lit et empêcher les molécules de charbon de s'arrimer au flux ascendant de l'eau brute.

La colonne est alimentée en continu par un flux ascendant, à l'aide d'une pompe péristaltique avec débit variable, ce qui est reliée à un bûcher rempli d'eau contenant de fluorure. Les échantillons prélevés en sortie de colonne, à différents intervalles du temps, sont centrifugés à 3500 rpm pendant 10 minutes pour faire la séparation solide/liquide.

La concentration finale de fluorure est ensuite déterminée par dosage spectrophotométrie dans le visible.



Figure (11): Dispositif expérimental réalisé pour la filtration sur colonne.

III-4-Dosage du fluorure par Spectrophotométrie

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique (une longueur d'onde fixe) de longueur l et intensité I_0 traverse une solution (par exemple un colorant + eau), les molécules dissoutes vont absorber une quantité de la lumière incidente. L'intensité de la lumière transmise I sera inférieure à celle de la lumière incidente I_0 .

III-4-1- Domaine UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible. Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm

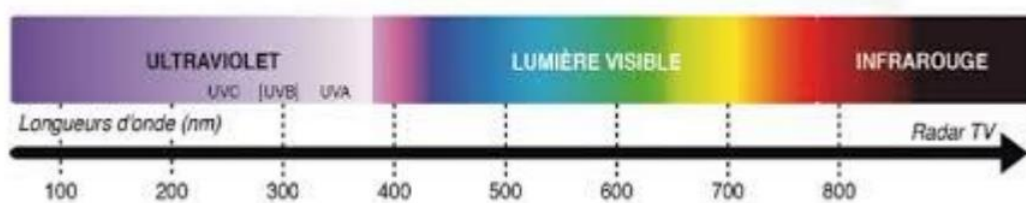


Figure (12): Domaine UV-Visible.

Pour les appareils usuels, les domaines utiles de longueur d'onde dans les domaines UV-Visible sont :

UV	Visible
$200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$	$400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$

III-4-2-Appareillage

➤ Le spectrophotomètre

Un spectrophotomètre UV-visible est un appareil qui mesure l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde bien déterminé ou sur une région spectrale donnée.

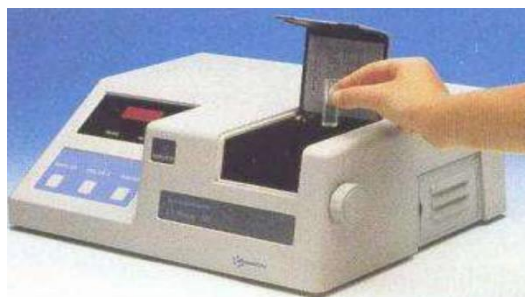


Figure (13): spectrophotomètre UV-visible.

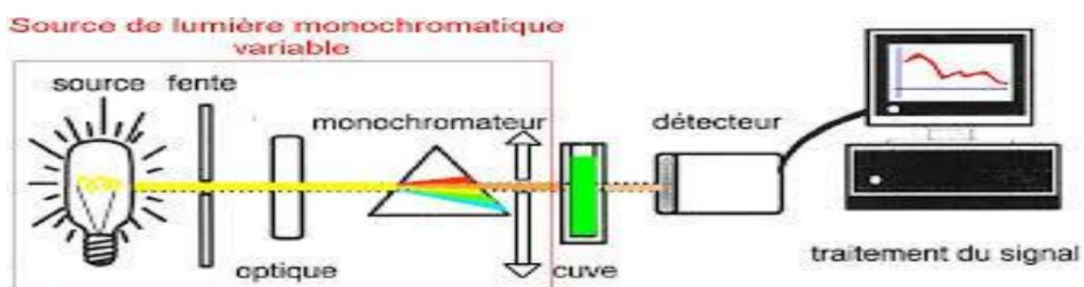


Figure (.14) : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

- **Source de lumière monochromatique :**
- **Visible :** Lampe à incandescence à Tungstène et iode.



Figure (15): Lampes à hydrogène ou deutérium

CHAPITRE III:Matériels et Expérimentale

- UV : Lampe à arc à Deutérium ou à Xenon, ou mercure.



