

Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du fluor en solution aqueuse sur les os calcinés

[Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of fluorine in aqueous solution on calcined bones]

El Hadji M.R. Gadji, Cheikhou Kane, Mouhamed N'doye, Maryam Khadim Mbacke, Mamadou Faye, Pape Guedel Faye, Paul Mendy, and Codou Mar Diop

Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires de l'Ecole Supérieure Polytechnique, Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, BP : 5085 Fann, Senegal

Copyright © 2018 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: This article studies the elimination of fluorine in aqueous solution by calcined bone has been implemented. Series of experiments were carried out to study the influence of certain parameters on the adsorption rate such as: particle size, stirring speed, contact time, adsorbent mass and pH. The results obtained show that the calcined bones adsorb the fluorine quite rapidly during the first minutes to reach a defluorination efficiency of 85% after 60 minutes of contact between the adsorbent-adsorbate. The kinetics of adsorption of fluorine by calcined bones shows a better fit to the second order model with a regression coefficient of 0.9919. The tests carried out make it possible to determine the type of adsorption, which is in agreement with the BET model with a regression coefficient very close to unity. The thermodynamic parameters obtained reveal that the adsorption is spontaneous and exothermic.

KEYWORDS: fluorine; calcined bone; kinetics; isothermal; adsorption; Thermodynamics.

RÉSUMÉ: Cet article étudie l'élimination du fluor en solution aqueuse par des os calcinés a été mise en œuvre. Des séries d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur le taux d'adsorption tels que : la granulométrie, la vitesse d'agitation, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et le pH. Les résultats obtenus montrent que les os calcinés adsorbent assez rapidement le fluor pendant les premières minutes pour atteindre un rendement de défluoruration de 85 % au bout de 60 minutes de contact entre adsorbant-adsorbât. La cinétique d'adsorption du fluor par les os calcinés montre un meilleur ajustement au modèle du second ordre avec un coefficient de régression de 0,9919. Les essais effectués permettent de déterminer le type d'adsorption, qui est en accord avec le modèle de BET avec un coefficient de régression très proche de l'unité. Les paramètres thermodynamiques obtenus révèlent que l'adsorption est spontanée et exothermique.

MOTS-CLEFS: fluor; os calciné; cinétique; isotherme; adsorption; Thermodynamique.

1 INTRODUCTION

L'excès de fluor dans les eaux souterraines engendre des problèmes réels de santé publique tels que : les fluoroses dentaires, osseuses entraînant des troubles cardiaques et neurologiques[1]. Ces types d'intoxication sont rencontrés dans la zone du bassin arachidier, situé au centre du Sénégal [2]. Face à de tels risques, il est opportun, si l'on ne dispose pas d'une autre source d'alimentation en eau potable, de pratiquer alors une technique spécifique d'élimination du fluorure.

Il existe des traitements chimiques et/ou membranaires des eaux de boisson naturellement riches en fluor. La résolution de ce problème général fait l'objet de plusieurs études. On peut citer : la précipitation avec la chaux [3], l'échange d'ions sur les résines[4], l'osmose inverse [5], la nanofiltration [6] etc. Les techniques membranaires (nanofiltration, osmose inverse et électrodialyse) permettent de retenir plus ou moins les ions fluorures, mais leurs coûts d'investissement élevés impliquent que ces procédés soient utilisés seulement lors d'une correction de la minéralisation de l'eau. De plus, les ions fluorures étant monovalents, la nanofiltration s'avère peu efficace [7]. L'élimination des ions fluorures des eaux de consommation par adsorption est actuellement en vogue et de nombreux matériaux tels que l'alumine activée, l'argile, le charbon actif et les os calcinés sont utilisés [8]. L'adsorption sur alumine activée est le procédé le plus utilisé. Cependant, la durée de vie assez faible du matériau, ainsi que les problèmes de régénération, ne permettent pas son utilisation à grande échelle [9]. Les techniques de précipitation à la chaux et celles à la magnésie ne peuvent être utilisées que dans le cas d'une faible concentration en ions fluorures, et dans le cadre d'un traitement de la dureté de l'eau [10]

Des études récentes ont montré que les os calcinés présentent un meilleur taux d'adsorption du fluor [11]. En effet, Firmin *et al.* [12] ont déterminé la température de la calcination et la granulométrie optimales des os. L'étude de la régénération en mode discontinu par l'hydroxyde de sodium après saturation a été réalisée par Ndong *et al.* [13].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des paramètres pouvant conduire à l'amélioration du taux d'adsorption afin de confirmer l'étude de la granulométrie et aussi de voir les performances pour les autres paramètres. C'est dans ce cadre que s'inscrit l'objectif principal de notre travail a été consacré à l'étude cinétique et thermodynamique du phénomène d'adsorption du fluor en solution aqueuse sur les os calcinés.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 MATÉRIEL DE LABORATOIRES

Les différents matériels utilisés sont : un four de calcination (GSM, Carbolite) ; une chaîne de chromatographie Ionique (Thermo Scientific™), un filtre millipore de 0.45µm ; un pH-mètre (Hanna Instruments) ; un agitateur (Heidolph MR Hie-standard) ; un mortier-pilon (en aluminium) ; du papier filtre et des tamis monture inox toile norme Afnor NFX 11504 : d = 0.2 mm ; d = 0.4 mm ; d=0.6mm. Les produits utilisés dans ce travail sont : l'acide chlorhydrique (37 % Panreac) ; l'hydroxyde de sodium (1N Scharlau) et le fluorure de sodium (1 Kg Ucb).

2.2 MÉTHODES

2.2.1 MÉTHODES DE PRÉPARATION DE L'ADSORBANT

La préparation de l'adsorbant est une étape importante pour la défluoruration de l'eau. Les os de vaches sont obtenus gratuitement et de façon abondante dans les abattoirs. Les étapes de préparation de l'adsorbant sont : la calcination des os, le broyage, le tamisage et le lavage. Les os de vaches sont soumis à un traitement thermique dans un four fermé hermétiquement de manière étanche, empêchant ainsi le contact avec l'atmosphère durant toute l'opération à 550 °C pendant 6 heures. L'objectif de la calcination est d'enlever les matériaux organiques et d'augmenter la porosité. Les os de vaches ainsi calcinés sont par la suite broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre. La poudre obtenue a été séparée en différentes fractions granulométriques à l'aide de tamis de 0,2 mm ; 0,4 mm et 0,6 mm. Le lavage constitue une étape fondamentale. En effet, tout adsorbant doit subir un lavage afin d'éliminer les impuretés présentes. Celui-ci a été réalisé avec l'eau distillée.

