

L'adsorption du fluor par les os calcinés : Étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation.

Mohamed Ndong, Coudou Mar-Diop*, Falou Samb, El hadji Ngom, Oumar Sock

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

(Reçu le 15/05/2008 – Accepté après corrections le 28/04/2009)

Résumé : Cette étude porte sur la régénération par l'hydroxyde de sodium d'os calcinés après utilisation pour la défluoruration. Les tests ont consisté à mettre en contact 15 g d'os saturés en ions fluorures avec des quantités variables d'hydroxyde de sodium. Les concentrations des phases obtenues après équilibre ont été mesurées et des modèles testés pour représenter les résultats expérimentaux. Ainsi, le modèle qui se base sur la loi d'action de masse a été retenu et ses paramètres tels que la constante d'équilibre (7,74) et la capacité totale de l'adsorbant (4,18 mg/L) ont été identifiés. Le modèle retenu permet en plus de calculer la quantité d'hydroxyde de sodium nécessaire pour la régénération.

Mots clés: fluor, os calcinés, hydroxyde de sodium, régénération, isotherme d'adsorption

Adsorption of fluorine by bone char: Regeneration study in batch by sodium hydroxide after saturation

Summary: This study relates bone char regeneration by sodium hydroxide after using for defluoridation. In fact the regeneration of the bone char is the step which will permit to use it after saturation. The experiments consisted on contacting 15 g of bone char saturated with fluoride ions and variable quantities of sodium hydroxide. The concentrations of phases obtained after equilibrium were measured and several models tested in order to represent experimental results. Thus a model based on mass action law was retained and its parameters such as the equilibrium constant (7,74) and the total adsorbent capacity were identified. The model selected allows in addition to calculating the quantity of sodium hydroxide necessary for regeneration.

Key words: fluorine, bone char, sodium hydroxide, regeneration, adsorption isotherm

*Correspondant: cgmare@gmail.com

1. Introduction

Certaines régions du Sénégal sont touchées par le problème de la fluorose dont les effets sont plus visibles au niveau des dents (apparition de taches) et des os (déformation osseuse) ^[1,8,10]. Ainsi des solutions adaptées aux réalités socio-économiques s'imposent pour la résolution de ce fléau qui touche aujourd'hui plus de deux millions de personnes à travers le Monde selon l'OMS. Ainsi, l'adsorption avec les os calcinés (adsorbant) a été adoptée afin de réduire la concentration en fluor jusqu'en dessous des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé ^[2,11].

L'utilisation des os calcinés, en tant qu'adsorbant pour réduire la concentration en fluor des eaux, constitue une solution alternative par rapport aux techniques membranaires jusqu'ici connues ^[3]. La rentabilité des techniques adsorbantes est souvent liée à la possibilité de régénération de ces derniers ^[4]. En effet, les adsorbants ne sont en général obtenus qu'après un certain nombre de traitement thermique et/ou chimique, ce qui fait que leur renouvellement n'est pas toujours rentable. Ainsi, nous proposons de faire l'étude de la régénération des os calcinés après saturation en fluor. Cette étude est d'un grand intérêt car le calcul, de la quantité exacte de NaOH nécessaire à la régénération, a posé un réel problème dans les études menées par les différentes équipes qui ont eu à lancer un challenge pour la modélisation de la régénération ^[5].

2. Théorie

2.1 Principales caractéristiques d'un adsorbant

2.1.1 Isothermes d'adsorption

Les capacités des matériaux à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent

essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption ^[6].

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interface liquide / solide, on exprime la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant X , en fonction de la concentration restante en solution à l'équilibre C . Une fonction de ce type représente un isotherme d'adsorption et définit l'équilibre thermodynamique à une température constante.

Un isotherme d'adsorption est donc une courbe qui représente la variation de X en fonction de C ^[6].

