

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences

Département de chimie

Option : Chimie de l'Environnement



Mémoire de Magister

Thème

Amélioration de la technique de
défluoruration par le nouveau procédé
d'électrocoagulation bipolaire

Présenté par :

M^{lle} ANNANE Ouerdia

Proposé et dirigé par :

Mr. LOUNICI.H.

Soutenu le 11 / 05 / 2011 devant le jury composé de :

Mr. MECHERRI M.O.	Professeur, UMMTO	Président du jury
Mr. LOUNICI H.	Professeur, UMMTO	Rapporteur
Mme. DJABRI ADOUR L.	Professeur, UMMTO	Examineur
Mr. DROUCHE M.	Maître de Conférences, ENP	Examineur
Mme. FERNANE F.	Maître de conférences, UMMTO	Examineur

Promotion 2007/2008

Résumé

Dans le sud algérien, selon quelques enquêtes épidémiologiques, un problème de santé connu sous nom de fluorose endémique se pose largement dans la région orientale. Il découle essentiellement de l'ingestion de quantités excessives de fluor par le biais de l'eau de boisson. De ce fait, le traitement des eaux fluorurées deviendra de plus en plus une nécessité. Dans cet objectif, nous avons appliqué la technique d'électrocoagulation pour le traitement de cette eau et nous avons tenté de l'améliorer par l'introduction d'électrodes bipolaires d'aluminium. Ce procédé a été choisi pour la multitude d'avantages qu'il procure en termes d'efficacité, faible cout, simplicité d'opération et d'entretien et de compatibilité environnementale. L'optimisation des paramètres opératoires tels que : la densité de courant, le pH, la teneur initiale en fluorures, la distance inter-électrodes et la teneur en sel, a été effectuée sur une eau synthétique. Dans un second temps, nous avons réalisé un essai sur une eau naturellement contaminée provenant d'un forage exploité dans la région de Guemmer (El-Oued) dont les caractéristiques ont donné une idée éloquente de la présence excessive du fluor associée à une dureté et une minéralisation élevées. Des résultats intéressants ont été obtenus. Les analyses MEB, DRX, FTIR, ont été réalisées sur les boues issues du traitement d'électrocoagulation, la présence du polluant dans le précipité a été confirmée.

Mots clés : Eau potable ; Fluor ; Défluoruration ; Electrocoagulation ; Electrodes bipolaire.

Abstract

According to some epidemiological studies, in Southern Algeria, a health problem known as Endemic Fluorosis poses a widely problem in the Eastern of this region. It results from ingestion of excessive fluorides, mainly through drinking water. Thus, fluoride water treatment will become further and further necessary. For this purpose, we had applied the electrocoagulation technique to treat this water and a further working up in order to improve this technique using aluminum bipolar electrodes. This technique had been chosen for the multitude of benefits which bring in term of efficiency like; low cost, simplicity of operation and maintenance and environmental compatibility. The optimization of operating parameters such as; the current density, the pH, the initial fluoride content, the distance inter-electrodes and the salt content, was performed on a synthetic water. Then, a test on contaminated water was carried out taken from a well drilling in the Guemmer region situated at El-Oued in Southern Algeria whose characteristics had given an eloquent idea of the excessive presence of fluoride with hard water and high mineralization. Interesting results were obtained. SEM, XRD, FTIR analyses were carried out on the sludge taken from the electrocoagulation treatment; the presence of the pollutant in the precipitate was confirmed.

Keywords: Drinking water; Fluor; Defluoridation; Electrocoagulation; bipolar electrodes.

Dédicaces

*A mes chers parents,
A mes aimables frère et sœurs,
A mon adorable petit poussin Rayan,
A tous ceux qui me sont chers.*

Remerciements

Je remercie DIEU qui m'a offert la force et la patience pour accomplir le présent travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Biotechnologies Environnementales et Génie des Procédés (BIOGEP) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (ENP), sous la direction de Monsieur LOUNICI H., Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou UMMTO et Responsable de (BIOGEP). Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir dirigé ce travail malgré ses occupations administratives.

Je tiens à témoigner ma respectueuse reconnaissance à Mr MECHERRI M.O. Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je suis très honorée de compter parmi les membres du jury Mr DROUCHE M., Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Mme DJABRI L. Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou UMMTO et Mme FERNANE F. Maîtres de Conférence à l'UMMTO. Qu'ils soient vivement remerciés.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements :

Le personnel du Centre de Haut Commissariat de Recherche d'Alger, en particulier Mr DROUCHE N. et AOUDJ S.

Mr AHMED ZAID de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

REDHA pour son aide appréciée qui m'a apporté lors de nombreuses occasions.

Mr GAURI A. du Centre de Recherche et de Développement de Boumerdes (CRD).

Je tiens à saluer plus globalement toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance de travail agréable tout en prenant du temps pour apporter leur aide quand elle était nécessaire.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer les membres de ma famille, qui m'ont toujours apporté leur soutien et leur appui afin d'arriver au terme de ce travail.

Je voudrais tout autant exprimer mes vifs remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Liste des abréviations

- **A°**: Angstrom
- **A** : Surface active de l'électrode (cm²).
- **AA** : Alumine activée
- **ABS** : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent.
- **°C**: Degré Celsius
- **C_o** et **C_R** : Concentrations des formes oxydées et réduites du couple redox (mol.l⁻¹)
- **CDTA** : Cyclohexèlènediaminetitraacétique
- **CI** : Continental intercalaire
- **COT** : Carbone organique total,
- **CT** : Complexe terminal
- **d** : Distance entre les électrodes (cm).
- **DCO** : Demande chimique en oxygène (mg O₂.l⁻¹)
- **DBO** : Demande biologique en oxygène (mg O₂.l⁻¹)
- **DRX** : Diffraction des rayons X
- **E(%)** : Pourcentage d'élimination
- **E** : Potentiel de réduction à l'équilibre (volt)
- **E⁰** : Potentiel standard (volt)
- **E_{App}** : Tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur
- **E_{Eq}** : Potentiel d'équilibre (Volt).
- **EC** : Electrocoagulation
- **ECB** : Electrocoagulation bipolaire
- **ECM** : Electrocoagulation monopolaire
- **F** : Constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹)
- **FTIR** : Infra-rouge à transformé de Fourier
- **i** : Densité de courant
- **I** : Intensité du courant imposé (A)
- **INSP** : Institue National de la Santé Publique
- **IR** : Chute ohmique (Volt).

- **ISN** : Institut Sénégalais de Normalisation
- **K** : Produit de solubilité
- **M**: Molarité (mole.litre⁻¹)
- **M** : Poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹)
- **MEB** : Microscope électronique à balayage
- **MES** : Matières en suspensions
- **n** : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée
- **OMS** : Organisation mondiale de la santé
- **ppm** : Partie par mille
- **Q** : Débit (ml/mn)
- **r_{stocks}** : Rayon de stocks
- **R** : Constante des gaz parfaits (8,31 J/K.mol)
- **R_{anodique}** : Rendement anodique
- **R_{cathodique}** : Rendement cathodique
- **R_E** : Rendement énergétique
- **R_F** : Rendement faradique
- **R_T** : Rendement des tensions
- **REI** : Résine échangeuse d'ions
- **S** : Siemens
- **T** : Température en Kelvin
- **TAC** : Titre alcalimétrique complet
- **TDS** : Taux de solides dissous
- **V**: Volt
- **Z** : Numéro atomique
- **η** : Surtensions (Volt).
- **k** : conductivité de la solution (S.cm⁻¹)

Table des matières

Introduction générale.....	1
I Etude bibliographique	
1 Le fluor	4
1.1 Chimie de fluor et des ions fluorures.....	4
1.1.1 Généralités.....	4
1.1.2 Propriétés de l'ion fluorure.....	4
1.1.3 Solubilité des composés fluorurés	5
1.1.4 Complexes fluorurés	5
1.2 Fluor et environnement.....	7
1.2.1 Effet des ions fluorures sur la santé humaine	7
1.2.2 Origine des ions fluorures dans les eaux.....	10
1.2.2.1 Sources naturelles	11
1.2.2.2 Sources anthropiques	12
1.2.3 Norme de potabilité	14
1.3 Le fluor en Algérie.....	14
1.3.1 La fluorose en Algérie.....	15
2 Procédés de défluoruration des eaux.....	18
2.1 Elimination des fluorures par précipitation.....	18
2.1.1 Précipitation à la chaux et aux sels de calcium.....	18
2.2 Coagulation – floculation	19
2.3 Elimination des fluorures par adsorption	21
2.3.1 Adsorption sur alumine activée	21
2.3.2 Adsorption sur la bauxite activée	22
2.3.3 Adsorption sur les argiles.....	23
2.3.4 Adsorption sur des matériaux échangeurs d'ions	23
2.4 Procédés membranaire classique.....	25
2.4.1 Osmose inverse	25

2.4.2 Nanofiltration	26
2.5 Procédés électromembranaires	27
2.5.1 Dialyse ionique croisée	27
2.5.2 Electrodialyse	28
2.6 Procédés électrochimiques	29
2.6.1 Elimination des fluorures par électrosorption	29
2.6.2 Elimination des fluorures par électrocoagulation.....	29
3 L'électrocoagulation.....	30
3.1 Introduction au processus d'electrocoagulation.....	30
3.2 Mécanisme d'électrocoagulation	33
3.3 Réactions aux électrodes	34
3.4 Principales lois régissant l'électrocoagulation	36
3.4.1 Loi de Faraday.....	36
3.4.2 Rendement faradique et rendement énergétique.....	37
3.4.3 Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse.....	39
3.5 Mécanisme de la coagulation	41
3.5.1 Coagulation par des cations métalliques.....	42
3.5.2 Diagramme E-pH.....	44
3.5.3 Actions des hydroxydes d'aluminium	45
3.5.4 Neutralisation des charges et adsorption.....	46
3.5.5 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité	47
3.6 Conception d'une unité d'électrocoagulation	47
3.6.1 Température d'opération.....	47
3.6.2 Techniques d'agitation	48
3.6.3 Source d'alimentation.....	48
3.6.4 Configuration des électrodes.....	49
3.6.4.1 Electrodes monopolaires.....	50
3.6.4.2 Electrodes bipolaires.....	50
3.6.5 Géométrie des électrodes.....	51
3.6.6 Techniques de séparation des particules solides.....	52
3.6.6.1 Flottation.....	52
3.6.6.2 Décantation.....	53

3.7 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation.....	53
3.7.1 Avantages.....	53
3.7.2 Inconvénients.....	54
3.8 Etudes faites sur l'électrocoagulation.....	55
 II Matériel et méthodes analytiques	
 4 Matériel.....	 58
4.1 Dispositif expérimental.....	58
4.1.1 Configuration du réacteur d'électrocoagulation bipolaire utilisé.....	58
4.1.2 Protocole expérimental.....	59
 5 Méthodes d'analyse	 61
5.1 Mesure du pH	61
5.2 Mesure potentiométrique des fluorures	61
5.3 Caractérisation des électrodes utilisées	62
5.4 Caractérisation des floccs	63
 III Résultats et discussion	
 6 Résultats et discussion.....	 65
6.1 Application de l'électrocoagulation à une eau dopée en fluorures.....	65
6.1.1 Effet de la densité de courant	65
6.1.2 Effet du pH initial.....	68
6.1.3 Effet de la teneur initiale en ions fluorures	70
6.1.4 Effet de la quantité de sel	73
6.1.5 Effet de la distance inter-électrodes	75
6.1.6 Effet de la surface active (EC bipolaire, EC monopolaire).....	77
6.2 Application de l'électrocoagulation à une eau naturelle.....	80
6.2.1 Caractérisation de l'eau de forage de la région de Guemmar (Oued Souf)	80
6.2.2 Influence de l'électrocoagulation sur les caractéristiques de l'eau.....	81
6.3 Caractérisation des boues	82
6.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	83

6.3.2	Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB).....	84
6.3.3	Analyse infrarouge du précipité.....	85
6.4	Etude des paramètres économiques du procédé d'EC.....	86
6.4.1	Consommation d'énergie et consommation d'électrodes.....	86
6.4.2	Cout opérationnel	87
	Conclusions et perspectives	89
	Références bibliographiques.....	I
	Annexes	XII

Table des figures

1.1 Diagramme de Sillèn des complexes fluorures de l'aluminium	6
1.2 Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(\text{F}^-)$, pH.....	7
1.3 Les cas de personnes atteintes de fluorose dentaire (Viswanathan et al., 2009)	9
1.4 Cas de personnes atteintes de fluorose osseuses (www.cadvision.com)	9
1.5 Fluorose osseuse au niveau de la main d'un tailleur au Sénégal (GLS., 2006)	10
2.1 Les diverses techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine.....	17
3.1 Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (Mollah et al., 2004)	30
3.2 Représentation schématique d'une installation typique de traitement des eaux, et les procédés complexes qui peuvent être remplacés par l'électrocoagulation (Mollah et al., 2004)	31
3.3 Mécanisme de corrosion par les ions chlorures et hydroxydes par piqure sur un alliage d'aluminium (Bennajah, 2007)	37
3.4 Les différentes composantes de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique.....	41
3.5 Diagramme de distribution pour Al-H ₂ O considérant seulement l'espèce mononucléaire (Bensadok et al., 2007).....	43
3.6 Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium Al(OH) ₃ (s) à 25 °C (Bensadok et al., 2007)	43
3.7 Diagramme de Pourbaix du système Al-H ₂ O à 25 °C.....	45
3.8 Mécanismes de la coagulation en fonction du dosage en aluminium et du pH de la solution aqueuse (Labanowski., 2004)	46
3.9 Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Zemmouri, 2008)	47
3.10 Configuration d'électrodes	49

3.11	Cellule d'électrocoagulation avec électrodes plates et de dimensions rectangulaires.....	51
4.1	Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire	59
5.1	Composition élémentaire de l'anode réalisée par MEB.....	62
6.1	Abattement des ions fluorures par électrocoagulation en fonction du temps avec : $[F^-]_0 = 5\text{mg.l}^{-1}$, $V=1.2\text{l}$, $\text{pH}=6.3$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5\text{g.l}^{-1}$	66
6.2	Evolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur guide de 1mg.l^{-1} en fonction de la densité de courant	67
6.3	Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68\text{A/m}^2$, $[F^-] = 5\text{mg.l}^{-1}$, $V=1.2\text{l}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5\text{ g.l}^{-1}$	69
6.4	Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation ($i=10.68\text{A/m}^2$, $[F^-]_0 = 5\text{ mg.l}^{-1}$, $d=1\text{cm}$, $V=1.2\text{l}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5\text{g.l}^{-1}$).....	70
6.5	Effet de la concentration initiale de fluorure sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68\text{A/m}^2$, $\text{pH}=6.3$, $V= 1.2\text{l}$, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5\text{g.l}^{-1}$	71
6.6	Evolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur guide de 1mg.l^{-1} en fonction de la concentration initiale	72
6.7	Lien entre la salinité et la conductivité.....	73
6.8	Effet du la quantité du sel sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68\text{A/m}^2$, $[F^-]_0 = 10\text{mg.l}^{-1}$, $\text{pH}= 6.3$, $V= 1.2\text{l}$, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$	74
6.9	Effet de la distance inter-électrodes sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68\text{A/m}^2$, $[F^-]_0= 10\text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH}= 6.3$, $V= 1.2\text{l}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$.....	76
6.10	Evolution du temps nécessaire en fonction de la distance inter-électrode ...	77
6.11	Effet de la surface active sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68\text{A/m}^2$, $[F^-]_0 = 10\text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH}= 6.3$, $V= 1.2\text{l}$, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $d= 1\text{cm}$.....	78
6.12	Pourcentage d'élimination du fluor et densité de courant en fonction de la surface des électrodes, temps= 5 min, $I= 0,2\text{A}$	79
6.13	Evolution des temps nécessaires en fonction du nombre d'électrodes	80
6.14	Elimination des ions fluorures en fonction du temps dans le cas d'une eau naturelle ($[F^-]_0 = 2.68\text{mg.l}^{-1}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $i= 10.68\text{A/m}^2$)	81
6.15	Résultats de l'analyse DRX des floes récupérés.....	83

6.16 Visualisation par MEB des floes récupérés après 45 mn d'EC à une concentration de 2.68 mg.l ⁻¹ de F ⁻ à pH= 6.9.....	84
6.17 Spectre infrarouge des éléments présents dans le précipité	85
6.18 Représentation schématique du montage de diffraction de type Debye-Scherrer utilisé	XVI

Liste des tableaux

1.1 Propriétés physiques du fluor (Charlot, 1969)	4
1.2 Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C.....	5
1.3 Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine (OMS, 2004)	10
1.4 Données de solubilité (OMS, 1984).....	12
1.5 Concentration de fluorure dans les récoltes agricoles et d'autres articles comestibles (Meenakchi et al., 2006).....	13
1.6 Concentration limites des fluorures en fonction de la température ambiante (normes américaines).....	14
1.7 Le taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes (Mameri et al., 1992).....	15
1.8 Taux d'atteinte de la population par la fluorose (Touati, 1993)	16
3.1 Applications de procédé d'électrocoagulation.....	33
3.2 Potentiel de réduction standard des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation	40
6.1 Conditions opératoires	65
6.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute, avant et après traitement	80
6.3 Les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation.....	88

Introduction générale

Introduction générale

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau de bonne qualité devient de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie, que de développement accéléré des techniques industrielles modernes.

La raréfaction des eaux de surface potables contraint les producteurs d'eau à diversifier les sources d'approvisionnement en puisant de plus en plus loin dans le sous-sol. L'eau souterraine est considérée comme une source importante pour l'alimentation des petites agglomérations.

Dans certains cas l'eau souterraine n'est pas directement admise pour l'alimentation humaine à cause des concentrations en certains ions dépassant les normes relatives à la qualité d'eau potable comme les fluorures (Bannaud et al., 2006).

Un consensus semble s'être dégagé pour admettre qu'à partir de 0.5 mg.l⁻¹ de fluorure dans les eaux alimentaires, une action préventive sur la carie dentaire existe (OMS, 2004 ; Pontié et al., 2006). Cependant, la consommation régulière d'une eau présentant des concentrations supérieures à 1.5 mg.l⁻¹ pendant les périodes de la formation de l'email dentaire, provoque l'apparition de la fluorose dentaire qui se caractérise par une calcification des dents (Dieyé et al., 1998 ; OMS, 2006 ; Laater et al., 2003).

L'atteinte du squelette constitue la calcification extra dentaire la plus répandue de l'intoxication chronique aux fluorures. Elle est connue sous le nom de fluorose osseuse et semble apparaître à partir de 4 mg.l⁻¹ (Ghosh et al., 2008). Elle résulte d'une intoxication massive et surtout prolongée (10 à 20 ans) (Dieye et al., 1998).

Les eaux brutes profondes d'un certain nombre de régions du monde ont une teneur supérieure à cette valeur. Si les faibles ressources en eaux superficielles imposent d'utiliser ces eaux souterraines pour produire de l'eau potable, un

traitement est alors nécessaire, celui-ci doit néanmoins conduire à un abattement partiel, car une carence en ions fluorures augmente les risques de caries dentaires, la valeur inférieure admise étant de 0.5 mg.l⁻¹.

L'Algérie vit actuellement ce problème crucial, c'est surtout les régions septentrionales qui sont affectées par la sécheresse. C'est le cas des eaux de la région d'El-Oued dont les eaux apparaissent enrichies en composés minéraux.

Les problèmes de santé liés à la surcharge de certaines eaux en ces sels sont dominées par la fluorose nommée « Darmous » en Afrique du Nord qui touche près de 20% de la population d'El Oued (Yam et al., 1995 ; Mameri et al., 1998).

Afin de produire une eau potable, plusieurs procédés de defluoruration des eaux ont été mis en œuvre. Nous citons à titre d'exemple : l'adsorption sur divers matériaux (Lounici et al., 1997 ; Meenakshi et al., 2008 ; Remdhani et al., 2009) les échanges ioniques (Viswanathan et al., 2008), l'osmose inverse (Mameri et al., 1992), la nanofiltration (Tahaikt et al., 2007 ; Bannoud et al., 2007), la dialyse (Dièye et al., 1997), l'électrodialyse (Ergun et al., 2008), mais les coûts assez élevés de ces procédés limitent leur utilisation et stimulent la recherche d'un procédé moins onéreux.

Ainsi, l'électrocoagulation (EC) comme méthode alternative a été développée pour minimiser les inconvénients des technologies conventionnelles de traitement des eaux contaminées en ions fluorures.

L'objectif de ce présent travail est l'amélioration de la technique de défluoruration par le procédé d'électrocoagulation par l'introduction des électrodes bipolaires. L'optimisation des paramètres se fera en premier abord sur des eaux synthétiques (eau distillée dopées aux ions fluorures), puis en second lieu sur des eaux brutes contaminées par les ions fluorures de la région de Guemmar à Oued Souf.

Au cours des différents chapitres de cette étude, il sera présenté ce qui suit :

- Les chapitres I et II seront dédiés à une revue bibliographique portant sur le fluor et les technologies de traitement des eaux fluorurées, en donnant des notions sur la chimie du fluor, ses effets de nuisance et sa présence dans l'eau ;
- Le chapitre III sera consacré à une synthèse sur l'électrocoagulation et ces applications ainsi que les différentes lois qui régissent ce procédé. Nous porterons aussi les mécanismes et les réactions impliquées dans cette technologie et les travaux reportés dans la littérature sur son utilisation ;
- Le chapitre IV sera consacré aux méthodes d'analyse ainsi que le mode opératoire utilisé pour le traitement ;
- Le chapitre V sera destiné à l'optimisation des différents paramètres opératoires (densité de courant, pH, concentration initiale, la salinité, la distance inter électrode et la surface spécifique) sur l'élimination des ions fluorures avec l'utilisation d'électrodes d'aluminium ainsi que l'application du traitement à une eau naturelle provenant d'un forage de la région de Oued Sauf. Nous rapportons aussi les différentes techniques analytiques impliquées dans la caractérisation des boues issues du traitement (MEB, DRX, FTIR).
- En conclusion, nous ferons un bilan de ce travail et nous donnerons quelques perspectives.

Première partie
Etude bibliographique

Chapitre 1

Le fluor

1.1 Chimie de fluor et des ions fluorures

1.1.1 Généralités

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre, c'est un élément de la famille des halogènes, de numéro atomique $Z = 9$ ($1s^2, 2s^2, 2p^5$) et de masse atomique $M = 19 \text{ g.mole}^{-1}$.

L'ion fluorure F^- a la même structure que le néon ($Z = 10$). Les rayons atomiques du fluor et celui de l'ion fluorure, sont plus petits que celui des autres halogènes et halogénures. Comme pour tous les halogènes, la molécule du fluor est diatomique F_2 . Le fluor est l'oxydant le plus fort de la famille des halogènes et même de tous les éléments simples, le seul qui soit plus électronégatif que l'oxygène. Le potentiel normal du couple F_2/F^- est de 2.87 V. l'ion fluorure fait partie des petits ions ($r_{\text{stoke}} = 1.6 \text{ \AA}$) qui possèdent une haute densité de charge. En solution, il s'entoure de molécules d'eau en modifiant localement la structure primitive de l'eau. Il forme de très puissantes liaisons hydrogène avec l'eau (5 molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse. C'est un élément dit structurant. Son rayon hydraté est de 3.52 \AA . Les propriétés physiques du fluor sont résumées dans le tableau 1.1.

TAB 1.1 : propriétés physiques du fluor. (Charlot, 1969)

Point de fusion (°C)	- 223
Point d'ébullition (°C)	- 187
Masse atomique	19
Structure électronique	$1s^2, 2s^2, 2p^5$
Electronégativité	4.00
Rayon atomique (Å°)	0.64
Rayon ionique (Å°)	1.36

1.1.2 Propriétés de l'ion fluorure

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

1.1.3 Solubilité des composés fluorurés

La toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité (Mugnier Xavier.L., 2002).

TAB 1.2 Solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à 25°C

Composés fluorés	Solubilité (g.l ⁻¹)
Fluorure de sodium NaF	4.21
Fluosilicate de sodium Na ₂ SiF ₆	0.759
Cryolithe Na ₃ AlF ₆	0.039
Fluorine CaF ₂	0.0017

Le fluorure de sodium et le fluosilicate de sodium sont les plus solubles (tableau 1.2) et peuvent diffuser dans les organismes animaux et végétaux d'où leur toxicité plus importante. Les particules plus complexes comme la fluorine et la cryolithe, presque insolubles, sont très stables et peu toxiques.

1.1.4 Complexes fluorurés

Les ions fluorures alcalins sont relativement solubles (solubilité > 1M), seul l'ion fluorure de lithium l'est moins.

Les fluorures forment avec les alcalino-terreux et les cations tri, tétra, penta et hexavalents des complexes qui ne sont pas toujours solubles.

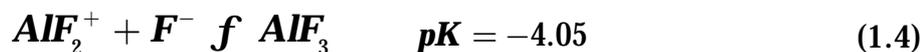
La fluorine CaF₂ est un composé peu soluble (pK = 11.2) qui contrôle dans certaines eaux naturelles la concentration en ion fluorures suivant la réaction :



La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite (CaCO₃), gypse (CaSO₄.2H₂O) ainsi que la formation de complexe calcique (CaSO₄, CaHCO₃⁺, CaCO₃) sont des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Les ions fluorures forment avec l'aluminium des complexes selon, les réactions suivantes :





Le AlF_6^{3-} réagit avec l'ion sodium pour donner le NaAlF_6



La valeur du pK montre que le composé est très stable, il est aussi très peu soluble, de même pour le AlF_3 lorsque il se forme à partir de l'ion aluminium Al^{3+} , il a un pK élevé et il est très peu soluble.



D'autres complexes fluorurés existent, nommés hydroxydes d'aluminium fluorurés tels que $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}$ qui eux forment des composés solubles (Sigg et al, 1992) et se forment selon les réactions suivantes :

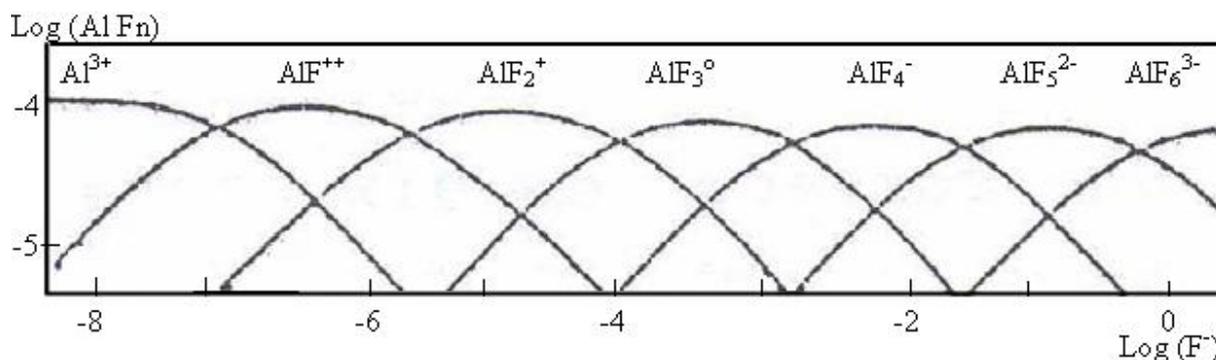
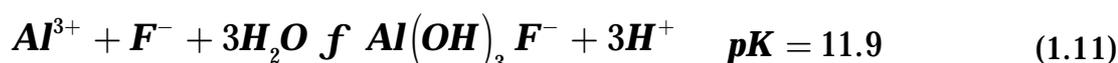
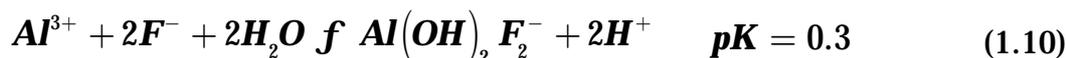


FIG. 1.1 – Diagramme de Sillén des complexes fluorures de l'aluminium

La nature des complexes dépend essentiellement du pH. La figure 1.1 montre que pour des concentrations variant entre 10^{-4} et 1mole.l^{-1} en ions fluorures, on a

présence des complexes : AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} . La figure 1.2 nous montre que pour des pH supérieures à 5, certains nombres de complexes fluoro-aluminium peuvent exister, parmi lesquels, on a les AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} ainsi que les $Al(OH)F_2$. Leur abondance relative dépend de la concentration en ion fluorures F^- . La réaction d'équilibre (Equ.1.7) donnant les AlF_6^{3-} peut être déplacée vers la droite lorsque ce dernier est consommé lors de la formation de la cryolite Na_3AlF_6 qui est très peu soluble.