2.2.1.1 DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE L'ADSORBANT

2.2.1.1.1 LES MASSES VOLUMIQUES

Nous avons eu à déterminer deux types de masse volumique : la masse volumique apparente et la masse volumique réelle. Chacune des deux paramètres a son importance du point de vue de la caractérisation du matériau. Il faut rappeler que la masse volumique d'un corps est le rapport de sa masse sur son volume.

2.2.1.1.1.1 MASSE VOLUMIQUE APPARENTE

La masse volumique apparente tient en compte le volume apparent c'est-à-dire le volume des grains y compris le volume interstitiel. Pour la détermination de la masse volumique réelle, nous avons utilisé une éprouvette en verre de 100 mL et une balance de précision. La balance est tarée avec l'éprouvette graduée puis cette dernière est remplie de l'adsorbant jusqu'au trait de 100mL avant de procéder à la pesée. La masse volumique apparente est déterminée par la relation suivante :

$$\varphi_{ap} = \frac{m_p}{V_{ep}} \quad (\text{Équation 1})$$

φ_{ap} : la masse volumique apparente ; m_p : la masse de pesée et V_{ep} : volume éprouvette(100 mL)

2.2.1.1.1.2 MASSE VOLUMIQUE REELLE

Ce type de masse volumique est plus exact que la précédente ; donc pour certains calculs, c'est elle qu'on utilise. Elle ne tient pas en compte le volume interstitiel mais tout simplement du volume des pores du matériau. Dans ce cas, nous avons toujours utilisé une balance de précision et une éprouvette de 100 mL en verre. L'éprouvette est remplie avec de l'eau jusqu'à un volume $V_i = 50$ mL, ensuite une masse de l'adsorbant bien connue à l'aide de la balance est introduite dans l'éprouvette. Ainsi, l'eau initialement introduite augmente de niveau jusqu'à une nouvelle graduation correspondant à un nouveau volume V_f . Le volume des particules (V_p) correspond à la différence de volume $V_f - V_i$. La masse volumique réelle (φ_r) est exprimée par :

$$\varphi_r = \frac{m_p}{V_p} = \frac{m_p}{V_f - V_i} \quad (\text{Équation 2})$$

NB : Etant donné que la graduation maximale de l'éprouvette est de 100, la masse pesée est choisie de telle sorte que le volume d'eau qu'elle déplace ne dépasse pas 100mL.

2.2.1.1.2 LA POROSITÉ

La porosité d'un corps peut être définie comme étant le volume de vide occupé par l'air. Pour déterminer la porosité, nous avons utilisé deux éprouvettes de 100 mL. La première est remplie avec de l'eau jusqu'à 100 mL et la deuxième avec de l'adsorbant jusqu'à 100 mL. Le protocole consiste à verser l'eau contenue de la première éprouvette dans la deuxième jusqu'au trait de 100 mL de sorte que toutes les pores soient remplies d'eau. Ainsi, on note le volume final c'est-à-dire le volume d'eau restant dans la première éprouvette. Le volume des pores est la différence des volumes initial et final. La porosité s'exprime donc comme suit :

$$\varepsilon = \frac{V_1 - V_2}{V_T} \quad (\text{Équation 2})$$

ε : la porosité de l'adsorbant ; V_1 volume initial d'eau dans la première éprouvette ; V_2 : volume final d'eau dans la première éprouvette et V_T volume total de l'adsorbant dans la deuxième éprouvette égale 100 mL.

2.2.1.1.3 LES SURFACES SPÉCIFIQUES

La surface spécifique de l'adsorbant a été déterminée expérimentalement au laboratoire par la méthode BET. Ainsi, les surfaces spécifiques sont calculées par la formule suivante :

$$S_{sp} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D} \quad (\text{Équation 3})$$

D diamètre moyen des particules et ε la porosité.

2.3 PROCÉDURE D'ADSORPTION

Les essais d'adsorption ont été réalisés en régime statique en agitant les solutions fluorées de 13 mg/L en présence de chacun des adsorbants, à savoir les os calcinés. Nous avons étudié l'effet des principaux paramètres ayant une influence sur le taux d'adsorption tels que : la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la granulométrie et la température.

2.3.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DU TEMPS DE CONTACT

Nous avons utilisé 3 béchers différents de 250 mL contenant de l'eau fluorée de concentration 13 mg/L, de pH 4 à température ambiante, auxquels nous avons ajouté dans chaque bécher 2 g de fraction d'adsorbants obtenues après broyage. Ensuite, les béchers sont agités à 1000 tr/mn. La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements chaque 30 minute.

2.3.2 INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

Dans ce test, la fraction d'adsorbant choisie dans l'étude de la granulométrie et le temps de contact seront retenus. Ces deux paramètres optimums vont être utilisés dans ce présent test. Ainsi, les vitesses d'agitation étudiées sont les suivantes : 500, 700, 900, 1100, 1300 et 1400 tr/mn.

2.3.3 INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE L'ADSORBANT

L'adsorbant joue un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant [14]. Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant, les expériences d'adsorption ont été effectuées avec des quantités variables de 1 à 3 g avec des pas de 0.5. Les paramètres déjà optimisés à savoir la granulométrie, le temps de contact et la vitesse d'agitation seront maintenus.

2.3.4 INFLUENCE DU PH

L'effet du pH sur l'élimination des ions fluorures a été réalisé par ajustement du pH de la solution avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M pour obtenir des valeurs de pH 4 et de pH 6, mais également avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M pour des valeurs de pH 7,2 ; pH 8 et pH 10. Les autres paramètres déjà optimisés sont maintenues constantes.

