



**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES APPLIQUEES**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**  
Laboratoire Matériaux et Développement durable

MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME  
DE MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité  
**SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**THEME**

**LA DEFLUORURATION DES EAUX SUR LES  
RESIDUS D'OS**

Présenté par :

✚ TAIBI Wahiba

✚ LABID Saliha

Soutenu le 06/10/2015

**Devant le jury:**

<b>Mr. HALOUAN Mourad</b>	Maître Assistant A	U.AMO. Bouira	Président
<b>Mr. FERHAT Mourad</b>	Maître Assistant B	U.AMO. Bouira	Examineur
<b>Mr. LOUNICI Hakim</b>	Professeur	U.AMO. Bouira	Promoteur

# REMERCIEMENT

*On tient à remercier tout d'abord **Dieu** notre créateur qui nous accoude les capacités et le courage afin de terminer et réussir ce modeste travail.*

*IL nous est agréable de présenter nos profonds respects et remerciement à notre promoteur **Mr LOUNICI HAKIM** pour son aide et ses importances orientations durant les différentes étapes de l'élaboration de ce travail.*

*Nous tenons à remercier également l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation universitaire.*

*Nous exprimons gratitude et nous adressons également nos reconnaissances au responsable de laboratoire de chimie **MADAME HAMANI** et tous les qui travailler dans ce laboratoire surtout **AZIZ** et **AHEMED** et **NAIMA**.*

*Enfin un grand merci à toutes les personnes qui nous aidé, soutenu et encouragé e prés et de loin pour l'élaboration de ce travail.*

# Dédicace

Louange à Dieu le très clément qui m'a enseigné le savoir et m'a guidé au milieu des ténèbres de l'ignorance par lumière divine.

Je dédie ce modeste travail :

A ma très chère mère NACIRA, qu'elle reçoit le témoignage de ma profonde affection.

A mon très cher père MEHAMED qui m'a aidé, soutenu et encouragé durant toutes mes études.

A ma cher mari MASSEOUD qui a été pour moi comme un père, un frère et amie et qui aidé à attendre mes objectifs.

A mon bébé ABED LEGHANI qui j'aime beaucoup.

A mes chères frères : WALID, Khaled et surtout moussa.

A mes chères sœurs : Naima, Amel, Dahebia et son fille Ritadj .

A mon binôme wahiba et sa famille.

A tous ceux qui porte le nom \*LABIAD\*

**SALIHA**

# Dédicace

Je dédie ce modeste de travail

A mes parents

A mes amis

A tous ce qui me sont chère

Wahiba

# SOMMAIRE

---

INTRODUCTION GENERAL .....	1
----------------------------	---

## PARTIE BIBLIOLGRAPHIQUE

### CHAPITRE I : GENERALITIE SUR LE FLUOR

I.1 Caractéristiques générales de fluor .....	3
I.2.1 Propriétés de l'ion fluorure .....	4
I.2.2 La solubilité .....	4
I.2.3 Les propriétés physiques de fluor .....	4
I. Le fluor dans l'environnement	
I. 2.1 Le fluor dans le sol .....	5
I.2.2Le fluor dans l'air .....	5
I.2.3 Le fluor dans l'eau .....	5
I.2.3.1 La chimie des fluorures .....	6
I.2.4Le fluor dans les produits alimentaires .....	7
I 3.Le fluor et la santé humaine .....	7
I .3.1 Le métabolisme de fluor.....	7
I.3.2 Les effets de fluor sur la santé humaine et les normes .....	8
I.3.2.1 Les effets bénéfiques .....	8
I 3.2.2 Les Effets néfaste .....	9
I .4 Les normes d'ions fluorures dans les eaux potables	
I 4.1 Normes de l'Organisation Mondiale de la (O.M.S) .....	12
I.5.2 Les normes américaines d'ions fluorures en fonction de température .....	12
I.4.3 Les normes Algérienne.....	13
I.5 La distribution de fluor le monde .....	13
I.5.1. I Le fluor en Algérie .....	15

## CHAPITRE II : LES TECHNIQUES DE DEFLUORATION

II.I Les techniques de défluoruration	
II.I.1 Les méthodes classiques	
II.I.1 la précipitation.....	17
II .I. 2 Coagulation floculation .....	17
II.I.3 L'échange d'ions .....	18
II .I.4 L'adsorption .....	19
II.I.2. les techniques membranaires	
II.I.2.1 La nano filtration .....	19
II.I.2.2 L'osmose inverse .....	19
III.2.3 L'électrodialyse .....	21
II.I.3.Les techniques électrochimiques .....	21
II.I.3.1 Electrocoagulation.....	21
II.I.3.2 Eléctrosorption .....	<b>22</b>

## CHAPITRE III : LE CHARBON D'OS

III.I Introduction .....	23
III-2 Propriétés Générales sur le charbon d'os. ....	23
III.2.3 Les propriétés chimiques .....	24
III.3 L'adsorption	
III.3.1La cinétique d'adsorption .....	25
III.3 Les facture influençant le phénomène d'adsorption	
• La nature d'adsorbant .....	2
• La nature de l'adsorbat .....	2
• La température .....	<b>25</b>

## PARTIE EXEPEREMENTAL

### CHAPITRE IV : METHODES ET MATERIEL

IV .I Les étapes de préparation du charbon d'os .....	27
IV.2. Les caractéristiques du charbon d'os .....	32

IV.3. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption de fluor sur charbon d'os.....	33
1. Principe du dosage potentiomètre .....	33
2. Caractéristiques de l'électrode spécifique .....	34
3. Conditions opératoires pour les mesures .....	35
4. Courbe d'étalonnage.....	35
5. Analyse des échantillons .....	35
6. Les essais d'adsorption .....	36
• L'influence de température de carbonisation sur l'adsorption .....	36
• L'influence de temps de contact .....	36
• L'influence de pH .....	36
• L'influence de la quantité de charbon.....	36

## **CHAPITRE V RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

V.2 Les résultats des caractéristiques de charbon d'os .....	38
a) La densité réelle et densité apparente .....	39
b) Le taux de cendres.....	39
c) La teneur en humidité et matières sèches .....	39
d) l'indice d'iode et indice de bleu de méthylène BM. ....	40
V. 3 Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	41
V. 4 les resultats des essais d'adsorption .....	42
• L'influence de temps d'agitation .....	50
• L'influence de pH .....	51
• L'influence de concentration initiale .....	51
• L'influence de quantité.....	52
V.5 Conclusion Partiel .....	52

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>53</b>
----------------------------------	-----------

### **La bibliographie**

# Partie Bibliographique

# **INTRODUCTION GENERAL**



## INTRODUCTION GENERALE :

---

Les nappes d'eau souterraine ne livrent pas toujours une eau absolument potable. En effet, là où certaines conditions chimiques et géologiques favorisent la libération de substances potentiellement toxiques du substrat minéral dans l'eau souterraine, les couches géologiques traversées par l'eau entraînent une minéralisation de celles-ci. L'eau ainsi stockée au niveau des nappes; bien que débarrassée d'une grande partie des impuretés; contient des éléments qui, au-delà d'une certaine teneur, compromettent considérablement la potabilité de l'eau. L'utilisation de cette dernière pour la consommation peut s'avérer très dangereuse sur la santé [1].

Les contaminations d'origine géologique les plus fréquentes dans le monde sont celles dues à l'arsenic et au fluor. De nombreux pays, en particulier les producteurs de phosphates tels que la Tunisie, le Maroc, l'Algérie et le Sénégal, sont confrontés à un excès de fluorure dans l'eau potable [2].

Dans le sud de l'Algérie, les eaux souterraines constituent la principale source d'alimentation en eau potable. Compromettent considérablement ses qualités d'eau potable. Des conséquences sont alors observées sur la santé des populations de ces régions.

Si la concentration en fluorure dans l'eau du robinet est inférieure à 0.5 mg/l, un apport nutritionnel complémentaire est nécessaire pour éviter les caries. Entre 0.5 et 1.5 mg/l, la bonne santé dentaire est favorisée. Entre 1.5 et 4 mg/l, il y a un risque de fluorose dentaire. Entre 4 et 10 mg/l, la fluorose concerne les dents et les os. Au-delà de 10 mg/l, un stade avancé est atteint [3].

L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) a défini qu'en climat chaud, la concentration optimale du fluor dans les eaux de consommation devait être inférieure à 1 mg/l et à 1,2 mg/l en climat plus frais. La différence est due au fait qu'en climat chaud. respiration et sueur entraînent une plus forte consommation aqueuse. Au-delà de 1,5 mg/l. Au-delà de 1,5 mg/l. La norme pour les pays tempérés pour la teneur en fluor des eaux destinées à la consommation humaine est de 1.5 mg/l [3].

Il existe plusieurs procédés de réduction de la teneur en fluorure. L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités de rétention de fluor par le charbon d'os. L'utilisation des résidus d'os comme un matériau de défluoration et d'étudier les paramètres influents sur la technique

Au cours de l'étude expérimentale, nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption du fluor par les os calcinés pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, le pH ou la concentration initiale de fluor, et la température de milieu. Suivre l'efficacité d'adsorption en fonction de la température de carbonisation d'os.

CHAPITRE I :  
Généralités sur le fluor

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR LE FLUOR :

### I.1 Caractéristiques générales de fluor

Le fluor de symbole F est un métalloïde de la famille des halogènes de numéro atomique  $Z= 9(1s^2 2s^2 2p^5)$  et de poids moléculaire, 18,99 g/mol. Il est découvert en 1886 par Henri Moissan. C'est le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments du tableau périodique, à cause de sa forte réactivité, le fluor n'est pas présent à l'état libre élémentaire dans la nature, on le rencontre surtout sous forme de fluorine  $\text{CaF}_2$  de cryolithe  $\text{Na}_2\text{AlF}_6$  et l'apatite de fluor  $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$  [4].

Le fluor qui se présente sous la forme d'un gaz corrosif jaune pâle, réagit directement dans la plupart des cas ; de manière violente avec tous les éléments hormis l'hélium, le néon et l'argent [5].

Le fluor est un élément isotopique, le plus stable naturellement est le  $^{19}\text{F}$  et le plus radioactif est le  $^{18}\text{F}$  avec un temps de demi-vie de 109 min et 48,5 sec. Les autres radioactifs isotopes ont une vie courte, avec des demi-vies variant de quelques secondes à quelques minutes. Le fluor a besoin de gagner un électron pour former l'ion fluorure ( $\text{F}^-$ ) qui a la même structure que le néon ( $Z = 10$ ).

La stéréochimie de l'ion fluorure ressemble à celui de  $\text{O}_2^-$  et  $\text{OH}^-$  et les rayons ioniques sont similaires ( $\text{F}^-$  133 pm;  $\text{O}_2^-$  et  $\text{OH}^-$  140 pm; rayon atomique de fluor est 0.71 pm [6].

Le fluor est utilisé dans la fabrication de l'aluminium, de l'acier, du verre, de l'émail, de la brique, de la poterie et du ciment, dans la production de substances chimiques fluorées et d'engrais phosphatés, dans la fonderie, le soudage et le brasage des métaux. Le fluorure de sodium ( $\text{NaF}$ ) est utilisé dans la préparation de divers pesticides [7].

- **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 est associé à l'acide fluorhydrique pour donner un complexe peu stable  $\text{HF}$  [8].

- **La solubilité :**

La toxicité des composés fluorés est proportionnelle à leur solubilité. Le fluorure de sodium et le fluosilicate de sodium sont le plus soluble 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 [9].

**Tableau I.1 :** solubilité de dérivés fluorés dans un litre d'eau à T 25 °C

Les composés fluorés	La solubilité (g/l)
Fluorure de sodium NaF	4.21
Fluosilicate de sodium Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	0.759
Cryolithe Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0.039
Fluorine CaF <sub>2</sub>	0.0017

- Les propriétés physiques de fluor :

Les propriétés physiques de fluor sont données dans tableau au-dessous

**Tableau I.2 :** Les propriétés physique de fluor [8].

Paramètres	Valeur
Le point de fusion	-223
Le point d'ébullition (C°)	-187
La masse atomique	19
La structure électronique	1S <sup>2</sup> .2S <sup>2</sup> 2P <sup>5</sup>
L'électronégativité	4.00
Rayon ionique (A°)	0.64
Rayon atomique (A°)	1.36

## I.2 La présence dans l'environnement :

Le fluor est un élément de la biosphère que l'on trouve dans l'eau le sol et de l'air chez les animaux et les végétaux [10].

### I.2.1 Le Fluor dans le sol :

Le fluor est le dix-septième élément dans le sol et il constitue environ 0.06 à 0.09% de l'écorce terrestre. Il est présent dans les roches et dans les sols peut appartenir à des minéraux variés : fluorine, apatite, micas, hornblende, et certains constituants des pegmatites, par exemple la topaze et la tourmaline. Le fluor le plus fréquent est la fluorine ou spath fluor ( $\text{CaF}_2$ ), qui renferme jusqu'à 49% de fluor. Les roches plutoniques peuvent en contenir de 20 à 4000 ppm [7].

- Dans les roches volcaniques de 80 à 2500 ppm sa teneur augmente dans la série diabases et gabbros 14 à 100 ppm diorites quartziques, granites (20 à 3000ppm) Syénites (200 à 4000 ppm). Et dans la série basaltes 270 à 800ppm)
- Les roches sédimentaires peuvent contenir (40 à 100ppm) de grès (80 à 450ppm) grau Wachs (40 à 80ppm) lœss (360ppm) le calcaire 270ppm le gypse et anhydrite (800 à 900 ppm) [11].

### I.2.2 Le fluor dans l'air :

Le fluor se trouve sous forme de particules arrachées au sol et sous forme gazeuse provient des déchets industrielles, la combustion de charbon dans émanation des volcans actifs sous forme HF et de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  [7,11].

### I.2.3 Le fluor dans l'eau :

Le fluorure se retrouve dans toutes les eaux naturelles à quelque concentration [11].

1. Il existe, en faible concentration dans l'eau de pluie (0.0 à 0.8 ppm).
2. Les eaux de mer contiennent (0.8 à 1.4 ppm).
3. dans les eaux souterraines (0 à 67ppm).
4. Les eaux riches en fluor peuvent se rencontrer dans les trois grands types de terrain que sont les bassins sédimentaires, les zones de socle cristallins et les régions volcaniques.

Par ailleurs, La teneur en fluor dans les eaux souterraines dépend de nombreux facteurs [2,12].

- La profondeur des puits.
- La vitesse d'écoulement de l'eau.
- La composition des sols que l'eau traverse avant d'attendre les nappes.
- La solubilité des composés fluorés avec les quelles sont en contact.
- La porosité des roches. (la nature de roche).
- La température à laquelle a lieu entre les eaux et les roches.

