

Adsorption du fluor par les os calcines : détermination de la zone de transfert de matière dans une colonne d'adsorption

El hadji M. R. GADJI*, Cheikhou KANE, Mouhamed NDOYE, Khadim NIANE et Codou MAR DIOP

Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Département génie chimique, Faculté des sciences de l'ingénieur, Laboratoire d'Electrochimie et des Procédés Membranaires (LEPM), BP 5085 Dakar, Sénégal

* Correspondance, courriel : gadjialadji@gmail.com

Résumé

Les os calcinés ont été utilisé comme adsorbant pour éliminer le fluor en solution aqueuse. Des séries d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur le taux d'adsorption tels que la granulométrie, 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. L'ensemble des résultats obtenus montre aussi que la cinétique d'adsorption du fluor par les os calcines est bien décrite par le modèle du second ordre. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich est parfaitement applicable pour les résultats obtenus. D'autre part, l'étude du dimensionnement de la colonne nous permet obtenus la valeur de la zone de transfert de matière de 0,845 m et le temps de saturation est 2 mois 15 jours.

Mots-clés : *adsorption, cinétique, fluor, isotherme, zone de transfert de matière.*

Abstract

Adsorption of fluorine by calcine bones : determination of the material transfer zone in an adsorption column

The calcined bones have been used as an adsorbent to remove fluorine in aqueous solution. Series of experiments were carried out to study the influence of certain parameters on the adsorption rate such as particle size, contact time, mass of the adsorbent 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. All the results obtained also show that the kinetics of adsorption of fluorine by calcine bones is well described by the second-order model. The study of adsorption isotherms has shown that the Freundlich model is perfectly applicable for the results obtained. On the other hand, the study of the sizing of the column allows us to obtain the value of the material transfer zone of 0.845 m and the saturation time is 2 months 15 days.

Keywords : *adsorption, kinetics, fluorine, isothermal, material transfer area.*

1. Introduction

L'excès de fluor dans les eaux souterraines engendre des problèmes réels de santé publique tels que les fluorures dentaires, osseuses entraînant des troubles cardiaques et neurologiques[1]. Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de défluoruration ont été développées, nous citons à titre d'exemples la précipitation avec la chaux [2], l'échange d'ions sur les résines [3], l'osmose inverse [4], la nanofiltration [5], l'échange d'ions [5, 6] et l'adsorption [6]. Parmi les procédés, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant [7]. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, l'utilisation des os calcinés en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible, son abondance et sa régénération. [8]. Des études récentes ont montré que les os calcinés présentent un meilleur taux d'adsorption du fluor [9]. En effet, Firmin *et al*/L'étude de la régénération en mode discontinu par l'hydroxyde de sodium après saturation a été réalisée par [10]. 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. En dernier et après avoir optimiser les paramètres opératoires dans l'étude en discontinue, nous avons tenté de dimensionner en continu en calculant la zone de transfert de matière (z_a), à partir de la cinétique d'adsorption en mode batch.

2. Matériel et méthodes

2-1. Matériel de laboratoire

Les différents matériels utilisés sont : un four de calcination (GSM, Carbolite); une chaîne de chromatographie Ionique (Thermo ScientificTM), un filtre millipore de 0,45 μ m ; 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 et 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. Détermination des caractéristiques physiques de l'adsorbant

2-2-1-1. Masse volumique

Nous avons eu à déterminer deux types de masse volumique : la masse volumique apparente et la masse volumique réelle. Il faut rappeler que la masse volumique d'un corps est le rapport de sa masse sur son volume.

2-2-1-1-1. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente tient 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 :

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

φ_{ap} la masse volumique apparente en g/ml, m_p la masse de pesée en g et V_{ep} volume éprouvette (100 mL)

2-2-1-1-2. Masse volumique réelle

Ce type de masse volumique est plus exact que la précédente ; donc pour certains calculs, c'est elle que nous utilisons. Elle ne tient pas en compte le volume interstitiel mais tout simplement du volume des pores du matériau. Dans ce cas, nous avons 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 :

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

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 100 mL.