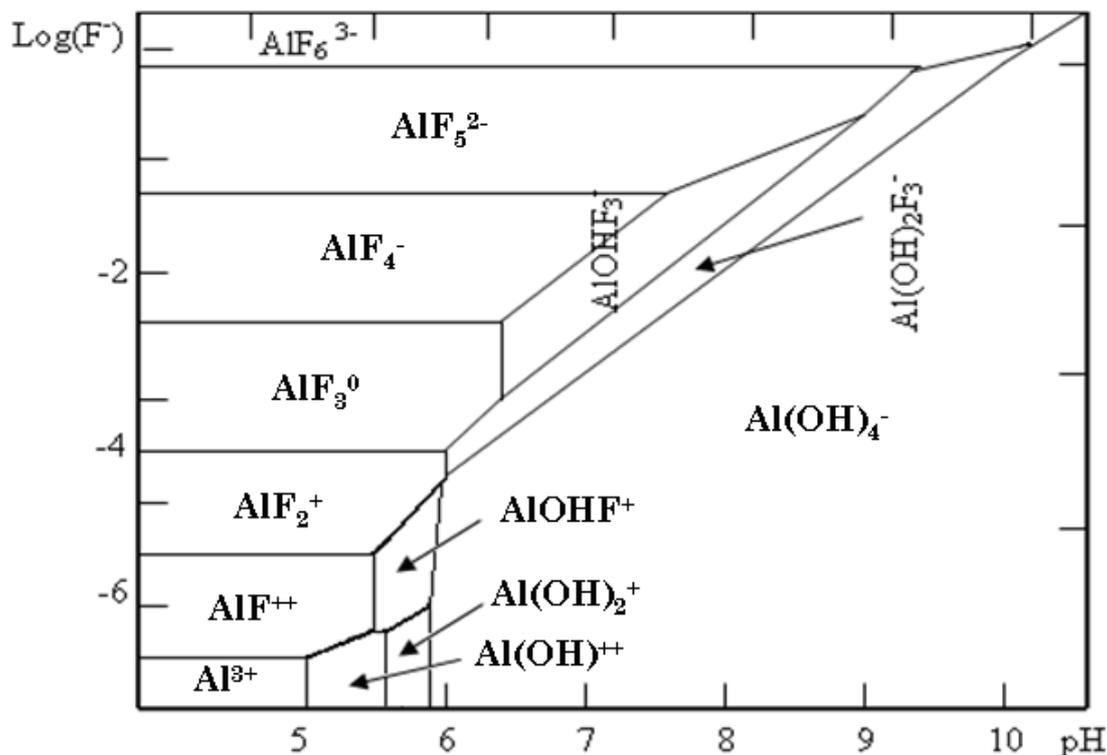


FIG. 1.2 – Champs de prédominance des complexes fluorures et hydroxydes de l'aluminium dans un diagramme $\log(F^-)$,

1.2 Fluor et environnement

1.2.1 Effet des ions fluorures sur la santé humaine

La toxicité des ions fluorures est de type chronique à savoir qu'elle se manifeste après des absorptions répétées de quantités relativement faibles. Il est admis que le fluor s'accumule dans l'organisme et particulièrement dans les dents, les os et les reins. Le fluor présent dans ces derniers serait éliminé dans les urines (AFEE, 1978).

Cette accumulation au niveau des dents et des squelettes conduisait à des modifications dentaires, voir osseuses et/ou articulaires, qui dépendent toute fois du métabolisme des individus et de la quantité totale apportée par la consommation en eau qui constitue le vecteur essentiel de la contamination en fluor (eau 75% à 90%), ainsi que les autres sources d'empoisonnement tels que les substances nutritives (le thé, les dattes,...), les drogues et les produits cosmétiques (10 à 25%) (Meenakshi et al., 2004).

Cependant, l'absorption d'ion fluorure en quantité trop faible peut être à la base de caries dentaires. En effet, incorporé dans de bonnes proportions, ils stabilisent l'email des dents en donnant de la fluoroapatite moins soluble que l'hydroxyapatite initialement présente (Hichour et al., 1999 ; Mohapatra et al., 2009). De plus par inhibition enzymatique, ils limitent l'activité bactérienne (Desjardin, 1990), par conséquent, si l'absorption en quantité trop importante d'ion fluorure est nuisible pour la santé, l'absorption à faible dose est toute fois nécessaire.

Dans les zones tempérées, la dose optimale en ions fluorures dans les eaux potables doit être comprise entre 0.7 et 1.5mg.l⁻¹ (National Health and Medical Research Council., 2004). En dehors de ce domaine, les risques de caries dentaires sont à craindre. Au dessus de 1.5 mg.l⁻¹, il peut se produire une hypercalcification de l'email des dents qui se traduit par l'apparition des taches brunes ou blanches, ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres (figure 1.3) on parle alors de fluorose dentaire. Cette toxicité chronique peut également provoquer des états pathologiques connu sous le nom de «Darmous» en Afrique du Nord (Adour, 1996), ce type de fluorose a été observé dans les régions à gisement de phosphate qui contiennent souvent des teneurs élevées en fluoarapatite (Mameri et al., 1992).



FIG. 1.3 – Les cas de personnes atteintes de fluorose dentaire (Viswanathan et al., 2009)

Lorsque les teneurs en fluorures des eaux consommées sont encore plus élevées, supérieures à 4 mg.l^{-1} , les os qui contiennent essentiellement des hydroxyapatites voient leur constitution se modifier peu à peu (Hichour et al, 2000). La formation de fluoroapatite produit un durcissement des os et des déformations articulaires qui provoquent d'importantes douleurs (figure 1.4).



FIG. 1.4 – Cas de personnes atteintes de fluorose osseuses (Source : www.cadvision.com)

Vuhahula et al (2009) ont permis de mettre en évidence un foyer d'intoxication grave à Tanzania, où l'ensemble des atteintes connues a été observé : fluorose dentaire sévère, due certainement à la présence d'une quantité élevée de fluorures ($>4\text{mg.l}^{-1}$) dans l'eau de consommation et certains aliments comme le thé et le café. Notons aussi que les composés fluorurés véhiculés par l'air et l'atmosphère sous forme de poussières provoquent des effets néfastes sur les animaux et les végétaux. Les effets des fluorures sur la santé humaine sont résumés dans le tableau 1.3



FIG. 1.5 – Fluorose osseuse au niveau de la main d'un tailleur au Sénégal (GLS., 2006)

TAB. 1.3 – Effet des fluorures des eaux sur la santé humaine (OMS, 2004)

Concentration en Fluorures en mg.l^{-1}	Effet sur la santé
< 0,5	Caries dentaires
0,5-1,5	Dose optimale pour prévenir les caries
1,5-4	Problèmes de l'ossature dentaire
> 4	Maladies osseuses

1.2.2 Origine des ions fluorures dans les eaux

Les recherches effectuées ont permis d'identifier une grande diversité, naturelle ou anthropique des sources possibles de fluor, mais également des processus chimiques et hydrologiques impliqués dans la présence de fluor dans les eaux.

1.2.2.1 Sources naturelles

Les sources naturelles à l'origine du contenu en fluor des eaux les plus couramment constatés sont :

- Ø La nature des roches de l'aquifère
- Ø Le temps de contact entre l'eau et les minéraux fluorés
- Ø Le contrôle chimique des eaux

D'un point de vue géologique, les eaux riches en fluor, peuvent se rencontrer dans les trois types de terrains qui sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques.

Dans le premier cas illustré par les exemples de la ceinture partants de la Turquie, l'Asie, et le nord de l'Afrique (Algérie, Tunisie, Maroc), l'origine du fluor provient des roches sédimentaires.

La fluorite, l'apatite ou fluorapatite des bassins phosphatés et les micas sont les principaux minéraux fluorés de ces roches. Dans le second cas, la région la plus connue et la mieux documentée est le rift Est-Africain, où les teneurs allant jusqu'à 2800 mg.l⁻¹ ont pu être observées dans des lacs au Kenya (Tekle-Haimanot et al., 2006). L'origine du fluor vient alors soit du lessivage des roches magmatiques alcalines possédant des minéraux tel que l'apatite, le Topaze ou la fluorine soit de l'activité volcanique elle-même engendrant des apports gazeux fluorés tel que le HF (Chernet et al., 2001). En fin, des exemples d'eaux souterraines dépassant largement la teneur en fluor recommandée par l'OMS (>1.5 mg.l⁻¹) et provenant d'aquifères granitiques ont été localisés en Inde, en Thaïlande, en Chine, en Afrique du Sud et dans la partie Est du Sénégal. Mais les réservoirs granitiques, bien que potentiellement les plus aptes à fournir du fluor, n'en libèrent dans leur grande majorité qu'une faible partie dans les eaux souterraines. Ceci correspondant au fait qu'en tant qu'élément majeur le fluor de ces roches est difficilement mobilisable à basse température (Travi., 1993).

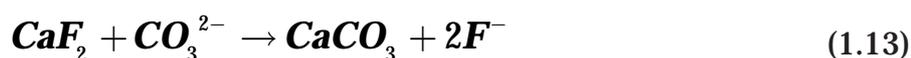
Autrement dit, le fluor se trouve naturellement sous forme de fluorine CaF₂, de cryolite Na₃AlF₆, on le rencontre également combiné sous forme de fluorapatite

Ca₁₀(PO₄)₆F₂ et de fluorosilicate d'aluminium Al₂SiO₄F₂ (Meenakchi et al., 2006). Ces minéraux sont quasi insolubles dans les eaux de surface, la concentration d'ions fluorures est généralement faible (0.3mg.l⁻¹) (Agrawal et al, 1997 ; Meenakchi et al., 2006). Cependant ces ions peuvent exister lorsque les conditions de solubilité les favorisent. La concentration maximale des fluorures peut être déterminée en fonction de la température (formule 1.12) (Dean, 1942 ; Adour, 1996).

$$\left[F^- \right]_{opt} = \left(\frac{0.34}{-0.038 + 0.062T} \right) \quad ppm \quad (1.12)$$

T : température maximale annuelle (°F)

D'après certains auteurs, la solubilité de CaF₂ présent dans les minéraux, augmente en fonction de l'alcalinité des eaux souterraine selon les réactions suivantes (Viswanathan et al., 2009) :



TAB. 1.4 – Données de solubilité (OMS, 1984)

composé	Solubilité (mole.l ⁻¹)
CaF ₂	2.0 . 10 ⁻⁴
MgF ₂	1.2 . 10 ⁻³
Ca ₃ (PO ₄) ₂ Ca(F ₂) ₃	1.0 . 10 ⁻⁵

1.2.2.2 Sources anthropiques

L'apport en fluor dans les eaux souterraines peut également provenir d'activités anthropiques. L'utilisation agricole intensive d'engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de barium) induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement. En 1997, Rao a mis en évidence l'importance de la

contamination due aux engrais phosphatés, à travers une étude menée en Inde sur la contribution relative de la géologie et des engrais.

Les industries de l'acier, de l'aluminium, du verre et de fabrication de briques et de tuiles représentent également une source potentielle de contamination en fluor du milieu. De plus, l'apport peut ici provenir de deux sortes de rejets. D'une part, les évacuations d'eaux usées (Coker et Davis, 1981) et d'autre part les émissions gazeuses de composés tels que HF ou SiF₄ qui peuvent par la suite se solubiliser au contact d'un milieu aqueux et intégrer ainsi le cycle de l'eau.

Les eaux de l'aquifère « Spokane », dans l'état de Washington, aux USA, ou des teneurs élevées de fluor ont pu être constatées, notamment dans les puits situés aux alentours du site industriel, illustre parfaitement le cas d'une contamination en fluor provenant de la présence d'usine de traitement d'aluminium (Burkhalter et al., 1984). A cela s'ajoute le taux élevé des fluorures dans l'alimentation telle que les dattes, les fruits, les légumes et le thé.

TAB. 1.5 – Concentration de fluorure dans les récoltes agricoles et d'autres articles comestibles (Meenakchi et al., 2006)

Article de nourriture	Concentration en fluorure (mg.kg ⁻¹)
Blé	4.6
Riz	5.9
Poids chiche	3.7
Soja	4.0
Chou	3.3
Tomate	3.4
Concombre	4.1
Epinards	2.0
Menthe	4.8
Pomme de terre	2.8
Carotte	4.1
Amande	4.0
Thé	60 – 112
Boisson gazeuse	0.77 – 1.44
Ail	5.0
Mouton	3.0 – 3.5
Bœuf	4.0 – 5.0
Poisson	1.0 – 6.5
Tabac	3.2 – 38

1.2.3 Norme de potabilité

Plusieurs pays considèrent l'ion fluorure comme un élément à contrôler et fixe des teneurs limites dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ces normes ont été établies en tenant compte de la température moyenne de l'eau et l'air, le taux admissible étant d'autant plus faible que la température moyenne annuelle est plus élevée. Trois normes en vigueur sont citées ci-dessous :

- Recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé : 1,5 mg.l⁻¹.
- Normes Françaises : 1,5 mg.l⁻¹
- Institut Sénégalais de Normalisation (ISN) : 2 mg.l⁻¹

TAB. 1.6 – Concentration limites des fluorures en fonction de la température ambiante (normes américaines)

Intervalle de variation de la moyenne annuelle des températures maximale quotidiennes (°C)	Concentration en ions fluorures dans l'eau potable (mg.l ⁻¹)			
	Minimale	optimale	maximale	Limite
10 - 12.1	0.9	1.2	1.7	2.4
12.2 - 15.6	0.8	1.1	1.5	2.2
14.7 - 17.7	0.8	1.0	1.3	2.0
17.8 - 21.4	0.7	0.9	1.2	1.8
21.5 - 26.2	0.7	0.8	1.0	1.6
26.3 - 32.5	0.6	0.7	0.8	1.4

1.3 Le fluor en Algérie

En Algérie, les eaux du Sahara septentrional sont caractérisées par des teneurs en fluorures très élevées et une minéralisation excessive. Les sources en eau les plus importantes du Sahara septentrional sont constituées par la nappe phréatique et la nappe albiennaise (Kettab., 1993). Ces nappes représentent une ressource considérable d'eau potable (Ahour., 1990) et servent d'irrigation dans de nombreuses Oasis du sud. Le taux du fluor dans ces nappes est donné sur le tableau 1.7.

TAB. 1.7 – Le taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes
(Mameri et al., 1992)

Villes	Nappe phréatique (Taux du fluor, en mg.l ⁻¹)	Nappe albienne (Taux du fluor, en mg.l ⁻¹)
Ouargla	1.00 - 2.20	1.00 - 2.15
Touggourt	2.55 - 5.90	Nd
El Oued	1.90 - 4.55	1.00 - 2.15
Biskra	1.75 - 2.10	1.95 - 2.20
Ghardaïa	0.2 - 1.30	1.10 - 1.25

nd : Non disponible

L'origine du fluor des eaux septentrionales peut être expliquée par divers phénomènes tels que : (Adour., 1996)

- La dissolution des roches détritiques (sable, argile, grés) ce qui est le cas des nappes de sable.
- La précipitation des substances naturelles présentes dans les sols.
- Les échanges anioniques rencontrés dans les intercalaires argileux.

Selon Mameri, (1992) la présence du fluor dans les eaux de sud algérien peut être aussi attribuée aux quantités élevées de phosphates contenus dans ces eaux.

1.3.1 La fluorose en Algérie

La fluorose en Algérie concerne toute la région du Sahara septentrional (Aroua., 1981). Celle-ci possède d'importantes ressources en eaux souterraines qui sont constituées des nappes du continental intercalaire (CI) et celle de complexe terminal (CT).

Il est à noter que cette maladie a été signalée pour la première fois par l'institut Pasteur d'Alger en 1936 (Aroua., 1981).

Les études qui ont succédé celles menées par Adour en 1996, ont pu déterminer les origines de cette maladie qui sont de trois types :

1. Les eaux comportant des teneurs en fluor supérieures aux normes admissibles
2. La pollution par les poussières fluorurées près des zones de gisements ;
3. L'inhalation des fumées fluorurées.

Une enquête menée par l'Institut National de la Santé Publique (INSP) en 1980 (Mameri et al., 1992) a relevé l'amplitude de l'étendue de la fluorose dans les villes de la région du Sahara septentrional, nous reproduisons dans le tableau 1.8 les principales villes

TAB. 1.8 – Taux d'atteinte de la population par la fluorose (Touati, 1993)

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 Koléa	1.5%
Laghouat	3.2%

Chapitre 2

**Procédés de défluoruration des
eaux**

Introduction

Bien qu'un certain nombre de pays aient des eaux présentant des teneurs en fluorures supérieures aux normes préconisées, les procédés de défluoruration des eaux potables n'ont connu à ce jour que très peu de réalisation à grande échelle en raison de leurs coûts d'exploitation élevés. Cependant, face à la raréfaction des ressources en eaux alimentaires de bonne qualité, le traitement des eaux fluorurées deviendra de plus en plus une nécessité dans les années à venir. Par ailleurs, pour un grand nombre de localités, les eaux souterraines riches en fluorures constituent la seule possibilité d'approvisionnement en eau.

Afin de réduire la teneur en fluorures dans les eaux à une valeur conforme aux normes des eaux destinées à la consommation humaine, diverses techniques de traitement ont été mises en œuvre (Fig. 2.1)

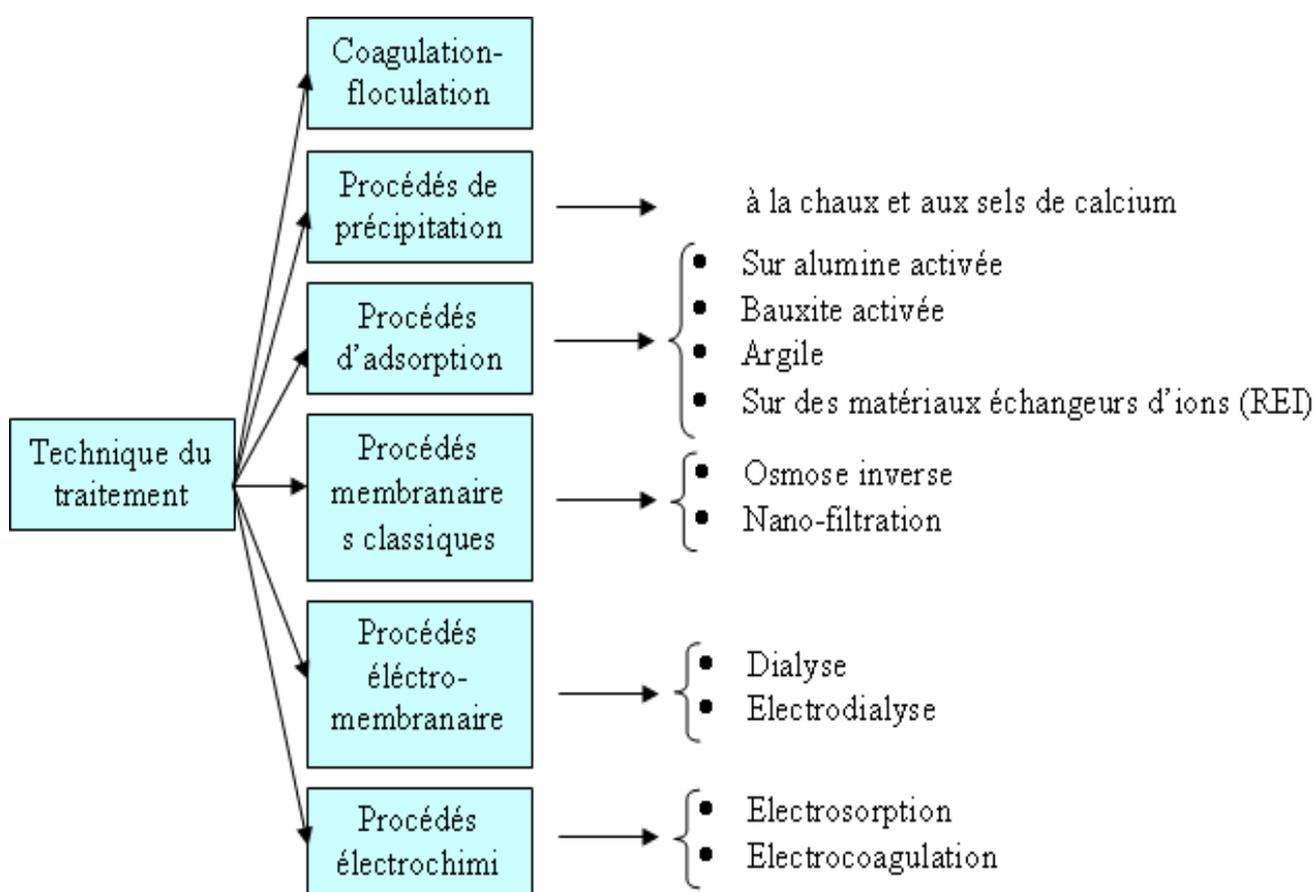


FIG. 2.1 – Les diverses techniques de traitement mises en œuvre pour réduire la teneur en fluorures dans les eaux destinées à la consommation humaine

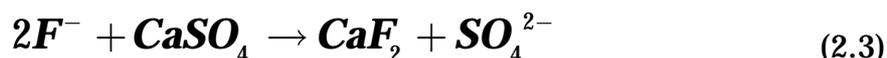
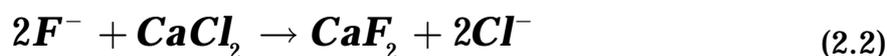
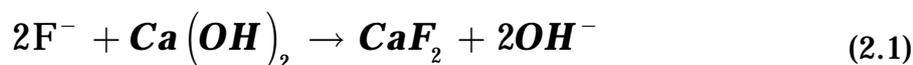
2.1 Elimination des fluorures par précipitation

Ce procédé fréquemment utilisé en traitement de l'eau, utilise des quantités importantes de réactifs et dans certains cas entraîne l'apparition d'éléments indésirables.

2.1.1 Précipitation à la chaux et aux sels de calcium

Les sources de calcium habituellement employées pour précipiter les fluorures sous forme de fluorure (CaF_2) sont la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le chlorure de calcium (CaCl_2) et le sulfate de calcium (CaSO_4).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes : (Desjardins E., 1988).



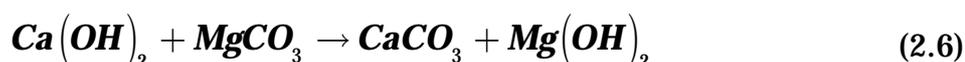
Cependant, la défluoruration par cette technique (rajout de sels) est limitée à des concentrations résiduelles qui n'atteindraient pas la teneur recommandée par l'OMS. D'autres part, le rajout des sels augmente la dureté de l'eau en raison de l'augmentation de la concentration en calcium, déplaçant ainsi l'équilibre calco-carbonique dans le sens de la formation de tartre.

La décarbonatation à la chaux, ne permet pas d'obtenir une concentration résiduelle en fluor inférieur à celle exigée par la norme (1.5mg.l^{-1}) pour des eaux dont la concentration en calcium est inférieur a 200 mg.l^{-1} (Desjardins E., 1988 ; Dégremont., 1989), cela était vérifié par la résolution de l'équation 2.4 développée par Benefield et al (1982), elle augmente également le pH de l'eau traitée (Islam et al, 2007).

$$[F^-] = \sqrt{\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{2+}]}} \left\{ 1 + 10[Ca^{2+}] + 1500[H^+] + 5850 \sqrt{\frac{10^{-10.4}}{[Ca^{2+}]}} [H^+] \right\} \quad (2.4)$$

Les concentrations sont exprimées en mol.l⁻¹.

La quantité résiduelle d'ions fluorures est fonction de la solubilité de la fluorine. Le niveau théorique d'abattement correspond à la limite de solubilité de CaF₂ qui est de l'ordre de 16 mg.l⁻¹ à 20°C soit 8 ppm de F⁻. (Produit de solubilité de la fluorine : K_{ps}(20°C)=4.10⁻¹¹). Cependant, un deuxième phénomène intervient lors du traitement à la chaux, si l'eau contient du magnésium, il se forme de l'hydroxyde de magnésium selon les équations suivantes :



L'hydroxyde de magnésium formé peut alors adsorber les fluorures, puis décanter (Bannoud et al, 2007). Théoriquement, il faut une concentration en magnésium de 50 mg/l environ, pour éliminer 1mg.l⁻¹ de fluor (Dégremont., 1989). Pour les eaux ne contenant pas cette quantité de magnésium, ce qui est couramment le cas, il faudrait ajouter du sulfate de magnésium ou de la chaux dolomitique (CaCO₃, MgCO₃). Cette méthode n'est pas utilisable car il faut mettre en œuvre une quantité importante de réactif, entraînant une production de boues également importante. Les différentes étapes cinétiques de la précipitation sont :

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

2.2 Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels les particules colloïdales ou les solides en fines suspensions sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus

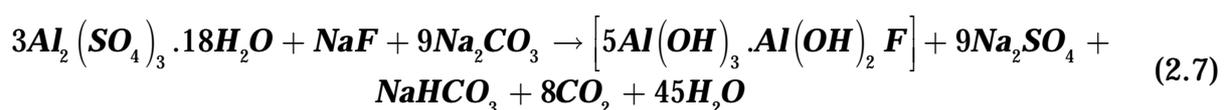
visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués.

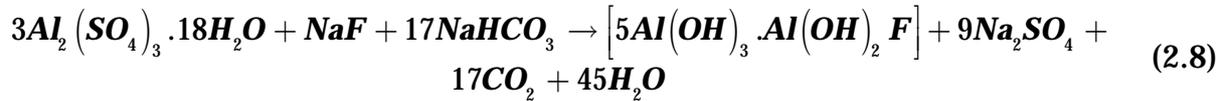
L'affinité du fluor pour l'alumine peut être utilisée de façon avantageuse lors d'une clarification utilisant des sulfates d'alumine comme coagulant $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Les fluorures sont éliminés sur le floe d'hydroxyde (Zhang et al, 2005).

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

Au cours d'études en laboratoire, Muthu et al. (2003) ont signalé que le chlorure de polyaluminium réduisait les concentrations de fluorure de 4, 3 et 2 $mg.l^{-1}$ à 1,95, 0.80 et 0,85 $mg.l^{-1}$ respectivement, lorsqu'on utilisait une dose de coagulant de 500 $mg.l^{-1}$ à un pH de 7,93. Les résultats produits par cette étude indiquent que le pH, la dose de coagulant et la concentration initiale de fluorure constituent des paramètres témoins critiques pour la réduction des concentrations de fluorure. Des expériences parallèles réalisées avec un coagulant à l'alum au même pH, les mêmes concentrations initiales et les mêmes doses de coagulant ont démontré que les concentrations de fluorure s'établissaient à 1,50, 1,40 et 1,30 $mg.l^{-1}$ respectivement.

En 2005, Zhang et al utilisent cette technique pour une eau contenant 4 $mg.l^{-1}$ d'ions fluorures, ils ont atteint une concentration de moins de 1 $mg.l^{-1}$ pour un pH optimale se trouvant entre 6.0 et 6.7, la quantité de réactif mise en jeu est de 50 g par g de F^- à éliminer. La technique de défluoruration par les sels d'aluminium est très utilisée en Inde, elle est appelée : technique de Nalgonda. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont :





La grande quantité de coagulant nécessaire et le coût des produits chimiques limitent cette technologie à certaines applications précises, particulièrement dans les petits systèmes de traitement. Cette quantité produirait un volume important de boue qu'il faut prétraiter et éliminer.

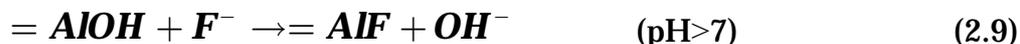
2.3 Elimination des fluorures par adsorption

Ce procédé est bien adapté à l'élimination spécifique du fluor avec une nécessité de maîtriser le pH du milieu. Des études approfondies sur l'utilisation d'adsorbant locaux dans les pays en développement pourrait baisser les coûts de façon significative et rendre le procédé plus attrayant. Les matériaux adsorbants actuels présentent une faible durée de vie et les difficultés de leur régénération limitent la possibilité d'utilisation à grande échelle. On peut citer parmi les matériaux utilisés dans le traitement des eaux, les adsorbants suivants : l'alumine activée, le charbon actif, les résines échangeuses d'ions, le gel des silices, la terre à diatomée, les tamis moléculaires, la silice activée, les oxydes des métaux.

2.3.1 Adsorption sur alumine activée

L'alumine activée est obtenue par calcination sans dépasser 500°C, de l'alumine hydratée $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ provenant d'une attaque alcaline de la bauxite. La filtration sur alumine activée intéresse un large domaine d'activités. Elle est susceptible de fixer des anions comme des cations; on parle dans la littérature d'échange d'ions, de précipitation, de polymérisation et d'adsorption (Mazounie et al., 1984). Rappelons que la surface des alumines est constituée d'acides de Brønsted et d'acides de Lewis dont seuls les premiers seraient actifs.