**I.2.3.1 La chimie de fluor dans les eaux :**

Les eaux riches en fluor après lessivage des roches phosphatées, probablement par dissolution des apatites fluorées dont la solubilité est augmentée avec les températures élevées ( $>35^\circ$ ). Le niveau de saturation des eaux dépend principalement du déplacement de l'équilibre de formation de la fluorine ( $\text{CaF}_2$ )

La teneur en calcium et l'équilibre des eaux en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ainsi que la formation des complexes ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaHCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) est des facteurs importants pour le déplacement de cet équilibre.

Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité  $K_s$  de la réaction de dissolution de la fluorine [2].



$$K_s = (\text{Ca}^{++}) (\text{F}^-)^2$$

$$K_s = 10^{-10.57} \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Dans l'eau de mer, la solubilité totale en fluorine est essentiellement due au complexe formé avec les ions magnésium  $\text{MgF}^+$ . Si l'on rejette du fluorure de calcium, il se dissout partiellement suivant l'équilibre suivant : [13].

**I.2.4 Le fluor dans les produits alimentaires :**

Le fluor est présent pratiquement dans tous les aliments. Mais à des teneurs faibles cependant, certains produits alimentaires sont assez riches en fluorures c'est le cas des poissons comestibles. Des certains vins et la plus part des végétaux. Les plantes. La quantité absorbée par les plantes dépend du type de plante, du type de sol, de la quantité et de la forme de fluor présent dans le sol. Des teneurs élevées en fluor, atteignant 4,54 mg/L, ont été notées dans le thé [14]

**Tableau I.3 : les contenues en fluorures dans quelques dérivés alimentaires [6. 11].**

Produits alimentaires	Concentration de fluorures mg/kg
Le blé	4.6
Riz	5.9
Poids chiche	3.7
Soja	4.0
Chou	3.3
La tomate	3.4
La carotte	4.1
Les épinards	2.0
La menthe	4.8
La pomme de terre	2.8
Le thé	60-112
La datte	5.8
Le tabac	3.2-38
Les poissons	1-6.5

### I 3.Le fluor et la santé humaine :

#### I .3.1 Le métabolisme de fluor : (*l'absorption et la distribution de fluor*)

Les fluorures solubles présents dans l'eau de boisson sont presque complètement absorbés (86-97%) quelle que soit dans leur concentration [15].

L'absorption du fluor se fait par diffusion tout au long du tube digestif, la rapidité étant fonction de la solubilité des fluorures et de l'acidité gastrique [14].

D'une façon générale, pour une absorption régulière, il s'établit un équilibre entre l'absorption et l'élimination urinaire. En l'absence d'autres apports fluorés, la concentration urinaire reflète assez bien la concentration en fluor de l'eau de boisson [14]

Après l'absorption, le fluor est facilement distribué dans tout le corps. Les teneurs normales en fluor dans divers tissus de l'organisme, sont données dans le tableau suivant.

**Tableau I.4.** *La Teneur du fluor dans l'organisme humain [6].*

Tissu	Teneur en fluor (ppm de matière sèche) mg/kg
Squelette	400 -1200
Dents	500 -800
Organes	0.7 - 3
Sang	0.2 - 0.3
Urine	2 - 8

### I.3.2 Les effets de fluor sur la santé humaine et les normes

#### I.3.2.1 Les effets bénéfiques

Le fluorure est considéré comme un élément nutritif bénéfique pour la prévention des maladies dentaires [16].

##### ➤ Fluor et carie dentaire

La carie dentaire est causée par la présence de bactéries dans la bouche. Ces bactéries produisent de l'acide qui élimine les minéraux à la surface de la dent (démminéralisation), ce qui entraîne la formation de carie [17].

L'action de fluor repose sur deux mécanismes principaux:

1. Le fluor est absorbé à la surface de l'émail où il précipite sous la forme de fluorure de calcium, formant un revêtement protecteur de l'émail contre les attaques acides. déminéralisation des lésions carieuses débutantes, et la favorisation de la reminéralisation de l'émail en un émail plus résistant ; c'est ce point qui est le plus important.
2. L'effet sur les bactéries: l'inhibition de la glycolyse, processus par lequel les bactéries cariogènes métabolisent les sucres en acide ce qui va réduire le potentiel acidogène des bactéries; le fluor diminue également la reproduction Bactérienne et d'autres mécanismes comme le transport intra bactérien ou la production d'enzymes bactériennes [18].

#### I 3.2.2 Les Effets néfastes :

##### ➤ Fluorose dentaire :

La fluorose dentaire se manifeste histologiquement par la présence d'une zone hypo-minéralisée de sub-surface. Marqueur biologique de l'intoxication chronique aux fluorures, la fluorose dentaire ne reflète cependant que les effets de leur ingestion excessive au cours des premières années de la vie, période de minéralisation des dents permanentes, avant leur éruption [19].

La fluorose dentaire est caractérisée par :






- Des tâches blanchâtres, termes, opaques au niveau de l'émail

- L'émail peut être strié, moucheté ou grêlé
- L'émail est coloré du jaune au brun noir selon la sévérité.
- Dans le cas les plus sévères, on peut observer des puits et de larges zones d'hypoplasie qui transforment la morphologie de la dent [20].

**Diagnostic Dean :**

La prévalence de la fluorose dentaire repose sur un diagnostic basé sur la classification de Dean modifiée et basée sur 5 classes qui sont fonction de la qualité de la dent

- 0 : normal
- 1 : fluorose très légère
- 2 : fluorose tempérée
- 3 : fluorose modérée
- 4 : fluorose sévère

L'indice	Description	Illustration
0. NORMAL	Structure normale, translucide, semi-vitreux. Surface lisse, brillante couleur blanc crème pâle.	 Fig. 17
1. TRES LEGER	Petites zones opaques blanches dispersées de façon irrégulière à la surface de la dent (<25%)	 Fig. 19
2. TEMPERE	Zones opaques blanches plus développées (<50%)	 Fig. 20
3. MODERE	Toutes les parties émaillées sont atteintes. Existence de taches brunes inesthétiques	 Fig. 21
5. SEVERE	Toutes les faces émaillées sont atteintes et la forme générale de la dent peut être altérée. Présence de petites cavités isolées ou confluentes, de taches brunes nombreuses. Aspect souvent corrodé	 Fig. 22

**Figure I.1 :** Classification de fluorose dentaire (Dean modifiée) [21].

### ➤ Intoxication aiguë

L'ingestion d'une grande quantité de fluor durant une courte durée peut être à l'origine d'intoxication aiguë. Cette intoxication se traduit par une nausée, des vomissements, une

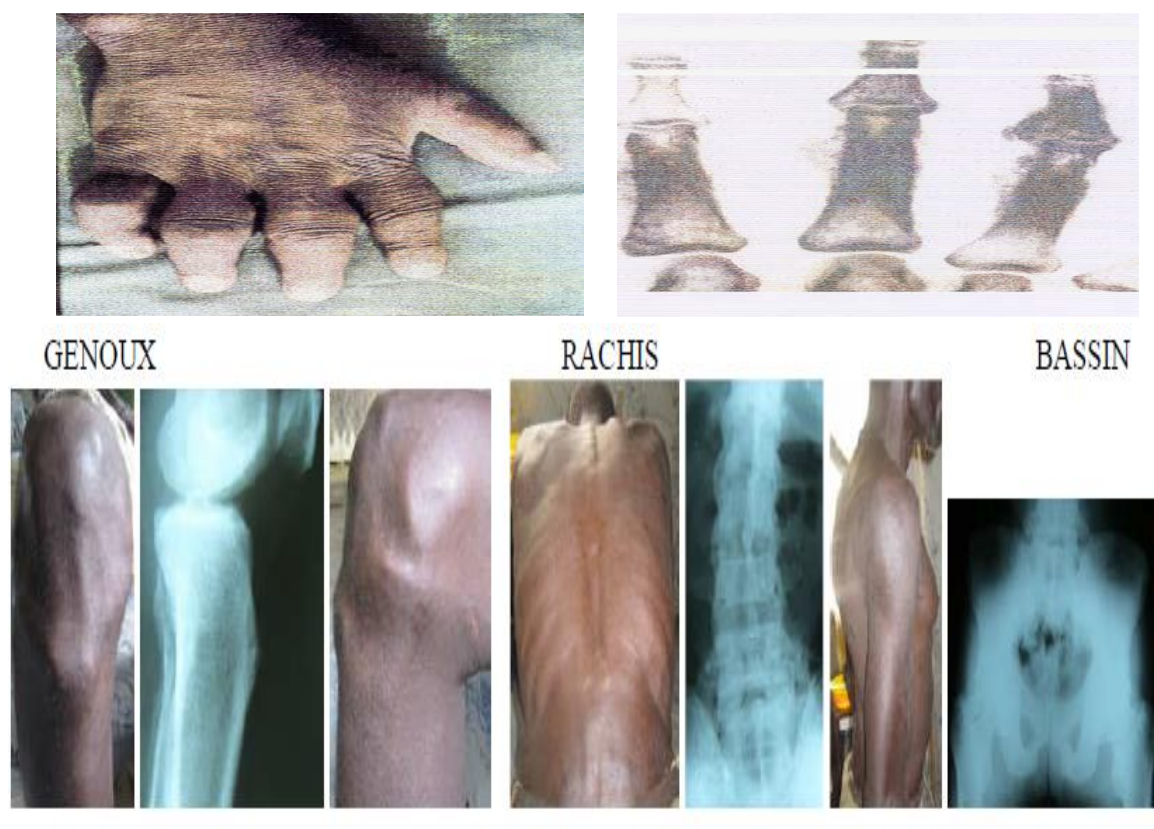
sudation interne, des convulsions, des troubles respiratoires et cardiaques, des douleurs abdominales, une perte de connaissance et de rares cas de décès [22].

➤ **Au niveau osseux:**

La fluorose osseuse est une maladie invalidante associée à l'exposition chronique à des doses égales ou supérieures à 10 mg de fluorure par jour pendant au moins 10 ans [21]

➤ **Le fluorure et le cancer:**

Chez les animaux, les fluorures administrés par voie orale peuvent être génotoxiques à des doses élevées (environ 20 mg/kg ou plus). Ces doses sont suffisamment élevées pour induire une toxicité cellulaire toute fois, aux concentrations de fluorures auxquelles les êtres humains sont exposés, ces effets ne devraient pas se produire. Les études épidémiologiques n'ont d'ailleurs jamais mis en évidence un risque d'augmentation de cancers chez les êtres humains lors d'une exposition aux fluorures [23].



**Figure I.2 :** Exemples d'aspects cliniques et radiographiques des cas de fluoroses osseuses.

#### I.4 Les normes d'ions fluorures dans les eaux potables :

Une région géographique peut naturellement avoir du fluor dans ses eaux de boisson. De même, on peut aussi rajouter artificiellement du fluor dans les eaux de boisson d'une région qui en est dépourvue. Dans les deux cas, il y a pour chaque eau de boisson un seuil en fluor à ne pas dépasser, au risque d'être toxique pour la consommation humaine [24].

##### I 4.1 Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S)

L'OMS fixa en 1972 la valeur tolérée en fluor dans les eaux destinées à la consommation à 0.8 mg/l pour les pays chauds et 1.5 mg/l pour les pays à climat tempéré. Cette différence correspondant au fait que de façon générale la consommation d'eau pour un individu donné augmente avec la température [7].

##### I.4.2 Les normes américaines d'ions fluorures en fonction de températures :

Une concentration optimale ajustée de fluorures dans l'eau potable pour maximiser la prévention de la carie et limiter la fluorose de l'émail. Cette concentration varie de 0.7 ppm à 1.2 ppm selon la température Quotidienne maximale moyenne de l'air.

**Tableau I.5:** Les normes américaines Concentration en ion fluorure dans les eaux de boisson en fonction de température [4].

Intervalle de variation de la Moyenne annuelle des températures maximales quotidiennes	Concentration en ion fluorure dans l'eau potable (mg/l)			
	Minimal	Optimal	Maximale	Limite
10.00-12.10	0.9	1.2	1.7	2.4
12.20-14.60	0.8	1.1	1.5	2.2
14.70-17.70	0.8	1.0	1.3	2.0
17.80-21.40	0.7	0.9	1.2	1.8
21.50-26.20	0.7	0.8	1.0	1.6
26.30-32.50	0.6	0.7	0.8	1.4

##### I.4.3 Normes Algériennes :

En Algérie la concentration maximale admissible en fluorures dans les eaux potable est de 2 mg/l en 20 C° [19].

**I.5 La distribution de fluor dans le monde :**

Une grande proportion de pays, connaît une présence de concentration en fluorures supérieure à 1,5 mg/l (norme O.M.S) dans les eaux de boisson [2].

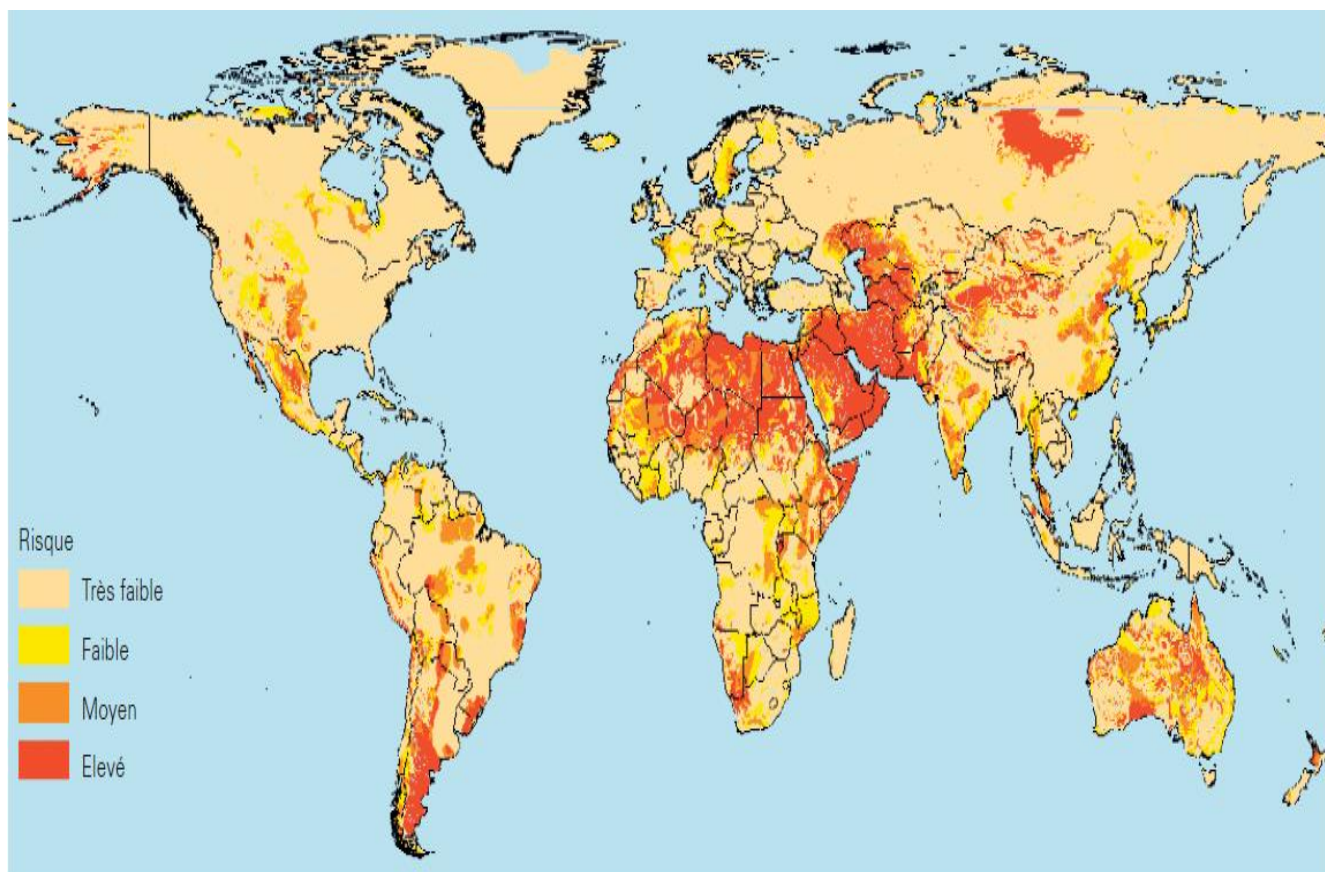
La géologie joue également un rôle prédominant dans le phénomène de contamination des eaux souterraines par le fluor [24].