2-2-1-2. 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 de la première éprouvette dans la deuxième jusqu'au trait de 100 mL de sorte que toutes les pores soient remplis 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 :

$$\varepsilon = \frac{V_1 - V_2}{V_T} \quad (3)$$

ε la porosité de l'adsorbant, V_1 volume initial d'eau dans la première éprouvette en mL, 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.

2-2-1-3. 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 :

$$a = \frac{6(1 - \varepsilon)}{D} \quad (4)$$

a est la surface spécifique en m^2 , D diamètre moyen des particules en m et ε la porosité.

2-2-2. 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. Ces os sont ensuite broyés jusqu'à l'état de poudre, cette dernière a été séparée en différentes fractions granulométriques à l'aide de tamis de 0,2 mm ; 0,4 mm et 0,6 mm. En effet, Les os ont subi un lavage avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés présentes.

2-2-3. 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. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour avoir une information précise sur l'efficacité d'adsorption.

2-2-4. Dimensionnement de l'appareil

Cette méthode est complexe du fait qu'elle implique d'abord la détermination des coefficients de transfert de matière grâce à des corrélations. Le dimensionnement du système continu se fait en se basant sur les résultats obtenus mode batch. Après avoir optimiser les paramètres opératoires qui influent sur le taux d'adsorption, l'étude cinétique et les isothermes d'adsorption en mode discontinue. Dans cette partie, nous avons calculé la zone de transfert de matière (z_a) en utilisant la cinétique la plus adéquate, la concentration initiale (C_i) et la concentration de toléré par l'organisation mondiale de la santé (C_b).

2-2-4-1. Méthode de calcul

Pour le calcul de la zone transfert de matière, l'isotherme d'adsorption le plus approprié ainsi que la corrélation permettant de calculer le coefficient de transfert de matière seront utilisés. Le calcul est effectué sur Tableur Excel selon l'algorithme suivant :

2-2-4-1-1. Calcul du coefficient global de transfert de matière

A partir des résultats de l'hydrodynamique des colonnes, la corrélation suivante a été trouvée :

$$\text{Nombre de Schmidt} \quad N_{sh} = \frac{0,11911 * N_{Re} * N_{sc}^{1/3}}{\varepsilon} \quad (5)$$

$$\text{Nombre de Reynolds} \quad N_{Re} = \frac{V_{sup} * d_p * \rho}{\mu} \quad (6)$$

$$\text{Nombre de Sherwood} \quad N_{Sh} = \frac{k_y * d_p}{D} \quad (7)$$

$$\text{Nombre de Schmidt} \quad N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho * D} \quad (8)$$

V_{sup} est la vitesse superficielle en m/s, d_p diamètre moyen des particule en m, ρ est la masse volumique de la solution à traiter kg/m³, D est le coefficient de diffusion en m²/s égale à 1.10^9 m²/s pour les liquides et k_y est le coefficient de transfert en m/s

$$\text{avec } k_y = \frac{k_{ya}}{a} \tag{9}$$

K_{ya} est le coefficient de transfert volumique (s⁻¹), a est l'aire inter faciale par unité de volume m²/m³

2-2-4-1-2. Calcul de Nombre d'Unité de Transfert (NUT) et de X_i

A partir des constantes d'équilibre (K_F et n), de la concentration initiale C_i et de la concentration tolérée dans l'effluent C_b . On calcule X_i qui est en équilibre avec C_i (à l'aide de la courbe d'équilibre). Le mode batch a montré que le modèle de Freundlich peut s'adapté au processus d'adsorption dans les cas de défluoruration des eaux par les os calcinés. Il s'écrit sous la forme suivante :

$$X_i = K_F * (C_i)^{1/n} \tag{10}$$

La pente de la courbe opératoire est égale à $\frac{C_i}{X_i}$

A chaque valeur de C (variant de C_s , concentration à la saturation à C_b) on détermine le X correspondant à partir de la courbe opératoire. A chaque valeur de X on détermine C^* à partir de la courbe d'équilibre.