Figure (16): filament tungstène.

➤ **Monochromateur (sélection de la longueur d'onde)**

- Prisme
- Réseau

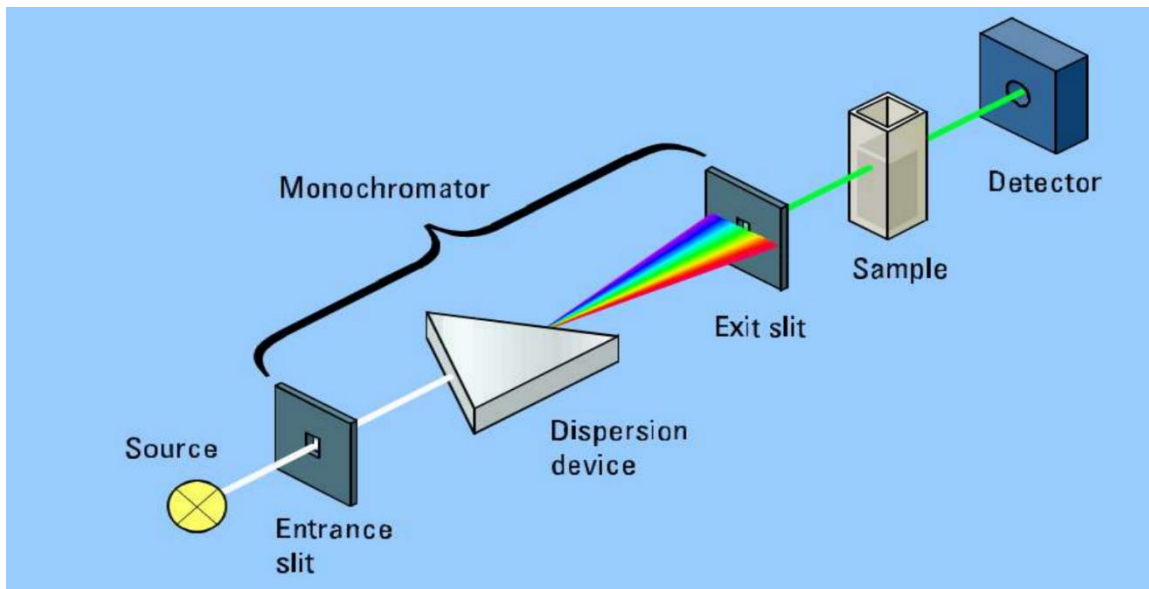


Figure (17): Le monochromateur

- **Cuve**
- Visible : Verre



Figure (18): La cuve de spectrophotomètre

- UV : Quartz
- **Détecteur** = Photomultiplicateur ou photopiles

Les différentes configurations des spectromètres UV/VIS

- ✓ Spectromètres à optique mon faisceau, de type monocanal.
- ✓ Appareils à optique inversée, de type multicanaux.
- ✓ Spectromètres à optique double faisceau (type séquentiel).

III-4-3- Principe de fonctionnement

La spectroscopie UV-Visible s'effectue à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscopie, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur L est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon l C.$$

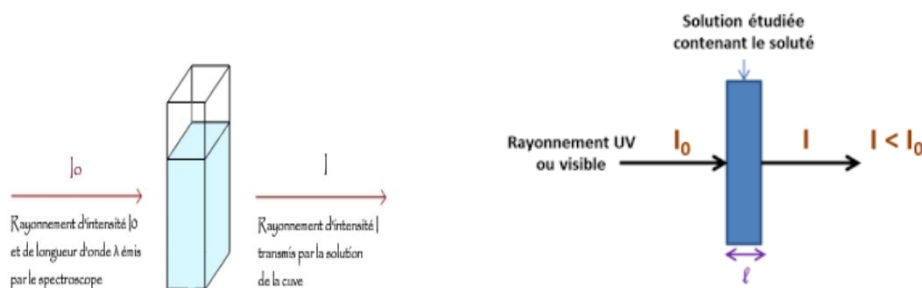


Figure (19): Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : absorbance autrefois appelée densité optique (sans unité).