Le problème de l'excès de fluor dans l'eau est plus grave dans des pays comme l'Inde, la Chine et le Mexique où les populations sont exposées à une fluorose endémique. Dans les eaux souterraines est aussi rencontré dans des pays du bassin méditerranéen tels que le Maroc, l'Algérie, la Turquie et l'Israël, en Afrique du Sud, en Tanzanie, en Ethiopie, au Kenya ou encore en Afrique de l'ouest avec des pays comme le Niger, le Sénégal ... [14].

**Tableau I.3.** La distribution de fluor dans le monde [25].

<b>Les pays</b>	<b>La concentration en fluor (mg/l)</b>
<b>Afrique du Sud</b>	<b>0-53</b>
<b>Angleterre</b>	<b>0-5,8</b>
<b>Allemagne</b>	<b>0-4,9</b>
<b>Algérie</b>	<b>0-6</b>
<b>Arabie saoudite</b>	<b>0.5-2.8</b>
<b>Australie</b>	<b>0-13,5</b>
<b>Canada</b>	<b>0,1-3,8</b>
<b>Corée</b>	<b>0,8-10</b>
<b>Chine</b>	<b>0-13</b>
<b>Danemark</b>	<b>0-3.3</b>
<b>Espagne</b>	<b>0-6.3</b>
<b>Ethiopie</b>	<b>0-0,9</b>
<b>Etats unis</b>	<b>0-16</b>
<b>France</b>	<b>0-7</b>
<b>Inde</b>	<b>0.2-20</b>

<b>Iran</b>	<b>0-1</b>
<b>Japon</b>	<b>0-20</b>
<b>Kenya</b>	<b>0-2800</b>
<b>Thaïlande</b>	<b>0-7</b>
<b>Nigeria</b>	<b>0-6.2</b>
<b>Sénégal</b>	<b>0-13</b>
<b>Tanzanie</b>	<b>0-21</b>
<b>Tunisie</b>	<b>0-2</b>



**Figure I.3:** Modélisation globale de la contamination par les fluorures probabilité d'occurrence d'eaux souterraines fluorures [1].

## I.4.2 Le fluor en Algérie :

Pour le Sahara Septentrional Algérien, l'essentiel des ressources est constitué par les eaux souterraines. Ces dernières, contenues dans les formations continentales du continental intercalaire (C.I) et du complexe terminal (C.T) constituent l'un des plus vastes réservoirs hydrauliques du monde dont les potentialités mobilisables sont estimés à 5 milliards de mètres cube d'eau.

Les conditions lithologiques, hydrodynamiques et hydro-chimiques sont variées, notamment dans la partie Est de la région, et confèrent de ce fait un intérêt particulier à ces nappes. Par ailleurs, diverses études entreprises depuis une trentaine d'années, ont montré que les eaux de cette région sont caractérisées par une minéralisation totale excessive, le plus souvent associées à une dureté élevée et des concentrations élevées en fluorures [26.27].

**Tableau I.7:** représente Les taux du fluor dans les nappes phréatiques et albiennes de diverses villes en Algérie [28].

Région	Nature de la nappe	Fluor (mg/l)	
		Valeur minimale	Valeur maximale
Ouargla	<i>Phréatique</i>	0.14	3.05
	<i>Miopliocène</i>	1.22	2.26
	<i>Sénonien</i>	1.22	2.20
	<i>Albien</i>	0.56	0.65
El oued	<i>Phréatique</i>	2.56	5.21
	<i>Pontien</i>	1.29	2.81
	<i>Albien</i>	0.36	0.8
Biskra	<i>Phréatique</i>	1.07	2.94
	<i>Miopliocène</i>	1.33	1.49
	<i>Eocène</i>	2.01	
	<i>Albien</i>	0.65	2.36
Touggourt	<i>Miopliocène</i>	2.04	3.01
	<i>Albien</i>	0.5	0.7

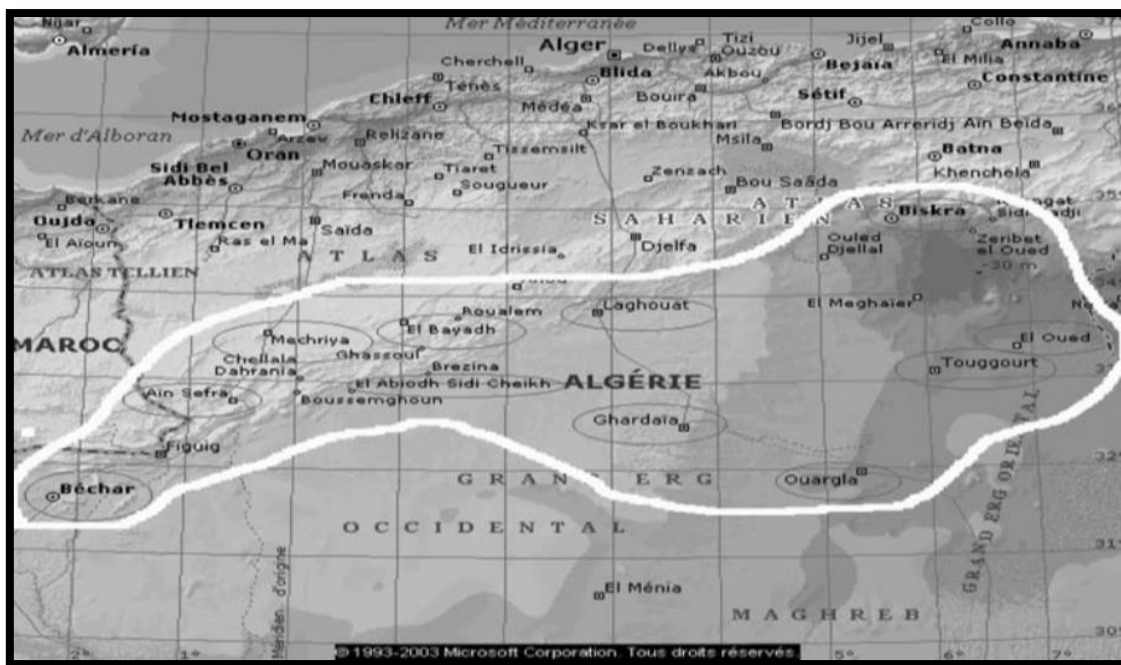


Figure I.4 : les villes du sud algérien représentant un excès en ions fluorures [27].

**CHAPITRE II :**  
**LES TECHNIQUES DE DEFLUORURATION**

## Chapitre II :

### Les Techniques De Défluoruration Des Eaux :

La problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure présents dans les eaux de forage destinées à la consommation humaine .il existe plusieurs techniques d'élimination partielle des ions fluorées. Des procédés de précipitation; d'échange d'ions, l'électrodialyse, osmose inverse, la nano filtration ou des procédés d'adsorption sur lits d'alumine activé, ou sur lits de phosphates tricalciques.

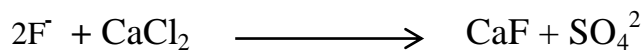
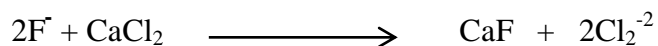
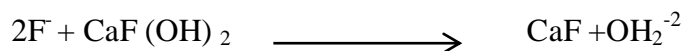
#### II.1 Les méthodes classiques :

##### II 1.1.La précipitation avec le calcium :

Cette technique est basée sur la formation de composés insolubles à partir des ions fluorures présents dans l'eau à traiter. Une étape de et décantation et filtration après la coagulation est cependant nécessaire afin d'éliminer physiquement les composés fluorés formés.

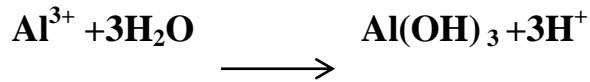
On peut favorise la précipitation des ions de fluorure sous forme de  $\text{CaF}_2$  en ajoutant le sel de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Ca(SO)}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  sont efficaces pour précipiter les ions de fluorures sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  [4,2].

Les réactions mise en jeu sont :

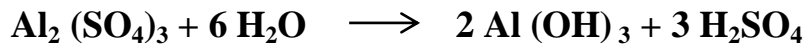


##### II.1. 2 Coagulation floculation :

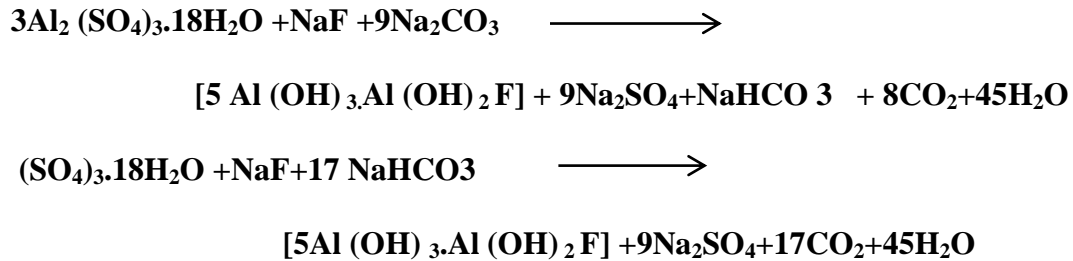
La technique de défluoruration, appelée aussi technique de Nalgonda, est très utilisé en Inde [24]. Les sels d'aluminium: tels que le chlorure d'aluminium  $\text{AlCl}_3$  et le sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  sont Principalement utilisés dans le traitement de l'eau dans le processus de la coagulation floculation, ils permettent, quand on ajoute un sel d'aluminium à une solution contenant des fluorures, il se produit d'abord une hydrolyse de l'aluminium. Suivant la réaction suivant [13].



Avec le sulfate d'aluminium.



Il y a co-précipitation de l'hydroxyde formé avec le fluorure d'aluminium, avec formation d'un oxyfluorure d'aluminium du type  $\text{AlOF}$ .

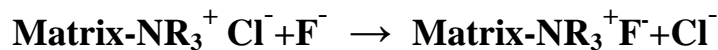


La Technique de coagulation est efficace lorsque l'eau traitée présente une concentration en fluorures au-dessus de 20 mg/l, Ce procédé produit de l'eau dont la teneur résiduelle en fluor est comprise entre 1 et 1,5 mg/l [24].

### II.1.3 L'échange d'ions :

L'échange d'ions est un procédé qui utilise des résines ioniques ayant une certaine affinité pour l'ion fluorure. Les échangeurs d'ions permettent de traiter à peu de frais une eau faiblement fluorée. Les produits le plus utilisés sont les phosphates tricalciques (cendre d'os) Les résines synthétique et alumine activée [4].

Une réaction d'échange ionique est le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution. Elle peut être schématisée par l'équation suivante



Les ions fluorures remplacent les ions chlorures de la résine. Ce processus contenu jusqu'à tous les sites sur la résine sont occupés [25].

### II.1.4 Procédé d'adsorption :

L'adsorption est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications dans le processus de traitement des eaux [30].

Les fluorures ont la propriété de s'adsorber sur différents composés minéraux (comme l'apatite ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) où l'ion carbonate peut être remplacé par les ions fluorure pour donner une fluoroapatite insoluble, mais également sur l'alumine, le charbon actif, la chaux enrichie de magnésie, et aussi des poudres ou des charbons d'os. [29]

**Tableau II.1. Capacités de Défluoruration de différents adsorbants chimiques [4].**

Matériaux	Hydroxyde d'aluminium	Charbon actif	Apatite	Charbon d'os	Alumine active
Capacité utile de F par (g) de matériaux	0.05	0.2	0.3	1	3.3

## II.2 Les techniques membranaires :

Pour la défluoruration, les procédés de séparation sur membranes qui peuvent être utilisés sont la nanofiltration, l'osmose inverse et l'électrodialyse [31].

### II .2.1 L'osmose inverse :

L'osmose inverse, phénomène important .et connu depuis le XVIIIe siècle, n'a vu des applications, par l'osmose inverse, que dans la deuxième moitié du XXe siècle [2].

C'est un procédé membranaire qui permet le passage de l'eau du milieu la plus concentrée vers la moins concentrée sous l'effet d'un gradient de pression. Cette dernière doit être supérieure à la pression osmotique qui s'exerce de part et d'autre de la membrane [6].

Une pression hydrostatique supérieure à 30 bars est appliquée du côté de la membrane où se situe le concentrât. Cette pression dépasse la pression osmotique de l'eau, et l'eau va se déplacer du milieu concentré vers le milieu dilué [3].

### II. 2 .2 Nano filtration (l'osmose inverse à faible pression) :

La nano filtration (NF) est une opération membranaire placée entre l'osmose inverse (OI) et l'ultrafiltration (UF). Cette technique permet la rétention d'espèces nano oculaires de l'ordre du nanomètre, et de poids moléculaires compris entre 200 et 600 Daltons [31].

La nanofiltration reste le technique à la fois la plus efficace et la plus économique pour cela ; elle permet un dessalement partiel (élimination d'une partie du chlorure de sodium : NaCl à 50%) en même temps qu'une défluoruration sélective [14].