NUT représente l'aire sous la courbe $\frac{1}{c - c^*} = f(C)$ entre C_s et C_b

2-2-4-1-3. Calcul de la hauteur d'unité de transfert (HUT)

$$HUT = \frac{Q}{S * k_{ya}} \tag{11}$$

S est la section de la colonne en m² et Q est le débit de fluidisation de la phase liquide (m³/L).

2-2-4-1-4. Calcul de la fraction insaturée de la zone de transfert (f)

A partir des données expérimentales, on trace C en fonction du temps. On détermine t_b temps de début de saturation et t_a temps de traversée de la zone de transfert. On calcule :

$$\frac{m - m_b}{m_a} \text{ à partir de la relation } \frac{m - m_b}{m_a} = \frac{t - t_b}{t_a}$$

m_a est la masse de soluté accumulée dans la zone de transfert

$1 - \frac{C}{C_i}$ pour chaque valeur de C , f représente l'aire sous la courbe $1 - \frac{C}{C_i} = f\left(\frac{m - m_b}{m_a}\right)$ entre 0 et 1.

On calcule la masse totale d'adsorbant à retenir pendant la période d'opération (PO).

$$m_t = \frac{PO * Q * (C_i - C_f)}{1000} \tag{12}$$

2-2-4-1-5. Calcul de la zone de transfert de matière (z_a)

Ainsi, nous obtenons la zone de transfert de matière à partir de la relation suivante :

$$Z_a = HUT * NUT \quad (13)$$

2-2-4-1-6. Calcul de la fraction saturée (F)

$$F = m_t * X_1 * \rho_{ad} * S * Z_{fixe} \quad (14)$$

Connaissant F, on calcule

$$Z_{normale} = \frac{f * Z_a}{1 - F} \quad (15)$$

Par itérations, on fait varier Z_{fixe} jusqu'à ce qu'elle soit égale $Z_{normale}$. Ainsi, nous obtenons la zone de transfert de matière permettant d'obtenir un rendement avoisinant 100 %.

2-2-4-1-7. Calcul de la masse d'adsorbant requise

A partir de la zone transfert de matière, nous pouvons retrouver la masse d'adsorbant à mettre dans le dispositif dont on connaît le diamètre.

$$m_t = Z_{normale} * S * \rho_{ad} \quad (16)$$

2-2-5. Méthode d'analyse

Après la séparation de la phase liquide et le support par filtration à l'aide d'un 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 à l'aide des **Équations (16) et (17)**.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100 \quad (17)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_r) * V}{m} \quad (18)$$

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).

3. Résultats et discussion

3-1. Les caractéristiques physiques de l'adsorbant

Les paramètres physiques des os calcines sont représentés dans le **Tableau 1** ci-dessous.

Tableau 2 : Caractéristiques physiques des os calcinés

Caractéristique Diamètre	φ_{ap} (g/mL)	φ_r (g/mL)	ε	α (m ² /m ³)
$d = 0,2mm$	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 ont permis 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

Nous avons utilisé 3 béchers de 250 mL contenant de l'eau fluorée de concentration 13 mg/L, de pH 4 à température ambiante, auxquels nous avons ajouté 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. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la **Figure 1**.