Al_2O_3 est une matière poreuse qui possède une bonne capacité d'adsorption et une sélectivité pour l'élimination des ions fluorures selon les réactions suivantes (Lounici et al., 1997)



Il ressort de la littérature que les données sur la capacité de rétention des ions fluorures de cet adsorbant varient considérablement d'un auteur à l'autre en fonction de différentes conditions opératoires. Les paramètres comme la granulométrie du matériau filtrant, la concentration initiale en fluorure, l'alcalinité et le pH de l'eau brute sont des paramètres très influents sur la capacité de fixation des ions. Néanmoins, l'alumine activée assure de façon fiable une élimination spécifique de l'ion fluorure (> 80%). Cependant son manque d'efficacité sur l'élimination de la salinité compromettrait la pertinence de son utilisation pour le traitement des eaux saumâtres fluorurées.

L'efficacité de l'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée dépend aussi de la composition de l'eau à traiter (présence d'ions concurrents) comme (l'arsenic, sélénium, silice, ions de dureté), le temps de contact et la régénération du milieu filtrant. C'est pourquoi sa mise en oeuvre devrait tenir compte des critères techniques (caractéristiques de l'eau à traiter) et économiques (coût de la régénération au sulfate d'alumine ou à la soude et à l'acide).

2.3.2 Adsorption sur la bauxite activée

La bauxite activée est constituée essentiellement par un mélange de composés Al-O-OH et FeO-OH. Le procédé de défluoruration par la bauxite est semblable à celui utilisant l'alumine activée, mais avec une efficacité moindre. Cependant, il est beaucoup plus efficace que le charbon actif. La réduction des fluorures est importante lorsque le pH de l'eau à traiter est situé entre 5.5 et 7.0 (Adour, 1996).

2.3.3 Adsorption sur les argiles

Un certains nombres d'auteurs Puka (2004), Youcef (2004), Meenakschi (2008), Ramdhani (2009) et Sanjay (2009), ont mis en évidence la possibilité d'éliminer les fluorures par adsorption sur différentes argiles.

La structure de l'argile permet de déterminer la charge sur sa surface, et le type d'échange qui peut se produire avec les ions en solution (Puka et al, 2004).

Généralement, plus la surface de l'argile est chargée positivement, plus le rendement d'adsorption est meilleur (la capacité d'adsorption est fortement dépendante du pH). Meenakshi et al (2008), ont étudié la défluoruration des eaux avec la kaolinite dans un système batch. L'adsorption des ions fluorures sur l'argile a été effectuée dans la gamme du pH 3-11.

Les isothermes d'adsorption sur l'argile obéissent aux types de Langmuir et Freundlich dans un domaine de concentration allant de 2 à 10 mg.l⁻¹. Cette argile est constituée principalement de 36.98 % d'Al₂O₃ et 47.05 % de SiO₂, présente une surface spécifique de 15.11m².g⁻¹, élimine spécifiquement les ions fluorures des eaux potables. L'étude thermodynamique du système fluorures sur argile a permis de démontrer que le phénomène d'adsorption est endothermique.

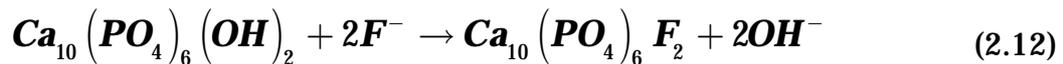
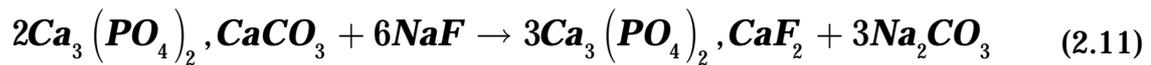
2.3.5 Adsorption sur des matériaux échangeurs d'ions

L'utilisation d'échangeurs d'ions tels que les phosphates tricalciques et les résines échangeuses d'ions permet aussi de traiter les eaux faiblement fluorurées (Diéye et al., 1994).

ü Phosphates tricalciques

C'est une technique de traitement économique et facile à mettre en œuvre pour des installations rustique, mais valable pour une eau faiblement fluorée. Elle permet d'abaisser la concentration des fluorures de 5 à moins de 1mg.l⁻¹.

L'ion fluorure présente une certaine affinité pour les phosphates tricalciques (Desjardins, 1990). Il s'échange soit avec l'ion carbonate de l'apatite soit avec les ions hydroxyde de l'hydroxyapatite, selon les équilibres suivants :



C'est un matériau friable à faible durée de vie : perte de produit (2%) par attrition lors des cycles de régénération / lavage (saude, HCl) ainsi qu'une diminution de la capacité d'adsorption de 50% (Desjardins, 1990).

Après une trentaine de cycles de régénération, il devient complètement inactif. D'autres inconvénients de ce procédé ont été cités tel que l'enrichissement de l'eau en phosphates, sa décarbonatation partielle (Desjardins, 1990) ainsi qu'une qualité mécanique médiocre.

ü Les résines échangeuses d'ions

Les résines actuelles sont souvent peu spécifiques : l'affinité des résines est plus faible pour les fluorures que pour les sulfates SO_4^{2-} ou les hydroxydes OH^- . L'eau de départ doit être peu chargée, la concentration initiale ne devant pas dépasser 10 ppm.

Benson et al (1940) ont expérimenté un procédé en 2 étapes (Desjardins, 1990) :

– Elimination des ions sodium par une résine cationique :



– Elimination de H_2F_2 par une résine anionique :



Les résines préparées perdent leur activité après plusieurs utilisations. Les problèmes de coût de régénération des résines limitent fortement l'utilisation de ce procédé.

Parmi, les résines cationiques, Viswanathan et al (2008), a étudié Indion FR-10 : une résine comportant un groupement acide sulfonique (forme H^+) et qui possède une bonne capacité d'adsorption. Cette capacité d'adsorption a été améliorée par une modification chimique, en chargeant la résine (forme H^+) de métaux tels que Na^+ et Al^{3+} respectivement. Les capacités d'adsorption des ces résines chargées de métaux Na^+ et Al^{3+} sont de 445 et 478 mg F-/Kg respectivement, tandis que celle de la résine de forme H^+ est de 265 mg F-/Kg pour une concentration initiale des ions fluorures de 10 mg.l⁻¹.

La capacité de régénération de ce type de résines a été étudiée en utilisant : 0.1M HCl, 0.1M H_2SO_4 et 0.1M NaOH. Elles sont de 90%, 80%, 75% respectivement (Viswanathan et al., 2008).

L'inconvénient de ces procédés d'adoption réside dans le fait qu'ils nécessitent une étape de régénération entraînant une dégradation partielle des matériaux, donc, une baisse de leurs propriétés absorbantes.

2.4 Procédés membranaire classique

Ces procédés ont l'avantage de pouvoir se passer de réactifs chimiques et d'une étape de régénération. Ils sont largement utilisés par l'ensemble des industries chimiques, pharmaceutique, agro-alimentaires et dans le traitement des eaux et effluents pour séparer ou récupérer des molécules ou des espèces ioniques en solution. Ces procédés sont basés sur la mise en œuvre de membranes semi-perméables.

2.4.1 Osmose inverse

L'osmose inverse est une technique très efficace pour éliminer la quasi totalité des sels minéraux présents en solution (pas de sélectivité entre les sels), ce qui justifie son utilisation sur plusieurs installations mondiales de dessalement.

La sélectivité des membranes d'osmose inverse est d'origine physico - chimique, basée essentiellement sur le mécanisme de solubilisation – diffusion pour le transfert de solutés avec une application d'une différence de pression de part et

d'autre de ces membranes supérieure à la pression osmotique (Mazouni et Mouchet, 1984). Ce mécanisme d'élimination ionique dépend donc de l'interaction entre la membrane et les ions présents dans l'eau.

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

Pour la même raison, Nicolas et al., (2010) ont montré que ce procédé ne peut pas être directement applicable pour les eaux de sud d'Algérie (Debila, Tamellaht, El-Meghaier), car ces dernières présentent une minéralisation importante, de ce fait elles nécessitent un traitement préalable.

2.4.2 Nanofiltration

C'est un procédé qui est proche de l'osmose inverse. Cette technique permet la rétention d'espèces moléculaires de l'ordre des nanomètres, à savoir de poids moléculaire compris entre 200 et 600 Daltons. Elle se situe sur une échelle de taille de particules entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Tahaikt et al., 2007).

Elle requiert des pressions plus faibles que l'osmose inverse (5 à 10 bar) car la membrane est plus poreuse et fournit des débits de perméation supérieurs. Elle est donc, moins consommatrice d'énergie. En nanofiltration, la rétention des ions se fait par double mécanisme (Bannoud et al, 2001) :

1. Convection avec rétention partielle des solutés en fonction de leur taille : Plus l'ion est gros mieux il est retenu;
2. Solubilisation-diffusion : fonction des énergies de solvation et du coefficient de partage, plus l'ion est gros moins il est retenu.

Bannoud et al (2007) a expérimenté ce procédé sur une eau synthétique fluorurée de concentration initiale de 3 mg.l⁻¹, ces résultats ont montré clairement la possibilité d'éliminer les fluorures avec un taux d'élimination de 61% qui augmente avec l'augmentation de la pression appliquée à la membrane, mais l'augmentation de la rétention est moins marquée à partir de pression 5 bar.

2.5 Procédés électromembranaires

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. L'électrodialyse est une technique la plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique (Violeau., 1999).

2.5.1 Dialyse ionique croisé

La dialyse ionique est un procédé de séparation membranaire dans lequel les ions sont transportés de part et d'autre de la membrane ionique sous la seule action de leur gradient de concentration.

Pour étudier la performance de la dialyse ionique croisée en défluoruration, Dièye et al (1997) ont utilisé une cellule de la dialyse de type filtre-presse, elle comprend deux compartiments avec une membrane anionique insérée au milieu. Nous appelons alimentation le compartiment contenant la solution à traiter, dans ce cas des fluorures, et receveur celui contenant la solution qui va échanger ses anions avec les fluorures à éliminer.

L'étude systématique de tous les paramètres variables tels que l'agitation des compartiments ainsi que les caractéristiques de la membrane a montré une influence prépondérante sur le débit transmembranaire. La dialyse ionique croisée pouvait donc constituer une technique de défluoruration présentant les

qualités requises (Haichour et al., 2000). Mais la compétition avec les autres anions reste un inconvénient majeur.

2.5.2 Electrodialyse

C'est un procédé de séparation mettant en oeuvre un champ électrique. Les espèces à extraire sont séparées de la solution à épurer par migration sélective des ions à travers des membranes à perméabilité sélective (membranes échangeuses d'anions, perméables aux anions, ou membranes échangeuses de cations, perméables aux cations).

Grâce à une disposition alternée des membranes échangeuse d'anions et de cations, les ions capables de traverser les membranes de type cationique sont arrêtés par les membranes de types anionique et réciproquement. La concentration dans les compartiments de même parité augmente alors (concentrât) et celle des compartiments adjacents diminue (diluât).

L'électrodialyse est une technique efficace qui permet une élimination du fluor dans les eaux (Kabay et al., 2008) afin que le produit réponde aux normes prescrites par l'OMS. D'après le même auteur le procédé est efficace lorsque la concentration initiale des ions fluorures est grande dans le compartiment d'alimentation. Le temps de traitement devient court et le taux de défluoruration augmente (98%) lorsque on applique une tension relativement élevée.

Une autre étude de défluoruration a été faite par Ergun et al (2008) en appliquant le procédé d'électrodialyse à une eau contenait 20 mg.l⁻¹ de fluorure. Les conditions opératoires ont été optimisées afin d'obtenir une eau potable dont le pH est de 6 et la concentration en fluorure inférieure à 1,5 mg.l⁻¹ avec un taux d'élimination de 96%.

Les expériences effectuées sur l'électrodialyse par divers chercheurs (Menkouchi Sahli et al., 2007 ; Kabay et al., 2008 ; Ergun et al., 2008) ont montré que le pourcentage de défluoruration diminue en présence des ions chlorures et sulfates et que l'effet compétiteur des chlorures est plus important

sur les fluorures que celui des sulfates. Cependant elle est inadaptée aux eaux saumâtres (salinité $>1 \text{ g.l}^{-1}$) et n'assure pas une désinfection de l'eau à traiter.

2.6 Procédés électrochimiques

2.6.1 Elimination des fluorures par électrosorption

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

Lounici et al. (1997) ont étudié cette technologie fondée sur la combinaison de la colonne à l'alumine activée et d'un système électrochimique qui crée un champ électrique dans la colonne et augmente la sorption du fluorure dans les milieux. Les facteurs comme le pH, la température, la concentration initiale de fluorure et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité du procédé. Appliqué à la défluoruration des eaux souterraines, ce procédé d'électrosorption a réduit une concentration moyenne de 3 mg.l^{-1} à une concentration de moins de $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$.

2.6.2 Elimination des fluorures par électrocoagulation

Les procédés d'électrocoagulation se présentent comme une alternative intéressante aux procédés classiques de défluoruration dans le domaine de traitement des eaux usées et les eaux de consommation humaine.

En raison du regain d'intérêt pour cette technologie au cours des dernières années et des percées technologiques importantes qui en ont découlé, ce processus électrochimique se veut une avenue de choix au traitement des eaux chargées en polluants.

Le processus d'électrocoagulation et ses applications dans le domaine de traitement des eaux potables feront l'objet d'une analyse approfondie dans le cadre de ce travail. L'étude exhaustive du fonctionnement de l'électrocoagulation, des mécanismes impliqués et des conditions opératoires est présentée au chapitre suivant.

Chapitre 3

L'électrocoagulation

3.1 Introduction au processus d'électrocoagulation

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. En effet, l'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques pour entraîner l'abatement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans le milieu aqueux. La quantité d'ions métalliques injectés est contrôlée par le courant électrique (Holt et al., 2004). Les interactions ayant lieu dans un réacteur d'EC (mode batch) sont montrées sur la figure 3.1.

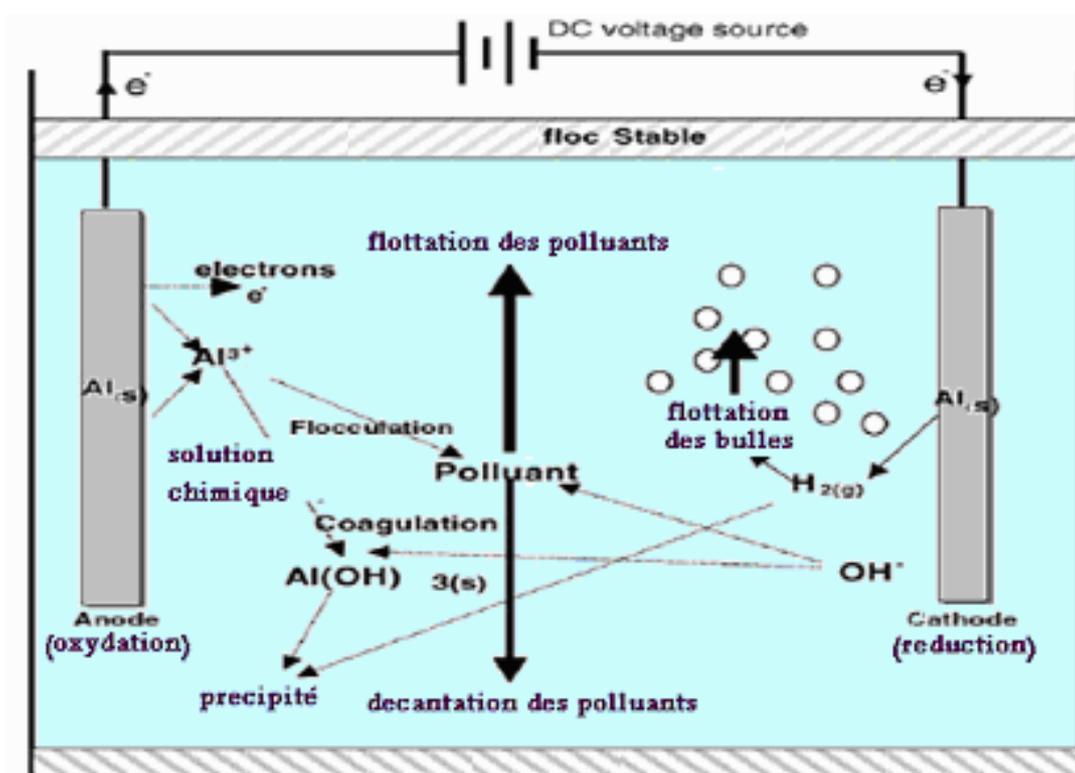


FIG. 3.1 – Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (Mollah et al., 2004)

Comme tous les procédés électrochimiques, l'EC se distingue de la coagulation chimique par sa versatilité épuratrice, son faible coût, sa facilité d'automatisation et sa compatibilité environnementale (Rajeshwar et al., 1994). D'autres avantages sont cités dans la littérature dont la rapidité de réaction, la compacité des équipements, la simplicité d'opération et d'entretien d'une cellule

d'électrocoagulation et la plus grande siccité des boues produites (Mollah et al., 2001 ; Mollah et al., 2004). En plus, l'électrocoagulation peut remplacer un certain nombre de procédés dans une installation de traitement des eaux (Mollah et al., 2004).

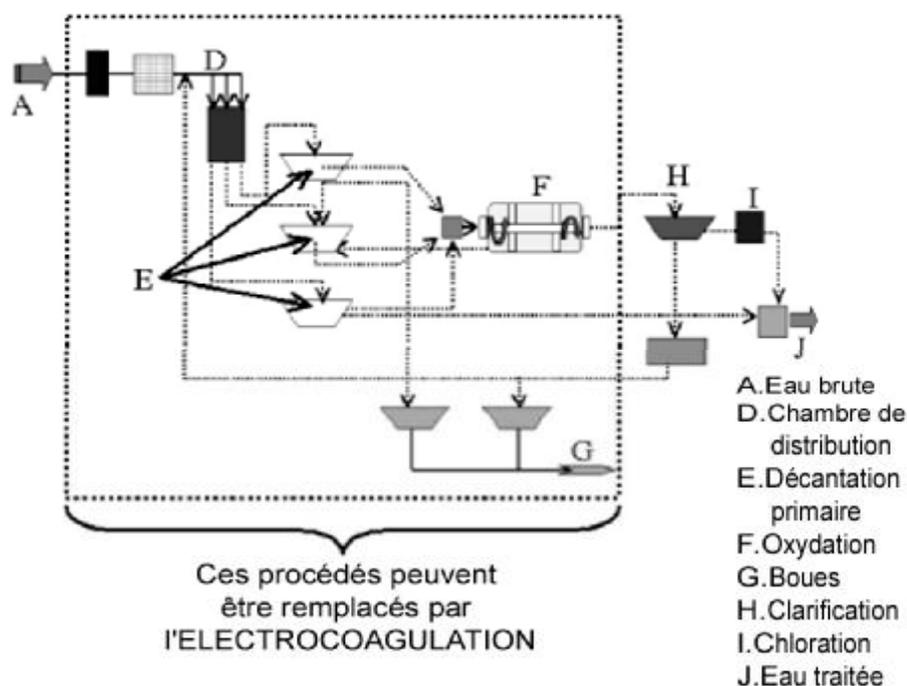


FIG. 3.2 – Représentation schématique d'une installation typique de traitement des eaux, et les procédés complexes qui peuvent être remplacés par l'électrocoagulation (Mollah et al., 2004).

La première utilisation de l'EC pour le traitement des eaux était en 1889 (UK), son application est breveté par Elmore en 1904, En 1909 (US), un nouveau brevet sur ce procédé était déposé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium. En 1946 la première application de l'EC pour le traitement des eaux potables (Guohua, 2003).

L'électrocoagulation fait actuellement l'objet de recherches pour le traitement d'un nombre varié d'effluents pollués dont des eaux usées domestiques (Yu et al., 2005), des eaux usées de restaurants (Chen et al., 2000), des eaux de lavage (Ge et al., 2004), des eaux usées des semi-conducteurs (Chen et al., 2003 ; Drouiche et al., 2007) ; des eaux résiduares de papeterie (Ugurlu., 2004 ; Parama Kalyani et al., 2009), des eaux brutes pour la production d'eau de

consommation (Holt et al., 2005), du lisier de porc (Albert., 2006) ainsi que des eaux contenant des composés fluorés (Mameri et al., 2001 ; Ghosh et al., 2008), des colorants textiles (Koby et al., 2003 et 2006 ; Merzouk et al., 2010), des nitrates (Koparal et Ogutveren., 2002), du phosphore (Irmedez et al., 2006).

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants:

- DCO : Demande chimique en oxygène,
- DBO : Demande biologique en oxygène,
- COT : Carbone organique total,
- MES : Matières en suspensions,
- TDS : Taux de solides dissous,
- TAC : Titre alcalimétrique complet,
- ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent,
- Les métaux lourds. Le tableau 3.1 reprend ces applications

TAB. 3.1 – Applications de procédé d'électrocoagulation

Domaine	Industries	Objectifs
Industriel	<ul style="list-style-type: none"> Centrales thermiques Industries de transformation Mines Transformation des métaux Fabrication de teintures 	<ul style="list-style-type: none"> Métaux Huiles et hydrocarbures Détergents et autres composés organiques MES DCO
Transport	<ul style="list-style-type: none"> Transport naval Transport routier Entreposage 	<ul style="list-style-type: none"> Huiles et hydrocarbures DCO MES
Agroalimentaire	<ul style="list-style-type: none"> Transformation de nourriture Restauration 	<ul style="list-style-type: none"> MES DCO Huiles et graisses
	<ul style="list-style-type: none"> Porcheries 	<ul style="list-style-type: none"> Phosphore MES DCO
Municipal	<ul style="list-style-type: none"> Eau potable 	<ul style="list-style-type: none"> Enlèvement de fluorures Couleur Turbidité Désinfection
	<ul style="list-style-type: none"> Eaux usées 	<ul style="list-style-type: none"> MES DCO Phosphore
	<ul style="list-style-type: none"> Lixiviats de sites d'enfouissement ou de sites contaminés 	<ul style="list-style-type: none"> DCO Métaux solubilisés

3.2 Mécanisme d'électrocoagulation

L'EC est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'EC :

1. Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
2. Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
3. Agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet d'eau à l'encontre des ions produits par dissolution électrochimique de l'anode sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Van der Waals prédominent, causant ainsi la coagulation.
- Formation du floc ; le floc formé suite à la coagulation crée les boues qui piègent et relie les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux (Mollah et al., 2001).

Les mécanismes physico-chimiques impliqués s'avèrent être d'une grande complexité. La synergie entre les mécanismes de l'électrochimie et de la coagulation dépend des cations métalliques produits in situ, des hydroxydes de métal qui en sont issus, des espèces ioniques présentes dans le milieu aqueux et des microbulles de gaz électrolytiques produites (Holt et al., 2002).

3.3 Réactions aux électrodes

Dans sa forme la plus simple, un réacteur d'EC est formé d'une anode et d'une cathode. Lors du passage de courant à travers les électrodes, il se produit inévitablement une oxydation à l'anode (perte d'électrons) ainsi qu'une réduction à la cathode (gain d'électrons) (Holt et al., 2005). Il est à noter que le type de métal sélectionné lors de la conception d'électrodes peut avoir une influence

notable sur les demi-réactions d'oxydoréductions qui se produiront dans la cellule. Généralement, l'aluminium et le fer sont les deux métaux les plus utilisés dans le procédé d'EC, de par leur importance au sein des processus de coagulation et de précipitation. Toutefois, à des fins de simplification, seules les demi-réactions d'oxydoréduction sollicitées par l'utilisation d'électrodes d'aluminium seront présentées dans la description du processus électrolytique.

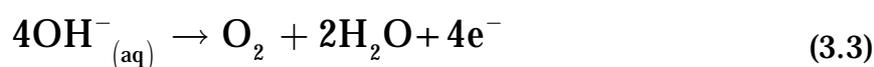
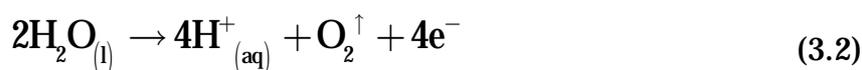
- **Demi-réaction d'oxydation:**

La principale réaction qui se produit à l'anode est celle de la production in situ de cations métalliques multivalents dans le milieu aqueux.



La production d'ions métalliques multivalents, tels des ions Al^{3+} , constitue la pierre angulaire du processus d'électrocoagulation. Ces ions réagissent avec les espèces ioniques du milieu aqueux pour enclencher les mécanismes qui entraîneront l'abatement du fluor.

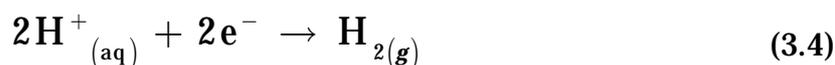
Il peut y avoir une autre réaction secondaire lors du processus d'oxydation, qui entraîne la formation d'oxygène par électrolyse de l'eau. Cette demi-réaction se module en fonction du pH (acide ou basique) du milieu aqueux.



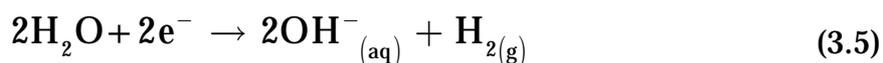
- **Demi-réaction de réduction :**

La principale réaction répertoriée dans la bibliographie conduit à la réduction de l'eau, Cette demi-réaction est, elle aussi, fonction du pH du milieu.

- Sous conditions acides, la réduction de l'eau est la suivante :



- Sous conditions basiques, elle prend la forme suivante :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques (Ghosh et al., 2008) :

- Les monocomplexes : Al(OH)^{2+} , Al(OH)_2^+ , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Al(OH)_4^-
- Les polycomplexes : $\text{Al}_6(\text{OH})_{10}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{18}(\text{OH})_{84}^{8+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles : Al(OH)_3 , Al_2O_3

3.4 Principales lois régissant l'électrocoagulation

3.4.1 Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- ü A l'anode, l'oxydation du métal,
- ü A la cathode, la réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I , en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (3.6)$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

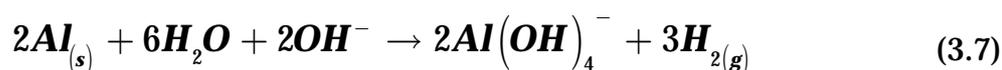
M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Toutefois, lorsqu'il s'agit d'utiliser des électrodes d'aluminium, la quantité d'aluminium mise en solution par électrodissolution semble supérieure à celle estimée à l'aide de la loi de Faraday (Mameri et al., 1998). Ces rendements sont

de 10 à 20% supérieurs aux calculs théoriques (Mameri et al., 1998 ; Jiang et al., 2002). Certains chercheurs ont établi que les électrodes d'aluminium sont attaquées par les ions hydroxydes produits par réduction ce qui contribue à la piquuration de l'aluminium et sa mise en solution dans le milieu aqueux (Picard et al., 2000). Cette corrosion chimique prend la forme suivante (Equ. 3.7) :



La figure 3.3, illustre parfaitement le mécanisme de corrosion par piquûre d'un alliage d'aluminium.

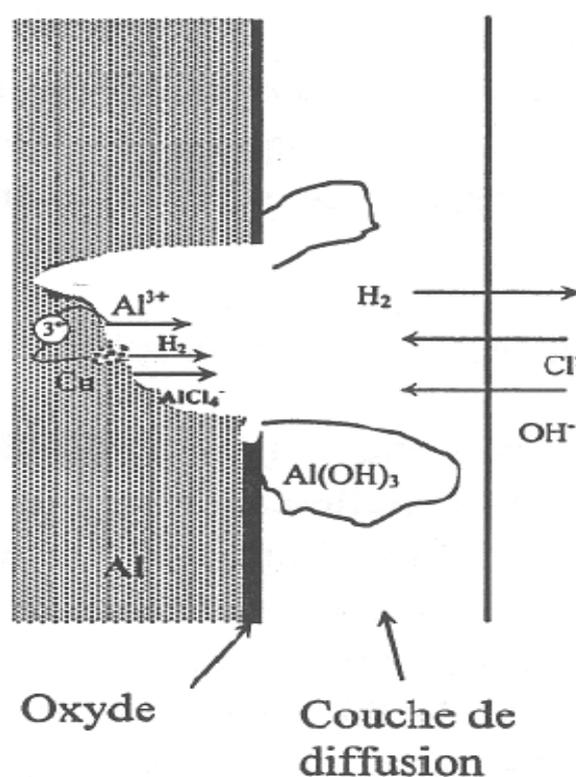


FIG. 3.3 – Mécanisme de corrosion par les ions chlorures et hydroxydes par piquûre sur un alliage d'aluminium (Bennajah, 2007)

3.4.2 Rendement faradique et rendement énergétique

A partir de la loi de Faraday, il est donc possible d'estimer la masse d'électrode théorique consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique :

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentale dissoute (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

A la cathode, et sans autres réactions de réduction, la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau suit également la seconde loi de Faraday, de même le rendement cathodique peut être exprimé par :

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentale formée (g)}}{\text{masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)}} \cdot 100 \quad (3.9)$$

Toutefois, la quantité dissoute dépend également du nombre d'électrodes et par conséquent du mode de connexion monopolaire ou bipolaire. Dans le mode bipolaire, pour p électrodes, le système sous tension est constitué de $(p-1)$ anode (Jiang et al., 2002) et la masse dissoute s'exprime alors de la façon suivante :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \cdot (p - 1) \quad (3.10)$$

Chaque réaction sera donc accompagnée d'un rendement Faradique anodique ou cathodique tel que la somme de tous ces rendements soit égale à 1 (Labanowski, 2004). Ce rendement R_F s'exprime simplement comme :

$$R_F = \frac{\text{quantité d'électricité nécessaire pour produire } n_p \text{ moles de produit } p}{\text{quantité d'électricité réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (3.11)$$

$$= \frac{I_{\text{théorique}} \cdot t}{I_{\text{consommée}} \cdot t}$$

Le rendement peut également s'exprimer en terme d'énergie comme suit :

$$R_F = \frac{\text{énergie minimale nécessaire pour produire } n_p \text{ moles de produit } p}{\text{énergie réellement consommée pendant l'électrolyse}} \quad (3.12)$$

$$= \frac{I_{\text{théorique}} \cdot E_{\text{Eq}}}{I_{\text{consommée}} \cdot E_{\text{App}}}$$

E_{Eq} : potentiel d'équilibre ($E_{Eq} = E_O(\text{anode}) - E_O(\text{cathode})$)

E_O : potentiels d'abandon des électrodes ($i=0$).