2.1.2 Modèles d'isothermes d'adsorption

a. Modèle de Henry

Ce modèle prédit que pour de faibles concentrations, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration : $\rho_s X = KC$ ^[7]

Avec K la constante de Henry, ρ_s la masse volumique de l'adsorbant (kg.m^{-3}).

La relation de Henry doit être valable pour tous types de systèmes adsorbat adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également ^[7]

b. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles d'isothermes les plus connus. C'est un modèle d'adsorption en monocouche développé à la base pour modéliser l'absorption chimique des gaz sur des surfaces solides homogènes (Langmuir, 1918).

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$X = \frac{K_L X_m C}{1 + X_m C} \quad [7]$$

C : concentration dans la phase liquide à l'équilibre ($M.L^{-3}$)

X_m : concentration maximale de soluté dans la phase solide ($M.soluté.M^{-1}$ d'adsorption)

K_L : constante d'équilibre qui dépend de la température et du type d'interaction adsorbat-adsorbant ($L^{-3} . M^{-1}$)

Cette équation est plus intéressante sur la forme suivante :

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{X_m K_L C}$$

Si nous traçons $\frac{1}{X}$ en fonction de $\frac{1}{C}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{X_m K_L C}$ et

d'ordonné à l'origine $\frac{1}{X_m}$

c. Modèle de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire les phénomènes d'adsorption de composés organiques sur charbon actif (Freundlich, 1906). La formule est la suivante :

$$X = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad [7]$$

K_F et n sont des constantes de Freundlich qui dépendent de la solution et de la température. Après transformation on obtient la forme logarithmique qui est une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonné à l'origine K_F :

$$\text{Log}X = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C$$

Le modèle Freundlich est le plus représentatif des surfaces hétérogènes. Toutefois il est uniquement adapté sur un intervalle réduit de concentration

.Généralement lorsque le modèle s'adapte bien avec des données à forte concentration, ce n'est pas le cas pour les faibles concentrations [7].

d. Modèle de Langmuir-Freundlich

Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Langmuir-Freundlich:

$$X = \frac{X_m b C^m}{1 + b C^m} \quad [7]$$

avec m une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Langmuir-Freundlich se réduit au modèle de Langmuir pour $m=1$.

Pour $m < 1$, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ($C = 0$) tend vers l'infini. [7]

e. Modèle de BET

Le modèle de BET proposé en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller est une extension du modèle de Langmuir. L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET est la suivante :

$$X = \frac{A C X_0}{(C_s - C)[1 + (A - 1) \frac{C}{C_s}]} \quad [7]$$

Où A = constante déterminée empiriquement

C_s : concentration à la saturation

X : masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant

Après transformation on obtient la relation suivante :

$$\frac{C}{(C_s - C)X} = \frac{1}{A X_0} + \frac{A - 1}{A X_0} \left(\frac{C}{C_s} \right)$$

Si on trace $\frac{C}{(C_s - C)X}$ en fonction de

$$\frac{C}{C_s}, \text{ on obtient une droite de pente } \frac{A-1}{A X_0} \text{ et}$$

d'ordonné à l'origine $\frac{1}{A X_0}$.

La valeur de C_s est souvent inconnue. Il faut donc procéder par des essais successifs : à partir d'une valeur arbitrairement choisie on trace la courbe représentative de la variation de

$$\frac{C}{(C_s - C)X} \text{ en fonction de } \frac{C}{C_s} \text{ Si on}$$

obtient une droite la valeur de C_s choisie est juste il suffit de calculer A et X.

f. Loi d'action de masse^[9]

Un autre model basé sur la loi d'action de masse a été étudié. Ce dernier repose sur l'équation suivante : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{F}^- \longrightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F OH} + \text{OH}^-$ ^[4] si l'une des groupement hydroxyde est remplacé par un OH⁻

$$K_{eq} = \frac{[R\text{F}][\text{OH}^-]}{[R(\text{OH})_2][\text{F}^-]}$$

$$\text{soit } K_{eq} = \frac{C_s * (C_i - C)}{(C_{st} - C_s) * C}$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{st} * K_{eq}} \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) + \frac{1}{C_{st}}$$

Si on trace $1/C_s$ en fonction de $(C_i/C - 1)$ on obtient une droite d'ordonnée à l'origine $1/C_{st}$ qui permet de calculer C_{st} : la capacité totale d'absorption du fluor par unité de masse de l'adsorbant.