2.3.5 ISOTHERME D'ADSORPTION

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption du fluor sur les os. Pour cela notre étude est réalisée avec différentes concentrations initiales en ajoutant 2g d'adsorbant dans des solutions fluorées et tous les paramètres déjà optimiser sont maintenus constants.

2.3.6 MODÈLES CINÉTIQUES DU PREMIER ET SECOND ORDRE

Le calcul de l'ordre de la réaction a été réalisé à différentes concentrations initiales. La masse d'adsorbant est égale à deux grammes et les autres les paramètres influents (vitesse d'agitation, pH du milieu et granulométrie) sont optimisés.

2.3.7 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DU FLUOR

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [15]. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption du fluor par les os calcinés, nous avons effectué des expériences avec des fluores de 13 mg/L en variant la température de la solution de 25 à 75°C et les autres paramètres restent invariants.

2.3.8 MÉTHODE D'ANALYSE

Après la séparation de la phase liquide et le support par filtration à l'aide du filtre millipore de 0,45µm, l'évolution de la concentration des filtrats à différents paramètres a été suivie par lecture en chromatographie ionique. Le calcul de la capacité d'adsorption et du taux d'adsorption a été effectué par les équations (5) et (6) et les paramètres thermodynamiques telles que

l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), l'enthalpie (ΔH^0) et l'entropie (ΔS^0) ont été calculés en utilisant les équations suivantes (7), (8) et (9).

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100 \quad (\text{Équation 4})$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_r) * V}{m} \quad (\text{Équation 5})$$

Avec q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) ; C_i : concentration initiale du fluor (mg/L) ; C_r : concentration résiduelle du fluor (mg/L) ; m : masse d'adsorbant (g) et V : volume (L)

$$k_d = \frac{q_e}{c_e} \text{ L/g} \quad (\text{Équation 6})$$

$$\ln(k_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Équation 7})$$

$$\Delta G^0 = -\ln(k_d) \quad (\text{Équation 8})$$

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 LES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DE L'ADSORBANT

Les paramètres physiques des os calcinés sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. Caractéristiques physiques des os calcinés

Caractéristique	φ_{ap} (g/mL)	φ_r (g/mL)	ε	S_{sp} (m ⁻¹)
Diamètre				
$d = 0.2mm$	0.642	1.56	0.75	7500
$d = 0.4mm$	0.63	1.45	0.25	11250
$d = 0.6mm$	0,624	1.43	0.15	8500

La détermination de la masse volumique apparente ainsi que la masse volumique réelle nous permet d'avoir une idée sur la porosité de l'adsorbant. En effet, plus l'adsorbant est de petite taille plus la porosité est élevée.

3.2 INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE ET DU TEMPS DE CONTACT

La cinétique d'adsorption a été suivie en faisant des prélèvements chaque 30 minute. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure 1.

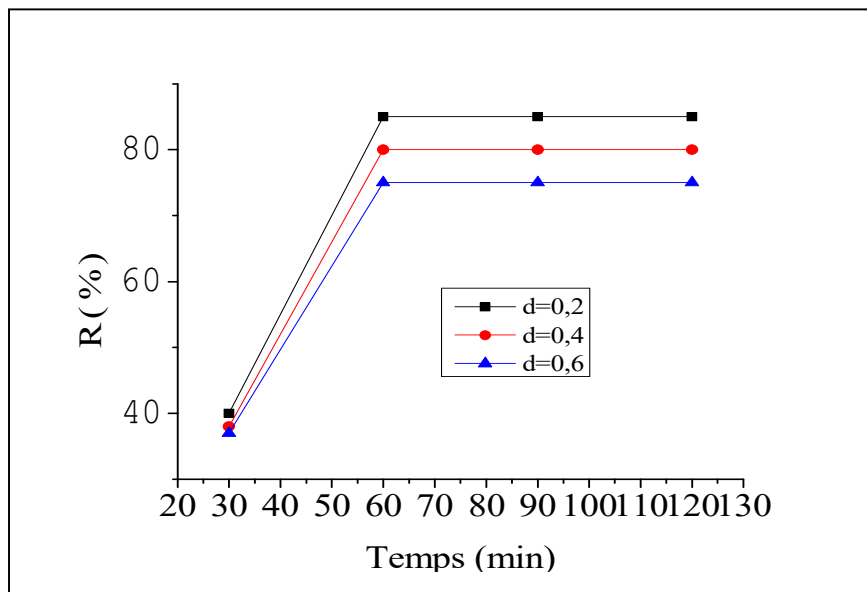


Fig. 1. Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcines

La figure 1 indique une augmentation du taux d'adsorption du fluor par les os calcinés en milieu aqueux en fonction du temps jusqu'à 60 min avec un taux d'adsorption de 85%. Cette augmentation est due à la présence des sites libres à la surface des particules de l'adsorbant qui traduit la diminution progressive de concentration résiduelle avec le temps. En effet, au-delà de cette durée, le taux d'adsorption reste inchangé. Cela laisse supposer qu'il y a une saturation des sites de l'adsorbant des résultats similaires ont également été observés par Abdoune [16]. La figure ci-dessus montre aussi que la granulométrie de diamètre 0,2 mm, donne un meilleur taux d'adsorption du fluor cela confirme les travaux de Firmin *et al.* [12]. Ainsi, la fraction d'adsorbant correspondant à cette granulométrie et le temps de contact de 60 min ont été retenue pour les essais ultérieurs.

3.3 INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION

La figure ci-dessous montre l'évolution du taux d'adsorption du fluor en fonction de la vitesse d'agitation.