E_{App} : tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

Le rapport E_{Eq}/E_{App} représentant le rendement des tensions R_T , on peut aussi écrire le rendement énergétique comme $R_E = R_F \cdot R_T$ (Bennajah., 2007).

Pour un rendement faradique donné, le rendement énergétique dépendra exclusivement de la chute de potentiel et plus particulièrement de la chute ohmique.

3.4.3 Tension appliquée aux bornes d'une cellule d'électrolyse

Lors d'une électrolyse, la tension électrique E_{App} appliquée extérieurement à la cellule doit être divisée en trois parties (Chen et al., 2002) :

$$E_{App} = E_{Eq} + \sum \eta + IR \quad (3.13)$$

Avec :

$\sum \eta$: Somme des surtensions anodiques et cathodiques (V).

IR : chute ohmique (V).

Le terme $E_{équilibre}$ représente le potentiel de réduction des demi-réactions à l'équilibre et le terme η représente la surtension en (volt), il exprime les contraintes cinétiques des réactions aux électrodes. Ce potentiel peut être évalué à partir de l'équation de Nernst qui emploie les potentiels de réduction standard E° de chacune des demi-réactions, la température de la solution et les concentrations des espèces chimiques présentes dans le système (Holt et al., 2002).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (3.14)$$

E : potentiel de réduction à l'équilibre (volt)

E^0 : potentiel standard (volt)

R : constante des gaz (8,31 J/K.mol)

T : température en Kelvin

F : constante de Faraday (96487 C/mol)

n : nombre d'électrons transférés par les demi-réactions

C_o et C_R : concentrations (mol.l⁻¹) des formes oxydées et réduites du couple redox.

Le potentiel de réduction standard de chacune des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation est présenté au tableau 3.2.

TAB. 3.2 – Potentiel de réduction standard des demi-réactions impliquées dans le processus d'électrocoagulation

Réactions d'oxydoréductions	E° (Volt)
$\text{Al}_{(s)} \rightarrow \text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e^{-}$	1,66
$4\text{OH}_{(aq)}^{-} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^{-}$	-0,40
$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 4\text{H}_{(aq)}^{+} + \text{O}_2^{\uparrow} + 4e^{-}$	-1,23
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^{-} \rightarrow 2\text{OH}_{(aq)}^{-} + \text{H}_{2(g)}$	-0,83
$2\text{H}_{(aq)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	0

La chute ohmique IR, quant à elle, est caractéristique de la composition de la solution et de sa conductivité. Elle peut s'exprimer comme suit (Equ. 3.15):

$$IR = \frac{I \cdot d}{A \cdot k} \quad (3.15)$$

I : intensité imposée (A).

d : distance entre les électrodes (cm).

A : surface active de l'électrode (cm²).

k : conductivité de la solution (S.cm⁻¹).

Selon Daneshvar (2007), on peut réduire la chute ohmique soit en utilisant une surface plus importante des électrodes, soit on les rapprochant, ou bien en

augmentant la conductivité de la solution.

La Figure 3.4, permet de voir clairement les composantes de la tension mesurée aux bornes de l'électrolyseur.

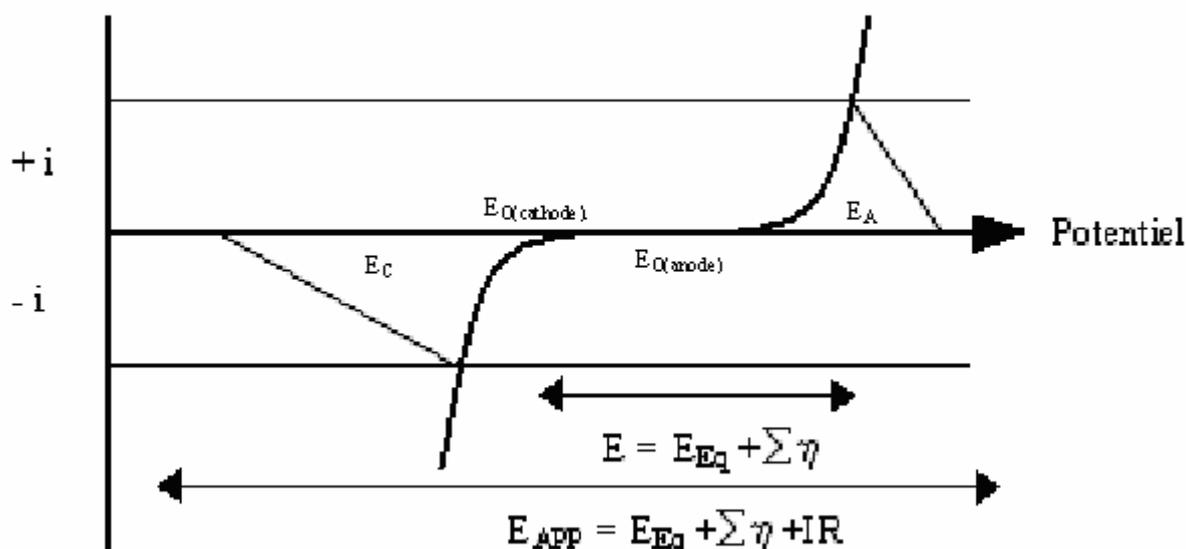


FIG. 3.4 – Les différentes composantes de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique.

3.5 Mécanisme de la coagulation

Il est présumé que les mécanismes de la coagulation qui surviennent lors de l'électrocoagulation sont similaires à ceux observés lors de l'ajout de sels métalliques (Irmedez et al., 2006). Ceux-ci s'articulent autour de trois étapes distinctes. Par introduction d'ions métalliques dans le milieu aqueux, il y a :

- formation d'hydroxydes d'aluminium, communément appelés agents coagulants,
- déstabilisation des espèces polluantes, particules en suspension et émulsions
- extirpation de ces derniers sous la forme de floccs et agrégats.

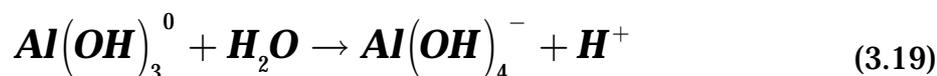
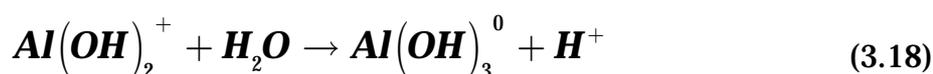
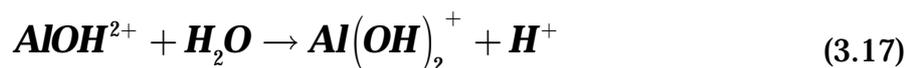
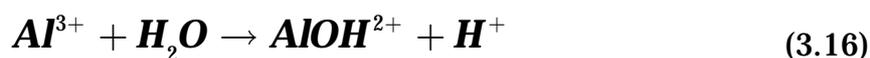
Les deux premières étapes qui mènent à l'abattement des polluants par cette voie sont ici détaillées. L'extirpation des floccs et agrégats sera abordée dans la section portant sur la conception d'une unité d'électrocoagulation.

3.5.1 Coagulation par des cations métalliques

L'aluminium est l'anode sacrifiée la plus fréquemment utilisée dans un réacteur d'électrocoagulation. Le comportement de l'aluminium en solution dépend de plusieurs paramètres (propriétés du polluant, le pH de la solution et sa concentration), l'aluminium peut soit :

- « Agir directement sur le polluant
- « S'hydrolyser pour former des complexes hydro-aluminium
- « Se précipiter

Ainsi la spéciation des cations d'aluminium est essentielle à la compréhension de processus d'électrocoagulation. L'utilisation de l'aluminium comme dans notre cas conduit à la formation des complexes mononucléaires qui sont décrits par les équations ci-dessous.



Considérant seulement la spéciation mononucléaire, la concentration totale d'aluminium en solution (α) à un pH donné peut être calculée (figure 3.5), en utilisant des données de Bertsch et Parker, 1996. Ce diagramme de distribution montre l'ampleur de l'hydrolyse, qui dépend de la concentration totale en métal et le pH.

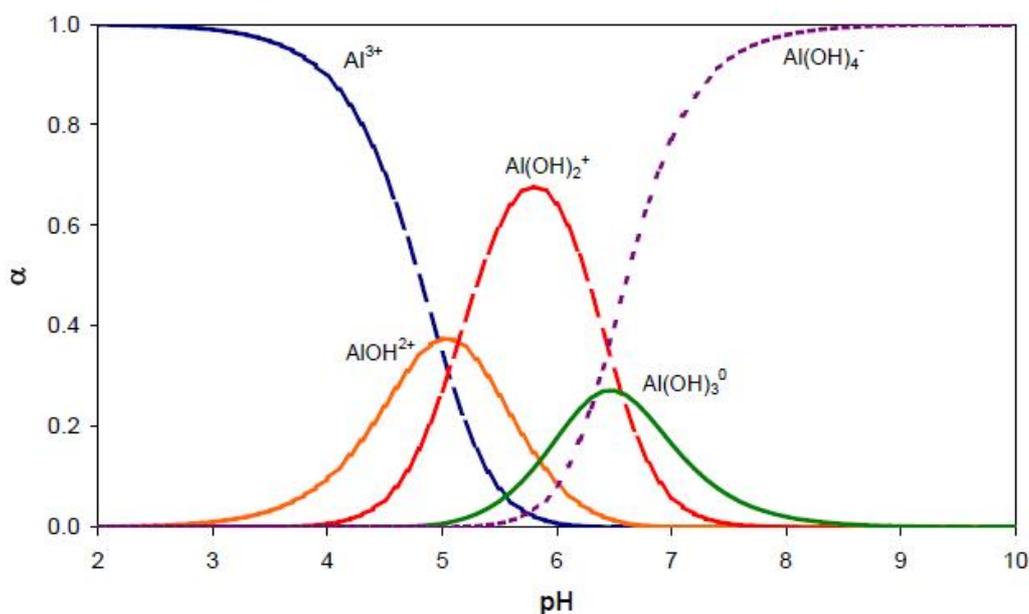


FIG. 3.5 – Diagramme de distribution pour Al-H₂O considérant seulement l'espèce mononucléaire (Bensadok et al., 2007).

Afin de pouvoir visualiser les variations de ces hydroxydes d'aluminium en fonction du pH, un diagramme de solubilité du précipité $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ est présenté à la figure 3.6 (Holt., 2002). Il est présumé que les espèces solubles d'hydroxydes d'aluminium sont en équilibre avec le précipité solide d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$.

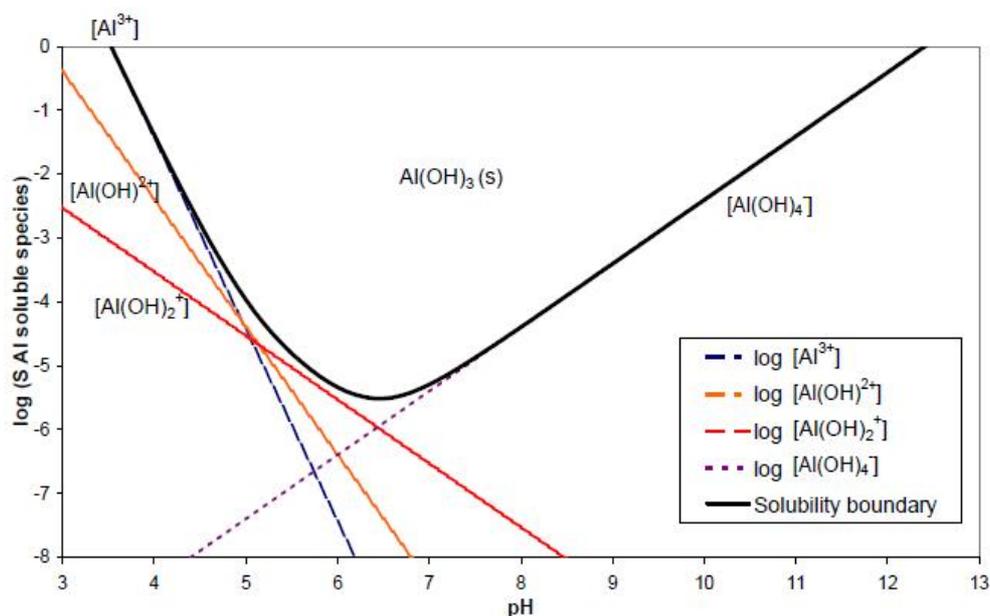


Fig. 3.6 – Diagramme de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ à 25 °C (Bensadok et al., 2007)

Comme il est possible de le constater à la figure 3.5, lorsque le pH de la solution est inférieur à 4,5, l'aluminium se solubilise facilement. Il en est de même lorsque le pH de la solution est supérieur à 8,5. En fait, c'est à l'approche de la neutralité de la solution que l'aluminium est le moins soluble et, par le fait même, entraîne une plus grande formation de précipités sous la forme d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$.

Les équations qui ont mené à la création de ce diagramme sont présentées ici-bas. Il est possible, à l'aide de ces équations, d'établir la teneur de l'aluminium résiduelle en solution en fonction du pH.

$$\log[\text{Al}^{3+}] = 10.8 - 3\text{pH} \quad (3.20)$$

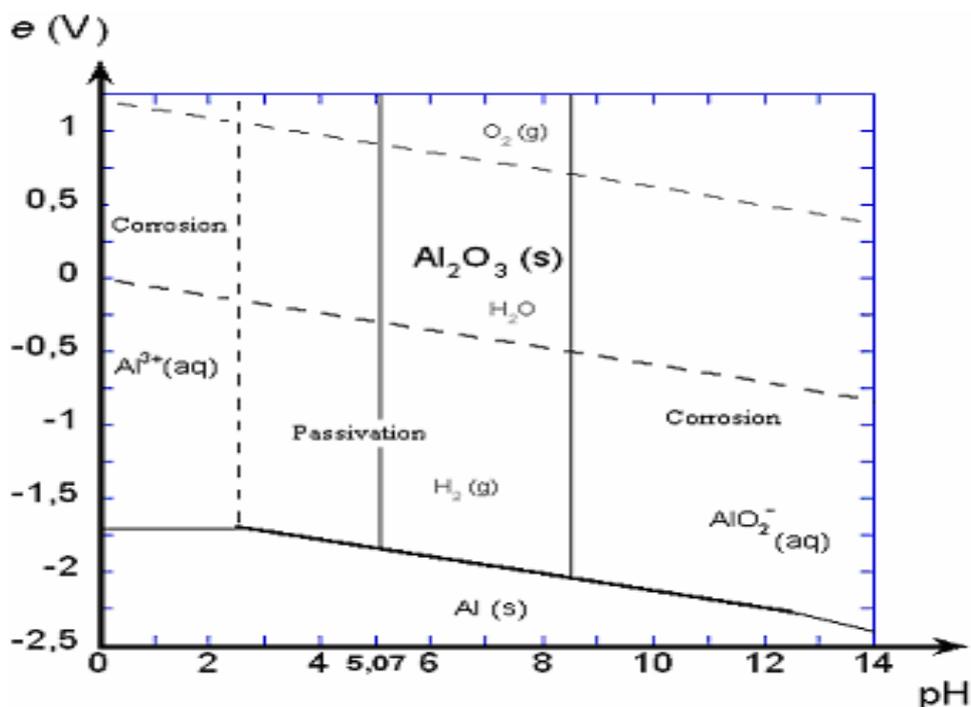
$$\log[\text{AlOH}^{2+}] = 5.8 - 2\text{pH} \quad (3.21)$$

$$\log[\text{Al(OH)}_2^+] = 0.7 - \text{pH} \quad (3.22)$$

$$\log[\text{Al(OH)}_4^-] = -11.9 + \text{pH} \quad (3.23)$$

3.5.2 Diagramme E-pH

A un degré d'oxydation 0 de l'aluminium et en l'absence d'espèces chimiques pouvant former des complexes solubles ou de sels insolubles avec l'aluminium, le diagramme de Pourbaix présente les domaines de stabilité de Al, Al^{3+} (cation aluminium), Al_2O_3 (alumine) et AlO_2^- (ion aluminate).

FIG. 3.7 – Diagramme de Pourbaix du système Al-H₂O à 25 °C

La solubilité de l'alumine, oxyde amphotère, est minimale pour un pH entre 6 et 8. Elle est plus importante en milieu acide et en milieu basique. A des pH compris entre 3 et 9, on note l'existence du phénomène de passivation ; l'alumine forme une couche protégeant les électrodes contre l'oxydation. Les domaines "Al³⁺" et "AlO₂⁻" correspondent à l'oxydation du métal sous forme d'espèces solubles. Le domaine "Al" correspond à l'immunité du métal. Porter l'aluminium à un potentiel compris dans ce domaine empêche son oxydation.

3.5.3 Actions des hydroxydes d'aluminium

Tel que mentionné précédemment, les actions ou mécanismes de la coagulation, provoqués par la présence d'hydroxydes de métal en solution, s'articulent autour de la déstabilisation des substances polluantes (solubles, colloïdales et particulières) et de leur extirpation subséquente des eaux usées. Deux principaux mécanismes ont pu être définis :

1. Neutralisation des charges et adsorption
2. Précipitation/emprisonnement

Ces mécanismes peuvent être identifiés à la figure 3.8 qui met en évidence les

principaux mécanismes de la coagulation en fonction du dosage en aluminium et du pH de la solution aqueuse.

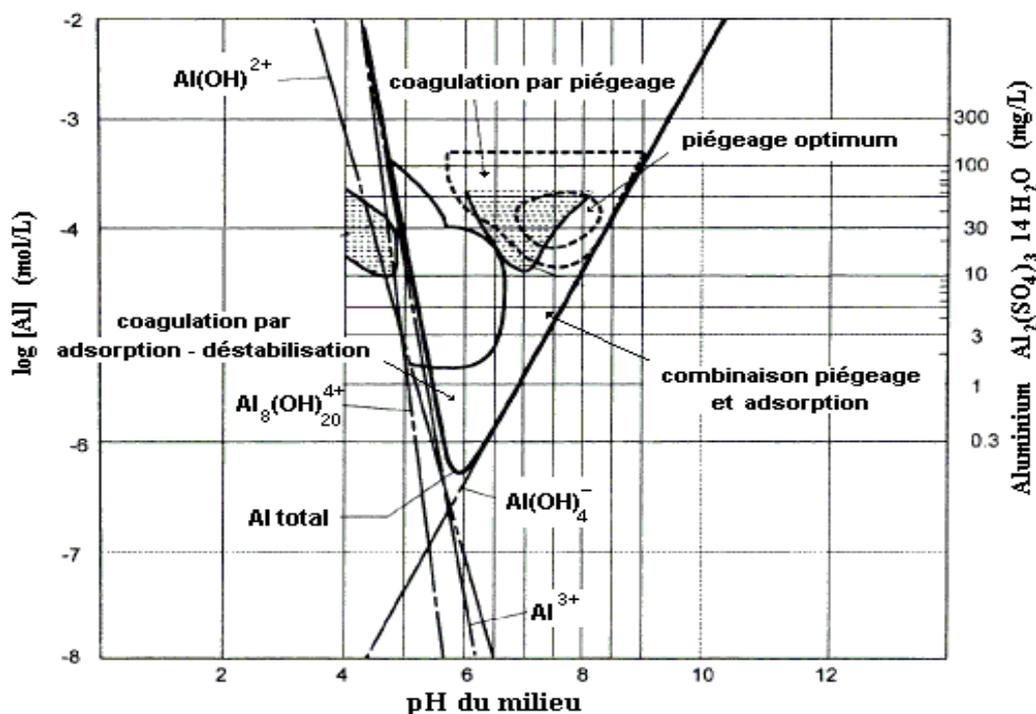


FIG. 3.8 – Mécanismes de la coagulation en fonction du dosage en aluminium et du pH de la solution aqueuse (Labanowski., 2004)

3.5.4 Neutralisation des charges et adsorption

Au contact des agents coagulants produits lors de l'oxydation électrochimique des anodes, il y a compression de la double couche électrique de chaque espèce polluante. Cette double couche diffuse, qui assure la stabilité de la particule en constituant une barrière à son agglomération, est grandement amenuisée. Il s'ensuit alors la neutralisation des charges des espèces polluantes par les contre-ions (hydroxydes d'aluminium) introduits dans le milieu aqueux. Ces contre-ions réduisent considérablement les forces de répulsion électrostatique entre deux particules de même charge à tel point que les forces d'attraction intermoléculaire de Van der Waals prévalent, provoquant de ce fait l'agglomération des particules solubles par adsorption directe sur des sites spécifiques ou interactions diverses.

L'agglomération des particules et colloïdes polluants les uns aux autres, entraîne la formation d'agrégats qui peuvent être facilement retirés des eaux usées (Aguilar et al., 2002). L'électrocoagulation se distingue ici du procédé classique de coagulation / floculation par l'induction d'un champ électrique qui amplifie le mouvement des particules de plus petites tailles, ce qui accroît davantage leurs chances d'être coagulées (Danechvar et al., 2004).

3.5.5 Emprisonnement et piégeage des particules dans un précipité

Lorsqu'une certaine quantité d'aluminium est introduite en solution et que le maximum de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ est alors atteint, il y a formation de précipités insolubles. Ces particules interagissent avec les polluants par adsorption. De plus, la formation non négligeable de précipités d'hydroxydes d'aluminium entraîne la formation de gros floccs, communément appelés «sweep floccs» (figure 3.9). Ceux-ci créent un voile de boue qui emprisonne les particules polluantes particulaires et colloïdales dans les floccs de précipités à l'image d'un filet de pêche qui capture des poissons.

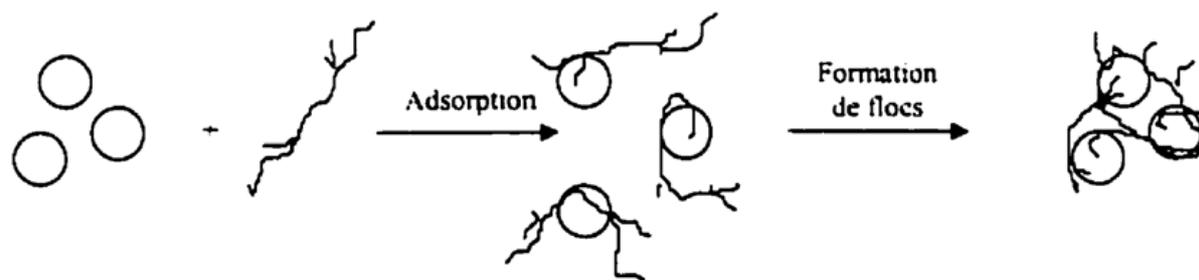


FIG. 3.9 – Adsorption et pontage à l'aide de polymères (Zemmouri, 2008)

3.6 Conception d'une unité d'électrocoagulation

3.6.1 Température d'opération

Il est reconnu que la température du milieu aqueux peut avoir une influence sur les mécanismes de la coagulation classique. De plus, la température de l'effluent peut entraîner la variation du potentiel de réduction du processus électrolytique

ainsi que la variation des constantes de solubilité des précipités d'aluminium. Généralement, les valeurs des potentiels standards de réduction et les valeurs des constantes de solubilité sont établies à 25°C. La plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température ambiante, oscillant de 20 à 25°C (Mameri et al., 2001 ; Holt, 2002).

3.6.2 Techniques d'agitation

Une bonne agitation à l'intérieur de la cellule d'EC est importante pour un temps de contact suffisant entre les particules polluantes et l'agent coagulant (Holt et al., 2002). Les techniques de mélange sont intimement liées aux régimes d'opération sélectionnés. Un procédé d'électrocoagulation par cuvée (discontinu) nécessite l'installation d'un agitateur externe pour assurer l'homogénéité soutenue de l'effluent. Il est évident que les bulles de gaz électrolytique produites durant le processus peuvent aussi aider à favoriser le contact entre les différentes particules de l'effluent (Holt., 2002).

3.6.3 Source d'alimentation

Pour entraîner le fonctionnement du montage d'électrocoagulation, il est possible d'utiliser une source d'alimentation en courant continu ou encore en courant alternatif. Certains auteurs considèrent l'utilisation d'une source d'alimentation en courant alternatif préférable à l'autre avenue (Mollah et al., 2001). En effet, la formation d'une couche imperméable à la cathode et la passivation de l'anode surviennent inévitablement lorsqu'est utilisée une source d'alimentation en courant direct (Mollah et al., 2001). De par l'inversion cyclique de la direction du flux électrique (anode - cathode) en courant alternatif, ces désagréments sont retardés. Pour pallier aux difficultés encourues lors de l'usage d'une source d'alimentation en courant direct, l'utilisation additionnelle d'électrodes sacrificielles placées en parallèle dans la configuration du bloc d'électrodes peut retarder les effets (Mollah et al., 2004).

Pour des raisons de coût et de variété d'équipements, l'ensemble des scientifiques préfère utiliser une source d'alimentation stabilisée en courant continu munie d'un inverseur de polarité plutôt que d'utiliser une source en courant alternatif.

3.6.4 Configuration des électrodes

Sous sa forme la plus simple, une cellule d'électrocoagulation est composée d'une anode et d'une cathode toutes deux reliées à une source d'alimentation, telle que présentée à la figure 3.1.

Cet arrangement n'est pas toujours approprié au traitement des eaux usées et s'avère peu efficace à long terme du fait que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable et il est alors d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces (Mollah et al., 2001).

Comme il est possible de le constater à la figure 3.10. Plusieurs électrodes dites «sacrificielles» sont placées entre la cathode et l'anode afin d'offrir une plus grande surface réactive, ces électrodes peuvent être constituées des mêmes matériaux que l'anode ou de matières différentes. De plus, l'emploi d'électrodes sacrificielles diminue le potentiel de dissolution de l'anode en plus de limiter les réactions indésirables de réduction ou de déposition de substances élémentaires à la cathode (Mollah et al., 2004).

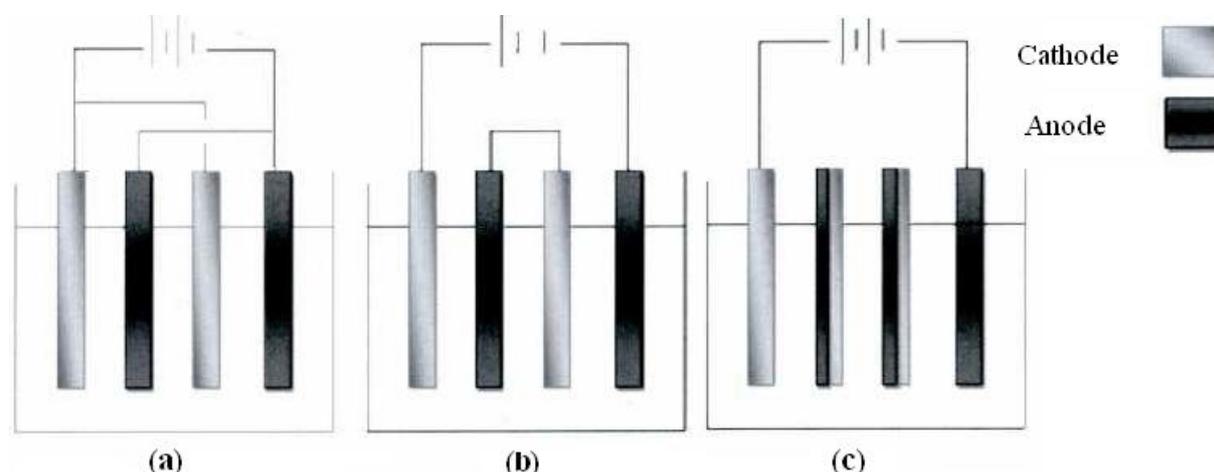


FIG. 3.10 – Configuration d'électrodes

(a) : Electrodes monopolaires placées en parallèle

(b) : Electrodes monopolaires placées en série

(c) : Electrodes bipolaires

3.6.4.1 Electrodes monopolaires

Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèles, soit en séries :

⇒ Connexion en parallèles

Cette configuration nécessite invariablement une connexion des anodes entre elles ainsi qu'une connexion entre les cathodes disposées parallèlement figure 3.10. (a).