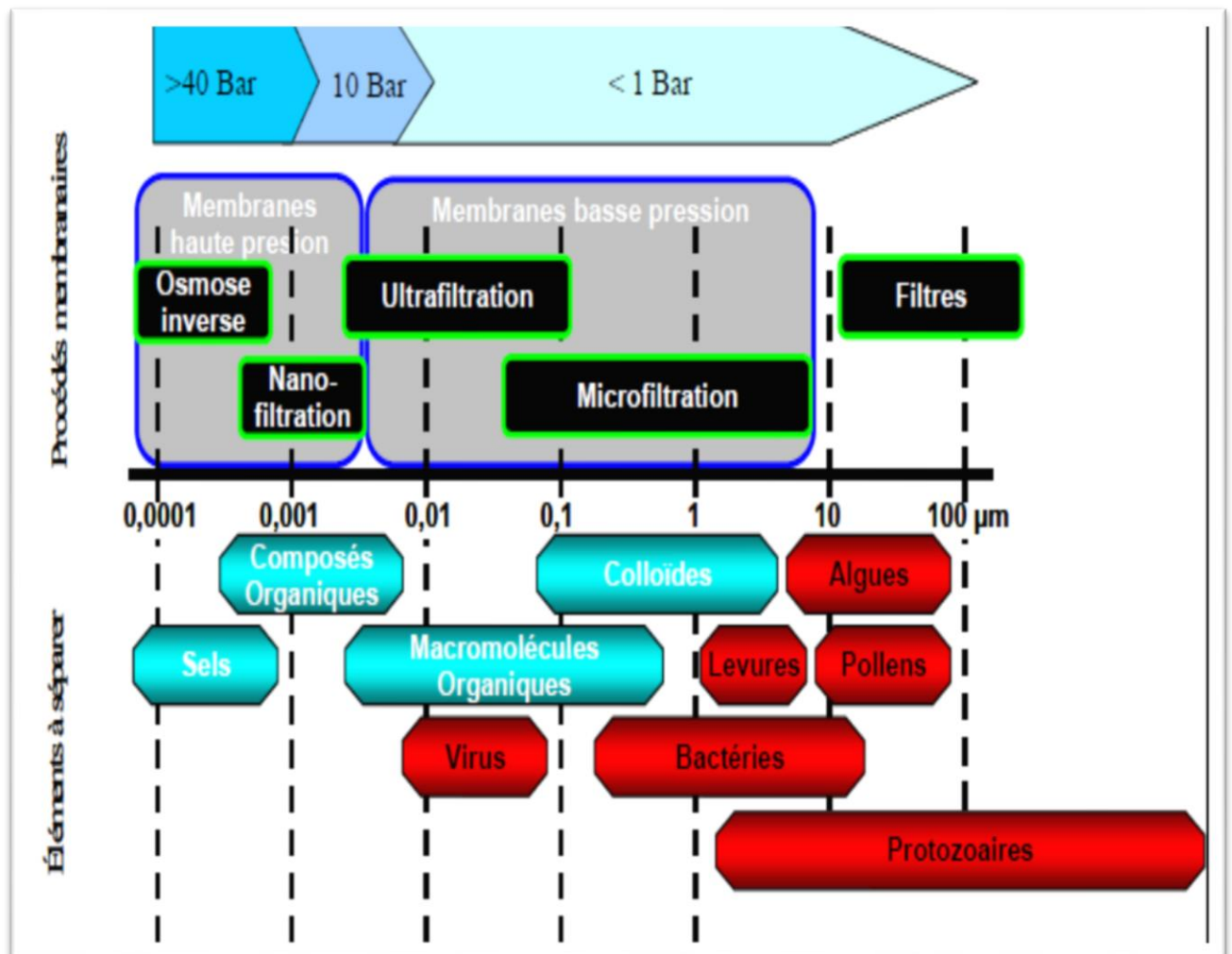


Figure II.1 Place de la nanofiltration entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration [14].

### II.2.3 Electrodialyse :

C'est une technique séparative dans laquelle des sels dissous sont transportés à travers des membranes ioniques sous l'action d'un champ électrique. Lorsqu'une solution est envoyée dans les compartiments séparant ces membranes, les cations migrent vers la cathode en traversant des membranes cationiques et les anions vers l'anode en traversant des membranes anioniques.

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 type anionique et réciproquement [29.31].

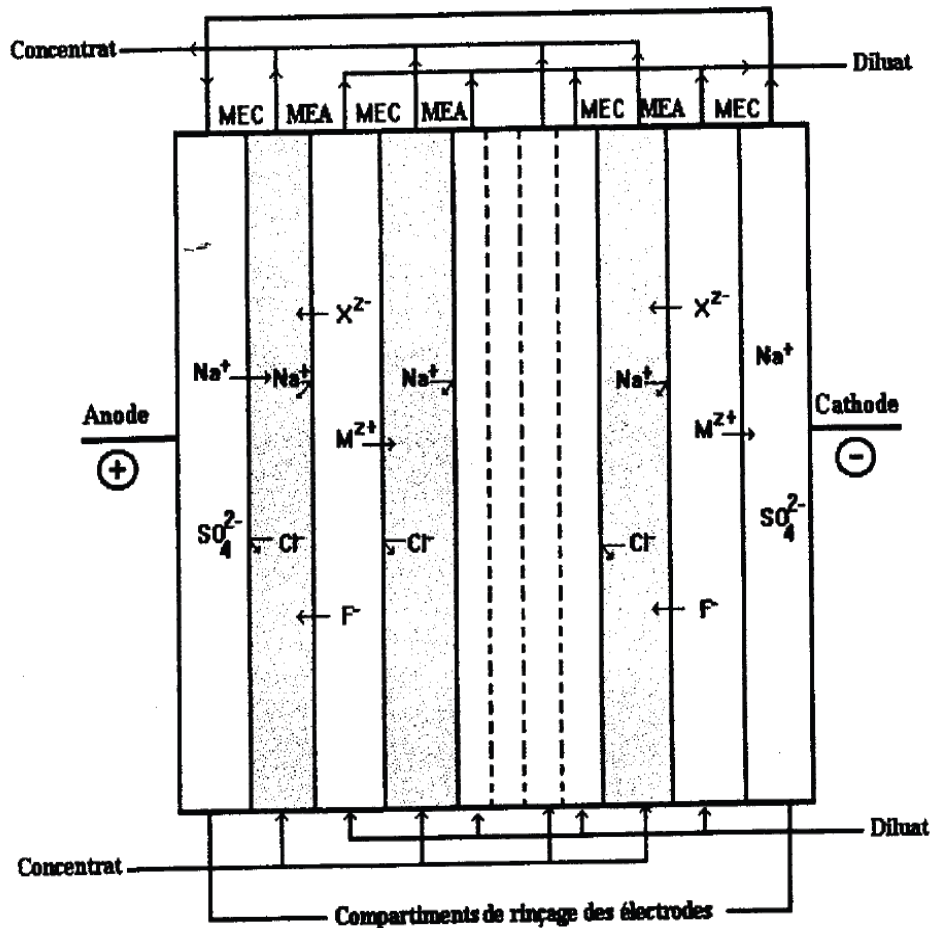


Figure II.2: Représentation schématique du procédé d'électrodialyse [6].

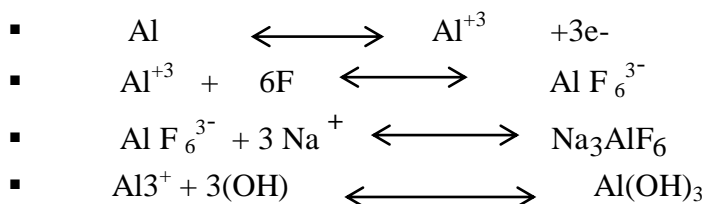
### II.3 Les méthodes électrochimiques

#### II.3.1 L'électrocoagulation :

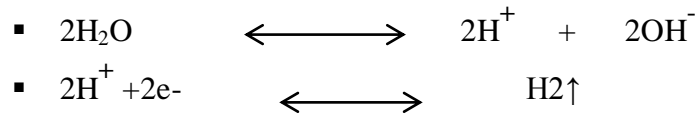
Une nouvelle méthode électrochimique utilisant des électrodes en aluminium. Le mécanisme proposé était que la dissolution de l'anode d'aluminium qui produit les ions  $Al^{+3}$ , dans une première étape la formation d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$ , et enfin à polymérisé à  $Al_n(OH)_{3n}$  [6,14].

Il s'agit d'un procédé électrochimique qui permet, au cours du traitement d'épuration des eaux fluorures, de produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène suivant les réactions

✓ à l'anode



✓ à la cathode



Les fluorures se trouvent à la fin sous forme de complexe contenant l'ion  $\text{AlF}_6^{3-}$ .

### II.3.1 Électrosorption :

C'est un phénomène surface caractérisé par une adsorption en solutions dans lesquelles, la qualité de produits absorbée dépend du potentiel électrochimique appliqué à l'adsorbant [4]. On étudier cette technologie fondée sur la combinaison de la colonne à l'aluminium activée et d'un système électrochimique qui crée un champ électrique dans la colonne

Le pH, la température, la concentration initiale de fluorure, et la dureté de l'eau ont un effet important sur l'efficacité de procédé.

Appliquée à la défluoruration des eaux souterraines, ce procédé l'électrosorption a réduit une concentration moyenne de 3mg/l à une concentration de 0.4mg/l [4].

# CHAPITRE III

## LE CHARBON D'OS

## CHAPITRE III

# LE CHARBON D'OS

### III.1.Introduction :

L'OMS a cherché à développer des méthodes efficaces et moins coûteuses utilisable au niveau des ménages ou de la communauté pour la défluoration des eaux de boisson.

Parmi ces méthodes, la défluoration eaux par le charbon d'os.

La première utilisation de filtres pour l'élimination du fluor contenu dans l'eau potable date déjà du début des années 1940 [1].

Le charbon d'os carbonisée et granulée a été testé au Kenya et en Thaïlande. Ils ont une efficacité moyenne et peuvent être utilisés pour traiter des eaux de boisson contenant jusqu'à 5 mg /l de fluor [7].

### III-2 Propriétés Générales sur le charbon d'os.

Les propriétés de charbon dépendent essentiellement de :

- L'origine de la matière première au départ organique ou minérale.
- Les conditions de Fabrication (la température de carbonisation).

Selon d'un processus de calcination on peut obtenir diverses qualités de charbons d'os, qui se distinguent sur la base de la couleur obtenue, comme indiqué par la suite

- les charbons d'os de couleur blanche sont ceux qui ont subi les températures de combustion les plus élevées, supérieures à 600°C, et en général se trouvent à la base du four. Ils ne sont pas adaptés à l'élimination des fluorures (taux d'abattement très faibles) et donc doivent être écartés.

- les charbons d'os de couleur grise sont obtenus pour des températures comprises entre 400°C et 600°C. Ils possèdent les meilleures caractéristiques pour être utilisés comme matériaux filtrants pour l'élimination des fluorures (bons taux d'abattement et qualités organoleptiques des eaux traitées inaltérées).
- les charbons d'os de couleur noire sont obtenus pour des températures de combustion plus basses, inférieures à 400°C, et en général ils se trouvent dans la partie plus haute du four. Nonobstant le fait qu'ils ont les taux d'abattement des fluorures les plus élevés, on ne peut pas les utiliser pour l'élimination des fluorures dans la mesure où ils relâchent dans l'eau traitée une couleur jaunâtre. On peut toutefois les soumettre à un second processus de calcination de manière à les ramener à la couleur grise [33].

### III.2.1. Les propriétés chimiques :

Le charbon d'os composés d'hydroxyapatites  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  D'après les analyses tirées de la documentation, les os calcinés sont composés de : [34]

57 à 80% de phosphate de calcium

6 à 10% de carbonate de calcium

7 à 10% de carbone activé

### III.3 L'adsorption :

#### III.3.1 La cinétique d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec la rétention de solutés à la surface de charbon dénommé adsorbant, ce processus comporte plusieurs étapes [35].

Etape 1	le transfert de la particule de la phase liquide externe vers.	Très rapide
Etape 2	le déplacement de l'eau liée jusqu'au contact charbon.	Rapide
Etape 3	la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.	Lente
Etape 4	l'adsorption (Fixation)	Très rapide

### III 3.2 Principe d'adsorption :

L'adsorption d'une substance par un solide est la fixation de façon plus ou moins irréversible des molécules du soluté en contact avec la surface de ce solide sans qu'il y ait réaction chimique entre eux. C'est un phénomène rapide qui aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restant en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant.

Il existe deux types d'adsorption:

- L'adsorption physique, réversible, qui ne modifie pas l'identité chimique des molécules adsorbées.
- L'adsorption chimique, irréversible, qui se caractérise par des liaisons chimiques entre l'adsorbat et des sites d'adsorption spécifique

### III.3.3 Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La capacité d'adsorption dépend de la surface spécifique du matériau, de la nature de la liaison adsorbant-adsorbé, du temps de contact, du pH et de la concentration initiale. L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

#### 1. la nature d'adsorbant :

L'adsorbant possède deux propriétés très importantes : la surface spécifique et la distribution de dimension de pores.

La surface spécifique d'un adsorbant est la surface d'adsorption par unité de poids, elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité.

Il est important de souligner que la polarité fait que les adsorbants ont une action spécifique vis-à-vis d'une substance donnée.

#### 2. la nature de l'adsorbé :

L'adsorbé en phase liquide est très lié aux propriétés de la solution. L'infinité de l'adsorbé joue un rôle important, en effet l'adsorbé possédant soit un groupement polaire ou apolaire s'absorbe sur le solide selon son affinité. Le soluté polaire manifeste une tendance à préférer la phase la plus polaire.

#### 3. La température :

En générale le phénomène d'adsorption dégage de la chaleur, par conséquent, le degré d'adsorption est d'autant plus élevé que la température est faible.

L'augmentation de la température abaisse non seulement le taux de saturation et de l'efficacité, mais peut également libérer l'adsorbé (désorption).

# **LA PARTIE EXPERIMENTALE**

## CHAPITRE IV

### MATERIEL ET METHODES

Dans ce chapitre seront présentés les différents matériels et méthodes analytiques utilisés pour déterminer les caractéristiques de charbon d'os et l'étude l'efficacité de ce charbon pour adsorption le fluor.