La pente est donnée par $1/(C_{st} * K_{eq})$ et ainsi on détermine la constante d'équilibre K_{eq}

3. Etudes expérimentales

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution. Le bilan matière utilisé pour

représenter l'équilibre d'adsorption est donné par l'équation suivante :

$$V(C_0 - C) = m(X - X_0)$$

Avec : V : volume de la suspension (L³)

C_0 : concentration initiale dans la phase liquide (M.L⁻³)

C : concentration dans la phase liquide à l'équilibre (M.L⁻³)

X_0 : concentration initiale dans la phase solide (M.soluté.M⁻¹ d'adsorption)

X : concentration dans la phase solide à l'équilibre (M.soluté.M⁻¹ d'adsorption)

m : masse d'adsorbant (M)

Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures.

Ainsi, dans le cadre de nos études, une masse de 15 g d'os calcinés a été mélangée avec 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration initiale connue dans un bécher (figure 1). La variation de la concentration a été suivie avec un pHmètre qui donne un pH stable après un certain temps. Ceci correspond au pH d'équilibre qui donne la concentration finale en NaOH restant dans la solution. Cette opération a été répétée pour des concentrations en NaOH différentes. La quantité de NaOH retenue par les os calcinés et celle restante dans la solution sont ensuite calculées.

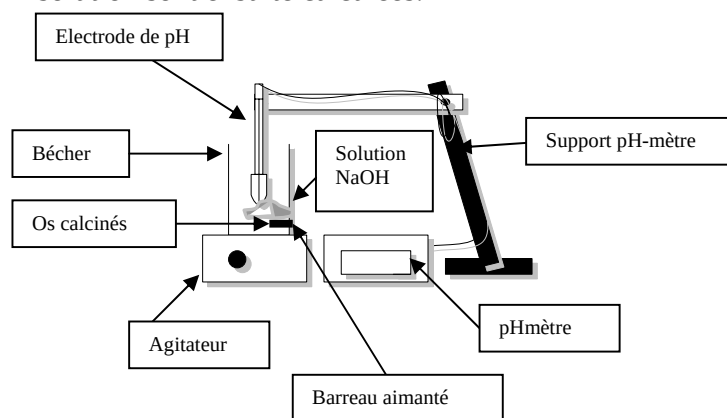


Figure 1 : Schéma du montage expérimental

3. Résultats et discussions

3.1 Suivi des cinétiques d'adsorption des ions hydroxydes par les os calcinés.

Les résultats obtenus, pour le suivi de la concentration en NaOH dans les deux phases de la suspension (os calcinés et solution NaOH), sont regroupés dans le tableau I.

Tableau I : suivi des paramètres en cours de régénération.

Ci (mg de NaOH/L)	pH final	Crest (mg de NaOH/L)	Cs (mg NaOH/g d'os)
132	10,02	4,19	0,85
328	10,96	36,48	1,94
948	11,98	382,00	3,77
1490	12,36	916,35	3,82
2442	12,67	1870,94	3,81
3358	12,83	2704,33	4,36

Ainsi on constate que, l'adsorption des ions hydroxydes par les os calcinés augmente proportionnellement avec une concentration en NaOH croissante pour une quantité d'os contenus dans la solution. Ce constant est illustré par la figure 2.