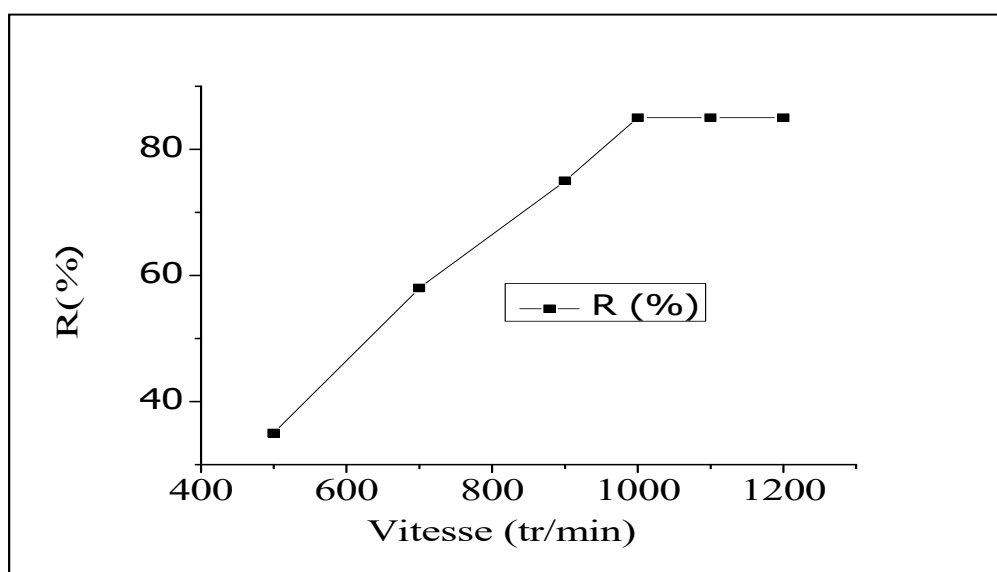


Fig. 2. Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcines ($C_i = \text{mg/l}$; $\text{pH } 4$; $T 25^\circ\text{C}$ $d = 0,2 \text{ mm}$; Temps de contact 60 min)

Les résultats montrent que le taux d'adsorption augmente avec l'évolution de la vitesse d'agitation et il devient constant à partir de 1000 tr/min. La fixation du fluor sur les os calcinés devient constante à partir de 1000 tr/min ; cela est probablement due à un phénomène d'équilibre à l'interface adsorbant-adsorbé [17].

3.4 INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE L'ADSORBANT

L'adsorbant joue un rôle prépondérant sur la vitesse du transfert du cation, de la solution vers l'adsorbant [14]. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure 3.

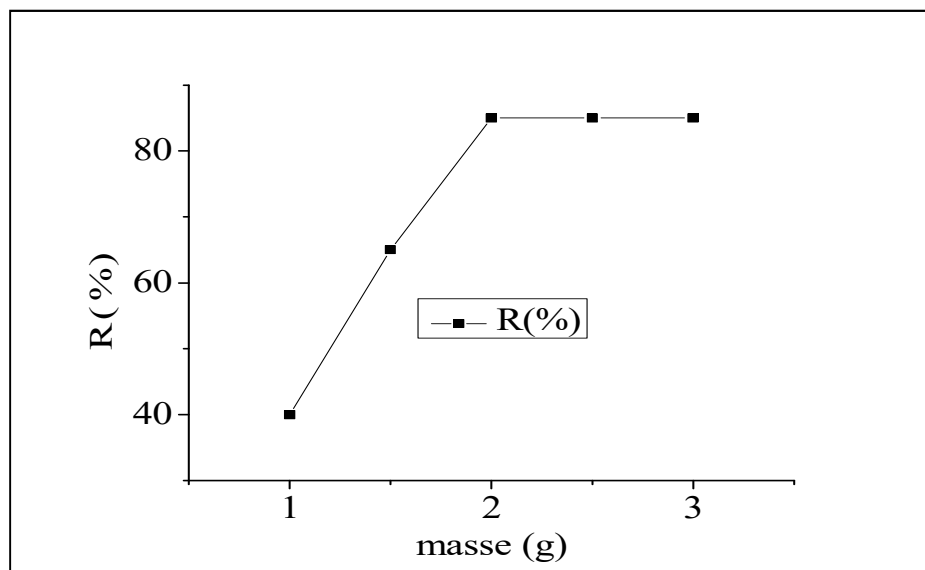


Fig. 3. Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i=mg/l$; pH 4 ; T 25°C d = 0,2 mm ; Temps de contact 60 min ; vitesse d'agitation 1000tr/min.

La figure ci-dessus montre l'évolution du taux d'adsorption des ions fluorures en fonction de la masse d'adsorbant. D'après l'analyse de la figure3, nous remarquons que l'influence de l'augmentation de la quantité du support est positive sur le taux d'adsorption. En effet, si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre de sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant ainsi à l'accroissement du taux d'adsorption [18]. Pour une masse d'adsorbant supérieure à 2 g on n'observe pas d'augmentation significative du taux d'adsorption. Ces mêmes observations ont été faites par YA YOBOUET [19].

3.5 INFLUENCE DU PH

La figure 4 ci-dessous montre l'évolution du taux d'adsorption en fonction du pH.

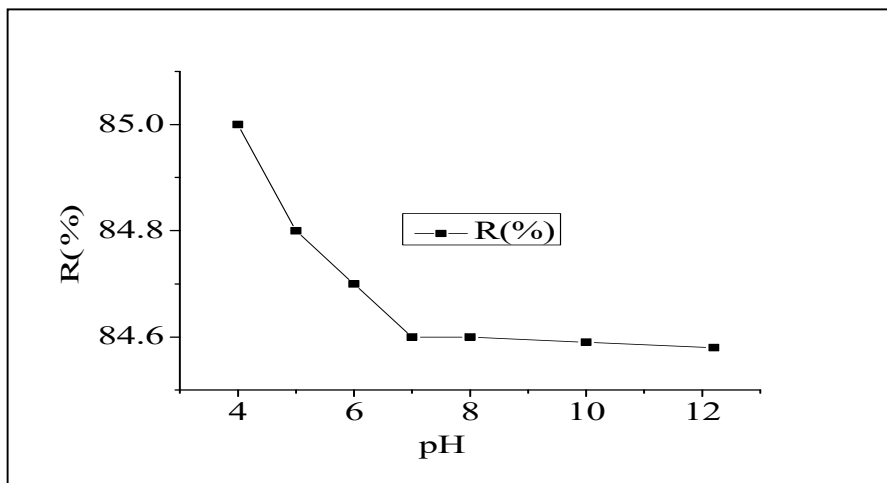


Fig. 4. Effet du pH sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcines Ci 13mg/l ; T =25°C d = 0,2 mm ; Temps de contact 60 min ; vitesse d'agitation 1000tr/min ; masse d'adsorbant =2g)