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2).

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire).

ϵ : est le coefficient d'absorption spécifique si C en g/L (ϵ est en L. g⁻¹. cm⁻¹)

l ; est la largeur (épaisseur) de cuve en cm

C : est la concentration de la solution (mol.L⁻¹)

III-4-4-Allure du spectre d'absorption UV-visible : $A = f(\lambda)$

- Spectre UV-visible : tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement exprimée en nm).
- Bande caractérisée par position λ_{\max} , son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire ϵ_{\max} .

III-4-5- Applications du spectrophotomètre UV-Visible

✓ Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés.

✓ Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament.
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique.

✓ Autres applications

D'autres applications sont connues pour le contrôle qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires.

III-5-Dose de fluorures

✓ Méthode

Dans nos essais expérimentaux, nous avons suivi la méthode qui utilise le réactif coloré (SPADNS). Où son utilisation conduit à une interaction avec les ions fluorures, au développement d'une couleur rose. Pour chaque 5 mL de solution de fluor on ajoute 1 mL de réactif et on agite le mélange et on passe par la suite à la mesure spectrophotométrique.

✓ Courbe d'étalonnage

Le tableau suivant regroupe les données de l'absorbance des solutions étalons après l'ajoute de SPADNS à une longueur d'onde de 580 nm.

Tableau (8): Tableau d'étalonnage.

C_0 mg /L	Abs (à 580 nm)
0	0
0,2	0,048
0,5	0,107
1	0,191
1,5	0,245
2	0,336
2,5	0,446

La courbe ci-dessous représente l'absorbance en fonction la concentration de F^- étudiée (Avec $L = 1\text{cm}$), $A=f(C)$.

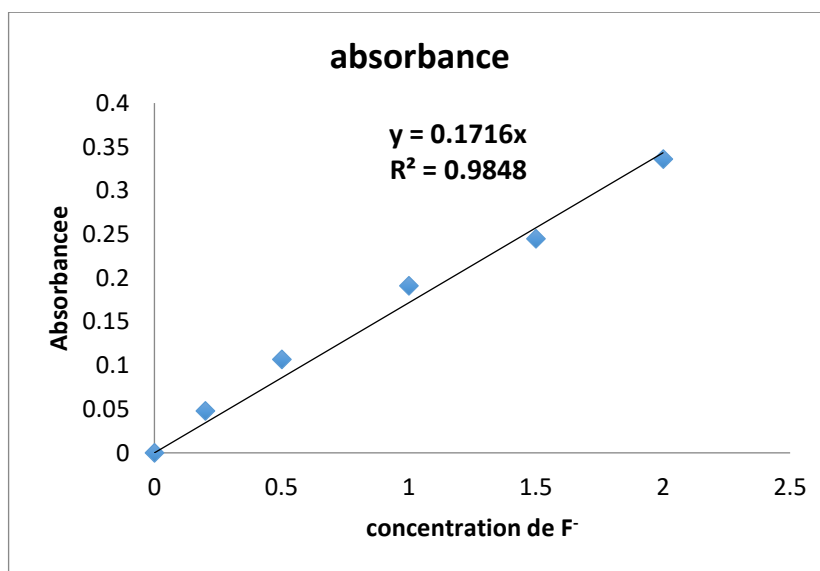


Figure (20) : exemple de courbe d'étalonnage des fluorures.

III- 6- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de la filtration sur colonne et le matériel utilisé au cours des essais expérimentaux, puis présenté la méthode d'analyse des solutions étudiées pour juger l'efficacité de la filtration en matière d'élimination des fluorures.

CHAPITRE IV :

Résultats et Discussions

CHAPITRE IV : Résultats et Discussions

IV-1- Introduction

L'adsorption du fluor en mode discontinu peut nous fournir des informations utiles telles que la capacité d'adsorption du charbon utilisé. Elle nous permet de tester les différents paramètres influant le phénomène d'adsorption tels que la concentration initiale du fluor, le temps de contact, le pH de la solution, la température, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant. L'adsorption en mode continu est très économique, elle est largement utilisée à l'échelle industrielle pour traiter des volumes importants d'eau polluée. Donc, il est important d'étudier le processus à l'échelle du laboratoire pour passer au semi-pilote et par la suite l'application à l'échelle industrielle réelle.