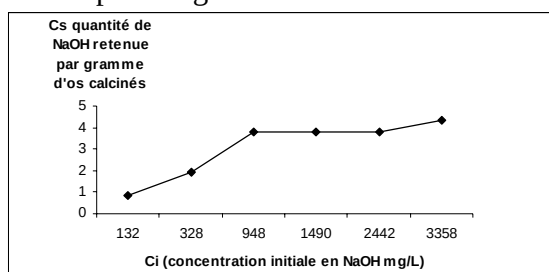


Figure 2 : Suivi de la quantité de NaOH retenue par gramme d'os calcinés en fonction de la concentration initiale

3.2 Modélisation

La connaissance du modèle d'adsorption des ions hydroxydes par les os calcinés saturés permet d'accéder aux données d'équilibre. Ainsi, la corrélation des modèles existants par rapport aux données expérimentales permet de connaître celui qui représente au mieux ce processus d'adsorption (figures 3, 4, 5, 6, 7).

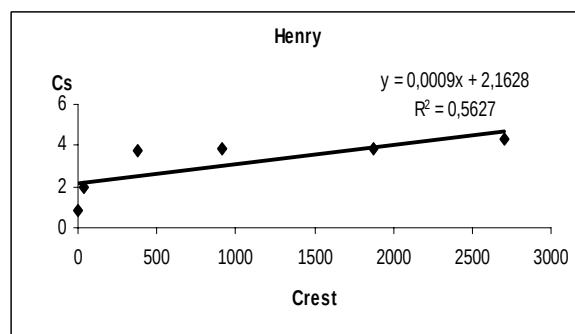


Figure 3 : Représentation du modèle de Henry

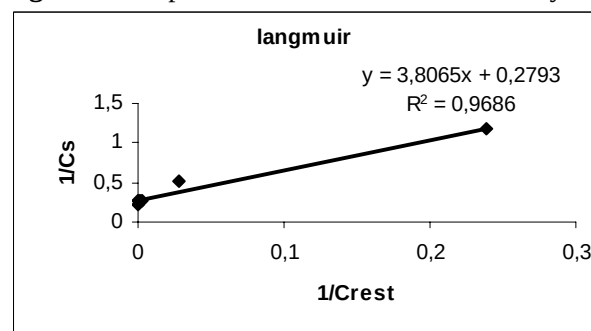


Figure 4 : Représentation du modèle de Langmuir

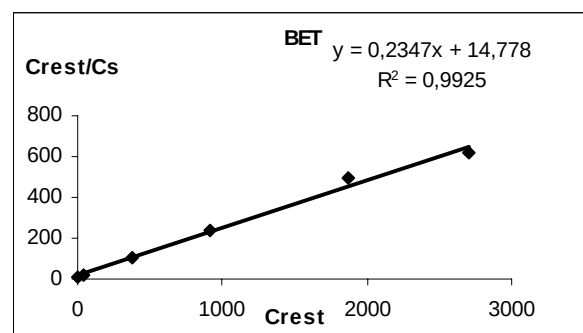


Figure 5 : Représentation du modèle de BET

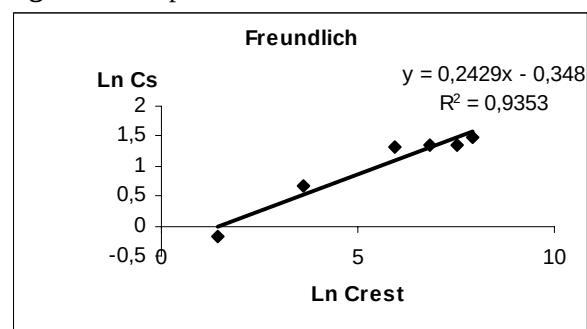


Figure 6 : Représentation du modèle de Freundlich

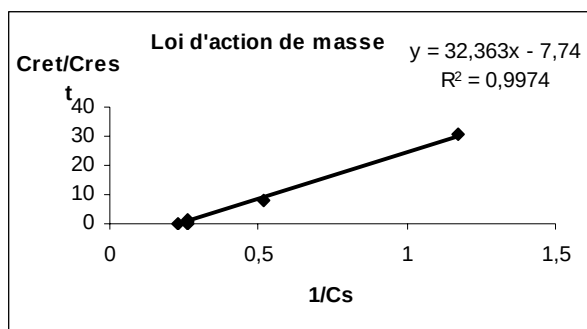


Figure 7 : Représentation du modèle de la Loi d'action de masse

La représentation des données expérimentales montre que le modèle de la loi d'action de masse, le modèle de BET, le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich représentent mieux l'équilibre sur l'échange des ions fluor, contenus dans les os calcinés saturés, par les ions hydroxydes avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,9. Cependant le modèle de la loi d'action de masse représente mieux ce phénomène d'échange d'ions avec un coefficient de corrélation supérieure à celui des autres modèles représentatifs.

Ainsi avec la loi d'action de masse, nous