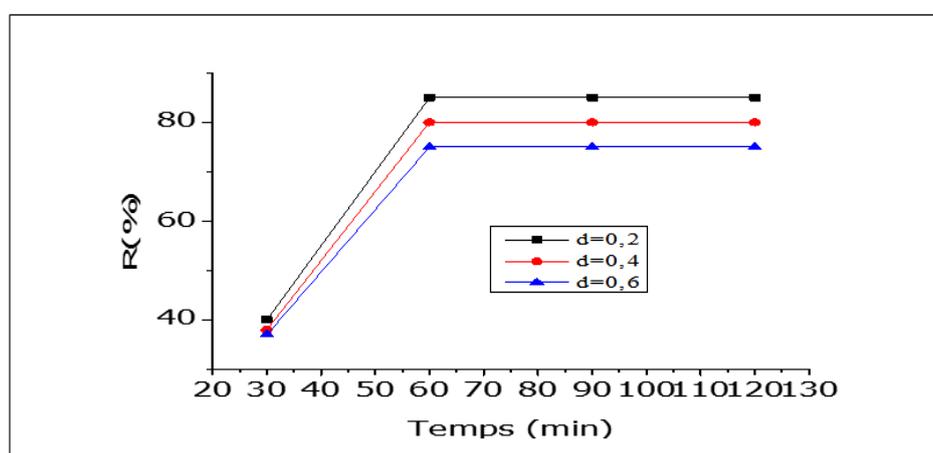


Figure 1 : Effet du temps de contact sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés

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, ces résultats similaires ont également été observés par [11]. 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 [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 quantité de l'adsorbant

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 et le temps de contact seront maintenus. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la **Figure 2**

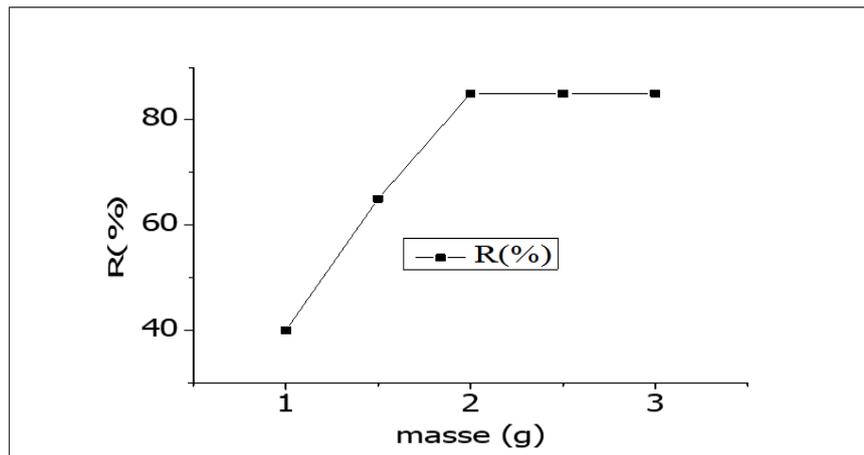


Figure 2 : Effet de la masse d'adsorbant sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcines ($C_i = \text{mg/l}$; $\text{pH} = 4$; $T = 25^\circ\text{C}$ $d = 0,2 \text{ mm}$; Temps de contact 60 min; vitesse d'agitation 1000tr/min

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 **Figure 2**, 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 [13]. Pour une masse d'adsorbant supérieure à 2 g, nous n'observons pas d'augmentation significative du taux d'adsorption. Ces mêmes observations ont été faites par [14].

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. La **Figure 3** ci-dessous montre l'évolution du taux d'adsorption en fonction du pH.