#### IV .1 Les étapes de préparation du charbon à base des résidus d'os de la vache:

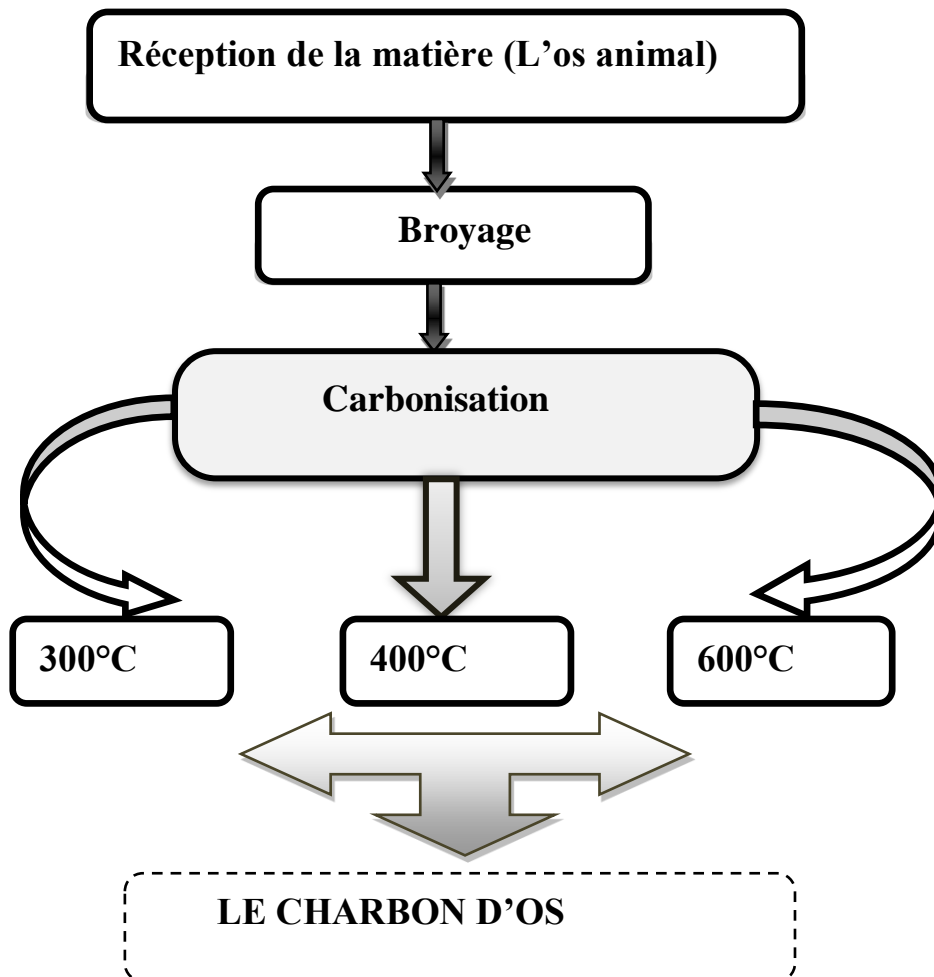


Schéma N°IV.1 : les étapes de préparation charbon d'os.

**✚ Matériel et Méthode.**

- ✓ La matière primaire L'os animal
- ✓ un broyeur
- ✓ des tamis
- ✓ une balance
- ✓ four de marque
- ✓ des creusets



**Figure IV.2: Schéma montrant le mode d'obtention du broyat**

**❖ Mode opératoire**

1. **Broyage** : Le broyage est effectué à l'aide d'un broyeur.
2. **Carbonisation** : Cette étape s'effectue près le broyage, à des différentes températures 300°C, 400°C et 600°C et pendant près d'une à trois heures dans un four

### 3. Tamisage :

La poudre d'os sera tamisée à l'aide d'un tamis pour retenir les particules de taille comprise entre 0.2 et 0.5 mm



**Broyage et tamisage**



**Figure 3** : le charbon d'os avant

**Figure4** : Le charbon d'os.

## IV.2. Les caractéristiques du charbon d'os

### a) La densité apparente :

#### Définition :

La densité d'une substance se note **d** et correspond au rapport de la masse volumique de cette substance par la masse volumique de l'eau pure.

$$d = \frac{\text{Masse volumique d'un solide}}{\text{la masse volumique d'eau}}$$

#### ❖ Détermination la densité charbon d'os.

#### ❖ Mode opératoire :

On a pesé la masse équivalente à un volume de 10 ml de charbon dans à une Eprouvette de 25 ml puis on a calculé la densité en termes de masse volumique Par la formule suivante:

m : la masse de charbon.

v : volume de 10ml de charbon

b) **La densité réelle :**

On remplit le vide qui est entre les pores de charbon avec un volume déterminé de éthanol et on a calculé la densité réelle par la formule suivante :

$$\text{la densité réelle} = \frac{\text{la masse volumique de charbon}}{\text{la masse volumique de l'éthanol}}$$

c) **La porosité :**

**Définition :** Elle représente la fraction de volume vide d'un adsorbant, elle est liée à la densité réelle et la densité apparente par la relation :

$$p = 1 - \frac{d_a}{d}$$

Où  $d_a$  : La densité apparente.

$d$  : La densité réelle.

d) **La teneur d'humidité****Définition :**

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve.

❖ **Matériel :**

- Creuset en céramique.
- Une étuve de marque BINDER.
- Balance analytique
- 1 g de charbon d'os.

❖ **Mode opératoire :**

On met 1 g de charbon d'os dans un creuset en céramique, ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le

repose. Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = [(M_3 - M_2) / M_1] \times 100.$$

Où :

**M1:** la masse initiale du charbon d'os utilisée en (g).

**M2:** La masse du creuset rempli après séchage en (g).

**M3:** La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

e) **Le taux de cendre :**

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon d'os.

❖ **Matériel :**

- 5g de charbon d'os
- Une étuve de marque BINDER
- Un creuset en céramique
- Four de marque: Naberthen More than Heat 300-3000°C.

❖ **Mode opératoire :**

Un échantillon de 5g de charbon d'os est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures Puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendres (% C) est calculé comme suit :

$$\% C = [(M_3 - M_2) / M_1] \times 100.$$

Où :

**M1:** la masse initiale du charbon d'os utilisée en (g).

**M2:** La masse du creuset avant carbonisation en (g).

**M3:** La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

**f) La matière sèche :**

La matière sèche est le résidu sec obtenu par l'application de la méthode décrite ci-après. Elle est exprimée en pourcentage en masse.

$$M_s = (1 - H \%)$$

**❖ Matériel :**

- une étuve (de marque BINDER).
- une bécher de 50 ml.

**❖ Mode opératoire :**

La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en matière sèche (MS) est la suivante: un volume connu d'eau de l'échantillon est mis dans une étuve pendant 24 heures à 105°C jusqu'à évaporation complète.

**g) Le pH****Définition :**

Le potentiel hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique des ions hydrogène ( $H^+$ ) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

**❖ Matériel :**

- Bécher de 500 ml
- Barreau magnétique.
- Agitateur Magnétique : HANNA INSTRUMENTS : modèle HI 190 M. PH

mètre : HANNA INSTRUMENTS.

- Balance
- 1g du charbon d'os
- l'eau Distillée

**❖ Mode opératoire :**

1g du charbon d'os est placé dans un bécher de 500 ml, un volume d'eau Distillé. On agiter le mélange pendant 24 min et on mesure le pH de la solution surnageant.

**h) L'indice d'iode :****Définition :**

L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de Charbon dont la normalité en iode est 0,02 N. Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille supérieure ou égale à celle de la molécule d'iode, en particulier les mini-micropores accessibles aux petites particules responsables des goûts et odeurs.

**❖ Matériel :**

- 10 ml d'une solution d'iode 0.02N
- thiosulfate de sodium 0.02N
- l'amidon
- 0.05g du charbon actif
- Barreau magnétique.
- un erlenmeyer
- Agitateur Magnétique : HANNA INSTRUMENTS : modèle HI 190 M.
- Les papiers filtrant.

**❖ Mode opératoire :**

On met 10 ml d'une solution d'iode 0.02N dans un erlenmeyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.02N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0.05g du charbon d'os à un erlenmeyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.02N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat Par la solution de thiosulfate de sodium 0.02N en présence de deux gouttes d'une solution D'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$I_d = [(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)] / M$$

Où :

(V<sub>b</sub>-V<sub>s</sub>) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.02N).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

i) **L'indice de bleu méthylène :**

❖ **Définition :**

L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de Méthylène décoloré par 0,1 g de charbon. C'est un indicateur de pouvoir adsorbant vis à vis de pigment (décoloration). Il s'agit ici de caractériser les micropores moyens.

En pratique, On l'exprime en mg/100 g de charbon.

❖ **Matériel :**

- Balance
- un erlenmeyer.
- la burette 5 ml.
- la spectrométrie UV-Visible.
- 0,1 g de charbon
- 25 ml de la solution de bleu De méthylène concentration 1,2g /l.

❖ **Mode opératoire :**

Mettre en contact exactement 0,1 g de charbon échantillonné avec 25 ml de la solution de bleu De méthylène concentration 1,2g /l dans un erlenmeyer, fermer le flacon et agiter le mélange jusqu'à la décoloration. Ajouter à la burette 5 ml de la solution de bleu de méthylène et agiter jusqu'à décoloration. Reprendre l'étape précédente jusqu'à ce qu'on n'observe pas de décoloration après 5 minutes d'agitation.

En adsorption on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la Plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou La densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Pour calculer la concentration du bleu de méthylène restante après l'adsorption, on utilise les Courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = f(C)) à partir de solution de concentrations connues du composé à doser, Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_t) \cdot V/M$$

Où :  $Q_{ads}$  : la quantité adsorbée à l'instant  $t$  en (mg/g).

$V$  : le volume de la solution en ml

$C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant du colorant en (mg/l).

$M$  : la masse de l'adsorbant en (g).

### IV.3. Optimisation des conditions opératoires d'adsorption de fluor sur charbon d'os :

✓ Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Pour améliorer le pouvoir adsorbant du charbon d'os, nous avons opté à l'optimisation des conditions opératoires Suivantes : temps d'agitation, masse du charbon d'os, du pH, la température de carbonisation des os.

✓ Dans un bécher contenant 200 ml de solution fluorure de sodium (NaF) de concentration (4g-10g), on ajoute une masse bien déterminé d'adsorbant (charbon d'os) à la solution Maintenue sous une agitation.

✓ À la fin de chaque expérience, la solution est Filtrée en utilisant du papier filtre. La teneur en fluorures résiduelle est déterminée à l'aide d'une électrode spécifique.

#### 1. Principe du dosage potentiomètre :

Toute électrode spécifique est constituée par une membrane sensible à la surface de laquelle s'effectue un échange ionique concernant sélectivement l'ion à mesurer.

L'électrode spécifique l'ion fluorure est à membrane cristalline constituée d'un cristal de tri fluorure de lanthane.

Quand celle-ci vient en contact avec une solution aqueuse contenant des ions fluorure, il se crée une différence de potentiel qui est proportionnelle au logarithme de l'activité de l'ion fluorure, conformément à l'équation de Nernst :

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{nF} \log ([F^-])$$

$E$  = Potentiel mesuré à l'électrode.

$E_0$  = Potentiel standard de l'électrode, qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée

❖ **Caractéristiques de l'électrode spécifique :**

Les électrodes à membranes sélectives indicatrices de l'ion fluorure fonctionnent entre 0,2mg/l et 2000mg/l et donnent une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme de la valeur numérique de l'activité de l'ion fluorure. Le temps de réponse est de 1 à 2 min pour la concentration relativement élevée mais peut atteindre 10 à 15 min quand l'électrode commence à vieillir. De plus son vieillissement provoque une modification de la valeur du potentiel ce qui nécessite de faire de réétalonnage réguliers de l'électrode.

❖ **Conditions opératoires pour les mesures :**

• **Température :**

La température et la force ionique peuvent influencer sur les différences de potentiel. En conséquence ces paramètres doivent rester les mêmes pendant tout l'étalonnage et toute la mesure, et doivent rester constants tout au long du mode opératoire.

• **pH :**

L'activité des ions fluorures dépend aussi du pH. Des pH entre 5 et 7 se sont révélés intéressants pour la mesure. En effet, pour un  $\text{pH} > 7$ , il y a interférence entre  $F^-$  et  $OH^-$ , pour un  $\text{pH} < 5$ , les ions  $H^+$  complexent les ions  $F^-$  sous forme de HF ou  $HF_2^-$  ce qui entraîne une diminution de la concentration des ions  $F^-$  dans la solution.

• **Ions métalliques :**

En raison de sa réactivité, le fluor peut être complexé par plusieurs éléments ( $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Li^{3+}$ , ...) . Ces derniers sont susceptibles de

fausser les résultats de dosage . Pour lever le gêne de ces ions ,on les complexe à l'aide de mélange tampon TISAB.

#### ❖ Courbe d'étalonnage

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage , préparer une série de dilutions .

Introduire dans un bécher 25ml de chaque solution diluée et ajoute 25ml de solution TISAB. a partir de loi de Nernst, on mesurant le potentiels d'activité des différentes solutions diluées au plus concentrées, le trace de la courbe  $E=f(\log[F^-])$  nous donne une droite permettant la détermination de la concentration des échantillons à analyser .

#### ❖ Analyse de échantillons :

Dans un Bécher de 100ml , on met à l'aide d'une pipette l'échantillon prélevé pour l'analyse, puis on ajoute de la solution TISAB. Immerger les électrodes et faire la mesure puis se reporter à la courbe d'étalonnage .

### IV.4. Les Essai d'adsorption

#### ❖ Matériel

- 3 Béchers de 200ml
- Fiole jugée de 1l
- Agitateurs mantiques
- Barreaux magnétique
- Papiers filtre
- Entonnoirs
- pH de marque HANNA
- Pipettes de 5 ml
- Balance électrique
- L'acide sulfurique de 1N
- L'hydroxyde de sodium
- L'eau distillée
- Le fluorure de sodium

## ❖ Mode opératoire

### 1. La température de la carbonisation :

Pour étudier l'effet de température de carbonisation de charbon d'os sur la cinétique d'adsorption de fluorure. On a trouvé trois solutions de 200ml de la solution de fluorure de concentration 10mg/l et ajouté 1g de charbon de chaque solution C300°, C400° et C600°.

### 2. Le temps d'agitation :

Trouver un série de trois Bécher 200 ml de la solution de(NaF) de 10mg/L, pour chaque solution en ajout une quantité de 1g de charbon d'os C300, C400, C600. Laisser les trois solutions sous l'agitation pendant 3heurs et pour chaque instante de 0. 2. 5. 10. 15. 30. 60. 120. 180mn mesure le potentiel de fluor.

Les essais faits de température de milieu de 26°C

### 3. pH de milieu :

Pour étudier l'influence de pH .nous avons fixé le pH de chaque série pour le pH égale de 4 on ajout un goutte de la solution de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1N, et pour la deuxième série on ajoute un volume de l'hydroxyde de sodium de 1N.

Et comparer les deux cas entre le pH de la solution fluoré pH 5.5. Laisser les trois série sous l'agitation pendant 3heurs et noté le potentiel de fluorure de chaque instante.



**Figure 8 :** Le pH mètre de marque HANNA

#### 4. La masse de charbon :

Pour déterminer la dose optimale d'adsorption, on a introduit différentes masses : 1g - 0,5g - 0,3g - 0,1g de ce charbon dans 200 ml d'une solution de Fluorure de sodium contenant les ions de  $[F^-]$ . L'agitation est assurée durant 180 minutes.