$$\text{avons : } \frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{st} * K_{eq}} \left(\frac{C_i}{C} - 1 \right) + \frac{1}{C_{st}}$$

Keq = 7,74 ; avec Keq * Cst = 32,36, ce qui nous permet d'avoir **Cst = 4,18 mg /L.**

3.3 Test de régénération à partir des paramètres issus de la modélisation.

a. Détermination de la capacité de l'adsorbant vierge

La capacité initiale d'un adsorbant vierge a été mesurée. A l'issu de cela, nous avons obtenus les résultats représentés au niveau de la figure 7.

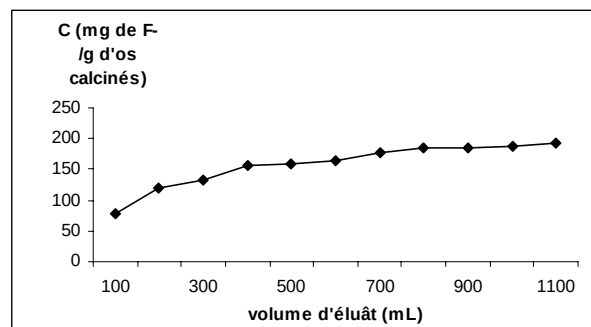


Figure 8 : Variation de la concentration en fluor en fonction du volume d'éluat

Nous avons obtenu une capacité de 2,16 mg de F- / g d'os calcinés.

b. Détermination de la capacité de l'adsorbant régénéré

Des adsorbants saturés ont été régénérés en tenant en compte des paramètres d'équilibre. Des résultats ont été obtenus avec deux tests effectués sur le même adsorbant. Le test 1 et le test 2 représentés respectivement par les figures 8 et 9.

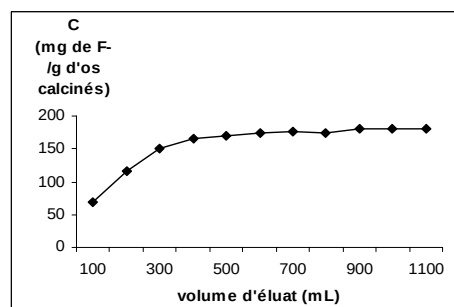


Figure 9 : variation de la concentration en fonction du volume d'éluat (tests1)

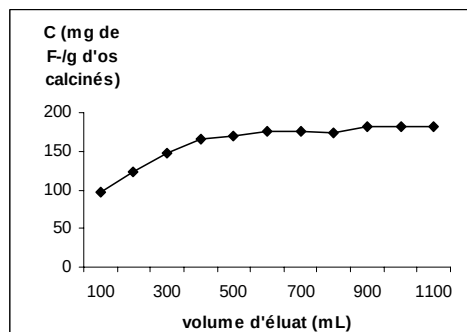


Figure 10 : variation de la concentration en fonction du volume d'éluat (Test 2)

Ainsi, les capacités mesurées avec les test 1 et 2 sont respectivement de 2,05 mg de F-/g d'os calcinés et 1,96 mg de F-/g d'os calcinés. Soit en moyenne une capacité de 2 mg de F-/g d'os calcinés correspondant à un rendement de 92,96%. Ce rendement est égal au rapport de la capacité obtenue après régénération sur la capacité de l'adsorbant vierge déterminée au paragraphe III.3.a.