⇒ Connexion en série

Une configuration d'électrodes monopolaires placées en série, quant à elle, emploie des électrodes sacrificielles non pas connectées avec anode et cathode externes, mais plutôt connectées entre elles, sous la forme de paire (l'une anode et l'autre cathode) figure 3.10. (b).

Dans un montage en série, pour une intensité de courant, on a besoin d'une différence de potentiel plus élevée car les cellules connectées en série ont une résistance plus élevée. Cependant, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes (Mollah et al., 2004).

3.6.4.2 Electrodes bipolaires

Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique, comme le montre la figure 3.10. (c). Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires.

Cette configuration procure de nombreux avantages dont la simplicité de l'installation donc la facilite de maintenance lors de l'utilisation, le remplacement des électrodes ainsi que l'ajustement aisé de l'espacement entre les électrodes.

3.6.5 Géométrie des électrodes

Dans la vaste majorité des articles parcourus, les électrodes sont plates et de dimension rectangulaire (Mameri et al., 2001 ; Irdemez et al., 2006). Elles sont placées parallèlement les unes aux autres et branchées selon la configuration désirée (monopolaire ou bipolaire). Par exemple, la cellule d'électrocoagulation conçue par Mameri et al (2001), utilise six électrodes bipolaires de dimension rectangulaire (125 mm x 60 mm), tel qu'il est possible de le constater à la figure 3.11.

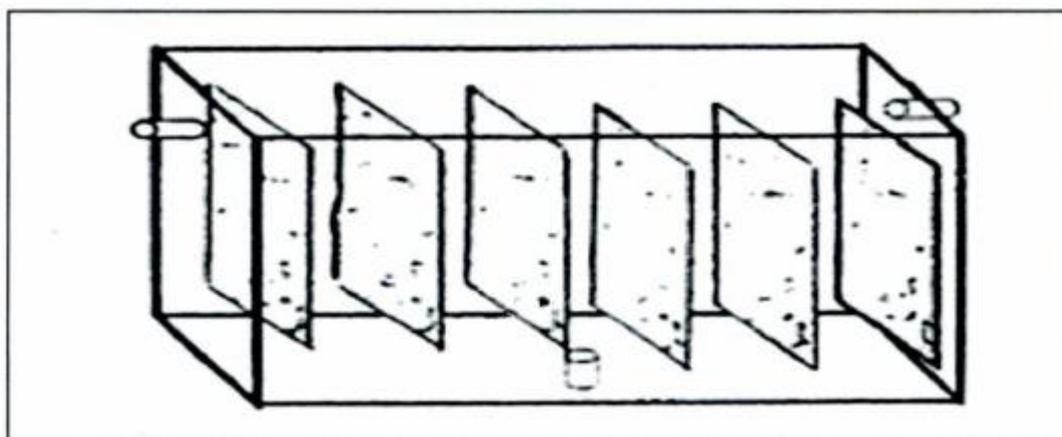


FIG. 3.11 – Cellule d'électrocoagulation avec électrodes plates et de dimensions rectangulaires

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la popularité de cette géométrie d'électrodes. Par exemple, la fabrication d'électrodes plates et rectangulaires est aisée et peu coûteuse comparativement à d'autres types de géométrie plus complexes. De plus, l'entretien et le remplacement d'électrodes sont plus commodes pour les techniciens. Cette géométrie d'électrodes a permis d'obtenir d'excellents rendements épuratoires.

Il existe d'autres types de géométrie d'électrode qui méritent d'être mentionnées :

- ü plaques horizontales longues
- ü plaques horizontales courtes
- ü plaques perforées (écoulement serpentin)
- ü tubes pleins
- ü tubes perforés

3.6.6 Techniques de séparation des particules solides

Il existe plusieurs techniques de séparation des solides dont, la filtration, la centrifugation, la flottation et la décantation. Le processus d'électrocoagulation, de par ses caractéristiques et conditions opératoires, peut induire naturellement deux de ces techniques : la flottation et la décantation. Elles sont d'ailleurs sollicitées dans la majorité des procédés d'électrocoagulation conçus à ce jour.

3.6.6.1 Flottation

Dans le cas de l'EC, on parle de l'électroflottation, ce terme désigne tout processus électrolytique qui, par dégagement de bulles de gaz (hydrogène et oxygène) sur des électrodes, peut entraîner l'enlèvement des particules polluantes par un mouvement ascendant.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus flottation, le plus important étant la densité de courant (Albert, 2006). Plus la densité de courant est importante, plus le processus d'oxydoréduction est favorisé et, par conséquent, plus la production de petites bulles d'hydrogène est imposante. Ces bulles contribuent à accroître le mélange du milieu et à favoriser ainsi le contact avec les particules polluantes et agrégats. Cependant, une trop grande production de bulles d'hydrogène peut accroître fortement le mélange du milieu et par conséquent briser les floes et les agrégats de boues. Il est alors possible de retirer les impuretés solides emprisonnées dans l'écume à l'aide de dispositifs de raclage mécaniques ou par débordement.

3.6.6.2 Décantation

La décantation est un phénomène physique au cours duquel les particules solides, plus denses que l'eau, sont entraînées dans le bas de la cellule d'électrocoagulation. Il est important de mentionner que les floccs produits par électrocoagulation sont différents de ceux produits par coagulation chimique. En effet, les boues produites par électrocoagulation sont moins hydratées, ce qui résulte en une siccité plus grande. Ceci accroît non seulement la vitesse de sédimentation des particules mais aussi favorise la compacité des boues dans le bas de la cuve de décantation.

3.7 Avantages et inconvénients de l'électrocoagulation

Selon certains auteurs (Rajeshwar et Ibanez., 1997 ; Mollah et al., 2001 ; Bennajah., 2007), le procédé d'EC présente aussi bien des avantages que des inconvénients comparativement aux procédés physico-chimiques.

3.7.1 Avantages

1. L'électrocoagulation nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile laissant suffisamment de latitude pour régler les problèmes de manipulation éventuelle.
2. Le traitement d'une eau usée par EC donne une eau agréable au goût, claire, sans couleur et inodore.
3. l'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé en aval.
4. Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permettre de réduire le temps et les coûts de traitement de ces boues.

5. L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessite des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
6. Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.
7. La technique d'EC peu être utilisée dans les zones rurales ou l'électricité n'est pas disponible par simple raccordement à un panneau solaire qui génère assez d'électricité pour le processus.
8. L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuse pollution et composés dissous tel que la DCO, MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
9. L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
10. La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.

3.7.2 Inconvénients

1. Les électrodes « sacrificielles » sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
2. Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
3. La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.
4. L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voire difficile dans certaines régions.

3.8 Etudes faites sur l'électrocoagulation

L'EC a largement été appliquée avec succès par différents chercheurs pour le traitement d'effluents de natures diverses :

L'EC a été utilisée pour l'élimination des nitrates (Koparal et Ögütveren., 2002 ; Kumar et al., 2010), d'arsenic (Kumar et al., 2010) et des phosphates (Irdemez et al., 2006) retrouvés dans les eaux de surfaces et le sol, surtout dans les zones où l'agriculture est la principale industrie, sachant qu'ils sont responsables d'un problème majeur qui est l'eutrophisation.

Le traitement d'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage, caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg.l⁻¹, une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg.l⁻¹. a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO par électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer et en aluminium (Chen et al., 2003).

Koby et al (2006) ont traité par EC des rejets d'usine de pomme de terre très chargés en composés organiques incluant des carbohydrates, amidon, protéines, vitamines, pectines et sucres qui sont responsables de grande DCO, DBO et matières en suspension.

Des chercheurs Turks (Uğurlu et al., 2008) ont réussi à réduire la lignine et le phénol des effluents de papeteries par EC. Ils ont prouvé que celle-ci pouvait être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluents.

Parama Kalyani et al (2009), ont étudié l'élimination de la couleur et de la DCO dans les eaux usées issues des rejets papeterie par électrocoagulation en utilisant deux types d'électrodes (acier et aluminium). Ils sont arrivés à enregistrer des taux d'abattement de la couleur de 92% et 84% pour l'électrode d'acier et d'aluminium respectivement et des taux d'abattement de la DCO de 95% et 89% pour les mêmes électrodes respectivement.

Shafaei et al (2010) ont étudié l'élimination de manganèse à partir des solutions synthétiques par l'EC à électrodes d'aluminium en variant plusieurs paramètres (pH, densité de courant, temps d'électrolyse, conductivité et la concentration initiale de Mn^{2+}), il constata ensuite que la concentration du polluant diminue d'environ 99% de la concentration initiale à un pH optimal de 7, une densité de courant de 9.4 mA/cm^2 et une concentration initiale de Mn^{2+} de 25 mg.l^{-1} .

Une étude comparative entre les électrodes d'aluminium et de fer dans le procédé d'EC de traitement des eaux de rinçage riche en phosphate et en Zinc d'une usine de véhicules a été effectuée par **Kobyta et al (2010)**. Les conditions optimales pour atteindre les taux d'abattelements de 99.8% et 96.7% de phosphates et du Zinc respectivement étaient à pH 5, une densité de courant de 60 A/m^2 et un temps de traitement de 25mn pour l'aluminium, tandis que pour le fer le pH était de 3, le temps de traitement était de 15mn pour une même densité de courant afin d'obtenir des abattements de 97.7% et 97.8% des phosphates et du Zinc respectivement.

Le traitement d'une eau potable de la ville d'Anar située dans la partie Nord-Ouest de Kerman à Iran, caractérisée par des teneurs élevées en calcium et une dureté totale, a permis d'atteindre 98.2% d'élimination de calcium et 97.4% de la dureté totale par électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer. Ces résultats ont été obtenus à un pH de 10, une tension de 12V et un temps de traitement de 60mn (**Malakootian et al., 2010**).

Labanowski et al (2010) affirme que l'électrocoagulation est une technologie puissante pour le traitement de lixiviat de décharge. Cette technique permet de réduire significativement les concentrations en contaminants tel que la matière organique, l'ammoniaque, les métaux lourds et la couleur.

Rappelons que l'électrocoagulation peut être aussi combinée à d'autres procédés. En effet, une étude sur le traitement des effluents de papeterie et de cellulose a été entreprise en combinant l'électrocoagulation à électrodes de fer à un procédé

photocatalytique (système UV/TiO₂/H₂O₂), dans le but de réduire à la fois la DCO, la DBO et la turbidité. Les résultats enregistrés ont montré que l'EC a éliminé une grande partie des substances organiques principalement. Le procédé de la photocatalyse hétérogène à lequel est associé l'EC a transformé les polluants restant en substance plus simples et moins nocives.

La qualité des résultats obtenus ont démontré le potentiel élevé des méthodes électrochimiques dans le traitement des effluents des usines de papier et de cellulose (Boroski et al., 2008).

Suite à cette étude bibliographique, il s'avère que l'application de l'EC a connu des domaines très divers, contribuant à l'élimination de plusieurs composés d'origines différentes mais qui s'unissent par leurs impacts négatifs sur l'environnement.

Deuxième partie

Matériel et méthodes analytiques

Chapitre 4

Matériel

Dans ce présent chapitre seront présentés le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation en mode bipolaire (ECB) des eaux dopées en ions fluorures.

Les expériences ont été réalisées sur des solutions synthétiques dopées en ions fluorures en suivant une étude paramétrique systématique en tenant compte des principaux facteurs influençant la technique d'électrocoagulation bipolaire d'ECB, En second lieu, nous avons appliqué le procédé sur une eau naturelle qui est, présentement, consommée en région septentrionale de l'Algérie (Région d'El Oued). De même nous ferons dans ce chapitre une description des méthodes d'analyses et des outils utilisés pour l'évaluation des performances du procédé.

4.1 Dispositif expérimental

4.1.1 Configuration du réacteur d'électrocoagulation bipolaire utilisé

Le réacteur utilisé au cours de cette étude est un électrocoagulateur mode batch, il est constitué d'une cellule en plexiglas en forme parallélépipède faisant office de décanteur, sa base est constituée de deux plaques inclinées pour favoriser la décantation des boues formées, L'alimentation électrique stabilisée est assurée par un intensostat de marque MCP (M10-SP-303E). Les électrodes utilisées sont en forme rectangulaire d'une dimension de 73 mm de largeur, 65 mm de longueur et de 1 mm d'épaisseur. Cela correspond à une surface d'électrode de travail de $S=47.45 \text{ cm}^2$. L'agitation de la solution est assurée par une pompe de recirculation de marque Watson Marlow, type 1530. La figure 4.1 présente la géométrie du réacteur.

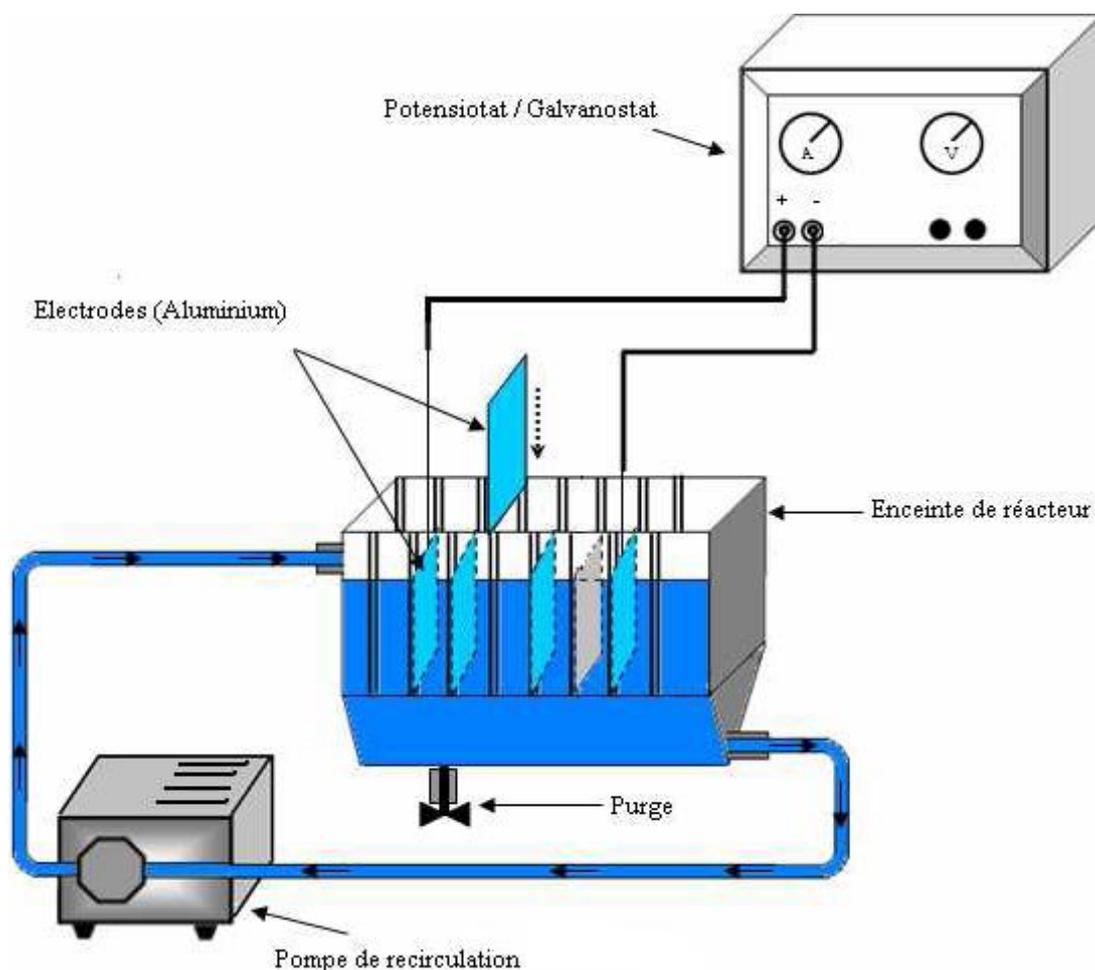


FIG. 4.1 – Schéma du dispositif expérimental d'électrocoagulation bipolaire

4.1.2 Protocole expérimental

Le réacteur utilisé dans notre étude possède un volume réactionnel de 1.2 L, La distance inter-électrode est maintenue à $e = 10$ mm. Les électrodes sont prétraitées par une solution d'acide chlorhydrique dans le but de les nettoyer et d'éviter leur passivation. La gamme de valeurs de l'intensité du courant varie de 20 à 200 mA, ce qui correspond à des densités de courant appliquées ($i = I/S$) de 1.06 A/m^2 à 10.68 A/m^2 . L'électrocoagulation est réalisée en mode galvanostatique. Le générateur de courant, peut atteindre une intensité maximale de 2 A et une tension de 20V.

Pour le montage à électrodes bipolaires, les plaques d'aluminium sont placées parallèlement, les électrodes extrêmes sont les seules à en être connectées au

générateur. On rappelle qu'en mode discontinu, on assure à chaque fois une légère agitation à l'aide d'une pompe de recirculation.

D'une manière générale, l'étude de l'influence d'un paramètre est effectuée en fixant les autres paramètres et en faisant varier le paramètre étudié. Pour chaque valeur de ce dernier, nous suivons l'évolution de la concentration en ions fluorures en fonction du temps et arrêtons la manipulation une fois que la concentration des ions fluorures est inférieure à la norme, concentration admise par l'OMS pour l'eau potable des pays chauds (tableau 1.6).

Des prélèvements de 10 ml d'échantillons à analyser se font chaque minute pendant les cinq premières minutes, puis se font à des intervalles réguliers de cinq minutes pour le reste de traitement.

Chapitre 5

Méthodes d'analyse

L'étude sur l'élimination des fluorures par électrocoagulation dans le réacteur a concerné en premier lieu des solutions synthétiques dont la concentration initiale en fluorures $[F^-]_0$ varie entre 5 et 25 $mg.l^{-1}$. Ces concentrations sont obtenues par la dissolution de NaF à 99% de pureté dans l'eau distillée. En deuxième lieu de notre étude, une application de l'électrocoagulation est effectuée sur une eau de forage de la région de Gemmar dont les caractéristiques sont données dans la partie résultats et discussion. L'efficacité de défluoruration a été représentée par $E(\%)$, définie par le rapport

$$E(\%) = \frac{[F^-]_0 - [F^-]}{[F^-]_0} \quad (5.1)$$

5.1 Mesure du pH

Le pH des solutions a été mesuré en utilisant un pHmètre type HANNA. Le pH initial a été ajusté entre 4 et 8 avec une solution de HCl 0.1N ou NaOH 0.1N.

5.2 Mesure potentiométrique des fluorures

La mesure de la concentration des ions fluorures en solution est effectuée par la méthode ionométrique standard décrite par Ming (1983), reprise par différents auteurs dont Emamjomeh et al (2006, 2009) et Hu et al (2008), en utilisant une électrode sélective des ions fluorures (Jenway Fluoride Combination Ion Selective Electrode), dont les caractéristiques et le principe de fonctionnement sont donnés dans l'Annexe 2. Une courbe d'étalonnage a été établie afin de pouvoir estimer la concentration des ions fluorures en solution (Annexe 1).

Pour éviter que les fluorures soient complexés avec d'autres ions (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , ...) une solution tampon (TISAB) a été rajoutée aux échantillons avant la détermination de la concentration des ions fluorures. La préparation de tampon TISAB est la suivante :

- 58g de NaCl
- 57ml de l'acide acétique glaciale
- 4g de l'acide 1,2-cyclohexylène diamine tétra acétique (CDTA)
- 125ml d'une solution NaOH 6N

L'ensemble des réactifs est dissous dans 1000 ml d'eau distillée afin d'avoir un pH entre 5.3 et 5.5.

5.3 Caractérisation des électrodes utilisées

Les électrodes utilisées sont en aluminium d'une pureté d'environ 98%. Le métal des électrodes peut être obtenu par récupération des déchets d'aluminium, ce qui rend leur coût supportable pour un procédé de dépollution.

Les cinq plaques rectangulaires d'aluminium, ont été traitées préalablement par un papier abrasif au niveau de leur surface, dans le but d'éliminer les impuretés et les dépôts qui peuvent les contaminer. Les électrodes sont extraites du réacteur, après chaque manipulation d'électrocoagulation, et nettoyée. Le nettoyage s'effectue avec une solution d'acide chlorhydrique de 0,1N, permettant ainsi d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface. La figure 5.1 représente la composition élémentaire du métal des électrodes réalisée par MEB.

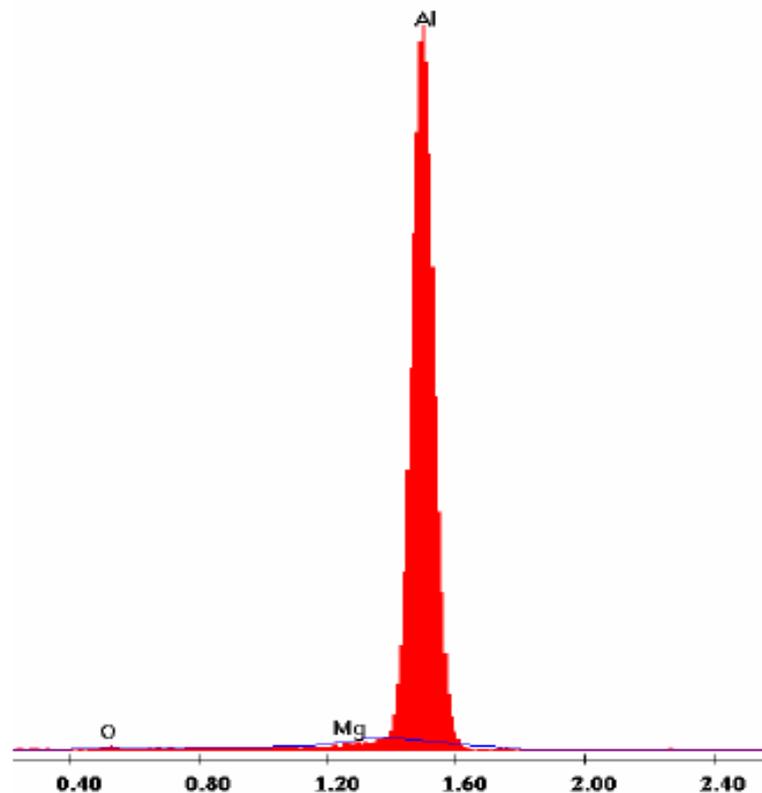


FIG. 5.1 – Composition élémentaire de l'anode réalisée par MEB.

5.4 Caractérisation des floccs

Au cours de ce travail, lors de la détermination de la cinétique de la défluoruration, nous avons eu recours à une caractérisation des floccs formés pendant le traitement. Le contenu du réacteur a totalement été filtré immédiatement après l'arrêt de l'électrocoagulation. Le précipité ainsi récupéré sur le filtre est placé dans une étuve à 80°C pendant 24h pour le séchage. Les floccs ainsi récupérés, ont fait l'objet d'une visualisation par microscope électronique à balayage (MEB).

Une analyse de la diffraction aux rayons X a été réalisée, afin de s'assurer de la structure amorphe du flocc ayant servi efficacement à la défluoruration et, d'autre part, de connaître sa composition.

L'analyse infrarouge a été effectuée sur une pastille de poudre d'hydroxyde d'aluminium dans le KBr, au moyen d'un spectromètre SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} et 60 balayages.

Troisième partie
Résultats et discussion

Chapitre 6

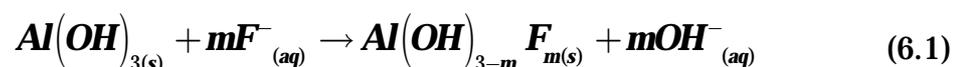
Résultats et discussion

Introduction

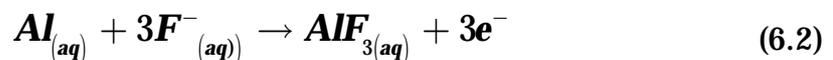
L'objectif de l'EC consiste à diminuer la concentration en fluorure $[F^-]$ de l'eau chargée à traiter jusqu'à une valeur inférieure à 1mg.l^{-1} les influences respectives des conditions opératoires, contrôlant l'EC, (densité de courant i , temps d'électrolyse, concentration initiale en fluorure $[F^-]_0$, la distance inter électrodes ainsi que les effets des propriétés physicochimiques de l'eau avant traitement (tel que le pH initial et la conductivité), ont été étudiés dans le but de réaliser une parfaite optimisation de la défluoruration.

Certains auteurs décrivent le phénomène de la défluoruration comme étant une adsorption basée sur une réaction chimique ; chimisorption (Mameri et al., 1998 ; Emamjomeh et al., 2006), faisant intervenir un ordre de réaction dans la cinétique de disparition des ions fluorures, alors que d'autres théories (Hu et al., 2007) présentent la défluoruration par EC comme étant un processus purement physique basé sur une adsorption sans réactions chimiques. Néanmoins, les deux conceptions adhèrent au mécanisme comportant une compétition des trois processus suivants :

- Fixation des ions fluorures sur les particules de $\text{Al}(\text{OH})_3$ pour former le solide $\text{Al}(\text{OH})_{3-m}\text{F}_{m(s)}$:



- Complexation des ions fluorures directement avec les Al^{3+} en solution pour former des complexes solubles tels qu' AlF_3 (aq) :



- Les ions fluorures peuvent se fixer sur la surface de la cathode, à forte densité de courant (surtout lorsque des électrodes de petite surface sont utilisées), et lorsqu'il n'y a pas d'agitation du liquide dans le réacteur : les fluorures présents en solution se transforment en fluorine, et se déposent sous forme solide (points blancs) sur la surface de la cathode (Zhu et al., 2007).



6.1 Application de l'électrocoagulation à une eau dopée en fluorures

Nous avons d'abord procédé à une défluoruration d'une eau synthétique afin de mieux comprendre le phénomène d'électrolyse et maîtriser le processus et de surcroît déterminer les paramètres qui régissent d'une manière certaine l'élimination des ions fluorures.

6.1.1 Effet de la densité de courant

La densité de courant est un paramètre critique en électrocoagulation, étant donné qu'il est le seul pouvant être contrôlé directement (Holt et al., 2005).

Pour entamer notre travail sur l'électrocoagulation de fluorure, nous avons étudié l'influence de l'intensité du courant sur l'efficacité de traitement. Pour ce faire, nous avons effectué une série d'essais en appliquant des intensités de courant allant de 20 mA à 200 mA, qui correspondent respectivement à des densités de courant de 1.06A/m² à 10.68A/m², tout en gardant les autres conditions opératoires constantes (citées dans le tableau 6.1)

TAB. 6.1 – Conditions opératoires

Concentration initiale en ion fluorure (mg.l ⁻¹)	5
pH	6.3
La salinité en NaCl (g.l ⁻¹)	0.5
Le volume (l)	1.2
Le nombre d'électrodes	5
La distance inter électrode (cm)	1

En suivant l'évolution de la concentration du fluorure en fonction du temps, sur la figure 6.1, qui illustre l'abattement des ions fluorures, nous constatons que l'allure des courbes présente un comportement similaire : abattement rapide suivi d'un palier.

Pour la densité de courant appliquée de $1,06\text{A/m}^2$, l'abattement est faible, alors que pour les autres densités ($2,13\text{A/m}^2$, $3,20\text{A/m}^2$, $5,34\text{A/m}^2$ et $10,68\text{A/m}^2$), l'élimination de fluorure est plus importante avec une cinétique plus rapide.

Dans nos conditions opératoires, l'intérêt s'est porté sur la densité de courant appliquée de $i=10,68\text{A/m}^2$ qui impose une cinétique d'abattement des ions fluorures plus rapide dans notre réacteur. En effet au bout de 5 minutes, l'abattement des fluorures est au dessous de la valeur guide de (1mg.l^{-1}) et après 10 mn de traitement la courbe présente un palier avec une élimination quasi-totale du polluant, alors que pour une densité de courant de $1,06\text{A/m}^2$, il fallait mettre 20 mn pour l'atteindre.