Les résultats expérimentaux signalent que le taux d'adsorption du fluor croît avec la diminution du pH. Lorsque le milieu est acide, les espèces positives prédominent et la surface sera chargée positivement favorisant l'attraction des ions fluorures et entraîne l'augmentation du taux d'adsorption du fluor par les os calcinés. Par contre si le milieu est basique, les espèces négatives prédominent et la surface de l'adsorbant sera chargée négativement et par conséquent l'adsorption d'ions fluorures est défavorisée. Ceci peut s'expliquer par l'existence des ions hydroxyles en excès dans la solution en compétition avec les ions fluorures vis-à-vis de l'adsorption sur les os calcines. Ceci concorde avec les résultats de Mazoyer [20]

3.6 ISOTHERME D'ADSORPTION

. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et BET, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

$$\text{Modèle de Langmuir : } r \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b * q_{\max}} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (\text{Équation 9})$$

$$\text{Modèle de Freundlich : } \ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Équation 10})$$

$$\text{Modèle de BET : } \frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_{\max}k} + \frac{k-1}{q_{\max}k} \frac{C_e}{C_0} \quad (\text{Équation 11})$$

Ce : concentration résiduelle (mg/l), q_{\max} : capacité d'adsorption maximale en (mg/g), b : constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (m/mg), n valeurs d'intensité d'adsorption, k_F : constante de Freundlich et k : constante de BET, déterminée empiriquement. Les différentes isothermes utilisées dans ce travail sont regroupés dans les figures (5, 6 et 7).

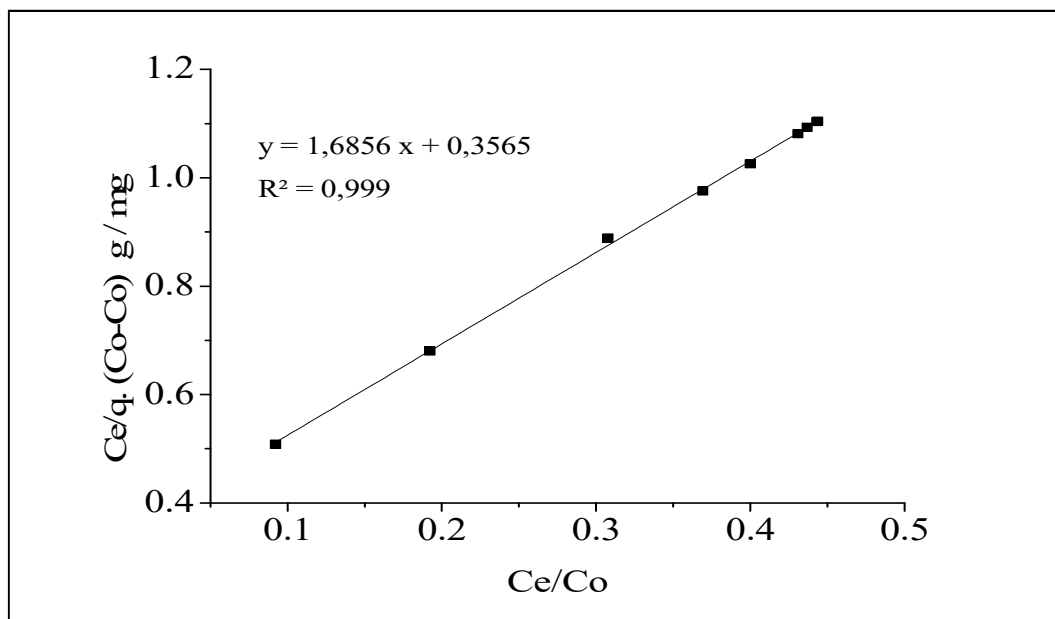


Fig. 5. Représentation linéaire du modèle de BET sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i = 13 \text{ mg/l}$; $\text{pH } 4$ $d = 0,2 \text{ mm}$; agitation 1000 tr/min Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g ; Température 25°C).

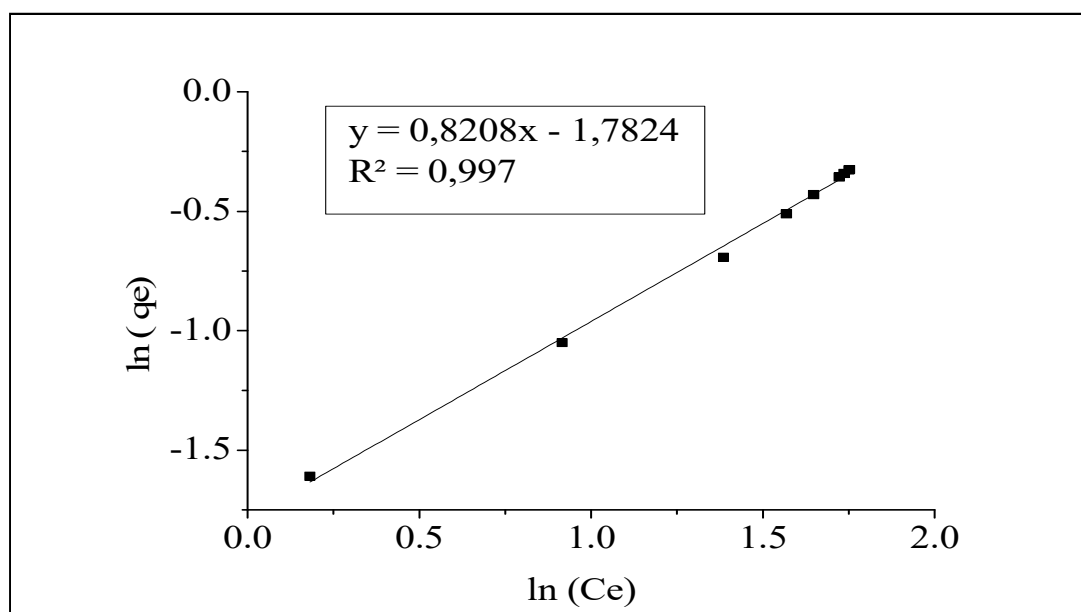


Fig. 6. Présentation linéaire du modèle de Freundlich sur le taux d'adsorption du fluor par les os ($C_i = 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 4$ $d = 0,2 \text{ mm}$; agitation 1000tr/min Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g ; Température 25°C .)