4. Conclusion

Le modèle de la Loi d'action de masse représente bien l'équilibre concernant l'échange des ions fluor par les ions hydroxydes. Les tests faits avec les données d'équilibre permettent de confirmer les résultats obtenus pour la modélisation. Ainsi ces dernières peuvent être utilisées afin de pouvoir rentabiliser le coût des appareils conçus pour la défluoruration.

Remerciements : Nous remercions le PARPEBA pour le financement accordé dans le cadre de notre projet : Défluoruration des eaux de boisson dans le bassin arachidier du Sénégal.

Listes des abréviations :

A = constante déterminée empiriquement

C : concentration dans la phase liquide à l'équilibre ($M.L^{-3}$)

C_0 : Concentration initiale dans la phase liquide ($M.L^{-3}$)

C_s : concentration à la saturation ($M.L^{-3}$)

C_{st} : la capacité totale d'absorption du fluor par unité de masse de l'adsorbant.

C_i : concentration initiale de la solution de NaOH ($M.L^{-3}$)

Crest : concentration de la solution de NaOH restante après contact avec l'adsorbant ($M.L^{-3}$)

K : la constante de Henry

K_L : Constante d'équilibre qui dépend de la température et du type d'interaction adsorbant-adsorbant ($L^{-3} \cdot M^{-1}$)

K_{eq} : constante d'équilibre

K_F : Constante de Freundlich

m : masse d'adsorbant (M)

n : constante de Freundlich

V : volume de la suspension (L^3)

X_m : Concentration maximale de soluté dans la phase solide ($M.soluté.M^{-1}$ d'adsorption)

X : masse de soluté adsorbée par la première couche par unité de masse d'adsorbant

X_0 : Concentration initiale dans la phase solide ($M.soluté.M^{-1}$ d'adsorption)

ρ_s : la masse volumique de l'adsorbant ($kg.m^{-3}$).

Bibliographie

[1] Pontié M., Rumeau M., Ndiaye M., Diop C.M., Cahiers Santé (1996) 6, 27-36.

[2] Muller W.J. , Heath R.G.M., Villet M.H., ISSN 0378-4738 = Water SA (1998) 24, 21-27.

[3] Watanesk S., Watanesk R., Third International Workshop on Fluorosis Prevention and defluoridation of Water (2002) 80-83.

[4] Chidambaram S., Ramanatha A., Vasudevan S., ISSN 0378-4738: Water SA (2003) 29, 339-343.

[5] Catholic Diocese of Nakuru, Water Quality, Müller K., CDN's experiences in producing bone char, Reviewed by Peter Jacobsen, Eawag 2007.

[6] Sadia FALL., Défluoruration de l'eau par les os calcinés : détermination des isothermes d'adsorption et calcul des coefficients de transfert volumiques, Mémoire d'Ingénieur de Conception à L'ESP, 2006, Dakar.

[7] Liang-Ming SUN ; F. MEUNIER, Traité Génie des procédés J 2730. Adsorption : Aspects théoriques page, Techniques de l'Ingénieur Edition 2003, Paris.

[8] Yam A.A., Kane A.W., Faye M., Faye D., Third European congress on tropical medicine and international health, (2002) 10.

[9] Gérard GERMAIN ; Roger MARI ; Daniel BURNEL, Chimie Générale. Masson Edition 1 2001, Paris.

[10] Hasni Ould Tfeil, « Défluoruration des eaux de la région de Diourbel (SENEGAL) par Dialyse Ionique Croisée », Thèse doctorat troisième cycle ESP (2004), Dakar.

[11] World Health Organization, «Guidelines for Drinking-water Quality», THIRD EDITION, (2004).