#### 5. Force ionique

L'augmentation de la force ionique a été mise au point en faisant varier la concentration initiale du fluor dans la solution à traiter et ce dans le but de tester l'efficacité du charbon d'os. On a introduit différentes concentrations initiales de fluorure de sodium : 10- 4mg/l .

## CHAPITRE V.

# RESULTATS ET INTERPRETATIONS

### V.1.INTRODUCTION :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du fluor sur le charbon d'os et ce dans différentes conditions de préparation et des conditions opératoires. Les paramètres étudiés

Sont :

- L'influence du temps d'agitation de la solution et l'adsorbant.
- L'influence de la quantité d'adsorbant.
- L'influence de la concentration initiale en fluor.
- L'influence du pH du milieu.
- L'influence de température de carbonisation.

### V.2. les résultats caractérisation de charbon d'os :

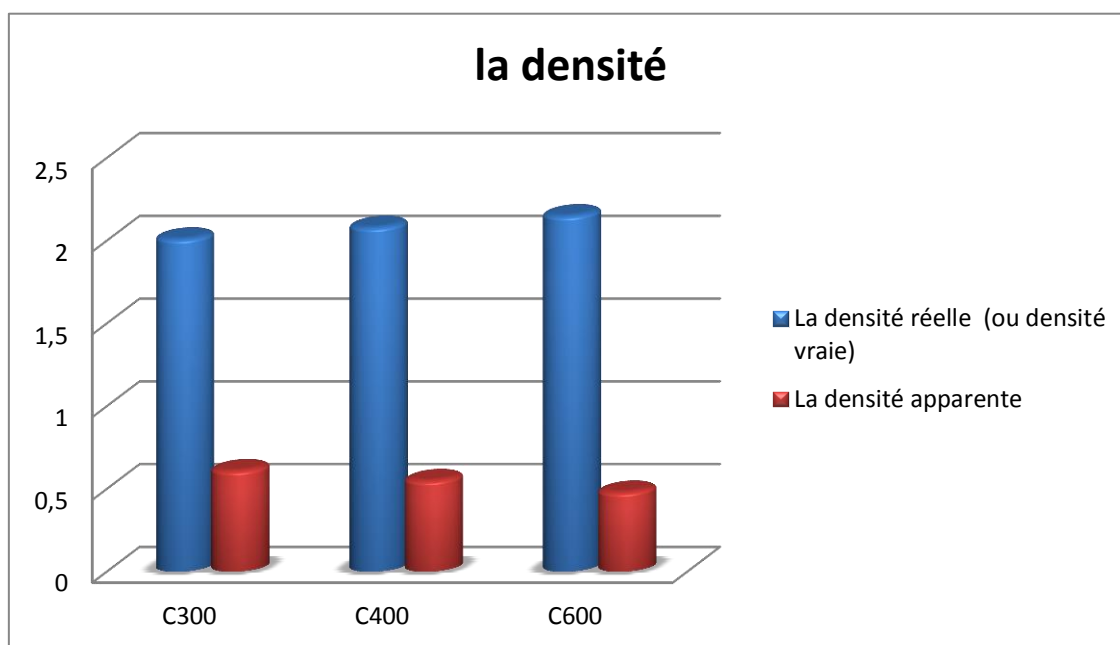
Dans le tableau suivant V.1 nous présentons quelques caractéristiques physico-chimiques.

**Tableau V.1 Les caractéristiques physico-chimiques de charbon d'os**

Les paramètres	Echantillon/Valeur		
	C300	C400	C600
La densité réelle (ou densité vraie)	2,01	2.08	2.15
La densité apparente	0 ,61	0 ,55	0,48
La porosité	0,40	0,55	0 ,50
La teneur d'humidité %	3.0	2.0	2.0
Le taux de cendres %	4.52	4,82	4,90
La matière sèche%	97.0	98.0	98.0
L'indice d'iode mg /g	368,87	428.21	558.02
L'indice de bleu de méthylène mg/g	220.2	268.2	292.3
pH	6.91	6.27	7.00

a) **Densité réelle et Densité Apparente :**

Les densités réelles relevées pour les trois charbons d'os à savoir le C300, le C400 et le C600 varient de 2.01 à 2.09. Les valeurs relevées pour les densités apparentes de 0.61 à 0.4 pré-indiquent une bonne porosité des matériaux obtenus, elles ne sont pas considérées très basses mais elles coïncident avec les limites supérieures des valeurs de la densité apparente relevées par la littérature qui sont de 0.6. ce-ci peut être expliqué par les températures faibles ou modérées de températures de traitement des matériaux obtenus (entre 300 et 600 °C)



**Figure V.1 Les densités réelles et apparentes des trois charbons**

b) **Taux de cendres**

Un des paramètres influençant les propriétés d'adsorption et de catalyse d'un charbon est son taux de cendres. Pour que le charbon soit un bon adsorbant, son taux de cendres ne doit pas être trop élevé ce qui est le cas de nos charbons d'os préparés, des taux de cendres inférieures à 10 % sont relevées, ces valeurs retrouvées corroborent celles indiquées par la littérature.

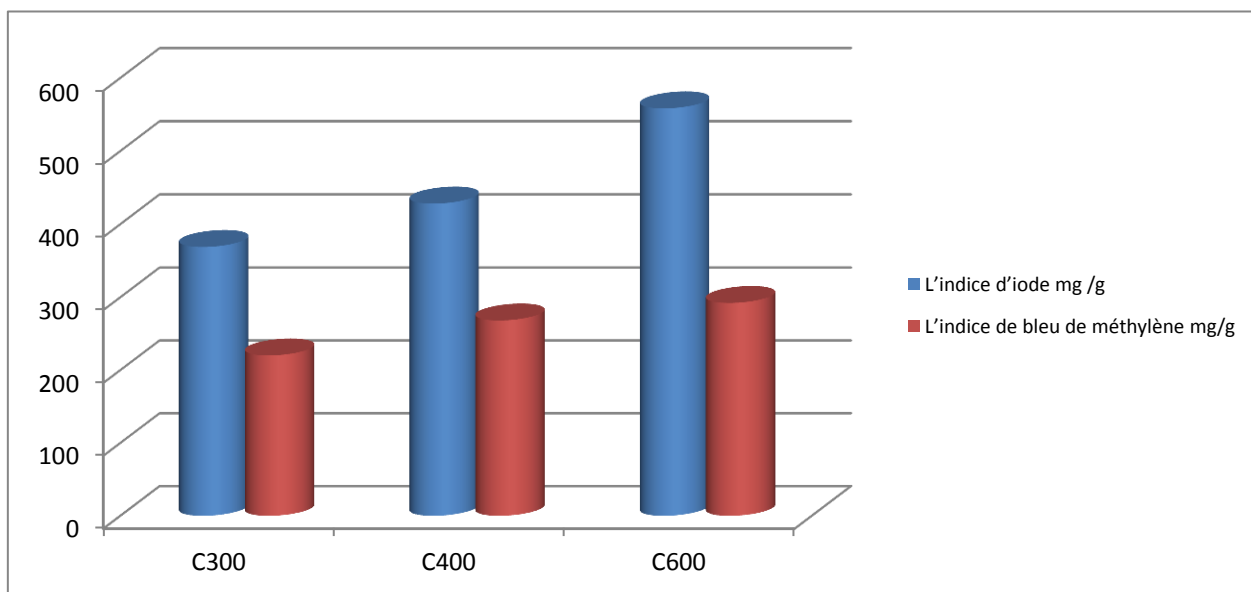
c) **Teneur en humidité et matières sèches :**

Les charbons préparés présentent également une faible teneur en humidité, ce constat met en évidence une faible absorption de l'eau par les charbons actifs lors de leur conservation, nos résultats concordent avec celles relevées par la littérature.

d) **Indice d'iode et indice de bleu de méthylène BM :**

Les résultats de l'indice d'iode obtenus sont regroupés dans les Tableau V.1 et Nous constatons parmi les trois charbons d'os étudiés, les résultats obtenus pour le charbon C300 pyrolysé à une température de 300 °C apparaissent les moins performants. En changeant les paramètres de pyrolyse (température 600 °C), nous observons une modification de propriétés de nos charbons: nous constatons que l'augmentation de la température de pyrolyse a entraîné une élévation de la capacité d'adsorption. Ceci est dû par le fait que, les charbons d'os, matériaux assez denses, donc il leur faut apporter une grande quantité de chaleur pour déboucher ces pores.

Aussi en combinant les résultats avec l'indice de BM, on peut confirmer l'hypothèse mise par la littérature que la formation de cendre entraîne une réduction de la microporosité des Charbons d'os et une augmentation de la macroporosité.



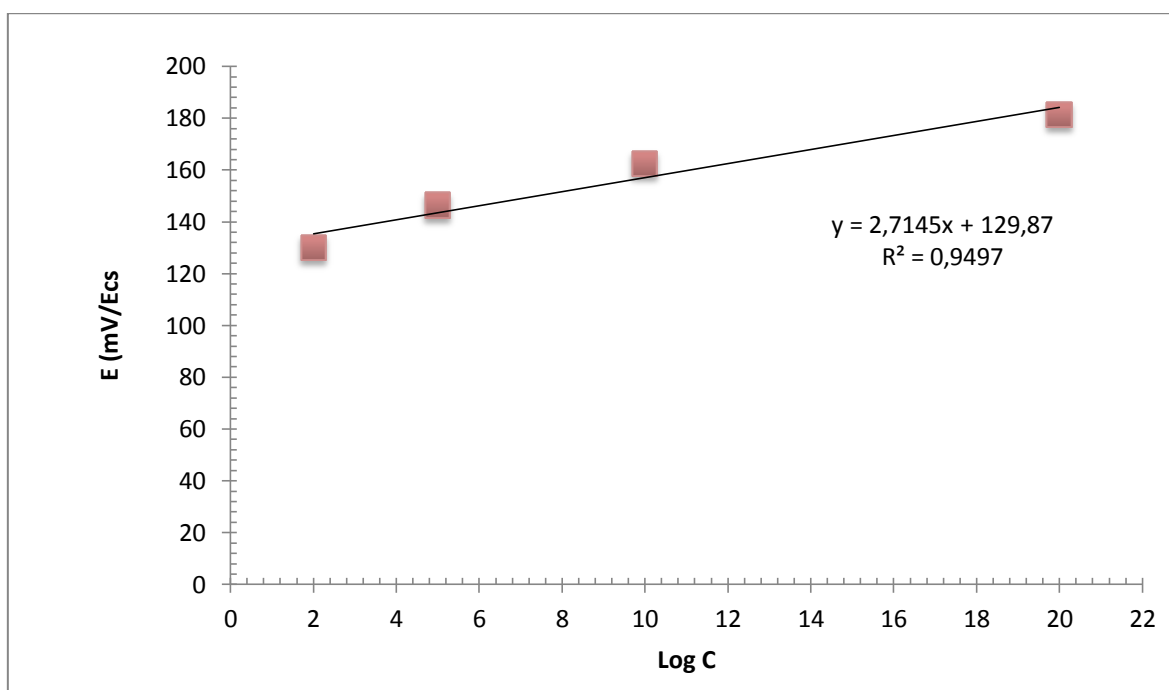
**Figure V.2** Indice d'iode et Indice de BM Pour les trois charbons d'os obtenus

Le temps imparti à notre travail et le manque de moyens d'analyses adéquats n'ont pas permis la détermination d'autres propriétés physiques principalement la surface spécifique

des supports étudiés, qui permet, dans la majorité des cas, de prévoir l'efficacité d'élimination des composés organiques par d'adsorption ou les ions fluorures dans notre cas.

## V. 2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage sont déterminées et élaborées pour chaque campagne d'essai d'analyse, elles ont été réalisées au CDER sis à Alger, et ce à une température conditionnée de 25°C. Toutefois nous avons remarqué la coïncidence des courbes obtenues du fait de la stabilité des conditions. Le protocole d'obtention est déjà donné dans la partie « Matériel et Méthodes », ici sur la figure V.3 nous donnerons qu'un exemple d'une courbe obtenue.



**Figure V.3 :** Exemple de courbe d'étalonnage obtenue  $E = \text{Log } C$  pour le dosage d'ions Fluorures.

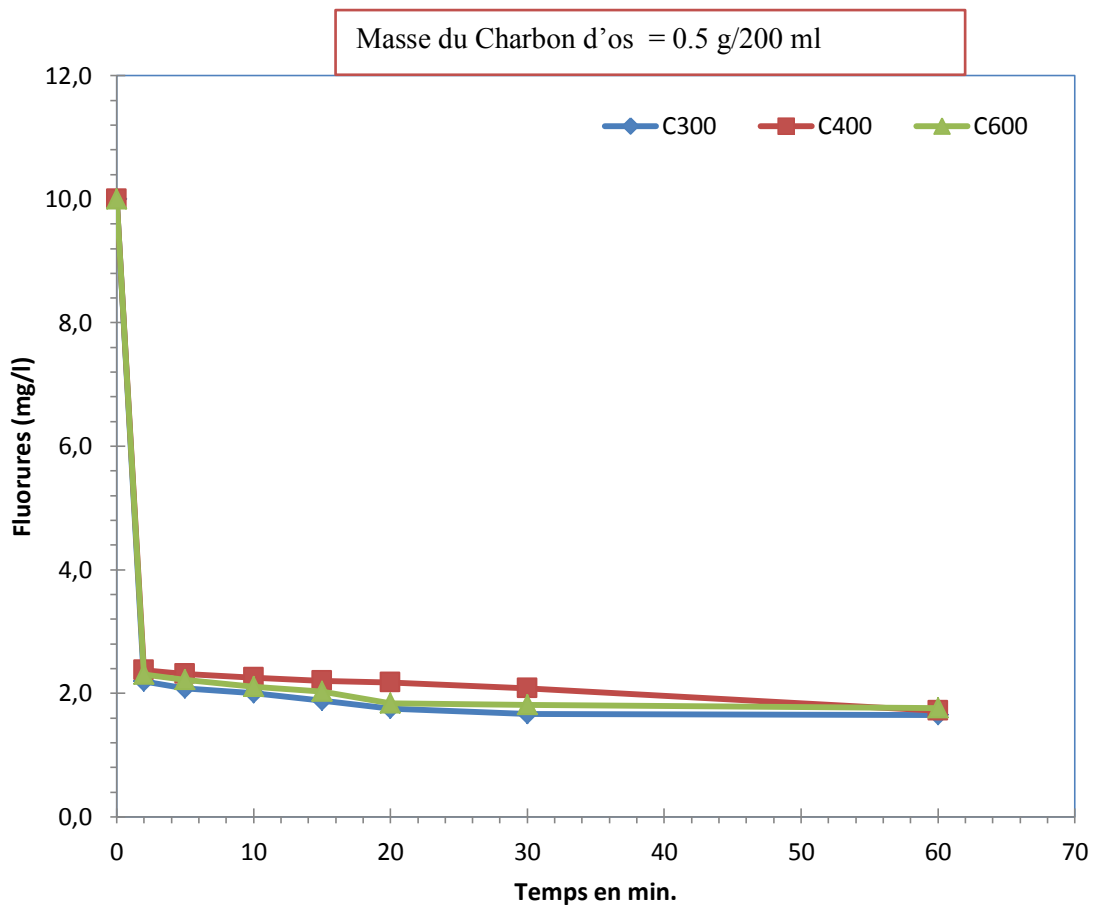
Nous pouvons constater sur figure précédente que la courbe, qui donne l'évolution du potentiel en fonction de  $\text{Log } [F^-]$ , est une droite inclinée de pente