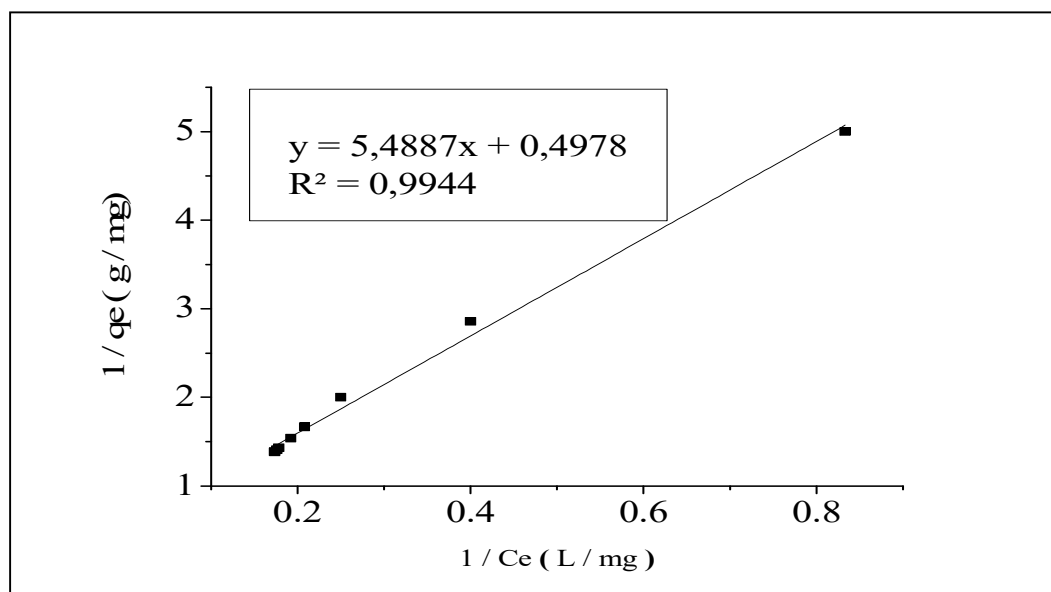


Fig. 7. Présentation linéaire du modèle de Langmuir sur le taux d'adsorption du fluor par les os ($C_i : 13 \text{ mg/l}$; $\text{pH} 4$ $d = 0,2 \text{ mm}$; Agitation 1000tr/mn Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g ; Température 25°C .)

Les diverses constantes déduites à partir des équations des droites (obtenues en utilisant les modèles de Langmuir, de Freundlich et BET) sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2. Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et BET

Procédé d'adsorption									
Freundlich			Langmuir				BET		
k_F	n	R^2	q_{\max}	R_L	b	R^2	q_{\max}	k	R^2
0,168	1,2183	0,97	2,008	0,45	0,0906	0,994	0,49	4,72	0,9993

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption du fluor par les os calcinés, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme BET avec d'excellents coefficients de régression linéaire qui sont très proches de l'unité.

3.7 MODÈLES CINÉTIQUES DU PREMIER ET SECOND ORDRE

La modélisation cinétique du taux d'adsorption sur les os calcinés a été réalisée selon les deux modèles suivants :

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre :

$$\ln(q_e - q) = \ln(q) - k_1 t \quad (\text{Équation 12})$$

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Équation 13})$$

Les figures 8 et 9 illustrent l'évolution des différents modèles.

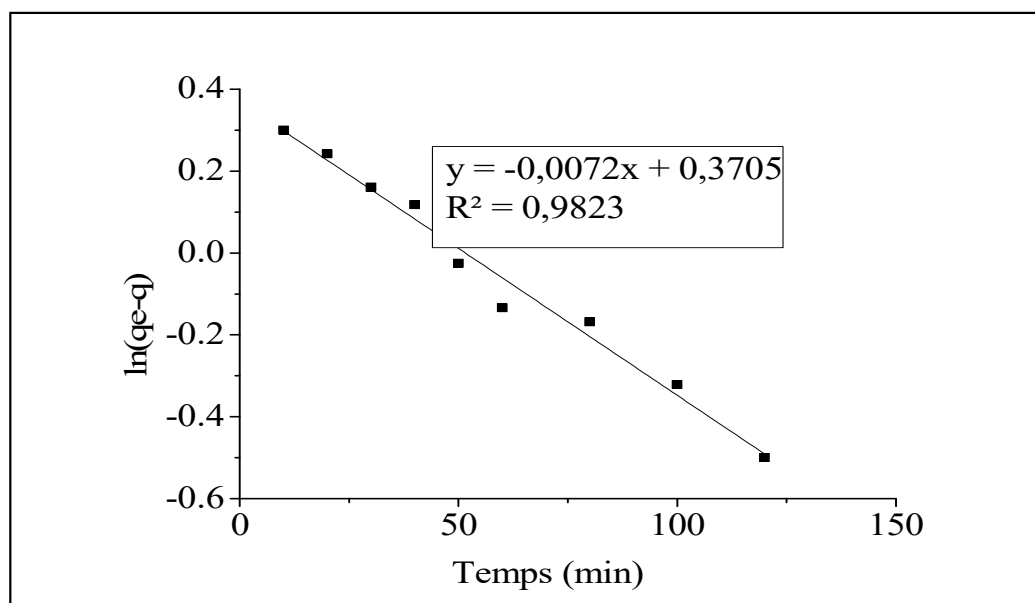


Fig. 8. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i=13$ mg/l ; pH 4, $d=0,2$ mm ; Agitation 1000 tr/min ; masse adsorbants 2g ; Température 25°C.