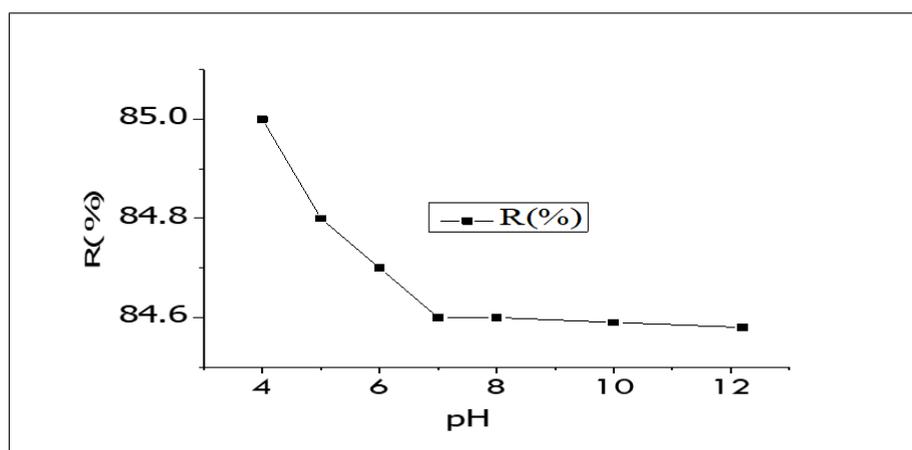


Figure 3 : Effet du pH sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcines $C_i = 13 \text{ mg/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$ $d = 0,2 \text{ mm}$; Temps de contact 60 min; vitesse d'agitation 1000tr/min; masse d'adsorbant = 2g

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 calcinés. Ceci concorde avec les résultats de [15].

3-5. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur le taux d'adsorption, tous les autres paramètres optimisés ci-dessus vont être maintenus. Les solutions individuelles de fluorure de sodium à 13 mg/L vont subir des chauffages jusqu'à atteindre 25, 35, 45, 55, 65 et 75°C. La **Figure 4** ci-dessous illustre les résultats obtenus.

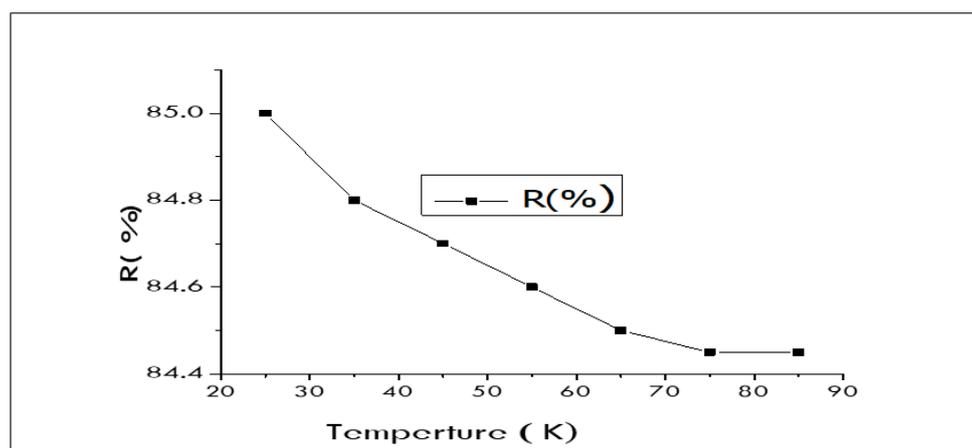


Figure 4 : Effet de la température sur le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i = 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 4$; $T = 25^\circ\text{C}$; $d = 0,2 \text{ mm}$; Temps de contact 60 min ; vitesse d'agitation 1000tr/min ; masse d'adsorbant = 2g)

Ce résultat montre que l'augmentation de la température du milieu a un effet défavorable sur l'adsorption du fluor par les os calcinés. Ceci explique que l'adsorption du fluor en milieu aqueux par les os calcinés est exothermique [16]. Un tel comportement peut être attribué à une destruction des sites d'adsorption [17].

3-6. Isotherme d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption du fluor par 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 optimisés sont maintenus constants. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

$$\text{Modèle de Langmuir} \quad \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b * q_{\max}} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (19)$$

$$\text{Modèle de Freundlich} \quad \ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (20)$$

Ce est la concentration résiduelle mg/L, q_{\max} représente la capacité d'adsorption maximale mg/g, b est la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption m/mg), n valeurs d'intensité d'adsorption, k_F est la constante de Freundlich.