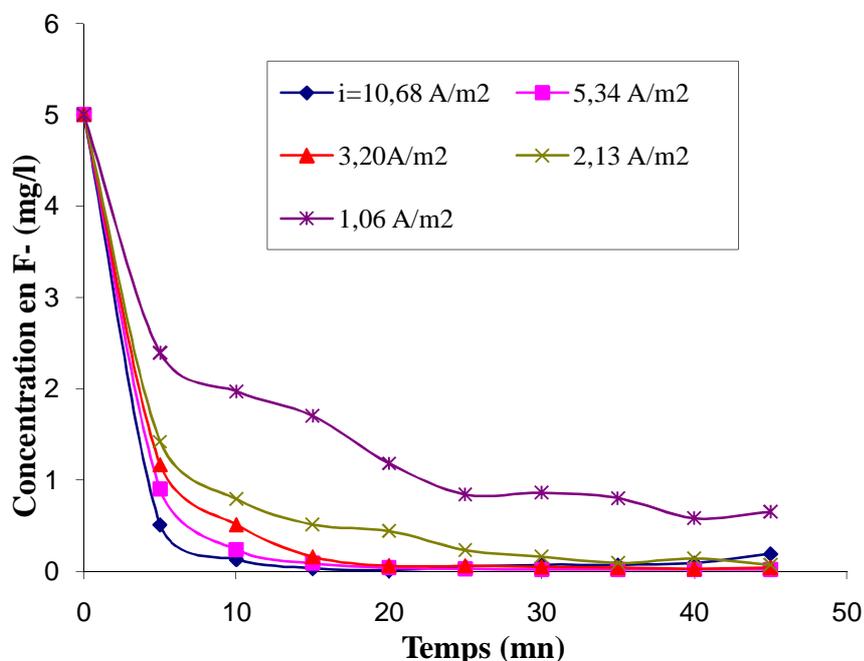


FIG. 6.1 – Abattement des ions fluorures par électrocoagulation en fonction du temps avec : $[\text{F}^-]_0 = 5\text{mg.l}^{-1}$, $V=1,2\text{l}$, $\text{pH}=6,3$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0,5\text{g.l}^{-1}$

Sur la figure 6.2, nous avons porté l'évolution du temps t_{vg} ou t_{vg} est défini comme étant le temps nécessaire pour que la teneur en ions fluorures atteigne la valeur guide de 1mg.l^{-1} en fonction de la densité de courant appliquée, l'optima d'abattement est affecté pour la densité de courant la plus grande, c'est à dire, l'abattement est d'autant plus élevé que la densité de courant est élevée. Cependant, on peut noter que l'amélioration apportée sur l'abattement en ions

fluorures par l'application des densités de courant supérieures à $i = 3.2 \text{ A/m}^2$ n'est pas grande ; on peut donc aisément se satisfaire de cette dernière valeur.

Néanmoins, pour la suite de notre travail, nous avons adopté la valeur de la densité de courant de 10.68 A/m^2 .

Il faut noter que dans notre cas, les densités de courants appliquées ne sont pas importantes ce qui exclue l'hypothèse que les ions fluorures se fixent directement sur la cathode en aluminium. De plus lorsque il s'agit d'une eau contenant des concentrations importantes en fluorure, la coprésence d'autres ions tel que Cl^- , permet de minimiser ce phénomène.

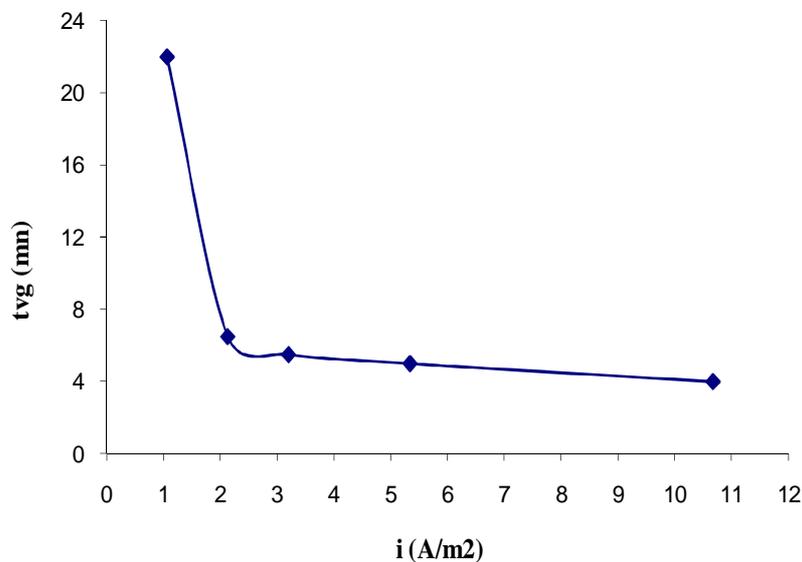


FIG. 6.2 – Evolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur guide de 1 mg.l^{-1} en fonction de la densité de courant

Mameri et al, (1998) et Zhu et al (2007), affirment que l'élimination des ions fluorures par adsorption sur Al(OH)_3 et par complexation avec l'aluminium libéré sont les opérations déterminante pour l'efficacité de la défluoruration, alors que l'autres mécanisme est sans effet notable sur l'efficacité et est classé secondaire.

Emamjomeh et Sivakumar (2009), ont rapporté que la densité de courant est un paramètre qui conditionne la mise en solution d'ions aluminium servant de coagulants dans le processus de défluoruration, qui, à leur tour vont piéger le polluant ce qui en accentue son élimination. En effet la loi de Faraday peut être

employée pour décrire le rapport entre la densité de courant, le temps de réaction dans la cellule d'EC et la quantité d'aluminium mis en jeu (Equ. 3.6). Cependant une faible libération de ces ions sous l'effet d'une faible intensité de courant aboutit à un faible taux d'abattement des ions fluorures. Selon ces mêmes auteurs, l'efficacité d'élimination des fluorures passe de 89% à 99% pour des densités de courant de 12.5 A/m² et 50A/m² respectivement, soit une augmentation de 10%. Dans notre cas, des taux de 99 % d'abattement sont obtenus avec des densités de courant inférieures (1.06 A/m², 10.68 A/m²), et avec un temps de traitement très réduit.

Il est à noter que le niveau de production de bulles de gaz augmente, leurs tailles diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué, ce qui est bénéfique pour une grande performance d'élimination du polluant par flottation à l'hydrogène sans aucun besoin de rajout de gaz, ou d'agitation mécanique pour induire, ou augmenter, la vitesse de recirculation de liquide (Bennajah, 2007).

6.1.2 Effet du pH initial

Pour étudier l'effet du pH sur la cinétique d'enlèvement de fluorure, nous avons effectué une série d'essais avec cinq valeurs de pH à savoir : 4, 5, 5.6, 6.3, et 8. Ce pH a été ajusté avant le début de l'essai avec des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique (NaOH 0.1N et HCl 0.1N). Les résultats sont présentés à la figure 6.3.

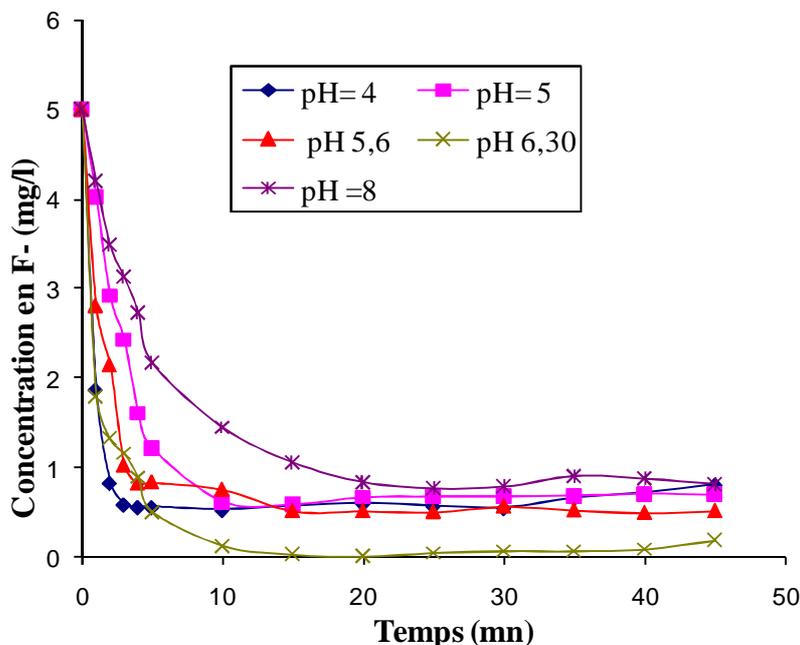


FIG. 6.3 – Effet du pH sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68 \text{ A/m}^2$, $[F]_0 = 5 \text{ mg.l}^{-1}$, $V = 1.2 \text{ l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl} = 0.5 \text{ g.l}^{-1}$.

A la lecture de la figure 6.3, les résultats obtenus montrent que le pH a une influence non négligeable sur la cinétique d'élimination de polluant. En effet le processus de défluoruration est plus significatif à pH 6.3 avec une cinétique très rapide comparée à celles obtenues pour les autres pH, ceci corrobore les résultats obtenus par Emamjomeh et Sivakumar (2006).

Le procédé d'électrocoagulation dépend fortement du pH de la solution, il affecte la spéciation de l'aluminium qui a une influence significative sur le mécanisme de défluoruration (Mameri et al., 1998). Il est considéré comme un facteur critique pour la formation d'hydroxyde amphotère : $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui est responsable de la formation des floccs.

On peut distinguer que c'est dans l'intervalle des pH 4 à 6.3 qu'on obtient les traitements les plus efficaces, on effet dans cette gamme, l'aluminium se trouve majoritairement sous forme d'hydroxydes et la formation des complexes fluoroaluminium est favorisée (Ming. L., 1983). La valeur du pH initial optimal assurant une meilleure efficacité de défluoruration a été constatée à 6.3. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Zuo et al (2008), ils ont réussi à

réduire efficacement une concentration initiale de fluorure de 4mg.l^{-1} à $0.55\text{-}0.87\text{mg.l}^{-1}$, dans la gamme de pH de 3.4-7.

Ce résultat peut s'expliquer aussi par le biais du diagramme de solubilité de Al(OH)_3 (figure 3.6) qui effectivement qu'au voisinage de la neutralité, on se retrouve dans le domaine de formation de l'hydroxydes d'aluminium Al(OH)_3 .

Le graphe sur la figure 6.4 donnant l'évolution du pH de la solution au cours de son traitement, indique une augmentation perceptible du pH initial, étant donné que le processus de défluoruration mène à la libération des ions OH^- (Hu et al, 2008), jusqu'à pH 8 suivie d'une stabilisation sous l'effet tampon du procédé d'électrocoagulation. Dans la suite de notre travail, nous optons pour un pH de la solution égale à 6.3.

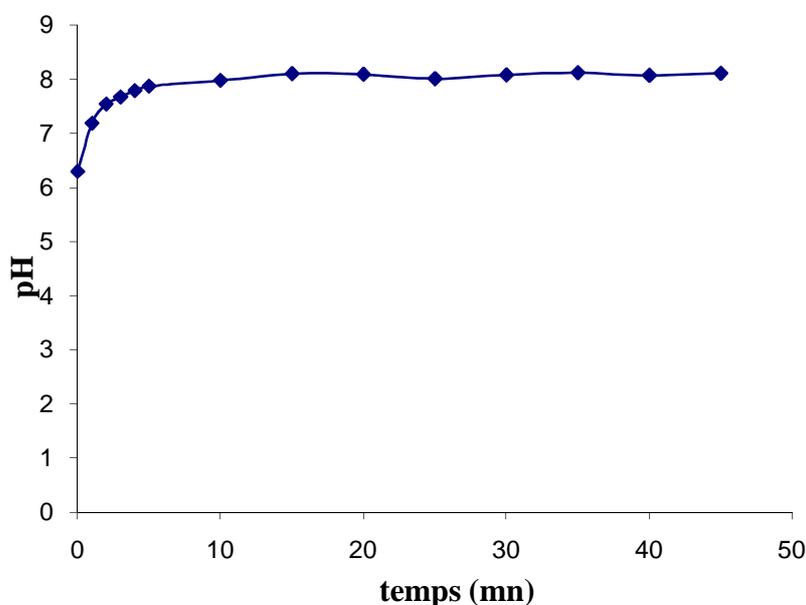


FIG. 6.4 – Evolution du pH au cours de l'électrocoagulation ($i=10.68\text{A/m}^2$, $[\text{F}]_0 = 5\text{ mg.l}^{-1}$, $d=1\text{cm}$, $V=1.2\text{l}$, $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5\text{g.l}^{-1}$)

6.1.3 Effet de la teneur initiale en ions fluorures

L'objet de ces essais, est d'étudier l'influence de la concentration initiale de fluorure sur l'électrocoagulation. Il est à noter que les teneurs en ions fluorures ne dépassent guère les 10 mg.l^{-1} dans les eaux de la région de Sahara Septentrionale d'Algérie, mais nous avons élargi notre prospection à des valeurs sensiblement supérieures. Nous voulons prévoir le comportement de notre procédé à des fortes charges, fortes charges d'ailleurs retrouvées dans

certaines pays tels l'Inde (35 mg.l^{-1}) (Meenakshi et al., 2006) et l'Ethiopie (260 mg.l^{-1}) (Tekle-Haimanot et al., 2006) par exemple.

Pour ce faire, tous les autres paramètres, autre que la concentration initiale, ont été fixés, à savoir, la densité de courant de 10.68 A/m^2 , la salinité en NaCl est de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$, le pH fixé à 6.3, alors que nous faisons varier la concentration initiale de fluorure de 5 mg.l^{-1} à 25 mg.l^{-1} .

Le suivi de l'évolution de la concentration du fluorure en fonction du temps d'électrocoagulation pour les différentes concentrations initiales est représenté sur la figure 6.5.

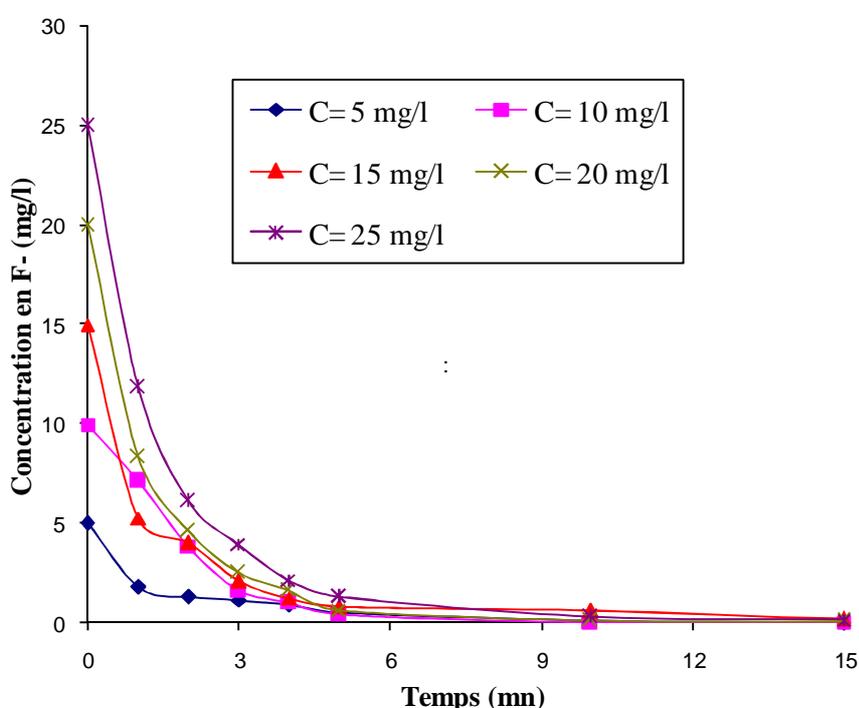


FIG. 6.5 – Effet de la concentration initiale de fluorure sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i=10.68 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}=6.3$, $V= 1.2 \text{ l}$, $T= 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl}=0.5 \text{ g.l}^{-1}$.

Les différentes concentrations en fluorures donnent des cinétiques qui évoluent de manières assez semblables, l'allure de ces courbes est similaire pour les différentes teneurs en fluorures, la cinétique d'abattement est d'autant plus importante que la concentration initiale est faible. Quoique le traitement de solutions de plus en plus chargées nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre la norme

préconisée pour les eaux potable, des rendements en abattement proche de 99 % sont obtenues quelque soit la teneur initiale expérimentée.

Pour permettre d'avoir une meilleure lisibilité des résultats et de mettre en évidence le ralentissement causées par les concentrations élevés en fluorures, nous avons porté sur la figure 6.6, l'évolution du temps nécessaire pour atteindre 1mg.l^{-1} en fonction des concentrations initiales.

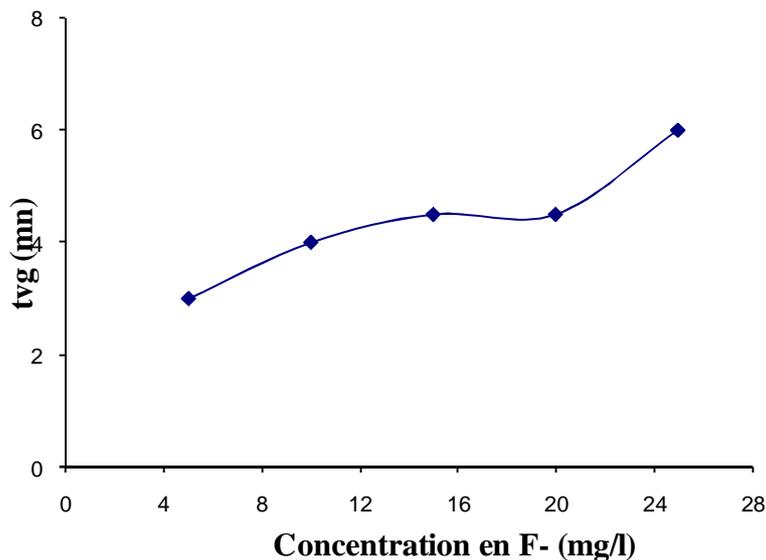


FIG. 6.6 – Evolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur guide de 1mg.l^{-1} en fonction de la concentration initiale

D'après ce graphique, il semblerait que le temps nécessaire tvg soit influencé par sa concentration initiale.

On peut en déduire donc que plus la concentration initiale est petite plus l'efficacité de défluoruration est meilleure et cela est en parfait accord avec les travaux effectués par Emamjolah et Sivakumar (2009) qui trouvent que la concentration résiduelle en fluorures augmente de 1.1 à 1.6 mg.l^{-1} quand la concentration initiale de fluorure est augmenté de 10 à 15 mg.l^{-1} respectivement avec ($i=12.5\text{ A/m}^2$ et $Q=150\text{ ml/mn}$) et de 1.39 à 2.1 mg.l^{-1} pour les mêmes concentrations initiales avec ($i=50\text{ A/m}^2$ et $Q=400\text{ ml/mn}$), cette augmentation de la concentration résiduelle des ions fluorures est probablement du à l'insuffisance

en terme de quantité d'hydroxyde d'aluminium nécessaire à la coagulation de l'excès de polluant à des concentrations élevées (Mollah et al., 2004).

De même il est observé dans notre cas, une réduction rapide des ions fluorures au début de l'électrolyse. En effet au bout de 10mn, la concentration en ions fluorure est au dessous de la valeur guide pour l'ensemble des concentrations c'est-à-dire que le traitement d'électrocoagulation s'avère très efficace que ce soit pour les faibles ou les fortes charges.

6.1.4 Effet de la quantité de sel

La conductivité du milieu réactionnel est l'un des principaux paramètres influençant le traitement des eaux par électrocoagulation, et qui peut être modifiée par l'ajout d'un sel (Mameri et al., 2001 ; Jiang et al., 2002 ; Holt et al., 2005). Pour établir le lien entre la salinité d'une solution et sa conductivité, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations en NaCl. Les résultats sont présentés à la figure 6.7.

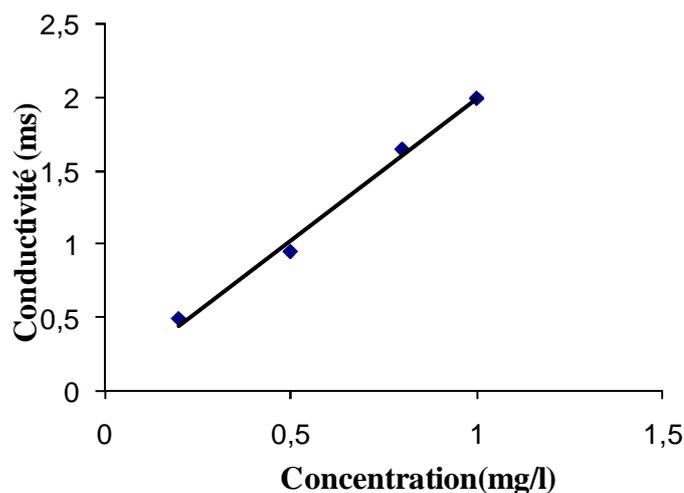


FIG. 6.7 – Lien entre la salinité et la conductivité

Afin d'étudier l'influence de la salinité de la solution sur la cinétique d'EC, nous avons effectué une série d'essais avec des concentrations différentes en NaCl variant de 0.2 à 1g.l⁻¹, tout en gardant les autres paramètres constants, à savoir:

- La concentration initiale de fluorure 10 mg.l^{-1} .
- La densité de courant 10.68 A/m^2
- Le nombre d'électrodes 5 (EC bipolaire).
- La distance inter-électrodes 1 cm.
- Le pH de la solution 6.3. Les résultats sont présentés à la figure 6.8

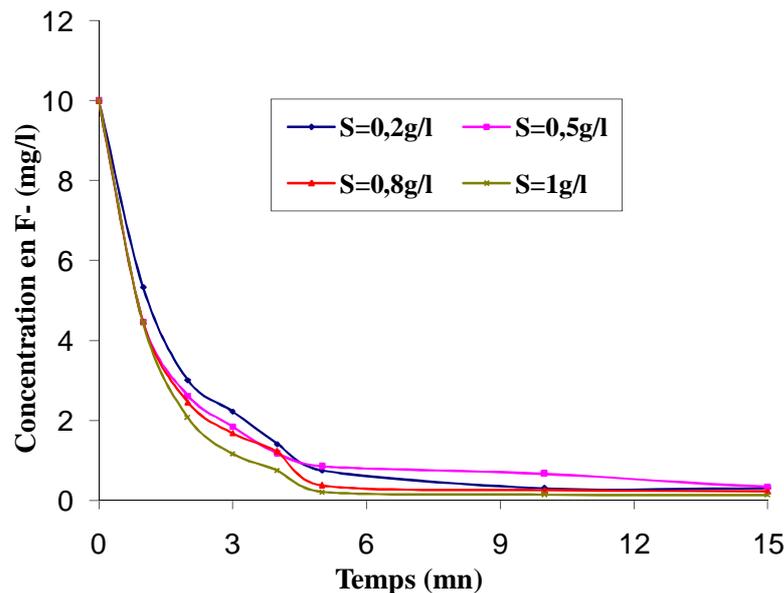


FIG. 6.8 – Effet de la quantité du sel sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68 \text{ A/m}^2$, $[\text{F}^-]_0 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6.3$, $V = 1.2 \text{ l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'allure des courbes présente le même profil pour les différents teneurs en NaCl, elles présentent un abattement du même ordre de grandeur, mais la cinétique d'élimination est d'autant plus rapide que la salinité est importante. Ce résultat est habituellement constaté dans la littérature et peut être expliqué par l'effet des ions chlorures sur les électrodes en évitant une éventuelle passivation ou un dépôt de précipité de carbonate sur leur surface (Mameri et al., 1998).

En effet au bout de 4 mn, et en opérant avec une salinité de 1 g/l , la concentration des ions fluorures est déjà au dessous de seuil (1 mg.l^{-1}).

L'ajout de NaCl est bénéfique pour le passage de courant à travers la cellule d'EC, toute fois une concentration de sel élevée, peut être à l'origine du

phénomène de corrosion ce qui induire à une surconsommation de l'aluminium des électrodes (Bennajah, 2007).

Dans notre cas, nous préconisons une quantité de $0,5 \text{ g.l}^{-1}$ de sel à rajouter, elle s'avère raisonnable et prévient la dissolution rapide des électrodes. Bien entendu le rajout du sel ne peut se faire que dans le cas où l'eau à traiter présenterait des carences en sel minéraux. En pratique les eaux de la région du Sahara septentrional algérien présentent des teneurs en sels se trouvant dans la gamme de 1 à 2 g.l^{-1} .

6.1.5 Effet de la distance inter-électrodes

L'un des paramètres les plus déterminants intervenant lors du traitement par la technique d'électrocoagulation et même dans tout procédé électrochimique, est la distance inter électrodes.

Pour étudier l'influence de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de défluoruration, nous l'avons fait varier de 1 à 2.5 cm, et nous avons fixé les autres paramètres à savoir : la densité de courant, la concentration initiale en fluorure et le pH. Les valeurs de la distance inter-électrodes ont été choisies pour des raisons pratiques, en effet des distances inférieures à 1 cm sont difficiles à réaliser à l'échelle industrielle et aussi pour éviter les courts circuits. Les valeurs supérieures à 2.5 cm ne seraient pas intéressantes, la résistance ohmique serait très grande. Les résultats apparaissent sur la figure 6.9

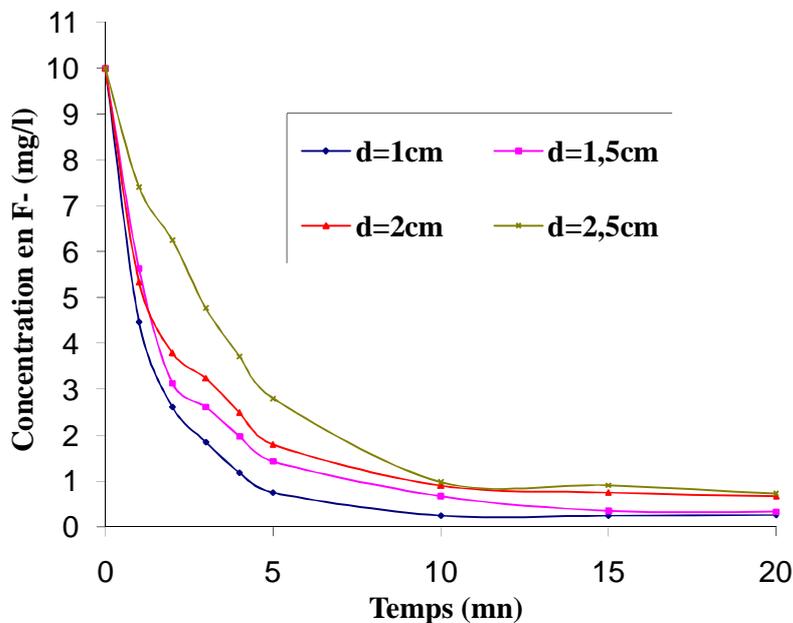


FIG. 6.9 – Effet de la distance inter-électrodes sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i = 10.68 \text{ A/m}^2$, $[\text{F}^-]_0 = 10 \text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH} = 6.3$, $V = 1.2 \text{ l}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'allure des courbes nous montre que plus la distance inter-électrodes est grande plus le temps nécessaire pour atteindre la norme devient important. Daneshvar et al, (2003) avancent l'hypothèse qu'avec l'augmentation de la distance inter-électrodes, il y aurait peu d'interactions possibles des ions avec les polymères hydroxydes.

Nous pouvons noter que l'abattement est plus remarquable avec une distance inter-électrodes de 1cm où la valeur guide de 1 mg.l^{-1} est enregistrée en 4min de traitement seulement alors qu'avec la distance de 2.5 cm séparant l'anode et la cathode, cette valeur n'est atteinte que tardivement en 10 mn.