Ce chapitre s'intéresse à l'étude de l'élimination de fluorures par un lit de charbon actif en poudre.

IV-2- Suivi du front de concentration dans le lit

L'évolution du front de concentration dans la lit fixe peut être représentée par une courbe de percée.

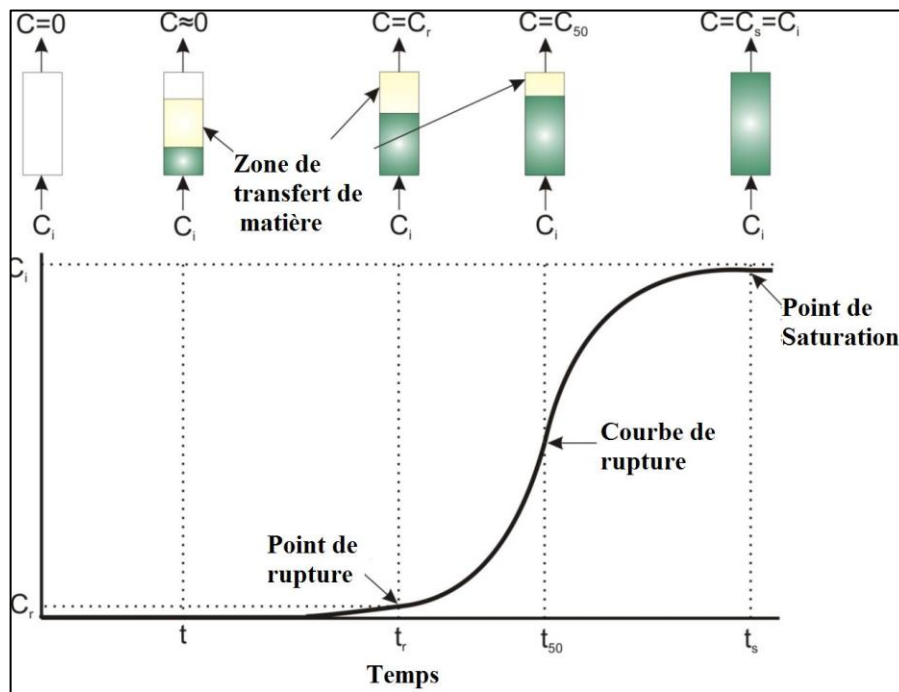


Figure (21). Courbe de rupture traduisant la relation entre les concentrations à l'entrée et à la sortie de la colonne en fonction du temps.

Trois zones sont peuvent être distinguées sur cette courbe :

- Une zone où le charbon est saturé.
- Une zone de transfert de masse (charbon partiellement saturé).
- Une zone où l'adsorbant est à son état initial, la quantité adsorbée est nulle.

IV-3- Etude de la courbe de percée

Nous avons étudié l'influence de la hauteur du lit (masse de charbon) et le débit de la solution en fixant la concentration initiale du polluant (10 mg/L).

Nous avons choisi quelques valeurs pour chaque paramètre comme suit :

Hauteur de lit : 2, 3, et 4 cm.

Débit de la solution brute de fluor : 2, 6 et 10 mL/min.

Concentration initiale en fluor : 10, 20 , et 40 mg/L.

I-3-1 Effet de la hauteur du lit sur l'élimination du fluor

L'adsorption du fluorure par filtration a été réalisée pour déterminer la meilleure hauteur du lit de charbon. Les autres paramètres ont été fixé comme suit : concentration initiale de fluor égale à 10 mg/L, un pH de la solution qui est environ 6,5, une température ambiante (25 °C) et un débit de 5 mL/min. La concentration finale du fluor à été suivi au cours du temps, puis nous avons tracé la courbe qui représente C_f/C_i en fonction du temps, avec :

C_f : concentration finale en fluor (mg/L).

C_i : concentration initiale en fluor (mg/L).