Les différentes isothermes utilisées dans ce travail sont regroupés dans les **Figures (5 et 6)**

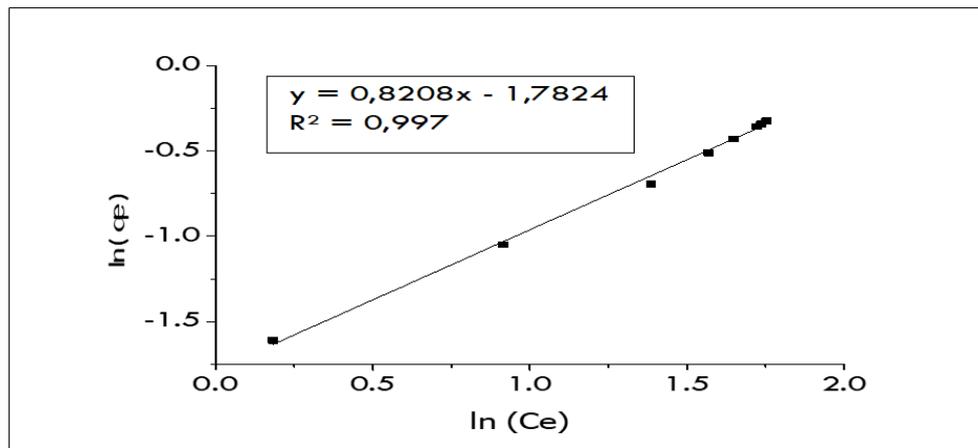


Figure 5 : Présentation linéaire du modèle de Freundlich sur le taux d'adsorption du fluor par les os ($C_i = 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 4$ $d = 0,2 \text{ mm}$; agitation 1000 tr/min Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g ; Température 25°C .)

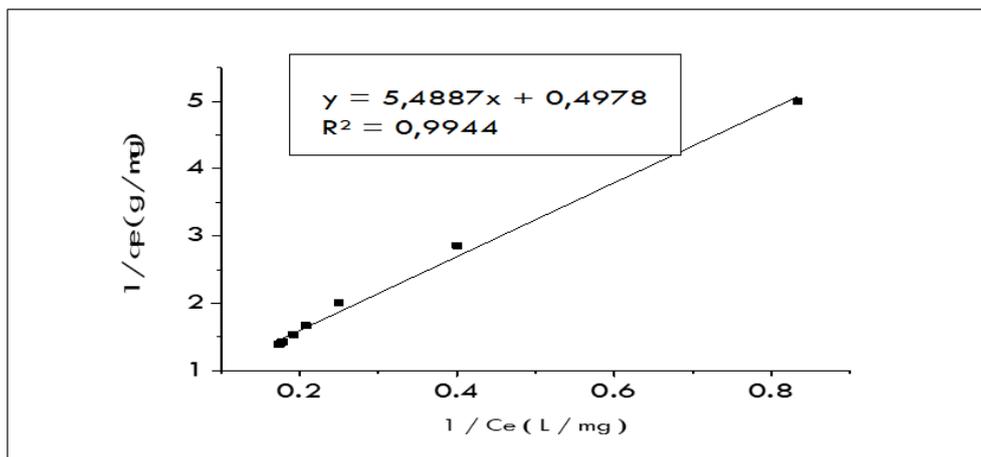


Figure 6 : Présentation linéaire du modèle de Langmuir sur le taux d'adsorption du fluor par les os ($C_i : 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 4$ $d = 0,2 \text{ mm}$; Agitation 1000 tr/mn Temps de contact 60 min ; masse adsorbants 2 g ; Température 25°C .)

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

Tableau 3 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Procédé d'adsorption						
Freundlich			Langmuir			
k_F	n	R^2	q_{\max}	R_L	b	R^2
0,168	1,2183	0,997	2,008	0,45	0,0906	0,9943

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 de Freundlich 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 :*

$$\ln(q_e - q) = \ln(q) - k_1 t \tag{21}$$

La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{22}$$

Les **Figures 7 et 8** illustrent l'évolution des différents modèles.