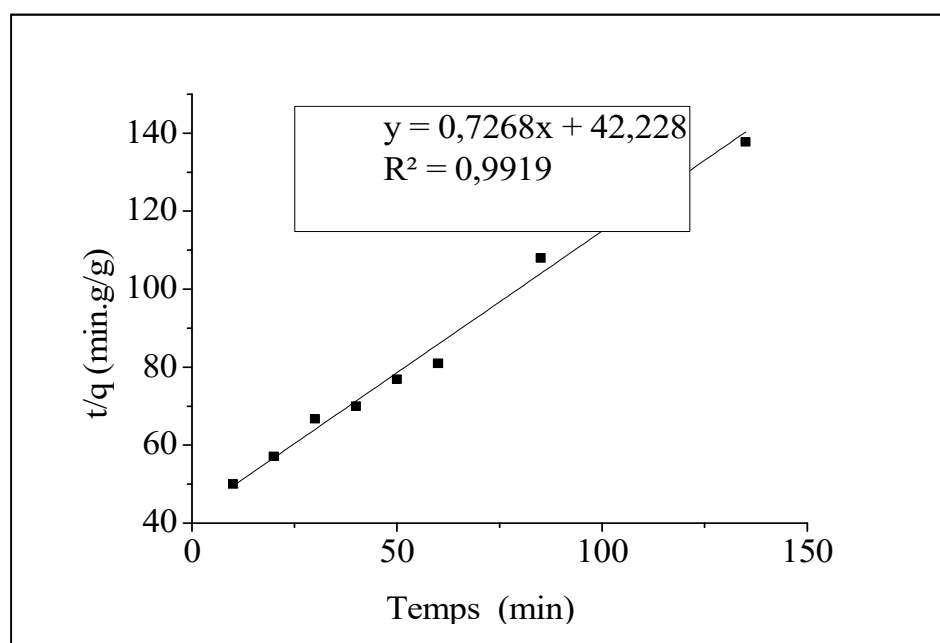


Fig. 9. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i=13$ mg/l ; pH 4, $d=0,2$ mm ; Agitation 1000 tr/min ; masse adsorbants 2g ; Température 25°C)

Les différentes constantes obtenues à partir des équations de Lagergren et Blanchard sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3. Paramètres cinétiques du 1^{er} ordre et du pseudo second ordre- cas du fluor

Paramètres cinétiques	Cinétique du 1ere ordre	Paramètres cinétiques	Cinétique du 2eme ordre
R^2	0,9823	R^2	0,9919
K_1 (min^{-1})	0,0165	K_2 ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0,0126
q_{exp} (mg/g)	1,45	q_{exp} (mg/g)	1,37

Au vu des résultats présentés dans le tableau 3, il apparaît donc de façon évidente que les deux modèles représentent une bonne corrélation, mais le modèle du second ordre est plus adapté à cette sorption que celui du premier ordre. Ce qui indique que l'adsorption du fluor sur les os calcinés est du pseudo second ordre avec un coefficient de régression supérieur à 0.9919. Ce résultat montre une bonne affinité entre l'adsorbat (fluor) et l'adsorbant (os calciné).

3.8 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DU FLUOR

Afin de déterminer la nature de processus d'adsorption, nous avons réalisé une étude thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus. Pour cela, les paramètres thermodynamiques (enthalpie d'adsorption, l'énergie libre et l'entropie) de l'adsorption du fluor sur les os calcinés ont été obtenus à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure 11); $\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$ étant respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

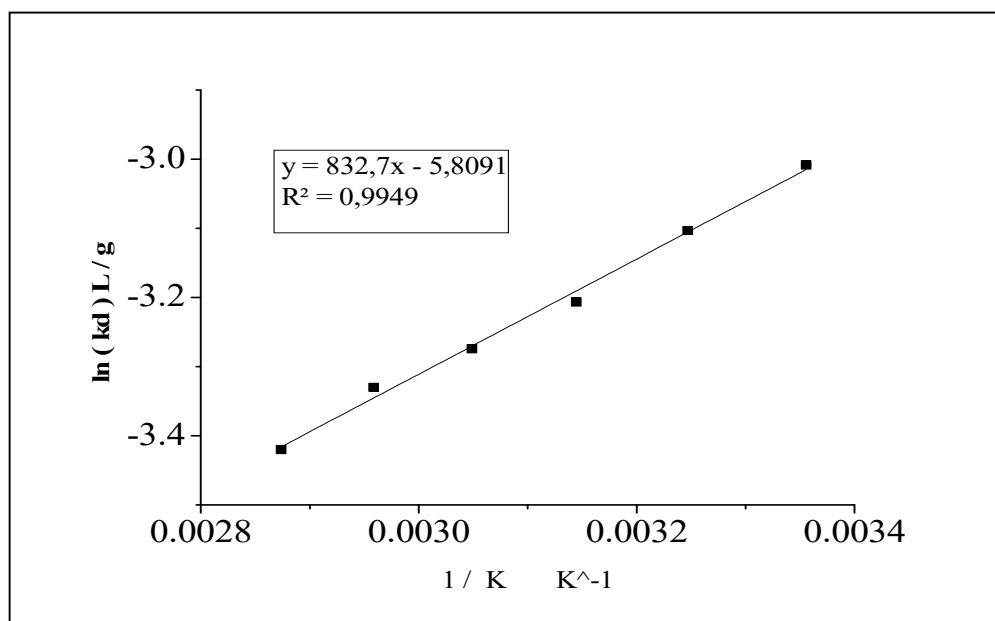


Fig. 10. Représentation linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption sur l'adsorption du fluor [F] = 13mg/l ; pH 4 d = 0,2 mm ; vitesse d'agitation 1000(tr/mn) Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g.