$Y = a X + b$  :  $Y = 2.7145 X + 1.29.87$  avec un  $R^2$  de 0.94, ceci nous permet de valider cette courbe d'étalonnage

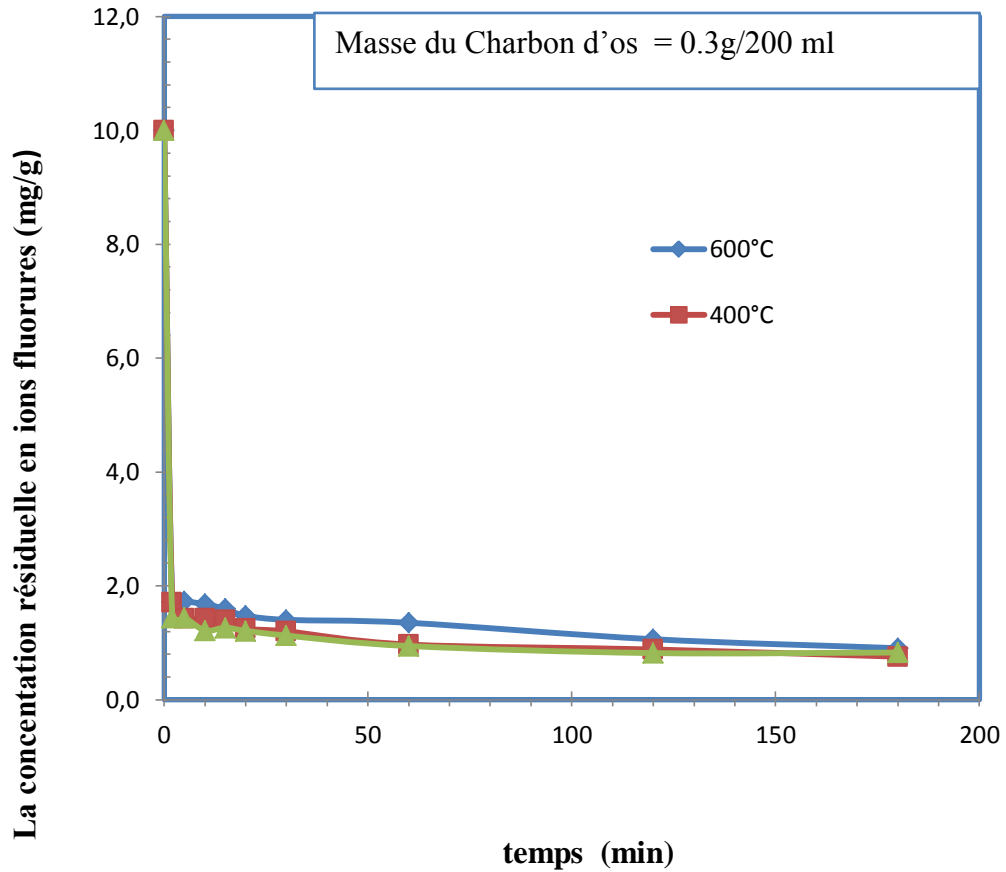
V.4 Les résultats des essais d'adsorption :

- L'effet de température de carbonisation

La température de carbonisation est un paramètre très important dans les conditions de fabrication de charbon .Le but de cet essai pour donner la température le plus efficace pour la défluoruration.



**Figure V.4** Essai d'adsorption des ions fluorures sur les trois charbons d'os (0,5g/200ml, 10 mg/l de solution fluorée et pH 5,5. , le milieu de T 25°C)



**Figure V.5:** La concentration initiale des ions de fluorure en fonction de temps d'agitation (1g/200ml , concentration en fluorures 10 mg/l et pH 5,5 à T°26°C)

Sur les figures V.4 et V.5 nous avons suivi les évolutions de la concentration résiduelle en ions fluorures en fonction du temps de contact

Nous pouvons en prime constater sur les courbes :

1. une phase initiale, au cours de laquelle la diminution de la concentration des ions Fluorure est très rapide : moins de 2 min. Ceci montre que la réaction de sorption est très rapide, d'interactions physico-chimiques spécifiques (ou d'affinité) avec la Surface de l'adsorbant,
2. Dans la deuxième phase, la rétention des ions fluorures est rapide pendant le 10min ceci explique le déplacement des ions fluorures à la surface vers les pores internes de grain d'os.
3. Dans la dernière phase, c'est à dire, au-delà de 60 min, La concentration des ions fluorure reste constante, indiquant le niveau d'équilibre et la saturation de sites de sorption.

Les concentrations résiduelles obtenues sont plus qu'intéressantes dans les deux cas, nous avons commencé à travailler avec une teneur en charbon d'os de 0.5 g/200 ml. Les rendements de rétention sont assez bons toutefois la teneur en ions fluorures demeure légèrement supérieure à celle recommandée par l'OMS. Par contre pour des teneurs en 1 g/200 ml, les normes OMS sont obtenues dès les premières minutes ce qui indique que nos charbons préparés constituent et peuvent candidater pour être des adsorbants efficaces pour la défluoruration.

- L'influence de la concentration initiale de fluorure

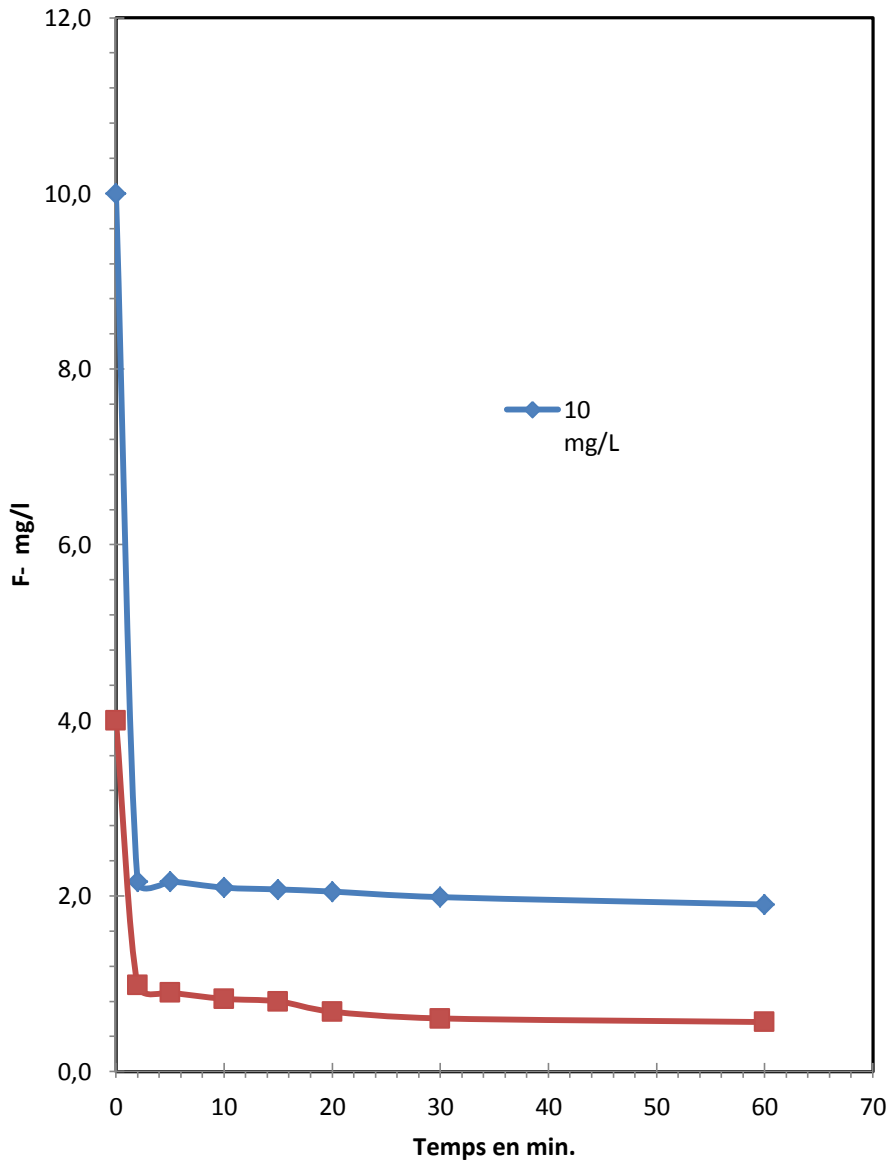
Nous avons préparé des solutions fluorées de concentration variable (4 et 10 mg/l). Nous nous sommes intéressés en plus de la valeur de 10 mg/L à une teneur initiale de 4 mg/l pour la simple raison que c'est cette teneur qui a été relevée dans certaines régions algériennes (Sahara septentrional) [14]. Des valeurs supérieures n'ont pas été relevées.

Nous avons gardé les mêmes conditions opératoires que les essais précédents sauf pour la teneur en charbon d'os, nous avons opté pour une teneur de 1 g/200 ml, du fait que c'est cette valeur qui respecte les normes OMS.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans la **Figure V.6**

Le charbon d'os peut traiter une eau fluorée de concentration comprise entre 4 et 10 mg/l, mais leur efficacité dans une concentration de 4 mg/l.

Les résultats obtenus pour une charge initiale de 4 mg/l en fluorures sont plus que probants, dès les premières minutes, la norme OMS de 1.5 mg/l est respectée. La concentration résiduelle en ions fluorures est même inférieure à 1 mg/l ce qui rend notre système proposé efficace et ce même dans des conditions météorologiques assez contraignantes.



**Figure V.6:** La concentration résiduelle en ions de fluorure en fonction de concentration initial 1g/ 200ml de solution fluorée de déférente concentration de 4 et 10 mg/ l , le milieu de T 25°C et pH 5,5.

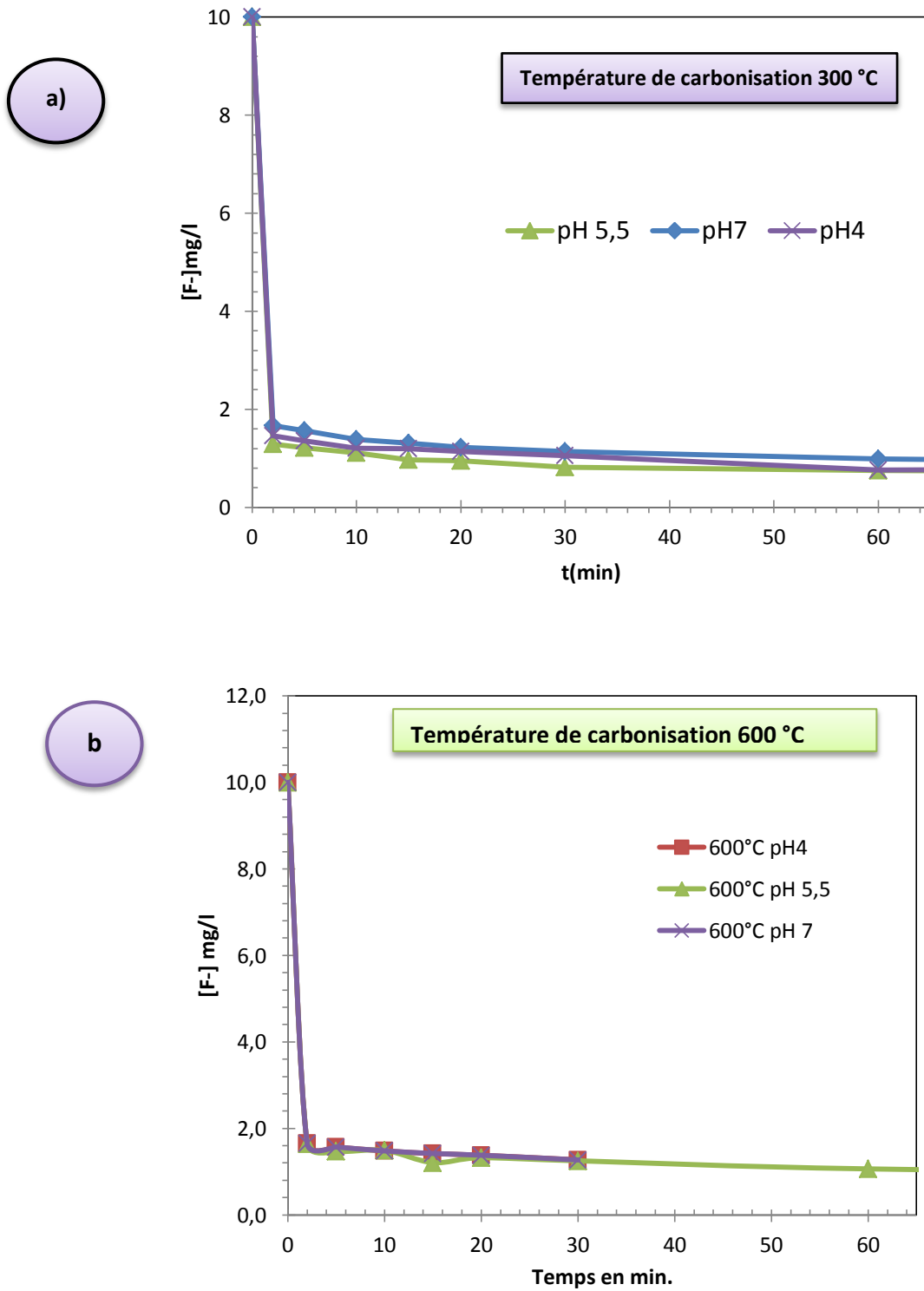
- **Effet du pH sur la fixation des ions fluorures:**

Nous avons étudié l'influence de pH sur la cinétique d'adsorption des fluorures en fonction de temps d'agitation, pour une concentration de fluorure de 10 mg/l

Nous avons fait travailler à des valeurs de pH bien déterminées à savoir (4, 5.5 à 7) en Ces solutions sont obtenues en ajustant le en introduisant des volumes bien déterminés de la solution de NaOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les autres paramètres sont maintenus constants : La température de 25°C. L'agitation continue pendant 180min.

De même nous avons travaillé avec deux charbons d'os à savoir le C300 et le C600 correspondant à des températures d'obtention de 300 et 600 °C respectivement.