Les courbes de percée pour l'effet de la hauteur du lit fixe sur l'efficacité de l'adsorption du fluor sont représentées sur la **figure 22**.

Les résultats obtenus ont indiqué qu'une hauteur du lit plus élevée correspond à une quantité importante de fluorures adsorbée en raison d'une augmentation de la surface de charbon disponible, ce qui offre plus de sites d'adsorption de liaisons pour la fixation des ions fluorure.

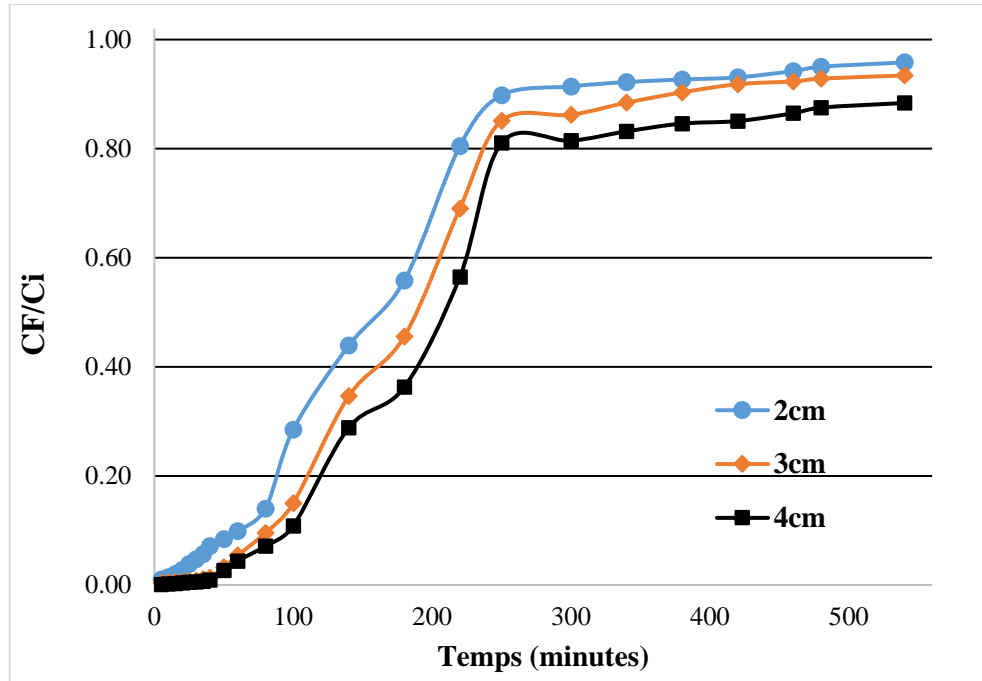


Figure (22). La première expérience Courbe de percée : effet de la hauteur du lit sur d'adsorption du fluorure.

Nous avons pu observer que le temps de rupture augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du charbon dans la colonne. Le temps de rupture traduit le contact entre les ions fluorure et le charbon actif. La concentration du fluor augmente en sortie de la colonne, la pente de la courbe de percée diminue avec augmentation de la hauteur de lit à cause du long contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. De ce long contact résulte la meilleure efficacité du lit fixe, ce qui traduit par un bon rendement d'élimination du fluor de l'eau testée.

IV-3-2- Effet de débit de la solution du fluor

Dans cette partie du travail, nous allons étudier l'effet de la variation du débit de la solution sur la forme de la courbe de percée. Pour cela, le débit d'alimentation de solution a été varié et 3 valeurs ont été testés (2, 6 et 10 mL/min). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.3. la concentration initiale du fluorure a été fixé à 10 cm avec hauteur du lit de 2 cm.

Les résultats présentés sur la figure IV.3 ont montré que le temps de rupture décroît quand le débit d'alimentation de la colonne augmente. Le charbon se sature rapidement dans le cas du

débit plus élevé ($Q = 10 \text{ mL/min}$). De plus, pour le débit faible ($Q = 2 \text{ mL/min}$), le temps de contact entre l'adsorbant et la solution de fluor est important.