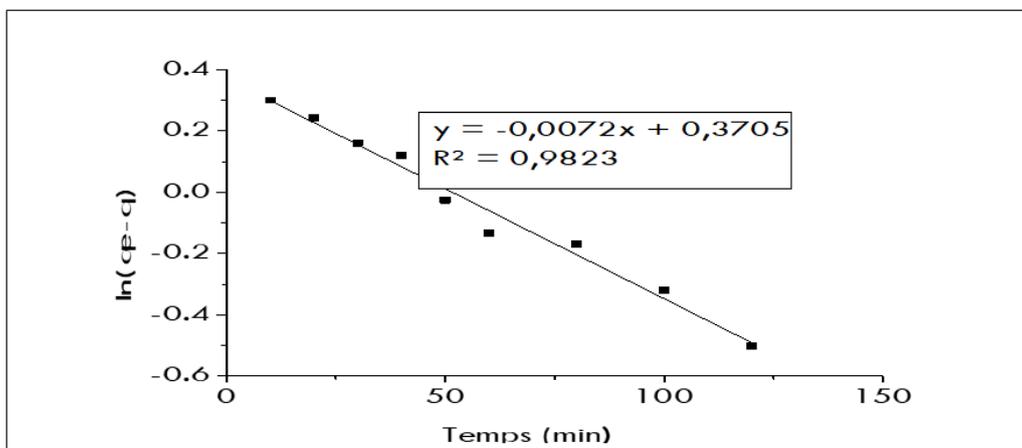


Figure 7 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i = 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 4$, $d = 0,2 \text{ mm}$; Agitation 1000 tr/min ; masse adsorbants 2g ; Température 25°C).

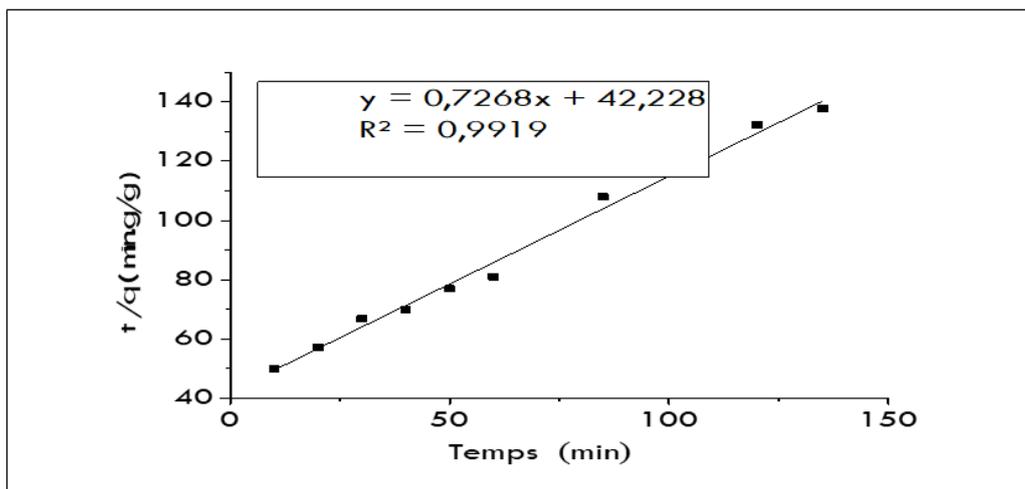


Figure 8 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le taux d'adsorption du fluor par les os calcinés ($C_i = 13 \text{ mg/L}$; $\text{pH } 4$, $d = 0,2 \text{ mm}$; Agitation 1000 tr/min ; masse adsorbants 2g ; Température 25°C).