Cela peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles distances inter-électrodes, le dégagement de l'hydrogène à la cathode permet, par le phénomène de flottation, d'extraire les floes de complexes fluoroaluminium et de permettre ainsi la formation de nouveaux complexes fluoroaluminium. Ce résultat corrobore avec ceux obtenu par l'équipe de Emamjomeh (2006) qui ont montré que l'efficacité de défluoruration diminue quand la distance inter-électrodes augmente (> 10

mm). La figure 6.10 présente l'évolution du temps nécessaire pour atteindre la valeur guide

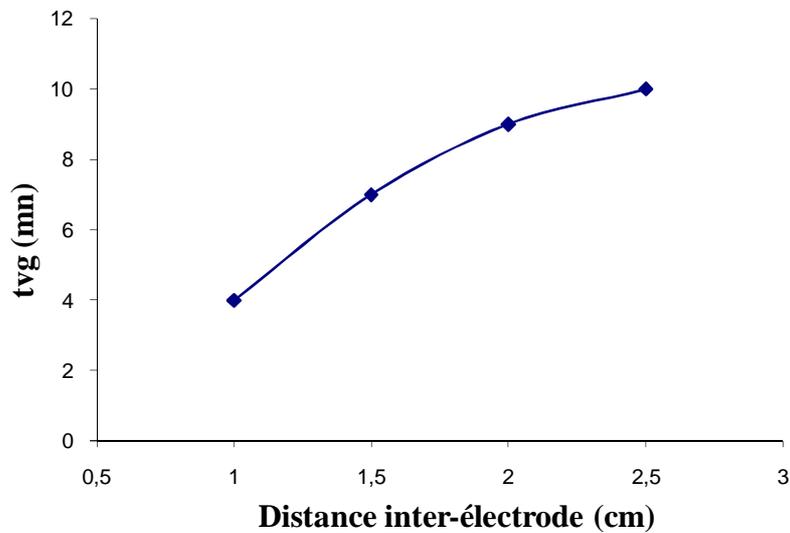


FIG. 6.10 – Evolution du temps nécessaire en fonction de la distance inter-électrode

Toute fois travailler avec de très faibles distances inter-électrodes, la densité de courant devient très élevée et pourrait causer des courts circuits (Mameri et al., 1998). Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit de 1 cm entre l'anode et la cathode, elle sera donc maintenue pour la suite de l'étude. Cette distance (1cm) est celle qui est généralement recommandée par plusieurs auteurs (Kim et al., 2002 ; Chen et al., 2003 ; Emamjomah et Sivakumar., 2006).

6.1.6 Effet de la surface active (EC bipolaire, EC monopolaire)

Après l'optimisation des paramètres les plus importants influençant le bon fonctionnement de l'électrocoagulation bipolaire ECB (cinq électrodes), nous avons retenu les optima des différentes conditions opératoires précédemment étudiées et nous avons essayé d'étudier l'influence de la surface active (nombre d'électrodes) sur le processus de défluoruration par une diminution du nombre d'électrodes sacrificielles pour établir à la fin une comparaison entre l'électrocoagulation monopolaire et bipolaire. Nous rappelons que dans l'électrocoagulation bipolaire (ECB), les électrodes sacrificielles supplémentaires sont placées entre les deux

électrodes monopolaires et celles-ci se trouvent être les seules connectées à la source de courant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.11

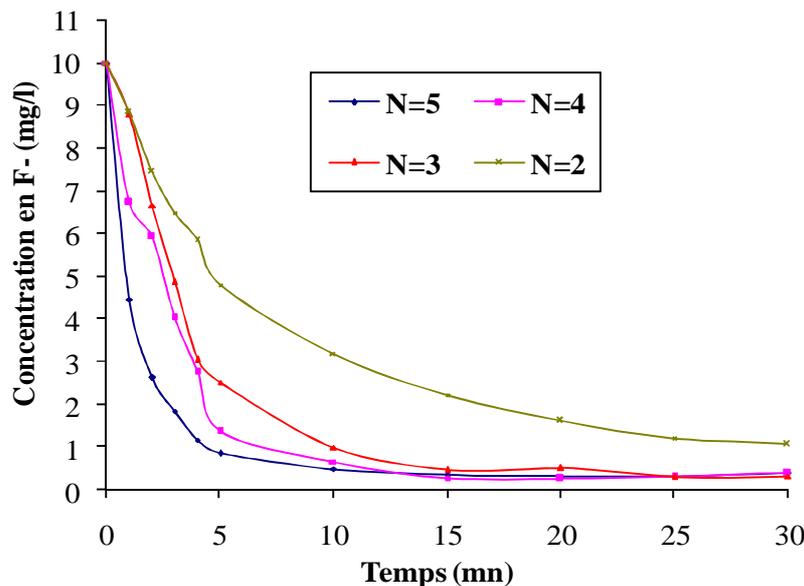


FIG. 6.11 – Effet de la surface active sur la cinétique de l'électrocoagulation avec $i=10.68\text{A/m}^2$, $[\text{F}^-]_0 = 10\text{ mg.l}^{-1}$, $\text{pH}= 6.3$, $V= 1.2\text{l}$, $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$, $d= 1\text{cm}$.

A la lecture de ces résultats, nous constatons un ralentissement de la cinétique de défluoruration lorsque le nombre d'électrodes sacrificielles est diminué. Par exemple, pour avoir une concentration résiduelle de fluor de 1mg/l, nous n'avons eu besoin que de 4 min avec 5 électrodes (EC bipolaire) alors qu'avec deux électrodes on a mis 30mn pour l'atteindre (EC monopolaire) dans les mêmes conditions opératoires mais surtout avec la même intensité du courant appliqué.

Il est évident que plus la surface active diminue, plus la quantité d'aluminium dissoute qui contribue à la formation des floccs diminue aussi sous l'application d'un courant. Nous pouvons donc tracer le graphe qui donne le taux de défluoruration et la densité de courant appliqué en fonction de la surface des électrodes, ils sont représentés sur les figures 6.12.

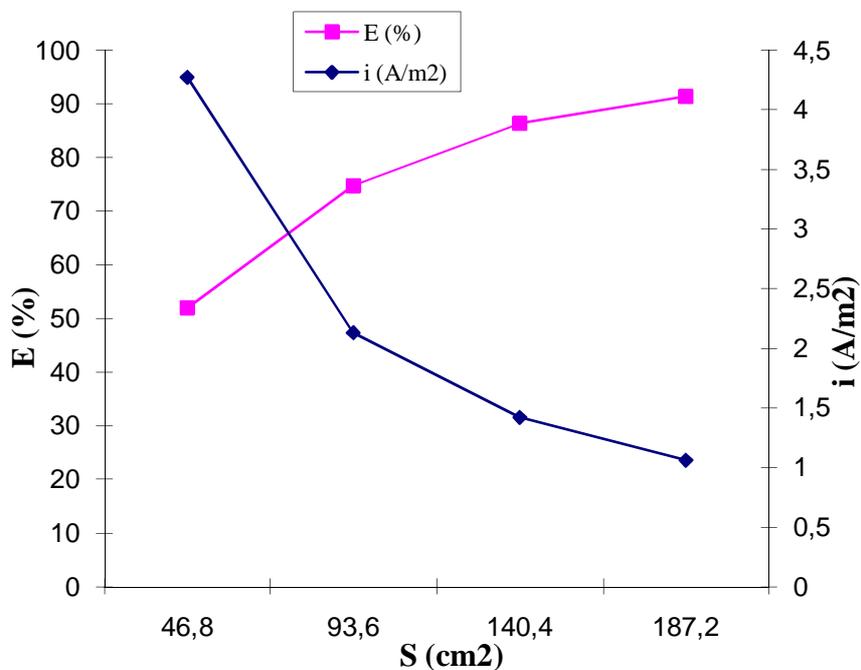


FIG. 6.12 – Pourcentage d'élimination du fluor et densité de courant en fonction de la surface des électrodes, temps = 5 min, I= 0,2A

Nous remarquons que l'augmentation de la surface spécifique des électrodes permet une augmentation de taux de défluoruration mais également une baisse dans la densité de courant. Selon Danechvar et al (2004), l'efficacité de dépollution par EC est d'autant plus grande que la surface des électrodes est grande et cela pour une meilleure distribution de coagulant généré électrochimiquement.

Nous pouvons faire apparaître sur la figure 6.13 l'évolution du temps nécessaire de traitement pour atteindre la valeur guide de 1mg/l d'ions fluorure. Comme nous pouvons le constater, il y a une nette perte de temps par la diminution de nombre d'électrode dans le réacteur. Ceci nous permet de déduire qu'il est plus efficace d'opérer avec un réacteur à électrodes bipolaire qu'avec un réacteur à électrodes monopolaire.

Ces résultats corroborent avec ceux de Ghosh et al (2008), qui a fait une étude comparative sur l'EC à électrodes monopolaires et bipolaires (4 électrodes), en opérant avec une densité de courant de 250A/m², une distance inter-électrodes de 5 mm et une concentration initiale de fluorure de 10mg.l⁻¹.

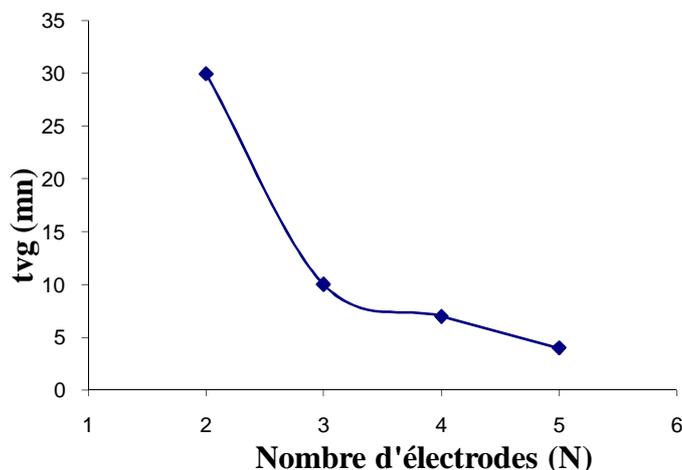


FIG. 6.13 – Evolution des temps nécessaires en fonction du nombre d'électrodes

6.2 Application de l'électrocoagulation à une eau naturelle

6.2.1 Caractérisation de l'eau de forage de la région de Guemmar (Oued Souf)

Après les expériences menées sur des solutions synthétiques, l'élimination des ions fluorures dans un réacteur bipolaire d'électrocoagulation précédemment présentée, est appliquée à une eau brute provenant d'un forage dans la région de Gemmar à Ouerd-Souf. L'ensemble des caractéristiques de l'eau avant et après traitement sont rapportées sur le tableau 6.2. Il est remarquable que l'eau de forage de la région de Gemmar se caractérise par une minéralisation excessive.

TAB. 6.2 – Caractéristiques physico-chimiques de l'eau brute, avant et après traitement

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Avant traitement	Après traitement
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	50	105.5	99.7
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	200	100.2	70.1
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	500	921.8	687.8
Na ⁺	mg.l ⁻¹	200	458.3	366.7
F ⁻	mg.l ⁻¹	1	2.68	0.72
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	400	434.7	390.7
Fer	mg.l ⁻¹	0.3	Traces	0.0
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	-	37.0	23.6
K ⁺	mg.l ⁻¹	12	23.3	20.0
CO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	-	nd	nd
Conductivité	mS/cm	2.8	7.93	7.68
pH	Unité pH	6.5-9	6.90	7.59

6.2.2 Influence de l'électrocoagulation sur les caractéristiques de l'eau

La concentration en ions fluorures de cette eau est égale à 2.68 mg.l^{-1} (tableau 6.2). La figure 6.14 montre que les normes de potabilité en ions fluorures sont obtenues pour un temps supérieur à celui obtenu lors de l'utilisation d'une solution synthétique. Cette différence peut être expliquée par la coexistence d'anions qui entrent en compétition avec les ions fluorures. Parmi ces anions, SO_4^{2-} , HCO_3^- et qui réduisent le rendement d'élimination des ions fluorures. Nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes pour le traitement de cette eau.

- Densité de courant (10.68 A/m^2)
- pH= 6.90
- Conductivité (7.93 mS/cm)
- nombre d'électrodes (5 en aluminium)
- distance inter-électrodes (1 cm)

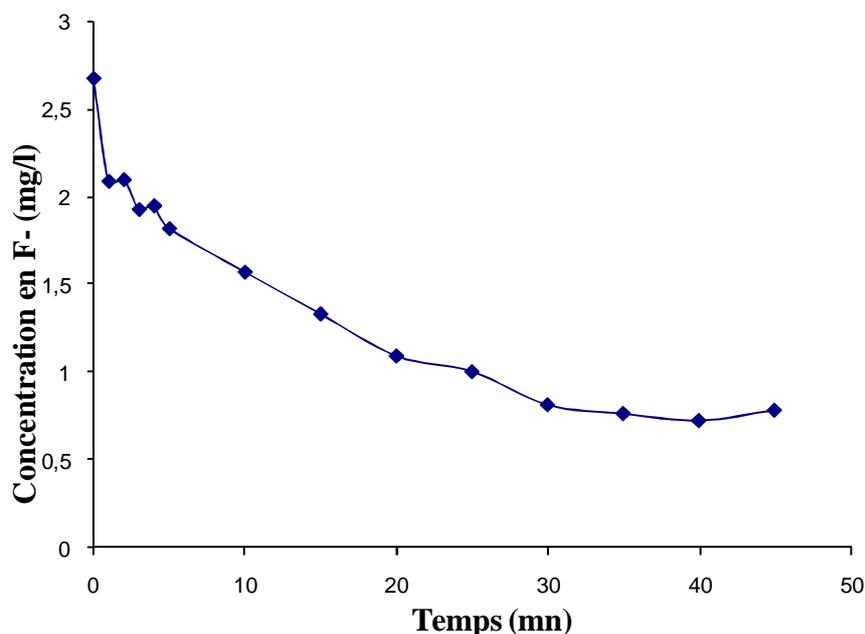


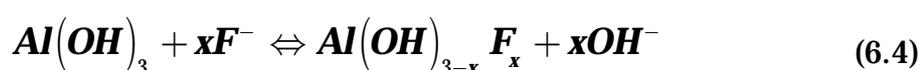
FIG. 6.14 – Elimination des ions fluorures en fonction du temps dans le cas d'une eau naturelle (Concentration initiale en fluorures= 2.68 mg.l^{-1} , $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 10.68 A/m^2)

Nous constatons à partir du tableau 6.2 que la variation de la conductivité de la solution n'est pas significative, elle reste toujours au voisinage de 7 mS/cm² alors que la minéralisation diminue. A l'entrée, elle est de 2065.08 mg, elle est devenue après traitement 1672.72 mg, soit une diminution de 19%. On ont été éliminés 25% de chlorures, 10% de sulfates, 20% de sodium et 30% de dureté.

Les minéraux éliminés vont se retrouver sous forme de complexe et des composés insolubles et constitue ainsi avec les hydroxydes d'aluminium la boue formée.

On peut ainsi expliquer la forte diminution de Ca²⁺ par la formation de la fluorine CaF₂, cela contribue à la diminution des ions fluorures. Cette hypothèse est confirmée par Mohammad et Emmamjomah (2009) qui annoncent que la raison principale de la croissance de la défluoruration est la formation de CaF₂ et les complexes Al(OH)_{3-x}F_x en solution. La présence des ions chlorures dans la solution confirme la corrosion de l'anode d'aluminium par le phénomène d'hydrolyse par les chlorures.

En ce qui concerne le pH, on observe une légère augmentation de 6.90 à 7.59, étant donné que le processus de défluoruration mène à la libération des ions OH⁻ (Hu et al, 2008). Le mécanisme de défluoruration donné par Ghosh et al (2008), explique parfaitement cette observation (Equ. 6.4) :



6.3 Caractérisation des boues

Pour connaître la composition et la structure des boues produites susceptibles de nous fournir des informations sur les mécanismes fondamentaux de l'élimination des ions fluorures par électrocoagulation, on a procédé à diverses analyses par diffraction à rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour caractériser les produits solides formés aux électrodes en aluminium pendant le traitement par l'ECB.

6.3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse XRD a été effectuée pour identifier la structure morphologique et l'ampleur de la cristallinité des boues à base d'aluminium. La figure 6.15 montre les résultats de l'analyse DRX.



FIG. 6.15 – Résultats de l'analyse DRX des floccs récupérés

On remarque sur le diffractogramme des pics de diffraction très étendus et peu profonds identifiés comme des phases amorphes, faiblement cristallines et insoluble dans l'eau qui ne peuvent être que $\text{Al}(\text{OH})_3$. Des résultats similaires ont été obtenus par de nombreux chercheurs (Ghosh et al., 2008 ; Drouiche et al., 2009).

On peut aussi indiquer la présence de l'aluminium ainsi que le complexe AlF_3 caractérisées comme des phases bien cristallines qui se traduisent sur le diffractogramme par des pics fins. Ces observations confirment non seulement les hypothèses émises sur les mécanismes de défluoruration (adsorption et complexation), mais aussi sur le phénomène de corrosion par piqûre en présence des chlorures.

6.3.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB)

Pour évaluer les caractéristiques structurales du précipité généré par le procédé électrochimique, des expériences par microscopie électronique à balayage ont été menées.

L'image (a) de la figure 6.16 présente la morphologie du précipité produit par le procédé d'électrocoagulation. Les agrégats formés n'ont pas une structure bien définie. Toutefois, on peut distinguer des géométries sphériques et semi sphériques. La figure (b) de la figure 6.16 permet de mettre en évidence la présence des floccs qui sont à l'origine du processus de défluoruration par l'électrocoagulation.

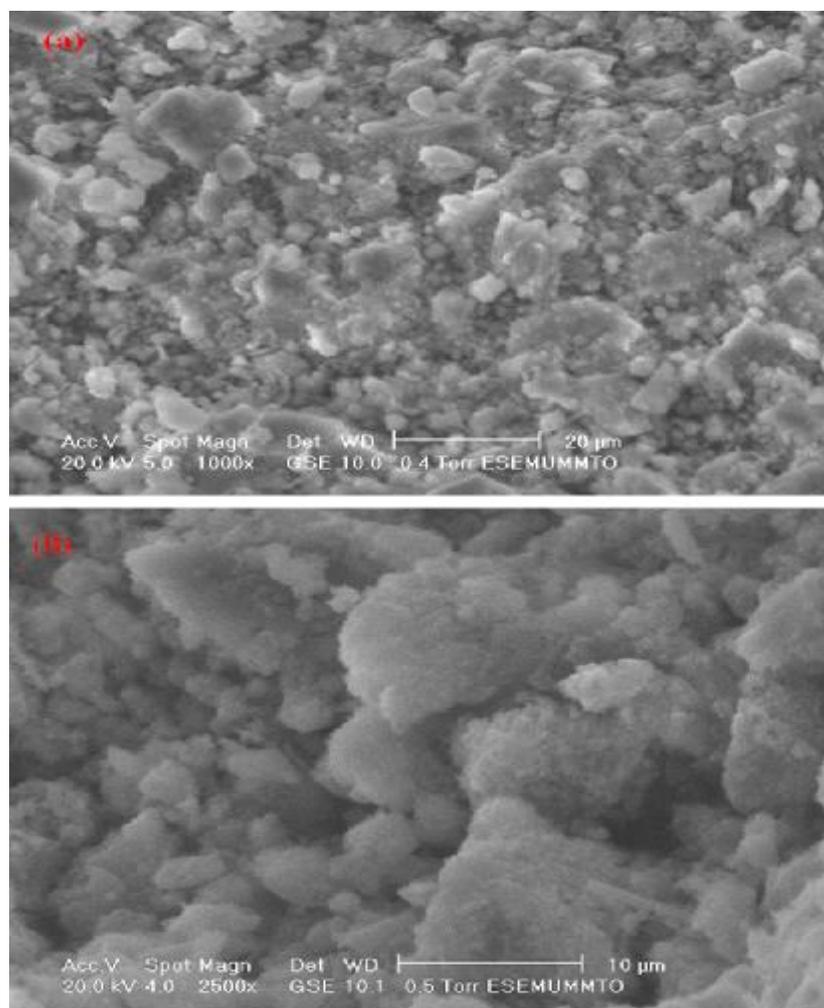


FIG. 6.16 – Visualisation par MEB des floccs récupérés après 45 mn d'EC à une concentration de 2.68 mg.l^{-1} de F^- à $\text{pH}= 6.9$.

6.3.4 Analyse infrarouge du précipité

Dans le but d'identifier les groupements présents dans le précipité issu du traitement par EC, l'analyse Spectroscopique d'absorption dans l'infrarouge a été réalisée sur des pastilles de poudre d'hydroxyde d'aluminium dans le KBr, au moyen d'un spectromètre SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} et 60 balayages.

Le spectre infrarouge du précipité formé au cours de l'électrocoagulation est présenté sur la figure (6.17). Ce spectre est similaire à celui publié par Ghosh en 2008. Il a montré une bande à 3437.10 cm^{-1} qui correspond probablement à une vibration d'élongation de O-H, par ailleurs, on trouve une bande large à 1644.77 cm^{-1} , elle serait attribuée à un groupement hydroxyle et une vibration de déformation de l'eau (OH). Une autre bande apparaît à 1135.60 cm^{-1} , elle représente les caractéristiques d'une bande étirée de Al-O. le groupement à 619.1 cm^{-1} peut être attribué à Al-F.

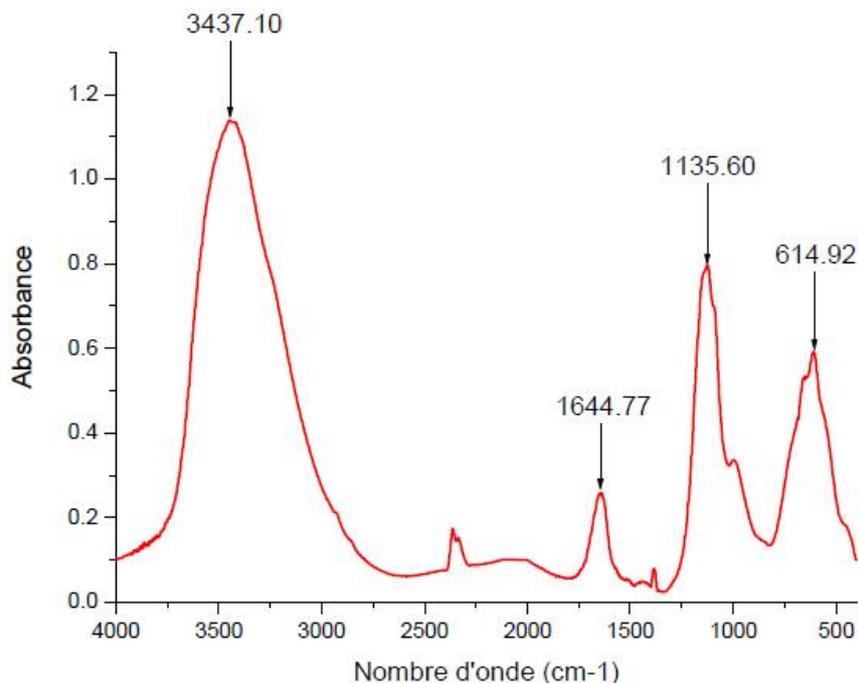


FIG. 6.17 – Spectre infrarouge des éléments présents dans le précipité

6.4 Etude des paramètres économiques du procédé d'EC

6.4.1 Consommation d'énergie et consommation d'électrodes

Le processus d'électrocoagulation, tel que développé dans le cadre de cette étude, est peu énergivore. Afin d'enclencher le processus électrolytique de la cellule pour le traitement de l'eau brute de la région de Guemmar, une intensité de courant de 0.2 A est appliquée. Les voltages induits lors du processus électrolytique oscillent légèrement en fonction de la résistance ohmique du système. En moyenne, près de 4 volts sont appliqués lors de ce processus électrochimique. Sachant cela, il est possible de déterminer la consommation énergétique par m³ d'eau traitée nécessaire pour cette unité d'électrocoagulation (Equ. 6.5)

$$C_{\text{énergie}} = \frac{U \cdot I \cdot t_{\text{EC}}}{V} \quad (6.5)$$

Avec

- C_{énergie} : La consommation énergétique en kWh/m³,
- U : Le voltage dans la cellule en volt (V),
- I : Le courant en ampère (A)
- t_{EC} : Le temps d'electrocoagulation.

$$\text{Consommation énergétique} = 0.50 \text{ kWh/m}^3 \quad (6.6)$$

Cette valeur de consommation énergétique est comparable à celle rencontrées dans la littérature par Zuo et al (2008) qui est de 1.2kWh/m³ calculée pour l'électrocoagulation et pour l'électroflotation. La charge traitée était de 4mg.l⁻¹, et est devenue 0.84mg.l⁻¹ après traitement.

Il est possible d'estimer la quantité d'aluminium produite lors de l'essai d'électrocoagulation expérimentalement ainsi que le rendement du procédé (Equ. 6.7). Ce calcul a été basé sur la différence de la masse des électrodes avant et

après électrocoagulation (ΔM_{exp}) avec une quantité théorique de dissolution d'aluminium (ΔM_{theo}) d'après la loi de Faraday (Equ. 6.8):

$$\varphi = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{theo}}} \times 100 \quad (6.7)$$

$$\Delta M_{\text{theo}} = \frac{MIt_{EC}}{nF} \quad (6.8)$$

$$C_{\text{électrode}} = \frac{I.t.M}{n.F.V} \quad (6.9)$$

Avec

- I : L'intensité de courant,
- t : Le temps
- M : La masse moléculaire d'aluminium (26.98 g.mol⁻¹)
- n : Le nombre d'électrons transférés dans la réaction (=3).
- F : Le nombre de Faraday (96487 C.mol⁻¹).

La quantité d'aluminium produite, évaluée sur une base expérimentale est donc de 0.214 g. Il est maintenant possible de comparer cette valeur avec celle calculée théoriquement à partir de la loi de Faraday. Selon la loi de Faraday, 0,201 g d'aluminium a été dissout. Cette valeur théorique est bien inférieure à la valeur de 0,214 g estimée expérimentalement.

Le rendement du procédé d'ECB calculé par la relation 6.7, est donc de 106%. Il est ainsi possible de croire, tel que relevé dans divers articles, que la dissolution de l'aluminium par processus électrolytique soit supérieure à sa valeur théorique du fait qu'une dissolution des électrodes par piquation due à la présence des ions chlorures ait lieu en concomitance avec la dissolution des électrodes type Faraday (Mameri et al., 1998 ; Jiang et al., 2002).

6.4.2 Coût opérationnel

La consommation d'énergie et la consommation des électrodes sont des paramètres économiques très importants dans le processus d'électrocoagulation,

elles sont prises en considération dans le calcul du coût de fonctionnement, soit en \$ par litre d'eau traitée ou \$ par quantité d'ions fluorures éliminés. Les autres coûts tels que la main d'œuvre, l'entretien, déshydratation des boues et autres dispositions sont supposées fixes et ne sont pas incluses dans les calculs (Ghosh et al., 2008 ; Drouiche et al., 2008).

$$\text{Coût opérationnel} = aC_{\text{énergie}} + bC_{\text{électrode}} \quad (6.10)$$

Où $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{électrode}}$ sont la consommation par quantités d'ions fluorures éliminés ou par m³ d'eau traitée, lesquels sont obtenus expérimentalement. Les variables a et b sont obtenus du prix du marché Algérien de décembre 2006, et il est comme suit :

- a : Prix de l'énergie électrique 0,0247 US\$/kWh,
- b : Prix du matériel de l'électrode 0.3 US\$/kg pour l'aluminium (Tableau 6.3).

TAB. 6.3 – Les paramètres évalués pour le procédé d'électrocoagulation

C(kWh/m ³)	0.5
M _{exp} (g)	0.214
M _{theo} (g)	0.201
φ (%)	106
Coût opératoire (US \$ /m ³)	0.065

Conclusions et perspectives

Conclusions

Ce travail, a pour objectif principal d'améliorer la technique d'électrocoagulation par l'introduction des électrodes bipolaire, appliqué au traitement des eaux de consommation chargées en fluorures.

Dans la première étape de la présente étude, nous avons appliqué le procédé d'EC pour le traitement de solutions synthétiques préparées à partir de NaF.

Au cours de cette étape, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur le processus de défluoruration des solutions par traitement à l'électrocoagulation bipolaire (ECB). Nous avons déduit que les paramètres tels que : la densité du courant appliqué, le pH initial du milieu, la salinité de la solution, la charge initiale en fluorure et la distance inter-électrodes influençaient l'efficacité du traitement.

Après optimisation de ces paramètres, nous avons évalué l'efficacité du procédé par changement de mode de connexion des électrodes sacrificielles à la manière monopolaire et bipolaire. L'électrocoagulation bipolaire (ECB) en permettant d'augmenter la surface dissoute des électrodes sacrificielles réduit l'intensité du courant appliqué et ce pour une meilleure élimination du polluant.

L'application de l'électrocoagulation bipolaire en deuxième étape pour le traitement d'une eau brute de la région de Gemmar a permis l'obtention de résultats très intéressants, en effet, la concentration en ions fluorures passe de 2.68 mg.l⁻¹ à 0.72 mg.l⁻¹ après traitement. La caractérisation de cette eau avant traitement a révélé une minéralisation importante et un pH de 6.9. Il n'est donc pas nécessaire d'ajuster le pH puisque celui-ci se trouve dans la gamme du pH entre 3.4 et 7 (Zuo et al., 2008) ou les traitements par EC à électrodes d'aluminium sont plus efficaces et qu'il répond aux normes de potabilités qui varient entre 6.5 et 8.

Sa caractérisation après traitement, nous montre que la conductivité reste pratiquement constante. Une légère augmentation de pH est notée, elle

augmente de 6.9 à 7.5. Les autres ions tels que les sulfates, les chlorures, le sodium, etc ont diminué après l'application de l'ECB. Il semble donc que la présence de ces ions en solution interfère légèrement les ions fluorures pendant le processus, ce qui justifie la durée de ce traitement le plus long par rapport à celle du traitement des solutions synthétiques.