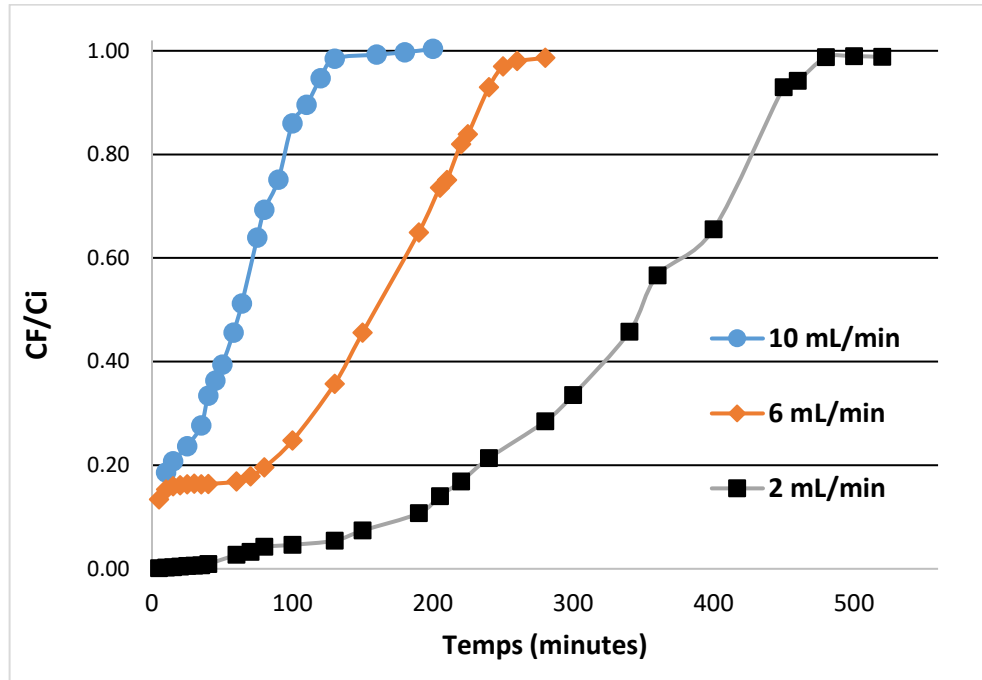


Figure (23). deuxième expérience , Courbe de percée : effet de débit d'eau sur d'adsorption du fluorure.

La forme des courbes de la pente de la courbe de pénétration d'adsorption peut être interprété en se basant sur le principe de saturation du charbon actif. Plus le débit augmente et plus la quantité de fluor adsorbée augmente, ce qui conduit à une saturation plus rapide du lit. Le rendement d'élimination du fluor est plus important dans ce cas. Plusieurs auteurs ont observé également cet effet

IV-3-3- Effet de la concentration initiale du Fluor

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale de fluor sur la courbe de rupture en utilisant trois valeurs de concentration : 10, 20, et 40 mg/L. La hauteur de lit a été fixée à 2 cm et le débit d'eau à 6 mL/min.

Les résultats obtenus (figure IV.4) ont indiqué que le temps de rupture des courbes de percée diminue lorsque la concentration initiale en fluor augmente en entrée de la colonne. Pour la concentration la plus élevée (40 mg/L) la rupture de la courbe se produit rapidement. Cependant,

CHAPITRE IV : Résultats et Discussions

la valeur de la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de fluor de 10 à 40 mg/L.