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

Tableau 4 : Paramètres cinétiques du 1^{er} ordre et du pseudo second ordre- cas du fluor

Paramètres Cinétiques	Cinétique du 1ere ordre	Paramètres cinétiques	Cinétique du second ordre
R ²	0,9823	R ²	0,9919
K ₁ (min ⁻¹)	0,0165	K ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0126
q _{exp} (mg/g)	1,45	q _{exp} (mg/g)	1,37

Les paramètres correspondants ont été regroupés dans le **Tableau 3** qui présente également les coefficients de corrélation. Ces coefficients calculés sont plus près de l'unité pour le modèle cinétique de pseudo deuxième- ordre. Cela indique que ce dernier modèle décrit bien les résultats expérimentaux de l'adsorption du fluor sur les os calcinés.

3-8. Les résultats du dimensionnement de la colonne d'adsorption

Le **Tableau** des résultats avec le dimensionnement a été recalculé en tenant compte du facteur de correction :

Tableau 5 : Résultats des paramètres du dimensionnement

HUT(m)	NET	k _{ya}	Masse d'adsorbant (kg)	Za	Temps de saturation
0.47	11.5	3.35.10 ⁻⁷	0.85	0.845 m	2 mois 15 jours

4. Conclusion

La réduction du fluor en solution aqueuse par adsorption par 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 et la masse d'adsorbant de 2g. Les résultats obtenus montrent d'une part que la rétention est prévisible à partir des isothermes d'adsorption en accord avec le modèle de Freundlich. D'autre part, la modélisation cinétique d'adsorption du fluor montre un meilleur ajustement au modèle du second ordre avec un coefficient de régression de 0,9919. L'adsorption du fluor par les os calcinés représente un caractère exothermique et la zone transfert de matière égale 0,845 m. Ce travail peut être utilisé pour la construction d'un lit fluidisé pour le traitement des eaux de boissons riches en fluor en système continue.

Références

- [1] - M. B. DIOUF, "Evaluation environnementale stratégique (EES) et Plan de Gestion environnementale et sociale (PCGES)," (2013)
- [2] - M. AHMED MESSAOUD and A. CHEBAB, (2017)
- [3] - F. DE DARDEL, "Échange d'ions-Principes de base," (2015)
- [4] - S. L. D. D. C. FILM, "4 étapes pour guérir l'hyperperméabilité intestinale et les maladies auto-immunes," *Mars*, (2018)

- [5] - 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, N° 1 (2017) 65 - 69 p.
- [6] - A. OUAKOOUAK and L. Youcef, "Adsorption of Cu^{2+} ions on powder activated carbon and a sodique bentonite," *LARHYSS Journal ISSN 1112-3680*, N° 27 (2016) 39 - 61 p.
- [7] - 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, N°6 (2014) 1927 - 1939 p.
- [8] - M. CASSET, "La consommation de produits de la mer à la cour du duc de Bretagne pendant son exil en Angleterre (1377-1378)," *Anthropozoologica*, Vol. 53, N°1 (2018) 73 - 80 p.
- [9] - B. E. AFRIQUE and C. DU FLUOR au SENEGAL, "FILTRATIONS MEMBRANAIRES ET QUALITE DE L'EAU DE."
- [10] - 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, (2009) 1 - 7 p.
- [11] - 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)
- [12] - L. F. C. DOVONON, H. H. SOCLO, M. A. N. GBAGUIDI and A. YOUSAO, "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, N°4 (2011) 1712 - 1726 p.
- [13] - N. NORDINE, "Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique," (2018)
- [14] - 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, N°2 (2018) 38 - 47 p.
- [15] - M. MAZOYER and L. ROUDART, Histoire des agricultures du monde. Du néolithique à la crise contemporaine. *Le Seuil*, (2017)
- [16] - F. GUITOUNI, "Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs a base de la montmorillonite modifiée," 11-01-2018, (2017)
- [17] - F. GOMRI, "Etude des interfaces solide-liquide : application à l'adsorption des micropolluants," (2018)