L'étude a été faite en mode batch. Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la densité de courant, nous avons constaté que plus celle-ci est importante plus le temps nécessaire pour atteindre la norme en ions fluorures est faible.

A travers cette étude en batch, on a montré que l'utilisation des électrodes bipolaires et une faible densité de courant sont bénéfiques puisque on arrive à éliminer la quantité d'ions fluorures voulue avec une moindre consommation énergétique. La consommation énergétique de cet essai a été faible, estimé à 0,5 KWh/m³.

Le précipité formé par l'EC a fait l'objet d'une analyse XRD et une visualisation en microscope électronique à balayage ainsi qu'une analyse FTIR.

Le spectre XRD a démontré la présence d'une phase amorphe qui caractérise l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)₃. de plus, on a confirmé que l'adsorption et la complexation sont les deux mécanismes déterminants de la défluoruration par EC, et ceci par la présence de l'aluminium et le complexe AlF₃ dans les boues, caractérisées par des phases bien cristalline sur le spectre. L'image de MEB a montré la texture de précipité et que ce dernier est formé de floccs et agrégats assurant ainsi l'adsorption des ions fluorures. A partir de spectre infra-rouge, on a conclu que les sous produits de l'EC peuvent être des hydroxydes d'aluminium.

Perspectives

Afin de compléter ce travail réalisé sur le traitement par électrocoagulation, nous pensons que les aspects suivants de l'EC doivent être étudiés dans les travaux ultérieurs :

- Faire une étude hydrodynamique de l'électrolyseur
- la réalisation d'essais à l'échelle pilote est aussi conseillée, afin de tester à long terme la robustesse et l'efficacité du procédé ainsi que la durée de vie des électrodes
- Une étude plus exhaustive sur la production et la gestion des boues est aussi à conseiller.

Références bibliographiques

- **Association française pour l'étude des eaux.** « Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales ». Rapport N°5, le fluor, le bore, le brome et l'iode ».1978.
- **Aroua A.** Problèmes de santé liée à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie. Séminaire OMS sur la technologie approprié à la déminéralisation de l'eau potable. Novembre 1981 Alger.
- **Agrawal V., Vaish AK., Vaish P.** Groundwter quality–focus on fluoride and fluorosis in Rajasthan. *Current Science.* 73(9) (1997) 743-746.
- **Achour S.** La qualité des eaux du Sahara septentrional en Algérie. *Trib. Eau,* 42 (1990).
- **Adour L.** Amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur alumina active par application du potentiel électrique. Mémor de Magistère. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1996).
- **Albert R.M.** Traitement du lisier de porc par électroépuration. Mémoire de maîtrise en sciences appliquées. École Polytechnique de Montréal, Canada (2006).
- **Aguilar M.I., Saez J., Llorens M., Soler A. Ortuno J.F.** Nutrient removal and sludge production in the coagulation-flocculation process. *Water Research,* 36(11), (2002) 2910-2919.
- **Bannoud A H., Darwich Y.** Elimination des ions fluorures et manganèses contenus dans les eaux par nanofiltration. *Désalination,* 206 (2007) 449-456.
- **Bannoud A.H.** Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination* 137 (2001) 133-139.
- **Burkhalter R.A., Mix T.J., McCall M.F., Provost D.O.** Assessing Cyanide Contamination from an Aluminum Smelter. *Environmental Sampling for Hazardous Wastes.* American Chemical Society, Washington (1984) 15-26.
- **Benefield D.L., Judkins J.F., B.L.Weand B.L.** *Process Chemistry for Water and Waste Water Treatment.* Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1982).

- **Bensadok K., Benammar S., Lopicque F., Nezzal G.** Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 152 (2008) 423–430.
- **Bennajah M.** Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur air lift. Thèse d'Etat. Institut national polytechnique de Toulouse (2007).
- **Boroski M., Rodrigues A.C., Garcia J.C., Gerola A.P., Nozaki J., Hioka N.** The effect of operational parameters on electrocoagulation–flotation process followed by photocatalysis applied to the decontamination of water effluents from cellulose and paper factories. *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 135-141.
- **Charlot A.** « Réactions chimiques en solution. Analyse qualitative minérale ». Editions Masson 1969.
- **Chernet T., Travi Y., Valles V.** Mechanism of degradation of the quality of natural water in the Lakes Region of the Ethiopian rift valley. *Water Res.* 35(12) (2001) 2819-32.
- **Coker E.G., Davis R.D.** Agricultural and environmental aspects of fluoride in sewage sludge. *Water Res.* 1 (1981) 211-220.
- **Chen G., Chen X., Yue P.L.** Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 126(9), (2000) 858-863.
- **Chen X., Chen G., Yue P.L.** Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chem. Eng. Sci.*, 57, (2002) 2449–2455.
- **Chen L. Lai, Sheng H. Lin.** Electrocoagulation of chemical mechanical polishing (CMP) wastewater from semiconductor fabrication. *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 205-211.
- **Dieyé A., Larchet C., Auclair B., Mar-Diop C.** Elimination des fluorures par la dialyse ionique croisé. *European polymer journal*, 34 (1997) 67-75.
- **Desjardin,** « Traitement des eaux », édition Lavoisier, 1990.
- **Desjardins E.** « Le traitement des eaux », Edition Lavoisier, (1988).

- **Dégremont.** « Mémento Technique de l'eau » 8 Edition, Edition Lavoisier, (1989).
- **Dieyé A., Mar-Diop C., Rumeau M.** les procédés de défluoruration des eaux de boisson. Trib.Eau 47, 568 (1994) 27-34.
- **Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N.** Electrocoagulation of chemical mechanical polishing wastewater. Desalination 214 (2007) 31–37.
- **Drouiche N., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N., Maallemi A., Mahmoudi H.** Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater : removal of fluoride-sludge characteristics-operating cost. Desalination 223 (2008) 134 - 142.
- **Drouiche N., Aoudj S., Hecini M., Ghaffour N., Lounici H., Mameri N.** Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes-Characteristics of products. Journal of Hazardous Materials 169 (2009) 65-69.
- **Daneshvar N., Khataee A.R., Amani Ghadim A.R., Rasoulifard M.H.** Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). J. Hazard Mater., in press march (2007).
- **Daneshvar N., Ashassi-Sorkhabi H., Tizpar A.** Decolorization of orange II by electrocoagulation method. Separation and Purification Technology 31 (2003) 153-162.
- **Ergun E., Tor A., Cengeloglu Y., Kocak I.** Electrodialytic removal of fluoride from water: Effects of process parameters and accompanying anions. Separation and Purification Technology 64 (2008) 147-153.
- **Ghosh D, Medhi C.R., Purkait M.K.** Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections. Chemosphere, 73 (2008) 1393–1400.

- GLS. L'élimination du fluor dans l'eau destinée à la consommation humaine. Fiche Technique Memotec n° 15. Révision janvier 2006, <<http://www.gls.fr/pdf/Memotec15- EliminationFluor.pdf>>.
- Guohua C. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and purification technology*, 38 (2003) 11-41.
- Ge J., Qu J., Lei P., Liu H. New bipolar electrocoagulation – electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purification Technology*, 36(1), (2004) 33-39.
- Hichour M., Persin F., Molenat J., Sandeaux J., Gavach C. Fluoride removal from diluted solutions by Donnan dialysis with anion-exchange membranes. *Desalination* 122 (1999) 53–62.
- Hichour M., Persin F., Sandeaux J., Gavach C. Fluoride removal from waters by Donnan dialysis. *Sep. Purif. Technol.* 18 (2000) 1-11.
- Holt.P.K. Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process. Thèses in Chemical Engineering (2002). University of Sydney, Sydney, Australia.
- Holt P. K., Barton G. W., Mitchell C. A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. *Chemosphere* 59(3) (2005) 355-367.
- Hu C. Y., Lo S. L., Kuan W. H. Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Hazard. Mater.* (2007)
- Islam M., Patel R.K. Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick lime. *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 303–310.
- Irdemez S., Yildiz Y.S., Tosunoglu V. Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Séparation and Purification Technology*, 52(2), (2006) 394-401.

- Jiang J.Q., Graham N., André C., Kelsall J.H., Brandon N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. *Water Research*, 36(16), (2002) 4064-4078.
- Kettab K. « Traitement des eaux ». Edition O.P.U, Alger, (1993).
- Koparal A.S., Ogutveren UB. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B89, (2002) 83-94.
- Kabay N., Ara O., Samatya S., Yuksel U., Yuksela M. Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: effect of process parameters and other ionic species. *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 107-113.
- Kobya M., Can O.T., Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, B100, (2003) 163-178.
- Kobya M., Hiz H., Senturk E., Aydiner C., Demirbas E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination* (2006) 201-211.
- Kobya M., Demirbas E., Dedeli A., Sensoy M.T. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 326-334.
- Kumar N.S., Goel S. Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process. *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 528-533.
- Kim T.H., Park C., Shin E.B., Kim S. Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination* 150 (2002) 165-175.
- Lounici H., Addour L., Belhocine D., Grib H., Nicolas S., Bariou B., Mameri N. Study of a new technique for fluoride removal from water. *Journal of Desalination* 114 (1997) 241–251.

- **Lagaude A., Kirsche C., Travi Y.** Défluoruration des eaux souterraine au Sénégal. Travaux préliminaires sur l'eau de Forage de Fatick. T.S.M - L'EAU, N°9 (1988) 32-39.
- **Labanowski J.** Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Thèse d'Etat. (2004). Université de Limoge.
- **Labanowski J., Pallier V., Feuillade-Cathalifaud G.** Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 179 (2010) 166-172.
- **Mameri N., Mazighi A., Belhocine D., Bariou B.** Défluoruration des eaux du sud Algérien. Communication Journée Mondiale de l'environnement. Ecole Polytechnique d'Architecture et Urbanisme, Alger (1992).
- **Mameri N., Yeddou A.R., Lounici H., Belhocin D., Ghrib H., Bariou H.** Defluoruration of septentrional Sahara water or North Africa by électrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. Wat. Res. 32 (1998), No.5,1604-1612
- **Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., Yahiat Y.** Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminum électrodes. Séparation and Purification Technology, 24(1-2) (2001). 113-119
- **Mugnier Xavier L.** Contribution à l'étude de l'évolution de la fluorose en Maurienne. Thèse d'état. Ecole nationale vétérinaire de Lyon. (2002).
- **Meenakshi., V.K. Garg., Kavita., Renuka., A. Malik.** Ground water quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis. J. Haz. Mater. B 106 (2004) 85–97.
- **Meenakshi., Maheshwari R.C.** Fluoride in drinking water and its removal. Journal of Hazardous Materials B137 (2006) 456–463.

- Mohapatra M., Anand S., Mishra B.K., Dion E., Giles., Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management* 91 (2009) 67-77.
- Missoum H.M. Défluoruration des eaux potables par électrodialyse. Mémorandum de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique D'Alger, (1996).
- Mazouni P., Barbier J.B. Fluoride Removal Methods – Filtration through Activated Alumina. A Recommended Technique, *Tribune de l'eau* (1984) 25-32.
- Menkouchi Sahli M.A., Annouar S., Tahaikt M., Mountadar M., Soufiane A., Elmidaoui A. Fluoride removal from underground brackish water by adsorption on the natural chitosan and by electro dialysis. *Desalination* 212 (2007) 37-45.
- Mollah M.Y.A., Schennach R., Parga J.R., Cocke D.L. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84 (2001) 29-41.
- Mollah M.Y.A., Morkovsky P., Gomes J.A.G., Kesmez M., Parga J., Cocke D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114 (2004) 199-210.
- Malakootian M., Mansoorian H.J., Moosazadeh M. Performance evaluation of electrocoagulation process using iron-rod electrodes for removing hardness from drinking water. *Desalination* 255 (2010) 67-71.
- Merzouk B., Madani K., Sekki A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. *Desalination* 250 (2010) 573-577.
- Muthu G.I., Vinodhini V., Padmapriya G., Sathiyarayanan K., et Sabumon P.C. An improved method for defluoridation; *Indian Journal Environ Health*. 45(1): (2003) 65-72
- NHMRC, 2004. Australian Drinking Water Guidelines. National Health and Medical Research Council. http://www.nhmrc.gov.au/publications/synopses/files/adwg_11_06_fact_sheets.pdf

- **Natrayasamy Viswanathan., Meenakshi S.** Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *J. Hazard. Mater.* (2008).
- **Nicolas S., Guihard L., Marchand A., Bariou B., Amrane A., Mazighi A., Mameri N., El Midaoui A.** Defluoridation of brackish northern Sahara groundwater — Activity product calculations in order to optimize pretreatment before reverse osmosis. *Desalination* 256 (2010) 9-15.
- **Pontié M., Schrotter J.C., Lhassani A., Diawana Coufia K.** Traitement des eaux destinées à la consommation humaine. Fluor et environnement. *L'actualité chimique* n° 301-302 (2006).
- **Puka, L.R.** Fluoride Adsorption Modelling and the Characterization of Clays for Defluoridation of Natural Waters. MSc dissertation, Faculty of Science, Rand Afrikaans University (2004).
<http://etd.rau.ac.za/theses/available/etd-08172004-120118/restricted/Abstract.pdf>.
- **Picard T., Cathalifaud-Feuillade G., Mazet M., VandensteendamC.** Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes *Journal of Environmental Monitoring*, 2, (2000) 77 - 80
- **Parama Kalyania K.S., Balasubramanian N., Srinivasakannan C.** Decolorization and COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 97-104.
- **Rao Nagendra C.R.** Fluoride and environment - a review. In Martin J, Bunch V, Madha Suresh, Vasantha Kumaran T, eds. *Proceedings of the third international conference on environment and health*, Chennai, India. 15–17 (2003) 386–399.
- **Rao N.S.** The occurrence and behavior of fluoride in the groundwater of the Lower Vamsadhara River Basin, India. *Hydrological Sciences journal*, 42(6) (1997) 877-892.

- **Ramdani A., Taleb S., Benghalem A., Ghaffour N.** Removal of excess fluoride ions from Saharan brackish water by adsorption on natural materials. *Desalination* 250 (2010) 408–413.
- **Rajeshwar K., Ibanez J.G. Swain G.M.** Reviews of electrochemistry: Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24(11), (1994) 1077-1091.
- **Sigg L., Stumm W., Behra P.** « Chimie des milieux aquatiques », édition Masson. Paris 1992.
- **Schoeman J.J., Leach G.W.** An investigation of the performance of two newly installed defluoridation plants in South Africa and some factors affecting their performance. *Water ST* (1987) 953-965.
- **Sanjay P. Kamble., Priyadarshini Dixit., Sadhana S. Rayalu., Nitin K. Labhsetwar.** Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. *Desalination* 249 (2009) 687–693.
- **Shafaei A., Rezayee M., Arami M., Nikazar M.** Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. *Desalination* 9959 (2010) 1-6.
- **Tekle-Haimanot R., Melaku Z., Kloos H., Reimann C., Fantaye W., Zerihun L., Bjorvatn K.** The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. *Science of the Total Environment*. 367 (2006) 182-190.
- **Travy Y.** Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. *Sciences géologiques, Mem.* 95(1993) ISSN 0302-2684.
- **Touati M.** Defluoruration des eaux potables sur alumine activée. *Memoir de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*, (1993).
- **Tahaikta M., El Habbania R., Ait Haddoua A., Acharya I., Amora Z., Takya M., Alamib A., Boughribab A., Hafsib M., Elmidaouia A.** Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination* 212 (2007) 46–53.

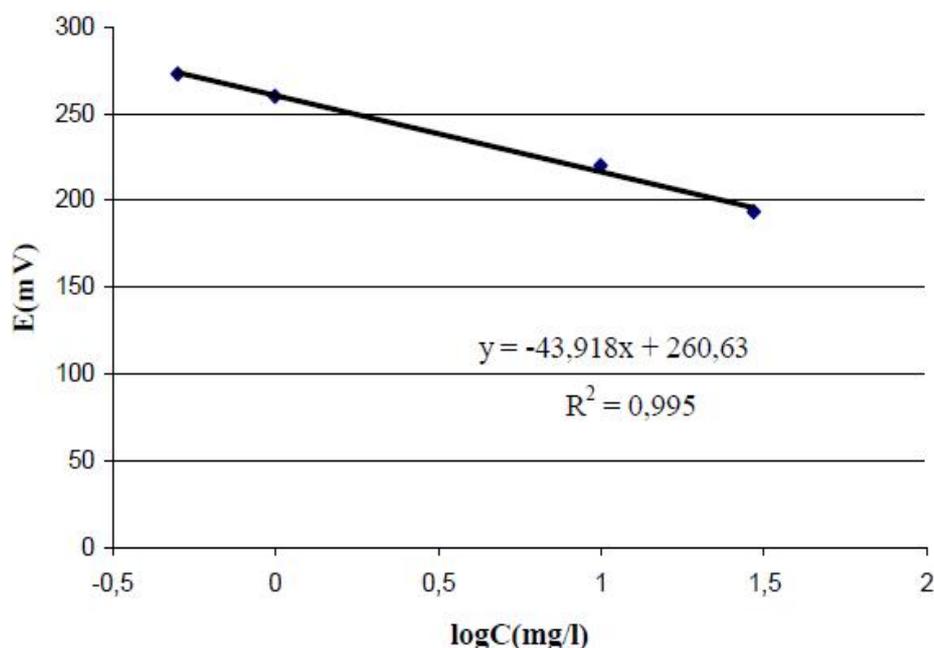
- **Ugurlu M.** The removal of some inorganic compound from paper mill effluents by the electrocoagulation method. *G. U. Journal of Science*, 17(3), (2004) 85-99.
- **Ugurlu M., Gurses A., Dogar C., Yalcın M.** The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management* 87 (2008) 420-428.
- **Viswanathana G., Jaswanth A., Gopalakrishnan S., Siva ilango S.** Mapping of fluoride endemic areas and assessment of fluoride exposure. *Science of the total environnement* (2008).
- **Viswanathan G., Jaswanth A., Gopalakrishnan S., Siva ilango S., Aditya G.** Determining the optimal fluoride concentration in drinking water for fluoride endemic regions in South India. *Science of the Total Environment* 407 (2009) 5298–5307.
- **Valérie Jacquet Violeau.** Demineralisation par électrodialyse en présence d'un complexant, Application au Lactosérum. Thèse d'Etat. Institut National Polytechnique de Toulouse, (1999).
- **Vuhahulaa E.A.M., Masalua J.R.P., Mabelyaa L., Wandwib W.B.C.** Dental fluorosis in Tanzania Great Rift Valley in relation to fluoride levels in water and in 'Magadi' (Trona). *Desalination* 248 (2009) 610-615.
- **World Health Organization, Fluorine and Fluoride.** Organisation mondiale de la santé OMS. (1984) 152-153.
- **World Health Organization, Fluoride in drinking water, 2004.** www.who.int/entity/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf.
- **World Health Organization, Chemical fact sheets: fluoride.** Genève: Organisation mondiale de la santé OMS : 375-377.
- **Yu M.J., Koo J.S., Myung G.N., Cho Y.K. Cho Y.M.** Evaluation of bipolar electrocoagulation applied to biofiltration for phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 51 (10), (2005) 231-239.

- Youcef L., Achour S. Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, 3 (2004) 129-142.
- Zhang G., Gao Y., Zhang Y., Gu P. Removal of fluoride from drinking water by a membrane coagulation reactor (MCR). Desalination 177(2005)143-155
- Zhu J., Zhao H., Ni J. Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. Separation and Purification Technology 56 (2007) 184-191
- Zuo Q., Chen X., Li W., Chen G. Combined electrocoagulation and electroflotation for removal of fluoride from drinking water. Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 452-457.
- Zemmouri H. Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. Mémoire de Magistère. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (2008).

Annexes

Annexe 1 : Courbe d'étalonnage

On effectue pour chaque solution étalon une mesure de potentiel. Toutes les lectures de potentiel sont faites après stabilisation des potentiels d'électrode. Il est noté qu'il est préférable de faire les mesures sur les solutions étalons dans l'ordre des concentrations croissantes afin d'éviter les phénomènes de mémoire de l'électrode ainsi que les risques de pollution des solutions (Rodier, 1985).



Annexe 2 : L'électrode spécifique au fluorure

Principe de fonctionnement

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

- Une électrode de référence ;
- Une électrode spécifique au fluor (JENWAY).

L'un des avantages de cette méthode par rapport à d'autres est l'absence d'interférence entre les ions fluorure F^- et les autres ions (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ,...) qui peuvent exister dans une eau naturelle, et ce par l'utilisation de la solution tampon (Rodier, 1985). Une courbe d'étalonnage est cependant nécessaire pour évaluer la concentration d'un échantillon expérimental.

Description & fonctionnement

Le cristal utilisé est du fluorure de Lanthane (LaF_3) monté à l'intérieur d'une résine époxy-incassable qui peut contenir 25% de HF et possède une grande résistance aux acides, bases et solutions organiques. Dans ce cristal, les ions F^- peuvent aisément se déplacer entre les espaces lacunaires du réseau. La grande conductivité de LaF_3 ($10^{-7} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est attribuée à la forte mobilité de F^- à l'intérieur de cristal. Les ions La^{3+} sont fixes.

Une lacune de résine à la surface du cristal accepte uniquement F^- . Les autres ions sont exclus par leur taille, leur forme ou leur charge. L'électrode au fluorure est hautement sélective. L'électrode au fluorure permet la mesure de F^- de 10^{-1} à 10^6 mol.l^{-1} . Le seul ion qui interfère sérieusement est OH^- . Le pH optimum d'emploi est 5 à 5,5.

Caractéristiques de l'électrode

- Peu fragile, cette électrode est montée dans un corps en plastique incassable constitué par une résine époxy choisie pour ses propriétés mécaniques et isolants exceptionnelles.
- Son temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes par l'agitation de la solution dans laquelle l'électrode est plongée.
- La limite de détection et de sensibilité est de 0.001 mg.l^{-1}

En raison de sa réactivité, l'ion fluorure peut être complexé par plusieurs éléments tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , qui sont susceptibles de fausser les résultats du dosage.

Pour éviter l'interférence de ces ions, une solution tampon TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) est ajoutée à l'échantillon avant l'analyse.

La solution tampon TISAB permet de :

- Fixer le pH entre 5 et 5.5 et éviter toute interférence de OH^-
- Libérer le F^- complexée
- Maintenir une force ionique constante et élevée.

Annexe 3 : Analyses chimiques de l'eau brute étudiée

Références normatives des essais

1. Dosage du calcium par complexométrie : Norme (ISO 6058-1984 (E))

Il consiste en la complexation des ions Ca^{2+} par titrage à l'EDTA en présence de noir ériochrome T.

2. Dosage du Magnésium par complexométrie : Norme (ISO 6059-1984 (E))

Complexation de la somme des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} à pH=10 et en présence d'un indicateur coloré.

3. Dosage du fer total par complexométrie : Procédure Elf Aquitaine- Manuel de la chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel Comité des techniciens (1989).

Le fer total est dosé sous forme de fer ferrique. Le fer ferreux est oxydé en fer ferrique par l'acide nitrique. Les ions ferriques produisent une coloration rouge en présence d'acide sulfosalicylique.

4. Dosage des chlorures par volumétrie : norme (NF T 90-014, méthode de Mohr)

Les chlorures sont dosés par le nitrate d'argent (AgNO_3) en présence d'un indicateur coloré : Le chromate de potassium.

5. Détermination de l'alcalinité (Carbonates et bicarbonates) : L'analyse de l'eau J.Rodier Dunod 1976

Il s'agit d'un dosage volumétrique, en titrant par l'acide sulfurique (N/50).

La méthode consiste en la détermination du volume d'acide nécessaire pour neutraliser à pH=8.3 puis pH=4.3 de l'eau à analyser.

6. Dosage des sulfates par gravimétrie : norme (NF T 90-009)

La méthode consiste en la précipitation des ions sulfates, sous forme de sulfate de baryum et la pesée du précipité obtenu.

7. Dosage du sodium et du potassium (*Méthode par spectrométrie d'émission de flamme : norme (NFT 90-019/NFT90020/T01-041) Manuel d'utilisation Perkin Elmer.* Le principe est basé sur l'atomisation de l'élément recherché dans la flamme d'un spectromètre d'émission de flamme relativement aux longueurs d'ondes correspondantes.

Annexe 4 : valeurs limites des paramètres de qualité de l'eau de consommation humaine en Algérie

Paramètre	Unité	Valeurs limites
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	50
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	200
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	500
Na ⁺	mg.l ⁻¹	200
F ⁻	mg.l ⁻¹	1
SO ₄ ⁻	mg.l ⁻¹	400
Fer	mg.l ⁻¹	0.3
K ⁺	mg.l ⁻¹	12
Alcalinité	mg.l ⁻¹	500
Conductivité	mS/cm	2.8
pH	Unité pH	6.5-9

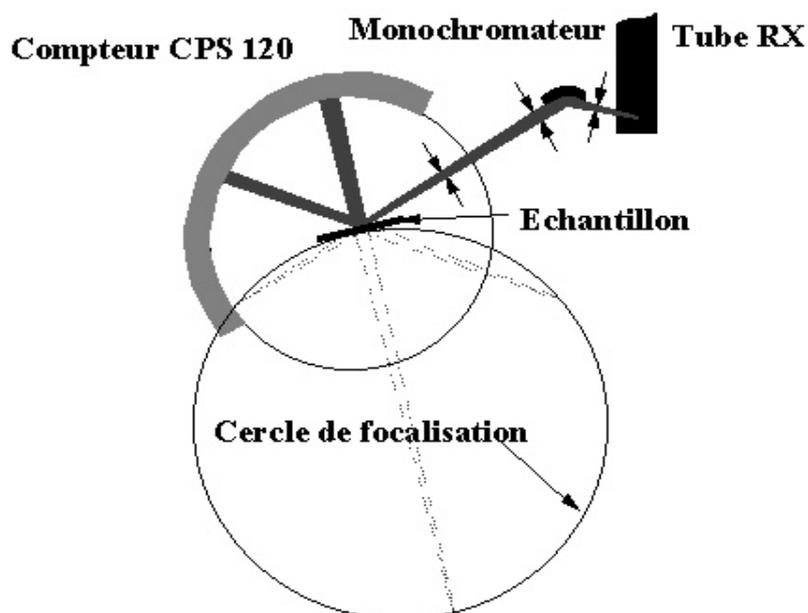
Source : *Journal officiel de 23 Mars 2011 de la République Algérienne. Décret exécutif n° 11-125 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine*

Annexe 5 : Diffraction des rayons X (DRX)

Le diagramme de diffraction présenté dans cette étude a été réalisé sur un montage de diffraction de configuration Debye-Scherrer. Le faisceau émis par la source de rayon X est filtré par un monochromateur dissymétrique pour obtenir un faisceau monochromatique convergent, de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1}=1,5418\text{\AA}$. L'échantillon à analyser est placé sur le trajet du faisceau avec un angle

d'incidence fixe (5°). Soumise à un rayonnement X monochromatique, la matière cristallisée interfère de façon élastique avec ce rayonnement qui est diffracté dans des directions particulières. La longueur d'onde du rayonnement incident λ , le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller d_{hkl} et l'angle de diffraction θ sont reliés par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$ où l'entier naturel n représente l'ordre de diffraction. Un échantillon placé dans le montage émet un spectre de diffraction dont l'intensité varie de façon discrète selon la direction angulaire. Un détecteur courbe permet l'acquisition simultanée de l'ensemble des faisceaux diffractés sur une portion de cercle de 0 à 120° dont le centre est occupé par l'échantillon. Le diagramme obtenu est enfin traité informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

Avant la mesure, la poudre à analyser a été broyée au mortier pour éviter les risques d'inhomogénéité ou d'orientation préférentielle des cristallites, puis collée sur un porte échantillon de manière à présenter une surface plane et cohérente dont la position par rapport au faisceau incident soit fixe pour tous les échantillons.



Représentation schématique du montage de diffraction de type Debye-Scherrer utilisé.

Annexe 6 : Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les poudres ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type PHILIPS : ESEM.XL30 pour visualiser la morphologie du précipité issu du traitement par ECB. L'échantillon est placé dans la chambre d'analyse du MEB. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 20 KV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique.

Les images présentent une bonne résolution avec une grande profondeur de champ et permettent de bien appréhender la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x20 à x500000).

Annexe 7 : Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. C'est une technique quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x}$$

I et I₀ sont respectivement les intensités incidente et transmise
x l'épaisseur traversée et μ le coefficient d'absorption

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier SHIMADZU type 8400 entre 4000 et 400 cm⁻¹, avec une résolution de 1 cm⁻¹ et 60

balayages, qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Une pastille de poudre d'hydroxyde d'aluminium dans le KBr a été préparée et comprimé à 80 KPa. Le spectre IR a été enregistré en transmission.