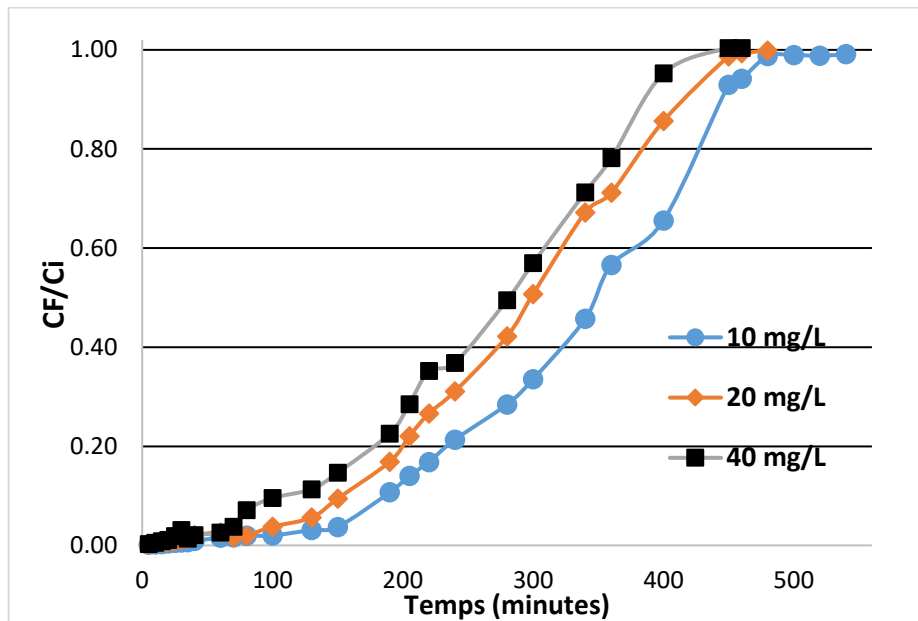


Figure (24). La troisième expérience, Courbe de percée : effet de la concentration initiale du fluorure sur l'adsorption en lit fixe ($H=2\text{ cm}$, $Q=6\text{ mL/min}$, $\text{pH}\approx 6,5$).

Le comportement observé peut être expliqué par le fait que pour une même hauteur de lit donc le même nombre de sites d'adsorption, les ions fluorures en faible concentration ont plus de chance de s'adsorber sur un site de la surface du charbon. De plus, le nombre des sites disponibles pour une faible concentration est plus important que pour une concentration plus élevée, ce qui traduit par un rendement d'adsorption plus important.

IV -4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé l'élimination de fluorure des eaux par le charbon actif en poudre en lit fixe. Trois paramètres influant l'efficacité d'adsorption sont étudiés à savoir l'épaisseur du lit, le débit d'alimentation et la concentration initiale de l'effluent. Les résultats obtenus ont montré que pour la courbe de percée :

- ✓ La quantité adsorbée augmente en fonction de la hauteur du lit et de la concentration initiale de l'alimentation.
- ✓ La quantité adsorbée diminue en fonction du débit d'entrée.

CONCLUSION GENERALE

Dans le projet de fin d'étude, nous avons développé une partie bibliographique qui étudie le fluor, ses origines et ses effets sur la santé humaine, nous avons donc pris en compte cette étude et fait une expérience sur les eaux souterraines et l'absorption du fluor en excès, et à partir de là nous concluons :

- ⇒ Dans le cas de la hauteur du lit sur l'élimination une hauteur de 2 cm de charbon actif, on a le taux d'adsorption le plus élevé
- ⇒ En cas de débit de la solution Plus le débit est élevé, plus le taux d'absorption est élevé avec moins de temps
- ⇒ Plus la concentration de fluorure dans l'eau est élevée, plus le taux d'absorption du charbon actif est élevé en un temps plus court

En résumé, utiliser les propriétés d'adsorption du carbone peigné pour améliorer la qualité des eaux souterraines destinées à la consommation humaine apparaît comme une solution intéressante pour l'avenir.



Références:

Références bibliographiques

- [1] F. Samb, S. Faty et A. Sarr, « Problématique du fluor dans l'alimentation en eau potable du Sénégal, analyse de la situation - proposition de solutions », Projet de fin d'étude en vue d'obtention du diplôme d'Ingénieur de conception, Ecole Supérieure Polytechnique, Université de Dakar, Sénégal, 2003
- [2] M.C. Mustapha, « Spectrochimie et méthodes d'analyse, étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [3] M. Mourabet, « Modélisation et optimisation de l'adsorption des ions fluorure sur des phosphate de calcium », Thèse de Doctorat, Université Ibn-Tofail, Maroc, 2014.
- [3]' Environment Canada (2001) Threats to Sources of Drinking Water and Aquatic Ecosystem Health in Canada. National Water Research Institute, Burlington, NWRI Scientific Assessment Report Series No. 1, 72 p.]
- [4] Carpenter, 1969, Miller & Kester, 1976, Garcia & Borgnino, 2015
- [5] O. Annane, « Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire », Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, Algérie, 2011.
- [6] J. Salesse, « Etude de la variabilité des concentrations de fluorures dans des parcelles d'essais », Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2008
- [7] D.L. Whitford, A.J. Southern, E. Braid, S.H. Roberts, Comprehensive Diabetes Care in North Tyneside, Diabetic Medicine, 10.1111/j.1464-5491.1995.tb00571.x, 12, 8, (691-695), (2009).
- [7]' O.M.S (1985). Fluor et fluorures, Critères d'hygiène de l'environnement, 36, Organisation mondiale de la santé, Genève, 150pp.
- [8] Smith, 1988; Cutress et Suckling, 1990; Fejerskov et coll., 1990; Burt, 1992
- [8]' Source <https://www.msdmanuals.com>
- [9] H. Lounici, L. Adour, H. Grib, D. Belhocine et N. Mameri, « Le fluor dans l'eau potable et la fluorose », Laboratoire des Biotechnologies Environnementales, Ecole Nationale Polytechnique d'El-Harrach, Algérie, 2000
- [9]' Source <https://www.carsat-pl.fr>
- [10] Azout et Abraham, 1978 ; Achour, 1990 ; Tabouche, 1999 ; Youcef et Achour, 1999 ; Achour et al., 2002 ; Achour et Youcef, 2002
- [10]' UNICEF (2002). The state of the world's children. <http://www.unicef.org/sowc02/>
- [11] Daoud, T. (2007). Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus ». Ecole nationale polytechnique-ENP-10 avenue hassan badi, el-harrach-Alger.
- [11]' TABOUCHE N. (1999). Etude de la répartition spatiale des teneurs en fluorures des eaux du sahara septentrional, Thèse de Magister en sciences hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- [12] محمد مجدوي واصل (، 2007)، أسس كيمياء السطوح

[12] Worch, E. (2012) Adsorption Technology in Water Treatment-Fundamentals, Processes, and Modeling, Germany. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, 345 p

[13] Kamercho, A. (2017). Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des dérivés du palmier dattier (noyau de datte de deglete nour) dans le traitement des eaux résiduaires urbaines : Etude comparative (Doctoral dissertation, Université kasdi merbah ourgla).

[14] Mebarki, B., & Gomri, R. (2017). Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire (Doctoral dissertation, Université des Freres Mentouri Constantine 1).

[15] Sun L.M. et Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730-1, pp.1-16.

[16] Cardot C., Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).

[17] Ouakouak A. (2017). Thèse de doctorat. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Université de Biskra. Algérie

[18] Oliveira T.F. (2011). Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Université d'Orleans. France.

[19] Ho Y.S., McKay G., (1998). Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.

[20] Al mardini F. (2008). Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitiers, France.

[21] Brunauer S. (1943). The adsorption of gases and vapors, Volume I, Physical Adsorption, Oxford University press, United States, 511p.

[22] Khalfaoui A. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Université Mentouri de Constantine. Algérie.

[23] Koller E., Aide-mémoire Génie chimique. 3eme édition. Edition Dunod. Paris, (2009).

[24] Derroueche nee Touileb, F. (2007). Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara).

[25] Caminteresse (Le 09/10/2020 à 22h00.), Quelle est l'origine du charbon? , Marie Lesbats, Vu dans (2022/09/11- 23:11), <https://www.caminteresse.fr/environnement/quelle-est-lorigine-du-charbon-11149399/>

[26] wikipedia (le 17 juin 2022 à 20:30), Charbon actif, Vu dans (2022/09/11 23:35 PM), https://fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif

[27] condorchem, adsorption in activated carbon for the treatment of wastewater (2022/09/15 06:35 AM), <https://condorchem.com/en/blog/adsorption-in-activated-carbon-for-the-treatment-of-wastewater/>