Nous pouvons constater que quel que soit le pH de la solution et ce pour les deux carbonats, nous obtenons des résultats plus que probants en effet, l'efficacité de notre sytème propose est tres peu affecté par la valeur du pH. Ce qui nous permet de concluer que le pH dans nos conditions opératoires n'est pas un facteur influent, de ce fait nous pouvons recommander que le cas réel soit de travaillet aux pH brut des solutions , on pourra acidifier légèrement les solutions.



**Figure V .7:** La défluoruration sur le charbon d’os en fonction de pH (C300et C 600)1g /200 ml, concentration en fluorures 10mg/l.de pH varié entre (4 et 7).

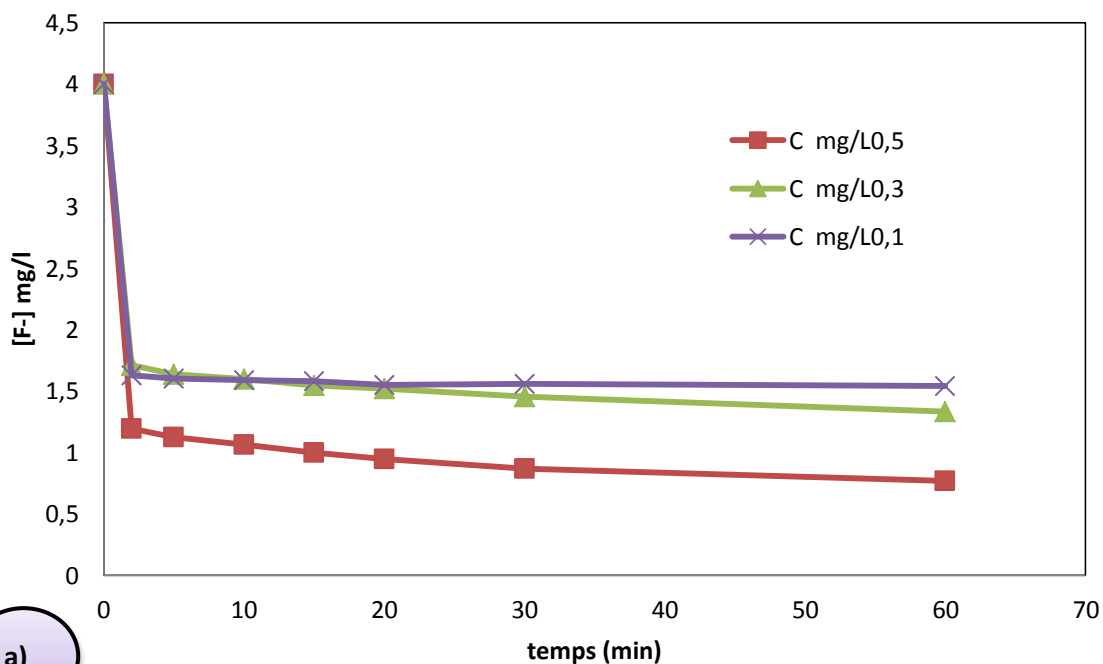
- **L'influence de la quantité d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption :**

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de charge en charbon d'os et de voir comment notre système serait impacté, pour ce faire nous avons déterminé la cinétique pour une teneur initiale constante en fluorures (4 g/l) et pour des doses variables d'adsorbant (0.1, 0.3, et 0.5g) dans un 200ml de la solution fluorées ce qui va correspondre à des charges de 0.5 , 1.5 et 2.5 g/L en charbon d'os. Aussi les essais ont été effectués sur les carbonats C300 et C400 obtenus respectivement à des températures de pyrolyse de 300 et 400 ° C respectivement

**Les figures V.8.a V.8b** montre l'évolution du taux de rétention des ions fluorure en fonction de quantité adsorbant. Lorsque la quantité d'adsorbant varie de 0.5et 0.3g, le taux de rétention en ions fluorure augmente de Ceci est dû à l'augmentation de la surface de contact

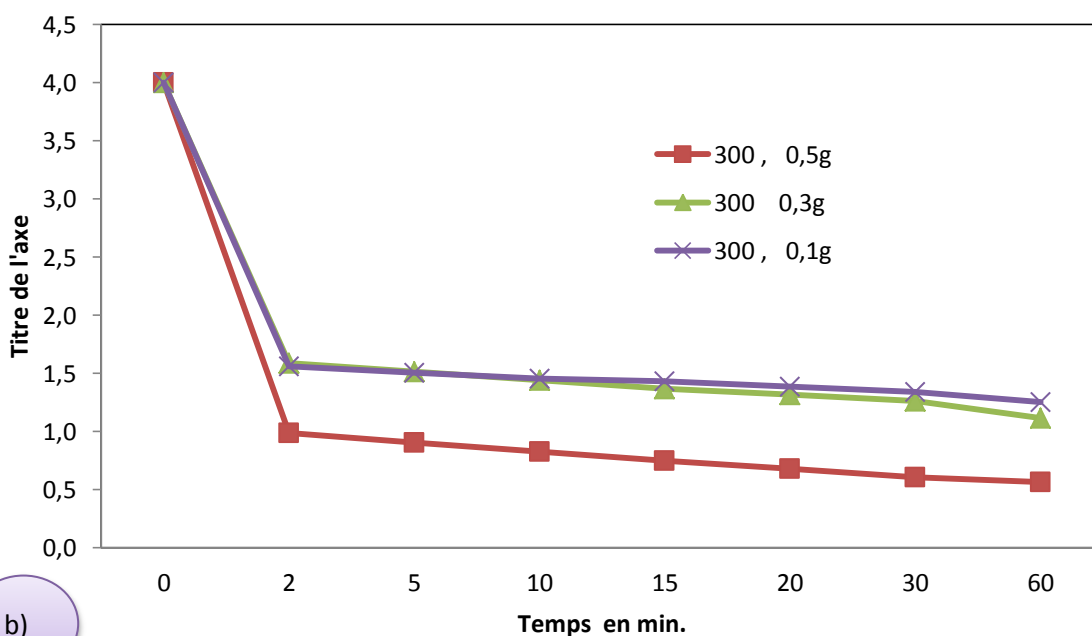
Les résultats obtenus pour une charge de 0.5 g/200 ml en charbon d'os et pour les deux cas représentent les meilleurs résultats obtenus même si les deux autres charges, les résultats obtenus ne peuvent être considérés négligeables

### Charbon d'os C400



a)

### Charbons d'os C300



b)

**La Figure V.8 :** La rétention de fluorures en fonction de temps d'agitation de différentes quantités d'adsorbant (C300 , C 400 ) 0.3g/200 ml et 0.5g/200 ml et 0.1g/200ml, ([F-]<sub>0</sub> de 4 mg/l et de pH 5.5 .

### V.5 Conclusion partielle

Vu les résultats obtenus par les différents cas d'études, nous pouvons affirmer qu'une température de carbonisation de 300 ° C suffit largement pour obtenir des résultats probants et ce quel que soit le pH de la solution. De même nous préconiserons une teneur en charbon d'os de 0.5 g/200 ml comme charge de travail.

## **CONCLUSION GENERAL**

## CONCLUSION GENERALE :

---

Dans notre projet de fin d'étude, nous avons élaboré une partie bibliographique qui étudie les origines, et leurs effets sur la santé humaine ainsi nous avons pris en compte, la nécessité de contrôler la teneur de fluor dans les eaux potables. Notre travail est divisé en deux parties :

- La première partie concerne la préparation du charbon d'os à partir de l'os animal à différentes températures de carbonisation et de déterminer leurs caractéristiques. Notons qu'en contact avec l'eau, les charbons d'os peuvent diminuer le taux de certains polluants responsables du goût, de l'odeur et d'autres composés l'adsorption d'iode et de bleu méthylène.
- La deuxième partie du travail concerne l'application des charbons préparés dans l'adsorption de fluor.

Le travail consiste à déterminer les différents paramètres physico-chimiques et étudier l'efficacité d'adsorption de fluor sur le charbon d'os.

Les résultats obtenus de concentration de fluorure résiduel en laboratoire, nous ont permis de tirer les conditions optimales dans les différents cas d'études, nous pouvons affirmer qu'une température de carbonisation de 300 °C suffit largement pour obtenir des résultats probants et quel que soit le pH de la solution. De même nous recommandons une teneur en charbon d'os de 0.5 g/200 ml comme charge de travail.

# LA BIBLIOGRAPHIE

---

1. **Annette Johnson**, «Water Resource Quality» WRQ. pollution à l'origine géogénie Eawag News 65f/Décembre 2008
2. **Pierre M.** : Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eau de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.
3. **BLARD Sébastien** : Synthèse Technique Les Techniques De Traitement Des Eaux Chargées En Arsenic, Fluor Et Plomb .Centre de Montpellier Ministère de l'Agriculture
4. **Desjardins Raymond** : Le traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997, pp; 182- **188**-189-238
5. **MCQUARRIER R.**CHIMIE GENERAL Page 955.
6. **Zoubidi Ammar** : Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans la willaya d'El-Oued Mémoire MAGISTER 2010
7. **OMS**, Fluorures et santé bucco-dentaire, Série de Rapports techniques 846 Organisation mondiale de la santé, Ed Genève, 1994.).
8. **Annan Ouardia** : Amélioration De Le La Technique De Défluoration Par Le Nouveau Procédé De L'électrocoagulation Bipolaire mémoire de MAGISTERE 2008
9. **Mugnier xavier-L** : contribution a l'étude de l'évolution de la fluorose Maurienne doctorat d'Ecole National vétérinaire de Lyon 2002

10. **Kebiche .M, ADJEL .F et BENDADI CH** :l'utilisations de la végétation comme bio indicateur de la pollution fluorée dans la région de Sétif. 2001.)
11. **J.CONI, J.GREFFARD, M .LELEU, L.MONITION .LE FLUORE DANS L'EAUX de boisson 73SGN429 AME 1973).**
12. **SAFTR Mohamed Chawki** : Mémoire de MAGISTER Le Fluorure dans les eaux souterraines du Sud Est algérien. Bilan chimique, problèmes engendrés et de défluorisation .2006 Ouargla
13. **Maxime P., Michel R., Mariama N., Codou M,** Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de Défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6. 1996, pp; 27-36
14. **Saidou Nourou DIOP** : élimination partielle du fluor et de la salinité des eaux souterraines du bassin arachidier par nanofiltration et par adsorption sur argile, THESE DE DOCTORAT 2010
15. **OMS,** Le fluor et la santé H.DCREMER&W.BUTTMER série de monographique N°59 Ed Genève 1972WHO\_MONO\_59\_fre.pdf
16. **Gouvernement du Québec,** 2013 Fluoration de l'eau Questions et réponses ISBN : 978-2-550-67044-5.
17. **Paul Roumeliotis** les faits : avantages de la fluoration bureau de santé de l'est de l'Ontario avril 2011).
18. **Gaële Guimard.** la Fluorose Dentaire : Données Actuelles Et Evaluation 2002 Nancy).
19. **Hélène TAIANI Hélène TAIANI** « MIH (MOLAR INCISIVOR HYPOMINERALISATION) : SEMIOLOGIE ET HYPOTHESES ETIOLOGIQUES » (Thèse: Chir. Dent. ; Clermont-ferrand I ; 2008).

- 20. Abdou AZIZ YAM\*et Muhamed Habib SY\*\*** EAU , FLUOR et SANTE  
Faculté de médecine, de Pharmacie et d'Odonto- Stomatologie Dakar –fann (Sénégal)  
10073
- 21. A .A Yam, C RABIER, N A SOME, E Paul BIAGUI** Secrétariat National BP  
439 Dakar Enquête Epidémiologique Impact du fluor ingéré via les eaux de boisson sur la  
santé des populations de 5 Communautés Rurales des départements de Fatick, Mbour  
*Validation - Mai 2009-*
- 22. Ben Nasser Anis** Performances des procédées physico-chimiques et  
membranaires pour l'élimination des ions fluorure dans les eaux de forage : application  
aux eaux tunisiennes thèse de doctorat le: 04/10/2013.
- 23. Groupe scientifique** sur l'eau Institut national de santé publique du Québec Fiche  
Fluorures Octobre 2004.
- 24. Lounici .H ,Adour.L , Ghrib H, Belhocine.D, Mameri.N** , Le fluor dans l'eaux  
potable et la fluorose , (2000) 20000605 fluor.ppt
- 25. Saoud D**, Etude de l'effet des dérivés organiques sur la formation de lithiase  
urinaire dans la région du sud –est Algérien, Thèse de Magister, Université de Ouargla,  
2009
- 26. F. Bouchemal\*, N. Bouchahm, S. Achour F. Bouchmal** . QUALITE DES EAUX  
DES NAPPES AQUIFERES DE LA REGION DE BISKRA Rev . sci. fond. app. vol. 3  
N°. 1 (2011) ISSN: 1112-9867
- 27. ACHOUR, S., GUERGAZI, S., GUESBAYA, N** Incidence Des Procédés De  
Chloration, De Flocculation Et D'adsorption Sur L'évolution De Composés Organiques  
Et Minéraux Des Eaux Naturelles Larhyss Journal, N°.01, Mai 2002
- 28. Taleb D H.M. Djellouli S.. Harrache-Chettouh S. Djaroud** Qualité physico-  
chimique des eaux de boisson du Sud algérien : étude de l'excès en sels minéraux 2005  
cahier de la santé

29. **Maxime P., Jean-Christophe S., Abdelhadi L. et Courfia K. D.** Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, Élimination domestique et industrielle du fluor en excès, Fluor et environnement, l'actualité chimique - octobre-novembre 2006 - N° 301-302.
30. **Yeddou Mezenner N., Bensaadi Z., Lagha H. Bensmaili A.** De L'adsorption d'une Mixture De Composés Bio récalcitrants En Milieu Aqueux. ISSN 1112-3680, n°11, Novembre 2012, pp. 7-16 2012 7.
31. **C. K. DIAWARA1\*, H. ESSI-TOME2, A. LHASSANI3, M. PONTIE4, H. BUISSON** MSAS' FILTRATIONS MEMBRANAIRES ET QUALITE DE L'EAU DE BOISSON EN AFRIQUE : Cas du fluor au SENEGAL 2004
32. **C. K. Diawara1\*, H. Essi-Tome2, A. Lhassani3, M. Pontie4, H. Buisson5** Filtrations Membranaires Et Qualité De L'eau De Boisson En Afrique : Cas Du Fluor Au Sénégal 2006.
33. **Daniela P, Sabrina Sorlini, O Gue. Daniela P, Sorlini S, Gueye O** DEFLUORURATION DES EAUX AVEC CENDRE D'OS D'ANIMAL Manuel de réalisation et fonctionnement des technologies 2011 ISBN 978-88-97307-02-0. 2011
34. **Codou MAR DIOP** Utilisation des os calcinés pour la défluoruration des eaux de boisson en zone rurale au Sénégal ESP/DAKAR 2012.
35. **claude cardot** : procédées physico- chimiques et biologiques cours et problèmes résolus.