Selon les résultats du tableau 4, on constate que la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^\circ < 0$; ceci explique que l'adsorption du fluor en milieu aqueux par les os calcinés est exothermique[21] et comme la valeur d'enthalpie standard de l'adsorption est inférieure à 40 kJ/mol, cela montre qu'il s'agit d'une physisorption [22]. La valeur négative de ΔS° indique qu'il y'a une diminution du désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption [23]. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ < 0$ confirment la nature spontanée du processus et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient moins favorable [24]. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Mimanne [25]

Tableau 4. Valeurs des paramètres thermodynamiques du fluor à différentes températures

$\Delta H^\circ \text{ kJ / k.mol}$	$\Delta S^\circ \text{ kJ / k.mol.}$	$\Delta G^\circ \text{ kJ / k.mol.} \cdot 10^3$			
		298 (°k)	303 (°k)	308 (°k)	313 (°k)
-8016,35	-9,97	-51,8	-49,5	-50,6	-48,4

4 CONCLUSION

La réduction du fluor en solution aqueuse par adsorption sur les os calcinés a été étudiée au cours de nos travaux. Après optimisation des paramètres nous pouvons conclure que le processus d'adsorption est favorisé en milieu réactionnel par un pH acide, une concentration initiale de 13 mg/L et un temps de contact adsorbant-adsorbé de 60 minutes, mais aussi la masse d'adsorbant 2g et la vitesse d'agitation 1000 tr/mn.

Les résultats obtenus montrent d'une part que la rétention est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de BET et d'autre part la modélisation cinétique d'adsorption du fluor montre un meilleur ajustement au modèle second ordre avec un coefficient de régression de 0,9919.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que l'adsorption est spontanée et exothermique.

En guise de conclusion, ce travail peut être utilisé pour la construction d'un lit fluidisé pour le traitement des eaux de boissons riches en fluor en système continu.

REFERENCES

- [1] S. Vautey, E. Ranivoharilanto, B. Decroix, and S. Tubert-Jeannin, "Fluoruration du sel et carie dentaire, état de la question," *Santé Publique*, vol. 29, no. 2, pp. 185-190, 2017.
- [2] M. B. Diouf, "Evaluation environnementale stratégique (EES) et Plan de Gestion environnementale et sociale (PCGES)," 2013.
- [3] M. AHMED MESSAOUD and A. CHEBAB, 2017.
- [4] F. DE DARDEL, "Échange d'ions-Principes de base," 2015.
- [5] S. L. D. D. C. FILM, "4 étapes pour guérir l'hyperperméabilité intestinale et les maladies auto-immunes," *Mars*, 2018.
- [6] A. Ramdani, A. Deratani, and S. Taleb, "Étude comparative de la rétention des sels monovalents par nanofiltration: application à une eau naturelle," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 30, no. 1, pp. 65-69, 2017.
- [7] E. Universalis, *Approvisionnement et traitement de l'eau (Les Grands Articles d'Universalis)*. Encyclopaedia Universalis, 2015.
- [8] J. V. Hinostroza Ramos, "Synthèse de métallophosphates poreux biosourcés pour des applications environnementales et biomédicales," Mulhouse, 2017.
- [9] A. B. OSMANE, "Dimensionnement d'une machine frigorifique à adsorption alimentée par énergie solaire."
- [10] F. Rifai, "Immobilisation de déchets magnésiens dans un matériau alcali-activé: étude expérimentale et numérique," Université Paris-Saclay, 2017.
- [11] B. E. AFRIQUE and C. du fluor au SENEGAL, "FILTRATIONS MEMBRANAIRES ET QUALITE DE L'EAU DE."
- [12] L. F. C. Dovonon, H. H. Soclo, M. A. N. Gbaguidi, and A. Youssao, "Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées: Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os," *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 5, no. 4, pp. 1712-1726, 2011.
- [13] M. Ndong, C. Mar-Diop, F. Samb, E. hadji Ngom, and O. Sock, "L'adsorption du fluor par les os calcinés: Étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation," *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, vol. 27, pp. 1-7, 2009.
- [14] J. Baliti, A. Asnaoui, and S. Abouarnadasse, "l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux," *International Journal of Innovative Research in Advanced Engineering*, vol. 321, pp. 2349-2163, 2014.
- [15] A. Aarfane *et al.*, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)," *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 5, no. 6, pp. 1927-1939, 2014.
- [16] S. Abdoune, N. Slimani, and R. Aitout, "Synthèse et caractérisation du Cobalt par l'extrait de la plante romarin et son application comme capteur électrochimique pour la détection des sulfites," Université Abderrahmane Mira, 2018.
- [17] T. Chouchane, S. Chouchane, A. Boukari, and A. Mesalhi, "Adsorption d'un mélange binaire «plomb-nickel» par le kaolin Adsorption of binary mixture «Lead Nickel» by kaolin," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, no. 4, pp. 924-941, 2015.
- [18] N. NORDINE, "Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique," 2018.
- [19] Y. A. YOBOUET, K. N. ABOUA, K. ADOUBY, and K. B. YAO, "Élimination du plomb et du cuivre en solution aqueuse par des charbons à base de bois de *Pterygota macrocarpa*," *Afrique SCIENCE*, vol. 14, no. 2, pp. 38-47, 2018.
- [20] M. Mazoyer and L. Roudart, *Histoire des agricultures du monde. Du néolithique à la crise contemporaine*. Le Seuil, 2017.
- [21] L. Bacha, L. Aichiou, and M. Bourouina, "Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse," Université Abderrahmane Mira, 2017.

- [22] O. Khelifi, M. Nacef, and A. Affoune, "Biosorption of Nickel (II) ions from aqueous solutions by using Chicken eggshells as low-cost biosorbent," *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 2, pp. 1-12, 2016.
- [23] A. S. a. M. Tuzen, "Kinetic and Equilibrium Studies of Biosorption of Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Macrofungus (*Amanita Rubescens*) Biomass'," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, N°2-3,, pp. pp. 1004 – 1011. , 2009.
- [24] B. Mahjoub, M. C. Ncibi, and M. Seffen, "Adsorption d'un colorant textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel: Les fibres de *Posidonia oceanica* (L.) delile," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, no. 1, pp. 23-29, 2008.
- [25] G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, and S. Taleb, "Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)," *J Mater Environ Sci*, vol. 5, no. 4, pp. 1298-1307, 2014.